

高透光 p 型 CuSCN 薄膜的电沉积制备及机理研究

武卫兵 靳正国* 华 臻 付亚楠 邱继军

(天津大学先进陶瓷与加工技术教育部重点实验室, 材料学院, 天津 300072)

关键词: 硫氰酸亚铜; 纳米晶太阳能电池; 电化学沉积机理; 宽禁带 p 型半导体

分类号: O646.51; O472*3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)03-0383-06

Preparation and Mechanism of CuSCN Film by Electrodeposition in Aqueous Solution

WU Wei-Bing JIN Zheng-Guo* HUA Zhen FU Ya-Nan QIU Ji-Jun

(Key Laboratory for Advanced Ceramics and Machining Technology of Ministry of Education, School of Materials, Tianjin University, Tianjin 300072)

Abstract: A stable aqueous electrolyte solution containing Cu(II) cations and (SCN)⁻ anions was prepared by adding EDTA(ethylenediamine tetraacetic acid disodium salt, $C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$) to chelate with Cu(II) cations. CuSCN films were electrodeposited on transparent ITO conducting substrates from as-prepared electrolyte solution. Deposition mechanisms of CuSCN at varied temperatures have been studied. The results indicate that electron quantum tunnel through CuSCN film plays a role and the dense thin film with nanocrystals was obtained at or below room temperature. However, at higher temperature, a thermally activated process was involved and a thick film was obtained. It has been calculated that the activation energy of the growth for crystals is 0.5 eV. XPS pattern shows that the electrodeposited film is (SCN) in stoichiometric excess, indicating a p-type film. As-prepared CuSCN film was with high transmittance ($\geq 85\%$) in the visible optical range and the direct transition band gap was 3.7 eV.

Key words: cuprous(I) thiocyanate; NPC; electrodeposition; p-type semiconductor

0 引言

纳米晶太阳能电池 (nanocrystalline photovoltaic cells, NPC), 如染料敏化太阳能电池(DSSC)^[1]和极薄吸附层太阳能电池(ETA)^[2], 由于在低成本、高效率等方面的潜力近几年来受到广泛关注^[3]。与其相关的材料, 如阳极多孔膜, 中间敏化层以及空穴传输层等随之成为研究热点。作为空穴传输材料目前主要分为液体和固体两大类, 其中固体空穴传输材料之一可采用高透光性的宽禁带 p 型半导体, 如 CuI^[4]、

CuAlO₂^[5]、NiO^[6]、CuSCN^[7]等。CuSCN 由于具备高透光、高电导、稳定性好等特点^[7], 被认为是最有希望用于 NPC 太阳能电池的 p 型材料。CuSCN 薄膜的沉积技术已涉及浸渍法^[8]、化学浴法(CBD)^[9]、电化学沉积法^[10-12]以及连续离子层吸附反应法(SILAR)^[9]等。

作为 NPC 电池应用, 电化学沉积法因其工艺简单, 成本低, 适合于大面积沉积等优点而被备受关注。至今国内外对 CuSCN 电沉积制备研究大多使用有机溶剂^[10]。尽管用水作溶剂有成本低、对溶质的溶

收稿日期: 2004-06-21。收修改稿日期: 2004-09-06。

天津市基础研究重点项目(No.F103004)。

*通讯联系人。E-mail: zhgjin@tju.edu.cn

第一作者: 武卫兵, 男, 30岁, 博士研究生; 研究方向: 能源材料。

剂化能力强、沉积效率高以及能阻止染料脱附等优点,但由于二价铜离子和硫氰酸根离子在水中反应而难于获得稳定的沉积溶液^[10],因而水基沉积体系的 CuSCN 薄膜的制备尚未见报道。本研究试图通过采用络合机制掩蔽硫氰酸根离子与铜离子的结合来提高水溶液的稳定性。采用了对 p 型半导体研究较少的阴极式沉积方式^[13,14]制备 CuSCN 薄膜。研究中描述了电沉积溶液的制备过程,表征了薄膜的结构及半导体基本性能,讨论了各种温度下的沉积机理。

1 实验部分

1.1 试剂

CuSO₄·5H₂O(天津市化学试剂三厂)、KSCN(天津北方化玻采购销售中心)、EDTA(乙二胺四乙酸二钠,天津瑞金特化学品有限公司)均为分析纯。

1.2 电沉积

以 ITO 导电玻璃(方阻为 10 Ω·cm⁻¹)为沉积衬底。沉积前对 ITO 分别用 pH=13 的 NaOH 溶液, pH=1 的盐酸溶液,异丙醇,以及去离子水超声清洗 15 min,真空干燥后待用。

稳定电解质溶液的制备。首先分别将各试剂溶于去离子水制备出浓度为 0.1 mol·L⁻¹ 的 CuSO₄、EDTA 及 KSCN 溶液,然后将三者按一定比例充分混合得到所需的电解质溶液。溶液中铜离子浓度为 0.04 mol·L⁻¹,各离子的物质的量之比分别为:铜离子/EDTA=1:1,铜离子/硫氰酸根离子=2:1。实验表明,该溶液具有很高的稳定性,既使经过 30 d 以上的静置试验仍没有明显变化。

电沉积制备 CuSCN 薄膜采用标准三电极电化学系统。其中,工作电极为 1.5 cm × 2 cm 的 ITO 导电玻璃,参比电极为 KCl 饱和的 Ag/AgCl 电极(以后提到的电位均相对于该参比电极而言),辅助电极为 2 cm × 3 cm 的 Pt 片。用恒电位仪(TD-3691 型,天津中环电子公司)控制沉积过程中的电位或电流值,并通过连接计算机中的数据采集程序记录沉积过程中的电流、电位、时间等数据。将电解槽置于可控温恒温槽中,采用恒电流记录不同温度下工作电极的电位变化;采用不同的恒电位记录不同温度下的电流值;最后,室温下通过恒电位-400 mV vs Ag/AgCl 电极,沉积出具有纳米晶尺度的 CuSCN 薄膜。

1.3 测试与表征

采用 PHILIPS XL-30 ESEM 扫描电子显微镜分析薄膜表面形貌,根据薄膜断面 SEM 照片估计膜

厚。采用日本理学 D/max 2500 型多晶 X 射线衍射仪测试薄膜的物相结构,使用 Cu Kα 射线,衍射光束经 Ni 滤波片滤波,波长为 0.154 18 nm,管压为 40 kV,管流 100 mA。采用 PHILIPS ESCA MULTIPLEX1600 型光电子能谱仪分析薄膜元素化学态和化学组成,进而确定薄膜导电类型。采用 DU-8B UV-VIS 紫外-可见分光光度计测量 CuSCN 薄膜在 300~900 nm 波长范围内的光透过率,估算半导体的禁带宽度。

2 结果与讨论

2.1 CuSCN 电沉积机理

图 1 中描述了不同温度下采用恒电流方式沉积的电位随时间的变化曲线。从沉积曲线的形状可以明显看出包含一个成核过程。开始时的电位急剧下降阶段是双电层充电过程^[15]。当电位降到一定负值时,CuSCN 开始在空白导电玻璃上成核,由于通常晶粒成核电位比生长要求的电位更负^[16],因此,一旦一定量晶粒成核后,薄膜的生长将更加有利,电位开始上升。这一点也可以从在 600~-600 mV 之间该溶液的连续多次线性扫描伏安曲线中看出。第一次扫描过程中,电位降到-20mV 左右时才开始出现阴极电流,表明 CuSCN 的起始成核。在接下来的几次扫描中,由于前几次扫描已经形成一定量的 CuSCN 晶核。晶粒的生长变得更加有利,在+350 mV 附近便开始出现阴极电流。随着沉积次数增加,形成的晶核数目逐渐增多,阴极电流峰由于参与生长的晶粒增加有增高的趋势。

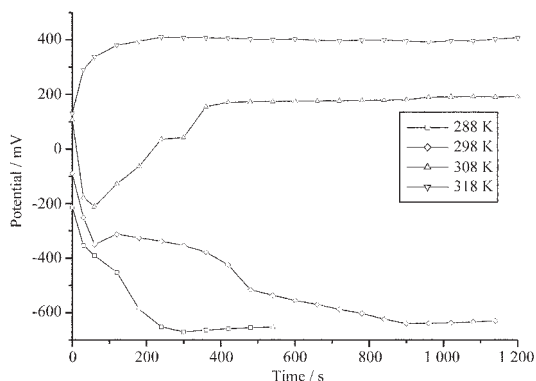


图 1 恒电流条件下电位随时间变化曲线

Fig.1 Potential-time transients during galvanostatic deposition with 0.05 mA·cm⁻²

低温下,随薄膜生长有连续电位下降过程,288 K 时更为明显。如果电位变得过负(如-630 mV 附

近), 电位开始波动, 这是由于电位过低时开始有单质铜共沉积出来。在图 2 中第 5 次扫描中开始出现第三个还原峰, 即电位超过 -630 mV 出现 Cu 的生成峰。因此, 用恒电流法在低温下沉积将会限制薄膜的厚度; 在较高温度下, 晶粒生长所需沉积电位不会太负且相对稳定, 因此可使用更高的沉积电流制备更厚的薄膜, 如在 328 K 可以沉积出几个微米厚的 CuSCN 薄膜。从以上结果分析可以看出, 在 CuSCN 电沉积过程中含有热活化过程。

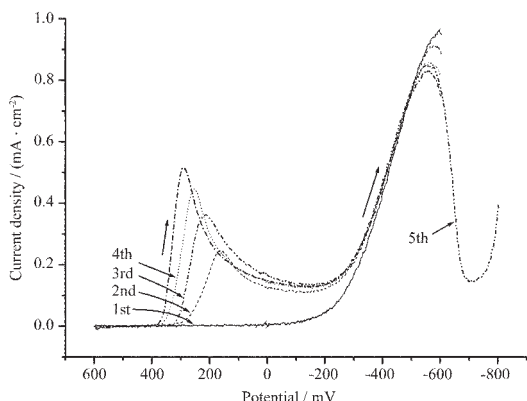


图 2 对同一片 ITO 导电玻璃在 $600 \sim -600$ mV 范围内多次单扫的伏安曲线

Fig.2 Linear sweep voltammograms between 600 mV and -600 mV consecutively scanned on the same ITO electrode with scan rate of $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

对半导体沉积的阴极式沉积而言, 薄膜的阴极生长电流通常遵循以下关系^[17]:

$$J_c = q k_c n_s c_{ox} \exp(-U_{cat} / kT) \quad (1)$$

其中, k_c 是载流子的速率常数, n_s 是半导体表面的电子密度, 是随电位变化的参量(对于 p 型 CuSCN 薄膜而言, 由于电子是少数载流子, 因此在一定的电位下可将 n_s 看作常数合并到 k_c 中), c_{ox} 是溶液中氧化剂浓度, U_{cat} 是阴极反应活化能。对上述(1)式两边同时取对数可得以下关系:

$$\ln J_c = \ln(q k_c n_s c_{ox}) + (-U_{cat} / k) 1/T \quad (2)$$

因此, 将电流密度的对数相对于温度的倒数作图可得出图 3 所示的三条直线。直线斜率即为阴极反应活化能/ k 。通过计算得出反应活化能约为 0.5 eV。从图中可以看出, 反应活化能与阴极电位无关。

实验表明, 温度对薄膜形貌影响显著, 328 K 可以生长出接近 $1 \mu\text{m}$ 大小的晶粒(见图 4), 而在 288 K, 在相同的沉积电流和沉积时间下, 形成的晶粒远小于 100 nm (见图 5)。

从上面的实验结果可以得出 CuSCN 薄膜在不

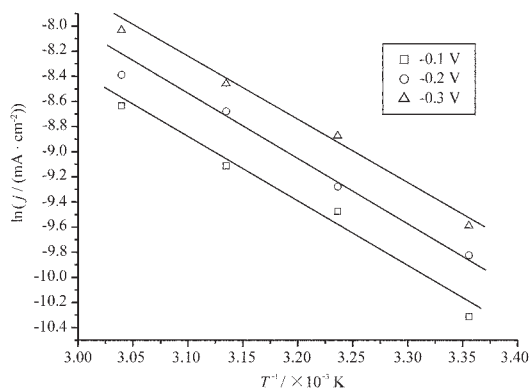


图 3 不同电位下的沉积电流的对数与温度倒数的曲线
Fig.3 Logarithm of the deposition current density versus the inversed temperature for three potentials in a Cu(II) EDTA complex solution



图 4 328 K 恒电流 $0.05 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 下沉积 300 s 制备的 CuSCN 薄膜

Fig.4 CuSCN deposited at galvanostat of $0.05 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ for 300 s at 328 K



图 5 288 K 恒电流 $0.05 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 下沉积 300 s 制备的 CuSCN 薄膜

Fig.5 CuSCN deposited at galvanostat of $0.05 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ for 300 s at 288 K

同温度下的沉积机理。由于 CuSCN 是 p 型半导体(参见 2.2 的表征结果), 空穴是多数载流子, 大晶粒的生长只能通过价带中的空穴传输。已知 CuSCN 价

带边大约在 +0.48 V vs Ag/AgCl 电极^[18]。而氧化剂 Cu(II)EDTA 配离子的起始还原电位大约为 0.02 V vs Ag/AgCl(如图 2 所示)。因此配离子的还原无法通过 Cu(II)EDTA 直接将空穴注入到 CuSCN 的价带进行,而应该是有表面态参与的间接跃迁过程。沉积过程中, Cu(II)EDTA 配离子首先将空穴注入到表面态,然后空穴被热激发到价带,并通过价带传输到达基体。该过程可用图 6 的能级模型表示:

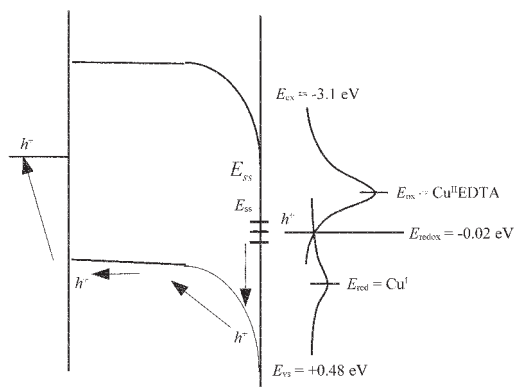
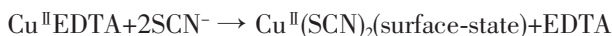


图 6 沉积过程中 CuSCN 薄膜和电解质溶液界面的能级模型

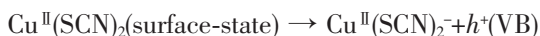
Fig.6 Energy model for the interface between CuSCN and the deposition solution

按照该能级图,图 3 中得出的反应活化能(0.5 eV) 相应于图 6 中空穴从表面态激发到价带所需要的能量。由于 p 型 CuSCN 中 SCN 是化学计量过剩的,在 CuSCN 表面形成表面态 Cu(SCN)₂ 是可能的^[19,20]。另外,也可能通过溶液中离子的吸附形成吸附表面态的 Cu(SCN)₂。由于半导体/电解质界面处的 Helmholtz 层的能级分布很窄,电荷密度很高,大部分电位差都落在半导体的空间电荷层区域,可以认为半导体的能带边缘位置不随外加电位变化^[17,21,22],这与图 3 中得到的反应活化能与阴极电位无关的结果是一致的。上式的反应过程可表示为以下几个步骤:

Helmholtz 层吸附过程:



表面态热活化过程^[21]:



化学反应:



对于低温下形成小晶粒的过程,因为体系不能提供表面态空穴跃迁需要的活化能,价带传输机理是不适用的,必需用另外的电荷传输机理来解释。少

数载流子的扩散长度是相当大的,大约在 100 nm 的范围内^[20]。这意味着,如果薄膜的厚度或晶粒尺寸在该范围内,电荷有可能通过导带电子隧穿到达表面态 E_{ss}(相等于溶液中 Cu(II)EDTA 络离子氧化能级水平),隧穿机理在沉积中起主导作用;随着沉积厚度的增加,空间电荷层变宽,削弱了电子隧穿效应。恒电流沉积时,将在薄膜表面产生大量电子积累,使得电位不断变负(见图 1 中 288 K、298 K 的曲线),因此也就限制了沉积薄膜的增长速率。这表明低温下沉积是以电子隧穿为主的电子输运过程,由于空间电荷层的存在,使这一过程表现出优先成核,从而形成了低温下沉积的细晶结构,晶粒尺寸在 100 nm 范围内(如图 5)。

2.2 CuSCN 薄膜的电沉积制备及其表征

图 7 是在恒电位 -500 mV vs Ag/AgCl 电极, 298 K 下沉积的 CuSCN 薄膜的 SEM 照片。可以看出薄膜是由 100 nm 左右的晶粒组成,并且晶粒已初显自形晶的形状,晶粒尺寸明显大于较低温度 288 K 下沉积的晶粒尺寸而小于在较高温度 328 K 下沉积的晶粒尺寸(见图 4)。薄膜的形貌表明成核密度较高,这意指了沉积的初始过程电子隧穿机理起到了主要作用。另外,在该温度下的恒电位沉积过程中开始表现出如恒电流沉积的双机制行为,空穴由于温度升高而活化几率提高,晶粒的生长加速,导致晶粒尺寸变大。因此,通过控制沉积过程中的温度和沉积电位,可以控制晶粒成核和生长速度,从而控制晶粒尺寸和致密度。

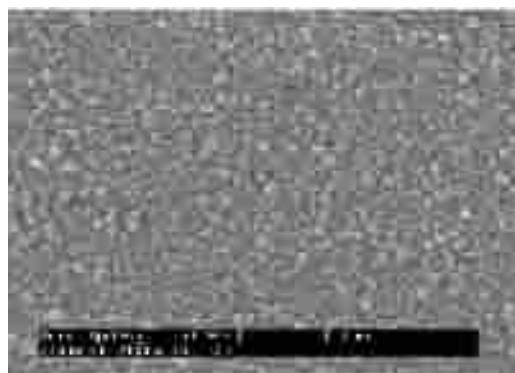


图 7 25 °C 恒电位 -500 mV 沉积的 CuSCN 薄膜的 SEM 照片

Fig.7 SEM images of CuSCN thin films prepared by potentiostatic of -400 mV at 25 °C

图 8 是制备的薄膜 XRD,从中可以看出图谱中除了导电层 ITO 的衍射峰外只有 CuSCN 的峰,这与标准的 CuSCN 粉末 XRD 衍射峰(JCPDS 号:29-581)

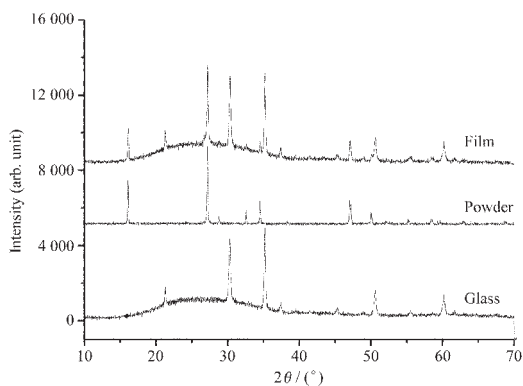


图 8 CuSCN 薄膜的 XRD 谱图

Fig.8 XRD patterns of (a) ITO; (b) CuSCN powder; (c) CuSCN thin film deposited at -400 mV vs Ag/AgCl

吻合得很好。图中作为参考的 XRD 图分别为 ITO 基底和 CuSCN 粉体的衍射图,其中 CuSCN 粉体是实验室中通过将 CuSO_4 和 KSCN 在水中混合沉积出 $\text{Cu}(\text{SCN})_2$ 黑色粉体,然后在去离子水中 50°C 处理充分转化成白色 CuSCN 粉体后制得的。

图 9 是制备的 CuSCN 薄膜的紫外-可见光透射光谱图。按照由薄膜断面 SEM 照片(图 10)得出的膜厚 $\sim 300\text{ nm}$,通过转化得出 $(\alpha h\nu)^2-h\nu$ 的曲线图。由图中看出在 3.7 eV 附近的直线关系表明光吸收是通过电子在价带和导带间的直接跃迁。将直线外推到光子能量横轴的零吸收处得出 CuSCN 的禁带宽度约为 3.7 eV ,略高于浸渍法制备薄膜的测量值^[23],这可能与细晶及 CuSCN 薄膜中富 SCN 的非化学计量偏离有关(见图 11)。图 9 中长波段区域明显的吸收可能是由沉积薄膜的层间干涉造成的。可以看出制备的 CuSCN 薄膜具有很高的透光性。如果忽略由层间干涉造成的影响,薄膜在可见光区的透过率高于 85%。

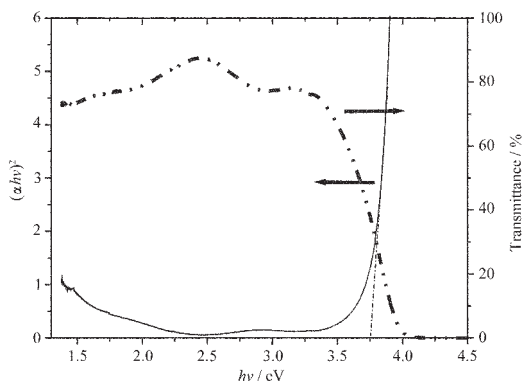


图 9 CuSCN 薄膜的紫外可见光透射光谱图

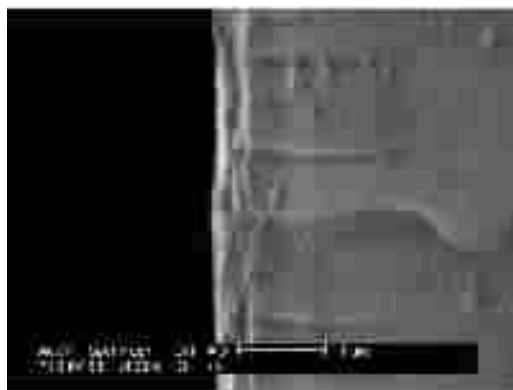
Fig.9 Plots of UV-VIS optical transmittance spectra and $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ for the CuSCN thin film obtained at -400 mV

图 10 CuSCN 薄膜的断面 SEM 照片(乙醇溶剂, -700 mV 沉积 120 s)

Fig.10 SEM micrographs for cross-section of CuSCN thin film deposited in ethanol solution at -700 mV for 120 s

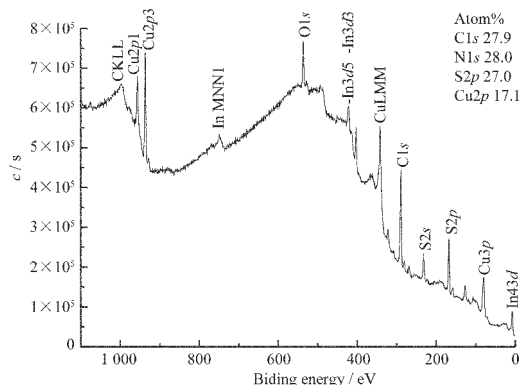


图 11 CuSCN 薄膜的 XPS 谱图

Fig.11 XPS spectra of CuSCN thin film electrodeposited at -300 mV vs Ag/AgCl

图 11 示出恒电位下沉积的 CuSCN 薄膜的 XPS 图谱。由图中可以得出 Cu 与 SCN 的比例为 0.8,即是 Cu 化学计量不足,该组成下的缺陷式为 $\text{Cu}_{0.8}\text{SCN}$ 。由于 CuSCN 的半导体类型是由二者的化学计量比决定的,当 Cu 过量时为 n 型半导体,SCN 过量时为 p 型半导体^[23],从而可以确定该条件下制备的 CuSCN 为 Cu 不足的 p 型半导体。

3 结 论

(1) 通过 EDTA 络合机制掩蔽硫氰酸根离子与铜离子的结合,抑制了 CuSO_4 和 KSCN 混合水溶液中沉淀的生成,获得了用于制备 CuSCN 薄膜的稳定的水基电沉积溶液。

(2) CuSCN 晶粒的生长是受热活化过程控制的,通过实验计算出了 CuSCN 晶粒生长的活化能为 0.5 eV ,并建立了 CuSCN 薄膜电沉积过程中的能级模型。

(3) CuSCN 在不同的温度遵循不同电沉积机理。在较低温度下,电沉积过程以电子隧穿的成核机理为主导;在较高温度下,以空穴在价带中传输的晶粒生长机理为主导。通过控制沉积的温度和沉积电位可以控制薄膜的晶粒尺寸和致密度。

(4) 在室温下制备出了晶粒具有纳米尺度的致密 CuSCN 薄膜。该薄膜为 p 型半导体,具有很高的透光性(>85%)。利用薄膜的吸收光谱得出其禁带宽度为 3.7 eV。薄膜的晶粒细化和 SCN 的化学计量偏离导致水溶液沉积体系制备的 CuSCN 半导体的带隙变宽。

参考文献:

- [1] Bach U, Lupo D, Compte P, et al. *Nature*, **1998**,**395**:583~585
- [2] Siebentritt S, Ernst K, Fischer Ch -H. *Barcelona*, **1997**: 1823~1825
- [3] O'Reagan B., Gratzel M. *Nature*, **1991**,**353**:737~739
- [4] Tennakone K, Hewaparakrama M, Dewasurendra K P, et al. *Semicond. Sci. Technol.*, **1988**,**(3)**:382~387
- [5] Kawazoe H, Yasukawa M, Hyodo H, et al. *Nature*, **1997**,**389**: 939~942
- [6] He J, Lindstrom H, Hagfeldt A, et al. *J. Phys. Chem. B*, **1999**,**103**:8940~8943
- [7] O'Regan B, Schwartz D T. *Chem. Mater.*, **1995**,**(7)**:1349~1354
- [8] Kumara G R R A, Konno A, Senadeera G K R, et al. *Sol. Ener. Mater. Sol. Cel.*, **2001**,**69**:195~199
- [9] Sankapal B R, Goncalves E, Ennaoui A, et al. *Thin Solid Films*, **2004**,**451~452**:128~132
- [10] Tennakone K, Kumarasinghe A R, Sirimanne P M, et al. *Thin Solid Films*, **1995**,**261**:307~310
- [11] Rajeshwar K, Tacconi N R, Chenthamarkshan C R. *Chem. Mater.*, **2001**,**13**:2765~2782
- [12] Bringley J F, Eachus R S, Marchetti A P. *J. Phys. Chem. B*, **2002**,**106**:5346~5350
- [13] Morrison S R, Translated by WU Hui-Huang(吴辉煌). *Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes* (半导体与金属氧化物膜的电化学). Beijing: Science Press, **1988**.208~209
- [14] de Jongh P E, Vanmaekelbergh D, Kelly J. *J. Chem. Mater.*, **1999**,**11**:3512~3517
- [15] Bera D, Kuiry S C, Seal S. *J. Phys. Chem. B*, **2004**,**108**:556~562
- [16] Greef R, Peat R, Peter L M, Pletcher D., Robinson J., Translated by LIU Hou-Tian(柳厚田), XU Pin-Di(徐品第). *Instrumental Methods in Electrochemistry* (电化学中的仪器方法). Shanghai: Fudan University Press, **1992**.214~215
- [17] Morrison S R, Translated by WU Hui-Huang(吴辉煌). *Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes* (半导体与金属氧化物膜的电化学). Beijing: Science Press, **1988**.89~90
- [18] O'Regan B, Daniel T Schwartz, Daniel T. *Adv. Material.*, **2000**,**12**:1263~1267
- [19] Fernando C A N, Kumarawadu I, Takahashi K, et al. *Sol. Energ. Mater. Sol. Cel.*, **1999**,**58**:337~343
- [20] de Jong P E, Vanmaekelbergh K, Kelly J J. *J. Electrochem. Soc.*, **2000**,**147**(2):486~3517
- [21] Morrison S R. *The Chemical Physics of Surfaces*, Plenum: New York, **1990**:438~439
- [22] Xu Yong, Schoonen M A A. *American Mineralogist*, **2000**, **85**:543~545
- [23] Tennakone K, Jayatissa A H, Fernando C A N. et al. *Phys. At. Aol. (a)*, **1987**,**103**:491~497