

基于激光诱导击穿光谱技术的铜铟镓硒薄膜中元素含量比的快速定量分析方法

刘世明, 修俊山*, 刘云燕

山东理工大学物理与光电工程学院, 山东 淄博 255049

摘要 采用单靶磁控溅射方法在不同溅射时间下制备了铜铟镓硒薄膜, 并且利用激光诱导击穿光谱技术实现对铜铟镓硒薄膜中元素含量比的快速定量分析。结果表明: 随着溅射时间延长, Ga 与 (In+Ga) 的谱线强度比值以及薄膜的禁带宽度同步变化, 均呈先减小后增大的规律; 铜铟镓硒薄膜的激光诱导击穿光谱图以及谱线分析、几种元素辐射强度比值的快速定量分析都表明, 激光诱导击穿光谱技术能够间接地实现对铜铟镓硒薄膜中元素含量比的快速检测, 能够在铜铟镓硒薄膜的性能分析以及制备参数优化方面发挥辅助作用。

关键词 光谱学; 激光诱导击穿光谱; 薄膜分析; 光学禁带宽度; 铜铟镓硒; 磁控溅射

中图分类号 O657.3

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201946.0911001

Rapid Quantitative Analysis of Element Content Ratios in Cu(In,Ga)Se₂ Thin Films Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy

Liu Shiming, Xiu Junshan*, Liu Yunyan

School of Physics and Optoelectronic Engineering, Shandong University of Technology, Zibo, Shandong 255049, China

Abstract Herein, the single-target magnetron sputtering method is used to prepare Cu(In,Ga)Se₂ thin films at various sputtering times, and rapid quantitative analysis of elemental content ratios of the Cu(In,Ga)Se₂ thin films is performed using laser-induced breakdown spectroscopy. Results show that the ratio of the Ga/(In+Ga) spectral line intensities and the forbidden bandwidth of the film vary synchronously. As the sputtering time increases, both parameters initially decrease and subsequently increase. This shows the potential of LIBS in the field of metal thin film analysis; it can play an auxiliary role in the performance analysis of Cu(In,Ga)Se₂ thin films and the optimization of preparation parameters.

Key words spectroscopy; laser-induced breakdown spectroscopy; thin film analysis; optical forbidden bandwidth; Cu(In,Ga)Se₂; magnetron sputtering

OCIS codes 300.6365; 140.3440; 140.0140

1 引言

铜铟镓硒(Cu(In,Ga)Se₂, CIGS)是一种应用在薄膜太阳能电池吸收层中非常有前景的半导体材料^[1], 与其他材料相比, 它的效率是最高的^[2]。在目前的一些报道中, 基于 CIGS 的太阳能电池已经实现了 20.3% 的能量转换效率^[3]。CIGS 中元素比例的变化能够使薄膜的带隙在 1.05~1.68 eV 之间改变^[4], 为了使带隙达到最佳, 实现较高的转换效率,

需要对 CIGS 薄膜中各个元素的含量比例进行实时、精确的测量与分析。

目前比较常用的 X 射线荧光(XRF)、X 射线能量色散谱(EDS)等在薄膜元素分析方面都取得了不错的效果, 但这些技术的前期准备工作过于繁琐, 设备操作复杂, 往往不能实现及时、快速的分析, 因此需要找到一种操作简便、制样过程简化、多种元素可同时分析的检测技术。

激光诱导击穿光谱(LIBS)技术是一种能够实

收稿日期: 2019-03-05; 修回日期: 2019-04-08; 录用日期: 2019-05-06

基金项目: 国家自然科学基金(11704228)、山东省自然科学基金(ZR2016AQ22)

* E-mail: xiujunshan@126.com

现快速、实时、多元素同时检测的元素定性和定量分析技术^[5],已被广泛应用于各研究领域^[6-8]。最重要的是,利用 LIBS 技术对 CIGS 薄膜进行分析省去了制样等复杂的前期样品准备工作,目前已经有研究者将 LIBS 技术应用于金属薄膜分析领域。In 等^[9-11]在这方面进行了大量实验,重点研究了 LIBS 系统在检测 CIGS 薄膜时的参数优化,但是并没有针对 CIGS 的一些光学特性与 LIBS 谱线强度之间的关系展开更深入的讨论。孙玉祥等^[12]利用 LIBS 技术对氧化锆纳米薄膜进行了研究,主要探讨了 LIBS 系统的参数优化。

本文利用 LIBS 技术对 CIGS 薄膜进行特定元素浓度比的定性分析,进一步根据谱线强度比值的演化,分析 CIGS 薄膜的光学特性及光学禁带宽度,并利用磁控溅射的方法制备了 CIGS 薄膜。虽然制得的 CIGS 薄膜表面光滑、均匀^[13],但是磁控溅射时的工作参数会极大地影响薄膜的性能,因此利用 LIBS 技术对 CIGS 进行实时、快速的定量分析具有重要意义。

2 实验部分

2.1 CIGS 薄膜样品的制备

利用单靶磁控溅射的方法在不同溅射时间下制备 CIGS 薄膜,溅射系统为高真空多层膜磁控溅射系统(中国科学院沈阳科学仪器股份有限公司),靶材选用中诺新材(北京)科技有限公司生产的纯度为 99.99% 的 CIGS 四元合金靶,靶材元素 Cu、In、Ga、Se 的原子比为 1:0.88:0.34:2.34。由于溅射时可以调控的工作参数较多,因此以溅射时间作为变量。制备流程如下:选用常见的钙钠玻璃片作为基片,将其依次放入丙酮、乙醇、去离子水中进行超声清洗,

得到表面纯净、无杂质的理想基片;待磁控溅射仪的背景真空度小于 4×10^{-4} Pa 后,通入高纯度的氩气作为工作气体,调节流量显示仪使气体稳定进入溅射系统,调节工作腔内的压强达到 1 Pa,最后将功率调节到 90 W 进行起辉。在正式溅射前,需要对靶材进行预溅射冲洗,以去除靶材表面的杂质。预溅射结束后,开始进行正式溅射,在不同溅射时间下制备 CIGS 薄膜样品。

2.2 LIBS 实验装置

实验使用的 LIBS 实验装置如图 1 所示。以基频为 1064 nm 的调 Q Nd:YAG 激光器作为光源,脉冲频率为 8 Hz,脉宽为 8 ns,激光脉冲能量为 60 mJ。由图 1 中的 BSH(Beam Shutter)控制得到的单个脉冲依次通过半透半反镜 BS、镜面 M1,最后被焦距为 50 mm 的透镜 L1 聚焦在铜钢镓硒样品表面。烧蚀样品坑的直径约为 400 μm 。样品安装在一个具备三维位移功能的微调平台上,以便在检测过程中确保每个激光脉冲能够打在不同的位置。在样品表面斜入射的激光光束与安装在镜面 M1 上方的监控电荷耦合器件(CCD)相机组成一个系统,该系统能确保检测过程中每个样品表面到聚焦透镜 L1 之间的距离一致。将焦距分别为 100 mm 和 50 mm 的 2 个透镜 L2、L3 组合起来,用于收集产生的等离子体,并耦合到 50 μm 光纤,然后传输到光谱仪(Mechelle 5000, Andor Technology)和增强型电荷耦合器件 ICCD(iStar, Andor Technology)。在实时检测过程中,利用一个 PD 为 ICCD 提供触发信号,以此来实现整个系统的同步。在本次实验中,探测波长的范围为 220~850 nm,设定 ICCD 的时间延迟为 1000 ns,探测门宽为 2000 ns,利用计算机对收集到的光谱信号进行分析。

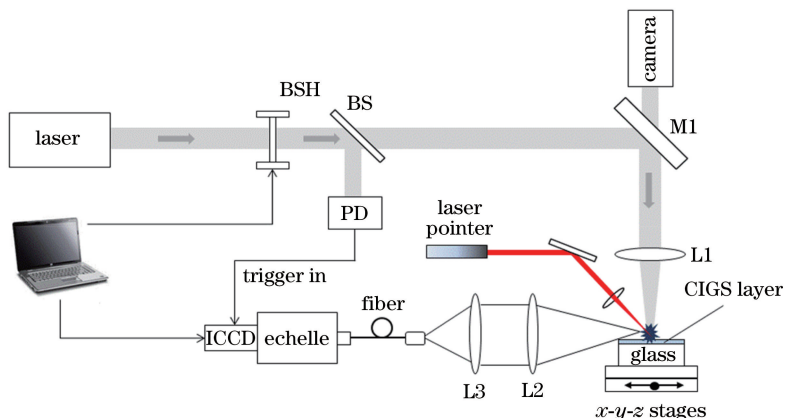


图 1 探测 CIGS 薄膜的 LIBS 实验装置

Fig. 1 LIBS experimental setup for detecting CIGS thin films

2.3 LIBS 的重复性测量

在定量分析过程中,测量的可重复性是一个比较关键的环节。为了确保后续实验的顺利进行,首先进行 LIBS 的重复性测量。在实验中,每个光谱图是通过将累加激光脉冲打在 60 个不同的样品表面位置得到的。为了验证实验方案的可行性,分析了 327.39 nm 的 Cu 原子辐射谱线在连续 20 次激光轰击时谱线强度与轰击次数之间的关系,结果如图 2 所示。由图 2 可知,327.39 nm 的 Cu 原子辐射谱线强度在不同的轰击次数时虽然出现了波动,但变动的幅度较小,谱线强度的离散性较小。经过计算得到本次重复测量的相对标准偏差为 2.211%,这表明使用该 LIBS 系统得到的元素辐射谱线可以用于定量分析。

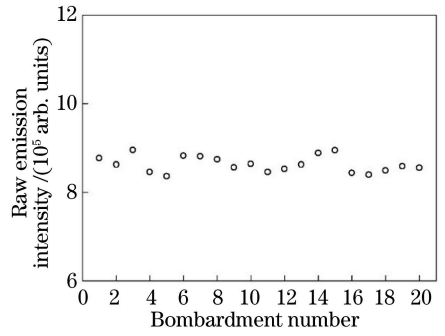


图 2 327.39 nm 的 Cu 原子辐射谱线在连续 20 次激光轰击时谱线强度与轰击次数之间的关系

Fig. 2 Relationship between spectral line intensity and bombardment times of 327.39 nm Cu atomic radiation spectral line during 20 consecutive laser bombardments

3 结果与讨论

3.1 CIGS 薄膜的 LIBS 光谱图与谱线分析

利用 LIBS 系统对 CIGS 薄膜的 4 种成分进行

检测,实验记录铜、钢、镓、硒在 220~850 nm 光谱范围内的辐射信号。图 3 所示为铜、钢、镓 3 种元素谱线比较集中的范围。由于实验使用的中阶梯光谱仪的探测波长范围为 220~850 nm,而硒元素的发

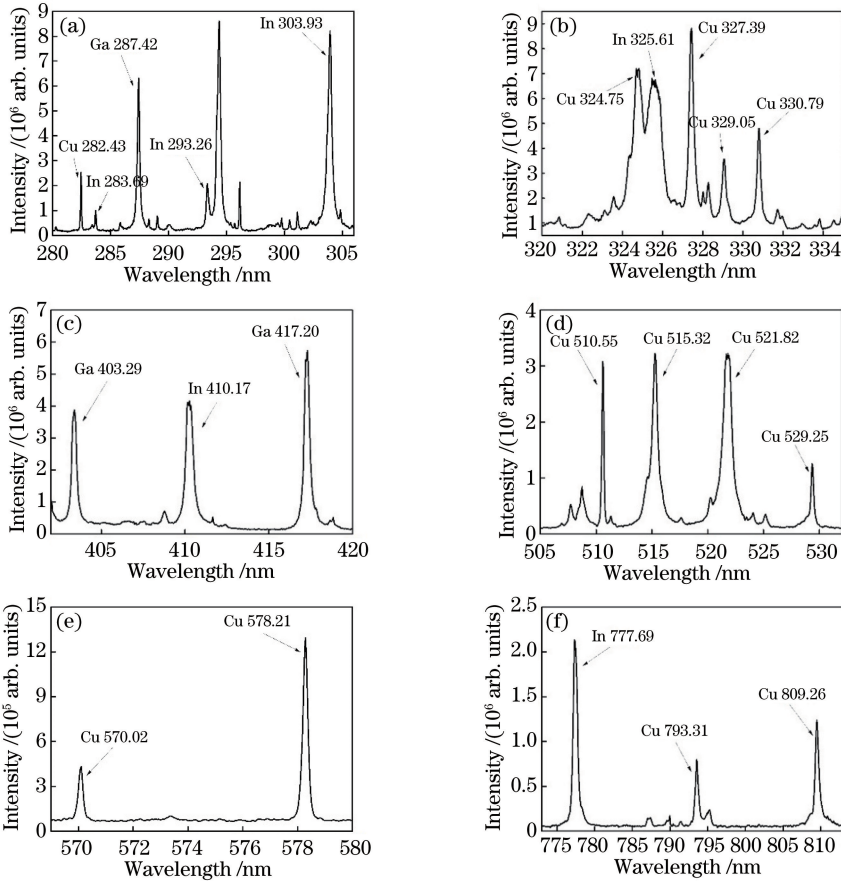


图 3 CIGS 薄膜的 LIBS 光谱图。(a) 280~305 nm;(b) 320~334 nm;(c) 402~420 nm;
(d) 505~530 nm;(e) 570~580 nm;(f) 775~810 nm

Fig. 3 LIBS spectra of CIGS thin films. (a) 280-305 nm; (b) 320-334 nm; (c) 402-420 nm;
(d) 505-530 nm; (e) 570-580 nm; (f) 775-810 nm

射谱线波长约为 200 nm,因此在本次光谱范围内没有观察到硒成分的谱线。由图 3 可知,实验中找到了 14 条铜谱线、6 条镉谱线和 3 条镓谱线。对实验中分析的 3 种元素各选择 1 条谱线,被选出的分析谱线首先要考虑它的相对强度,尽量不受其他光谱信号的干扰,同时,要求其没有自吸收的影响。综合考虑以上多种因素,最终选择的谱线为 Cu 327.39 nm、In 303.93 nm 和 Ga 417.20 nm。

3.2 CIGS 薄膜中元素原子比的 LIBS 分析

CIGS 薄膜中 4 种元素的含量对薄膜的性能有很大影响,尤其是铜、镉、镓 3 种元素的含量。由于 Ga 与 In+Ga 的原子比 A_1 及 Cu 与 In+Ga 的原子比 A_2 与薄膜的带隙、载流子浓度有很大关系^[14],因此通过分析铜、镉、镓元素分析谱线的强度比可以获得相关的光学特性。在实验中,利用 LIBS 技术对不同溅射时间下制备的样品进行分析,元素的相对含量比可以通过 LIBS 光谱图的谱线强度反映出来。在 3.1 节中,选定 Cu 327.39 nm、In 303.93 nm

和 Ga 417.20 nm 作为特征谱线。图 4(a)所示为这 3 条特征谱线下 Ga 与 In+Ga 谱线的强度比 P_1 与溅射时间的关系,以及 Cu 与 In+Ga 谱线的强度比 P_2 与溅射时间的关系。其中每个点为不同溅射时间下 6 次重复测量的平均值,误差棒为重复测量的标准偏差。由图 4(a)可知,随着溅射时间延长, P_1 呈先下降后上升的趋势,而 P_2 基本在 0.50 附近,处于比较平稳的变化状态,这可能与 CIGS 薄膜晶粒的生长情况有关。同时,采用 EDS 检测 CIGS 的元素组成来验证 LIBS 方法的准确性。表 1 所示为各元素的原子分数、Ga 与 In+Ga 的原子比 A_1 ,以及 Cu 与 In+Ga 的原子比 A_2 ,每个元素的测量值取 4 次检测的平均值。图 4(b)所示为不同溅射时间下 A_1 、 A_2 与溅射时间的关系。通过对比图 4(a)和图 4(b)的演化规律可以得到,EDS 表征结果的演化趋势与得到的 LIBS 的强度比变化是一致的,证明了 LIBS 技术在分析 CIGS 薄膜中元素浓度比的可行性。

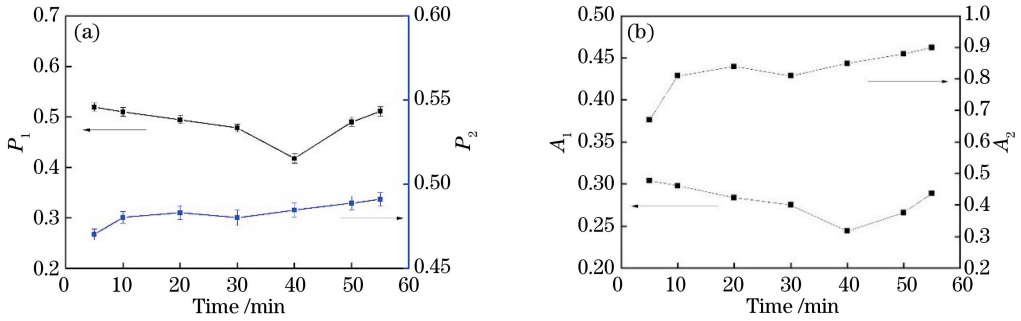


图 4 谱线强度比、原子比与溅射时间的关系。(a)谱线强度比与溅射时间的关系;(b)原子比与溅射时间的关系
Fig. 4 Relationship among spectral line intensity ratio, atomic ratio, and sputtering time. (a) Relationship between spectral line intensity ratio and sputtering time; (b) relationship between atomic ratio and sputtering time

表 1 不同溅射时间下 CIGS 薄膜的 EDS 分析结果

Table 1 EDS values of CIGS thin films deposited at different sputtering time

Sputtering time /min	Atomic fraction /%				A_1	A_2
	Cu	In	Ga	Se		
5	16.50	17.110	7.48	58.910	0.304	0.67
10	18.42	16.005	6.80	58.770	0.298	0.81
20	21.33	18.290	7.24	53.135	0.284	0.84
30	20.53	18.275	6.94	54.255	0.275	0.81
40	21.76	19.415	6.26	52.570	0.244	0.85
50	22.39	18.745	6.78	52.080	0.266	0.88
55	22.59	17.788	7.24	52.390	0.289	0.90

3.3 定量分析

A_1 、 A_2 是影响薄膜禁带宽度、载流子浓度的关键^[14],为了利用 LIBS 技术实现对不同溅射时间下制得的 CIGS 薄膜中元素比例的快速检测,根据不

同溅射时间下 CIGS 薄膜的原子比绘制 LIBS 强度比值定标曲线。图 5 所示为不同溅射时间下 CIGS 薄膜中 P_1 、 P_2 的定标曲线。其中每个数据点都是表 1 中 EDS 表征结果与相应溅射时间条件下利用

LIBS 技术 6 次重复测量的平均值,误差棒为对应的标准偏差。同时得到了定标曲线的斜率、截距以及线性拟合系数,如图 5 所示。其中 Y 为所选元素特征谱线的谱线强度比, X 为 EDS 检测的元素的原子比,两条定标曲线的线性拟合系数 R^2 都大于 0.99,拟合效果较好。根据图 5 所示的定标

曲线就可以快速得到 A_1 、 A_2 ,不需要再进行其他繁琐的检测。因此,当制备 CIGS 薄膜的工作参数发生变化时,薄膜中元素的含量会发生变化,可以通过分析 LIBS 的谱线强度比,快速得到相应的元素含量比,从而实现对 CIGS 薄膜性质的快速分析。

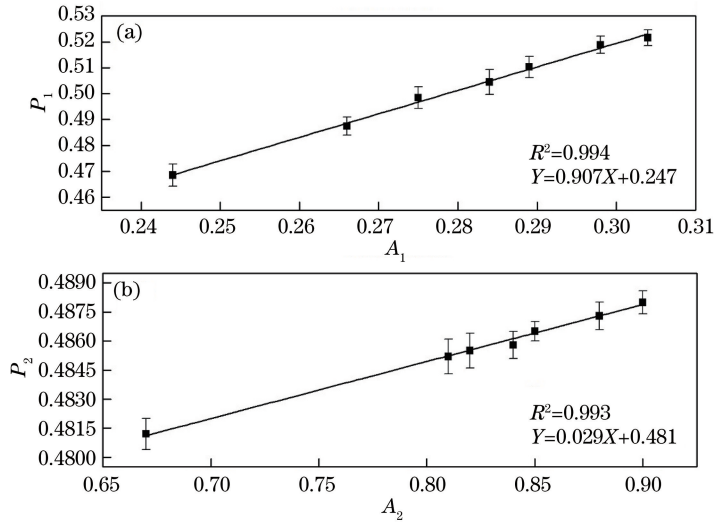


图 5 CIGS 薄膜中元素原子比的定标曲线。(a) P_1 ; (b) P_2

Fig. 5 Calibration curves of atom ratios of elements in CIGS thin films. (a) P_1 ; (b) P_2

3.4 CIGS 薄膜的光学禁带宽度

CIGS 是一种带隙可调的半导体材料,可以通过调节 Ga 元素的比例使其带隙在 1.0~1.6 eV 之间变化^[15](太阳能电池最佳的带隙宽度约为 1.47 eV)。为了分析不同溅射时间下 CIGS 薄膜的性能,使用紫外分光光度计分别测试 7 个样品在波长为 300~2500 nm 时的透过率 T ,结果如图 6 所示。根据 $(\alpha h\nu)^2$ (其中 α 为吸收系数, h 为普朗克常数, ν 为入射光频率)与 $h\nu$ 的相关曲线(每条曲线的切线在横轴的交点为对应的光学带隙宽度 E_g ^[16]),得到溅射时间为 5, 10, 20, 30, 40, 50,

55 min 时的禁带宽度分别为 1.200, 1.197, 1.188, 1.182, 1.163, 1.177, 1.191 eV。通过具体的计算公式^[16]与相应的 A_1 的比值得到了具体的计算值,两者互相吻合。图 7 所示为不同溅射时间下 P_1 与禁带宽度的关系。由图 7 可知,二者的变化趋势一致都呈先减小后增大的趋势,并且当溅射时间为 40 min 时, P_1 与禁带宽度都达到最小值,这说明 LIBS 能够实现对 CIGS 光学性能的分析, Ga 元素含量直接影响 CIGS 薄膜禁带宽度的大小,分析 P_1 可实现对 CIGS 薄膜禁带宽度的调节,使之达到最理想的效果。

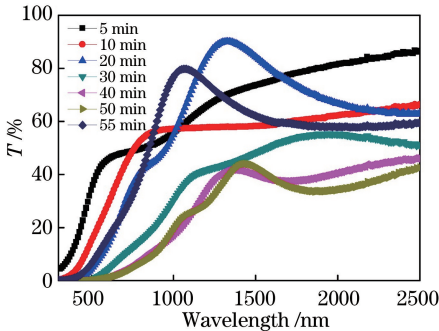


图 6 不同溅射时间下 CIGS 薄膜的透射率分析

Fig. 6 Transmission analysis of CIGS thin films at different sputtering time

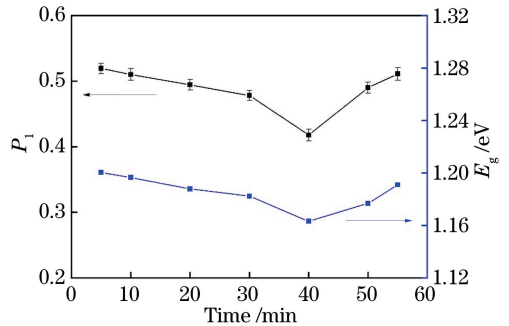


图 7 P_1 、禁带宽度与溅射时间的关系

Fig. 7 Relationship among P_1 , forbidden bandwidth, and sputtering time

4 结 论

利用单靶磁控溅射技术在不同溅射时间下制备了 CIGS 薄膜,利用 LIBS 技术对制得的薄膜中的元素含量进行了快速的定量分析。在实验中对 P_1 、 P_2 进行定量分析,得到了它们的定标曲线,并且线性拟合结果超过 0.99,拟合效果良好。 P_1 与禁带宽度的变化趋势保持同步,随着溅射时间增加,均呈现出先减小后增大的趋势,并在溅射时间为 40 min 时达到最小值,在溅射时间为 5 min 和 55 min 时获得了较好的薄膜光学特性。结果表明,利用 LIBS 技术可以实现对 CIGS 薄膜所含元素的分析,通过分析 LIBS 光谱图中不同组分的谱线强度比,可以快速得到薄膜中的元素含量比,从而为优化制备 CIGS 薄膜的工作参数提供了一种更快速、简便的检测方式。

参 考 文 献

- [1] Liu W, Tian J G, He Q, *et al.* *In-situ* electrical resistance measurement of the selenization process in the CuInGa-Se system[J]. *Thin Solid Films*, 2010, 519(1): 244-250.
- [2] Marudachalam M, Birkmire R W, Hichri H, *et al.* Phases, morphology, and diffusion in $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ thin films[J]. *Journal of Applied Physics*, 1997, 82(6): 2896-2905.
- [3] Fan P, Chi J R, Liang G X, *et al.* Fabrication of $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ thin films by ion beam sputtering deposition from a quaternary target at different substrate temperatures [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2012, 23(11): 1957-1960.
- [4] Jaffe J E, Zunger A. Theory of the band-gap anomaly in ABC_2 chalcopyrite semiconductors [J]. *Physical Review B*, 1984, 29(4): 1882-1906.
- [5] de Giacomo A, Dell'Aglio M, de Pascale O, *et al.* From single pulse to double pulse ns-laser induced breakdown spectroscopy under water: elemental analysis of aqueous solutions and submerged solid samples[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2007, 62(8): 721-738.
- [6] Burakov V S, Tarasenko N V, Nedelko M I, *et al.* Analysis of lead and sulfur in environmental samples by double pulse laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2009, 64(2): 141-146.
- [7] Chen J Z, Bai J N, Song G J, *et al.* Determination of Cr and Pb in soil by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2013, 42(4): 947-950.
- [8] Yang L, Chen Y P, Xu J Q, *et al.* Laser-induced breakdown spectroscopy for analysis of liquids [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2014, 51(10): 100001.
杨柳, 陈燕萍, 徐剑秋, 等. 激光诱导击穿光谱在液体样品分析中的应用 [J]. *激光与光电子学进展*, 2014, 51(10): 100001.
- [9] In J H, Kim C K, Lee S H, *et al.* Quantitative analysis of $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ thin films with fluctuation of operational parameters using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2013, 28(6): 890-900.
- [10] In J H, Kim C K, Lee S H, *et al.* Reproducibility of CIGS thin film analysis by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2013, 28(4): 473-481.
- [11] In J H, Kim C K, Lee S H, *et al.* Rapid quantitative analysis of elemental composition and depth profile of $\text{Cu}(\text{In, Ga})\text{Se}_2$ thin solar cell film using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Thin Solid Films*, 2015, 579: 89-94.
- [12] Sun Y X, Zhong S L, Lu Y, *et al.* Application of LIBS in element analysis of nanometer thin film prepared on silicon basement [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2015, 35(5): 1376-1382.
孙玉祥, 钟石磊, 卢渊, 等. 氧化镓纳米薄膜的激光诱导击穿光谱(LIBS)分析技术研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2015, 35(5): 1376-1382.
- [13] He J, Sun L, Zhang K Z, *et al.* Effect of post-sulfurization on the composition, structure and optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films deposited by sputtering from a single quaternary target [J]. *Applied Surface Science*, 2013, 264: 133-138.
- [14] Jung S, Ahn S J, Yun J H, *et al.* Effects of Ga contents on properties of CIGS thin films and solar cells fabricated by co-evaporation technique [J]. *Current Applied Physics*, 2010, 10(4): 990-996.
- [15] Zhu J. The rapidly developing CIGS thin film solar cell[J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2008, 32(1): 9-12.
朱洁. 迅速发展的 CIGS 薄膜太阳能电池 [J]. *电源技术*, 2008, 32(1): 9-12.
- [16] Xu D M, Pan K, Liu X W, *et al.* Raman and visible-near infrared spectra of $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$ films [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2016, 36(10): 3197-3201.
徐冬梅, 潘坤, 刘旭炜, 等. 铜钢镓硒薄膜的拉曼和可见-近红外光谱表征 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2016, 36(10): 3197-3201.