

多孔 TiO₂ 基底上 CuInSe₂(CIS) 薄膜的电沉积制备

杨靖霞，石勇，杨建立，靳正国

天津大学材料学院先进陶瓷与加工技术教育部重点实验室，天津（300072）

E-mail: yjx09tj@yahoo.com.cn

摘要：采用电化学沉积法，以硫酸铜、硫酸铟和二氧化硒为原料，在多孔 TiO₂ 基底上于沉积电位-1100mV 成功沉积制备出 CuInSe₂ 薄膜。直接沉积的薄膜已有 CIS 结晶，但 400℃ 下热处理，可以明显提高其结晶程度并改善光学性能。TiO₂ 基底上 CIS 薄膜的禁带宽度为 0.89~0.92eV。

关键词：CuInSe₂ 薄膜；阴极电沉积；TiO₂ 基底；热处理

中图分类号：O614.242

1. 引言

三元半导体化合物 CuInSe₂ 由于合适的禁带宽度（1.04eV），且具有高的光吸收系数（ $\alpha > 10-5\text{cm}^{-1}$ ）和能量转换效率（17%），已成为理想的光伏电池材料之一。近年来，以纳米/微米结构的 TiO₂ 为基底的无机半导体极薄层吸附的太阳能电池(extremely thin absorber solar cell, ETA 电池)得到了发展^[1]，采用 CuInSe₂ 等无机敏化剂，不仅可以通过控制粒子尺度、化学计量比对带隙进行调节，还可延长电池寿命、稳定转化效率、提高抗辐射，应用前景广阔。

电沉积制备 CuInSe₂ 薄膜具有制备方法简单、成本低、薄膜的厚度及颗粒大小易控制、适于大面积规模化生产等优点。但同时也存在一定的不足，如不易得到形貌较好且符合化学计量比的 CuInSe₂ 薄膜等。本实验采用一步恒电位沉积法在多孔 TiO₂ 基底上制备 CuInSe₂ 薄膜，考察沉积电位及热处理对 CIS 薄膜制备的影响，在此基础上得出了薄膜的禁带宽度。

2. 实验部分

2.1 试剂

分析纯 CuSO₄·5H₂O、In₂(SO₄)₃ 和 SeO₂ 作为原料被采用。电沉积水溶液按 CuSO₄ 0.002mol/L, In₂(SO₄)₃ 0.002mol/L, SeO₂ 0.004mol/L 的配比浓度制成。混合电沉积溶液的 pH 值用 0.5mol/L 的 H₂SO₄ 调节到 2.0，加入 0.1mol/L 柠檬酸络合剂后常温搅拌 15min。

2.2 电极的制备

本实验的工作电极是涂敷了多孔 TiO₂ 薄膜的 ITO 导电玻璃，首先对 ITO 玻璃进行清洗，然后进行 TiO₂ 薄膜涂敷。

ITO 玻璃的清洗：依次用丙酮、异丙醇、乙醇分别超声清洗 15min，之后置于去离子水中储存备用。

多孔 TiO₂ 薄膜采用溶胶-凝胶法制备，以分子量为 1000 的 PEG 作模板剂，溶胶中钛的浓度为 0.2mol/L~0.5mol/L。详细的多孔 TiO₂ 薄膜的制备参见文献^[2]。

2.3 电化学研究

伏安单扫曲线测量使用 TD3691 恒电位仪，涂敷有多孔 TiO₂ 薄膜的 ITO 导电玻璃为工作电极，饱和的 Ag/AgCl 电极为参比电极，大面积的 Pt 片作为对电极。扫描电位从-1500mV 到 1500mV，扫描速度为 50mV/S。

2.4 薄膜的沉积与处理

CuInSe2 薄膜采用上述电沉积水溶液于-1100mV 恒电位沉积制备，沉积在室温静置条件下进行。沉积后薄膜与 Ar 气氛保护下在 400℃热处理 1h。

2.5 薄膜测试分析

薄膜的 XRD 分析采用 D/Max-2500Philips X 射线衍射仪进行。表面形貌通过 XL-30Philips 扫描电子显微镜观测。透光谱通过 330 (Japan) Hitachi 紫外-可见光分光光度计 (UV-VIS) 测量。

3. 结果与讨论

3.1 阴极电沉积反应

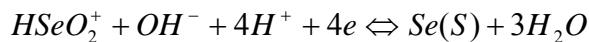
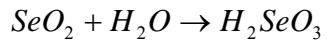
本试验采用阴极电沉积法制备 CuInSe2 薄膜，为使 Cu、In、Se 三种元素得到共沉积，应使它们的沉积电位尽可能接近或相等，本实验中发生的相关电极电位方程如下^[3]：

$$Cu^+ + e \Leftrightarrow Cu(S) \quad \varphi = 0.552 + 0.051 \lg \left(\frac{a_{Cu^-}}{a_{Cu}} \right) \quad (1)$$

$$\text{或 } Cu^{2+} + 2e \Leftrightarrow Cu(S) \quad \varphi = 0.34 + 0.0295 \lg \left(\frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Cu}} \right)$$

$$In^{3+} + 3e \Leftrightarrow In(S) \quad \varphi = -0.34 + 0.0197 \lg \left(\frac{a_{In^{3+}}}{a_{In}} \right) \quad (2)$$

SeO₂ 在水溶液中首先水解离子化，其相关电极电位方程为：



$$\varphi = 0.74 + 0.0148 \lg \left(\frac{a_{HSeO_2^+}}{a_{Se}} \right) - 0.0443 pH \quad (3)$$

由上可知，通过适当地选择沉积电位、沉积液的浓度以及络合反应的控制，可以选择共沉积电位。本实验选择柠檬酸为络合剂，调节 Cu、In 的沉积电位与 Se 接近，达到共沉积结晶的目的。

3.2 伏安单扫曲线及 XRD 分析

图 1 为在 ITO 基底和多孔 TiO₂ 基底上获得的伏安单扫曲线，据文献报道在 ITO 玻璃上的 CIS 薄膜的最佳沉积电位为-750mV^[4]，在多孔 TiO₂ 基底上对应的 CIS 薄膜的沉积电位负移到了-1100mV 左右，即 CIS 化合物在右侧倒数第二个还原峰被还原生成。沉积电位发生如此大的负移，可能是由于 ITO 的电性能类似于金属电极，外加电压的变化基本上都体现为双电层上的反应势垒变化，电极电位就是通过改变反应活化能来影响沉积反应的进行。TiO₂ 是非简并的 n 型半导体，外加电压的变化不但改变空间电荷层的弯曲，而且还通过电极电位改变半导体表面电子浓度来影响反应，此外多孔 TiO₂ 膜层的存在还引起施加电位的压降。所有上述因素都会引起最佳沉积电位的改变，也就是在多孔 TiO₂ 膜层上的沉积需要施加一个更高的负电位来实现 TiO₂ 多孔薄膜上 CIS 的沉积。

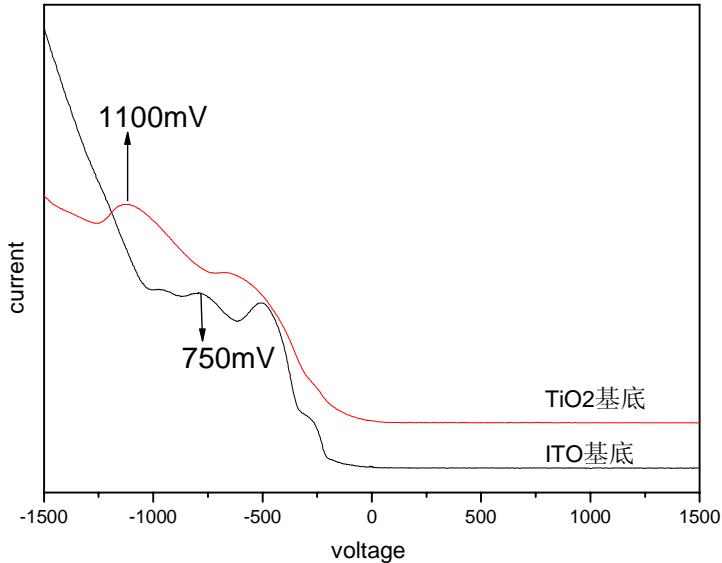


图 1 电沉积溶液的线性扫描曲线
Fig. 1 Linear scanning voltammetry curve of electrolyte

图 2 为-1100mV 电位下沉积 30min 薄膜的 XRD 图, 从图 2 可以看出, $26.54^\circ(112)$, $44.48^\circ(204,220)$, $52.92^\circ(116, 312)$ 处出现的衍射峰为 CIS 的特征峰, 其特征峰明显且有沿 (112) 面择优取向生长的趋势, 说明直接电沉积的薄膜中已有晶态 CIS 化合物生成。

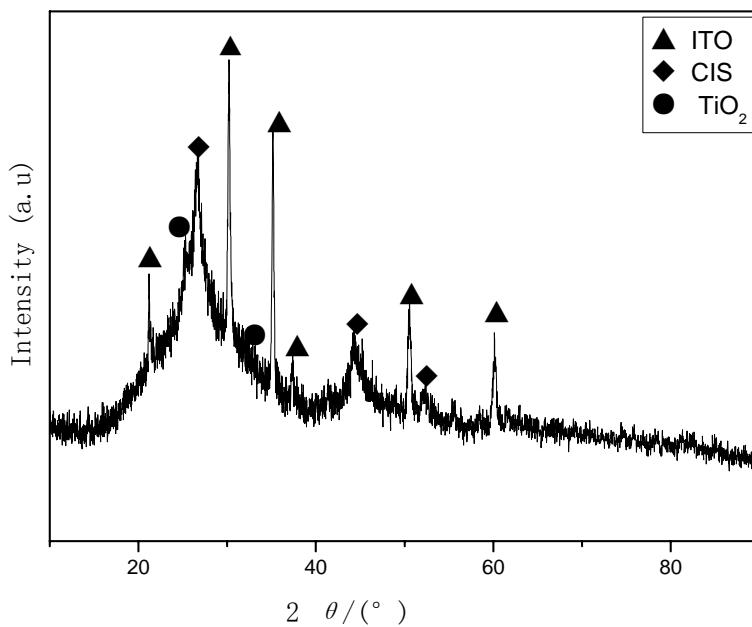


图 2 沉积薄膜的 XRD 谱图
Fig. 2 XRD curve of electrodeposited film

3.3 热处理及 SEM 表征

对-1100mV 电位下沉积的薄膜在氩气保护条件下于 400°C 保温 1 小时热处理。图 3 为热处理前后薄膜的 XRD 曲线, 从图中可以看出热处理后 CIS 薄膜的特征峰 $26.54^\circ(112)$, $44.48^\circ(204,220)$, $52.92^\circ(116, 312)$ 与热处理前相比有明显的增强, 且半高宽变窄。这可能是由于薄膜热处理时, 晶粒二次生长, 并且可以去除一些薄膜中易挥发的非化学计量成分^[5],

使薄膜的组分更接近化学剂量比, 从而促进薄膜的进一步结晶。

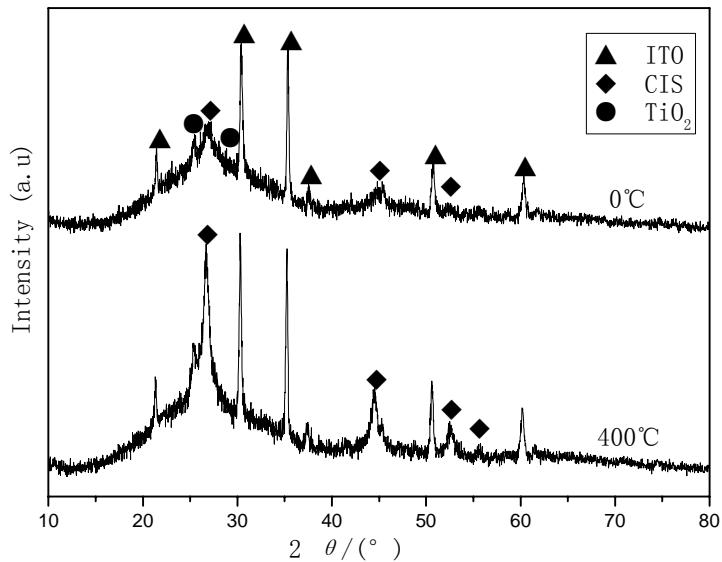
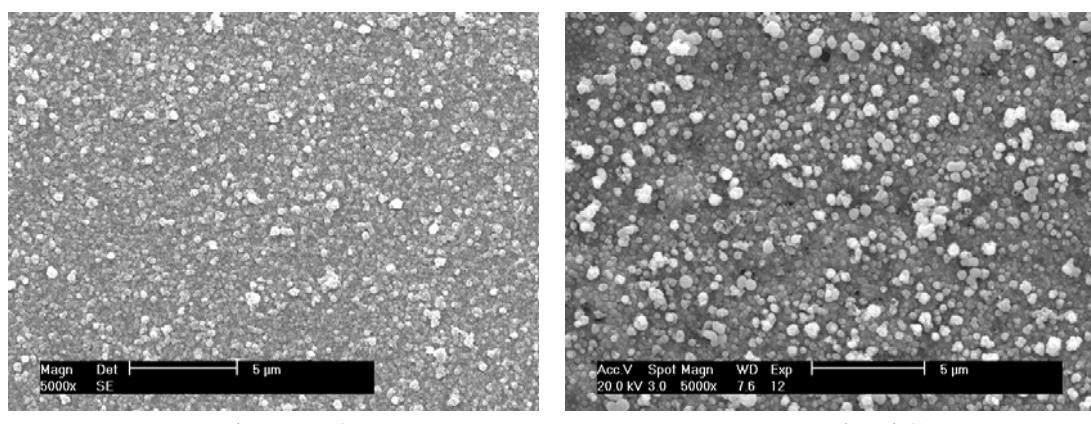


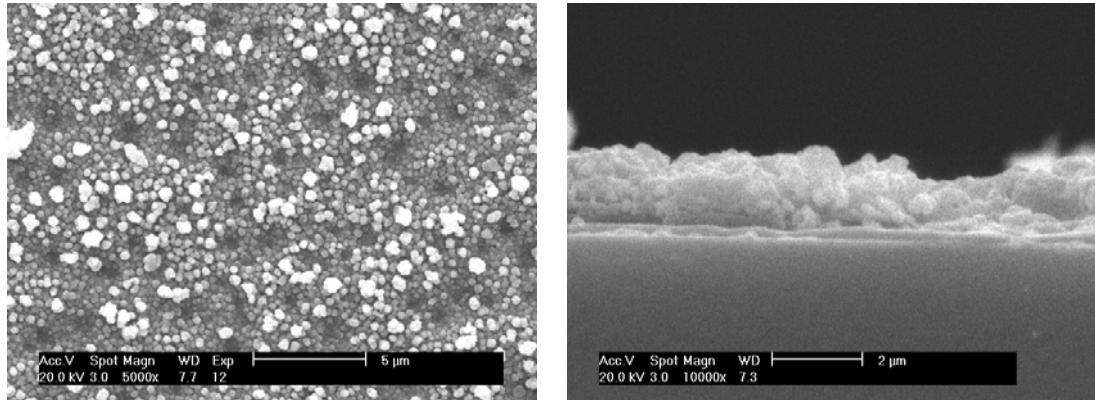
图 3 热处理前后薄膜的 XRD 谱图
Fig. 3 XRD curve of un-annealing and annealing film

图 4 为未经热处理和 400°C 下热处理 CIS 薄膜的 SEM 形貌, 同时在 ITO 基底上沉积的薄膜形貌也在图 4(a)中示出。由图 4(a)明显看出, 在 ITO 基底上沉积的 CIS 薄膜颗粒均匀细小, 表面平整。而在多孔 TiO₂ 基底上沉积的 CIS 薄膜无论是在热处理前还是在热处理后, 总会有凹陷和突起存在, 这与多孔 TiO₂ 基底是有关的。在热处理后薄膜的颗粒相对于热处理前有所增大, 且多晶粒界更为清晰。这与 XRD 谱图中热处理后特征峰的增强一致。图 4(d) 为薄膜热处理后的断面 SEM 图, 从图中可以看出薄膜与基底接触紧密, 膜厚大约为 1.5 μm。



(a) ITO 基底, 400°C 热处理

(b) TiO₂ 基底, 未热处理

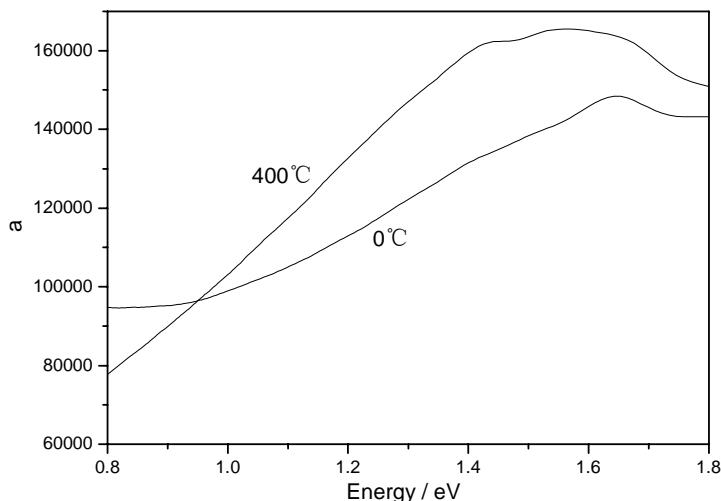
(c) TiO₂ 基底, 400°C热处理(d) TiO₂ 基底, 400°C热处理断面图 4 薄膜的 SEM 形貌
Fig. 4 SEM photographs of CIS films

3.4 光学性能

CIS 薄膜的光学性能可由光学吸收系数和光学禁带宽度来表示, 其中光学吸收系数 (α) 可通过薄膜的光学透过率 T 和薄膜厚度 d 按下式计算^[6]:

$$\alpha = \ln(1/T)/d \quad (4)$$

图 3 为薄膜热处理前后的光吸收系数(α)曲线, 很明显, 两者的光吸收系数同数量级, 均为 $>10^4$ cm⁻¹。热处理后薄膜的光吸收系数略有增加, 这是由于薄膜结晶度提高, 薄膜中一些高温易挥发物的去除使薄膜组成更接近化学计量比, 且薄膜结构的聚集态比未热处理更优, 这些都能导致光吸收系数的提高。

图 5 热处理前后薄膜的光学吸收系数(α)曲线
Fig. 5 Plot of optical absorption coefficient (α) for CIS film

对于 CIS 薄膜, 其禁带宽度 E_g 与吸收系数 α 有如下关系:

$$\alpha = \frac{A(hv - E_g)^{1/2}}{hv} \quad (5)$$

式中 E_g 为禁带宽度, hv (h 为 Planck 常量, v 为频率)为光子能量, A 是与导带和价带有效质量相关的常数。按下式以 $(\alpha h v) - E$ 作图:

$$\alpha h\nu = k(E - E_g)^{1/2} \quad (6)$$

通过延长 $(\alpha h\nu)$ 2-E 的切线到 x 轴, 交点即为 E_g 。

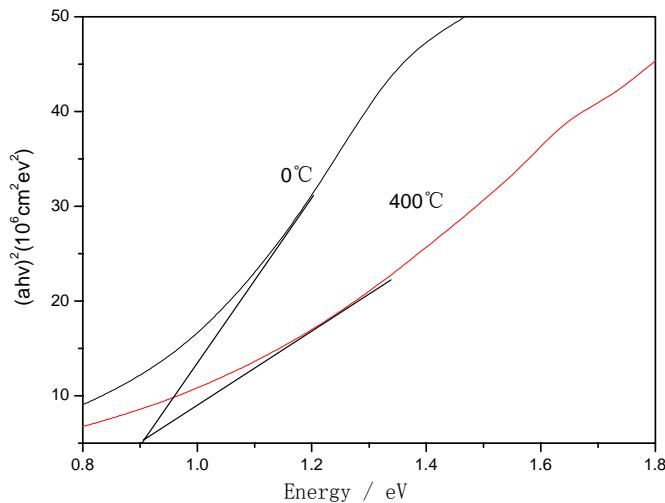


图 6 CIS 薄膜的 $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ 曲线
Fig.6 Plot of $(\alpha h\nu)$ against $h\nu$ for CIS film

由图 6 的 $(\alpha h\nu)$ 2-E 关系图可知, 在多孔 TiO_2 薄膜上沉积的 CIS 层的禁带宽度 E_g 在 $0.89\text{eV} \sim 0.92\text{eV}$ 范围内, 这与在 ITO 玻璃上沉积的 CIS 薄膜的禁带宽度^[7] $0.95\text{--}1.02\text{eV}$ 相比有所减小, 其中引起禁带宽度减小的原因可能是由于薄膜高比表面积引入界面能级和光在薄膜多孔结构中可能发生反射和折射, 导致光透过率减少, 使薄膜的光吸收系数提高, 进而使薄膜的禁带宽度减小。

4. 结论

以硫酸铜(CuSO_4)、二氧化硒(SeO_2)、硫酸铟($\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$)为原料, 柠檬酸为络合剂, 采用阴极电沉积在多孔 TiO_2 基底上制备了 CuInSe_2 薄膜, 其优化出的沉积电位是 -1100mV , 与在 ITO 基底上的沉积电位相比发生了 350mV 负移。 400°C 下热处理明显改善了薄膜结构与光学性能。在多孔 TiO_2 薄膜上沉积的 CIS 薄膜的禁带宽度 E_g 在 $0.89\text{eV} \sim 0.92\text{eV}$ 之间, 且煅烧后发生了轻微的蓝移。

5. 致谢

本项目为天津市重点基础研究项目(F103004), 感谢靳正国老师和石勇、杨建立两位师兄在论文完成给我的指导, 感谢天津大学分析中心杜海燕老师、王惠老师为测试提供的帮助。

参考文献

- [1] 武卫兵. CuSCN 薄膜的制备与性能研究[D]. 天津: 天津大学材料学院, 2005.
- [2] 步绍静, 靳正国, 杨立荣, 刘晓新. 纳米氧化钛多孔薄膜的溶胶-凝胶法制备及其结构特征[J]. 硅酸盐学报, 2003., 31(9): 848-852.
- [3] M.Fahoume, F.Chraib, M.Aggour, A.Ennaoui. Preparation and characterization of electrodeposited CuInSe2 thin films[J]. Ann.Chim.Sct.Mat, 1998, 23: 373-376.
- [4] N.B.Chaure, J.Young, A.P.Samantilleke, I.M.Dharmadasa. Electrodeposition of p-I-n type CuInSe2 multilayers for photovoltaic applications[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2004, 81: 125-133.
- [5] 陈鸣波, 尤金跨. 电沉积 CuInSe2 薄膜的热处理研究[J]. 应用化学, 1994, 11(1): 102-104.
- [6] M.C.Zouaghi, T.B.Nasrallah, S.Marsillac. Physico-chemical characterization of spray-deposited CuInS2 thin films[J]. Thin Solid Films, 2001, 382, 39-45.
- [7] M.D.Kannan, R.Balasundaraprabhu, S.Jayakumar. Preparation and study of structural and optical properties of CSVT deposited CuInSe2 thin films[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2004, 81, 379-386.

Electrodeposition of CuInSe2 thin films on porous TiO2 film substrates

Yang Jingxia, Shi Yong, Yang Jianli, Jin Zhengguo

Key Laboratory For Advanced Ceramics and Machining Technology of Ministry of Education,
School of Materials, Tianjin University, Tianjin, China (300072)

Abstract

CuInSe2 (CIS) thin films were electrodeposited on porous TiO2 film coated onto ITO substrates. The deposition potential for CIS film is -1100mV on the porous TiO2 film while -750mV on ITO substrate. XRD and SEM results showed that the crystalline degree of CuInS2 films could be improved when the CIS films was annealed at 400°C for 1h. the absorption coefficient of the CIS films was $>10^4$ cm⁻¹ and the optical band gap Eg was 0.89~0.92eV.

Keywords: CuInSe2, electrodeposition, porous TiO2 film, annealing

作者简介: 杨靖霞 (1983~), 女, 硕士研究生, 研究方向: 光电半导体薄膜的制备, 太阳能电池组装。