

CuInSe₂ 薄膜的化学溶液制备方法

朱晓晶¹, 马建华^{1,2*}, 姚娟娟², 梁艳², 江锦春², 王善力², 褚君浩^{1,2}

(1. 中科院上海技术物理研究所 红外物理国家重点实验室, 上海 200083;

2. 上海太阳能电池研究与发展中心, 上海 201201)

摘要:采用了一种低成本化学溶液法制备铜铟硒(CuInSe₂, CIS)薄膜. 研究了预退火温度、硒化温度及基片衬底等实验参数对材料性能的影响. 采用硝酸铜和氯化铟配置前驱体溶液, 旋涂法制膜, 后经480℃硒化退火得到CIS薄膜. XRD测试结果表明薄膜结晶性良好, 具黄铜矿结构; SEM测试结果显示薄膜由较大晶粒组成, 表面相对平整致密; EDX测试显示薄膜组分相对合理, 略贫Cu而富Se. 采用此薄膜为吸收层制备CIS原型薄膜太阳能电池, 其光电测试显示单层CIS光伏响应达到1.6%.

关键词:铜铟硒薄膜; 黄铜矿结构; 化学溶液法; 太阳能电池

中图分类号: O484.1 文献标识码: A

Preparation of CuInSe₂ thin films by a chemical solution method

ZHU Xiao-Jing¹, MA Jian-Hua^{1,2*}, YAO Niang-Juan², LIANG Yan²,
JIANG Jin-Chun², WANG Shan-Li², CHU Jun-Hao^{1,2}

(1. National Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics,

Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China;

2. Shanghai Center for Photovoltaics, Shanghai 201201, China)

Abstract: A low cost chemical solution method for the preparation of CuInSe₂ thin films was proposed. The changes of film properties were studied, which were caused by several parameters of the experiments, including the annealing temperature of the precursor films, the annealing temperature for selenization and different substrates. Copper nitrate and indium chloride were used to prepare the precursor solution. The precursor films were processed by the spin-coating method from the solution, and then selenized at 480℃ to obtain CIS thin films. XRD results show chalcopyrite structure with high crystallinity. SEM images show large grains and relatively smooth and dense surface. EDX analysis results indicate that the ratios of components were in a reasonable range, slightly poor in copper and rich in selenium. The sample films were sandwiched into CIS prototype solar cells as the absorbing layer. The photovoltaic response of a single CIS layered cell reaches 1.6%.

Key words: CIS thin film, chalcopyrite, chemical solution method, solar cell

PACS: 84.60.Jt

引言

铜铟硒(CuInSe₂, CIS)薄膜太阳能电池具有廉价、高效、高稳定性和抗辐射性等优点, 是国内外的研究热点. 通过掺杂一定比例的Ga形成铜铟镓硒(CIGS), 可调节禁带宽度, 更好地与太阳光谱匹

配, 获得更高的效率. 当前CIGS电池的光电转换效率已超过20%^[1-2].

CIS/CIGS吸收层是电池主体, 其制备方法是电池制备的核心问题. 目前制备方法主要包括:(1)高真空同步或分步共蒸发法^[3]; (2)物理沉积法或电化学沉积法^[4]; (3)油墨喷雾法或油墨印刷法^[5];

收稿日期: 2012-11-28, 修回日期: 2013-06-23

基金项目: 国家自然科学基金(青年科学基金)项目(61006092)

Foundation items: Supported by National Natural Science Foundation of China (NSFC) (Science Foundation for Young Scholars) (61006092)

作者简介 (Biography): 朱晓晶(1986-), 女, 浙江镇海人, 博士研究生, 目前主要从事CIS/CIGS薄膜太阳能电池的研究. E-mail: Jo_zxj@hotmail.com

* 通讯作者 (Corresponding author); E-mail: mjhling@mail.sitp.ac.cn

Received date: 2012-11-28, **revised date:** 2013-06-23

(4) 化学溶液刮涂法^[1, 6]或旋涂法^[7-8]. 其中, 需要高真空的制备方法设备要求高, 工艺复杂, 制作周期长. 因此近年来, 研究者们致力于寻找脱离高真空, 避免使用 H_2Se 有毒气体为硒源^[7]的方法, 以节省时间及成本^[6]. 以化学溶液为主要载体的印刷法, 刮涂法和旋涂法成为主要改进方向^[8], 也有将 Se 盐加入前驱体溶液以省去后续高温硒化的方法^[9]. 这些非真空化学制备方法, 具有装置简单, 易操作, 原料利用效率高, 成本低, 易于调节成分比等优势.

报道了一种成本低廉、操作简易的 CIS 薄膜的化学溶液法制备方法, 并优化了部分实验参数. 制备得到了 CIS 薄膜, 经 XRD、SEM、EDX、FTIR 分析, 显示出具有较好的结晶取向、结构和合理的组分比. 已从用此薄膜为吸收层制得的原型电池上观察到了光伏响应.

1 实验

利用溶液法控制铜铟比例, 制得化学计量比准确性较高的前驱体溶液. 用旋涂法制得前驱体膜, 经快速退火后硒化后得到铜铟硒薄膜. 该方法的优点是便于操作及控制比例. 操作流程简图如图 1 所示.

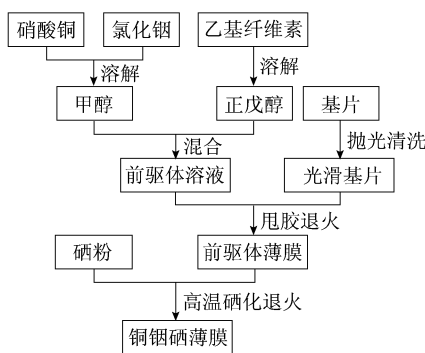


图 1 CIS 薄膜制备的实验流程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of CIS film processing

1.1 溶液配制

将国药集团化学试剂有限公司生产的 5 m Mol $Cu(NO_3)_{2.3} \cdot H_2O$ 及 5 m Mol $InCl_{3.4} \cdot H_2O$ 溶于 6 mL 甲醇, 得 0.2 M 绿色澄清溶液. 另将 1.2 g 乙基纤维素粉末溶于 20 ml 正戊醇内, 其中乙基纤维素用作粘度调节剂, 便于控制单层甩胶厚度. 将两种溶液混合即得到前驱体溶液.

由于铟含量在硒化热处理中易产生损失^[1, 10], 在配置溶液时将铜铟比例上升为 1:1.1, 以弥补损失.

1.2 基片准备

使用的基片包括 FTO 玻璃及抛光后的钼片. 衬底在丙酮、酒精中按顺序分别超声清洗 15 min, 洗净后用氮气吹干.

1.3 制作 CIS 层

1.3.1 旋涂甩胶

基片衬底上滴一至二滴前驱体溶液, 首先以低速 900 转/min 旋转 10 s, 再以 3 200 转/min 的高速旋转 15 s, 形成一层均匀的前驱体膜.

1.3.2 前期快速退火

前驱体膜在北京东之星应用物理研究所生产的 RTP-500 型快速退火炉中以 260℃ 进行预退火 900 秒(预退火温度比较请见 2.2), 以去除添加剂. 待样品自然冷却后取出.

1.3.3 硒化前驱体膜

将前驱体膜与 Strem Chemicals 99.99% 200 目硒粉 0.8 克一同放置入硒化炉. 待硒化炉内真空度达到 10 毫托, 开始加热, 设置温度参数如表格 1 所示, 进行硒化反应, 得到铜铟硒薄膜.

表 1 硒化炉升温设置

Table 1 Temperature setting of selenization

阶段	1	2	3	4	5	6	7
温度	25	120	120	250	250	450/480	450/480
时间(升温或保持)	10	10	10	15	15	25	-

单层薄膜的厚度经 SEM 测量约为 500 nm, 若需要不同厚度的薄膜可按需要重复上述过程.

1.4 薄膜测试

使用 X 光散射谱(XRD)表征了薄膜的晶体结构; 扫描电子显微镜(SEM)观察了薄膜的表面形貌和厚度; SEM 附带的能量色散谱(EDX)测量了 CIS 薄膜的组分; 傅里叶红外透射谱(FTIR)表征并分析了在不同预退火温度下, 退火后前驱体膜中的残留成分及其对硒化结果的影响.

2 实验结果与讨论

为优化薄膜性质, 提高薄膜的光吸收及太阳能电池转换效率, 分析了不同的预退火温度、硒化温度及衬底(FTO 和钼片)如何改变薄膜性能.

2.1 硒化退火温度

首先进行了调整硒化退火温度的实验, 选择了 450℃ 和 480℃ 作为硒化温度进行比较.

CIS 薄膜的 XRD 结果显示薄膜的结晶性良好, 几乎没有杂质. 如图 2 中 CIS 薄膜的 XRD 光谱显

示, CIS 薄膜的主峰(112)取向明显、峰尖锐、半高宽窄, 显示了其结晶度高. 表征 CIS 材料结构的三强峰(112)、(220)/(204)、(312)/(116)清晰, 对应黄铜矿结构. 除 FTO 衬底的衍射峰外(图 2 中 * 号所示), 没有观察到杂相峰, 表明两个温度均适合硒化退火.

图 3 为 SEM 观察到的 CIS 薄膜表面形貌, 如图中所示, 薄膜由较大晶粒组成, 其中晶粒大小较均匀, 结构相对致密, 且晶粒尺寸随硒化退火温度升高而增大, 显示其结晶程度提高. 制备得到的薄膜机械强度较高, 宏观肉眼观察薄膜表面平整光滑.

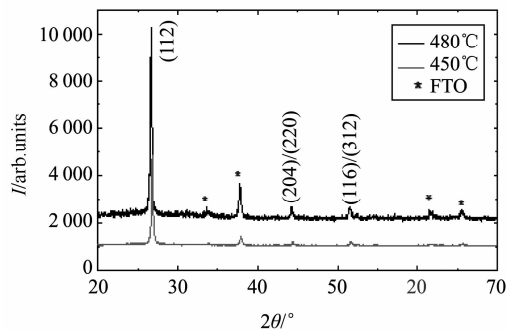


图 2 FTO 玻璃衬底上不同温度下硒化制得的 CIS 薄膜 XRD 谱

Fig. 2 XRD results of CIS selenized at different temperatures on FTO substrates

采用 SEM 附带的能量色散谱(EDX)进一步对 CIS 薄膜进行了组分测试, 归一化分析了样品中的主要元素 Cu、In 和 Se, 排除了其他元素对分析的干扰. 测试结果列于表 2, Cu 和 In 比例基本符合预期的摩尔比, 并达到贫 Cu 富 Se 的预期比, 有利于形成 Cu 空位缺陷, 表现出 p 型导电性^[11]. 这增加了载流子的浓度, 并降低了可吸收光需要的禁带宽度, 对 CIS 作为 p 型吸收层有益. 但需要指出的是, 在这两个温度下, Se 含量均略偏高, 说明硒化工艺还有待改善, 深入研究工作已经开展.

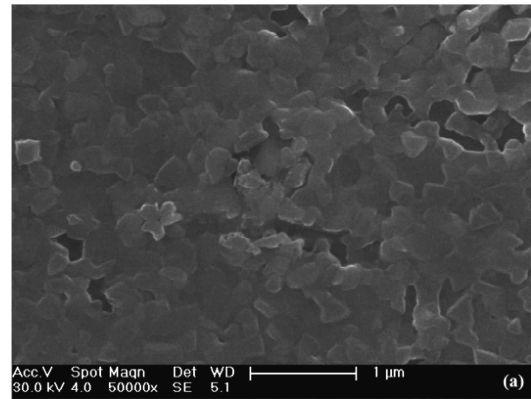
表 2 CIS 薄膜 EDX 分析的组分比

Table 2 EDX results of stoichiometric ratios in CIS films

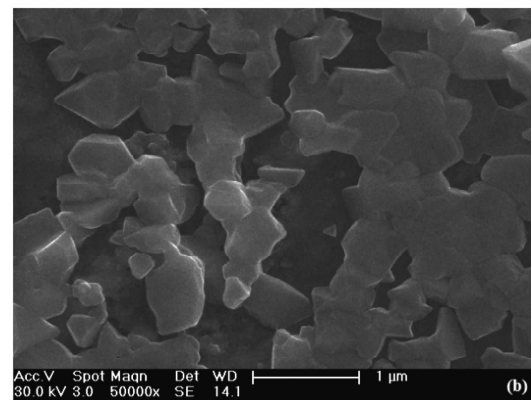
硒化温度	Cu (at %)	In (at %)	Se (at %)
480°C	18.50	21.40	60.10
450°C	21.26	22.38	56.36

2.2 预退火温度

通过在铜片衬底上调整不同预退火温度, 考察了预退火温度对 CIS 结晶性的影响. 测试使用室温晾干的前驱体膜作为对比, 预退火测试温度范围为



(a)



(b)

图 3 CIS 薄膜的 SEM 形貌图, (a) 450°C, (b) 480°C 硒化

Fig. 3 SEM images of CIS films selenized at (a) 450°C, (b) 480°C respectively

200 ~ 300°C, 步距 20°C, 之后以 480°C 进行常规硒化. 由于硒化时前驱体膜需先加热至 480°C, 因此预测乙基纤维素及残留的溶液会在硒化开始前被蒸发及烧尽. 从 XRD 结果来看, 硒化后为经过预退火的样品的峰较宽, 主峰不尖锐, 表明仍然有部分杂质残留在薄膜中没有被烧尽, 阻碍了硒化及 CIS 结晶的进行, 如图 4 中所示, 说明了预退火的必要性. 从 200°C 开始, 随着温度的逐渐上升, 主峰开始收窄长高, 显示结晶性提高. 这种趋势在 260°C 时达到了顶峰, 之后随着温度逐渐升高, 峰高反而开始呈逐渐下降趋势, 且峰型也重新展宽. 这可能是因为预退火温度过高, 损失了部分铜铜盐, 因此硒化无法得到良好的结晶.

为进一步研究预退火温度的影响, 我们还选用双抛的 Si 片作为衬底, 使用傅里叶转换红外光谱 (FTIR) 对不同预退火温度的 CIS 薄膜进行测试, 包括硒化前及硒化后. 硒化前光谱测试表明, 在 220°C 以上时, 预退火后的前驱体膜在高波数区的吸收明

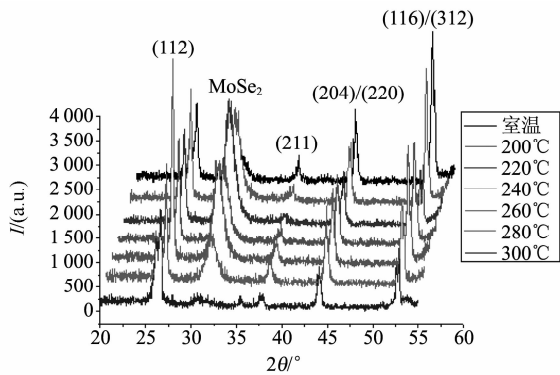


图4 不同温度下预退火的 CIS 薄膜 XRD 谱
Fig. 4 XRD results of CIS films pre-annealed at different temperatures

显减少,如图 5 所示,查询红外光谱表可得,这可能是乙基纤维素及溶剂大量减少的证据,而在硒化后(如图 6 所示),仅 260°C 和 280°C 预退火温度下得到的前驱体膜在 $1\ 500 \sim 3\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 区有很强的透过率,表明在这两个温度下预退火得到的前驱体膜的结晶性优于其他温度下.这与硒化后的 XRD 结果(图 4)相吻合.对比图 5 和图 6 还可以发现,硒化后薄膜中与—OH、C—H 等相关的有机基团已基本消失.考虑到在 300°C 作为预退火温度时前驱体膜的质量会再次下降,为保证预退火温度稳定,选取 260°C 作为预退火温度.

2.3 基片衬底

使用钼片为衬底与 FTO 玻璃对比.由于钼片与 CIS 的功函数差较 FTO 接近,应与薄膜结合得更牢固,有更好的强度,且有利于提高载流子迁移率,提高光电流.对比 FTO 及钼片作为衬底的前驱体膜,SEM 图像(图 7)在 10000 倍下发现前驱体薄膜在钼片上结晶良好,并且形态与在 FTO 玻璃上有所不同.推测钼片影响了铜钼盐结晶的取向,并且这种结晶方式有可能增加与硒蒸气的接触面积,或许有利于增强硒化程度以及硒化的均匀性.不同衬底对形貌和结构的影响,还有待于深入研究.

3 原型电池制作与测试

为验证用此方法制得的 CIS 薄膜是否适用于太阳能电池吸收层,采用了“PN 结 + 前后电极”的基本电池结构制备 CIS 原型电池,以避免不必要的干扰,并进一步测试 CIS 薄膜的性能.太阳能电池的基本结构为:FTO 玻璃(背电极)/CIS/CdS/AZO,如图 8 所示.使用磁控溅射法在 CIS 薄膜上接着生长了

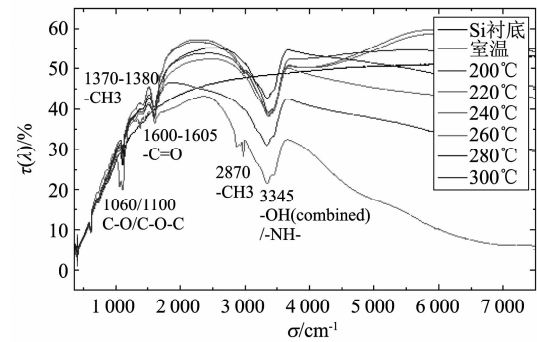


图5 不同温度下预退火的样品在硒化前的傅立叶红外透射谱 (FTIR)
Fig. 5 FTIR results of samples pre-annealed at different temperature before selenization

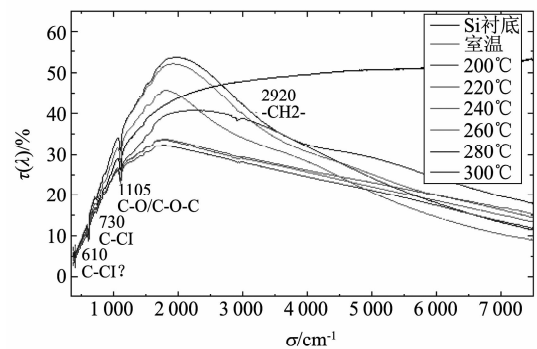


图6 不同温度下预退火的样品在硒化后的傅立叶红外透射谱 (FTIR)
Fig. 6 FTIR results of samples pre-annealed at different temperature after selenization

硫化镉(CdS)薄膜及氧化锌掺铝(ZnO:Al, AZO)透明电极,其中 CdS 层作为缓冲层,与 CIS 形成 pn 结;AZO 采用掩模溅射制备,电极大小为 $3\ \text{mm} \times 3\ \text{mm}$,作为顶电极使用.使用了太阳能电池测试系统 SunAds-841R,在 AM1.5 的标准光谱条件下对此原型电池进行了光伏响应的初步测试.

测试表明原型电池中出现光伏响应,效率如图 9(a)所示,可达到约 0.9%,这说明采用化学溶液方法制备的 CIS 薄膜可用作太阳能电池的吸收层.

同时将使用钼片为基片衬底的 CIS 薄膜制作成原型电池,测试显示其转换效率高于以 FTO 玻璃为基片衬底的样品,达 1.6%,如图 9(b)所示.原因可能是由于钼片与 CIS 之间势能差较 FTO 低,因而更利载流子迁移,提高了电流密度,从而增大了电池的光电转换效率;也可能如猜测,钼片更有利于 CIS 结晶,这需进一步实验进行验证.

尽管目前原型电池的效率较低,但需指出电池的吸收层 CIS 薄膜厚度仅约 500 nm,并且原型电池

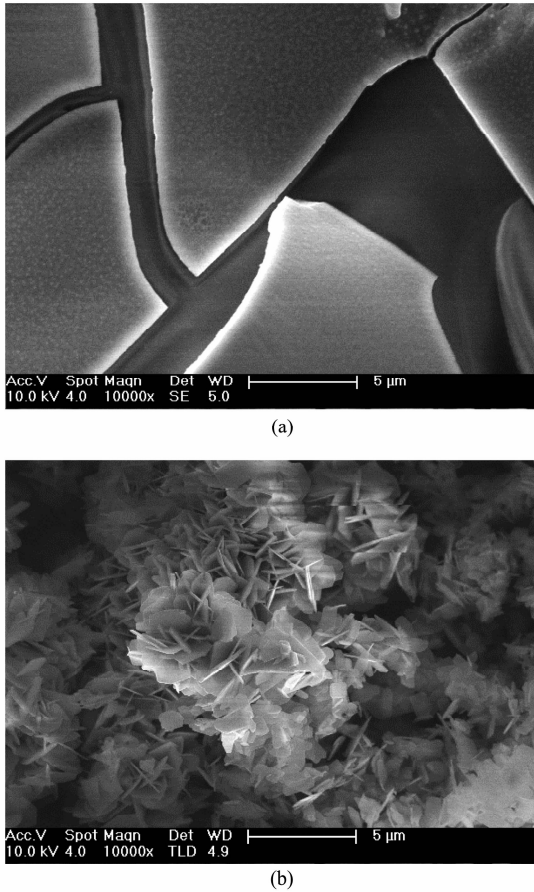


图7 退火后的前驱体薄膜在(a) FTO 基片衬底, (b) 钼片基片衬底上的 SEM 形貌图
Fig. 7 SEM morphology images of precursor films on (a) FTO substrate and (b) Mo substrate after pre-annealed



图8 CIS 原型电池基本结构示意图
Fig. 8 Schematic illustration of CIS prototype solar cell structure

采用的是最简单的结构. 后续工作包括优化 CIS 的制备工艺以提高材料的质量; 增加 Ga 元素以制备禁带宽度更加匹配太阳光谱的 CIGS 四元吸收层材料; 在电池制备时, 提高吸收层厚度以及优化电池结构. 通过材料和器件结构的优化, 有望提高电池的效率. 这些方面的工作正在进行.

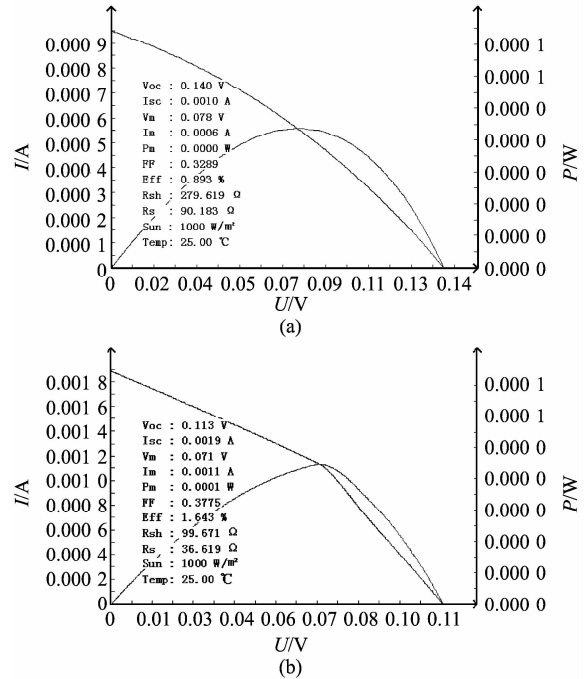


图9 CIS 原型太阳能电池的光伏响应 (a) FTO 衬底基片, (b) 钼片衬底基片
Fig. 9 Photovoltaic response of CIS prototype solar cell with (a) FTO substrate and (b) Mo substrate

4 结论

报道了一种 CIS 薄膜的低成本化学溶液制备方法. 研究表明该方法易于控制样品中的元素配比, 节约了成本, 提高了材料利用率. 所制备的 CIS 薄膜具有黄铜矿结构, 没有杂相, 且预退火温度为 260°C 时结晶性最优. 此 CIS 薄膜经测试可用于太阳能电池吸收层, 使用钼片为衬底的原型电池光伏响应效率高于使用 FTO 衬底的, 初步的结果表明, 单层电池效率可达 1.6%.

后续工作包括优化 CIS 的制备工艺 (如原材料的组分比例、硒化温度及气压等等), 添加 Ga 元素制备 CIGS 四元吸收层材料, 增加吸收层厚度以及优化电池结构等, 并探讨化学溶液方法的成膜机理, 以指导材料质量的提高和性能的改善. 这些方面的工作, 正在进一步开展.

致谢

感谢中科院上海技术物理研究所王建禄博士, 在 XRD 测试过程中耐心的指导和帮助, 同时感谢吴杰博士, 在 SEM 及 EDX 测试中的帮助和支持.

References

- [1] Ahn S, Kim C, Yun J H, *et al.* CuInSe₂ (CIS) Thin Film Solar Cells by Direct Coating and Selenization of Solution Precursors [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, **114**(17): 8108 – 8113.
- [2] Habas S E, Platt H A S, van Hest M F A M, *et al.* Low-Cost Inorganic Solar Cells: From Ink To Printed Device [J]. *Chemical Reviews*, 2010, **110**(11): 6571 – 6594.
- [3] Repins I, Contreras M A, Egaas B, *et al.* 19.9% -Efficient ZnO/CdS/CuInGaSe₂ Solar Cell with 81.2% Fill Factor [J]. *Journal Name: Progress in Photovoltaics: Research and Applications; Journal Volume: 16; Journal Issue: 3, May 2008, 2008; Medium: X; Size: pp. 235 – 239.*
- [4] Eberspacher C, Fredric C, Pauls, *et al.* Thin-film CIS alloy PV materials fabricated using non-vacuum, particles-based techniques [J]. *Thin Solid Films*, 2001, **387**(1 – 2): 18 – 22.
- [5] Wang W, Su Y-W, Chang C-h. Inkjet printed chalcopyrite CuIn_xGa_{1-x}Se₂ thin film solar cells [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2011, **95**(9): 2616 – 2620.
- [6] 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(0): 486 – 490.
- [7] Park J W, Choi Y W, Lee E, *et al.* Synthesis of CIGS absorber layers via a paste coating [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2009, **311**(9): 2621 – 2625.
- [8] Luo P, Zuo R, Chen L. The preparation of CuInSe₂ films by combustion method and non-vacuum spin-coating process [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2010, **94**(6): 1146 – 1151.
- [9] Woo J H, Yoon H, Cha J H, *et al.* Electrostatic spray-deposited CuInGaSe₂ nanoparticles: Effects of precursors' Ohnesorge number, substrate temperature, and flowrate on thin film characteristics [J]. *Journal of Aerosol Science*, 2012, **54**(0): 1 – 12.
- [10] Uhl A R, Romanyuk Y E, Tiwari A N. Thin film Cu(In, Ga)Se₂ solar cells processed from solution pastes with polymethyl methacrylate binder [J]. *Thin Solid Films*, 2011, **519**(21): 7259 – 7263.
- [11] YANG De-Ren, *Solar Cell Material* [M]. Beijing: Chemical Industry Press (杨德仁. 太阳电池材料. 北京: 化学工业出版社), 2006: 304.