

Cu(In, Ga)₃Se₅ 薄膜结构的 Raman 研究*

徐传明^{1,3} 许小亮^{2,3} 徐 军³ 杨晓杰³ 左 健² 党学明¹ 冯 叶³ 黄文浩¹ 刘洪图³

(1 中国科学技术大学精密机械与精密仪器系, 合肥 230027)

(2 中国科学院中国科学技术大学结构分析重点实验室, 合肥 230026)

(3 中国科学技术大学物理系, 合肥 230026)

摘要: 讨论了 Ga 含量对四元有序缺陷化合物 Cu(In, Ga)₃Se₅ 薄膜的晶格振动模式的影响, 室温下 CuIn₃Se₅ 与 Cu-Ga₃Se₅ A₁ 模式峰位分别位于 153cm⁻¹和 164cm⁻¹, Ga 含量的增加引起晶格扭曲系数以及阴离子 Se 位移参数的增加, 相应改变了 Cu-Se 以及 In/Ga-Se 的键长及其键拉伸力学常数, 从而影响了 A₁ 模式峰位的移动.

关键词: Cu(In, Ga)₃Se₅; 有序缺陷化合物; 晶格振动; Raman 散射

PACC: 7830; 7850; 6320

中图分类号: TN304.2⁺6

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2004)11-1423-05

1 引言

Cu(In, Ga)Se₂(CIGS)表面存在的富 In 弱 n 型 β-Cu(In, Ga)₃Se₅ 有序缺陷化合物(ODC)薄层, 可能对优化 CIGS 器件性能产生重要影响^[1]. Marín 等人初步研究了 Cu(In_{1-x}Ga_x)₃Se₅ 的晶格结构及带隙宽度与 Ga 含量的变化关系^[2], Nomura 等人初步辨别了 Cu(In_{1-x}Ga_x)₃Se₅ 中非极性 Raman 模式 Γ₁ 的峰位在 160cm⁻¹附近^[3], 但是由于四元化合物结构的复杂性, 尚未能标识其他不可约模式的峰位. 而这些研究基本限于单晶 Cu(In_{1-x}Ga_x)₃Se₅, 关于 Ga 含量引起的 Cu(In_{1-x}Ga_x)₃Se₅ 薄膜结构变化以及 Raman 谱线频移的研究仍然相对很少.

在室温下单晶 CuInSe₂^[4,5], CuIn₃Se₅ 和 Cu-Ga₃Se₅^[6] 的活性 Raman 振动模式的实验研究结果基础上, 本文利用 XRD, Raman 谱以及吸收谱等方法, 对制备的 60nm Cu(In_{1-x}Ga_x)₃Se₅ 薄膜结构与 Ga 含量的关系进行了详细地分析, 并与简化 Keating 模型的计算结果相比较, 得到了 Cu(In_{1-x}-

Ga_x)₃Se₅ 薄膜的 A₁ 振动模的 Raman 位移与 Ga 含量以及晶格扭曲系数之间的半定量关系, 同时讨论了阴离子与阳离子的键长及其键拉伸力学常数的变化规律.

2 实验

实验选择 1mm 玻璃作为生长 Cu(In_{1-x}-Ga_x)₃Se₅ 薄膜的衬底材料.

采用新颖的两步生长工艺^[7]: 通过改变元素 Ga 的元素化学比($x_{Ga} = 0, 0.3, 0.5, 0.7, 1$), 利用 C6 型 8kV 电子束周期顺序蒸发金属 Ga(7N)/In(7N)/Cu(7N) 在玻璃衬底上制备不同厚度的 Cu(In_{1-x}-Ga_x)₃Se₅ 预生长层, 衬底温度为 320°C; 在 Se(7N) 氛围下, 对预生长层利用真空硒化退火工艺(400°C/3h) 生长出 60nm Cu(In_{1-x}Ga_x)₃Se₅ 薄膜. 蒸发系统及硒化系统的真空度都维持在 2×10⁻⁴Pa.

Cu(In_{1-x}Ga_x)₃Se₅ 薄膜的结构特性由 Philips CuKα-X 射线衍射仪(XRD)测量. 由日本岛津 UV-365 紫外-可见-近红外分光光度计测得的吸收谱计

* 安徽省自然科学基金资助项目(批准号:0046506)

徐传明 男, 1975 年出生, 博士研究生, 主要从事 CIGS 薄膜光伏器件研究. Email: cmxu@ustc.edu

许小亮 男, 1961 年出生, 副教授, 主要从事 ZnO 和 CIGS 器件研究.

刘洪图 男, 1941 年出生, 教授, 主要从事半导体材料物理和器件研究.

2003-10-15 收到, 2003-12-05 定稿

算出薄膜的带隙 E_g , 采用 LABRAM-HR 型 514nmAr⁺ 激光 Raman 测试仪(光源功率 10mW, 波数精度 $\pm 1\text{cm}^{-1}$) 分析薄膜中存在的薄膜内部各种振动模式.

3 结果与讨论

根据 $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_3\text{Se}_5$ 薄膜样品的 XRD 图谱, 样品都展现了有序缺陷化合物(ODC)拥有的 (110), (114), (200) 等特征峰. 60nm 薄膜样品晶格常数接近于 Marin 等人^[2] 相应黄铜矿结构参数: 对于 CuIn_3Se_5 , $a = 0.57624\text{nm}$, $c = 1.15087\text{nm}$; 对于 CuGa_3Se_5 , $a = 0.54865\text{nm}$, $c = 1.08423\text{nm}$; 随 Ga 含量的增加, In 原子逐渐被较小的 Ga 原子所取代, 晶格常数 a 和 c 近似呈线性减小趋势(图 1(a)). 同时样品扭曲系数 $\eta = (2 - c/a)$ 从 0.0028(CuIn_3Se_5) 增加至 0.0238(CuGa_3Se_5), 四方结构扭曲现象逐渐加重(图 1(b)), 阴离子与阳离子间的相互作用会发生相应地改变, 这种结构的变化应最终影响其 Raman 的频移.

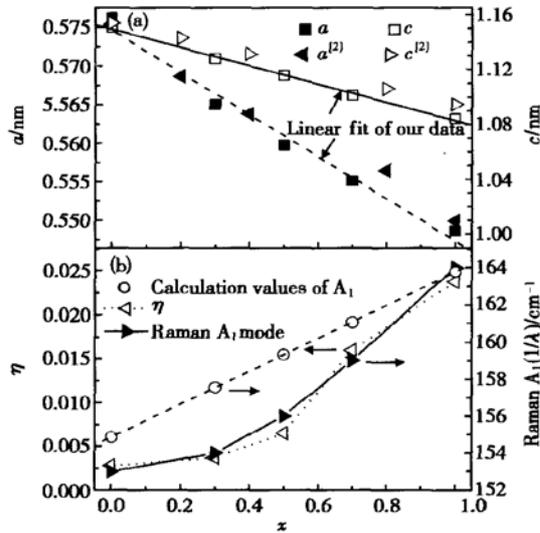


图 1 $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_3\text{Se}_5$ 薄膜样品的 Ga 含量 x 与晶格常数 a, c (a); η, A_1 模式频移(b) 的变化关系

Fig. 1 Dependence of Ga content x on the structure parameters Lattice constant a and c (a); η and A_1 mode Raman shift (b) in $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_3\text{Se}_5$ samples

由于 $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_3\text{Se}_5$ 与 CIGS 结构的相似性, 而且同属于 D_{2d} 空间群, 两者晶格振动能谱应该是类似的. ODC 在 Γ 点具有 Raman 活性的模式可表示为 $1A_1 + 3B_1 + 3B_2 + 6E$ ^[6], 其中 A_1 和 B_1 具有非极性 Raman 活性, B_2 和 E 模式存在二度简并^[4]. 在室温 (300K) 下测得的 60nm 薄膜样品 Raman 谱(图 2) 中, 由于 x_{Ga} 的改变, 样品 A_1 模式的特征强峰从 153cm^{-1} 移动至 164cm^{-1} 附近, 其峰强随 x_{Ga} 的增加而下降, 这种频移现象与 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ 薄膜样品的 Raman 图谱(未在文中给出) 相一致. 与阳离子振动相关的 B_1 模式在 82cm^{-1} 附近(图 2), 并出现在所有样品中, 其峰强随 x_{Ga} 增加而变强.

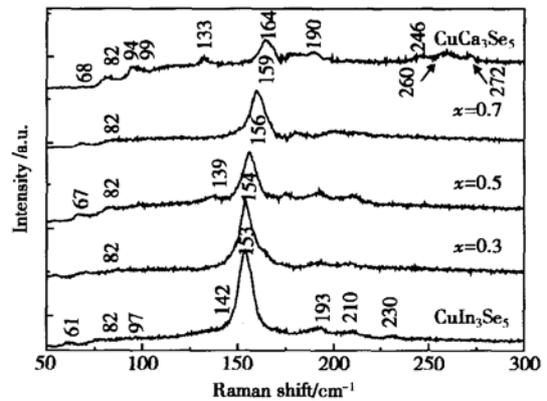


图 2 样品 $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_3\text{Se}_5$ 的 Raman 谱

Fig. 2 Raman spectra of $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_3\text{Se}_5$ samples

对于 60nm CuIn_3Se_5 薄膜样品(图 2), 其他模式的弱峰位置分别在 $61(B_1), 97(B_1), 142(E), 193(E), 210(B_2, E), 230\text{cm}^{-1}(E)$ 附近; 而 CuGa_3Se_5 薄膜样品(图 2), 其他模式的弱峰位置分别在 $68(B_2), 94(B_1), 99(E), 133(E), 190(B_2), 246(B_2, E), 260(E), 272\text{cm}^{-1}(B_2 \text{ 或 } E)$ 附近.

对于黄铜矿结构, 晶格振动频率主要与最近邻原子之间的相互作用有关, Raman 峰值中最强的 A_1 模式主要由 Se 原子振动决定, 而其他阳离子相对保持静止^[4]. 根据 Keating 理论中价力场 (Valence-force-field) 简化近似计算模型^[8], 可推出 $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_3\text{Se}_5$ 的 A_1 模式频率计算公式:

$$\omega^2(A_1) = \frac{1.6[x\alpha_{\text{Cu}(\text{CuGaSe}_2)} + (1-x)\alpha_{\text{Cu}(\text{CuInSe}_2)} + x\alpha_{\text{Ga}} + (1-x)\alpha_{\text{In}}]}{M_{\text{Se}}} \quad (1)$$

式中 α 为理想黄铜矿结构的最近邻离子相互作用的键拉伸(bond-stretching)力学常数; M_{Se} 为阴离子 Se 的质量. 对于 CuIn₃Se₅, A₁ 模式频率计算值约为 155cm⁻¹ (CuInSe₂ 实验值在 174cm⁻¹ 附近); 而 CuGaSe₂, 利用修正后的对力学常数 $\alpha_{\text{Ga-Se}}$ 约为 54.03N/m, 可得 CuGa₃Se₅ A₁ 峰位于 164cm⁻¹ (图 1(b))^{*}.

具有缺陷相的 Cu(In_{1-x}Ga_x)₃Se₅(I42m) 与黄铜矿结构 CIGS(I42d)^{15,9,10} 同属于四方晶系, 具有最低形成能的缺陷对 (2V_{Cu}⁻ + In_{Cu}²⁺ / Ga_{Cu}²⁺) 周期有序地存在于 Cu(In,Ga)₃Se₅ 晶胞中, 其分子式可由 (4CuIn_{1-x}Ga_xSe₂)_x(Cu(In_{1-x}Ga_x)₅Se₈)_{1-x} 表示. Cu(In_{1-x}Ga_x)₃Se₅ 可看成 20% CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ 与 80% Cu(In_{1-x}Ga_x)₅Se₈ 叠置复合而成¹¹. 同时原胞内的元素化学比应满足 1:3:5 和整体电中性要求, 较合理的化学表示应为 V_{1.6}Cu_{1.6}(In_{1-x}Ga_x)_{4.8}Se₈ (V 表示为空位)¹⁹. Suzuki 等¹⁰ 应用黄锡矿(Stannite)结构(图 3(b)) 来表示 ODC 中各元素位置, In/Ga 和 Se 原子分别占据 4d 及 8i 格点, Cu 和部分 In/Ga 原子主要位于 2a 及 2b 格点, 因此 Cu(In_{1-x}Ga_x)₃Se₅ 也可用 (Cu_{0.8}V_{0.2})((In_{1-x}Ga_x)_{0.4}V_{0.6})-(In_{1-x}Ga_x)₂Se₄ 来表示, 但缺陷对、原子 Ga/In 的合理格点位置, 仍需要进一步的实验验证与理论解释.

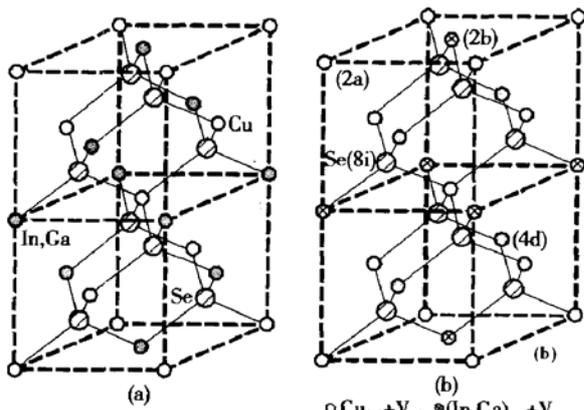


图3 晶格结构 (a) 黄铜矿型 Cu(In,Ga)Se₂; (b) 黄锡矿型¹⁰ Cu(In,Ga)₃Se₅

Fig. 3 Crystal structure of chalcopyrite Cu(In,Ga)-Se₂ (a); stannite¹⁰ Cu(In,Ga)₃Se₅ (b)

当 Ga 的含量逐渐增加, Cu(In_{1-x}Ga_x)₃Se₅ 的 A₁ 模式(图 2) 出现显著地频移, 这种频移与 Ga 含

量的关系已表示在图 1(b) 中, 我们惊奇地发现它与 η 的变化关系非常接近. 用曲线拟合法可得经验公式:

$$A_1(1/\lambda) = 152.1 + 484.5\eta(\text{cm}^{-1})$$

(拟合误差 $\leq \pm 0.5\%$) 或

$$A_1(1/\lambda) = 152.9 + 1.5x + 9.8x^2(\text{cm}^{-1})$$

(拟合误差 $\leq \pm 0.15\%$)

图 1(b) 中同样给出了依据公式(1) 的计算结果. 它与实验结果变化趋势相同, 但存在较大的偏差. 由于简化 Keating 模型只考虑理想三元黄铜矿结构(扭曲系数 $\eta = 0$), 同时由于键弯曲(bond-bending) 力学常数 β 相对较小而忽略其影响. 而对于实际三元黄铜矿化合物 A¹B^{III}C^{VI}, 由于 $\eta \neq 0$, 阴离子 Se 位移参数 $U \neq 1/4$, 造成键长 $R_{\text{A-C}} \neq R_{\text{B-C}}$ ¹², 从而使 α, β 发生相应地改变, 最终影响了 A₁ 模式的频率位置; 而四元化合物 Cu(In_{1-x}Ga_x)₃Se₅, 晶格振动又明显复杂于三元黄铜矿结构, 在半径较小的 Ga 原子逐渐替代 In 原子时, 样品扭曲系数 η 逐渐增大, 四方结构扭曲现象加重, 会逐渐改变 U , 从而相应改变键长 $R_{\text{Cu-Se}}, R_{\text{In-Se}}$ 和 $R_{\text{Ga-Se}}$, 同时空位及替位等缺陷的存在, 薄膜的实际 α, β 与公式(1) 采用的理想黄铜矿结构的相应数值应存在一定的差异.

在三元黄铜矿化合物 A¹B^{III}C^{VI} 中, 由于阴离子 C 位移 U 的增加会引起阴离子与阳离子间的键长和键强度变化, 从而引起材料带隙 E_g 也发生相应的改变. 对于 CuInSe₂ ($U = 0.224$), 当 U 从 0.224 增加至 0.25, 键 Cu—Se 电荷减少而 In—Se 电荷增加, 两键分别被弱化和强化, 这种变化会造成键长的改变, 即 Cu—Se 键被拉伸而 In—Se 键被缩短, E_g 相应会变大¹³, 作为类黄铜矿结构 Cu(In_{1-x}Ga_x)₃Se₅ 也应发生类似的行为.

由分光计测得的吸收谱计算出的薄膜样品的带隙 E_g 随 Ga 含量的近似线性变化趋势(如图 4(a)) 可知, U 与 E_g 关系¹² 可由公式(3) 近似表示为:

$$E_g(\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_3\text{Se}_5) - E_g(\text{CuIn}_3\text{Se}_5) = \Delta E_g \approx 17.4\Delta U(\text{eV}) \quad (3)$$

随 Ga 含量的增加, 样品中 Se 离子的位移参数 U 从 0.2303 变化至 0.26685 (图 4(b)), 比相应 CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ 的增加约 1%, 而原胞体积 V 呈线性

* 由于 Neumann 数据(178cm⁻¹)¹⁸ 与实验值(184cm⁻¹ 附近) 存在较大偏差, 采用 $\alpha_{\text{Cu-Se}}$ (24.7N/m), 根据 Keating 简化近似计算模型, 反推出 $\alpha_{\text{Ga-Se}}$ 约为 54.03N/m.

减小, 而 Merino 等人^[14]从组分对 CuInSe_2 晶格结构的影响角度, 发现 U 随 Cu 含量的减少而增大, 当

Cu 减少为 80% 时 (即存在 20% V_{Cu}), U 增加约 0.94%, 与我们的结果基本一致.

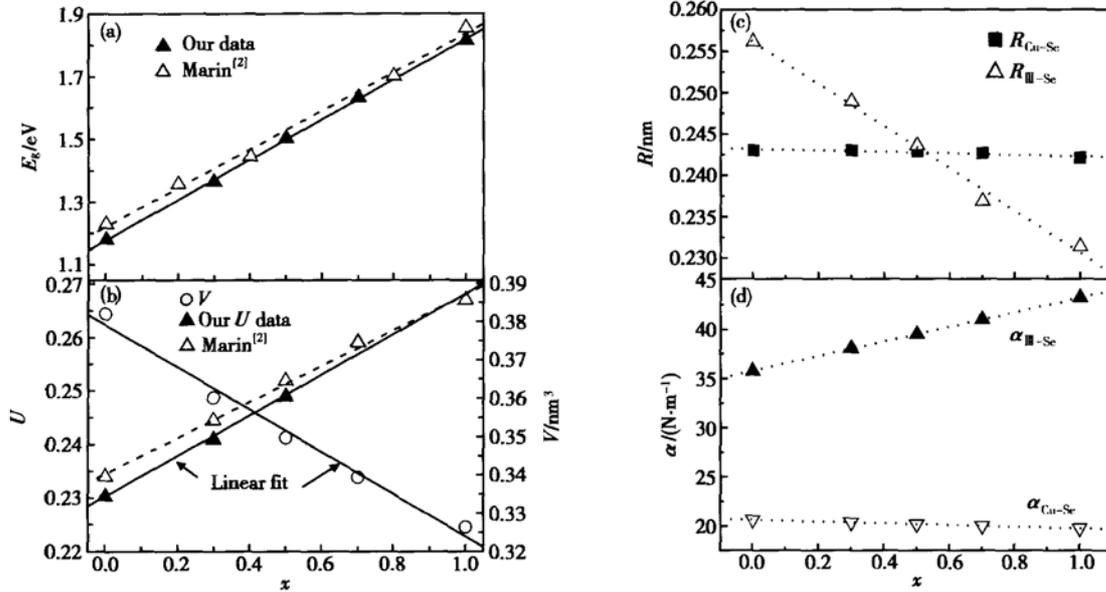


图 4 薄膜样品的 Ga 含量 x 与带隙 E_g (a), U 及原胞体积(b), 键长 R (c), 键拉伸力学常数 α (d) 的关系

Fig. 4 Dependence of Ga content x on the structure parameters, Bandgap E_g (a); U and the unit cell volume (b); bond length R (c); bond-stretching force constant α (d) in thin films samples

化合物中 III 族元素与 Se 原子的键长 $R_{\text{In-Se}}$ 和 $R_{\text{Ga-Se}}$ 可用共价半径 $R_{\text{III-Se}}$ ($R_{\text{III-Se}} = (1-x)R_{\text{In-Se}} + xR_{\text{Ga-Se}}$) 表示, 则根据 Jaffe 和 Zunger 的键长公式^[13]:

$$R_{\text{Cu-Se}} = [U^2 + (1 + \eta^2)/16]^{1/2} a(\text{nm}) \quad (4)$$

$$R_{\text{III-Se}} = [(U - 0.5)^2 + (1 + \eta^2)/16]^{1/2} a(\text{nm})$$

以及我们的 U 与 η 的实验结果, 可得到 $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_3\text{Se}_5$ 样品的键长 $R_{\text{Cu-Se}}$, $R_{\text{III-Se}}$ 与 Ga 含量的关系 (图 4(c)). 两者均呈现线性关系, 只是 $R_{\text{Cu-Se}}$ 有微小的变化 ($< 0.4\%$), 而 III 族元素相关的键长变化达 10%. 考虑到 $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_3\text{Se}_5$ 相中晶胞的空位影响, 键拉伸力学常数比相应的正常 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ (CIGS) 约缩减 20% (图 4(d)).

4 结论

本文利用 XRD, Raman 光谱等方法, 研究四元有序缺陷化合物 $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_3\text{Se}_5$ 薄膜中 Ga 含量对薄膜结构以及晶格振动模式的影响. 发现该薄膜的 A_1 振动模式在 Ga 含量从 0 到 1 的变化范围内, 其峰位从 153cm^{-1} 移动至 164cm^{-1} , Raman 频移随

x 的变化规律与扭曲系数 η 随 x 的变化规律相一致, 即材料的 A_1 Raman 谱的频移与 η 成线性关系. 同时结合吸收谱的研究给出带隙 E_g 与 x 的关系, 分析了阴离子 Se 位移参数 U , Cu-Se 以及 In/Ga-Se 的键长及其键拉伸力学常数与 x 的变化关系.

我们的实验结果与 Marín 的实验结果相一致, 但与 Keating 的理想化模型的预测有一定差异, 本文论述了这种差异的物理起因.

致谢 作者感谢中国科学技术大学结构分析开放实验室许存义教授在 Raman 测试提供的支持和帮助.

参考文献

- [1] Schmid D, Ruckh M, Grunwald F, et al. Chalcopyrite/defect chalcopyrite heterojunctions on the basis of CuInSe_2 . *J Appl Phys*, 1993, 73(6): 2902
- [2] Marín G, Tauleigne S, Wasim S M, et al. X-ray power diffraction and optical characterization of the $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_3\text{Se}_5$ semiconducting system. *Materials Research Bulletin*, 1998, 33(7): 1057
- [3] Nomura S, Endo S. Lattice dynamics of the chalcopyrite and defect stannite phases in the $\text{Cu}(\text{In, Ga})\text{-Se}$ system. *J Cryst*

- Growth, 2002, 237~ 239: 2014
- [4] Tanino H, Maeda T, Fujikake H, et al. Raman spectra of CuInSe_2 . *Phys Rev B*, 1992, 45(23): 13323
- [5] Nomura S, Ouchi S, Endo S. Raman spectra of ordered vacancy compounds in the Cu-In-Se system. *Jpn J Appl Phys*, 1997, 36(8B): L1075
- [6] Rincón C, Wasim S M, Marin G, et al. Raman spectra of the ordered vacancy compounds CuIn_3Se_5 and CuGa_3Se_5 . *Appl Phys Lett*, 1998, 73(4): 441
- [7] Xu Chuanming, Xu Xiaoliang, Min Haijun, et al. Structure study of periodic sequentially-evaporated thin films of $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2003, 24(10): 1057(In Chinese) [徐传明, 许小亮, 闵海军, 等. 周期顺序蒸发工艺生长的 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ 薄膜结构研究. *半导体学报*, 2003, 24(10): 1057]
- [8] Neumann H. Lattice vibrations in $\text{A}^1\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$ chalcopyrite compounds. *Helvetica Physica Acta*, 1985, 58: 337
- [9] Tham A T, Su D S, Neumann W, et al. Transmission electron microscopy study of CuIn_3Se_5 . *Crystal Research and Technology*, 2000, 35: 823
- [10] Suzuki M, Uenoyama T, Wada T, et al. Effect of crystal symmetry on electronic structures of CuInSe_2 and related compounds. *Jpn J Appl Phys*, 1997, 36(9B): L1139
- [11] Zhang S B, Wei S H, Zunger A, et al. Defect physics of CuInSe_2 chalcopyrite semiconductor. *Phys Rev B*, 1998, 57(16): 9642
- [12] Jaffe J E, Zunger A. Anion displacement and the band-gap anomaly in ternary ABC_2 chalcopyrite semiconductors. *Phys Rev B*, 1983, 27(8): 5176
- [13] Jaffe J E, Zunger A. Theory of the band-gap anomaly in ABC_2 chalcopyrite semiconductors. *Phys Rev B*, 1984, 29(4): 1882
- [14] Merino J M, Martín de Vidales J L, Mathanty S, et al. Composition effects on the crystal structure of CuInSe_2 . *J Appl Phys*, 1996, 80(10): 5610

Effect of Structure on Raman Spectra in $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})_3\text{Se}_5$ Thin Films^{*}

Xu Chuanming^{1,3}, Xu Xiaoliang^{2,3}, Xu Jun³, Yang Xiaojie³, Zuo Jian², Dang Xueming¹,
Feng Ye³, Huang Wenhao¹ and Liu Hongtu³

(1 Department of Precision Machinery and Precision Instrumentation, University of Science and Technology of China, Hefei 230027, China)

(2 Structure Research Laboratory, University of Science and Technology of China, The Chinese Academy of Sciences, Hefei 230026, China)

(3 Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: The effect of Ga content on lattice vibration modes is discussed in the quaternary ordered defect compounds $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})_3\text{Se}_5$ thin films firstly. The frequency of A_1 mode for CuIn_3Se_5 and CuGa_3Se_5 at room temperature is around 153cm^{-1} and 164cm^{-1} , respectively. The tetragonal distortion η and anion displacement parameter U will increase with increasing of Ga content, resulting in both the bond length variation of Cu-Se, In/Ga-Se and variation of the bond-stretching force constants. Therefore, the A_1 mode shift in Raman spectra occurs.

Key words: $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})_3\text{Se}_5$; ordered defect compounds; lattice vibration; Raman scattering

PACC: 7830; 7850; 6320

Article ID: 0253-4177(2004)11-1423-05

* Project supported by Natural Science Foundation of Anhui Province(No. 0046506)

Xu Chuanming male, was born in 1975, PhD candidate. He is engaged in CIGS thin film devices. Email: cmxu@ustc.edu

Xu Xiaoliang male, was born in 1961, associate professor. He is engaged in ZnO and CIGS devices.

Liu Hongtu male, was born in 1941, professor. He is engaged in semiconductor material physics and devices.

Received 15 October 2003, revised manuscript received 5 December 2003

©2004 The Chinese Institute of Electronics