

基于硝酸盐为前驱体的溶胶凝胶法 制备 CuInSe_2 薄膜

陈祥洲, 陈桂林, 刘伟丰, 朱长飞

(中国科学技术大学材料科学与工程系, 安徽合肥 230026)

摘要: 采用低成本的无机盐为前驱体, 通过溶胶凝胶法制备了高质量的黄铜矿结构 CuInSe_2 太阳能电池光吸收层薄膜. 先将制备得到的溶胶通过旋涂甩胶的方法成膜, 再先后置于氢气中还原和在硒蒸气中进行硒化处理, 即可得到所需薄膜. 通过 XRD, XRF, SEM 和 Raman 散射等对材料的结构和形貌进行表征. 结果表明: 采用这种方法所制备的薄膜除了具备平整度好、结晶度高和致密性好等优点外, Raman 散射还表明薄膜表面不存在 Cu_{2-x}Se 等杂相, 上述优点非常有利于后续高质量的薄膜太阳能电池的制作. 最后, 讨论了 CuInSe_2 薄膜中分层现象的产生以及形成机理.

关键词: 溶胶凝胶; 硝酸盐; 铜铟硒; 硒化

中图分类号: O472 **文献标识码:** A doi:10.3969/j.issn.0253-2778.2011.05.005

CuInSe₂ thin films synthesized by sol-gel method with nitrates as precursors

CHEN Xiangzhou, CHEN Guilin, LIU Weifeng, ZHU Changfei

(Department of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: High quality chalcopyrite CuInSe_2 films were synthesized by a non-vacuum solution method using nitrates as sources for low-cost photovoltaic applications. The solution based on nitrates was used for precursor films by the spin-coating process, and sequential reduction and selenization treatments were performed with hydrogen and Se vapor, respectively. Through X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), scanning electron microscope (SEM) and Raman scattering measurements, it was found that uniform, high crystalline and crack-free films were obtained using this simple method. Also, the films exhibited Cu_{2-x}Se secondary phase free property, indicating the excellent quality of the synthesized CuInSe_2 thin films. Finally, the phenomenon and mechanism of the two-layered structure formation of the synthesized CuInSe_2 thin film were discussed.

Key words: sol-gel; nitrates; CuInSe_2 ; selenization

收稿日期: 2011-03-01; 修回日期: 2011-04-21

基金项目: 中国科学院知识创新工程(KJ CX-YW-M11)资助.

作者简介: 陈祥洲, 男, 1984年生, 硕士生. 研究方向: CuInSe_2 薄膜太阳能电池. E-mail: chenxz@mail.ustc.edu.cn

通讯作者: 刘伟丰, 博士. E-mail: liuwf@ustc.edu.cn

0 引言

黄铜矿结构 CuInSe₂ (CIS) 为直接带隙半导体材料, 具有高光吸收系数, 达到 10^5 cm^{-1} , 只需 $1 \mu\text{m}$ 厚度的材料就能够吸收 90% 以上太阳光; 室温下禁带宽度为 1.04 eV, 虽然低于太阳能电池的最佳吸收带隙 1.45 eV, 但是可通过对其进行掺杂 Ga 或者用 S 取代 Se 调节带隙; 常温下性能稳定, 对温度变化不敏感, 适合用于制作高稳定性长寿命太阳能电池。另外, 三元化合物半导体 CIS 对化学计量比的偏离有着良好的容忍性, 当薄膜的组分在 5% (摩尔分数) 变化区间变化时, 仍然能够获得优异的光学和电学性能。通常, 高质量 CIS 薄膜的制备方法有真空蒸发法、预置金属层后硒化法和磁控溅射法等^[1-2], 但这些方法需要在高真空环境下工作^[3], 对设备要求高、投资成本大, 这严重限制了 CIS 薄膜太阳能电池的大规模生产应用。因此, 人们纷纷转向了低成本的非真空方法的研究。

尽管已经有很多制备 CIS 薄膜的非真空方法被开发出来并得到广泛的报道, 如电沉积法、以金属氧化物为前驱体的固相法、喷雾热解法等^[4-9], 但是在非真空法中薄膜的致密性以及存在铜硒化合物等杂相问题一直都没有得到很好解决^[10-11]。特别是铜硒化合物杂相, 不仅会在薄膜表面聚集, 破坏薄膜的平整度, 而且由于其良好导电性而引起后续电池短路, 极大地降低电池转换效率。通常, 硒化后的薄膜为了去掉铜硒杂相, 要采用 KCN 溶液对其表面进行刻蚀^[12]。但是, KCN 是一种剧毒物质, 使用时必须采取严格安全措施, 这也限制了 KCN 的使用。因此, 如何去除 CIS 薄膜表面铜硒化合物等杂相成为制备高效率 CIS 太阳能电池的一个主要问题。

本研究中我们以低成本的无机硝酸盐为前驱体, 采用简单的溶胶凝胶法制备出高质量 CIS 薄膜, 且所制备薄膜不存在铜硒化合物等杂相。制备流程为先将制备得到的溶胶通过旋涂的方式甩胶成膜, 再先后置于氢气中还原和在硒蒸气中进行硒化处理, 整个过程无需高真空条件, 并且采用固态 Se 粉代替剧毒的 H₂Se 作为 Se 源进行硒化, 降低制备成本和危险性。所制备薄膜不仅平整度和致密性好、结晶度高, 而且表面不存在铜硒杂相, 适合后续高质量薄膜太阳能电池的制作, 是一种具有应用前景的 CIS 薄膜非真空制备方法。

1 实验

溶胶制备过程如下: 将 Cu(NO₃)₂ · 3H₂O 和 (In(NO₃)₃ · 4H₂O) 溶解于 5 mL 无水乙醇 (纯度 > 99%) 中, 铜和铟离子浓度均为 0.5 mol/L, 摩尔比为 1:1; 在常温下磁力搅拌 0.5 h 使硝酸盐完全溶解于乙醇中后, 形成透明溶液, 再缓慢向溶液中滴加三乙醇胺, 调节溶液 pH 值至 6, 形成凝固态胶体; 最后将所得到胶体置于 60 °C 烘箱中老化 10 h 后即可直接使用。

将所制得溶胶利用匀胶机在干净玻璃上进行旋涂甩胶成膜。其中, 玻璃的清洗步骤为: 先于洗洁剂中浸泡 1 h 除去表面油脂, 用去离子水冲洗干净后, 先后置于无水乙醇和丙酮中超声清洗 10 min, 最后用氮气吹干。匀胶机甩胶速度为 2 500 r/min, 持续时间为 50 s; 得到的胶体薄膜在红外灯下烘干 5 min 后, 置于氢气气氛下的石英管中, 加热至 450 °C 并保温 30 min, 进行还原处理, 其中加热升温速率为 10 °C/min, 保温后自然冷却至室温。还原后薄膜置于含有 Se 粉的密闭石英管中进行硒化热处理。图 1 为薄膜硒化炉装置示意图。如图所示, 硒化前将 Se 粉和样品先分别放置于开有小孔小石英管内不同位置, 再将小石英管放置于大石英管中。硒化时采用双温区: 左边为硒源温区, 右边为样品温区。其中, 硒源温度为 400 °C, 样品硒化温度为 550 °C, 升温速度为 60 °C/min, 保温时间为 30 min。硒化前先用机械泵将石英管内压力预抽真空至 10 Pa 以下, 硒化时关闭阀门使石英管保持密闭状态, 硒化后自然冷却至室温。

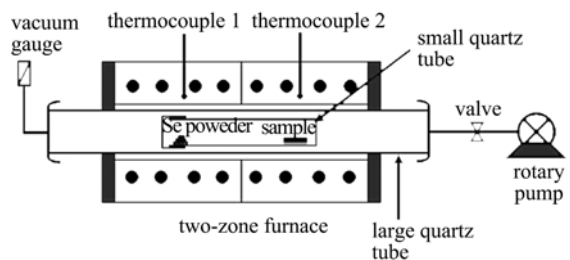


图 1 硒化炉示意图

Fig. 1 Schematics of the selenization furnace

所制备 CIS 薄膜结构采用 X 射线衍射仪 (Cu K α) 和激光共焦拉曼谱仪 (LABRAM-HR, 激光波长 514.5 nm) 进行表征; 薄膜形貌采用扫描电子显微镜 (SEM) 进行观察; 薄膜成分采用 X 射线荧光光谱 (XRF) 和 SEM 自带的能量分散光谱 (EDS) 进行

分析;薄膜光学性质则采用紫外-可见光谱仪进行分析.

2 结果与讨论

2.1 结构表征

图 2 是在 550 °C 下经硒蒸气硒化 30 min 后所得到的 CIS 薄膜的 XRD 图谱. 如图所示, CIS 薄膜显示三个主要衍射峰分别对应 (112), (204)/(220) 和 (116)/(312) (JCPDS 89-5649), 为四方黄铜矿结构. 从图谱的衍射峰可知薄膜具有明显的 (112) 择优取向, 且衍射峰较为尖锐, 表明薄膜结晶性好; 另外, 图谱中除了 CIS 的黄铜矿衍射峰外, 并没有观察到其他明显衍射峰, 表明薄膜单相性好. 然而, 由于 Cu_{2-x}Se 与黄铜矿型 CIS 在结构上具有相似性, 因此采用 XRD 并不能准确检测出薄膜中是否存在铜硒化合物等杂相; 而 Raman 散射由于其对材料中结构缺陷和应力等的敏感性, 成为检测 CIS 薄膜中 Cu_{2-x}Se 等缺陷相的有效手段.

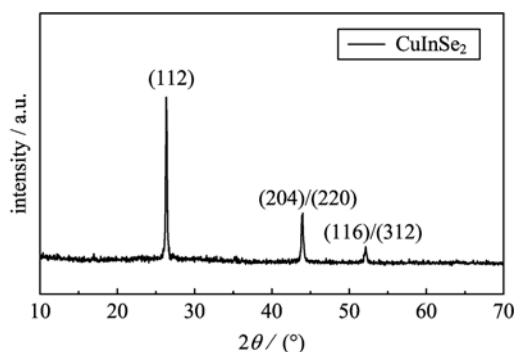


图 2 经 Se 蒸气在 550 °C 硒化 30 min 后的 CIS ($c_{\text{Cu}} : c_{\text{In}} = 1.0$) 薄膜的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD pattern of the film deposited from the solution ($c_{\text{Cu}} : c_{\text{In}} = 1.0$) with treatment by selenization in Se vapor at 550 °C for 30 min

图 3 是 CIS 薄膜的 Raman 图谱. 从图中可以观察到 173 cm^{-1} 位置一个强峰, 和在 213 cm^{-1} , 233 cm^{-1} 两个弱峰, 三个峰对应的都是 CIS 拉曼散射峰位. 其中, 在 $A_1(\text{CH})$ 振动模式下, 173 cm^{-1} 位置出现的斯托克斯位移所对应的正是黄铜矿结构 CIS 特征散射峰, 而在 $B_2(\text{E})$ 振动模式下 Cu_{2-x}Se (260 cm^{-1}) 和 Cu-Au(CA) (183 cm^{-1}) 缺陷相散射峰并未出现在图谱中, 这表明在薄膜表面不存在这些杂相. 据我们所知以及相关文献报道^[11], 铜硒化合物在硒化后在薄膜表面聚集, 并且由于其良好导电性

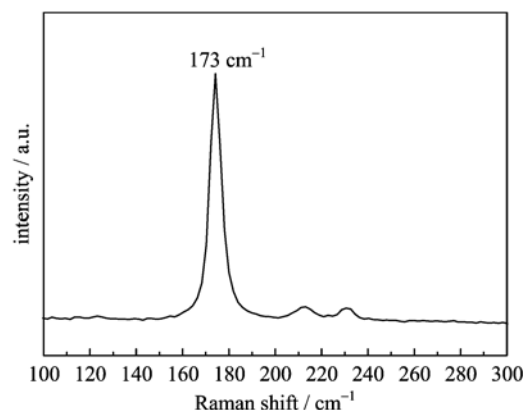


图 3 经 550 °C 硒化 30 min 后的 CIS 薄膜 Raman 图谱
Fig. 3 Raman spectrum of the sample selenized at 550 °C for 30 min

会引起漏电现象, 降低电池效率. 在我们所制备的 CIS 薄膜中, 并没有观察到铜硒化合物以及铜金相 (CA) 存在, 表明薄膜单相性好, 同时也免去后续剧毒 KCN 的表面刻蚀, 提高了电池制作的环境友好性. 另外, 波数 173 cm^{-1} 处的主峰尖锐, 表明薄膜结晶性好. Raman 图谱结果进一步表明薄膜单相性和结晶性好, 特别是不存在铜硒杂相, 这与 XRD 结果相一致.

2.2 形貌和成分表征

图 4 是薄膜扫描电子显微镜 (SEM) 图. 如图 4 (a) 所示, 薄膜表面十分平整且致密性很好, 这种形貌对下一步的电池制作是非常有利的. 另外, 从制备薄膜中并没有观察到六方铜硒化合物, CIS 晶粒大小为 500 nm 以上, 表明薄膜单相性和结晶性好, 不存在 Cu_{2-x}Se 杂相, 这些都从 XRD 和 Raman 散射图谱中得到了很好地证实. EDS (图 5) 结果表明所制备 CIS 薄膜成分符合化学计量比. 如图 5 所示, 不考虑仪器本身所引起的误差 (2%), Cu/In/Se 比例 (27.56 : 27.84 : 44.60) 接近 1 : 1 : 2, 其中 Se 含量稍微偏少, 产生这种现象的原因可能与硒化时所使用的硒源有关. 由于硒化过程中使用固态硒源, 其活性低于气态硒源 H_2Se , 这也可能导致硒化过程不充分, 从而引起 Se 含量偏少. 不过, 由于 CIS 对化学计量比的偏离有着良好容忍性, Se 含量稍微偏少对材料性能并不会产生太大影响.

图 4 (b) 是 CIS 薄膜断面图. 如图所示, 薄膜在断面上出现了分层现象: 上层为 CIS, 而下层则由碳和 CIS 晶粒组成. XRF 结果表明薄膜中含有大约 40% 的碳, 这种类似现象 Ahn 等^[13] 课题组已经作

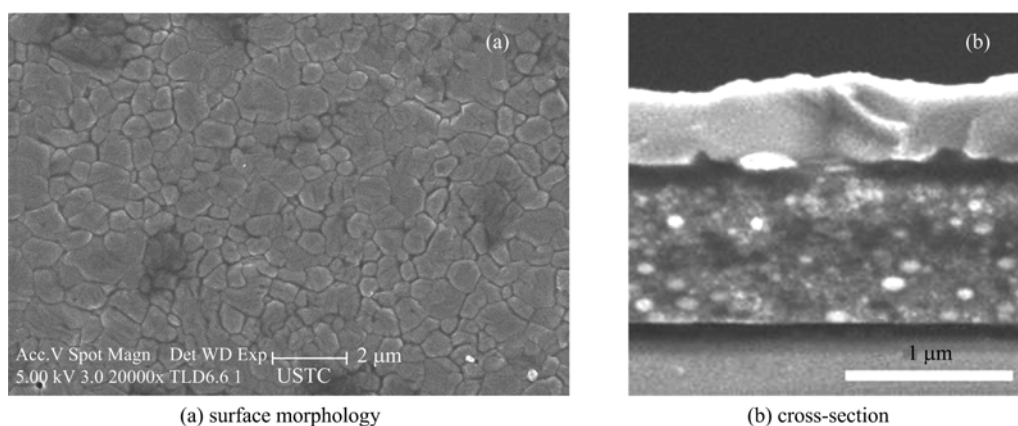


图 4 CIS 薄膜 SEM 图片
Fig. 4 SEM micrographs of CuInSe₂ film

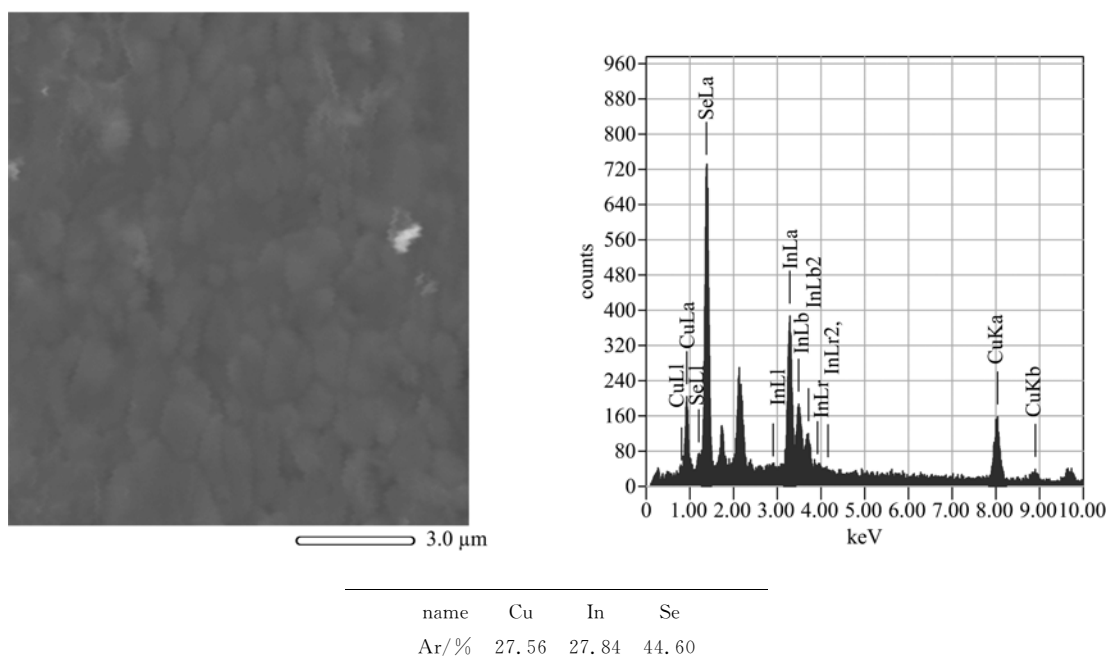


图 5 CIS 薄膜的 EDS 图及其结果(其中起始比例 $c_{Cu} : c_{In} = 1.0$)

Fig. 5 The composition of the CuInSe₂ film determined by EDS from the solution ($c_{Cu} : c_{In} = 1.0$)

了相关报道:他们使用乙基纤维素(EC)作为黏结剂,通过浆料制备 CIS 薄膜,在结果中观察到了这种双层结构,并认为产生这种现象的原因是薄膜在经过高温硒化后,其中的黏结剂 EC 残留下来.在我们的研究中,所制备溶胶中并不存在黏结剂,但所使用的三乙醇胺却是一种较难挥发的物质,当溶胶经过旋涂成膜和干燥后,直接进行 H₂ 还原和 Se 粉硒化热处理,而由于三乙醇胺的难挥发性且在高温下不能与 H₂ 和 Se 蒸气发生反应等性质,因此,虽然高温 H₂ 还原时薄膜表面部分的三乙醇胺能够挥发出来并被载气带走,但同时被还原生成的

铜金属覆盖在薄膜表面,阻止了三乙醇胺进一步挥发,导致这些残留于薄膜底部的三乙醇胺在高温下最终分解为碳.因此,在经过还原和硒化后,薄膜出现了分层现象,由三乙醇胺高温分解残留下来的碳则是产生这种现象的根本原因.残余碳的存在不仅会导致薄膜的分层,还会阻止 CIS 晶粒的长大.如图 4(b)所示,薄膜上层由相互连结的大晶粒构成,而下层则包含很多小晶粒.小晶粒的存在增加了薄膜中的晶界和晶体缺陷,降低薄膜的性能.因此,寻找代替三乙醇胺的其他无碳反应试剂是解决这个问题的有效途径,这一方面的工

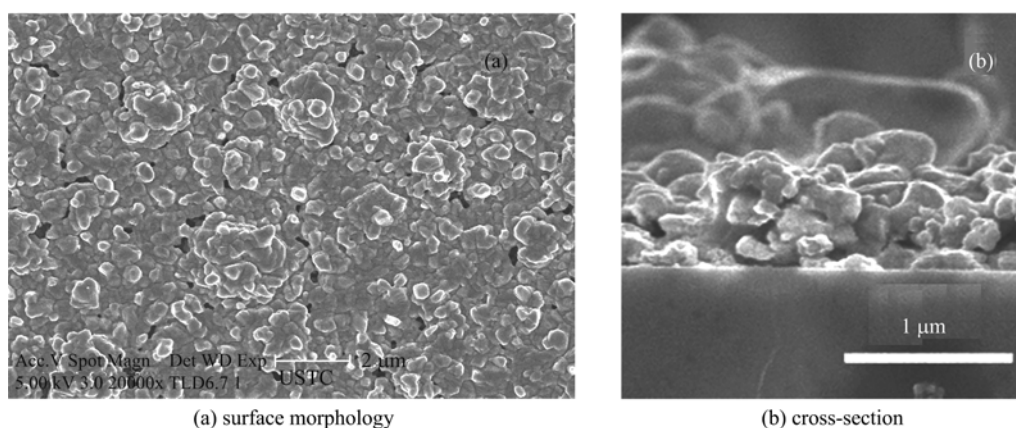


图 6 经过空气中 400 °C 热处理 30 min 后的 CIS 薄膜的 SEM 图片

Fig. 6 SEM micrographs of synthesized CuInSe₂ film

作还需要进一步探索.

为了更好地理解 CIS 薄膜这种双层结构的形成机制,我们做了一系列对比实验:先将甩胶后的薄膜在空气中于 400 °C 热处理 30 min,再进行连续的 H₂ 还原和硒化.由于三乙醇胺在一定温度下能够与空气中氧气发生反应生成 CO₂ 并释放出去,因此最终薄膜中并没有碳存在,也就不会出现上述分层现象.然而,CO₂ 的释放导致薄膜中出现了很多的孔洞,严重地破坏了薄膜的致密性和平整度(如图 6),这对薄膜性能以及后续电池制作带来不利影响.另外,我们将由三乙醇胺和乙醇所组成的混合溶液旋涂在玻璃衬底上,在经过上述相同 H₂ 还原热处理后,并没有在玻璃上检测到任何残余碳的存在,说明有机试剂已全部挥发,这也进一步证实上述残留碳的来源.

2.3 带隙表征

图 7 为 CIS 薄膜带隙图谱.通过紫外-可见光谱测量和计算,然后由 $(\alpha h\nu)^2$ 对 $h\nu$ 作图(通过紫外-可见光谱仪器测量得到透射率 T 和扫描电镜得到薄膜厚度 d 值后,可由公式 $\alpha \cdot d = \ln(T)$ 计算得到吸收系数 α ,然后代入公式 $\alpha \cdot h\nu = [B(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}}]$,即可由 $(\alpha h\nu)^2$ 对 $h\nu$ 作图),得到该薄膜带隙 0.98 eV.该数值与标准单晶 CIS(1.04 eV)比较稍小,但与采用其他制备方法所报道的数值相近^[14].产生这种带隙上的差别可能是受到薄膜中残留碳和其他晶体缺陷影响.

3 结论

采用低成本无机硝酸盐为前驱物,通过一种简

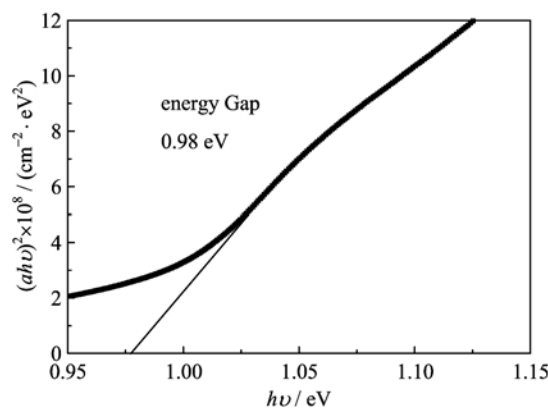


图 7 CIS 薄膜能带带隙图

Fig. 7 The plot of $(\alpha h\nu)^2$ versus energy $h\nu$ of CIS thin film

单的溶胶凝胶法制备出高质量的黄铜矿 CIS 薄膜:先将所制得溶胶通过旋涂的方式在玻璃上成膜,再进行 H₂ 还原和 Se 蒸气硒化热处理,即可得到平整度好、致密性好和无裂纹的 CIS 薄膜.所制备薄膜不仅结晶性和单相性好,而且不存在铜硒化合物等杂相,免去后续使用剧毒 KCN 的表面刻蚀,提高了电池制作的环境友好性.另外,所制备 CIS 薄膜出现分层现象:上层由相互连结的大晶粒构成,而下层则由碳和 CIS 小晶粒组成.产生这种现象是由于反应试剂三乙醇胺难挥发,从而残留于薄膜底部,并经过高温最终分解为碳.残余碳不但会导致薄膜出现分层,而且能够限制晶粒长大.经过高温氧化后能够除去三乙醇胺,消除分层现象,但同时会破坏薄膜平整度和致密性,对薄膜性能和后续电池制作产生严重影响.

参考文献(References)

- [1] Powalla M, Voorwinden G, Hariskos D, et al. Highly efficient CIS solar cells and modules made by the co-evaporation process [J]. *Thin Solid Films*, 2009, 517(7): 2 111-2 113.
- [2] Pisarkiewicz T, Jankowski H. Vacuum selenization of metallic multilayers for CIS solar cells [J]. *Vacuum*, 2003, 70: 435-438.
- [3] Kaneshiro J, Gaillard N, Rocheleau R, et al. Advances in copper-chalcopyrite thin films for solar energy conversion [J]. *Sol Energ Mat Sol C*, 2010, 94(1): 12-15.
- [4] Ganchev M, Kois J, Kaelin M, et al. Preparation of Cu(In,Ga)Se₂ layers by selenization of electrodeposited Cu-In-Ga precursors [J]. *Thin Solid Films*, 2006, 511: 325-327.
- [5] Panthani M, Akhavan V, Goodfellow B, et al. Synthesis of CuInS₂, CuInSe₂, and Cu(In_xGa_{1-x})Se₂ (CIGS) nanocrystal "inks" for printable photovoltaics [J]. *J Am Chem Soc*, 2008, 130(49): 16 770.
- [6] Oja I, Nanu M, Katerski A, et al. Crystal quality studies of CuInS₂ films prepared by spray pyrolysis [J]. *Thin Solid Films*, 2005, 480: 82-85.
- [7] Kapur V, 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 [J]. *Thin Solid Films*, 2003, 431: 53-55.
- [8] Kaelin M, Rudmann D, Tiwari A N. Low cost processing of CIGS thin film solar cells [J]. *Sol Energy*, 2004, 77(6): 749-752.
- [9] Todorov T, Mitzi D B. Direct liquid coating of chalcopyrite light-absorbing layers for photovoltaic devices [J]. *Eur J Inorg Chem*, 2010, 1: 17-20.
- [10] Gobeaut A, Laffont L, Tarascon J, et al. Influence of secondary phases during annealing on re-crystallization of CuInSe₂ electrodeposited films [J]. *Thin Solid Films*, 2009, 517(15): 4 436-4 439.
- [11] Fontane X, Izquierdo-Roca V, Calvo-Barrio L, et al. In-depth resolved Raman scattering analysis of secondary phases in Cu-poor CuInSe₂ based thin films [J]. *Appl Phys Lett*, 2009, 95: 12-15.
- [12] Niki S, Fons P, Yamada A, et al. High-quality CuInSe₂ epitaxial films Molecular beam epitaxial growth and intrinsic properties [J]. *Inst Phys Conf Ser*, 1998, 152: 221-223.
- [13] Ahn S, Kim C, Yun J H, et al. CuInSe₂ (CIS) thin film solar cells by direct coating and selenization of solution precursors [J]. *J Phys Chem C*, 2010, 114(17): 8 108-8 111.
- [14] Todorov T, Cordoncillo E, Sanchez-Royo J, et al. CuInS₂ films for photovoltaic applications deposited by a low-cost method [J]. *Chem Mater*, 2006, 18(13): 3 145-3 147.