

直流三极溅射法制备 CuInS_2 薄膜

于丹阳^{1)†} 小林康之²⁾ 小林敏志²⁾

1) (上海大学材料科学与工程学院, 电子信息材料系, 上海 200072)

2) (日本新潟大学电气电子工学研究科, 小林研究室, 日本 950-2181)

(2012 年 1 月 30 日收到; 2012 年 4 月 3 日收到修改稿)

采用直流三极溅射装置制备获得了 CuInS_2 薄膜, 其中溅射靶采用一定面积比的 $[\text{Cu}]/[\text{In}]$ 混合靶, 反应气体采用 CS_2 气体. 本文中主要研究了 0.02 Pa 分压反应气体条件下不同面积比的 $[\text{Cu}]/[\text{In}]$ 混合靶和沉积基板温度对 CuInS_2 薄膜结构和成分的影响, 其中 CuInS_2 薄膜制备所用时间为 2 h 生长的厚度为 1—2 μm . 通过对 CuInS_2 薄膜的 EPMA, X 射线衍射测试分析表明, 最佳的 CuInS_2 薄膜可在面积比 $[\text{Cu}]/[\text{In}]$ 混合靶为 1.4 : 1 和可控温度 (150, 250 和 350 $^\circ\text{C}$) 的条件下制备获得, 并且其结构被确认为黄铜矿结构. 通过实验结果计算出 CuInS_2 薄膜层有约为 8.9% 的 C 杂质含量.

关键词: 黄铜矿结构半导体, 反应溅射, CuInS_2 薄膜, EPMA

PACS: 81.15.Cd

1 引言

CuInS_2 薄膜是 I-III-VI₂ 族化合物半导体 CuInX_2 ($X = \text{S}; \text{Se}; \text{Te}$) 的一种, 具有直接跃迁型能带结构和 1.53 eV^[1] 的禁带宽度. 它的这一特征和 CuInSe_2 薄膜一样, 正适合应用于制备太阳能电池, 是一种新型的太阳能电池材料的替代材料. 尤其是 CuInS_2 的高转换效率长期以来一直受到人们的关注, 近日报道 CuInS_2 作为太阳能电池的吸收层可得到 12% 的转换效率^[2]. 因此 CuInS_2 薄膜材料深深地吸引着人们的兴趣.

I-III-VI₂ 族化合物半导体薄膜材料的制作方法有多种, 例如, 多元蒸发法^[3]、硫化法^[4]、CVD 法^[5]、溅射法^[6]和喷雾法^[7]等方法. 随着对于 CuInSe_2 薄膜研究的深入, CuInS_2 的化学成分比显得格外重要. 本文报道了使用直流三极 (反应式) 溅射设备, 进行优化实验条件的结果, 并通过对样品测试和结果的分析, 探讨了这种方法可以制备出有合理化学成分比的黄铜矿结构半导体 CuInS_2 薄膜.

2 实验

2.1 实验详情

CuInS_2 薄膜的制作使用了直流三极溅射装置设备, 其简图如图 1 所示. 当设备真空度达到 6×10^{-6} Torr (1 Torr = 133.322 Pa) 时, 通入高纯惰性气体 Ar, 其他实验条件如表 1 中所示. 其中 CS_2 气体在装有干冰的容器中保持 -72°C 温度, 分压变化范围参考文献 [8], 控制在 0.005—0.04 Pa. 经过 2 h 溅射后, 在高温玻璃基板上生长出约 1—2 μm 的薄膜. 薄膜基板温度分别设定为 150, 250 和 350 $^\circ\text{C}$ 实验用基板 (高温玻璃) 在室温条件下经过清洗 (即洗剂、丙酮、乙醇和纯净水等超声清洗) 和烘干.

实验制备出的薄膜经过 EPMA (electron probe X-ray micro analysis) 设备测试确定出化学成分比, 利用 XRD (X-ray diffraction) 设备得出衍射角 2θ ($10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$) 与衍射强度的关系图.

表 1 给出 CuInS_2 薄膜的基本制备条件, 其实是经过反复的实验“自洽”调整的结果.

† E-mail: dyy@shu.edu.cn

表 1 CuInS₂ 薄膜制备基本条件

面积比例型混合溅射靶	Cu : In = 1.4 : 1
电压/V	400
基板温度/°C	150;250;350
放电电流/A	0.7
放电束收集磁场电流、电压/A;V	2; 25
灯丝电流/A	7
溅射时间/h	2
Ar 压力/Pa	2.5×10^{-1}
CS ₂ 气体分压力/Pa	0.02

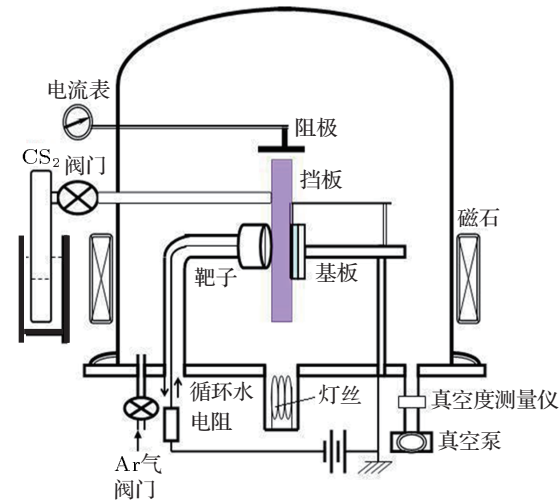


图 1 直流三极溅射装置简图

2.2 气体分压与混合靶面积比对于 CuInS₂ 薄膜组分的影响

CuInS₂ 薄膜生长所需的物质分别来自于 CS₂ 气体、混合靶材的 Cu 和 In 的面积比 (如表 1 所示), 因此薄膜中各组分的含量就取决于上述三种源的比例。

首先考虑 CS₂ 气体分压改变的影响, 此时需固定 Cu 和 In 两种靶材的面积比。参照文献 [9] 选择混合靶 Cu : In = 1.4 : 1 面积比例。取基板温度为 150 °C 其他的条件与表 1 中的一致。这时 CS₂ 气体流量分压控制范围为 0.005—0.04 Pa, 制备出的薄膜经过 EPMA 设备测试后得出图 2 的数据。分析数据的变化趋势, 发现 CS₂ 气体流量分压在 0.02 Pa

附近, 薄膜中 S/M(M = Cu + In) 含量接近理想的 CuInS₂ 化学组分 (S/M 近似为 1)。

另一组实验探索混合靶材面积 Cu/In 的面积比对于薄膜组分的影响问题。选取混合靶材 Cu/In 的面积比为 0.8—2.1 范围、基板温度 150 °C、其他条件与表 1 中的相同, 制备出一组 CuInS₂ 薄膜。经过对这组 CuInS₂ 薄膜的 EPMA 测试后得出图 3 的数据。图 3 显示出 CuInS₂ 薄膜在 CS₂ 气体流量分压为 0.02 Pa, 混合靶 Cu : In = 1.4 : 1 面积比例条件下, 可以制备出接近理想值的化学组分 CuInS₂ 薄膜。

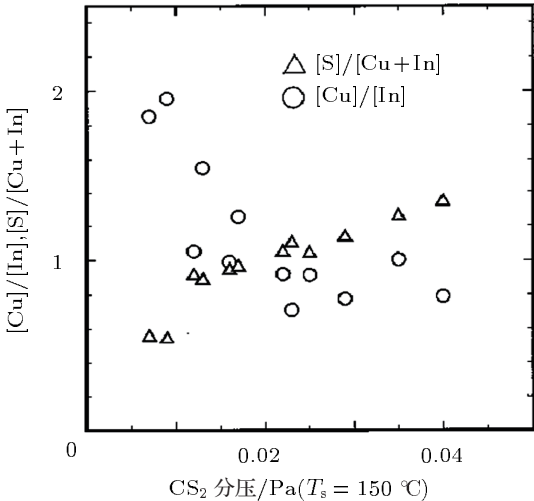


图 2 靶子 Cu : In = 1.4 : 1 面积比薄膜组分与 CS₂ 气体流量分压的关系

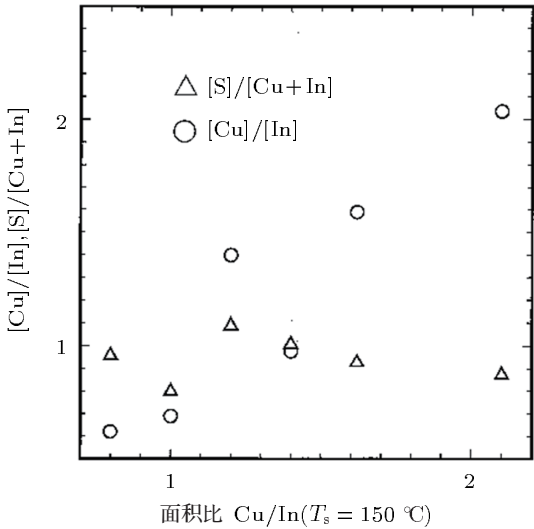


图 3 CS₂ 分压 0.02 Pa 靶子 Cu/In 的面积比与薄膜组分的关系

2.3 基板温度与 CuInS_2 薄膜组比分

为了了解基板温度的影响, 根据表 1 的基本实验条件, 制备了另一组 CuInS_2 薄膜样品. 样品选取基板温度在 $130\text{--}350^\circ\text{C}$ 范围内变化、其他条件不改变, CuInS_2 薄膜的 EPMA 测试结果如图 4 所示. 观察 S/M ($M=\text{Cu}+\text{In}$) 数据随温度的变化规律, 其平均值几乎是接近 1 的. 将这组基板温度变化制备的 CuInS_2 薄膜样品进行 X 射线衍射 (XRD) 测试, 结果得出衍射角 2θ 在 27.59° 附近有很强的衍射峰值. 这组 CuInS_2 薄膜样品最强峰值与基板温度的关系如图 5 所示.

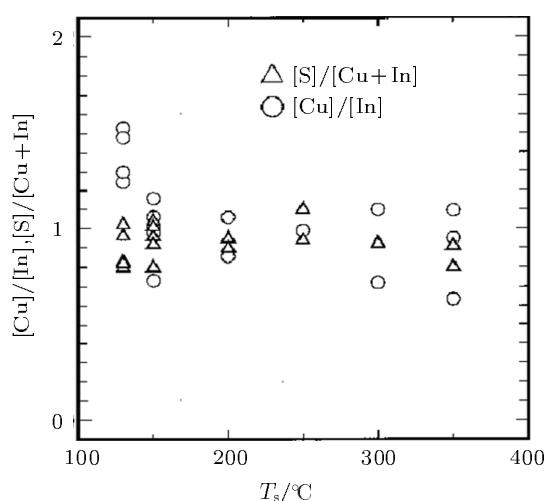


图 4 薄膜组分与基板温度的关系

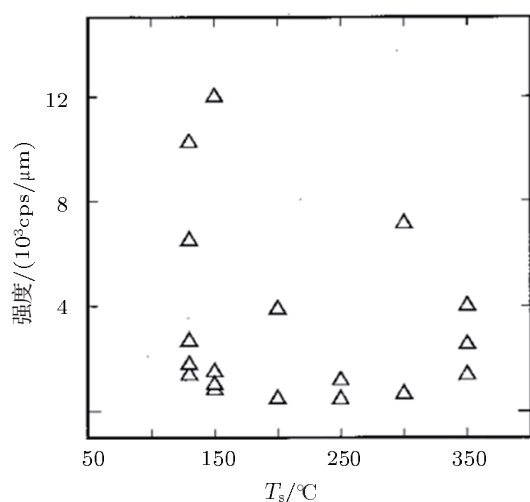


图 5 薄膜样品的最强衍射峰值与基板温度的关系

基板温度控制为 150°C , 250°C , 350°C 生长的 CuInS_2 薄膜样品 XRD 衍射谱如图 6 所示. 观察 XRD 衍射谱线, 发现 250°C 和 350°C 生长的 CuInS_2 薄膜样品 XRD 谱中除了衍射角 $2\theta = 27.59^\circ$ 以外的衍射峰值, 根据图 7 基板温度 350°C 生长的 CuInS_2 薄膜样品 XRD 谱, 图中的峰值对应衍射角 2θ 分别为 27.59° , 46.3° 和 54.58° . 仔细观察 CuInS_2 薄膜样品 XRD 衍射谱, 发现衍射角 2θ 小于 27.59° 的谱线与高温玻璃 (这一区域) XRD 衍射谱线的差值中, CuInS_2 薄膜样品 XRD 衍射谱中有对结构产生影响的 $2\theta = 15.83^\circ$ 衍射角 (如图 8 所示).

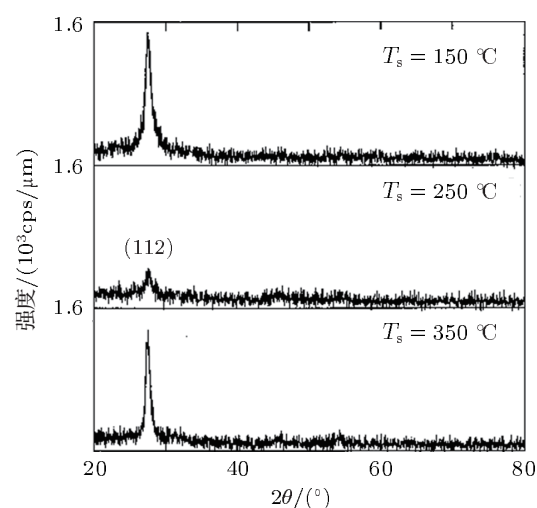


图 6 基板温度 150°C , 250°C 和 350°C 的 CuInS_2 薄膜样品 XRD 衍射谱

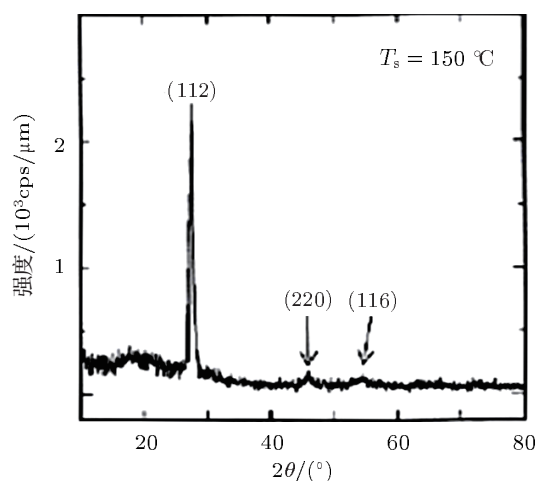


图 7 基板温度 350°C 的 CuInS_2 薄膜样品 XRD 衍射谱

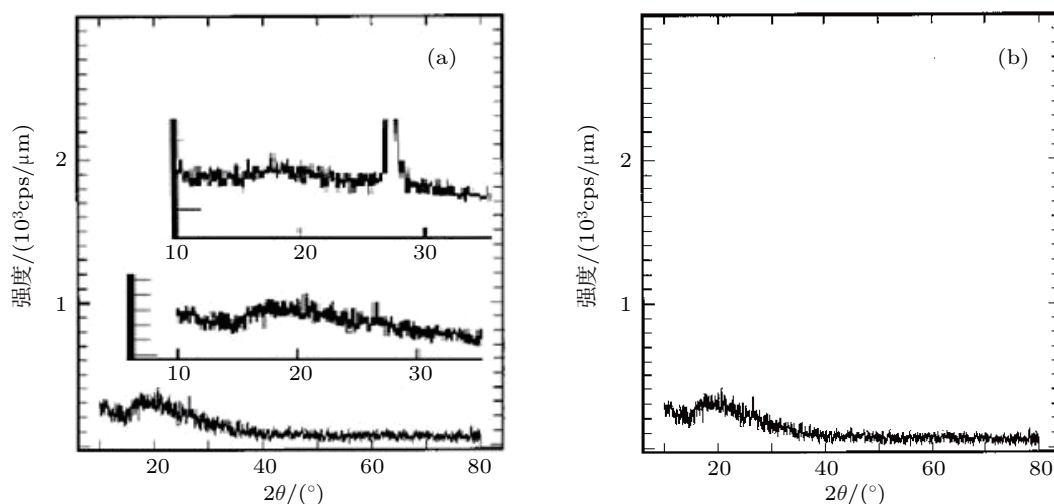


图 8 (a) 高温玻璃基板与基板温度 350°C 的 CuInS_2 薄膜样品 XRD 衍射谱比较; (b) 高温玻璃基板的 XRD 衍射谱

3 讨论

3.1 CuInS_2 薄膜制备条件的优化

薄膜制备条件的优化实际上是一个在实验中反复“自洽”的过程. 本研究在 CuInS_2 薄膜生长实验中分别探索了 CS_2 气体流量、靶子 Cu 和 In 的面积比, 以及基板温度 (130—350 °C 范围内) 对于薄膜组分比的影响. 从试验如图 4 所示, 适当的控制混合靶子的 Cu/In 面积比例、 CS_2 气体流量时, 薄膜组分比中 S/M ($M = \text{Cu} + \text{In}$) 几乎不受基板温度影响, 但是组分比 Cu/In 有随基板温度升高而下降的趋势. 再观察基板温度 150 °C 时 S/M ($M = \text{Cu} + \text{In}$) 和 Cu/In 比值, 薄膜组分比均趋近于 1 是合适的.

从图 2 的结果可知, 组分比 S/M ($M = \text{Cu} + \text{In}$) 随着 CS_2 气体的分压增大而上升, 这是容易理解的. 而其图中组分比 Cu/In 显示出下降的关系, 可以见到两条曲线变化趋势相反, 曲线相交于 S/M ($M = \text{Cu} + \text{In}$) 和 Cu/In 都趋近于 1 之处. 这正是所期望的. 图中 Cu/In 变化显示出下降的关系, 这一现象还没有找到合理的解释. 接下来进一步研究了在恒定的 CS_2 气体分压下, 组分比 Cu/In 随混合靶材面积比改变的变化情况. 从实验中得出混合靶子 Cu : In = 1.4 : 1 面积比例为最合理的选择. 从而也体验到文献 [9] 给出的理论值 1 : 1.38 的指导意义.

3.2 CuInS_2 薄膜结构

3.2.1 CuInS_2 薄膜结构参数计算

选取 350°C 生长的 CuInS_2 薄膜样品, 样品 XRD 谱 (图 7) 中的峰值对应衍射角 2θ 分别为 15.83°, 27.59°, 46.3° 和 54.58°. 将这组数据与黄铜矿结构衍射卡片数据对比, 可以辅助判定衍射角 2θ 对应的晶面. 文献 [9] 给出了 Cu, In 和 S 形成四面体的原子半径 (1.35 Å, 1.44 Å 和 1.04 Å), 通过计算得到理论上形成 CuInS_2 黄铜矿结构的平均晶格常数 $a = 5.62 \pm 0.10$ Å, $c = 11.25$ Å. 选 CuInS_2 黄铜矿结构 (002) (112) (220) (116) 晶面面间距的理论值和实验值进行比较 (如表 2), 可以认为很接近.

表 2 面间距参数理论值与实验值比较

面间距	$d_{(002)}/\text{\AA}$	$d_{(112)}/\text{\AA}$	$d_{(220)}/\text{\AA}$	$d_{(116)}/\text{\AA}$
理论值	5.623	3.247	1.988	1.696
实验值	5.594	3.231	1.959	1.680

CuInS_2 薄膜样品 XRD 衍射谱中, 其衍射角对应着具有黄铜矿 (正方晶系) 的晶面. 黄铜矿结构 {00 l } 等效晶面具有特殊性, 判断黄铜矿结构为正方晶系相当于立方晶系两个闪锌矿结构的叠加, 这是 CuInS_2 黄铜矿结构 {00 l } 等效晶面的问题比较合理的解释. 本文的证明只是一方面, 今后期待其他方面有效的辅助实验证明.

3.2.2 CuInS₂ 薄膜结构参数与理论值的误差

理论值 (文献 [9]) 黄铜矿结构平均晶格常数 $a = 5.62 \pm 0.10 \text{ \AA}$, $c = 11.25 \text{ \AA}$. 文献报道过黄铜矿结构晶格常数 $a = 5.53 \text{ \AA}$ 和 $c = 11.08 \text{ \AA}$ [10], 晶格常数 a, c 的误差如表 3 所示.

表 3 晶格参数的误差

	晶格常数		与理论值 a	与理论值 a
	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	绝对误差 / $\text{\AA}$	相对误差 /%
理论估算	5.62	11.25	—	—
文献 [10] 报道	5.53	11.08	± 0.0934	1.66
实验估算	5.57	11.14	± 0.0555	0.987

CuInS₂ 薄膜样品涉及到晶格常数计算问题, 其中选取 XRD 衍射谱 (112), (220), (116) 晶面, 计算得出黄铜矿结构晶格常数 $a = 5.57 \pm 0.03 \text{ \AA}$, $c = 11.14 \text{ \AA}$, 与文献 [10] 报道的 $a = 5.53 \text{ \AA}$ 和 $c = 11.08 \text{ \AA}$ 比较接近. 通过表 3 中的数字反映出实验值与理论值误差很小, 本实验样品的测试方面证实了 CuInS₂ 薄膜黄铜矿结构.

3.2.3 碳杂质 (C) 含量估算

文献 [11] 给出 CuInS₂ 薄膜的制作与测试过程中碳 (C) 在 CuInS₂ 薄膜的含量约 15% (原子比), 这是一个很大的数值. CuInS₂ 薄膜样品中碳杂质的来源有两方面, 其一是在薄膜制备过程中, 反应气体 CS₂ 所携入. 另一部分是为制作电子显微镜样品的电极镀碳时而附着于薄膜的表面. 后一种情况下, 碳原子并未进入薄膜的晶格中, 对于薄膜的性能并没有影响. 所以在此仅讨论在第一种情况下可能引入薄膜中的碳原子.

文献 [9] 提供的 Cn, In, S 和 C (C 原子半径 $0.77 \text{ \AA}$) 原子半径中, Cn, In 和 S 的原子半径比较匹配. 文献 [11] 报道了碳含量, 因为碳的原子半径相对比较小, 作为影响结构的杂质考虑有合理的倾向. 杂质 C 进入 CuInS₂ 薄膜层, 会引起晶格常数的改变. 假设杂质 C 原子取代了 S 原子的位置, 利用 S 和 C 原子半径理论值和实验值的误差值估算这种条件下 C 原子含量. 估算方法为

$$S(\text{实验值}) = (1 - x)S(\text{理论值}) + xC(\text{理论值}), \quad (1)$$

由 (1) 式的计算方法得出 CuInS₂ 薄膜层中有 $8.9 \times 10^{-2} \text{ C}$ 杂质含量, 这是晶格常数产生误差的主要原因. 同理, 假设杂质 C 原子取代了 Cu 或 In 的位置, 估算出 CuInS₂ 薄膜层中有 $7.7 \times 10^{-2} \text{ C}$ 杂质含量. 由于基板高温玻璃 Si—O 键长 (最小值为 $1.83 \text{ \AA}$) 小于 CuInS₂ 的晶格常数, 因此基板有使 CuInS₂ 晶格常数减小的牵制作用, 这也是晶格常数的测量值小于理论估算值的一个原因. 总之, 影响 CuInS₂ 晶格参数的诸多因素中, 杂质 C 对 CuInS₂ 薄膜晶格常数影响为主, CuInS₂ 薄膜层中有 $8.9 \times 10^{-2} \text{ C}$ 杂质含量是晶格常数产生与理论值偏离的主要原因.

4 结 论

利用直流三极溅射装置可以制备出 CuInS₂ 薄膜样品, 条件如表 1 所示. CuInS₂ 薄膜样品制作过程中维持 CS₂ 气体流量分压 (0.02 Pa), 混合靶子 Cu:In 面积比 $1.4 : 1$, 基板温度 $150\text{—}350 \text{ }^\circ\text{C}$ 之间. CuInS₂ 薄膜样品经 EPMA 测试得出比较理想结果. 其中优化的实验条件为 CS₂ 气体流量分压 0.02 Pa , 混合靶子 Cu:In 面积比 $1.4 : 1$, 基板温度可控制范围 $150\text{—}350 \text{ }^\circ\text{C}$ 之间.

CuInS₂ 薄膜样品的 XRD 衍射谱中包含 (002), (112), (220), (116) 晶面的衍射峰值, 根据 (112), (220), (116) 晶面衍射峰值得出黄铜矿结构晶格常数 $a = 5.57 \text{ \AA}$ 和 $c = 11.14 \text{ \AA}$, 与文献 [10] 报道的黄铜矿结构晶格常数 a, c 接近. 本文中晶格常数 a 实验值与理论值的绝对误差为 $\pm 0.0555 \text{ \AA}$ 、相对误差为 0.987% , 接近理论值. 根据绝对误差估算出 CuInS₂ 薄膜层约有 8.9% 的 C 杂质含量. 因此, 利用直流三极溅射装置可以制备出黄铜矿结构 CuInS₂ 薄膜样品, 以后将对制备出 CuInS₂ 薄膜样品的其他性能进行讨论.

感谢读研究生期间支持我实验的日本新潟大学小林研究室老师、XRD、EPMA 实验老师和上海大学杨传铮老师及其友人的讨论.

- [1] Shay J L, Tell B, Kasper H M, Schiavone L M 1972 *Phys. Rev. B* **5** 5003
- [2] Klaer J, Bruns J, Henninger R, Siemer K, Klenk R, Ellmer K, Braunig D 1998 *Semiconductor. Sci. Technol.* **13** 1456
- [3] Kobayashi S, Kozakai H, Vequizo R M, Oishi K, Kaneko F 2005 *Jpn. J. Appl. Phys.* **44** 999
- [4] Plank, 于丹阳 CN201110362187.6 [2011 年 11 月 16 日]
- [5] Hwang H L, Sun C Y, Fang C S, Chang S D, Cheng C H, Yang M H, Lin H H, Tuwan-mu T 1981 *J. Cryst. Growth* **55** 116
- [6] Hwang H L, Cheng C L, Liu L M, Liu Y C, Sun C Y 1980 *Thin Solid Films* **67** 83
- [7] Pamplin B, Feigelson R S 1979 *Thin Solid Films* **60** 141
- [8] 小林康之, 于丹阳, サリナント M M, 小林敏志, 金子双男, 川上貴浩信学技報 (Vol.94) (日本新潟市: 電子情報通信学会) 1994-09-12 CPM94-56~64
- [9] Kittel C 1988 *Introduction to Solid State Physics* (6th) 宇野良清, 津屋昇, 森田章, 山下次郎共訳 1988 (第 6 版) (日本: 日本丸善株式会社) p1—86
- [10] Shay J L, Wernick J H 1975 *Ternary Chalcopyrite Semiconductors, Growth, Electrical Properties and Applications* (Pergamon Press, 1975)
- [11] Kobayashi S, YU D Y, Sarinanto M M, Kobayashi Y, Kaneko F, Kawakami T 1995 *Jpn. J. Appl. Phys.* **34** L513

Preparation and structure of CuInS₂ film by the direct current triode sputtering

Yu Dan-Yang^{1)†} Kobayashi-Yasuyuki²⁾ Kobayashi-Satoshi²⁾

1) (Department of Electronic Information Materials, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

2) (Faculty of Engineering, Niigata University, Niigata 950 — 21, Japan)

(Received 30 January 2012; revised manuscript received 3 April 2012)

Abstract

CuInS₂ thin films are deposited on Pyrex slide glass substrates by direct current triode sputtering using CS₂ as a reactive gas and Cu/In mixed metal plate as sputtering target. The effects of substrate temperature and area ratio of Cu to In on the crystalline structure and composition of CuInS₂ films are discussed under the same growth condition (0.02 Pa of CS₂ partial pressure). When sputtering time is 2 h, their thickness are obtained to be 1–2 μm. The CuInS₂ films are characterized by EPMA, XRD, and so on. The results show that the optimal CuInS₂ films are obtained at a ratio of 1.4 and growth temperatures of 150 °C, 250 °C and 350 °C, and that these films each have a chalcopyrite structure. The content of carbon impurity in each of the as-deposited CuInS₂ films is found to be about 8.9%.

Keywords: chalcopyrite semiconductor, reactive sputtering, CuInS₂ films, EPMA

PACS: 81.15.Cd

† E-mail: dyy@shu.edu.cn