

电化学沉积制备的 $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ 薄膜性能研究

杨 亮¹, 周丽梅¹, 敖建平², 孙国忠², 何 青²

(1. 大连交通大学材料学院, 辽宁 大连 116028;

2. 南开大学光电子薄膜与器件研究所, 天津 300071)

摘 要: 采用电沉积制备出成分富 Cu 的 $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ 薄膜, 将薄膜在 Se 气氛中退火后采用物理气相法(PVD)沉积少量的 In、Ga 调整薄膜成分。通过不同测试手段分析了薄膜的成分、表面状况、结晶质量以及制备的太阳电池性能参数。结果表明, 硒化后的 CIGS 薄膜成分贫 Cu, 表面光滑无裂纹, 晶粒尺寸增加, 结晶度提高, 形成单一的黄铜矿结构, 制备的电池效率达到 6.89%。

关键词: 电沉积; $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$; 物理气相法(PVD); 太阳电池

前言

研究开发低成本的太阳电池, 是目前能源领域的一个重大课题^[1]。 $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (简称 CIGS) 是一种直接带隙半导体材料, 吸收系数高, 稳定性好, 是制备低成本高效薄膜太阳电池最有前途的材料之一, 制备方法主要有共蒸发法^[2]、溅射硒化法^[3]、电沉积法^[4]和丝网印刷法^[5]等。其中蒸发法制备的 CIGS 太阳电池转换效率最高, 已达到 19.9%^[6]。

电沉积制备 CIGS 薄膜由于设备投资少、原材料利用率高、工艺简单、可实现大面积制备, 是进一步降低成本的有效途径。电沉积过程中, 沉积电位、电解液的成份以及电解液的 pH 值等诸多因素都影响着 CIGS 薄膜的制备, 添加氨基磺酸和邻苯二甲酸氢钾作为缓冲溶液可以控制溶液的 pH 值, 使得溶液更加稳定^[7]。电沉积的 CIGS 预置层结晶性很差、晶粒小或者是非晶的, 难以满足制备太阳电池的要求, 需要经过热处理来改善薄膜的结晶状况。热处理通常在密闭的容器中进行, 但也可以在蒸发室中退火, 在退火的同时蒸镀元素 In、Ga 以调节化合物的组分, Bhattacharya 等人采用这种方法将电沉积制备的 CIGS 太阳电池效率提高到 15.4%^[8]。

本文采用电化学法制备出富 Cu 的 CIGS 薄膜, 将薄膜在 Se 气氛下高温退火提高其结晶质量, 并

采用物理气相法 (PVD) 沉积少量的 In、Ga 得到贫 Cu 成分的薄膜, 最终制备出具有一定光电性能的太阳电池。通过对薄膜的成分、表面状况、结晶质量以及制备的电池性能参数的研究, 得到了一些有意义的实验结果。

1 实验方法

电沉积 CIGS 薄膜的实验是在酸性溶液中进行的。溶液由 CuCl_2 、 InCl_3 、 GaCl_3 和 H_2SeO_3 组成, 添加 LiCl 为惰性电解质, 氨基磺酸和邻苯二甲酸氢钾作为 pH 值缓冲剂, 溶液的 pH 值在 2.4~2.8 之间。电解池为常规的三电极结构, 辅助电极为 Pt 片, 参比电极是饱和甘汞电极(SCE), 工作电极是在普通的钠钙玻璃上用直流溅射法制备的 Mo 衬底, 大小为 $4\text{cm} \times 4\text{cm}$ 。沉积过程是先将 Mo/玻璃用清洗剂进行超声波清洗, 在用去离子水进行超声波清洗, 放入 400ml 的电解质溶液中, 在室温下恒电位 (相对 SCE 为 -0.6V) 沉积 CIGS 薄膜, 2h 后取出, 试样用去离子水冲洗干净, 吹干。

热处理是将电沉积的 CIGS 薄膜放入共蒸发设备中加热到 540°C , 在固态源加热到 220°C 蒸发产生的 Se 气氛中退火 20 min, 在这过程中采用物理气相法(PVD)沉积少量的 In、Ga 调整薄膜成分。电池的制备是采用化学水浴法(CBD)沉积一层 50nm 左右的 CdS, 磁控溅射法沉积 50nm 左右的 i-ZnO、

300~500nm 的 ZnO:Al, 最后真空蒸发 Ni:Al 栅电极作为前电极。

利用 CHI600C 电化学工作进行电化学沉积。采用 Panalytical 公司的 PW2403 型 X 荧光光谱仪(XRF)和 X'Pert Pro 型 X 射线衍射仪(XRD)分析薄膜的成分和结构。薄膜表面形貌采用 JSM-6700F 场发射扫描电镜分析。

描电镜分析。

2 实验结果与分析

2.1 XRF 分析

利用 XRF 测试了 CIGS 薄膜中 Cu、In、Ga 和 Se 原子组分, 表 1 给出了薄膜硒化前后由 XRF 分析所得到的 CIGS 薄膜的组分。

表 1 硒化前后 CIGS 薄膜的化学成分比较

Table 1 Comparison of compositions of CIGS films before and after selenization

Selenization	Composition(at.%)				Cu	Ga
	Cu	Ga	Se	In	/(In+Ga)	/(In+Ga)
before	28.02	3.20	49.52	19.26	1.24	0.14
after	21.58	4.85	52.34	21.23	0.84	0.19

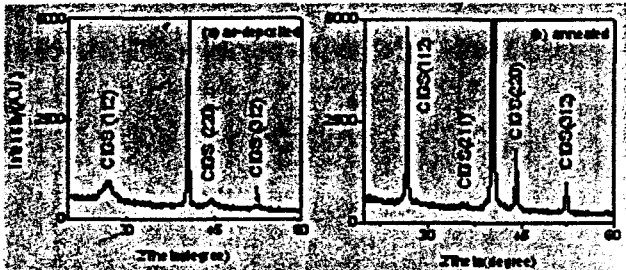


图 2 CIGS 薄膜硒化前后的 X 射线衍射图谱
Fig 2 XRD spectra of CIGS films
(a) as-deposited; (b) after selenization

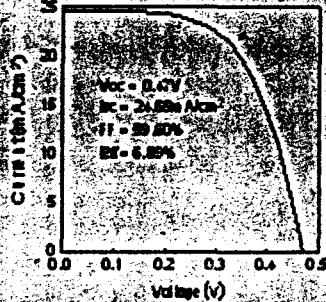


图 3 效率为 6.89% 的电池的 I-V 特性曲线
Fig 3 I-V curve for the cell that conversion efficiency up to 6.89%

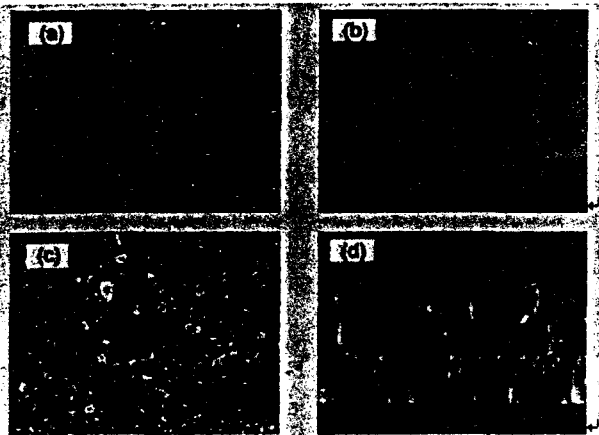


图 1 硒化前后 CIGS 薄膜的表面扫描电镜照片
Fig 1 SEM images of CIGS films before and after selenization
(a)、(b) as-deposited; (c)、(d) after selenization

Cu/(In+Ga) 比值为 1.24, 薄膜为富 Cu 相。为获得贫 Cu 成份的薄膜, 需在硒化后进行化学刻蚀去掉薄膜中多余的 Cu。化学刻蚀通常使用 KCN 等有毒溶液, 为了省去这道工序, 将薄膜在硒化过程中采用 PVD 的方法沉积少量的 In、Ga 来获得贫 Cu 成份的薄膜。实验过程中通过控制 In、Ga 的沉积时间, 薄膜中 Cu/(In+Ga) 的比值可以控制在 0.65~0.92 之间, Ga/(In+Ga) 的比值可以达到 0.3。

2.2 SEM 分析

质量较好的 CIGS 薄膜除了要有较好的成份之外, 还要有好的结构, 表面及断面的形貌是衡量薄膜结构好坏的一个重要因素。图 1 为 CIGS 薄膜硒化前后的 SEM 照片。

从表面看, 电沉积制备的 CIGS 预置层薄膜表面疏松, 颗粒细碎, 并且出现许多微小裂纹, 如图 1 (a)。薄膜在硒化过程中采用 PVD 的方法沉积少量

由表 1 可知, 电化学沉积的预置层薄膜中

的 In、Ga 后得到类似共蒸发法制备的薄膜表面形貌, 薄膜表面光滑, 无裂纹, 但不是很致密, 存在许多孔洞, 而且晶粒比较小, 大小为 $0.2\sim 0.5\mu\text{m}$, 与共蒸发法制备的薄膜相比结晶质量不是很好, 如图 1 (c)。从断面看, 硒化后薄膜更加致密, 结晶质量变好, CIGS 薄膜厚度为 $1.6\mu\text{m}$ 左右。

2.3 XRD 分析

图 2 (a) 和 (b) 为 CIGS 薄膜硒化前后的 X 射线衍射图谱。从图 2 (a) 可知, 电沉积预置层薄膜在 (112)、(220) 以及 (312) 面的衍射峰为 CIGS 相, 但是衍射峰强度很弱, 半高宽较大, 说明薄膜晶粒尺寸较小, 结晶性能很差, 薄膜中存在着很多杂相。硒化后薄膜在 (112)、(220) 和 (312) 面的衍射峰强度增强, 半高宽减小, (211) 面的取向也表现出来, 形成单一的黄铜矿结构, 薄膜晶粒尺寸增大, 结晶质量变好, 如图 2 (b)。

2.4 电池性能参数分析

实验中将硒化后的薄膜制备成太阳电池, 在室温 25°C , AM1.5 、 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 的标准太阳能模拟器下进行测试, 电池效率达到 6.89%, 电池的 I-V 特性曲线如图 3, 其中 $V_{\text{oc}} = 0.47\text{V}$, $I_{\text{sc}} =$

$24.65\text{mA}/\text{cm}^2$, $\text{FF} = 59.6\%$, $\text{Eff} = 6.89\%$ 。

3 结论

通过分析知道, 对电化学沉积制备的富 Cu 的 CIGS 薄膜硒化后沉积少量的 In、Ga 得到的薄膜成分贫 Cu、表面光滑无裂纹, 晶粒尺寸增加, 结晶度提高, 形成单一的黄铜矿结构, 制备的电池效率达到 6.89%, 这说明了电化学沉积制备 CIGS 薄膜电池的可行性。而如何在提高电池效率的同时省去 PVD 处理这道工序对于电化学沉积制备 CIGS 薄膜电池是很有意义的, 需要进一步研究。

参考文献

- [1] 徐知之, 夏文建, 黄文良, 等. CIS 薄膜太阳电池研究进展. 真空, 2006; 43(2): 13-17
- [2] 张晓科, 王可, 解晶莹. CIGS 太阳电池的低成本制备工. 电源技术, 2005; 1(12): 849-852
- [3] Ingrid Repins, Miguel A. Contreras et al, 19.9%-efficient $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{CuInGaSe}_2$ solar cell with 81.2% fill factor, Prog. Photovolt: Res. Appl, 2008, 16: 235-239

(上接第 42 页)

2.3 改性酚醛树脂对钙镁砖性能的影响

选取不同含量硅的改性酚醛树脂, 加入到相应的原料中制备成钙镁砖, 在 200°C 处理 12 h 后, 对其耐压强度和体积密度进行检测。

从图 4 可以看到, 随着改性酚醛树脂中硅的含量增加, 其耐压强度和体积密度先是增加然后减小。当加入 1.2 wt% 的硅时, 制备的镁碳砖的二项指标是最好, 其耐压强度达到了 49 MPa, 比用纯的酚醛树脂为结合剂的镁碳砖的耐压强度提高了约 15 MPa。这是由于改性的酚醛树脂含有网络结构的 SiO_2 粒子, 其热稳定性较好, 并且可能与酚醛树脂发生了物理或化学结合, SiO_2 均匀分散在酚醛树脂基体中, 在一定程度上缓和了体积收缩趋势, 因此, 此改性的酚醛树脂的耐压强度和体积密度相对大些。如果改性酚醛树脂的硅含量超过一定程度, 生成的 SiO_2 粒子的量过多, 出现团聚现象, 粒子难以在基体分散均匀, 导致耐压强度降低, 同时, 团聚的粒子吸收热量, 加速酚醛树脂小分子的分解, 体积密度减小。

3 结论

(1) 合成的改性的酚醛树脂含有 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键, 引入了杂原子 Si, 其热稳定性比纯的酚醛树脂好。

(2) 在 $400\sim 600^\circ\text{C}$ 酚醛树脂抗氧化的关键温度区域之间, 改性酚醛树脂失重率之差小, 其中, 含 1.2 wt% 硅的改性酚醛树脂的分解温度和氧化温度较好。

(3) 采用含 1.2 wt% 硅的改性酚醛树脂的制备钙镁砖制品, 其耐压强度相对较高, 其体积密度相对较大。

参考文献

- [1] 王保岑. 酚醛树脂及其应用[J]. 摩科摩具通讯, 2008; 210(4): 9-10.
- [2] 葛建华, 王迎军, 郑裕东, 等. 溶胶凝胶法在聚合物/无机纳米复合材料中的应用[J]. 材料科学与工程学报, 2004; 22(3): 442-445