

电沉积制备 CuInSe_2 薄膜及性能研究

周学东, 赵修建, 夏冬林, 李建庄

(武汉理工大学硅酸盐材料工程教育部重点实验室, 武汉 430070)

摘要: 采用 Mo/ 钠钙玻璃衬底为研究电极, 饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极, 大面积的铂网电极为辅助电极的三电极体系, 以氯化铜、三氯化铟、亚硒酸的水溶液为电解液, 在镀钼的钠钙玻璃衬底上利用电沉积技术制备出太阳能电池用 CuInSe_2 薄膜。通过 EDS、XRD 和 SEM 对制备的 CuInSe_2 薄膜进行了表征, 实验结果表明利用电沉积方法可以制备出晶粒分布均匀的黄铜矿结构的 CuInSe_2 薄膜, 禁带宽度为 1.14 eV 左右, 具有高的吸收系数。

关键词: CuInSe_2 ; 薄膜; 电沉积; 太阳能电池

中图分类号: TM 615

文献标志码: A

文章编号: 1671-4431(2005)07-0004-03

Preparation and Characterization of CuInSe_2 Thin Films by Electrodeposition

ZHOU Xue-dong, ZHAO Xiu-jian, XIA Dong-lin, LI Jian-zhuang

(Key Laboratory for Silicate Materials Science and Engineering of Ministry of Education,
Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: CuInSe_2 thin films for solar cells were grown adopting the potentiostatic electrochemical method, where the reference electrode was a saturated calomel electrode (SCE), the counter electrode was Pt mesh and the working electrode was a Mo/ soda lime glass substrate. CIS thin films were annealed for a short time to improve the crystalline properties in a Se vapor atmosphere at 450 $^{\circ}\text{C}$. The selenized films were characterized by energy dispersive spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The results indicated that CuInSe_2 thin films had the chalcopyrite structure and uniform grain size, $E_g = 1.14$ eV and high absorption coefficient.

Key words: CuInSe_2 ; thin films; electrodeposition; solar cells

CuInSe_2 (简称为 CIS) 是一种直接带隙材料, 光吸收率高达 10^5 数量级, 最适合太阳电池薄膜化, 电池厚度可做到 $2 \sim 3 \mu\text{m}$, 降低了昂贵的材料消耗; CIS 薄膜的禁带宽度在 1.04 eV 左右, 是目前已知的光吸收性最好的半导体薄膜材料; 光电转换效率高, 热稳定性好等优良特性, 使得 CIS 薄膜太阳能电池成为当今光伏领域的研究热点^[1]。CIS 薄膜主要的制备方法包括: 真空蒸镀法^[2]、电沉积法^[3]、反应溅射法^[4]、化学气相沉积法^[5]、分子束外延法^[6]、喷射热解法^[7]等。在这些制备 CIS 薄膜的方法中, 由于电沉积制备 CIS 薄膜具有沉积过程温度低; 膜层与基体间无残余热应力, 界面结合好; 可以在各种形状复杂的表面和多孔表面制备均匀的薄膜; 设备简单, 投资少, 可实现大面积制备, 因而更适合工业化生产的优点。

1 实验

1.1 CIS 薄膜的制备工艺

选择 $20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ 的钠钙玻璃为衬底, 采用磁控溅射方法在清洗好的钠钙玻璃衬底上制备

收稿日期: 2005-03-25。

基金项目: 武汉理工大学校基金(2003XJJ025)。

作者简介: 周学东(1968-), 男, 实验师 E-mail: xuedong.zhou@mail.whut.edu.cn

1 μm 左右的 Mo 薄膜。实验系统采用三电极体系, 研究电极为 Mo/ 钠钙玻璃衬底, 参比电极是饱和甘汞电极 (SCE), 辅助电极为大面积的铂网电极。实验所配电解质溶液的组分为: 2 ~ 4 mmol/L CuCl₂, 20 ~ 35 mmol/L InCl₃, 2 ~ 4 mmol/L H₂SeO₃。用蒸馏水配制成 250 mL 的电解质溶液, 用浓盐酸把溶液的 pH 调整为 1.5。电沉积过程中溶液不需要搅拌, 保持恒电位 -0.8 ~ -0.6 V (vs. SCE), 溶液温度保持在 25 $^{\circ}\text{C}$, 电沉积时间为 60 min。

1.2 CIS 薄膜的热处理

适当的热处理可以改善薄膜结晶度和组分的均匀性, 减少膜中的缺陷, 对薄膜的光学性能和电学性能有很大的影响。所以必须改善 CIS 薄膜的热处理工艺。研究采用真空硒化退火的方法对电沉积制备的 CIS 薄膜进行热处理。石英试管中真空间度保持为 1×10^{-1} Pa; 将密封好的石英试管放入退火炉中进行硒化处理, 硒化温度为 450 $^{\circ}\text{C}$, 时间为 60 min, 从而得到 CIS 薄膜。采用 D/ MaxA 型转靶 X 射线衍射仪、JSM-5610LV 型扫描电镜、扫描电镜自带能谱仪(EDS)和霍尔效应测试系统对薄膜的电学性能进行表征。

2 结果与讨论

2.1 真空硒化退火后 CIS 薄膜的化学组成分析

表 1 给出了不同沉积电位对 CIS 薄膜成分的影响。在 CIS 薄膜的热处理过程中对衬底温度最为敏感的是薄膜中的 Se 含量, 因为 Se 具

表 1 不同沉积电位下 CIS 薄膜的化学组成

样品编号	沉积电位/ V (vs. SCE)	n(Cu)/ %	n(In)/ %	n(Se)/ %	n(Cu)/ n(In)
(a)	-0.8	24.37	25.31	50.32	0.96
(b)	-0.7	33.85	20.18	45.97	1.68
(c)	-0.6	38.79	20.96	40.25	1.85

有较高的蒸气压, 极易蒸发。CIS 薄膜中 Se 含量的变化总是和薄膜中 Cu/ In 的比值相联系。由表 1 可知, 随着 Cu/ In 比值的增大, Se 的含量逐渐减小。而且当沉积电位由 -0.8 V 变化为 -0.6 V, CIS 薄膜成份偏离理想的化学计量比较大。当沉积电位为 -0.8 V 时, (a) 薄膜其组分接近化学计量比 (Cu/ In/ Se = 1/1/2), 沉积均匀, 附着牢固, 具有单一的黄铜矿结构。而(b) 样品和(c) 样品富铜, 这与图 2 的 XRD 实验结果一致。不过富铜的薄膜比富铟的薄膜的吸收特性好, 原因是富铜的薄膜比富铟薄膜的结晶性能好。

2.2 CIS 薄膜的 XRD 图谱及分析

图 1 是在含有 CuCl₂、InCl₃ 和 H₂SeO₃ 溶液中于不同电位下恒电位沉积形成的 CuInSe₂ 薄膜的 XRD 图谱。结果表明在不同电位条件下, 用电沉积方法制备的 CIS 薄膜属于黄铜矿结构, 薄膜在 (112)、(204)、(312)、(332) (2 分别为 26.68°、44.22°、52.44°、70.98°) 面具有优先生长的趋势。当沉积电位由 -0.8 V 转变为 -0.6 V 时, 出现了 CuSe 化合物, 而且 CIS 薄膜的衍射峰逐渐增强, 半高宽增强, 由谢乐 (Scherrer) 公式 $D = 0.94 / B \cos \theta$ 可知, 随着半高宽 B 的逐渐减小, 薄膜沿 c 轴方向的晶粒尺寸逐渐增加, 薄膜的晶形逐渐变好, 这可以从扫描电镜图片中看出。当电位超过 -0.8 V 时, 阴极产生氢气, 导致制备的 CIS 薄膜与钠钙玻璃衬底的结合力较弱, 膜层容易脱落。

2.3 CIS 薄膜表面形貌分析

图 2 为在不同电位条件下电沉积制备的 CIS 薄膜的表面形貌。由图 2 可以看出真空硒化退火后颗粒具有较为均匀的大小和一定的形状。CIS 薄膜表面虽略有一些微凸凹不平, 且夹杂着一些空隙, 但总体来看薄膜表面还是较为平整的。(a) 样品的颗粒为球形, 大小均匀; (b) 样品的颗粒堆积为圆柱状, 但是致密性较差。分析认为是薄膜的内应力、断键和位错造成的。由于在薄膜生长过程中, 电沉积是一种非平衡的薄膜生长, 薄膜内部存在着成分的起伏, 加上空间的限制, 晶粒与晶粒互相挤压, 致使晶界处存在着较大应力, 以及大量的位错、断键等缺陷; (c) 晶粒的结晶度较好, 致密性较好, 粒子边界变得不规则, 颗粒之间相互连接, 颗粒逐渐增大。这与 Zhang L 等的研究结果相似^[8]。从图 2 中可以看出在 -0.6 V 下制备的 CIS 薄膜的颗粒平均大小在 1 ~ 3 μm 左右。

2.4 CIS 薄膜的电学性能

霍尔效应测试结果表明样品(c)的霍尔系数为 +2.21, 大于 0, 表明所制备的薄膜导电类型为 p 型。薄

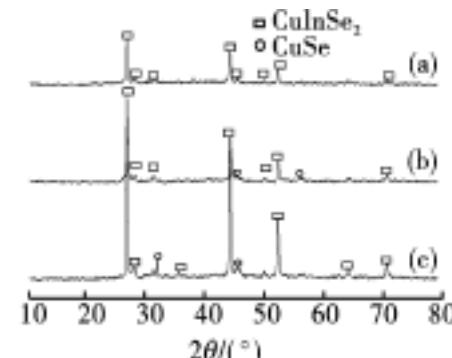


图 1 在不同电位下沉积 CIS 薄膜的 X 射线衍射谱

膜的电阻率为 $0.011\ 13\ \Omega \cdot \text{cm}$, 电导率为 $90\ \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 迁移率为 $238\ \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, 薄膜的载流子浓度为 $2.355 \times 10^{18}\ \text{个}/\text{cm}^3$, 薄膜的电阻为 $34.2\ \text{k}\Omega$ 左右。

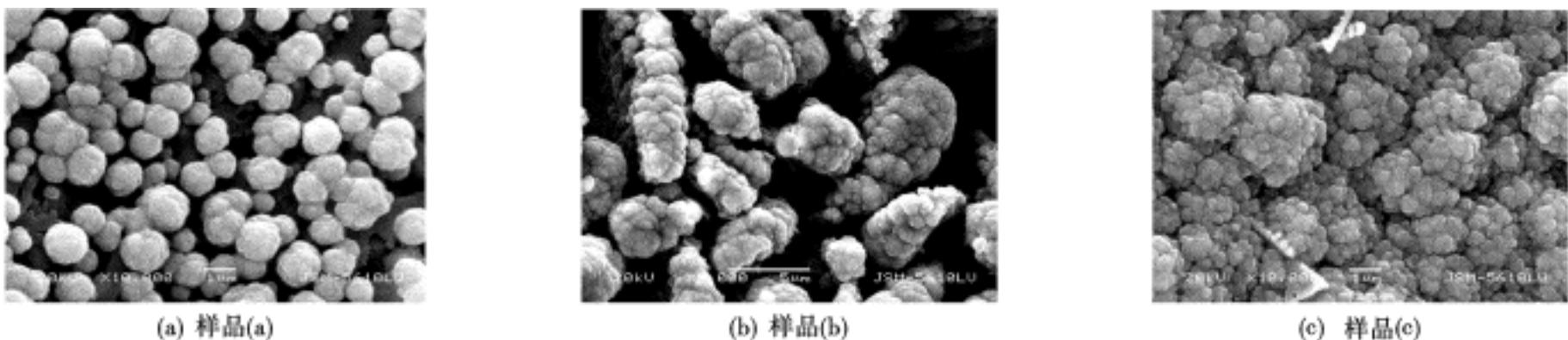


图2 真空晒化退火60 min后CIS薄膜的表面形貌

2.5 CIS 薄膜的光学性能

为了求出硒化退火后 CIS 多晶薄膜的光学禁带宽度, 利用电沉积方法在 ITO 玻璃衬底上制备出 CIS 薄膜。由于 CIS 薄膜是直接带隙半导体, 因此吸收系数 α 与光子能量 $h\nu$ 的关系满足^[9]: $(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - Eg)$ 。

由上面的公式作 $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ 关系曲线, 应得到 1 条直线, 由方程可知, 该直线在 $h\nu$ 轴上的截距就是 CIS 薄膜的光学禁带宽度 Eg 。由图 3 可以看出, 薄膜的带隙约为 1.14 eV 左右, 吸收系数达到 10^4 数量级。 Eg 的计算值大于所报道的 CIS 的禁带宽度, 这种差异主要是由于晶界的存在改变了晶体的能带结构, 吸收限向短波方向移动, 使得禁带宽度增加。而吸收系数的下降可能是由于制备的 CIS 薄膜较厚, 薄膜中的内应力增大, 产生的微型纹增多, 导致了透射光的增加和光吸收性能变差, 从而使薄膜的光吸收系数下降。

3 结 论

- a. 利用电沉积方法在 Mo 玻璃衬底上制备出黄铜矿型的 CIS 多晶薄膜。
- b. CIS 薄膜的扫描电镜表明, 晶粒分布均匀, 平均大小在 $1\sim3\ \mu\text{m}$ 左右。样品(c)的致密性较好, 薄膜导电类型为 p 型, 具有较高的迁移率和载流子浓度。
- c. CIS 薄膜的光学特性表明, 当光子能量大于 1 eV 时, CIS 薄膜的吸收性较强, 薄膜的带隙约为 1.14 eV。

参考文献

- [1] Rockett A, Abou-Elfotouh F, Albin D, et al. Structure and Chemistry of CIS for Solar Cell Technology: Current Understanding and Recommendations [J]. Thin Solid Film, 1994, 237:1~11.
- [2] Caballelo F G, Bhadeshia H D, Mawella K A, et al. Design of Novel High Strength Bainitic Steels: Part2 [J]. Materials Science and Technology, 2001, 17:512~516.
- [3] Garcia C I, Lis A K, Pytel S M, et al. Ultra-low Carbon Bainitic Plate Steels: Processing, Microstructure and Properties [J]. ISS Transactions, 1992, 13:103~112.
- [4] Nancheva N, Docheva P, Djourelov N et al. Positron and X-ray Diffraction Study of Cu-Se, In-Se and CuInSe₂ Thin Films [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2002, 54: 169~174.
- [5] Mitchell Gary A. Method of Making Thin Film Heterojunction Solar Cell [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 1996, 57: 1~10.
- [6] Tiwari A N, Krejci M, Hang F J, et al. Heteroepitaxy of CuIn_xSe_y: A Review of the Material and Interface Properties [J]. Thin Solid Films, 2000, 41: 361~362.
- [7] Subbaramaiah K. Structural and Optical Properties of Spray-deposited CIS Thin Films [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 1994, 32:1~8.
- [8] Zhang L F D, Jiang J Y. Formation of CuInSe₂ and Cu(In, Ga)Se₂ Thin Films by Electrodeposition and Vacuum Annealing Treatment [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2003, 80: 483~490.
- [9] Huang C J, Meen T H, Lai M Y. Formation of CuInSe₂ Thin Films on Flexible Substrates by Electrodeposition (ED) Technique [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2004, 82: 553~565.

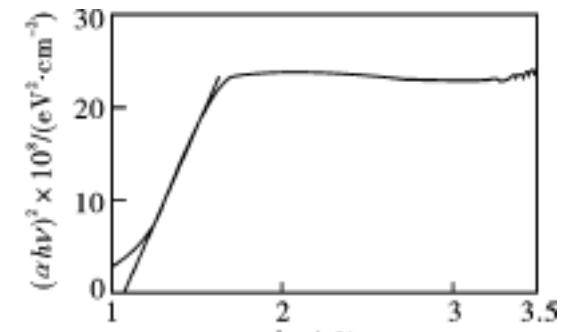


图3 CIS薄膜的吸收系数 $(\alpha h\nu)^2$ 与光子能量 $h\nu$ 的关系