

研究简报 ·

# 电沉积银铟硒薄膜的(光)电化学特性研究

谢少艾 \*

邓薰南

(上海农学院化学教研室 上海 201101)

(上海大学电化学研究室 上海 201800)

尤金跨

(厦门大学化学系 厦门 361005)

银铟硒是继铜铟硒之后新发展起来的另一种能源、信息功能材料,它的禁带宽度  $E_g = 1.20 \text{ eV}$ ,更接近于光电转换效率最高的太阳能电池所应具有的能量值<sup>[1]</sup>,因此具有广泛的应用前景.早在六十年代,前苏联就对银铟硒的物理性质及电子特性有过报道.目前有关光电化学电池(PEC)所利用的银铟硒薄膜材料的制备大多是采用大晶粒熔融生长法<sup>[2,3]</sup>.80年代,Raviendra P. T. K. Sharama<sup>[4]</sup>曾报道应用电沉积法制作 p-AgInSe<sub>2</sub>/CdS 液结太阳能电池,但真正利用电化学沉积制备银铟硒的报道不多,由电沉积制备半导体薄膜有许多优点:方法易行,不需昂贵的仪器设备,拉单晶及制结等,且可制作任意形状的半导体薄膜,其掺杂可以在电沉积时同步完成,这是一般物理方法做不到的.本文主要应用恒电位电沉积方法选择银铟硒沉积的最佳途径并初步解释了化学修饰对其光电化学性质的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 薄膜电极的制备

银铟硒薄膜是在含  $3.0 \text{ mmol/L AgNO}_3$ 、 $3.5 \text{ mmol/L In(NO}_3)_3$ 、 $4.0 \text{ mmol/L SeO}_2$  和  $100 \text{ mmol/L KNO}_3$  的溶液中于  $-0.85 \text{ V (vs. SCE)}$  电位下,在钛片上沉积而得,然后经  $300^\circ\text{C}$  氮气氛下退火  $30 \text{ min}$ .

### 1.2 PEC 的构成及测定

电池盒用自制玻璃杯及有机玻璃盖做成.光电极(AgInSe<sub>2</sub> 薄膜)插入溶液时,应尽量靠近光照面,以减少溶液对光的吸收.辅助电极为面积  $4 \text{ cm}^2$  的石墨电极,以多硫溶液( $\text{NaOH} : \text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O} : \text{S} = 1 : 1 : 1$ )、多碘溶液( $\text{I}^- / \text{I}_2$ )及  $[\text{Fe(CN)}_6]^{3-} / [\text{Fe(CN)}_6]^{4-}$  作为氧化还原偶,

本文 1998-10-20 收到,1999-03-15 收到修改稿; 国家自然科学基金资助项目

\* 通讯联系人

用 75L-III 型累计式辐射计估计光强,光源是 250 W 卤钨灯,经透镜聚焦,光强为  $55 \text{ mW/cm}^2$ ,在此条件下用 HI KI-3200 数字式万用表测量 PEC 的光电压  $V_{oc}$  及短路光电流  $I_{sc}$ . 从  $V_{oc}$  正、负光电流的移动可判断 p 或 n 型半导体.

## 2 结果与讨论

### 2.1 AgInSe<sub>2</sub> 薄膜的光电特性

由电沉积得到之 AgInSe<sub>2</sub> 薄膜,经退火处理后,在氧化-还原偶溶液中与铂(或石墨)电极构成 PEC;氧化-还原偶溶液为多硫、多碘与铁氰化钾溶液,可通过测试此 PEC 的  $V_{oc}$  和  $I_{sc}$  观察银硒薄膜的光电特性,并从光照前后的  $V_{oc}$  的移动方向来判别薄膜的导电类型. 实验中,  $V_{oc}$  一般可达 150 mV,最高可达 260 mV,  $I_{sc}$  为  $10 \text{ mA/cm}^2$ ,  $I_{sc} > 1 \text{ mA/cm}^2$  在不同氧化-还原偶溶液中,其光电效应以多碘为最高,多硫次之,铁氰再次. 但多碘腐蚀性过强,不利于作重复及浸渍,故所测数据如不特别标出,均是在多硫中进行.

### 2.2 沉积电位对光电效应的影响

图 1 示出电沉积所得银硒薄膜在多硫溶液中测定的  $V_{oc}$  及  $I_{sc}$  随沉积电位 ( $E$ ) 的变化关系.

如图所见,较好的沉积电位应选择 在  $-0.75 \sim -0.85 \text{ V}$ , 其中可以发现  $-0.85 \text{ V}$  下沉积所得之薄膜光电效应最佳.

### 2.3 化学修饰对电沉积 AgInSe<sub>2</sub> 薄膜 PEC 性能的影响

本文采用浸渍方法实行表面修饰. 在实验中发现,由多硫溶液构成的 PEC,经  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  浸渍后的影响最明显,对比未修饰的 AgInSe<sub>2</sub> 薄膜. 其  $V_{oc}$  可增加  $30 \sim 40 \text{ mV}$ ,光电流可增加  $2 \sim 6 \text{ mA}$ . 结果如图 2. 究其原因,可能是:

(1) 由于  $\text{Pb}^{2+}$  吸附性强<sup>[5]</sup>,浸渍后(时间一般为  $1 \sim 2 \text{ min.}$ ) 部份  $\text{Pb}^{2+}$  将吸附在 AgInSe<sub>2</sub> 薄膜表面上,并使表面形成 Schottky 势垒. 据文献[6],对形成 Schottky 势垒的金属-半导体体系,当半导体被光激发后,导带电子迁移到表面将被形成势垒(陷阱)的金属离子捕获,而分布在半导体表面上的空穴又将被自由分散,从而使电子-空穴复合被抑<sup>[6]</sup>. 由于本文浸渍时间较短,表面  $\text{Pb}^{2+}$  吸附的量很少,所以不会因过量金属而导致加速复合,从而改善了光催化反

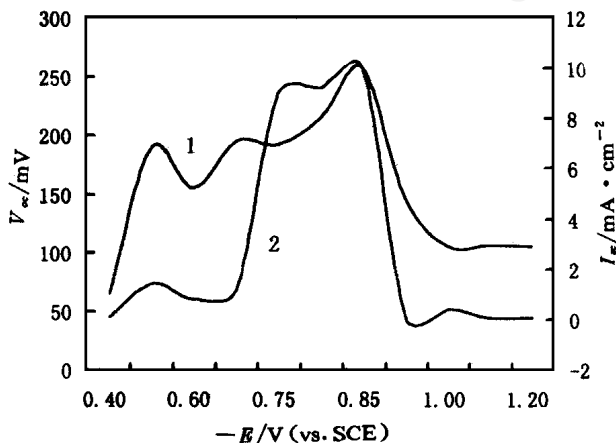


图 1  $V_{oc}$  (1) 和  $I_{sc}$  (2) 随 AgInSe 薄膜沉积电位 ( $E$ ) 的变化

Fig. 1 Dependence of the  $V_{oc}$  (1) and  $I_{sc}$  (2) on the electrodeposited potential ( $E$ ) of AgInSe<sub>2</sub> films

Electrodeposited solution:  $3.0 \text{ mmol/L AgNO}_3 + 3.5 \text{ mmol/L In}(\text{NO}_3)_3 + 4.0 \text{ mmol/L (SeO}_2) + 100 \text{ mmol/L KNO}_3$ , pH 2

Polysulfid solution:  $1.0 \text{ mol/L NaOH} + 1.0 \text{ mol/L Na}_2\text{S} + 1.0 \text{ mol/L S}$ , light density:  $100 \text{ mW/cm}^2$

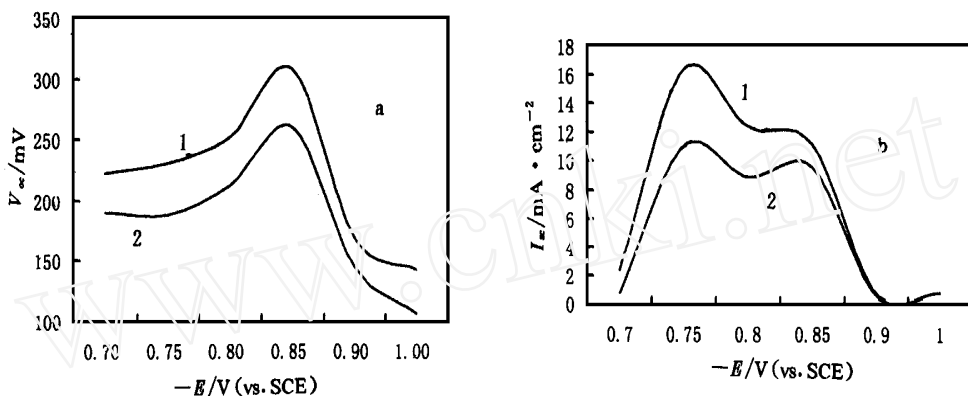


图2 化学修饰对电沉积  $\text{AgInSe}_2$  薄膜光电特性的影响

Fig.2 The effect of chemical decoration on (photo) electrochemical character of the electrodeposited  $\text{AgInSe}_2$  films

a) On  $V_{oc}$       b) On  $I_{sc}$

1) Dipped in  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  solution for 1.0 ~ 2.0 min; 2) Undecoration

应,提高半导体的光电化学特性.

(2) 我们用的氧化还原电对乃系多硫溶液,溶液中的  $\text{S}^{2-}$  在  $\text{AgInSe}_2$  薄膜表面与吸附的  $\text{Pb}^{2+}$  形成  $\text{PbS}$ ,从而与  $\text{AgInSe}_2$  形成异质结. 异质结两侧的材料具有不同的禁带宽度 ( $\text{PbS}$ ,  $E_g = 0.37 \text{ eV}$ ;  $\text{AgInSe}_2$ ,  $E_g = 1.18 \text{ eV}$ ),当射入的光束不能直接激发半导体  $\text{AgInSe}_2$  时,它却有足够能量激发  $\text{PbS}$  价带上的电子.  $\text{PbS}$  被激发后,价带产生的空穴保留在  $\text{PbS}$  本体,同时跃迁的电子则迁移到比  $\text{PbS}$  更负的  $\text{AgInSe}_2$  的导带上. 从而增加了电荷的分离,抑制了电子一空穴的复合,也扩展了光致激发的波长范围,从而改善半导体薄膜的光电化学特性.

从上述两点可以看出,在半导体  $\text{AgInSe}_2$  薄膜上,  $\text{Pb}^{2+}$  的表面修饰有效阻止了电荷在转移过程中的复合,提高了光电化学转换的量子效率,从而改善了半导体的光电化学特性.

### 3 结 论

光电效应不俗的银铟硒薄膜的最佳电沉积条件是:溶液组成  $3.0 \text{ mmol/L AgNO}_3 + 3.5 \text{ mmol/L In}(\text{NO}_3)_3 + 4.0 \text{ mmol/L SeO}_2 + 100 \text{ mmol/L KNO}_3$  pH 1.5,温度  $T = 20$ ,采用恒电法沉积,沉积电位  $E = -0.85 \text{ V (vs. SCE)}$ ,薄膜导电类型一般为 n 型,其  $V_{oc} = 260 \text{ mV}$ ,  $I_{sc} = 10.0 \text{ mA/cm}^2$  (多硫溶液),经硝酸铅溶液浸渍后,光电响应有较大提高.

# The Studies of the (Photo) Electrochemical Character on the Electrodeposited Silver Indium Selenum Thin Films

Xie Shaoai \*

( Chemical Research center, Shanghai Agricultural college, Shanghai 201101)

Deng Xun nan

( The Electrochemical Research Center, Shanghai University, Shanghai 201800)

You Jin Kua

( Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

**Abstract** A photoelectrochemical cell (PEC) is constructed, using an AgInSe<sub>2</sub> film photoanode made from electrodeposition and a platinum electrode in aqueous polyiodide or polysulfide electrolyte.

The  $V_{oc}$  and  $I_{sc}$  of PEC have been tested and measured, and the effect of chemical decoration on the photoanodes also studied.

**Key words** Silver Indium Selenum, Electrodeposition, (Photo) electrochemical character

## References

- 1 查全性等著. 电极过程动力学导论 (第二版). 北京: 科学出版社, 1980
- 2 Geula Dagan, David Cahen n-AgInSe<sub>2</sub>/ Polyiodide and polysulfide photo-electrochemical cells. J. Electrochem. Soc. 1998, 135: 104 ~ 108
- 3 Geula Dagan, David Cahen. Photoelectrochemical activity of n-AgInSe<sub>2</sub>/polyiodide junctions. J. Electrochem. Soc. , 1986, 133: 1 533
- 4 Raviendra D, Sharma. J. K n-CdS/ p-AgInSe<sub>2</sub> solar cells by electrodeposition. Phys. Status. Solid(a), 1985, 88: 365
- 5 [美] 张立纲. 分子束外延和异质结. 上海: 复旦大学出版社, 1988
- 6 岳林海, 徐铸德. 半导体的表面修饰及光电化学应用. 化学通报, 1998, 9: 28 ~ 31