

pH 值对电沉积 CuInSe_2 薄膜的组份、结构及光电性能的影响

王信春 王广君 庞 山 万绍明 张兴堂 杜祖亮*

(河南大学特种功能材料教育部重点实验室, 开封 475004)

摘要: 本文采用一步恒电位沉积法在锡锡氧化物(ITO)基底上制备 CuInSe_2 薄膜, 研究了沉积过程中不同的离子浓度配比及 pH 值对 CuInSe_2 膜结构性能的影响。利用扫描电子显微镜(SEM)、X 射线能谱仪(EDS)及 X 射线衍射仪(XRD)研究了薄膜材料的结构性能, 结果发现 pH 值对薄膜的化学成份、表面形貌、晶格结构都有显著影响, 通过控制合适的浓度及酸度分别制备了高质量富铜与富锡薄膜。利用表面光电压(SPV)技术分别对富铜与富锡薄膜的光电分离特性进行了研究, 结果发现富锡薄膜具有很强的光电响应; 而富铜薄膜由于 Cu-Se 相的存在, 在薄膜中形成了新的界面, 电子-空穴对在其界面处因捕获而发生复合, 从而导致其光电响应的强烈降低。所得到的结果为提高铜锡硒薄膜的光电效率提供了有价值的新思路。

关键词: CuInSe_2 ; 富铜; 富锡; 电沉积; 太阳能电池

中图分类号: O484.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)12-2437-06

Impact of pH Value on Composition, Structure and Photo-Electric Properties of Electrodeposited CuInSe_2 Thin Films

WANG Xin-Chun WANG Guang-Jun PANG Shan

WAN Shao-Ming ZHANG Xing-Tang DU Zu-Liang*

(Key Laboratory for Special Functional Materials of Ministry of Education, Henan University, Kaifeng, Henan 475004, China)

Abstract: In this paper, CuInSe_2 thin films were prepared by one-step potentiostatic electrodeposition method on the indium tin oxide (ITO) substrates, we researched the effect of the different deposition concentration ratio and pH values on the structural performance of CuInSe_2 thin films in the process. The surface morphology, stoichiometric ratio and crystal structure were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray energy dispersive spectroscopy (EDS) and X-ray diffraction (XRD) respectively. The results showed that pH value have a significant impact on the surface morphology, chemical composition, crystal structure of these thin films, high-quality thin films with indium-rich or copper-rich have been prepared by controlling the appropriate concentration and acidity. We researched the opto-electrical separation properties of Cu-rich and In-rich CuInSe_2 thin films by the surface photovoltage spectroscopy (SPV), the results showed that indium-rich film has a strong opto-electrical response; Due to the Cu-Se phase exist in these copper-rich films, which form a new interface in the films, electron-hole pairs recombine at the interface owing to the capture, result in a strong depression of opto-electrical response.

Key words: CuInSe_2 ; rich-Cu; rich-In; electrodeposition; solar cell

收稿日期: 2011-04-18。收修改稿日期: 2011-06-02。

国家自然科学基金(No.10874040, 20773103); 教育部科技创新工程重大项目培育基金(No.708062)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: zld@henu.edu.cn

CuInSe₂(CIS)是一种三元 I-III-VI 族化合物直接带隙半导体材料,具有高达 10^5 cm^{-1} 的可见光区吸收系数,这是目前为止所有半导体材料中的最高值^[1-2];其晶体属四方晶系具有黄铜矿结构,与标准的化学计量比相比其组分的化学计量比可容许约 5mol% 的偏离,这使其带隙可在较大范围调控;同时 CuInSe₂ 还具有优异的结构和光稳定性以及高的光电转换效率,这些特征使其作为薄膜太阳能电池的吸收层优势突出。目前通过掺镓 Cu(Ga_{0.3}In_{0.7})Se₂ 薄膜太阳能电池的实验室效率已突破 19.9%^[3-4],中试线生产 30 cm×30 cm 电池组件效率超过 13%,连续化生产的电池组件平均转换效率达 11.62%。建立低成本且 CuInSe₂ 薄膜的结构和组份有效可调的制备新技术,是实现 CIS 类薄膜太阳能电池大规模使用的重要前提。

CuInSe₂ 薄膜太阳能电池吸收层材料的制备方法有三元共蒸发法^[5]、喷涂热解法^[6]、连续离子层反应法^[7]、分子束外延^[8]、溅射法^[9-10]和电沉积法^[11-13]等。其中电沉积法设备简单,对沉积的元素具有选择性,原材料利用率高,可以在室温、常压实现大面积连续沉积,薄膜的厚度和颗粒大小易于控制,废液可以回收利用,因此近些年来电沉积法受到人们的广泛关注。目前电沉积法存在的主要问题是薄膜化学计量比难以控制,与标准化学计量比偏离较大的薄膜会有亚相存在,进而影响电池的光电性能。电沉积方法中影响薄膜化学计量比的主要因素有很多,其中沉积电势、溶液温度、电解质浓度及后退火处理对薄膜的化学计量比的影响已有相关研究报告^[14-17],但溶液酸度对薄膜化学计量比及光电性能的影响还没有见到相关报道。本文详细地研究了 pH 值对电沉积 CuInSe₂ 薄膜的组份、结构及光电性能的影响。实验中在两种不同浓度的电解质溶液中通过改变 pH 值分别制备出具有黄铜矿结构的富铜与富硒薄膜,并发现酸度调制化学计量比在上述两种溶液中有相似的规律,其中富硒薄膜的形貌平整致密,吸收性能好。在此基础上,结合表面光电压技术(SPS)对沉积的富铜、富硒薄膜的光生电荷产生、分离和传输过程进行了详细的研究。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

(1) 试剂:无水硫酸铜(99.99%,上海亭新化工试剂厂);硫酸铜(99.99%,天津市德兰精细化工);亚硒

酸(分析纯,天津市巴斯夫化工有限公司);柠檬酸钠(分析纯,天津市巴斯夫化工有限公司);氯化钾(99.5%,天津市德恩化学试剂有限公司);硒粉(99.99%,成都市科龙化工有限公司);实验用水为自制三次蒸馏水。

(2) 仪器:恒电位仪为 PS-12 型恒电位/恒电流仪(北京中腐防蚀工程技术有限公司);退火所用的实验装置为水平硅碳棒恒温管式炉(上海意丰仪器制备厂);X 射线衍射仪(XRD)为 X'Pert Pro MPD 型衍射仪(Cu 靶 $K\alpha$,荷兰 Philips 公司);扫描电子显微镜(SEM)为 JSM5600 LV 型扫描电镜(日本电子株式会社 JEOL Ltd 公司);紫外-可见-近红外分光光度计为 Cary 5000 型(美国 Varian 公司);表面光电压谱(SPS)为 SR830 型光电压谱仪(美国 Stanford 公司)。

1.2 薄膜的制备

采用三电极恒电位体系:Pt 网为对电极,导电玻璃(ITO)为工作电极,饱和甘汞电极为参比电极,对电极和工作电极的距离约为 3 cm,电解液组成为 $6.48 \sim 8.88 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CuSO}_4$ 、 $50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ In}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $16 \sim 20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SeO}_3$ 、 $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KCl}$ 和 $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的柠檬酸钠的去离子水溶液,溶液 pH 值用稀硫酸调节,沉积电位为 $-0.5 \sim -0.7 \text{ V}$,沉积时间 30 min,薄膜厚度为 2 μm 。沉积结束后,用去离子水冲洗掉附在前驱体膜上的柠檬酸钠。完全晾干后将 CIS 前驱体薄膜放在盛有足量 Se 粉的陶瓷舟中,并将其置入水平管式炉中在 500 $^\circ\text{C}$ 进行硒化退火,退火过程中始终通氮气以防止薄膜被氧化,退火处理时间为 30 min。

2 结果与讨论

2.1 薄膜成分

表 1 是在两种硫酸铜浓度、不同 pH 值下所沉积的薄膜经 500 $^\circ\text{C}$ 退火后所得样品的成份分析。从表中我们发现,两种硫酸铜浓度下 $n_{\text{Cu}}/n_{\text{In}}$ 和 $n_{\text{Se}}/(n_{\text{Cu}}+n_{\text{In}})$ 都表现相同的趋势,即随 pH 值减小, $n_{\text{Cu}}/n_{\text{In}}$ 比逐渐增大,而 $n_{\text{Se}}/(n_{\text{Cu}}+n_{\text{In}})$ 比逐渐减小;同时在低硫酸铜浓度下,pH 值较大时沉积的薄膜为富铜,但在 pH 值变小时薄膜逐渐趋向理想化学计量比。而在高硫酸铜浓度时薄膜成份均为富铜,pH 值较大时薄膜成分偏离化学计量比要小。其原因是,不同的酸度下异种离子在溶液中的传质速率、与络合物的稳定常数及其在阴极的吸附与脱附性能有很大差异^[18-19],另外由能斯特方程^[20]可知随着 pH 值的减

表 1 富铜与富铟薄膜的沉积溶液成份、pH 值及 EDS 分析结果

Table 1 Solution components, pH for depositing Rich-Cu and Rich-In thin films and EDS results of them

Solution	CuSO ₄ / (mmol·L ⁻¹)	In ₂ (SO ₄) ₃ / (mmol·L ⁻¹)	H ₂ SeO ₃ / (mmol·L ⁻¹)	Na-citrate / (mmol·L ⁻¹)	Samples	pH values	$n_{\text{Cu}}/n_{\text{In}}$	$n_{\text{Se}}/(n_{\text{Cu}}+n_{\text{In}})$
a	6.48	50	20	500	a1	pH=2.0	0.94	1.06
					a2	pH=1.7	0.97	0.85
					a3	pH=1.5	1.03	0.82
b	8.89	50	20	500	b1	pH=2.0	1.1	0.98
					b2	pH=1.7	1.2	0.79
					b3	pH=1.5	1.7	0.76

小, HSeO₂⁺易发生还原反应, 铜与硒结合的能力强于铜与铟结合的能力。这一结果表明, 薄膜的化学成份对 pH 值较为敏感, 在合适的硫酸铜浓度下, 调节合适的 pH 值可以设计富铜或富铟的薄膜。

2.2 SEM 形貌

图 1 为 6 个样品的 SEM 图。a1、a2 薄膜表面没有发现明显的 Cu-Se 相的六方状晶块^[12], 图 a3 到 b3 中用椭圆圈出代表 Cu-Se 相的六方晶块, 且我们发现 a3 到 b3 该 Cu-Se 相越来越明显。说明较低的硫酸铜浓度可以减少 Cu-Se 相。在硫酸铜含量较

低的溶液中 pH 值从高变低时, 薄膜表面颗粒团聚现象增多, 到 a3 时表面有部分大的孤立颗粒存在, 但大部分颗粒线径变化并不明显大小约为 0.8 μm, 此条件下薄膜的表面有表明为 Cu-Se 相的单晶块出现, 这与在硫酸铜含量较高的溶液 pH 值从高到低时有相似的现象, 只是薄膜表面存在大量的 Cu-Se 相的六方状晶块。这些现象说明溶液的 pH 值不仅对 CuInSe₂ 薄膜的化学计量比有影响, 对晶相及薄膜的形貌也有一定的影响。

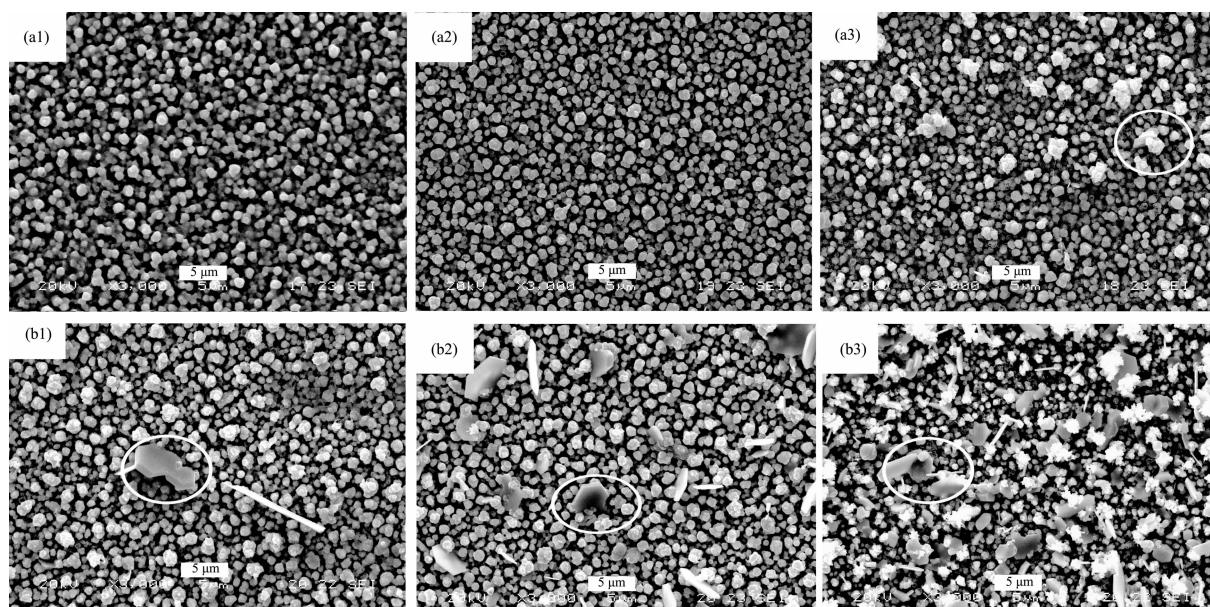


图 1 不同条件下制备的 CIS 薄膜 SEM 图片(a1)a 溶液, pH=2.0;(a2)a 溶液, pH=1.7;(a3) a 溶液, pH=1.5;
(b1) b 溶液, pH=2.0;(b2) b 溶液, pH=1.7;(b3) b 溶液, pH=1.5

Fig.1 SEM images of CIS films deposited from (a1) solution a, pH=2.0; (a2) solution a, pH=1.7; (a3) solution a, pH=1.5;
(b1) solution b, pH=2.0; (b2) solution b, pH=1.7; (b3) solution b, pH=1.5

2.3 X 射线衍射

图 2 中左图为 6 个样品的 XRD 图, 右图为局部放大图。图中(103)面与(211)面对应的两个黄铜矿特征峰直接表明了在这些条件下沉积的薄膜全为黄铜矿结构, 且都主要沿(112)面取向生长。图 2 右

图中清楚地看到, 对于 a 系列样品, a1 样品没有出现 Cu-Se 杂相(006)面对应的衍射峰, a2 该衍射峰已显现, 到 a3 该衍射峰已明显出现; 而对于 b 系列样品, b1、b2 与 b3 中都出现了强的 Cu-Se(006)衍射峰。这说明随着 $n_{\text{Cu}}/n_{\text{In}}$ 比的增加会有 Cu-Se 杂相析

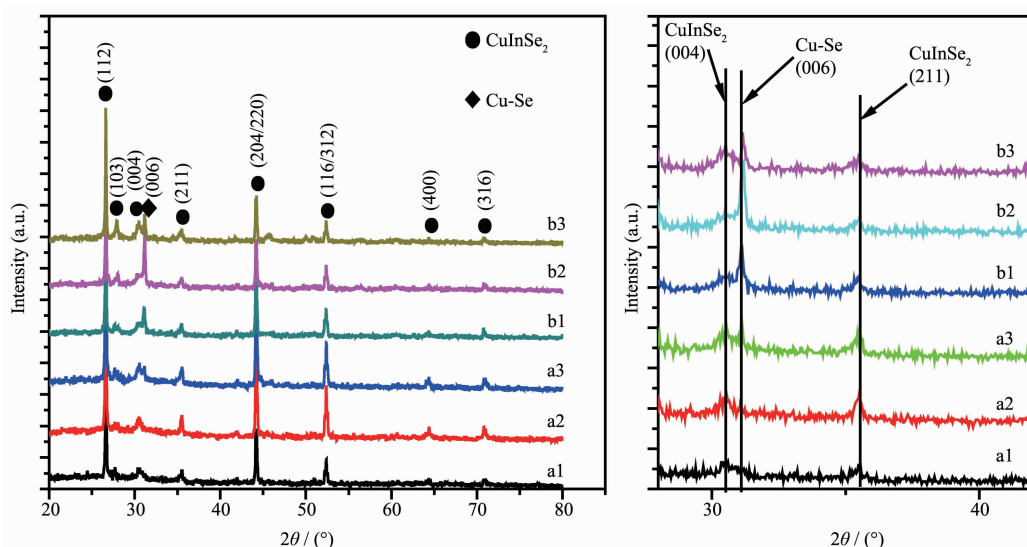


图 2 左图不同条件下制备的 CIS 薄膜 XRD 图(a1)a 溶液, pH =2.0;(a2)a 溶液, pH =1.7;(a3) a 溶液, pH=1.5; (b1) b 溶液, pH=2.0;(b2) b 溶液, pH=1.7;(b3) b 溶液, pH=1.5; 右图为局部放大图

Fig.2 XRD patterns of CIS films in the left is deposited from (a1) solution a, pH=2.0; (a2) solution a, pH=1.7; (a3) solution a, pH=1.5; (b1) solution b, pH=2.0; (b2) solution b, pH=1.7; (b3) solution b, pH=1.5;

Right picture shows the magnified pattern of the left figure

出^[21], 多余的铜原子在退火的过程中会与硒原子结合形成 Cu-Se 杂相并在薄膜表面析出, 这与上面薄膜的成份分析和形貌观察相一致。这里我们看到, 通过调节 pH 值可以有效的控制薄膜晶相结构。

2.4 光电特性

表面光电电压技术(SPV)是研究材料表面、界面光电分离与传输过程的有效工具^[22-25]。我们利用 SPV 技术对所得到的样品的光电特性进行了研究。图 3a 展示了样品测试结构示意图, 上电极 ITO、样品和衬底 ITO 形成“三明治”结构进行 SPV 测试。图 4 为表 1 中的样品在不加偏压下的光电电压谱图, a1 样品的光电压信号较强, 随着 pH 值的降低 a2 到 a3 样品

光电压信号变得越来越弱, 且响应的带边逐步蓝移。在 b 编号样品系列中(富铜薄膜), pH=2.0 时沉积得到的薄膜 b1 样品还有弱的光电压信号, 但 pH=1.7 和 pH=1.5 所得的显著富铜薄膜(b2 和 b3)的光电压(SPV)信号就变得很微弱, 这一现象我们认为与 Cu-Se 相的存在有重大关联。

为了研究 a1 样品强的光电响应的性质, 我们对该样品进行了电场调制 SPV 测量。图 5 是 a1 样品在不同偏压条件下的光电电压谱图, 可以看到, a1 样品在加 +1 V 偏压时光电压信号明显增强, 加 -1 V 偏压时光电压信号下降较小。通常情况下 CIS 薄膜具有 P 型半导体特征, 其能带图如图 3b 所示^[26], 正

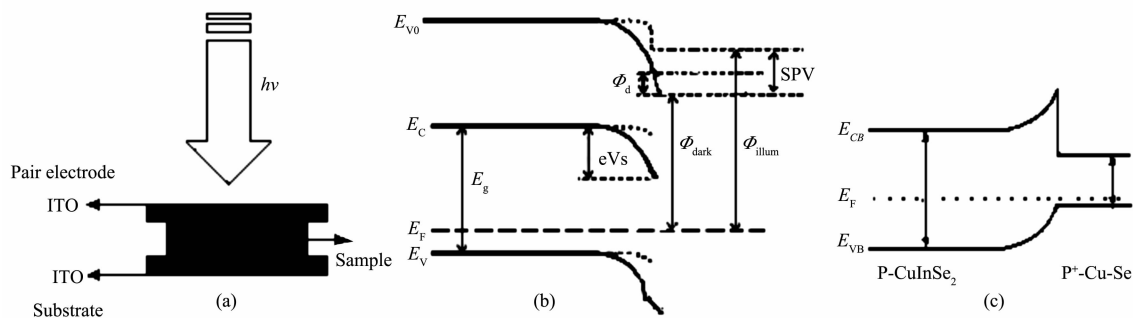


图 3 (a) SPS 测量结构示意图;(b) 富铜 CuInSe₂ 薄膜表面能带图: Φ_{dark} 表示暗态下的功函数(实线), Φ_{illum} 表示亮态下的功函数(虚线);(c) 存在 P⁺-Cu-Se 相的富铜薄膜的界面能带示意图

Fig.3 (a) Sketch of SPS measurement; (b) Schematic of the surface band bending of In-rich CuInSe₂ thin film: Φ_{dark} represent the work function under dark(solid lines), Φ_{illum} represent the work function under illumination (dotted line); (c) Schematic of energy band between CuInSe₂ and P⁺-Cu-Se

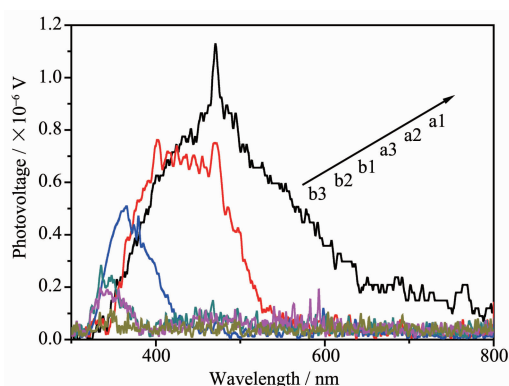


图 4 不同条件下制备的 CIS 薄膜在 0 V 偏压下的表面光电压图谱(SPS)(a1) a 溶液, pH=2.0; (a2) a 溶液, pH=1.7; (a3) a 溶液, pH=1.5; (b1) b 溶液, pH=2.0; (b2) b 溶液, pH=1.7; (b3) b 溶液, pH=1.5

Fig.4 Surface photovoltage spectra (SPS) of CIS films under 0 V bias voltage deposited from (a1) solution a, pH=2.0; (a2) solution a, pH=1.7; (a3) solution a, pH=1.5; (b1) solution b, pH=2.0; (b2) solution b, pH=1.7; (b3) solution b, pH=1.5

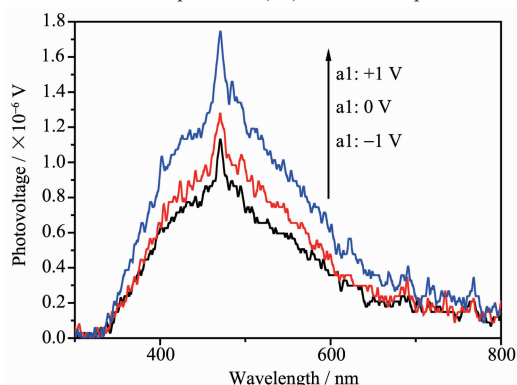


图 5 a1 样品在 +1 V、0 V、-1 V 偏压下的光电电压谱图

Fig.5 Surface photovoltage spectra (SPS) of a1 samples under +1 V, 0 V, -1 V bias voltage respectively

向偏压下 SPS 响应信号增强,这是由于外加电场与表面处内建电场方向相同,利于光生电子-空穴对的分离与传输,在负向偏压下虽然外电场方向与表面处内建电场方向相反,但由于表面处单一载流子(电子)的通道效应^[27],电子与空穴在表面处不能发生复合,光电压信号降低幅度较小。

然而在铜钢硒表面形成较多 Cu-Se 相时,在薄膜表面处 CuInSe₂ 与 Cu-Se 共同存在时的能带排布如图 3(c)所示^[28]。这一结构类似于金属与半导体接触时所形成的肖特基结,在其界面处存在大量的受主表面态^[29, 30],内建电场对光生电子的作用小于表面态的捕获作用,多数的光生电子被受主表面态所捕获,空穴又在内建电场作用下漂移到界面处,所

以多数光生电子-空穴对在界面处发生复合而不能有效地分离,从而导致 b 系列样品薄膜的 SPS 信号很微弱。这些结果对提高铜钢硒薄膜的光电效率,提供了一个有价值的新途径。

3 结 论

电沉积法制备铜钢硒薄膜中,pH 值对薄膜的化学组份、相貌和晶体结构,特别是对铜钢比有显著影响。通过控制合适的浓度及酸度分别制备了富铜与富钢薄膜。表面光电压谱研究表明,富钢薄膜具有很强的光电响应;而富铜薄膜由 Cu-Se 相的形成,电子-空穴对在其界面处因捕获而发生复合,从而导致其光电响应的强烈降低。这一结果为提高铜钢硒薄膜的光电效率提供新思路及分析方法。

参考文献:

- [1] Henderson D O, Mu R, Veda A, et al. *Mater. Des.*, **2001**,**22**: 585-589
- [2] Watanabe T, Nakazawa H, Matsui M, et al. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2001**,**37**:L1370-L1372
- [3] Contreras M, Ramanathan K, Abushama J, et al. *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **2005**,**13**:209-216
- [4] Repins I, Contreras M A, Egaas B, et al. *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **2008**,**16**:235-239
- [5] Petterson J, Platzer B C, Edoff M. *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **2009**,**17**:460-469
- [6] Acik I O, Katerski A, Mere A, et al. *Thin Solid Films*, **2009**, **517**:2443-2447
- [7] YANG Jian-Li(杨建立), JIN Zheng-Guo(靳正国), SHI Yong (石勇), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**,**21**:1701-1704
- [8] Niki S, Shibata H, Fons P, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **1995**, **67**:28-30
- [9] Martil I, Santamaria J, Iborra E, et al. *J. Appl. Phys.*, **1987**, **62**:4163-4169
- [10] LIAO Cheng(廖成), HAN Jun-Feng(韩俊峰), JIANG Tao(江涛), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**,**27**:1-5
- [11] Roussel O, Ramdani O, Chassaing E, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2008**,**155**:D141-D147
- [12] AO Jian-Ping(敖建平), YANG Liang(杨亮), YAN Li(闫礼). *Acta Phys. Sin.(Wuli Xuebao)*, **2009**,**58**:1870-1878
- [13] Yusuke O, Masakazu M, Takashi M, et al. *Current Appl. Phys.*, **2010**,**10**:S146-S149
- [14] Bhattacharya R N, Zhao W, Phok S. *ECS Transac.*, **2009**,**16**: 39-43

- [15] Fernandez A M, Bhattacharya R N. *Thin Solid Films*, **2005**, **474**:10-13
- [16] Chassaing E, Ramdani O, Grand P P, et al. *Phys. Stat. Sol. (c)*, **2008**, **5**:3445-3448
- [17] Ramdani O, Guillemoles J F, Lincot D, et al. *Thin Solid Films*, **2007**, **515**:5909-5912
- [18] TANG Xue-Jiao(唐雪娇), CHOU Jing-Yao(丑景垚), HAN Chang-Qi(韩长奇), et al. *J. Nankai Univ. (Nankai Daxue Xuebao)*, **2006**, **39**:37-40
- [19] ZHUANG Gong-Hui(庄公惠). *Acta Phys.-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **1989**, **5**:600-603
- [20] Singh R P, Singh S L, Chandra S. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **1986**, **19**:1299
- [21] Chaure N B, Young J, Samantilleke A P, et al. *Solar Energy Mater. Solar Cells*, **2004**, **81**:125-133
- [22] Kronik L, Shapira Y. *Surf. Sci. Reports*, **1999**, **37**:1-206
- [23] Peng L L, Xie T F, Fan Z Y, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2008**, **459**:159-163
- [24] SONG Bing(宋冰), CHENG Ke(程柯), DU Zu-Liang(杜祖亮), et al. *Chin. J. Mater. Res. (Cailiao Yanjiu Xuebao)*, **2009**, **23**:89-92
- [25] LIU Xiang-Yang(刘向阳), ZHANG Zhong-Suo(张忠锁), WANG De-Jun(王德军), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2004**, **20**:1167-1171
- [26] Sadewasser S. *Phys. Stat. Sol. (a)*, **2006**, **203**:2571-2580
- [27] Persson C, Zunger A. *Phys. Rev. Lett.*, **2003**, **91**:266401
- [28] Sommerhalter C, Sadewasser S, Glatzel T, et al. *Surf. Sci.*, **2001**, **482**:1362-1367
- [29] Niemegeers A, Burgelman M, Herberholz R, et al. *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, **1998**, **6**:407-421
- [30] Romero M J, Ramanathan K, Contreras M A, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2003**, **83**:4770

中国化学会第 28 届学术年会第一轮通知

中国化学会第 28 届学术年会将于 2012 年 4 月 13—16 日在四川省成都市举行。本届年会由中国化学会主办,四川大学承办,会期 4 天,4 月 12 日报到。2012 年正值中国化学会成立八十周年,届时将举办相关庆祝活动。

本届年会设立学术分会 19 个、专题论坛 4 个。学术交流形式包括大会特邀报告(PL)、分会邀请报告(I)、口头报告(O)和墙报(P)。年会面向全国广大化学工作者征集学术论文(摘要),并印制论文摘要集,欢迎踊跃投稿,积极参会。

年会期间将举办新技术、新产品与新仪器成果展览以及人才交流活动,欢迎相关企业、高校、科研院所积极参与。

会议详细内容请见会议网站 <http://www.ccs.ac.cn/confab/huiyi.html>。

参会指南:

1. 撰写论文摘要登录中国化学会网站(<http://www.ccs.ac.cn>),下载年会论文摘要模板,并根据模板要求撰写摘要。

2. 会议注册登录中国化学会网站(<http://www.ccs.ac.cn>),正确填写参会信息,注册参会。

会议注册时间:2011 年 9 月 1 日—2012 年 2 月 29 日

3. 递交论文摘要选择分会,并上传论文摘要。接受原创性、创新性研究论文和前瞻性综述(特邀)。

论文接收起止期:2011 年 10 月 1 日—2012 年 1 月 31 日