文章编号：1006－544X（2007）03－0370－04

柔性基底上电沉积法制备铜铟硒太阳电池薄膜

龙 飞[1,2]，李建军[1]，邹正光[1]

（1. 桂林工学院 有色金属及材料加工新技术教育部重点实验室，广西 桂林 541004；
2. 武汉理工大学 材料复合新技术国家重点实验室，武汉 430070）

摘 要：采用简单的二电极系统，以大面积的铂网为阳极，钼或不锈钢薄片为阴极，以氯化铜、三氯化铟、亚硒酸的水溶液为电沉积液，利用一步电沉积技术在不锈钢薄片柔性基底上电沉积制备铜铟硒（CIS）薄膜前驱体，该前驱体经热处理后得到具有黄铜矿型晶体结构CIS薄膜. 采用XRD、SEM和EDAX等对制备的CIS薄膜进行了表征，结果表明所制备CIS多晶薄膜物相纯净、晶型发育好，表面无裂纹，晶粒均匀.

关键词：$CuInSe_2$；电沉积；薄膜；太阳电池

中图分类号：O484.1；TM914.42 **文献标志码**：A

铜铟硒薄膜是最重要的多元化合物半导体光伏材料，光电转换效率高、性能稳定，不会发生光诱导衰变，是最具潜力的第二代太阳能电池材料[1]. 近年来CIS薄膜电池的光电转换效率从上世纪80年代最初的8%提高到15%左右，最高达19.2%[2]. 其制备方法主要有Cu－In合金膜硒化法、真空蒸发法和磁控溅射法等. 它们或是在真空、高温条件下制备，或使用有毒气体，或采用昂贵的仪器设备和原料，所制备的CIGS太阳能电池成本太高以至不能实现商业化生产. 电沉积法是一种低成本制造CIS先驱薄膜的最有潜力的方法，其技术特点是[3,4]：所需要的沉积温度低，可在常温下进行，因此薄膜中不存在残余热应力问题，有利于增强基片与薄膜之间的结合力，且可以在形状复杂和表面多孔的基底上制备均匀的薄膜材料；可进行大面积样品的镀覆；由于不需要真空，设备投资少，原材料利用率高，工艺简单，因而更易于实现CIS型太阳能电池的大规模工业化生产. 传统CIS的制备是将CIS沉积到以玻璃为基板的薄Mo层上，由于柔性基板的热变形较大，以柔性基板（金属薄片）开发制备CIS一直是一个难题. 但是，用柔性基板制备CIS具有重量轻、易于展开等特点，有利于太阳能电池在军事、航天工业上的应用[5]. 另外在运输、安装，以及降低制备成本等方面也有玻璃基板无可比拟的优势，其对CIS薄膜制备工艺水平要求也较刚性基底更高一些. 本文采用一步电沉积技术在不锈钢薄片柔性基底上成功制备出了表面无裂纹、晶型发育好、粒径分布较为均匀的CIS薄膜.

1 实验方法与过程

CIS薄膜的电沉积制备过程分为电沉积过程和热处理过程两个阶段. 电沉积过程制备CIS前驱体薄膜，热处理使前驱体薄膜晶化，从而获得结晶良好的物相.

1.1 电沉积过程

实验采用简单的二电极系统，以铂网为阳极，Mo或不锈钢薄片为阴极，以氯化铜、三氯化铟、亚硒酸的水溶液为电沉积液，电镀添加剂为柠檬酸钠，在不搅拌的情况下恒电势沉积. 电沉积液的组

收稿日期：2006－04－24

基金项目：广西自然科学基金资助项目（桂科自0542013）

作者简介：龙 飞（1979－），男，博士研究生，研究方向：新能源材料.

通讯作者：邹正光，博士，教授，E-mail：zouzg@glite.edu.cn.

分为 0.012 mol/L $CuCl_2$，0.025 mol/L $InCl_3$，0.025 mol/L H_2SeO_3，0.1 ~ 0.5 mol/L 柠檬酸钠，pH1.5. 沉积电压 1.0 V，在室温下沉积 30 min.

1.2　热处理工艺

电沉积获得的 CIS 前驱体薄膜放入管式炉中，在 Ar 气保护气氛下，以 10 ℃/min 的升温速度升温至 450 ℃并保温 30 min，保温结束后停止加热，随炉自然慢冷；冷却到低于 50 ℃时，关闭 Ar 气，开炉取样.

1.3　测试

用日本 Rigaku 理学公司 D/Max－IIIA 型 X 射线衍射仪分析热处理前后的前驱体薄膜和 CIS 薄膜，用日本 JEOL 电子公司 JSM－5610LV 型扫描电子显微镜观察 CIS 薄膜表面形貌，用日本 JEOL 电子公司 JCXA－733 型电子探针 X 射线显微分析仪分析薄膜化学组成（EDAX）.

2　结果与讨论

2.1　电化学过程

电沉积制备过程就是使电沉积液中的 Cu^{2+}、In^{3+} 和 Se^{4+} 3 种离子通过电沉积作用，被还原后沉积在阴极基底上形成 CIS 薄膜前驱体，其反应过程：

$$Cu^{2+} + In^{3+} + 2H_2SeO_3 + 8H^+ \xrightarrow{ED} Cu - In - 2Se + 6H_2O.$$

这个电化学反应必须在特定的 pH 值时才能发生[6]，pH 值的大小参考相关文献设定为 1.5[7-9]. 根据电镀合金原理，要使得 Cu^{2+}、In^{3+}、Se^{4+} 3 种离子共沉积，这 3 种离子的沉积电位必须接近或相等. 表 1[10] 列出了电沉积液中 Cu^{2+}、In^{3+}、Se^{4+} 的标准沉积电位，从中可以看到 Cu^{2+}、In^{3+}、Se^{4+} 的沉积电位相差比较大，且 Cu^{2+}、Se^{4+} 的沉积电位较正，而 In^{3+} 的沉积电位较负，In^{3+} 与 Se^{4+} 相差 1.078 V. 要使得 Cu^{2+}、In^{3+}、Se^{4+} 共沉积，就要使离子的沉积电位尽可能接近，根据电镀合金原理[11]，笔者采用两种措施：（1）改变电镀液中离子的浓度配比，使沉积电位较正的 Cu^{2+} 和 Se^{4+} 的浓度小于沉积电位较负的 In^{3+} 的浓度；（2）在电镀液中添加络合剂，与沉积电位较正的离子形成络合离子从而使其沉积电位负移. 其中第 2 条措施是关键，如果不添加络合剂，由于 Cu^{2+}、Se^{4+} 的沉积电位远比 In^{3+} 的沉积电位要正，即使改变电沉积液的离子浓度配比，Cu^{2+}、Se^{4} 的活度依然大于 In^{3+} 的活度，那么在电沉积过程中 Cu^{2+}、Se^{4+} 要优先沉积出来，而 In^{3+} 则沉积出来的量很少，热处理后得到的薄膜是 Cu 和 Se 的化合物为主的晶相，物相的组成决定于 Cu 和 Se 组分的多少，图 1 得到的即是 $CuSe_2$. 在电化学沉积过程中最有效的络合剂是氰化物[7]，但由于氰化物是剧毒试剂，近年已较少应用，本实验采用了无毒、环保的柠檬酸钠为络合剂. 对不同柠檬酸钠浓度引起薄膜成分和结构的变化进行了分析. 图2是在不同柠檬酸钠浓度下制备的薄膜的XRD

表 1　Cu^{2+}，Se^{4+} 和 In^{3+} 的标准沉积电位

Table 1　Deposition potentials of Cu^{2+}, Se^{4+} and In^{3+}

电极反应	沉积电位/V
$In^{3+} + 3e = In$	－0.338
$Cu^{2+} + 2e = Cu$	0.34
$H_2SeO_3 + 4H^+ + 2e = Se + 3H_2O$	0.74

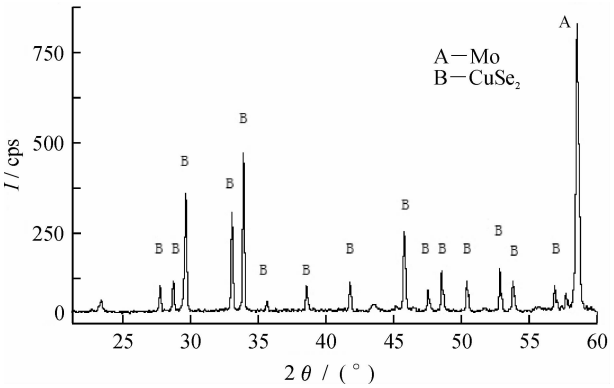


图 1　$CuSe_2$ 薄膜的 XRD 图

Fig. 1　XRD of $CuSe_2$

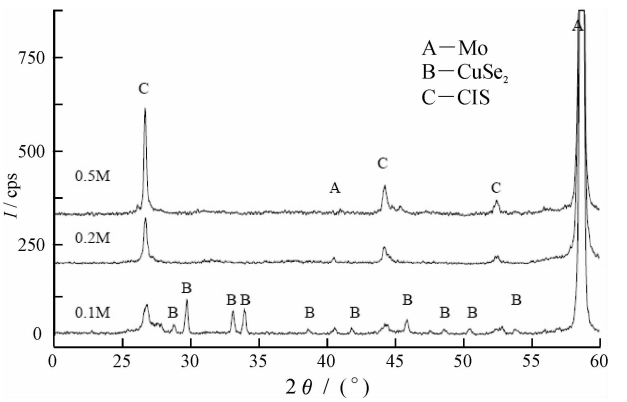


图 2　不同柠檬酸钠浓度下所制薄膜的 XRD 图

Fig. 2　XRD of the film electrodeposited at different citrate sodium concentration

图谱. 结果表明柠檬酸钠浓度为 0.1 mol/L 时，薄膜中存在 $CuSe_2$ 杂相，CIS 的晶型发育也不好，说明在沉积液中加入络合剂柠檬酸钠后，Cu^{2+} 和 Se^{4+} 的沉积电位与 In^{3+} 的沉积电位互相接近了，Cu^{2+}、Se^{4+} 和 In^{3+} 同时沉积出来，在薄膜中形成了 CIS，但 Cu^{2+} 和 Se^{4+} 的沉积电位负移的程度不够，Cu^{2+} 和 Se^{4+} 优先沉积出来，导致 Cu 和 Se 在基底上析出的比例仍大于 In，过量的 Cu 和 Se 热处理后形成 $CuSe_2$ 存在于薄膜中. 随着柠檬酸钠浓度的提高，CIS 的衍射峰逐渐增强，半峰宽变窄，$CuSe_2$ 杂相消失. 说明柠檬酸钠浓度提高后，Cu^{2+} 和 Se^{4+} 的沉积电位与 In^{3+} 的沉积电位更为接近，Cu 和 Se 在基底上析出的比例减少，没有产生过量的 Cu 和 Se，$CuSe_2$ 杂相消失. 从衍射峰的强度和半峰宽来看，柠檬酸钠浓度的增加有利于 CIS 晶体的生长.

2.2 物相分析

图 3 曲线 a 和图 4 曲线 a 分别是在 Mo 片和不锈钢薄片上电沉积得到的前驱体薄膜的 XRD 图，图 3 曲线 b 和图 4 曲线 b 为前驱体薄膜经 450 ℃热处理 30 min 后的 XRD 图. 可以看出前驱体薄膜是非晶质薄膜，其 XRD 图上只有 Mo 片或不锈钢基底的特征衍射峰. 而前驱体薄膜经 450 ℃热处理 30 min 后形成具有黄铜矿型晶体结构的 CIS 薄膜(PDF401487)，证明对前驱体薄膜的热处理过程是 CIS 的结晶过程，其 XRD 图上只包含了基底和 CIS 薄膜的衍射峰，CIS 薄膜的三强峰为 26.54°的 112 晶面、44.11°的 204 晶面以及 52.33°的 312 晶面等，其中在不锈钢薄片上制备的 CIS 薄膜晶型发育较 Mo 片基底为好. CIS 是有序缺陷化合物(ordered defect compounds，ODC)，其中各元素可在较大的范围内变化，元素的化学计量比在很大程度上决定了薄膜的光电性能，因此有效的控制合成手段获得接近化学计量的薄膜十分重要，在不锈钢薄片上制备的 CIS 薄膜各元素比例经 EDAX 分析(图 5)，Cu、In、Se 的原子比为 1.19∶1.00∶2.00，较接近 $CuInSe_2$ 的化学计量比 1∶1∶2.

2.3 形貌分析

CIS 薄膜的物相和形貌对电池的性能有重要的影响. 图 6 是在不锈钢薄片上制备的 CIS 薄膜的 SEM 照片，CIS 薄膜呈多晶型态，薄膜的表面比较平整、无裂纹，晶型发育好，粒径分布较为均匀.

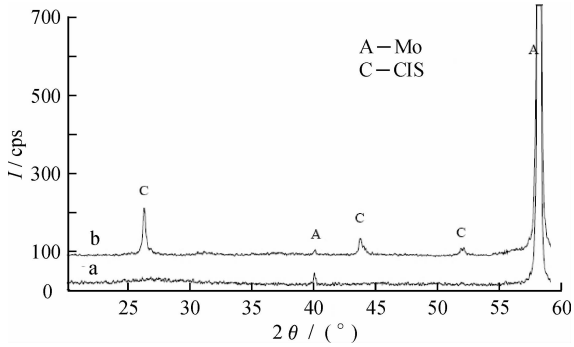


图 3 在 Mo 基底上所制 CIS 薄膜前驱体及其热处理后的 XRD 图

Fig. 3 XRD of the precursor and annealed electrodeposited CIS film fabricated on Mo foil

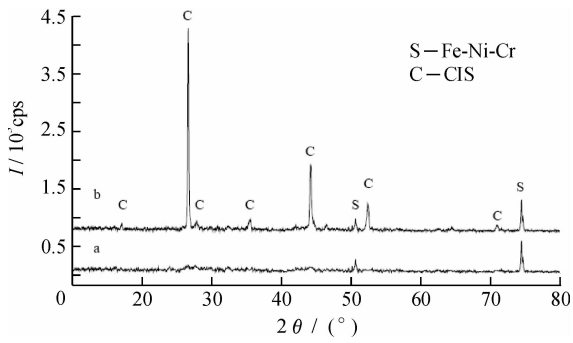


图 4 在不锈钢基底上所制 CIS 薄膜前驱体及其热处理后的 XRD 图

Fig. 4 XRD of the precursor and annealed electrodeposited CIS film fabricated on stainless steel foil

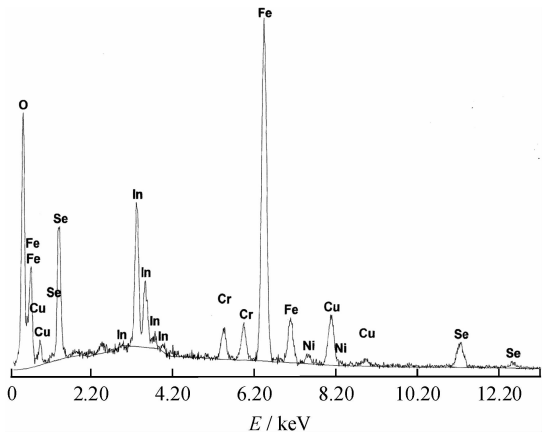


图 5 热处理后薄膜的 EDAX

Fig. 5 EDAX of annealed electrodeposited CIS film

3 结 论

采用一步电沉积法，以柠檬酸钠为络合剂，在不锈钢薄片柔性基底上成功制备出了没有杂相、较接近 $CuInSe_2$ 的化学计量比的 CIS 薄膜，薄膜呈多晶状，表面平整、无裂纹，晶型发育好，粒径分布较为均匀.

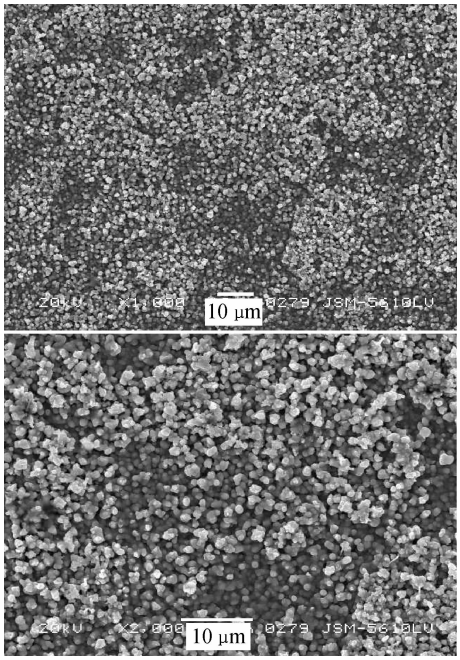


图 6　热处理后薄膜的 SEM 照片

Fig. 6　SEM of annealed electrodeposited CIS film

参考文献：

[1] Hermann A M, Westfall R , Wind R. Low-cost deposition of $CuInSe_2$ (CIS) films for CdS/CIS solar cells [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 1998, 52: 355 – 360.

[2] Kaelin M, Rudmann D, Kurdesau F, et al. Low-cost CIGS solar cells by paste coating and selenization [J]. Thin Solid Films, 2005, 480 – 481; 486 – 490.

[3] Zheng Guang-fu, Yang Hong-xing, Man Cheuk-ho, et al. A novel semiconductor CIGS photovoltaic material and thin-film ED technology [J]. 半导体学报, 2001, 22 (11): 1357 – 1363.

[4] 陈光华, 邓金祥. 新型电子薄膜材料 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 449 – 449.

[5] Kapur V K, Bansal A, Le P, et al. Non-vacuum processing of $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ solar cells on rigid and flexible substrates using nanoparticle precursor inks[J]. Thin Solid Films, 2003(431/432): 53 – 57.

[6] Ferna′ndez A M, Bhattachary R N. Electrodeposition of $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ precursor films: optimization of film composition and morphology[J]. Thin Solid Films, 2005, 474: 10 – 13.

[7] Ganchev M G, Kochev K D. Investigation of the electrodeposition process in the Cu – In – Se system [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 1993, 31: 163 – 170.

[8] Friedfeld R, Raffaelle R P , Mantovani J G. Electrodeposition of $CuIn_xGa_{1-x}Se_2$ thin films [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 1999, 58: 375 – 385.

[9] Calixto M E, Bhattacharya R N, Sebastian P J. Cu(In, Ga)Se_2 based photovoltaic structure by electro-deposition and processing [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 1998, 55: 23 – 29.

[10] 迪安 J A. 兰氏化学手册[M]. 北京: 科学出版社, 1991.

[11] 屠振密. 电镀合金原理与工艺 [M]. 北京: 国防工业出版社, 1993: 48 – 62.

CIS Films Produced on Flexible Substrates Using Electrodeposition Technique

LONG Fei[1,2], LI Jian-jun[1], ZOU Zheng-guang[1]

(1. *Key Laboratory of New Processing Technology for Nonferrous Metals and Materials of Ministry of Education, Guilin University of Technology, Guilin* 541004, *China*; 2. *State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Progressing, Wuhan University of Technology, Wuhan* 430070, *China*)

Abstract: CIS is one of the most promising absorber materials for second-generation solar cells. To reduce cost, a CIGS layer is produced on a large scale and high-quality and electrodeposition techniques are potential. In this paper, two-electrode potentiostatic device is made of Pt gause as an anode electrode and stainless foil as a working cathode electrode. The ED solution for preparing CIS precursor this film is aquo-solution of $CuCl_2$, $InCl_3$, H_2SeO_3, CIS precurs or films are produced on flexible substrates using one-step electrodeposition (ED) technique and the chalcopyrite structure CIS film is formed by anneal. The films are characterized by X-ray diffraction, EDAX and SEM, showing that the annealed layers have a good crystallinity and crytal distributing uniformitily , without crack on surface.

Key words: $CuInSe_2$; electrodeposition; films; solar cells