

电沉积制备 CuInSe_2 多晶薄膜^①

牛振江 宋丽辉^② 刘丽佳^②

(云南民族学院化学系)

刘祖明 王东诚

(云南师范大学太阳能研究所)

摘要 用简单的电沉积方法制备可应用于太阳电池的 CuInSe_2 多晶薄膜。本文对电沉积薄膜进行了组分和导电类型的分析。讨论了电解液配比、电流密度及添加剂对电沉积薄膜质量的影响。

关键词 电沉积, CuInSe_2 , 薄膜

CuInSe_2 是 Ib—III—IV 族三元化合物直接能隙半导体材料, 它的吸收系数大, 稳定性好。可用于制作性能良好的太阳电池^{〔1〕}。制备 CuInSe_2 多晶薄膜的方法主要有喷涂热解、真空蒸发和电沉积等。真空蒸发法在获得组分与结构的均匀及光伏活性方面相当成功。电沉积法则有工艺简单、成本低和便于大面积工业生产的特点, 因而受到国内外的许多关注^{〔2~5〕}。

目前国内外已有一些用电沉积法成功制备 CuInSe_2 薄膜的报道^{〔2~7〕}。但电极面积最大的仅为 2 cm^2 。而且光伏活性也未达到较佳的情况。随着电极面积的增大, 电沉积薄膜的组成和结构的均匀性都会变差, 其光伏性能亦将受到影响^{〔8〕}。因此, 为获得大面积组分和结构均匀的电沉积薄膜, 仍需要进行深入广泛的探讨。

本文将报告在 8 cm^2 面积的铝片上以恒电流方式从水溶液中电沉积制备 CuInSe_2 多晶薄膜的实验结果。根据结果初步讨论了电流密度、电解液组成和添加剂对电沉积薄膜组成的影响。

实验部分

1 CuInSe_2 薄膜的制备

1.1 电解液配制 实验所用的 CuCl_2 SeO_2 溶液均为用分析纯试剂溶于去离子水中配成。 InCl_3 溶液由高纯金属铜溶于热稀盐酸后加水稀释而得, 其余试剂均为分析纯试剂。实验时按所需量取试剂配成 250 ml 的电解液。用稀 HCl 或相应的碱溶液调节电解液的 pH 为 1.5。

1.2 基底处理 用作工作电极的金属铝片 ($2 \times 4 \text{ cm}^2$, 厚约 2 mm) 依次用 300[#] 和 500[#] 金相砂纸磨光, 在常规碱性化学除油后, 用 $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaOH}$ (20%) 化学抛光。每步处理后都用

①国家自然科学基金资助课题, 1993-03-04 收稿

②云南民族学院化学系九届毕业生

去离子水认真清洗。除需与电解液接触的部分外, 铂片的侧面和背面均处于良好的绝缘状态。

1.3 电沉积试验 采用简单的双电极系统进行电沉积。用 DF-C 型电泳仪提供电流, 石墨片作阳极, 使用前用金铂砂纸仔细磨光, 认真清洗干净, 阳极面积比阴极大两倍。用电磁搅拌器对电解液进行轻微搅拌。电沉积时间随使用的电流密度而变。以保证通过阴阳极的电量为 $3\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。使薄膜的厚度基本上为 $1 \mu\text{m}$ 。电沉积试验在变化溶液的配比和电流密度的情况下进行。

2 薄膜表征

电沉积薄膜的组成及表面形态用扫描电子显微镜进行测定。薄膜的导电类型用热探针法测定。

结果与讨论

Cu、In、Se 三种元素的氧化—还原等方面的性质相差很大。要在溶液中让三者同时沉积, 而且组成要接近 $1:1:2$, 结构和表面都要均匀致密。条件是相当苛刻的。影响电沉积结果的因素也十分复杂。现根据我们的实验结果, 对电解液配比、电流密度和添加剂的影响简单讨论如下:

1. 电解液的配比

从不同溶液配比中在 $2.0\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度下电沉积的部分结果见表 1。

表 1 不同溶液中的电沉积结果($2.0 \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 30 分钟)

电解液组成($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)				电沉积结果			
CuCl ₂	InCl ₃	SeO ₂	添加剂	薄膜的原子百分比			薄膜表面
				Cu	In	Se	
1.0	5.0	3.0	无	/	/	/	海棉状
2.0	10	3.0	无	61.70	0.33	38.60	兰色、致密
1.0	5.0	3.0	F Cl: 200	38.30	5.80	55.90	兰黑色: 致密
1.7	12	4.0	KCl: 200	25.20	16.90	57.90	黑色、致密
1.7	5.0	4.0	NH ₄ Cl: 200	30.48	13.20	56.32	黑色、致密
1.7	12	3.5	NH ₄ Cl: 200	32.20	21.80	46.00	黑色、致密
1.7	12	3.5	NH ₄ Cl: 200 柠檬酸: 200	27.21	27.43	45.36	黑色、致密
1.7	20	3.5	NH ₄ Cl: 200 柠檬酸: 200	28.33	28.76	42.91	深灰色、致密

由实验结果可见。电解液的配比影响着电沉积薄膜的组成和表面形态, 尤其是 Cu^{2+} 和 SeO_2 的含量影响很大, 而 In^{3+} 离子的含量在一定范围内影响不大, 这与文献^[6]的报道相符。表明 In^{3+} 可以不经还原为金属而以离子形式直接沉积到薄中^[4, 6]。由于 In^{3+} 反应惰性, 电解液中必须保持很大过量才能得到所希望的组成。另一方面, Cu 和 Se 容易析出, 造成溶液中 Cu^{2+} 和 SeO_2 含量变化较大。则又可能引起薄膜组成的剧烈变化。因此, 从实用的角度如何保持电沉积过程中 Cu^{2+} 和 SeO_2 含量的基本不变, 还是一个需要探讨的问题。

2 电流密度

在电沉积工艺中, 电流密度是一个重要的参数。因此我们进行了较为详细的考察。在一般情况下, 当电流密度很小时 ($<0.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)。沉积的薄膜主要为兰色或兰黑色。其结合力、表面均匀性等都较好。但组分分析表明其中含铜很少甚至没有铜。当电流密度大于 $3.0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时。基本上只能得到海棉状疏松的沉积物。表 2 给出在三种电解液中以不同电流密度进行电沉积的结果。

由表 2 可看出, 在无任何添加剂的情况下, 很难获得结合良好、表面致密的黑色沉积膜。(实验中偶然也可得到黑色膜、但没有重现性)。当存在一些添加剂时, 在一定的电流密度范围内可获得较好的薄膜。如表 2 显示第三种电解液的情况下可在 $1.0\text{--}3.0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的范围内都能得到组成相近、表面致密的 CuInSe_2 薄膜。

表 2 不同电流密度下电沉积薄膜的原子百分比

电流密度 ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)	I			II			III		
	Cu	In	Se	Cu	In	Se	Cu	In	Se
0.5	61.5	0.0	38.5	56.1	0.0	43.9	39.1	4.8	56.1
1.0	54.0	1.4	44.6	36.9	8.1	55.0	31.4	23.8	44.8
2.0	—	—	—	32.2	21.8	46.0	28.3	28.8	42.9
3.0	—	—	—	—	—	—	28.2	29.8	42.0

注: I 溶液为 CuCl_2 $1.7 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, InCl_3 $12 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, SeO_2 $3.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。II 溶液为在 I 中添加 $200 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NH_4Cl 。III 溶液为 II 中添加 $200 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的柠檬酸。“—”为无法获得致密薄膜的情况。

3 添加剂

从前面的讨论已经显示, 没有任何添加剂时, 很难电沉积得到所希望的薄膜。我们根据电镀的经验和有关文献。初步考察了 KCl 、 NH_4Cl 、三乙醇胺。柠檬酸作为添加剂的情况, 实验结果显示单独使用这几种物质时的效果并不很好, 把它们组合使用则有较好的改善薄膜性质的效用。我们的实验结果表明, 在电解液中加入 $200 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NH_4Cl 和柠檬酸。可以在 $1.0\text{--}3.0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度范围内获得组成基本一致。表面也细致均匀的薄膜。因此, 在电沉积制备 CuInSe_2 薄膜的过程中。合适的添加剂是必要的。添加剂对电沉积过程的影响十分复杂。因此, 添加剂对电极反应的影响, 对电沉积薄膜的性质尤其是薄膜光伏特性的影响, 都有待进行深入的研究考察。

用热探针法测量薄膜的导电类型的结果表明。它们可以是这 p-或 n-型、取决于薄膜中的 Cu/In 和 $\text{Se}/(\text{In}+\text{Cu})$ 。这与其它方法得到的结果一致。为了保证膜是 p-型的。应使膜中的 Cu/In 和 $\text{Se}/(\text{In}+\text{Cu})$ 均大于 1。电沉积薄膜的结构及光伏特性正在研究之中。

结 论

1. 组成接近化学计量比, 结合牢固、表面均匀的 CuInSe_2 多晶薄膜可以从含有 $1.7 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CuCl}_2$ 、 $12 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{InCl}_3$ 、 $3.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{SeO}_2$ 、 $200 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{Cl}$ 和柠檬酸, PH 为 1.5 的水溶液中在 $1.0\text{--}3.0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电沉积密度范围内用

电化学方法沉积在 8 cm^2 的铝片上。

2. 薄膜的组成和表面情况受到电解液组成和电流密度的严重影响。

3. 要获得高质量的薄膜, 合适的添加剂是必需的。

承蒙云南师范大学分析实验中心和云南省分析测试中心提供扫描电镜分析结果, 谨致谢意。

参 考 文 献

- 1 Photovoltaic Energy Technology Division, Office of Solar Electric Technologies, U. S. Department of energy, Five Year Research Plan(1987-1991), DOE / CH10093-7
- 2 R. N. Bhattacharya: Solution Growth and Electrodeposited CuInSe_2 Thin Films, J. Electrochem. Soc. , 1983, 130,2040
- 3 Y. Ueno, H. Kawai, T. Sugiura and H. Minoura: Electrodeposition of CuInSe_2 Films From A Sulphate Bath, Thin Solid Films, 1988,157,159
- 4 S. N. Sahu, R. D. L. Kristensen and D. Hamemen: Electrodeposition of CuInSe_2 Films From Aqueous Solution, Solar Energy Mater. , 1989, 18, 385
- 5 N. Khare, G. Razzini and L. Peraldo Bicelli: Electrodeposition and Heat Treatmet of CuInSe_2 Films, Thin Solid Films, 1990, 186, 113
- 6 王江山, 谭正, 糜天英, 孙公权: 电沉积多晶 CuInSe_2 薄膜的光电化学, I, 中国科学, B辑, 1991, (6), 583
- 7 C. Guillen, E. Gallano and J. Herreto: Cathodic Electrodeposition of CuInSe_2 Thin Films, Thin Solid Films, 1991, 1995, 137
- 8 沈岳年, 黄文德, 元涛, 吴伊军: 电沉积 CdTe 多晶薄膜光电化学电池的初步研究, 高等学校化学学报, 1985, 6, 1102

Preparation of CuInSe_2 Polycrystalline Films by Electrodeposition

Niu Zhenjiang Song Lihui Liu Lijia

(Department of Chemistry, Yunnan Instiute of the Nationalities)

Liu Zuming Wang Dongcheng

(Solar Energy Research Institute, Yunnan Normal University)

Abstract CuInSe_2 polycrystalline films on Mo substrates are prepared by simple electrodeposition method. The influence of electrolytes composition, current demsity, complexing agents and additives on the stoichiometry and quality of the films are discussed.

Key words Electrodeposition, CuInSe_2 , Films