

# 电沉积太阳电池用 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ 薄膜

刘琪<sup>1</sup> 冒国兵<sup>1</sup> 万兵<sup>2</sup> 敖建平<sup>3</sup>

(1 安徽工程科技学院机械工程系, 芜湖 241000)

(2 上海空间电源研究所, 上海 200233)

(3 南开大学光电子薄膜器件与技术研究所, 天津 300071)

**文 摘** 在 Mo 基底上, 采用恒电位法从含有  $\text{CuCl}_2$ 、 $\text{InCl}_3$ 、 $\text{GaCl}_3$ 、 $\text{H}_2\text{SeO}_3$ 、柠檬酸的水溶液中电沉积制备  $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$  薄膜, 用 HCl 调节 pH 值为 2.5, 并对沉积薄膜 400 左右 Ar 气氛中退火 20 min。对退火前后的膜进行 X 射线衍射, 扫描电镜和能谱分析仪分析, 结果表明, 电沉积制备的  $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$  薄膜为黄铜矿结构, 退火后, 共沉积薄膜的结晶度提高, 晶粒尺寸增加, Se 含量减少。

**关键词** 电沉积, 退火, CIGS 薄膜, 太阳电池

## Electrodeposition of $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ Thin Films for Solar Cells

Liu Qi<sup>1</sup> Mao Guobing<sup>1</sup> Wan Bing<sup>2</sup> Ao Jianping<sup>3</sup>

(1 Department of Mechanical Engineering, Anhui Uniniversity of Science and Technology, Wuhu 241000)

(2 Shanghai Institute of Space Power-Sources, Shanghai 200233)

(3 Institute of Photo-Electronic Thin Film Devices and Technique of Nankai University, Tianjin 300071)

**Abstract**  $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$  polycrystalline thin films are potentiostatically electrodeposited on Mo substrates from an aqueous solution containing  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{InCl}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  and citric acid of pH around 2.5 adjusted with HCl. The films are annealed at temperature about 400 in an Ar flowing stream. The as-grown and annealed films are characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and EDS studies. Annealing treatment improves the crystallinity of electrodeposited films and the effective grain size increases, resulting in the formation of  $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$  chalcopyrite structure.

**Key words** Electrochemical deposition, Annealing treatment, CIGS thin films, Solar cells

### 1 引言

$\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$  (CIGS) 是直接带隙材料, 光吸收系数极高 ( $5 \times 10^5 / \text{cm}$ )、稳定性好, 常用来制作价格低廉的光伏器件<sup>[1]</sup>。以其为吸收材料的化合物薄膜太阳电池, 目前光电转换效率已达到 19.2%<sup>[2]</sup>, 中试生产 30 cm × 30 cm 电池组件效率超过 13%<sup>[3]</sup>。CIGS 薄膜太阳电池高效、稳定、成本低廉, 具有很强的市场竞争力。其典型结构为: 金属栅/减反射膜/透明电极/窗口层/过渡层/光吸收层/背电极/玻璃, 其中光吸收层 CIGS 薄膜是电池的核心材料, 薄膜质量的高低将直接影响电池性能。

制备 CIGS 薄膜的方法有很多, 包括多源蒸发、

溅射、分子束外延、化学气相沉积和电化学沉积<sup>[4~9]</sup>。尽管许多真空沉积方法得到的薄膜质量高, 但其成本太高且过程不易控制。电沉积法由于成本低、低温沉积、可大面积连续生产、原材料消耗少、易于控制等优点, 成为研究的热点。目前电沉积所得的  $\text{CuInSe}_2$  薄膜制备的太阳电池转换效率可达 13.5%, 而 CIGS 薄膜制得的太阳电池转换效率已达到 15.4%<sup>[10]</sup>。可见电沉积方法具有很好的发展前景。

两种或两种以上元素的电沉积情况比较复杂, 因为各种元素电沉积的最佳条件不尽相同, 且元素离子间的电沉积相互影响。两种金属离子电化学共沉积除电沉积单金属一些基本条件外, 还应具备以下两个

收稿日期: 2005-10-24; 修回日期: 2006-01-04

基金项目: 江西省自然科学基金 (0120024) 和安徽省高等学校青年教师科研资助 (2006jq1151)

作者简介: 刘琪, 1980 年出生, 讲师, 主要从事电化学 CIGS 薄膜制备及化学水浴沉积 CIGS 太阳电池缓冲层的研究工作

基本条件。

(1)两种或两种以上金属至少有一种能从其盐的水溶液中沉积出来。本实验所采用的三种金属 Cu、In、Ga 均能从其盐的水溶液中沉积出来,这是作为金属电共沉积的必要条件<sup>[11]</sup>。

(2)要使两种或两种以上金属电共沉积,它们的析出电位必须十分接近。对 Cu、In、Ga、Se 四元共沉积条件的表达式为:

$$\begin{aligned} \eta_{析} &= \eta_i^0 + \frac{RT}{nF} \ln i + \eta_{电化学} + \eta_{浓差} + \eta_{欧姆} \\ &= \eta_i^0 + \frac{RT}{nF} \ln i + \end{aligned}$$

方程式右侧的前两项即 Nernst 方程,式中  $\eta_i^0$ 、 $R$ 、 $T$ 、 $n$ 、 $F$ 、 $i$  分别为物质标准电极电位、气体常数、绝对温度、得失电子数、法拉第常数、溶液活度。后三项分别为电化学极化、浓差极化、溶液的欧姆极化,统称为过电位。

本实验为四元素共沉积,它们的析出电位要十分接近或相等。而四种元素的平衡电位相差很大,为了促使共沉积发生,实验中需采用合适的络合剂,络合剂既能使金属的平衡电位变负,又能增大阴极极化,从而使各元素沉积电位接近,本实验采用柠檬酸作为电沉积的络合剂。

## 2 实验

### 2.1 设备及原料

沉积过程采用三电极体系,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,Pt 电极为辅助电极,Mo 片为工作电极。沉积过程应用 CHI600A 电化学工作站,如图 1 所示。

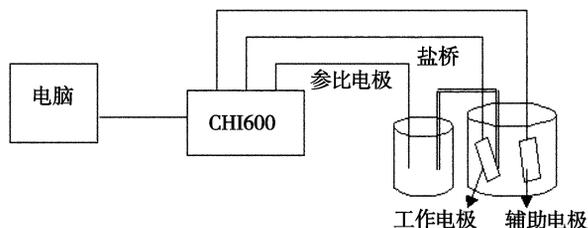


图 1 CIGS 薄膜电沉积装置的结构示意图

Fig 1 Schematic diagram of CIGS thin-film electro-deposition set-up

所用原料:氯化铜,氯化铟,氯化镓(均为 99.99%),亚硒酸,柠檬酸钠,氯化钾,丙酮,氟化氢(均为分析纯),浓盐酸(36%~38%)。

### 2.2 过程

采用蒸馏水,按照表 1 各物质的浓度配制 100 mL 的电解质溶液,并用浓盐酸调整溶液 pH 值为 2.5。

Mo 电极腊封后进行如下的前处理:

用砂纸打磨至光亮 用丙酮擦拭脱脂 自来水

水洗 在 10% (体积分数) HF 溶液中浸泡 3~5 s 自来水水洗 去离子水水洗。

表 1 CIGS 薄膜沉积溶液组成

Tab 1 Deposition condition for typical CIGS sample

10 <sup>-3</sup> mol/L					
CuCl <sub>2</sub>	InCl <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>	GaCl <sub>3</sub>	柠檬酸	KCl
3	30	5	39	100	100

电沉积时先用 -1.95V (vs SCE) 的电位冲击镀 20 s,然后在 -0.84V (vs SCE) 的电位下沉积 25 min,沉积时不需搅拌。对电沉积的 CIGS 薄膜在氩气氛围中 400 °C 下热处理 20 min,随炉冷却 2.5 h。

使用德国 BRUKER AXS 公司的 D8X 射线衍射仪(XRD),美国 FEI 仪器公司的 QVANTA 200 扫描电镜(SEM)及其附带的 6650 型能谱成分分析仪(EDS)测试沉积薄膜退火前后的表面形貌、晶相结构及成分。

## 3 结果和讨论

### 3.1 薄膜形貌及成分

图 2 是电沉积 CIGS 薄膜退火前后的表面形貌图,可以看出其薄膜为球状晶粒,晶粒大小不均匀,较为细致,尺寸约为 0.5 μm。热处理后晶粒变大,约为 1.0 μm,结晶度提高。



(a) 退火前

(b) Ar 中 400°C 退火 20 min

图 2 CIGS 薄膜的 SEM 图 5 000 ×

Fig 2 SEM micrograph for CIGS thin films

表 2 是 CIGS 薄膜退火前后的组成,可以看出,其薄膜热处理前后元素原子配比都接近于理想比,即 1:1:2。热处理不需要在 Se 或者在 H<sub>2</sub>Se 的氛围中进行,减少了有毒气体对人伤害和对环境的污染。热处理后薄膜中 Se 的含量有所下降,这表明热处理时,Se 从薄膜中蒸发到真空室中。

表 2 电沉积 CIGS 薄膜退火前后的组成

Tab 2 Composition of as-deposited and annealed CIGS film s

状态	Cu/%	In/%	Ga/%	Se/%	元素配比		
					(Cu)	(In)	(Ga:Se)
退火前	26.88	13.68	11.64	47.80	1.125	0.572	0.487:2
退火后	28.48	14.38	12.24	43.9	1.297	0.615	0.558:2

导电类型是半导体的一个基本参数,从表中可以看出电沉积 CIGS 薄膜是富 Cu 的,因此是 P 型的。

### 3.2 X 射线衍射分析

图 3 为 CIGS 薄膜退火前后的 X 射线衍射图,可

以看出退火前,薄膜只在  $2\theta = 52.38^\circ$  出现一个 CIGS 衍射峰值点,而 400 退火 20 min 后,在  $2\theta = 26.62^\circ$ ,  $44.14^\circ$ ,  $52.47^\circ$  处出现 3 个 CIGS 衍射峰,这与  $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$  的标准卡片 (JCPDS35 - 1102),  $2\theta = 26.919^\circ$ ,  $44.683^\circ$ ,  $52.99^\circ$  处主峰值点是一致的。根据 JCPDS35 - 1101, 图中清楚地显示出呈四角形结构的 CIGS 衍射峰 (112)、(204, 220)、(116, 2312)。与标准片 JCPDS35 - 1101 对比,发现薄膜中  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  晶体颗粒的取向与标准的完全吻合,为四方晶系结构  $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ , 且热处理后薄膜结晶度提高。

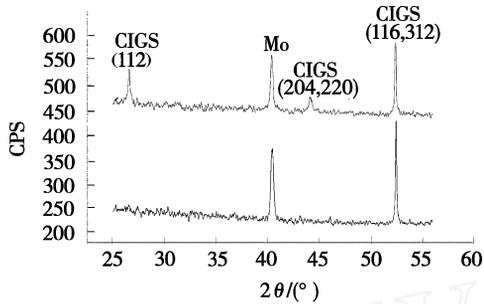


图 3 CIGS 薄膜退火前后的 X 射线衍射图

Fig 3 XRD spectra of CIGS films

(a)退火前; (b)Ar 气中 400 退火 20 min。

由于 Se 和 In 的蒸气压较高,较高的热处理温度及长时间的热处理过程容易引起 Se 和 In 的反蒸发,结果往往发生样品反型。实验中发现在进行 450 热处理时,冷却后在加热炉靠近试片的地方有红色沉积物,分析为 Se 的沉积物,解决 Se 损失的方法有: (1)在热处理过程中添加 Se; (2)在电沉积过程中沉积过量的 Se。但这两种方法都不好控制有毒物质 Se 的含量。在 150、250、350 热处理时炉壁没有出现 Se 的沉积物,但薄膜结构、化学配比却不好。所以得出最佳的热处理工艺条件为: 400 Ar 气氛中,退火 20 min。

为了进一步了解本实验溶液组成及工艺参数制备 CIGS 薄膜的重现性,在同一个实验条件下进行了 10 次实验,所制备的样品在表面形貌、组成以及 X 射线衍射谱的结果都很接近,表现了很好的重现性。

研究还发现,电沉积初期薄膜结晶生长分为三个阶段:初始外延期、过渡生长期和电沉积控制期。在初始外延期,沉积层的取向完全由基底的性质决定;在过渡生长期,基底的外延效应逐渐减少,直至消失;在最后的生长期中,沉积层的结晶取向只能由电沉积的条件决定。随着电沉积过程的继续进行,无论基底的结晶学性质还是形态如何,最后形成的是没有择优取向的晶粒构成的多晶沉积层。

### 3.3 需要进一步改善的技术

电沉积 CIGS 薄膜组成对电位过于敏感,微小的宇航材料工艺 2007 年 第 1 期

电位改变,薄膜组分就会发生很大变化,甚至得不到连续的薄膜,而工业化生产要求在较大范围内都能得到性能较好的薄膜,因而还需进一步改进上述电沉积体系。

作为制备太阳能电池的 CIGS 薄膜必须具有平滑的表面和大小均一的颗粒,需进一步改善电沉积的溶液组分、沉积速度特别是热处理条件。

## 4 结论

采用恒电位法在含有  $\text{CuCl}_2$ 、 $\text{InCl}_3$ 、 $\text{GaCl}_3$ 、 $\text{H}_2\text{SeO}_3$ 、柠檬酸的水溶液中电沉积得到 CIGS 薄膜。热处理后,晶粒尺寸增加,X 射线衍射测试表明薄膜为黄铜矿结构,化学配比接近 1 1 2,可以用于制作 CIGS 太阳能电池。电沉积技术作为探索研究大面积、低成本 CIGS 薄膜太阳能电池新的工艺技术是很有意义的。

## 参考文献

- 1 杨洪兴,郑广富,文卓豪等. 太阳能电池新材料新方法. 太阳能学报, 2002; 23 (3): 301 ~ 306
- 2 Ramanathan K, Contreras M A, Perkins C L et al Properties of 19.2% efficiency ZnO / CdS / CuInGaSe<sub>2</sub> thin film solar cells Prog Photovolt Res Appl, 2003; 11: 225
- 3 Powalla M, Dimmler B. Development of large area CIGS modules Solar Energy Materials & Solar Cells, 2003; 75: 27
- 4 孙云,王俊清,杜兆峰等. CIS 和 CIGS 薄膜太阳能电池的研究. 太阳能学报, 2001; 22 (2): 192 ~ 195
- 5 李长健,朱践知. 蒸发硒化法制备 CIS / CdS 太阳能电池的研究. 太阳能学报, 1996; 17 (4): 297 ~ 302
- 6 Zhang L, Jiang F D, Feng J Y. Formation of CuInSe and Cu (In, Ga) Se<sub>2</sub> films by electrodeposition and vacuum annealing treatment Solar Energy Materials & Solar Cells, 2003; 80: 483 ~ 490
- 7 Calixto M E, Sebastian P J, Bhattacharya R N et al Compositional and optoelectronic properties of CIS and CIGS thin films formed by electrodeposition Solar Energy Materials & Solar Cells, 1999; 59: 75 ~ 84
- 8 Kampmann A, Sittinger V, Rechid J et al Large area electrodeposition of Cu (In, Ga) Se<sub>2</sub>. Thin Solid films, 2000; 361 - 362: 309 ~ 313
- 9 Fernandez A M, Calixto M E, Sebastian P J et al Electrodeposited and selenized (CuInSe<sub>2</sub>) (CIS) thin films for photovoltaic applications Solar Energy Materials & Solar Cells, 1998; 52: 423 ~ 431
- 10 Bhattacharya R N, Fernandez A M. 15.4% CuInGaSe-Based photovoltaic cells from electrodeposited precursors Solar Energy Materials & Solar Cells, 2000; 63: 367 ~ 374
- 11 章葆澄. 电镀工艺学. 北京: 北京航空航天大学出版社, 1993: 7

(编辑 吴坚)