

电解液 pH 值对电化学法制备的 CIGS 薄膜光电性能的影响

孙保平, 庞 山, 胡彬彬, 杨光红, 万绍明, 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: 以 F 掺杂透明导电玻璃(FTO)为基底, 利用一步电化学沉积法制备了 $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ (CIGS)薄膜, 系统地研究了电解液 pH 值对 CIGS 薄膜的化学组分、结构及其光电性能的影响。结果显示通过改变电解液 pH 值可以有效调控薄膜中 In 和 Ga 的化学计量比。X 射线衍射(XRD)分析和扫描电子显微镜(SEM)结果表明, pH 值为 2.0 时制备的 CIGS 薄膜结晶性较好, 颗粒尺寸分布均匀。并且利用表面光伏技术研究了不同化学计量比对 CIGS 薄膜中光电荷动力学过程的影响, 结果表明 $n(\text{Ga})/n(\text{In}+\text{Ga})$ 约为 0.3 时, CIGS 薄膜的光电性能最好。

关 键 词: $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ 薄膜; 一步电沉积法; pH 值; 表面光伏

中图分类号: O646 文献标识码: A

Influence of pH Value in Electrolyte on Photovoltaic Performance of CIGS Thin-films Prepared by Electrochemical Method

SUN Bao-Ping, PANG Shan, HU Bin-Bin, YANG Guang-Hong, WAN Shao-Ming, DU Zu-Liang

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

Abstract: $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ (CIGS) films were prepared by one-step electrodeposition method on FTO glass substrates, and the influence of electrolytic pH on the chemical composition, structure and photovoltaic performance of CIGS thin-films were studied in detail. The results showed that the stoichiometry of In and Ga in the film could be effectively regulated by changing the pH value of the electrolyte. The X-ray diffraction (XRD) analysis and scanning electron microscopy (SEM) results showed that the CIGS thin-films had good crystallinity and uniform particle size distribution when the pH value was 2.0. The effect of different stoichiometries of the CIGS thin-films on the kinetics of photo-charges was also studied. The CIGS thin film with a stoichiometric ratio of 0.3 for $\text{Ga}/(\text{In} + \text{Ga})$ presented the strongest surface photovoltaic effect.

Key words: CIGS thin film; one-step electrodeposition method; pH; surface photovoltage

在众多的光伏材料中, 新一代的多晶 $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ (CIGS) 太阳能电池显示出了很多优势, 如吸收系数高、带隙可调、转换效率高(可达 20%)^[1], 稳定性好, 弱衰减, 寿命长等优点, 受到广泛的关注^[2-3], CIGS 薄膜电池极有可能成为下一代商品太阳能薄膜电池之一。

目前效率最高的 CIGS 薄膜太阳能电池是采用共蒸法制备的^[4-6], 但成本高, 制备工艺复杂。为了解决这些问题, 人们发展了喷涂热解法^[7], 丝网印刷法^[8], 电化学法等低成本制备技术。其中电化学法具有设备简单、成本低、薄膜和基底结合紧密、可以大面积生产等优点, 显示了良好的大规模应用前

收稿日期: 2012-03-07; 收到修改稿日期: 2012-05-05

基金项目: 国家自然科学基金(10874040, 11274093, 21203055); 教育部科技创新工程重大项目培育基金(708062); 长江学者和创新团队发展计划(PCSIRT1126)

National Natural Science Foundation of China (10874040, 11274093, 21203055); Cultivation Fund of Key Scientific and Technical Innovation Project, Ministry of Education of China (708062); Changjiang Scholars and Innovative Research Team in University (PCSIRT1126)

作者简介: 孙保平(1984-), 男, 硕士研究生. E-mail: sbp2008@139.com

通讯作者: 杜祖亮, 教授. E-mail: zld@henu.edu.cn, zldu66@163.com

景. 但由于四种元素(Cu、In、Ga、Se)的还原电位相差很大(相对于标准氢电极还原电位分别为 0.34 V, -0.34 V, -0.56 V, 0.74 V)^[9], 在恒电位条件下, 四种元素的沉积速率各不相同, 导致薄膜的化学计量比很难控制。为此, 人们研究了电解质种类和浓度、还原电位、络合剂等条件对电化学制备 CIGS 薄膜的结构和性能的影响。例如 Calixto 等^[10]在水溶液中通过改变溶液组份、沉积电位等条件用一步电沉积法获得了形貌较理想的 CIGS 薄膜。而 Ganchev 等^[11]先用电化学法制备 Cu-In-Ga 前驱体, 再通过硒化退火来制备 CIGS 薄膜。夏冬林等^[9]通过添加络合剂柠檬酸钠, 制备的 CIGS 薄膜晶粒大小均匀致密。敖建平等^[12]用循环伏安法发现在沉积过程中, Se^{4+} 离子先还原生成单质 Se, 再诱导 Cu^{2+} 、 Ga^{3+} 和 In^{3+} 发生共积。

龙飞等^[13]研究发现, 调节电解液的 pH 值可以改变溶液中自由离子数, 从而改变溶液的电导率。因此在电沉积过程中, 各离子对电场的响应速度会发生改变, 从而对沉积的薄膜形貌、结构和光电性能都有较大的影响。通常 pH 值过高, 只有氧能沉积出来; pH 值过低, 沉积物中有氢氧化物或者含有金属氧化物的水合物出现。因此只有在一定的 pH 值范围内, 才能形成预定结构的膜材料。

文献报道, 共蒸法制备的 CIGS 薄膜是由大块晶体组成的^[4], 其最佳化学计量比为 1:0.7:0.3:2^[6], 此时能量转换效率最高。而电化学法制备的 CIGS 薄膜由颗粒组成^[14], 由于形貌、结构、表面界面能带结构的差异, 最佳化学计量比还有待研究。前期工作中, 本课题值利用表面光伏技术研究了 CIGS 薄膜中 Cu 和 In 的比例对光生电子空穴对分离、复合的影响^[15]。本工作成功利用 pH 值调控 CIGS 薄膜化学计量比, 并通过表面光伏技术研究了 CIGS 薄膜中光生电荷传输动力学, 结果表明当 $n(\text{Ga})/n(\text{In}+\text{Ga})$ 约为 0.3 时更有利于光电荷的传输。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

(1)试剂: 无水氯化铜, 氯化铟, 氯化镓(均为 99.99%, AR 天津市金铂兰精细化工有限公司); 氯化锂 99.5%, AR 天津市福晨化学试剂厂); 亚硒酸(97%, AR 天津市光复精细化工研究所); 氨基磺酸(99.5%, AR 北京西中化工厂); 邻苯二甲酸氢钾(99.8%, AR 上海试剂三厂); 硒粉(99.95%, AR 天津市光复精细化工研究所); 柠檬酸钠(99.0%, AR 天津

市科密欧化学试剂有限公司); 实验用水为自制三次蒸馏水。

(2)仪器: PS-112 型恒电位、恒电流仪(北京中腐防蚀工程技术有限公司); 水平硅碳棒恒温管式炉(上海意丰仪器制备厂); χ 'Pert Pro MPD 型衍射仪(荷兰 Philips 公司); 扫描电子显微镜(SEM)为 JSM5600 LV 型(日本电子株式会社); 能量色散谱仪(EDS)型号为 ISIS300 (英国 OXFORD 公司); 表面光电压谱仪(SPS)为 SR830 型光电压谱仪(美国 Stanford 公司); YAG Laser System 型固体激光器(美国 New wave 公司); 太阳光模拟器为 KP6500 型(美国 NEWPORT 公司)。

1.2 CIGS 薄膜的制备

采用恒压的电化学方法制备 CIGS 薄膜, 电解池采用三电极结构, 铂金网作为辅助电极, 饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极, 2 cm^2 的 FTO 玻璃作工作电极。电解液组成为: 2 mmol/L CuCl_2 , 10 mmol/L InCl_3 , 15 mmol/L GaCl_3 , 5 mmol/L H_2SeO_3 。为了增加电解液的导电性, 添加 0.5 mol/L LiCl ^[3], 通过添加 0.5 mol/L 的柠檬酸钠来降低铜离子的还原电位^[9]。用适量的氨基磺酸和邻苯二甲酸氢钾作为缓冲剂, 调节 pH 值范围为 1.8~2.4, 同时抑制调节 H_2 产生^[16]。把三电极放入 60 mL 的电解液中, 在常温下不搅拌的状态下沉积, 沉积电位 -0.75 V(vs.SCE), 沉积时间为 40 min。沉积结束后用去离子水冲洗, 再用氮气吹干, 最后放入水平硅碳棒恒温管式炉中, 在氩气保护下, 加热到 500℃保持 40 min 进行硒化退火再结晶。

2 实验结果与讨论

2.1 表面形貌

图 1 是在不同 pH 值条件下, 用一步电沉积法制备的 CIGS 薄膜的 SEM 照片。从图上可以看出薄膜由尺寸为 0.5~1 μm 的颗粒组成, 并呈多孔状结构, 这主要是由于在电沉积过程中析氢现象造成的^[17-19]。析氢会导致薄膜出现空洞、裂纹、甚至薄膜脱落。研究发现加入适量的络合剂和缓冲剂可以有效的解决析氢问题, 本研究采用邻苯二甲酸氢钾和氨基磺酸作为缓冲剂避免 H_2 的产生。可以看出图 1(c)中的 CIGS 薄膜的颗粒尺寸分布均匀, 薄膜较致密, 没有明显的空隙和裂痕。文献报道 CIGS 薄膜平整致密, 可以减少太阳能电池中不同功能层之间的暗电流, 提高器件的能量转换效率^[20-22]。从图 1 中观察不同 pH 条件下制备的 CIGS 薄膜形貌发现, 当 pH 值为 2.0 时, 最有利于薄膜的生长。

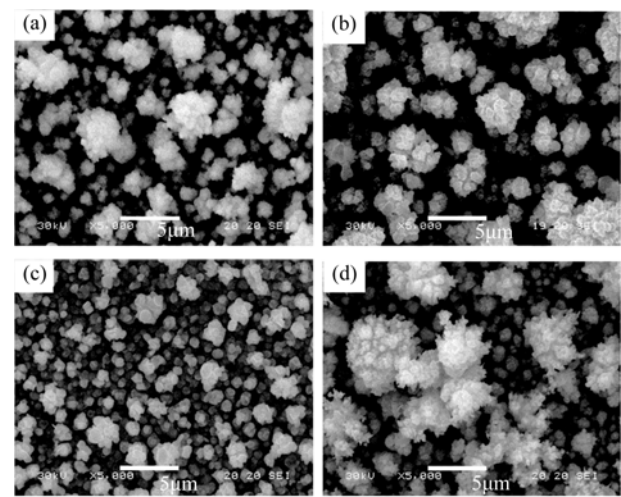


图 1 在 (a) pH=2.4、(b) pH=2.2、(c) pH=2.0 和(d) pH=1.8 时制备的 CIGS 薄膜 SEM 照片
Fig. 1 SEM images of CIGS thin films prepared at (a) pH=2.4, (b) pH=2.2, (c) pH=2.0 and (d) pH=1.8

2.2 EDS 能谱分析

由于不同 pH 值条件下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^[23], 所以通过调节 pH 值可以沉积不同化学计量比的薄膜。表 1 给出了不同 pH 值溶液制备的 CIGS 薄膜的 EDS 分析结果, 由表 1 可以看出 Ga 元素在四种元素中含量最少。根据能斯特方程式^[9], 由于 Ga 的还原电位最负, 导致 Ga 在电沉积过程中沉积速率最慢。为了使 Cu、In、Ga、Se 四种元素共沉积, 可以适当地调整溶液的 pH 值, 以使它们的沉积电位接近达到共沉积结晶的目的。实验结果发现 pH 值对电沉积制备的 CIGS 薄膜的化学计量比影响较大, 尤其对 Ga 的含量, 随着 pH 值的降低, Ga 元素含量明显减少, 这是由于 Ga 原子在过酸溶液中吸附性随着溶液酸度的增加而减小。

2.3 XRD 对 CIGS 薄膜的分析

图 2 是不同 pH 值条件下制备的 CIGS 薄膜的 XRD 图谱。可以看出随 pH 值的降低, 结晶性明显提高。当 pH 值为 2.0 时制备的 CIGS 薄膜与 JCPDS 标准卡片[35-1102]基本匹配, 属于黄铜矿结构, 在

(112)(220)(312)晶面优先生长。当 pH 值为 1.8 时, EDS 结果(表 1)显示 Ga 的含量大幅度降低, XRD 结果(图 2)也显示出现了 Cu-Se 杂相。这可能是由于 pH 值过低, 电解液导电性增大, 导致 Cu 和 In 的沉积速率加快, 从而抑制了 Ga 元素的沉积。另外由于沉积速率太快, 局部缺陷变大(如图 1(d)所示), 严重影响薄膜形貌, 并且出现了 Cu-Se 杂相。从图 2 可以看出, pH 值为 2.0 时制备的 CIGS 薄膜结晶性最好。

2.4 表面光伏技术对 CIGS 薄膜的光电性质分析

图 3 给出的是不同 pH 值制备的 CIGS 薄膜表面光电压曲线, 可以看出从 300~800 nm 的波长范围内均有光伏响应, 这是由于 CIGS 的带隙宽度范围为 1.04~1.67 eV 范围, 在整个波段都有光吸收。当 pH 值为 2.0 时光电压强度最大, 这可能是由于这时的 CIGS 薄膜均匀致密, 颗粒间界面势垒较少, 有利于光生电子-空穴对的分离与传输。图 4 是 pH 值为 2.0 时制备的 CIGS 薄膜在场调制下的表面光电压曲线。从正负偏压的变化趋势上(随正偏压增加而增大; 负偏压减小而减少)可以看出, CIGS 薄膜的表面能带向下弯曲, 表现出典型的 P 型半导体特性。

图 5 为 CIGS 薄膜的瞬态光电压曲线, 激发波长为 532 nm。从图中看出, 四个样品的瞬态光电压曲线均出现两个瞬态响应峰: 在 5~10 ns 范围附近出现的是一个负的瞬态响应, 而在 50~100 ns 则是一个正的瞬态响应。CIGS 薄膜在光激发下, 光生空穴首先在自建场的作用下向体相传输(CIGS 是 P 型半导体, 表面能带向下弯曲), 而光生电子留在表面, 所以首先在 5~10 ns 范围出现一个负的瞬态响应。在 CIGS/FTO 界面中, FTO 的导电面是 SnO₂ 重掺杂 F 的 N 型半导体, 与 P 型半导体 CIGS 薄膜接触有可能形成 P-N 结, 这个界面自建场的方向是由 FTO 指向 CIGS, 恰好与 CIGS 薄膜表面自建场截然相反, 因此在激光激发在 CIGS/FTO 界面时, 会在 50~100 ns 范围附近出现一个正的瞬态响应。CIGS/FTO 界面势垒的存在会严重阻碍光生空穴的收集效率, 文献常常报道利用在 FTO 表面沉积 Mo 金属来提高收集效率^[3]。这里重点讨论的是 CIGS 薄膜中的光电

表 1 不同 pH 值溶液制备的 CIGS 薄膜的 EDS 分析结果(at%)

Table 1 Analysis of different pH values solutions for prepared the CIGS thin film by EDS analysis (at%)							
Sample	pH	Cu	In	Ga	Se	$n(\text{Cu})/n(\text{In}+\text{Ga})$	$n(\text{Ca})/n(\text{In}+\text{Ga})$
A	2.4	22.1	28.0	17.0	30.8	49.1	37.8
B	2.2	11.0	39.9	9.0	40.3	22.5	18.4
C	2.0	20.8	20.7	8.8	49.6	70.5	29.8
D	1.8	19.9	45.6	0	34.6	43.6	0

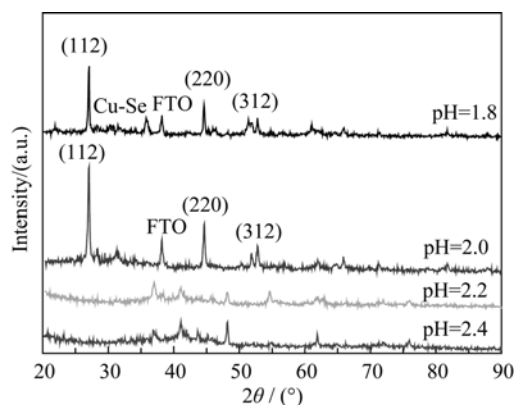


图 2 500°C退火 40 min 后不同 pH 值电沉积 CIGS 薄膜的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of the CIGS thin films electrodeposited at different pH values after annealing 40 min at 500°C

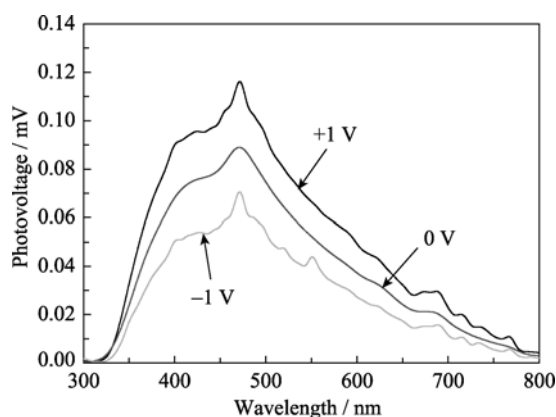


图 4 pH 值为 2.0 条件下电沉积制备的 CIGS 薄膜在不同偏压下的表面光电压谱图

Fig. 4 Surface photovoltage spectra of CIGS film of pH value of 2.0 by electrodeposition under different biases voltage

荷动力学过程, 从图 5 中可以看出当 pH 值为 2.0 时, CIGS 薄膜的瞬态光伏响应强度最大, 这说明这时制备的 CIGS 薄膜, $n(\text{Ga})/n(\text{In}+\text{Ga})$ 约为 0.3, 更有利于光生电子-空穴对的分离与传输。

把上述的 4 种 CIGS 薄膜按照文献的方法组装成电池器件(利用化学浴制备 CdS 过渡层, 磁控溅射制备 ZnO 窗口层)^[5]。通过太阳光模拟器测量得到的开路光电压, 如表 2 所示。其中 pH 值为 2.0 时组装的 CIGS 薄膜电池器件开路光电压最高, 从而进一步说明此条件下制备的 CIGS 薄膜更有利于光电荷的分离与传输。

表 2 CIGS 薄膜太阳能电池的开路光电压数据

Table 2 The open-circuit photovoltage data of CIGS thin film solar cells

Electrolytic pH	2.4	2.2	2.0	1.8
V_{oc}/mV	7.6	55.5	66.0	47.5

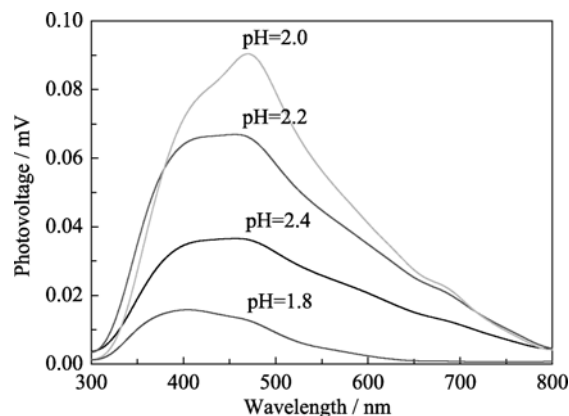


图 3 在不同 pH 值溶液中电沉积制备的 CIGS 薄膜的表面光电压谱图

Fig. 3 Surface photovoltage spectra of CIGS thin films prepared in solutions of different pH values by electrodeposition

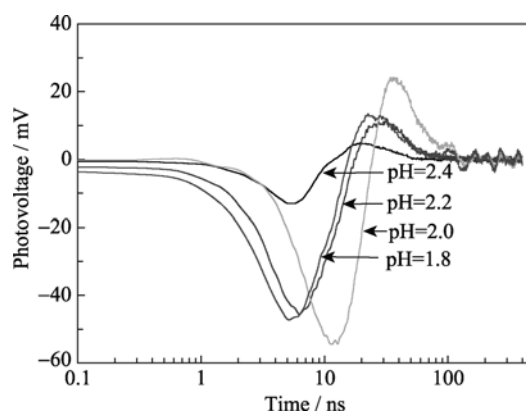


图 5 在不同 pH 值溶液中电沉积制备的 CIGS 薄膜的瞬态表面光电压谱图(532 nm)

Fig. 5 Transient surface photovoltage spectra (532 nm) of CIGS thin films prepared in solutions of different pH values by electrodeposition

3 结论

以透明导电玻璃(FTO)为基底, 利用一步电沉积法制备了表面形貌均匀致密的 $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ 薄膜。通过改变电解液 pH 值, 成功调节了薄膜中 In 和 Ga 的化学计量比。通过表面光电压谱研究了不同化学计量比的 CIGS 薄膜中的光电荷动力学过程, 结果发现当 pH 值为 2.0 时, 表面光伏强度最大, 所组装的电池器件开路光电压最强。这说明 $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$ 比例约为 0.3 时, 更有利于颗粒组成的 CIGS 薄膜中光电荷的分离与传输。

参考文献:

- [1] Jackson P, Hariskos D, Lotter E, *et al.* New world record efficiency for $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ thin-film solar cells beyond 20%. *Prog. Photo-*

- volt: *Res. Appl.*, 2011, **19(7)**: 894–897.
- [2] Antonio L, Steven H. Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, 2nd. San Francisco: Wiley, 2011: 546–599.
- [3] Bhattacharya R N, Oh M K, Kim Y. CIGS-based solar cells prepared from electrodeposited precursor films. *Sol. Energ. Mat. Sol. C*, 2012, **98**: 198–202.
- [4] Niki S, Contreras M, Repins I, *et al.* CIGS absorbers and processes. *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 2010, **18(6)**: 453–466.
- [5] Repins I, Contreras M A, Egaas B, *et al.* 19.9%-efficient ZnO/CdS/CuInGaSe₂ solar cell with 81.2% fill factor. *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 2008, **16**: 235–239.
- [6] ZHANG Li, SUN Yun, HE Qing, *et al.* Three-step co-evaporation process of absorbing layer of Cu(In,Ga)Se₂ integrated battery. *Acta Energ. Sol. Sin.*, 2006, **27(9)**: 895–899.
- [7] Kaelin M, Rudmann D, Kurdesau F, *et al.* CIS and CIGS layers from selenized nanoparticle precursors. *Thin Solid Films*, 2003, **431–432**: 58–62.
- [8] Kapur V K, Bansal A, Le P, *et al.* Non-vacuum processing of CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ solar cells on rigid and flexible substrates using nanoparticle precursor inks. *Thin Solid Films*, 2003, **431–432**: 53–57.
- [9] Xia D L, Zhao X J, Li J Z. Influence of Na-citrate's concentration on Cu(In, Ga)Se₂ thin films by electrodeposition. *J. Synth. Cryst.*, 2005, **34(4)**: 704–708.
- [10] Calixto M E, Sebastian P J, Bhattacharya R N, *et al.* Compositional and optoelectronic properties of CIS and CIGS thin films formed by electrodeposition. *Mat. Sol. C*, 1999, **59(1/2)**: 75–84.
- [11] Ganchev M, Kois J, Kaelin M, *et al.* Preparation of Cu(In,Ga)Se₂ layers by selenization of electrodeposited Cu-In-Ga precursors. *Thin Solid Films*, 2006, **511–512**: 325–327.
- [12] AO Jian-Ping, SUN Guo-Zhong, YAN Li, *et al.* The characteristics of one-step electrochemical deposition of Cu(In_{1-x}, Ga_x)Se₂ thin films. *Acta Phys. Chim. Sin.*, 2008, **24(6)**: 1073–1079.
- [13] 龙 飞. CIGS 薄膜太阳能电池材料材料学特征及光伏性能. 武汉: 武汉理工大学博士论文, 2009.
- [14] Kwak W C, Han S H, Kim T G, *et al.* Electrodeposition of Cu(In,Ga)Se₂ crystals on high-density CdS nanowire arrays for photovoltaic applications. *Cryst. Growth Des.*, 2010, **10(12)**: 5297–5301.
- [15] WANG Xin-Chun, WANG Guang-Jun, PANG Shan, *et al.* PH value on composition, structure and optical and electrical properties of CuInSe₂ films by electrodeposition. *Chin. J. Inorg. Chem.*, 2011, **27(12)**: 2437–2442.
- [16] Bhattachary R N, Fernandez A M. CuIn_{1-x}Ga_xSe₂-based photovoltaic cells from electrodeposited precursor films. *Sol. Energ. Mat. Sol. C*, 2003, **76**: 331–337.
- [17] WANG Xin-Chun, HU Bin-Bin, WANG Guang-Jun, *et al.* Using alcohol as solvent to prepare CIGS films by electrodeposition. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, 2011, **27(12)**: 2826–2830.
- [18] Long F, Wang W M, Du J J, *et al.* CIS(CIGS) thin films prepared for solar cells by one-step electrodeposition in alcohol solution. *Phys.: Conf. Ser.*, 2009, **152**: 012074–012078.
- [19] Kois J, Ganchev M, Kaelin M, *et al.* Electrodeposition of Cu-In-Ga thin metal films for Cu(In, Ga)Se₂ based solar cells. *Thin Solid Films*, 2008, **516(18)**: 5948–5952.
- [20] Gabor A M, Tuttle J R, Albin D S, *et al.* High-efficiency CuIn₃Ga_{1-x}Se₂ solar cells made from (In₃Ga_{1-x})₂Se₃. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **65(2)**: 198–200.
- [21] Hermann A M, Mansour M, Badri V, *et al.* Deposition of smooth Cu(In,Ga)Se₂ films from binary multilayers. *Thin Solid Films*, 2000, **361–362**: 74–78.
- [22] Seto J Y W. The electrical properties of polycrystalline silicon films. *J. Appl. Phys.*, 1975, **46(12)**: 5247–5254.
- [23] TANG Xue-Jiao, CHOU Jing-Yao, HAN Chang-Xiu, *et al.* Experimental study on the new technology for electroplating copper without cyanide. *Nat. Univ. Nankaiensis.*, 2006, **39(6)**: 37–40.