

论文研究的另一个重点是 Cu_{2-x}Se 的形成机理及抑制方法。在理论分析和实验测试的基础上, 提出 Cu_{2-x}Se 的结晶及分解规律, 根据其相变规律, 总结出抑制 Cu_{2-x}Se 结晶的有效方法。在预制层铜的总含量保持不变的情况下, 减少预制层表面铜的比例。升温时快速通过 Cu_{2-x}Se 的反应区、硒化温度高于 Cu_{2-x}Se 液化解点、增加硒压、降温时维持硒压等措施抑制 Cu_{2-x}Se 的结晶。硒化温度为 550°C , 升温速率为 $60^\circ\text{C}-70^\circ\text{C}/\text{min}$, 降温速率为 $8^\circ\text{C}-10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。硒源温度维持在 300°C , 以保证高温环境下 CIGS 不会因为硒缺乏而分解产生 Cu_{2-x}Se 。薄膜表面的铜含量由二次离子质谱 SIMS 测定, Cu_{2-x}Se 由喇曼光谱测定。采用新的制备工艺后, 基本消除 CIGS 薄膜表面的 Cu_{2-x}Se , 喇曼光谱测试看不到明显的 Cu_{2-x}Se 喇曼峰, 电池的填充因子得到明显改善。

硒化工艺在 CIGS 薄膜的研究中占有极为重要的地位。由于在国内首次采用固态源硒化工艺, 这方面研究是一种全新的探索。在调整 Ga 的分布并抑制 Cu_{2-x}Se 二元相的同时, 保证 CIGS 薄膜高质量的结晶状态是工艺优化的前提。在实验中通过 XRD、Raman 等测试手段, 对 CIGS 薄膜结晶过程中的相变做了研究, 并对薄膜的表面形貌、光电特性做了对比分析, 为改进硒化工艺提供了重要的依据。硒化工艺的调整涉及到硒化炉的结构、薄膜的成分及结构、炉内硒压、硒化温度曲线等方面。在实验开始的初期对不同结构的硒化炉做了对比分析, 决定选用封闭式硒化炉, 并在硒源加热、温度控制、衬底与加热片结构等方面做了改进。在硒化工艺调整、薄膜的结晶质量、表面形貌、薄膜附着力等方面得出很多重要结论, 硒化后的薄膜晶粒尺寸达到 $2\mu\text{m}$, 粗糙度下降到 400\AA 以下, 电阻率、载流子浓度、迁移率等参数都控制在标准范围内。在实验中采用扫描电镜、原子力显微镜、X 射线衍射、X 荧光光谱、霍尔系数、喇曼光谱、吸收光谱等测试分析手段。发现并总结出 CIGS 薄膜物理特性与硒化条件的关系, 采用相对简单的固态源硒化法制备出性能良好的 CIGS 薄膜, 实现了本论文的研究目的。

在本论文的工作中, 钼衬底、缓冲层和窗口层的研究也占有重要的地位。在论文工作的初期, 对 ZnO 、 CdS 、 Mo 薄膜的光电特性、制备工艺做了实验研究。经过设备结构和工艺条件的优化, ZnO 薄膜电阻率达到 $7\times 10^{-4}\Omega\text{cm}$, 透光率超过 85% 。 CdS 薄膜的透光率接近 90% 。 Mo 衬底的附着力很好, 衬底温度达到 560°C 时没有弯曲现象, 应力问题也得到较好的解决。在理论研究和实验分析的基础上, 电池的制备技术逐步得到完善, 采用溅射后硒化法制备的 CIGS 电池转

转换率达到国内最高水平，完成了博士论文的预期目标。

第二节 存在的问题及发展前景

本论文的研究工作在固态源硒化技术、电池转换效率等方面取得了一定的成绩，为以后的研究工作提供了经验。但是电池性能与国际先进水平还有较大差距。在理论研究和实验技术上存在问题有待解决。这些问题涉及面很广，需要在理论、工艺、设备、材料等诸多方面加大研究力度。就目前的现状而言，采用固态源硒化法制备 CIGS 电池存在的问题主要有三个方面：理论研究，硒化工艺，替代材料。

CIGS 电池的理论研究一直发展较慢，在试验中出现的很多问题在理论上无法得到更深入的合理解释。薄膜晶体生长机理、异质结、深能级、载流子复合等理论不够完善，尤其是多元化合物半导体的晶格缺陷、界面复合、少子寿命、扩散长度等基础理论，在国际上也没有一个完整的理论体系，甚至是模糊状态，理论指导 CIGS 电池研究受到很大的局限，很多内容几乎都是边实验边探索机理性问题，从某种意义上又给科学工作者以更广阔的创新发展空间。

固态源硒化工艺面临的最突出问题是 Ga 的反应不够充分和稳定，晶体颗粒尺寸小。很多情况下薄膜中 CIGS 四元相不明显，吸收光谱测试表示禁带宽度不够高，其后果是电池的开路电压偏低。如何使镓元素充分反应生成 CIGS 四元相是以后的研究重点。另外，硒蒸气在硒化室内的流动状态远不如 H_2Se ，因此在硒化室内硒蒸气分布不均匀是大面积电池均匀性不好的重要因素，由惰性气体作为载气提高硒化均匀性的研究正在开展，但如何在降低硒浓度的条件下提高硒压和活性是首要解决的问题。

CIGS 薄膜电池的发展前景非常好，极有可能取代硅电池成为下一代太阳能电池的主流。继续降低成本和开发新材料，包括开发成膜新技术，寻找新型安全廉价的硒源，Ga 和 In 元素的替代，由无毒缓冲层替代 CdS 薄膜等是发展 CIGS 薄膜太阳能电池的长期而艰巨的任务。现在国外的研究机构已经在新型硒源、无镉缓冲层等方面取得了重要进展。近期内最有可能推动 CIGS 电池快速发展的是生产技术进步带来的成本降低。

个人简历

李伟, 男, 1965年生, 1984-1988年就读于南开大学电子科学系, 1988年毕业获得理学学士学位; 1988-2000年在空军某实验飞行训练基地从事科研和教学工作; 2000-2003年在空军工程大学电子工程系攻读工学硕士学位; 2003至今在南开大学信息技术科学学院光电子薄膜器件与技术研究所攻读博士学位。

攻读博士学位期间发表的论文

- 1、Li Wei, Sun Yun, Liu Wei, Zhou Lin, "Fabrication of Cu(In,Ga)Se₂ thin films solar cell by selenization process with Se vapor", Solar energy, Volume 80, Issue 2, February 2006, Pages 191-195.
- 2、Li Wei, Sun Yun, Liu Wei, Li Feng-Yan, Zhou Lin, "Efficiency Improvement of Solar Cell by Removal of the Cu₂-Se on the CIGS Film Surface", Chinese Physics Vol.15 2006(4), Pages 878-881.
- 3、李伟, 何青, 敖建平, 刘芳芳, 李凤岩, 周志强, 刘维一, 孙云, "ZnO 薄膜对 CIGS 太阳能电池性能的影响", 太阳能学报, Vol. 25 2004年, 第5期 419-425
- 4、李伟, 孙云, 刘伟, 李凤岩, 周琳, "镓(Ga)的含量及分布对 CIGS 薄膜电池量子效率的影响", 人工晶体学报, Vol. 35 2006年 第1期 131-134
- 5、Li Wei, Sun Yun, Liu Wei, Zhou Lin, "Fabrication of CuInGaSe₂ Thin Films Solar Cell by Selenization Progress with Solid Se Vapor", 15th International Photovoltaic Science & Engineering Conference (PVSEC-15) Shanghai China 2005 45-3 Pages 684-685 (口头报告)
- 6、李伟, 孙云, 刘伟, 李凤岩, 周琳, 固态源硒化法制备铜铟镓硒(CIGS)太阳能电池. 第八届全国光伏会议论文集. 2004. p177-180
- 7、Wei Liu, Jianguo Tian, Wei Li, Yun Sun, Fengyan Li, Qing He, "Study of selenization processes to fabricate high quality CuIn_{0.7}Ga_{0.3}Se₂ thin films", (PVSEC-15) Shanghai China. 2005 45-3 pp.616-617

致 谢

本论文是在孙云教授的亲切关怀和细心指导下完成的。三年来，孙教授渊博的知识、严谨的思维方式、一丝不苟的治学态度，使我的学习和生活收益颇深。无论是科学研究还是为人处事，孙教授的影响都让我受益匪浅。在此对导师的培养、教诲表示由衷深深的感谢！

本论文得到李长键教授细心指导和帮助。从实验方案的细节讨论、实验过程的实施到实验结果的分析，李教授给予了诸多方面地支持、关心和指导。李教授渊博的理论知识、严谨的治学态度和敬业精神给我留下深刻印象。对给李教授给予我的诸多帮助和支持，表示由衷的感谢！

从论文的准备、实验到论文的写作，李风岩副教授给予了诸多方面的指导和帮助，李老师丰富的的实践经验，给了我巨大的帮助，使我受益匪浅，在此表示深深地谢意！

感谢何青副教授、刘芳芳老师对实验工作的大力支持、卓有成效的讨论，这些讨论对实验过程的理解和对论文的提高大有益处，没有几位老师的帮助就没有论文的顺利完成。还要特别感谢周志强工程师，在实验设备维修等方面给予帮助和指导。

感谢敖建平教授以及徐传明博士，李保彰及孙国忠等老师，感谢薛玉明、刘玮、李微、王雅欣、蔡宏坤等师弟、师妹对论文工作的大力支持和帮助，与他们有益的交流保证了论文研究工作的顺利进行。

永远怀念与薛玉明、刘琪、朱峰、王岩、刘玮、朴英美、郑桂波、汲明亮、张力、周琳、肖建平、何韦俞等同学共同度过的美好时光，论文的完成与大家的帮助是分不开的。同时也感谢南开大学化学系、南开大学高分子所、复旦大学材料系在样品材料测试方面给予的大力支持。

还要感谢我的妻子、女儿和父母家人，是他们给我精神上的鼓励，给我克服困难的勇气和信心，使我能顺利地完博士论文。

最后感谢所有帮助我的老师、同学和朋友！