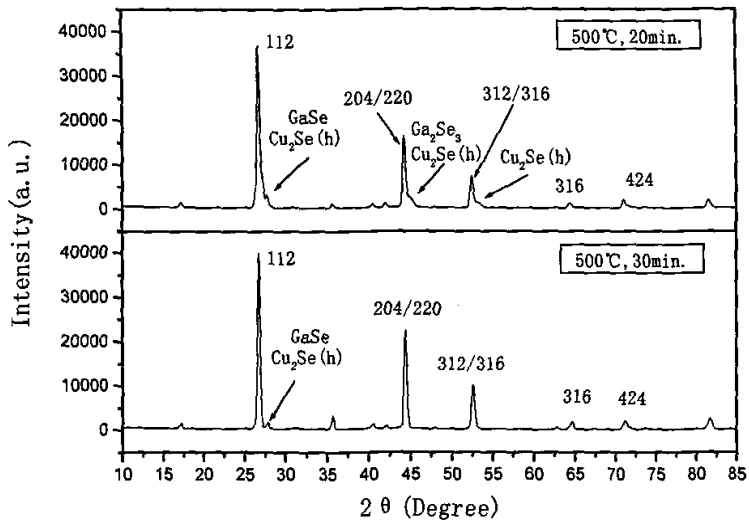


结晶质量变化更为明显。不仅在 204/220 相衍射峰右侧出现 Cu_{2-x}Se 的特征峰，312/316 相衍射峰的右侧也出现 311 相的 Cu_{2-x}Se 特征峰。结合图 3.11 和图 3.12，可以发现 GaSe 特征峰随 Cu_{2-x}Se 的出现有增强的趋势。上述结果表明，硒化时间过长，204/220 相衍射峰右侧会出现杂相衍射峰，使 Cu_{2-x}Se 和 GaSe 二元相增强，说明 In 的流失加大，使部分 CIGS 相分解，晶粒尺寸变小，这与扫描电镜测试结果是一致的。由此证明在 550℃ 温度下，20 分钟是最佳硒化时间。

图 3.13 是硒化温度为 500℃ 时 CIGS 薄膜 XRD 测量结果，其变化规律与 550 度硒化温度很相似，最佳硒化时间为 40 分钟。由图可知，在 500℃ 硒化温度下，40 分钟的样品衍射峰强度及对称性虽然比较好，但强度小于 550℃ 20 分钟硒化样品衍射峰。500℃ 20 分钟条件下硒化的薄膜其 112 相等 CIGS 特征峰比较弱，晶粒尺寸小，有很多二元相还没有合成三元相。硒化时间为 60 分钟时结晶质量开始下降。由此可见，硒化温度低，需要更长的硒化时间，也可以达到相似结果。但结晶质量还是不如短时间快速硒化。无论衬底温度多高，长时间硒化都使结晶质量退化。国外采用快速热处理 (RTP)，取得了很好的效果^[19]。



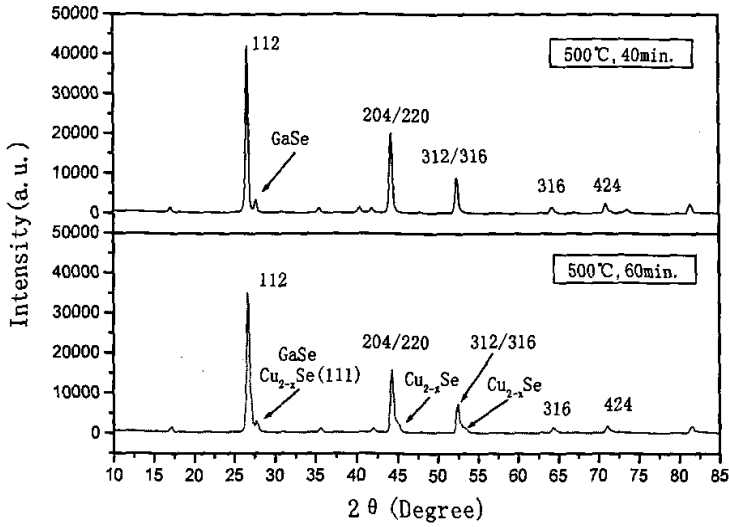


图 3.13 硒化温度为 500°C 条件下的 XRD

§ 3.3.5 吸收光谱分析

由光谱吸收理论可知，当光子能量大于禁带宽度 E_g 以后，吸收曲线将急剧上升，表示有强烈的光吸收，这一吸收系数快速上升的过程对应电子的直接跃迁过程。在本论文的实验中采用美国 Varian 公司 Cary5000 型紫外-可见光-红外分光光度计对 CIGS 薄膜进行吸收光谱测量，光谱范围：250nm-2500nm，采样间隔为 5nm。通过测量薄膜与玻璃衬底的透过率以及薄膜的反射率，计算出薄膜的吸收率，画出 CIGS 薄膜的吸收曲线。根据光谱吸收曲线推算 CIGS 薄膜的禁带宽度，并计算出本征吸收限^{[20][21]}。

图 3.14 是 CIGS 薄膜光吸收谱。由于溅射后硒化制备工艺稳定性不好，所以薄膜中经常存在杂质能级。图中样品 a 的光谱曲线显示禁带中存在杂质能级，对能量处于 0.5eV-0.9eV 之间的光子有一定的吸收，而且曲线在 0.9eV 处陡峭上升，说明 CIGS 薄膜的带隙很小，镓的反应不充分，CGS 结晶不够。图中样品 b 是结晶质量良好的 CIGS 薄膜，吸收曲线曲率大，没有杂质能级的吸收，而且带隙宽度高于 1.1eV，说明镓的反应充分，薄膜中含有一定量的 CGS 结晶，这与 XRD 的测试分析是吻合的。通常结晶质量好的 CIGS 薄膜吸收系数可以达到 10^5cm^{-1} 的量级。对于如此高的吸收系数，大多数入射光子在进入薄膜 $1\mu\text{m}$ 范

围内即被吸收，所以 CIGS 薄膜太阳能电池的吸收层在 $1\ \mu\text{m}$ 以上即可满足要求。考虑到 CIGS 薄膜的少数扩散长度为 $0.5\ \mu\text{m}$ - $1.5\ \mu\text{m}$ ，而厚度的选择还要考虑建立背电场以及与衬底之间良好的欧姆接触。薄膜实际厚度一般选择在 $1.5\ \mu\text{m}$ - $2.5\ \mu\text{m}$ 之间。

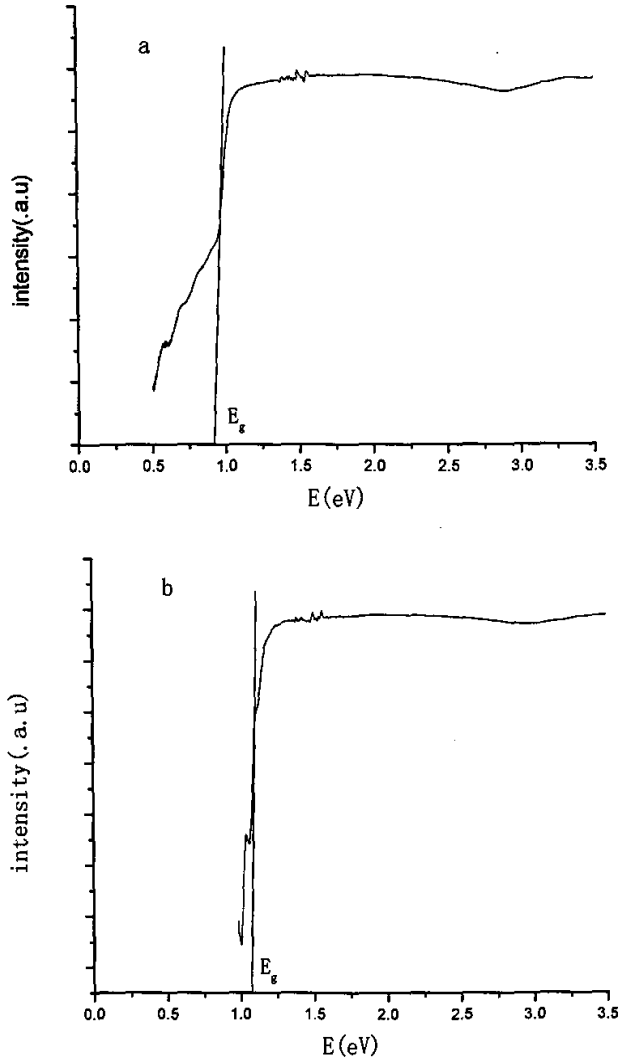


图 3.14 CIGS 薄膜红外-可见光吸收谱

第四节 硒化后降温与 CIGS 薄膜应力问题

采用硒化法制备 CIGS 薄膜, 在附着力、缺陷密度及表面形貌等方面均不如蒸发法, 在水浴工艺中经常发生 CIGS 薄膜脱落, 提高附着力是溅射后硒化法必须解决的问题。对于 CIGS 薄膜而言, 影响薄膜附着力的因素有很多^[23], 主要有基片材料和表面状况、沉积速率、沉积气氛、基片温度、存放时间及厚度等。在 CIGS 薄膜的制备中, 由于基片材料、沉积气氛、温度变化速率等因素必须根据 CIGS 薄膜的硒化工艺要求来确定, 所以改善附着力只能采取提高硒化室的预真空、改善衬底的表面质量、优化溅射速率与硒化条件等措施。

硒化后的降温速率对薄膜的附着力影响很大。由于硒化温度高达 550℃。在降温开始时如果不加以控制, 在 300℃-550℃之间降温速率很快, 十分钟左右就会降到 300℃以下。当降温速度过快时薄膜的内应力不容易释放, 使 CIGS 薄膜的应力过大, 沉积 CdS 薄膜时受温度变化的影响极易脱落。更为重要的是降温过快会使 CIGS 薄膜与 Mo 衬底的接触性能在应力的作用下失去良好的欧姆接触, 即使没有脱落也会增大接触电阻。电池的生产线由于追求生产效率, 普遍采用快速降温, 由此都出现了转换效率下降的问题。对 300℃以上的降温实行速度控制, 一般为 6℃/min, 可以使应力得到较好的释放。在控制降温期间必须维持足够的硒压, 以免出现硒的损失, 重新形成 Cu_{2-x}Se 二元相。在 300℃以下则采用自然降温。

参考文献

- [1] K. Kushiya. Improvement of electrical yield in the fabrication of CIGS-based thin-film modules. *Thin Solid Films* 387 (2001).257-261
- [2] V Alberts and M L Chenene. In-depth compositional uniformity of CuInSe_2 prepared by two-stage growth sequences. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 32 (1999) 3093-3098.
- [3] N. Orbey*, H. Hichri, et al. Effect of Temperature on Copper Indium Selenization. *PROGRESS IN PHOTOVOLTAICS: RESEARCH AND APPLICATIONS, VOL. 5, 237-247* (1997)
- [4] Shigefusa F.Chichibu*, Mutsumi Sugiyama, et al. Use of diethylselenide as a less-hazardous source for preparation of CuInSe_2 photo-absorbers by selenization of metal precursors. *Journal of Crystal Growth* 243 (2002) 404 - 409
- [5] Neelkanth G*, Dhere, et al. Polycrystalline CuInGaSe thin film PV solar cells prepared by two

stage selenization process using Se vapor. CH3365-4/94/0000-0190 © 1994 IEEE

- [6] V.F. Gremenok*, E.P. Zaretskay, et al. Preparation of Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells by two-stage selenization processes using N₂ gas. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 89 (2005) 129–137
- [7] V Alberts. Deposition of single-phase Cu(In,Ga)Se₂ thin films by a novel two-stage growth technique. *Semicond. Sci. Technol.* 19 (2004) 65–69
- [8] Markus E. Beckl*, Amy Swartzlander-Guest, et al. CuIn(Ga)Se₂-based devices via a novel absorber formation process. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 64 (2000) 135–165
- [9] Sang Deok Kim, Hyeong Joon Kim*, et al. Effect of selenization pressure on CuInSe₂ thin films selenized using co-sputtered Cu-In precursors. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 62 (2000) 357–368
- [10] J.Palm*, V.Pr obst, et al. CIGSSe thin film PV modules: from fundamental investigations to advanced performance and stability. *Thin Solid Films* 451–452 (2004) 544–551
- [11] F.O. Adurodij*, S.K. Kim, et al. Characterization of co-sputtered Cu-In alloy precursors for CuInSe₂ thin films fabrication by close-spaced selenization. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 55 (1998) 225–236
- [12] Neelkanth G. Dhere and Shanker Kuttath. Morphology of precursors and CuIn_{1-x}GaxSe₂ thin films prepared by a two-stage selenization process. *J. Vac. Sci. Technol. A* 13(3), May/June (1995) 1078–1082
- [13] A.E. Delahoy*, J. Bruns, A. Ruppert, et al. *Thin Film CIGS Photovoltaic Technology*. August 2000. NREL/SR-520-28786
- [14] M. Kaelin*, D. Rudmann, et al. CIS and CIGS layers from selenized nanoparticle precursors. *Thin Solid Films* 431–432 (2003) 58–62
- [15] F.O. Adurodija*, J. Song, et al. Growth of CuInSe₂ thin films by high vapour Se treatment of co-sputtered Cu-In alloy in a graphite container. *Thin Solid Films* 338 (1999) 13–19
- [16] F. Kurdesau*, M. Kaelin, et al. In situ resistivity measurements during selenization process. *Thin Solid Films* 451–452 (2004) 245–249
- [17] Markus E. Beckl*, Amy Swartzlander-Guest, et al. CuIn(Ga)Se₂-based devices via a novel absorber formation process. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 64 (2000) 135–165
- [18] T. Dullweber*, O. Lundberg, et al. Back surface band gap gradings in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells. *Thin Solid Films* 387 (2001). 11–13
- [19] L. L. Kerr*, S. Kim, et al. Rapid Thermal Processing of CIS Precursors. 0-7803-7471-1/02 ©2002 IEEE
- [20] R.Caballer*, C.Guillen. Optical and electrical properties of CuIn Ga Se thin films obtained by selenization of sequentially evaporated metallic layers. *Thin Solid Films* 431–432 (2003) 200–204
- [21] Shigemi Kohiki*, Tomonobu Abe, et al. Ga incorporation effects on the electronic structure of CuInS₂:Na thin films. *Applied Surface Science* 174 (2001) 40–42
- [22] A.A.I. Al-Bassam*. X-ray analysis and band gap measurement of CuIn_{1-x}GaxSe₂ films.

Materials Chemistry and Physics 62 (2000) 175-178

[23] Neelkanth G*. Dhere, Anant H. Jahagirdar, et al. Development of Large Area CIGSS Thin Film Solar Cells. NCPV and Solar Program Review Meeting 2003 NREL/CD-520-33586 Page 853

第四章 镓 (Ga) 梯度分布的影响与控制

本章的研究重点包括两个方面，一是研究镓的最佳含量及沿深度分布曲线，二是研究在固态源硒化法中如何控制镓的分布。并分析了实验中最佳含量及分布与理论计算结果存在一定偏差的原因。由于 SIMS (二次离子质谱) 是研究薄膜元素沿深度变化的重要手段，而且飞行时间二次离子质谱属于非常尖端的分析设备，在本章开始首先对离子质谱做一个简单的介绍。

第一节 二次离子质谱的原理与结构

利用原子质量辨别元素的方法可统归于质谱学，具体操作可分为两类，一类是样品的原子直接进入分析器做质量分析，这类方法包括气体的质谱分析，分析固体的二次离子质谱和溅射中性粒子质谱；另一类使用离子探针，通过探测探针离子的特征能量损失和分布。各种质谱技术的核心是测定离子质量的质谱仪，早先的质谱仪多为静电质谱仪或扇形磁质谱仪，其原理非常简单，都是根据离子在电磁场中的偏转来计算离子的荷质比，后来有了复杂一些的四极质谱仪 (quadrupole mass spectrometer, QMS) 和利用离子回旋共振的傅里叶变换质谱仪，大大提高了质量分辨率 ($M/\Delta M > 1000$)；离子阱质谱仪则提高了信噪比，近年来，飞行时间质谱仪 (Time of flight mass spectrometer) 得到了越来越广泛的应用。

质谱就是按照质荷比 (mass to charge ratio) 排列的图谱。二次离子质谱是利用质谱法分析初级离子入射靶面后，溅射产生的二次离子而获取材料表面信息的一种方法。二次离子质谱可以分析包括氢在内的全部元素，并能给出同位素的信息，分析化合物组分和分子结构。二次离子质谱具有很高的灵敏度，可达到 ppm 甚至 ppb 的量级，还可以进行微区成分成像和深度剖面分析。第一台质谱仪是英国科学家阿斯顿 (F. W. Aston, 1877—1945) 于 1919 年制成的。阿斯顿用这台装置发现了多种元素同位素，研究了 53 个非放射性元素，发现了天然存在的 287 种核素中的 212 种，第一次证明原子质量亏损。他为此荣获 1922 年诺贝尔化学奖。

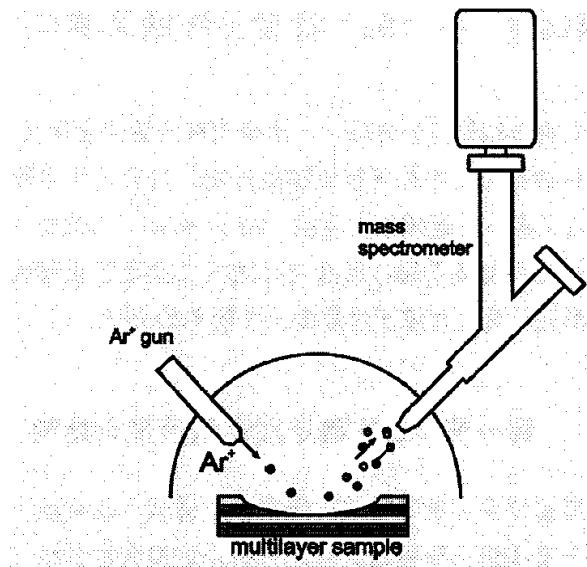


图4.1 二次离子质谱原理图

图4.1是二次离子质谱原理图，二次离子质谱仪由一台溅射用离子枪和一台质谱仪构成。常用的离子枪的能量一般为几个KeV，使用惰性气体源，这样的离子枪造价低，容易操作，这种情况下，溅射产率基本在1这个量级，溅射产物中离子的含量在1%左右，显然有时不能满足分析的要求。考虑到溅射产物及产率强烈依赖于所用的离子的性质，为了特定的目的，二次离子质谱仪常常装备特殊的离子枪，为了增加某些材料特别是金属的溅射产率，会使用腐蚀性气体如氧气，这样的离子枪多为冷阴极结构。为了增加溅射产物中负离子的数量，人们使用铯离子枪，铯离子轰击固体表面会注入到浅表层，大大减小表面的逸出功，这样从表面上被轰击出的大量二次电子就会显著增加负离子的数量，负离子的探测有利于把某个元素同材料中的其他元素显著区分开来。SIMS的探测灵敏度远高于XPS、AES等电子谱方法，可以很容易达到1.0ppm。SIMS的初级离子束可以聚焦到1微米的大小，因此SIMS是一种微区分析技术，扫描初级离子束可以对材料表面元素分布做二维成像，配合固体深度剖析甚至可以获得三维成像，今天，SIMS技术痕量元素分析已广泛用于矿物分析，半导体材料和半导体器件质量的检测。

SIMS为用户提供了一些其他表面分析技术所不具备的性能。通过入射离子

束的扫描或直接成像, 具有高空间分辨能力。聚焦入射离子束对表面进行剥离, 可以实现对十个成分的跟踪分析, 达到三维微区分析的目的。SIMS是所有表面分析方法中灵敏度最高的一种分析手段, 具有很宽的动态范围。在本论文的研究内容中, CIGS薄膜的能带结构及Ga元素的深度分布是主要研究方向。因此必须精确的测量镓元素沿薄膜深度的分布。目前国内的二次离子质谱仪比较少, 上海复旦大学微分析中心购置了一台法国CAMECA公司出产的IMS -6F型二次离子质谱仪。这是一台飞行时间二次离子质谱。本论文中的SIMS图谱测量都是使用这台设备, 由于测试费用很高, 每个样品近千元, 所以测试的次数有限。用飞行时间 (Time of flight, 简称TOF) 仪器进行质量分析, 主要是考虑到该设备的高分辨和精确质量测定这些优异性能。配合细聚焦扫描一次离子束, 可在优于1nm的高深度分辨和优于50nm的横向分辨本领下, 实现对表面单层ppm(百万分之一)量级的极高检测灵敏度。在SIMS图谱中可以了解到不同结构的预制层以及不同硒化条件下CIGS薄膜中各元素沿深度的分布, 并且可以进一步分析镓的分布对电池性能的影响。

第二节 Ga (镓) 对薄膜物理特性的影响

§ 4.2.1 禁带宽度与 Ga 的关系

在 CIS 薄膜中掺入镓, 使薄膜的禁带宽度发生变化, 对电池性能产生重要影响^{[1][2][3][4]}。使 CIGS 电池的转换效率比 CIS 电池有了很大程度的提高^[5]。下面首先分析 Ga 的含量与薄膜带隙宽度的关系以及最佳带隙问题。作为电池的吸收层, CIGS 薄膜结构特性、光电特性对电池的性能有着重要的影响。薄膜的带隙在很大程度上决定其光吸收特性^[6], 而镓在薄膜中的总含量决定 $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ 薄膜整体带隙。假定 Ga 在薄膜中是均匀分布的, 设 $\text{Ga}/(\text{In} + \text{Ga})$ 的比例为 x , 则禁带宽度可由公式 1 来表示:

$$E_g = 1.02 + 0.67 \cdot x + b \cdot x(x-1) \quad (4.1)$$

b 为弯曲常数, 当 x 在 0—1 之间变化时, 禁带宽度在 1.0eV-1.7eV 范围内变化。图 4.2 是 CIGS 电池能带与镓含量 x 的关系。由图可见, CIGS 薄膜的导带底随 x 的增加逐渐升高^[6], 并引起导带底失调值 ΔE_c 的变化, 当 x 逐渐增加乃至大于 0.67 时, ΔE_c 将逐渐减小至小于零。当 $x=1$ 时, CIGS 薄膜转变成 CGS 薄膜, 此时材料的带隙最大, 导带底偏移量 ΔE_c 最小。 x 减小时导带底下降, ΔE_c 增大。当 $x=0$ 时, CIGS 薄膜变成 CIS 薄膜, 此时材料的带隙最小, ΔE_c 最大。图 4.3 更直接地表示出 $Ga/(Ga+In)$ 与薄膜禁带宽度的关系^[7]。由图中曲线可以得出结论, $Ga/(Ga+In)$ 与禁带宽度基本上是线性关系。

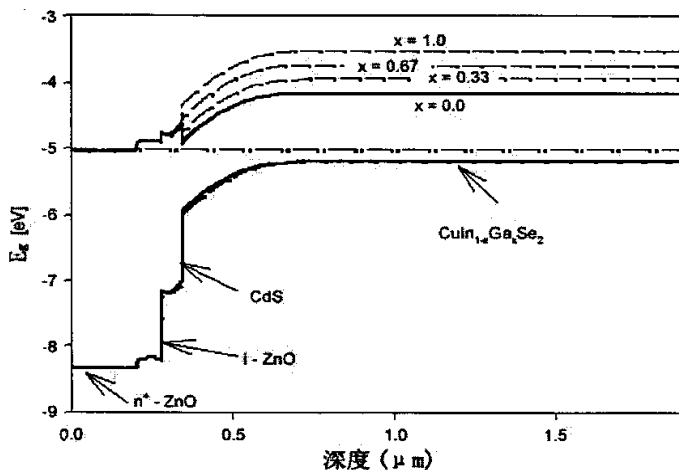


图 4.2 CIGS 电池能带结构与镓含量的关系

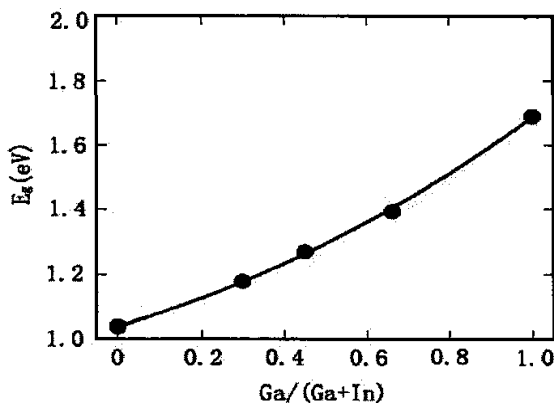


图 4.3 $Ga/(Ga+In)$ 与禁带宽度的关系

薄膜中的镓在硒化过程中会向背表面聚集, 形成背电场, 在一定程度上可以抑制吸收层内的载流子复合^[8], 并且减小反向饱和电流, 根据公式 1.2 的关系, 开路电压也会得到提高。CIGS 电池的开路电压 V_{oc} 与带隙的关系经过数学近似推导后可得到公式 4.2^[9],

$$V_{oc} = \left(\frac{E_g}{q} \right) - 500mv \quad (4.2)$$

该公式是理想状态下推导出来的近似公式。目前 CIGS 电池的开路电压最高达到 870mV^[10], 与理论计算的最大值 1.2V 还有比较大的差距。这说明增加 Ga/(In + Ga) 的比例对 CIGS 电池的影响是多方面的和复杂的。转换效率和开路电压都不会随着镓 (Ga) 含量的提高而线性增大。Ga 含量的变换会引起带隙宽度、背电场、缺陷态、复合等诸多因素的变化。另外界面质量也对 Ga 含量的最佳取值有影响。

理论研究计算结果表明 CIGS 薄膜带隙在 1.5eV 时电池效率最高, 但实验结果证明带隙在 1.15eV-1.25eV 之间电池效率最高。理论与实验结果的差异是由薄膜的缺陷密度及界面质量不同引起的。在需要高电压太阳能电池时可以提高镓的含量, 以获得宽带隙。在追求高的转换效率时 Ga/(Ga+In) 一般在 0.3 左右, 对应的带隙在 1.1-1.2eV 之间。

§ 4.2.2 Ga 与 CIGS 薄膜材料的缺陷与复合

Ga 的比例与电池性能之间的关系比较复杂, Ga 比例过高电池的短路电流急剧下降, 主要原因就是 Ga 超过一定比例会引起薄膜缺陷增多, 载流子复合增加。图 4.4 是 CIGS 薄膜缺陷密度与镓的含量及禁带宽度的关系。由图可见, 当带隙小于 1.2eV 时, 随带隙的增加, 缺陷密度是减小的。当带隙超过 1.2eV 以后, 缺陷密度开始快速增加。缺陷密度的变化规律与薄膜晶格常数变化相关, 由图 2.4 可以发现, Ga/(Ga+In) 取值在 20%~30% 范围内, CIGS 晶格常数之比 a/c 接近 1/2, 晶格结构比较完整, 缺陷最少。Ga 比例过高或过低都使晶格常数偏离, 薄膜中位错等缺陷增加。图 4.4 和图 2.4 是相对应的。缺陷密度的增加降低了短路电流密度。Ga 的比例需要综合考虑对开路电压及短路电流的影响, 实验证明带隙在 1.15-1.25eV 之间电池的效率最高。因为缺陷密度还受界面质量

的影响, 所以当电池异质界面的质量很高时, 带隙还可以再提高一些, 以获得更高的开路电压。

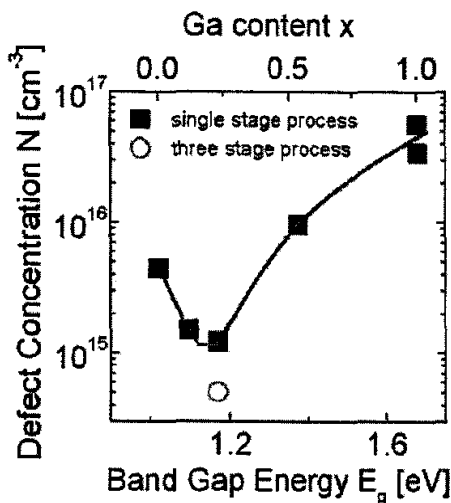


图 4.4 CIGS 薄膜缺陷密度与镓含量及带隙的关系

由半导体物理的基本原理可知, 复合速度越小, 少子寿命越长, 电池的开路电压以及转换效率越高。在CIGS薄膜中复合有界面复合、空间电荷区复合以及体复合等。体复合以晶界复合和深能级复合为主, 晶界复合速度与少子有效寿命 τ_{eff} 的关系如公式4.3描述^[16]。

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_{bulk}} + \frac{S_{gb}}{d_g} \quad (4.3)$$

公式中 S_{gb} 是晶界复合速度, d_g 是晶粒直径, τ_{bulk} 是少子体寿命。由公式 4.3 可知, 复合速度越小, 晶粒尺寸越大, 则少子寿命越长。按照美国科罗拉多大学的研究成果^[17], 当晶粒尺寸为 $1 \mu\text{m}$ 时, 复合速度必须低于 10^4cm/s , 才能使电池转换效率达到 17% 以上。根据我们实验室目前的最高效率估算, 界面复合速度约为 10^6cm/s , 在这种情况下要达到 17% 的转换效率晶粒尺寸必须在 $100 \mu\text{m}$ 以上, 这显然是做不到的。CIGS 薄膜复合速度国际先进水平可以达到 10^3cm/s , 开路电压接近 900mV。如何提高薄膜结晶质量, 增大晶粒尺寸, 降低界面复合是 CIGS 电池的研究重点。

由于 Ga 采用梯度分布, 随着薄膜表面的 Ga 含量增加, 导带底偏移量 ΔE_c

会减小。计算机模拟的结果是 $\Delta E_c = 0.2\text{eV}$ 时电池的效率最高。相对应的 Ga/(In+Ga) 约为 0.3, 这与实验结果是比较吻合的。

§ 4.2.3 带隙的合理分布

简单地增加 Ga 含量并不是提高电池转换效率的最佳手段。如何能充分吸收不同能量的光子, 又不会使薄膜产生过多的缺陷是制备 CIGS 电池必须解决的问题。理论研究认为通过调整镓沿薄膜深度的分布使带隙成梯度变化是最有效的方法, 可以在提高电池开路电压的同时使短路电流损失最小。带隙不随深度变化的电池在长波和短波的太阳光谱响应都达不到最佳状态。

吸收层背面增加带隙宽度可以加强电池的背电场, 对吸收层在光照下产生的少数载流子——电子产生强大的作用力 F_A 。在不考虑态密度变化的前提下, F_A 可以用公式 4.4 描述^[4], 式中 Δn 是载流子浓度的变化量, q 是电子电量。由于 Δn 沿深度的变化是接近线性的, 在 $\Delta E_g > kT$ 的情况下, 公式中第二项远小于第一项。这样公式 4.4 就可以简化成 4.5, 由此公式可以明确的得出结论: 背电场对光生载流子的作用力与带隙沿深度的变化率呈线性关系。

$$F_A = q \left(\frac{d\Delta E_g}{dx} + \frac{kT}{\Delta n} \cdot \frac{d\Delta n}{dx} \right) \quad (4.4)$$

$$F_A \approx q \frac{d\Delta E_g}{dx} \quad (4.5)$$

由上面的分析可知, 加强背电场减小了少数载流子复合的可能性, 从而改善了电池的开路电压 V_{oc} ; 另一方面, 在 CIGS 薄膜的表面适当增加镓的含量提高界面处的带隙可以减小电池的反向饱和电流, 也有利于提高开路电压。但是导带底的升高降低了 P-N 结电场的宽度, 使空间电荷区光生载流子的收集受到影响, 因为薄膜带隙提高后, 影响低能量光子的吸收, 使这一区域的光子吸收降低。这一损失可以通过通过调整 Ga 的分布, 使薄膜内部的带隙降低, 补偿在长波方向的损失。

带隙梯度分布提高了薄膜表面及背面的带隙宽度, 抑制了电池吸收区的复合, 有效提高电池的开路电压。 V_{oc} 与载流子复合的关系可以用公式 4.6 和 4.7 描述^[11]。公式中 D_s 是少子扩散系数, L_s 扩散长度, S_b 是在背电场中的复合速度, d 是吸收区的厚度, N_c 和 N_v 分别是导带和价带的态密度, N_A 是吸收区的受主浓度。

$$V_{oc} = \frac{E_g}{q} - \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{qD_e N_c N_v}{J_{sc} N_A L_{eff}} \right) \quad (4.6)$$

$$L_{eff} = L_d \frac{\cosh(d/L_d) + S_b L_d / D_e \sinh(d/L_d)}{\sinh(d/L_d) + S_b L_d / D_e \cosh(d/L_e)} \quad (4.7)$$

按照 U. Rau and H. W. Schock 的公式计算, 设 $L_d = 1 \mu\text{m}$, SCR (空间电荷区) 宽度为 $0.3 \mu\text{m}$, CIGS 薄膜厚度为 $1.5 \mu\text{m}$, 当表面复合速度 S_b 由 10^6cm/s 降低到 10^4cm/s 时, 开路电压的增加只有 6mV 。当扩散长度达到甚至超过薄膜厚度时, 降低复合速度对开路电压的改善超过 40mV 。这说明电池开路电压的改善取决于扩散长度有密切的关系。前面的分析指出, 在背电极处增加镓的含量提高背电场, 降低载流子的复合。光生载流子在梯度带隙的作用下, 扩散长度应该有明显变化, 设 L_d 为平坦带隙分布时的少数扩散长度, ΔL_d 为带隙由平坦分布改为梯度分布后扩散长度的增加量。公式 4.8 描述了 ΔL_d 和 L_d 的关系:

$$\Delta L_d = \mu_e \xi_A \tau_e = \frac{\xi_A}{kT/q} \cdot L_d^2 \approx 1 \cdot 10^7 \cdot L_d^2 [m] \quad (4.8)$$

ξ_A 是带隙梯度变化引起的电场的变化量, μ_e 为电子迁移率, τ_e 是少数寿命。假设在 CIGS 薄膜中的线性附加电场为 $3 \times 10^5 \text{V/m}$, 对于典型的 $1 \mu\text{m}$ 扩散长度, 带隙变化后增加的 ΔL_d 为 $10 \mu\text{m}$, 这说明带隙的梯度分布对载流子的扩散收集产生非常大的影响。而且带隙变化前的扩散长度 L_d 越大, 带隙改为梯度分布后扩散长度增加量 ΔL_d 越大。如果材料的原始扩散长度很小, 带隙变化后的开路电压改善就会很小。材料的扩散长度 L_d 与扩散系数、少数寿命相关。如公式 4.8 所示。

$$L_d = \sqrt{D_n \tau_n} = \sqrt{\frac{kT \mu_n \tau_n}{q}} \quad (4.9)$$

CIGS 薄膜的少数寿命受很多因素的影响, 如体内复合、表面复合。CIGS 薄膜的体复合中心主要包括晶格缺陷和深杂质能级。调整镓的分布要兼顾 CIGS 薄膜表面 Ga 含量、带隙最小点、背电场三个因素之间的关系。图 4.5 是 Ga 含量

和带隙宽度随薄膜深度变化的示意图。图中 a 表示在薄膜内部 Ga 的含量随深度呈 V 字型变化，使带隙呈现梯度分布，但是薄膜表面的带隙 E_{g1} 必须保证 $\Delta E_c \approx 0.2\text{eV}$ ，实验证明导带偏移量在 0.2eV 附近电池的转换效率比较高^{[12][13][14]}。b 图表示薄膜中镓含量随深度缓慢增加，薄膜的带隙变化也是比较平坦的。实验证明梯度带隙分布有利于提高电池性能^{[1][3][12][15]}。

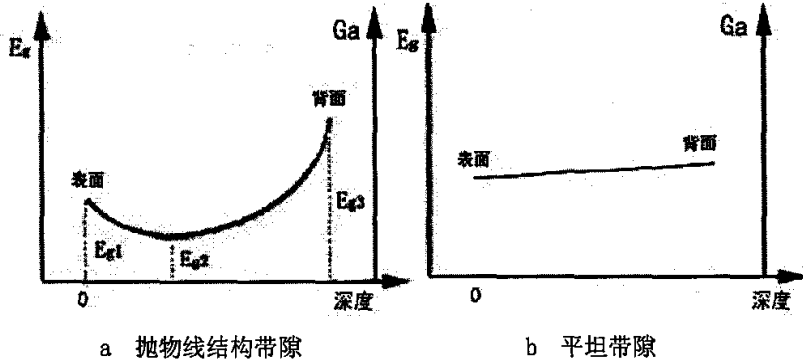


图 4.5 CIGS 薄膜 Ga 含量及带隙宽度随深度变化示意图

图 4.6 是具有代表性的 CIGS 电池能带示意图，表示 CIGS 薄膜是梯度带隙分布薄膜表面及背面的带隙增大，而内部则存在带隙最小点。

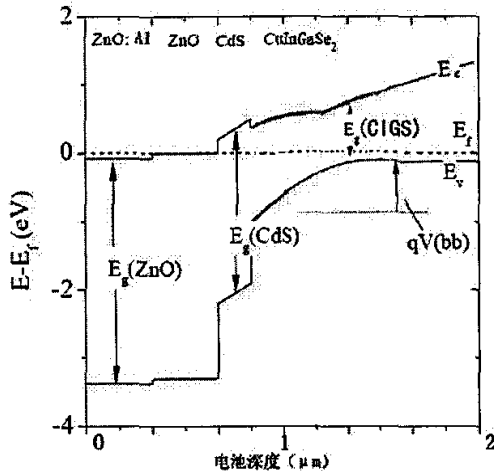


图 4.6 CIGS 电池能带示意图

§ 4.2.4 带隙结构对电池性能的影响

4.2.3.1 量子效率

太阳电池的量子效率是指针对某一波长的入射光收集到的光电流与照射到薄膜表面的该波长的光子数之比。公式 4.10 是量子效率的基本表达公式, 适用于各种太阳电池。 J_p 、 J_n 、 J_{dr} 分别为 P 区、N 区及耗尽区的光电流密度, 在 CIGS 电池中 P 区收集的光生电流 J_p 起主要作用。 $F(\lambda)$ 为波长 λ 处每单位带宽每秒内入射的光电子密度, $R(\lambda)$ 是电池对波长为 λ 的入射光的反射系数, q 是单个电子的电量。

$$QE(\lambda) = \frac{J_p(P)}{qF(\lambda)[1-R(\lambda)]} + \frac{J_n(\lambda)}{qF(\lambda)[1-R(\lambda)]} + \frac{J_{dr}(\lambda)}{qF(\lambda)[1-R(\lambda)]} \quad (4.10)$$

太阳电池的量子效率主要受电池吸收层的少子寿命、扩散长度及表面复合等因素影响, 而这些因素又与材料的掺杂程度有重要的联系。在本论文中, 分别对 Ga 的含量及分布两个因素对电池量子效率的影响进行研究。首先分析 Ga 元素在 CIGS 薄膜中的总含量对电池量子效率的影响。可见光光谱的主要能量集中在 400nm-700nm 范围, 能量最高处在 500nm。在 CIGS 薄膜按整体镓含量计算带隙超过 1.4eV 以后, 如果带隙是平坦分布就会影响长波光子的吸收, 降低电池的量子效率。如果带隙采用梯度分布 (见图 4.5 a), 薄膜内部的带隙最低点将在 1.0eV 左右, 可充分吸收长波光子, 电池的量子效率会明显提高。由此可知, 梯度分布带隙对提高电池量子效率具有重要意义。

图 4.7 是理想 CIGS 电池量子效率的计算机模拟曲线^[18], 曲线与高效率的 CIGS 电池的量子效率曲线吻合的很好。图中曲线清楚地表明复合引起的损失主要在长波范围, 并且随着波长的增加损失逐渐加大。这是因为长波的光子会更深入薄膜内部, 波长越长, 产生光生载流子的深度越深。而远离空间电荷区的载流子被复合的可能性更大, 所以当波长超过 1100nm 以后, 量子效率衰减很快。增强背电场以及降低薄膜内部带隙宽度, 将增加长波范围的量子效率。

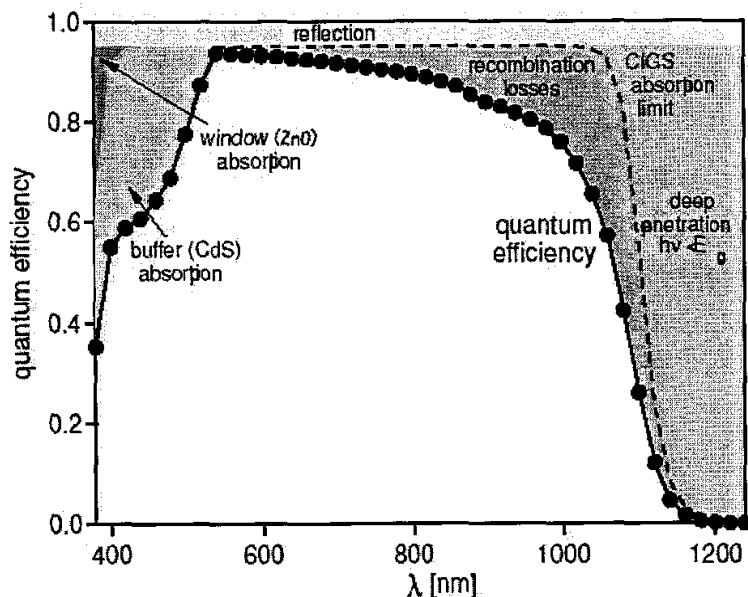


图 4.7 量子效率曲线及损失机理

4. 2. 3. 2 开路电压与转换效率

图 4.8 是由计算机模拟的 CIGS 电池转换效率与带隙及 ΔE_c 的关系。图中 V_{intf} 是界面复合速度, V_{th} 是电子的热运动速度。研究转换效率与能带结构的关系必须首先确定界面复合速度。因为不同的界面复合速度最佳带隙宽度是不一样的。假设表面复合速度为零时曲线的最高点对应的带隙在 1.35eV-1.45eV 之间, 并且变化平缓, 电池的转换效率最高。当界面复合速度逐渐增加以后, 最高效率对应的带隙逐渐下降, 复合速度越大转换效率越低。由图中曲线可以明显发现, 复合速度小的情况下, 电池转换效率对导带偏移量的变化并不敏感。当复合速度达到 $0.2V_{th}$ 时, 转换效率随带隙的增加快速下降。实际上, 目前的实验水平制备的 CIGS 电池界面复合速度都在 $0.01-0.1V_{th}$ 之间, 甚至更大。因此减小界面复合速度对提高电池转换效率极为重要。当带隙比较小时复合速度对效率的影响不大, 带隙由 0.9eV 增加至 1.1eV 时, 电池转换效率上升很快。该图是由计算机模拟计算的结果, 有一些因素并没有考虑, 如晶界复合等, 所以带隙的最佳值与实验结果会存在一定的误差。

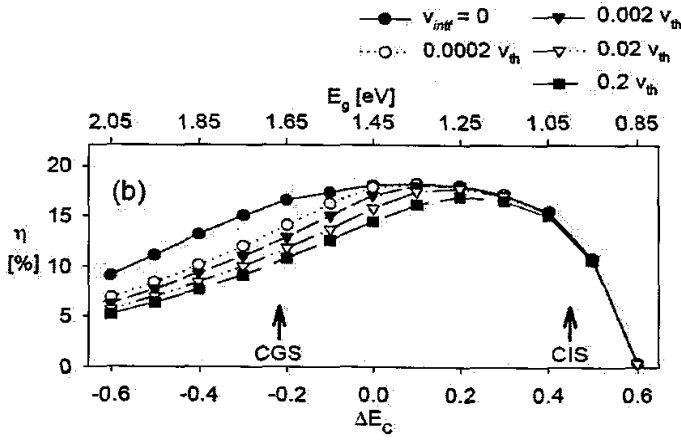


图 4.8 CIGS 电池效率与带隙及 ΔE_c 的关系

图4.9是美国科罗拉多大学对界面复合的计算机模拟研究成果，图中曲线表示带隙宽度、界面复合速度与电池性能之间的关系。可以看出当界面复合速度为零时，随着禁带宽度的增加电池开路电压线性增加，但实际上界面复合速度不可能为零，随着带隙的增大薄膜的缺陷密度也明显增加，使界面复合大量增加，所以在试验中当禁带宽度超过1.5eV以后开路电压不再增加；而转换效率在禁带宽度超过1.4eV以后就开始呈现缓慢下降的趋势。

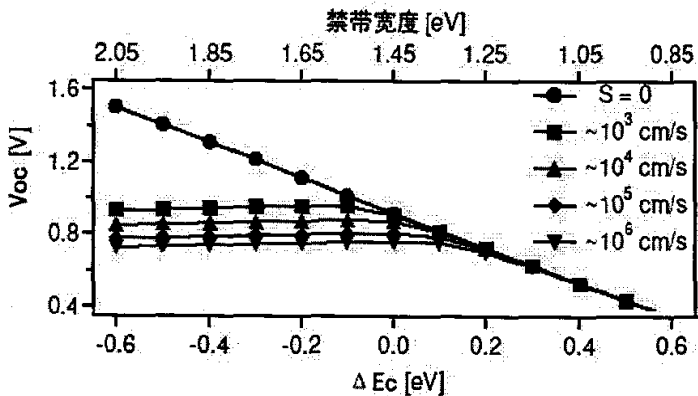


图 4.9 开路电压与带隙宽度、界面复合速度关系曲线

对于电池性能与能带结构的关系有很多大学都做了计算机模拟研究以及实

验验证, 对以后的研究工作有重要的参考价值^{[19][20]}。图4.10表示不同的带隙结构与CIGS电池的性能之间的关系。由图中可以看出, 平坦的带隙结构电池转换效率是最低的 (case 1)。带隙随深度线性变化的电池转换效率明显增加, 尤其是提高空间电荷区的带隙 (case 4) 效果很好。带隙随深度呈V字型变化的能带结构 (case 6) 最好, 这种结构的薄膜带隙最小点在薄膜内部, 而表面和背面的禁带宽度都高于最小点, 带隙曲线呈现两头翘的形状。由图4.9还可以发现, 界面处的带隙梯度比背电场更重要, 对电池转换效率的影响也更大。有关能带结构的问题, 国外很多研究机构都有报道^{[14][21]}, 得到了初步的结论。尽管理论分析存在差异, 但结论是一致的。

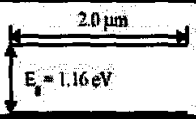
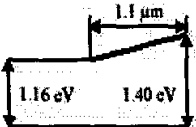
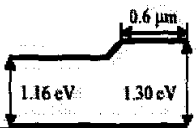
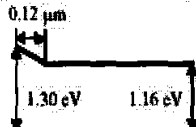
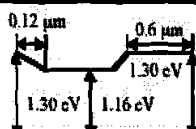
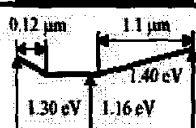
	Band-gap profile	η (%)	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	F.F. (%)
Case 1		15.42	617	34.05	73.4
Case 2		15.72	622	34.61	73.1
Case 3		15.81	620	34.77	73.3
Case 4		17.57	658	33.55	79.6
Case 5		18.34	669	34.46	79.6
Case 6		18.39	675	34.31	79.4
Case 7	Same profile as Case 6	19.83	688	34.42	83.8

图 4.10 计算机模拟的带隙结构与电池性能关系

第三节 溅射后硒化技术 Ga 元素梯度分布的工艺实现

镓的含量及分布在后硒化制备CIGS薄膜工艺中很难实现, 镓的扩散及控制是问题的关键。在硒化过程中, 镓在硒化过程中会加速向薄膜的背面扩散, 在与钼衬底接触的界面积累大部分镓元素^[20]。很难做到像三步蒸发法那样使Ga的分布为V字型结构, 因此后硒化工艺制备CIGS薄膜材料必定要增加一道硫化工艺, 掺入一部分S原子替代Se原子, 形成 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ 与 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$ 的共熔体, 使薄膜表面的带隙增大^{[30][31][32][33]}, 使之成为V字型带隙结构。

根据文献资料和大量实验结果分析表明, Ga在硒化过程中扩散速率与温度、Se压、升温速率有关, 温度高、Se压低扩散快。Ga与Se的结合能远高于Cu和Ga, 因此低温下不容易形成GaSe化合物。一旦温度达到一定域值, Ga与Se合成为二元相, Ga的扩散速率大为降低, 在此又很容易合成 CuGaSe_2 三元相, 由此而与 CuInSe_2 形成稳定的四源固溶体 $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ 。虽然硒化温度升高, 提高Ga的扩散速率, 但温度高同样使二元相、三元相乃至四元相的合成速率大大提高, 这就要看升温速率与Ga的扩散速率谁高谁低了。由此而设计最佳硒化温度曲线。硒化条件首先要保证高硒化浓度, 在预置层衬底升温期间就有Se原子扩散Ga原子周围, 当升温到一定温度时, Ga与Se开始化合减慢了Ga的迁移速率, 温度继续提高, 使之很快成为三元相、四元相。

在上述硒化工艺基础上设计金属预置层结构, 充分考虑Ga的扩散, 使硒化后的CIGS薄膜中的分布呈现V字型分布, 图4.11是经过各种结构筛选出来的预制层结构示意图, 图中所示的 $\text{CuGa}/\text{In}/\text{CuGa}$ 三层结构的关键在于预制层的表层溅射量及其铜镓比例。实验中所用的 CuGa 靶材为两种, 一种Ga含量为22at%, 另一种为40at%左右, 两种 CuGa 靶材都是由有关研究机构专门开发研制的。

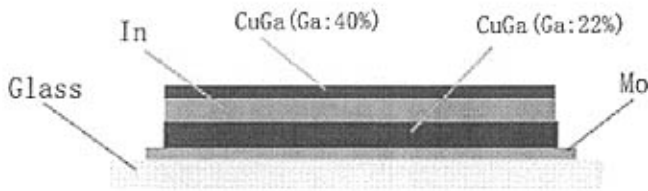


图 4.11 预制层结构

根据大量实验总结出的规律表明, 表层镓含量占总量15%左右时, 如果硒化温度为540℃—560℃, 时间控制在16—14分钟内, 镓的分布曲线比较理想。如果硒化温度为500℃, 硒化时间应该在30—40分钟。硒化时间过长(40分钟以上)会使镓向背表面聚集, 所以多采用短时间快速硒化。

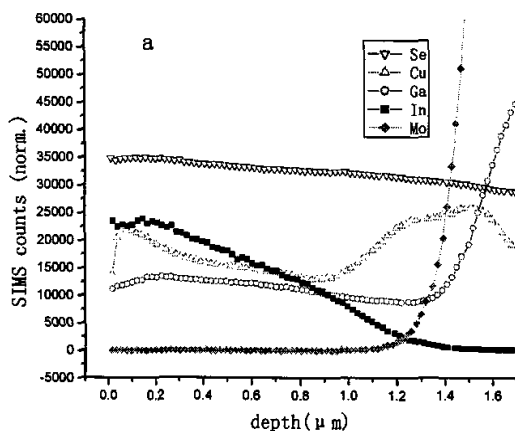
本文选择了三个有代表性的实验样品, 预置层结构为 CuGa/In/CuGa, 总的 Cu/In+Ga 比例相同, 底层均使用 Ga 含量约为 22%铜镓合金靶溅射, 只是顶层各不相同。

a 样品的顶层使用 Ga 含量约为 22at%铜镓合金靶溅射, 但增加了顶层 CuGa 厚度, 表明顶层不但 Ga 含量增加, 而且 Cu 增加含量更多; 底层 CuGa 必然减少;

b 样品的顶层使用 Ga 含量约为 40at%铜镓合金靶溅射, 溅射时间比较短, 表明高浓度 Ga 在表层, Cu 比例减少, 底层增加 Cu 含量保持平衡, 同时 Ga 含量增多。

c 样品的顶层使用 Ga 含量约为 40at%铜镓合金靶溅射, 但溅射时间与 a 样品相同, 表明 Ga 含量最高, 且 Cu 含量低于 a 样品。

样品采用高温、高硒压、短时间快速硒化工艺, 硒化后的结果送到复旦大学材料系二次离子质谱 SIMS 测试 (见图 4.12)



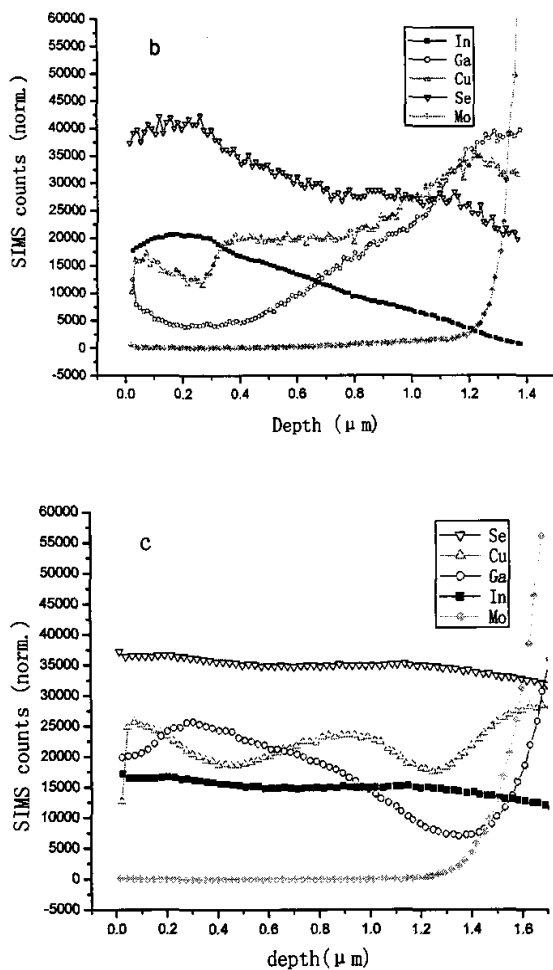


图 4.12 CIGS 薄膜的二次离子质谱测试

图 4.12 表明, a 样品预置层的顶层和底层 CuGa 是比例相差不大, 通过硒化表层 Ga 向 Mo 方向扩散, 底层 Ga 一部分向 Mo 方向扩散, 与 Mo 合成为钼化镓, 另一部分向中间扩散, 因此表现出中部的 Ga 的分布比较均匀。由于 Ga 比 Cu 扩散还快, 表现出 Cu 分布表现出两端高。这种背表面处没有梯度 Ga 含量, 背电场很弱, 将会使吸收层的复合严重, 而且表层也没有显示出略微富 Ga, 这必然使电池的开路电压和填充因子不会很高。

b 样品预置层顶部是很薄的高浓度 Ga 含量, Cu 含量相对较少, 底层虽然选用低 Ga 含量的 CuGa 靶, 但底层很厚。经过硒化表层 Ga 向中间扩散, 形成 Ga 的梯度。底部 Ga 同样向两端扩散, 形成靠近 Mo 的 Ga 浓度梯度, 中部形成 Ga 含量低谷, 近似于 Ga 含量抛物线结构。

c 样品预制层表面的镓过多, 虽然经过硒化过程, 表层仍然保持很高的 Ga 含量, 由此表明只要硒化条件合适 Ga 的扩散可以控制速率。

由上述结果表明, 溅射后硒化法制备 CIGS 薄膜, 不用硫化工艺, 依靠在合适的硒化条件下可以由预置层 CuGa/In/CuGa 设计是能够实现 Ga 含量 V 字型结构, 而且 Ga 的扩散速率是可以控制的。经过实验结果证明, 采用 b 样品结构制备的 CIGS 电池转换效率普遍比较高。

第四节 优化镓 (Ga) 的分布提高电池性能

§ 4.4.1 量子效率的提高

图 4.13 表明制备不同 Ga 含量的 CIGS 薄膜所对应的电池量子效率 (简称 QE) 存在明显的关系。Ga/(In+Ga) 值在 0.28 附近的电池 QE 比较高, 此时 CIGS 薄膜的带隙在 1.2eV-1.3eV 范围内。这是因为当 Ga/(In+Ga) 为 0.28 时, CIGS 薄膜缺陷态密度最小 (见图 4.3), 由深能级引起的体复合较小, QE 也最高。镓含量与量子效率的关系并不是线性关系, 必须兼顾薄膜对不同能量光子的吸收。这是 CIGS 电池领域的重要研究方向。镓 (Ga) 元素的梯度分布就是为了解决这一问题而被提出来的, 近似抛物线形状的梯度分布曲线已经被试验证明可以在一定程度上解决这一问题^{[8][6]}。

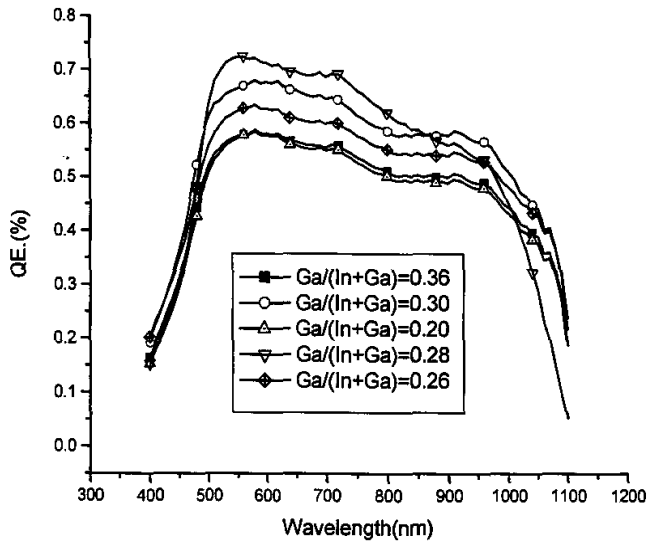


图 4.13 不同 Ga 含量的 CIGS 电池量子效率

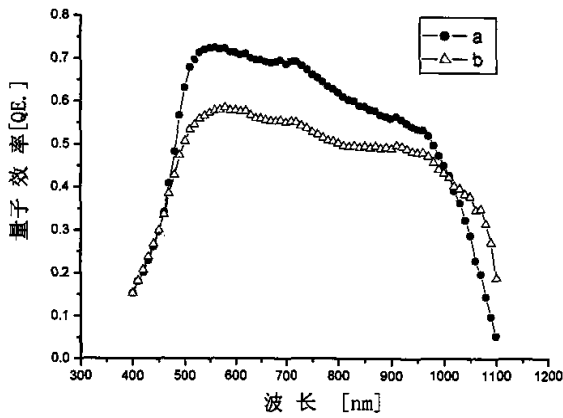


图 4.14 采用不同 Ga 分布的 CIGS 电池量子效率

(A 为抛物线带隙分布, B 为平坦带隙分布)

图 4.14 是采用不同镓分布的 CIGS 电池的量子效率, 两个样品 Ga 的平均含量是相同的。样品 A 采用 V 字型分布曲线, 由于 CIGS 薄膜内部带隙变化是由

大到小到最小点再增加到背电极处的最大点。薄膜内部窄带隙部分可有效地吸收更多的长波光子，而高能量光子在薄膜表面宽带隙处被吸收，带隙的这种梯度分布最大程度地提高了光子的吸收效率。图中曲线 A 在 700nm 处有明显的增强，与理论解释符合的很好。薄膜背面的镓含量很高，较强的背电场也有利于提高电池效率。样品 B 采用平坦的镓分布曲线，薄膜带隙沿深度变化很小，低能量光子的吸收会明显减少，高能量光子的能量利用率降低。由此带隙分布的 CIGS 薄膜电池最高效率为 8.0%，而抛物线带隙分布的电池最高转换效率达到 9.4%。

由图 4.13 和图 4.14 与图 4.7 的比较可以看到，我所制备的电池 QE 与理想电池相比有近 20% 的差距。电池量子效率在 500nm—700nm 的波长范围内相对比较平坦，在 700nm 以外长波方向损失偏大，小于 500nm 的短波损失也很严重。在 CIGS 薄膜的吸收光谱测试中发现材料的吸收峰不是陡峭地上升，而是比较平缓的坡度，这说明在禁带中存在大量的缺陷能级，入射光子被缺陷能级吸收，然后转化成晶格热能损失掉，这是造成电池整体量子效率不高的主要原因。本论文所制备的电池表面均没有 MgF_2 防反射层，反射损失比较大，会对量子效率造成至少 5% 左右的损失。

§ 4.4.2 电池转换效率与 Ga 含量的关系

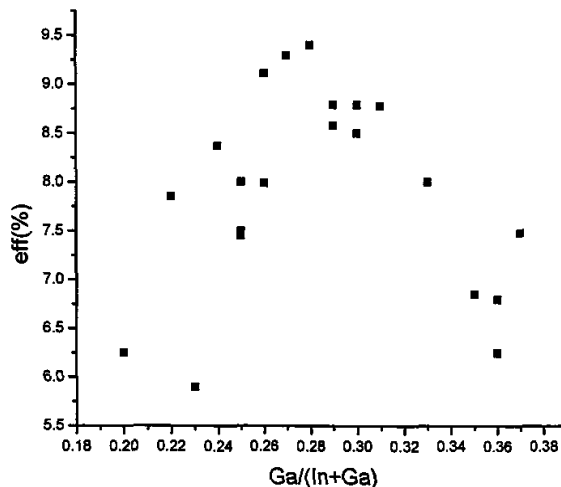


图 4.15 镓 (Ga) 元素的含量与电池效率的关系

图 4.15 是采用溅射后硒化法制备的 CIGS 电池效率与镓含量的关系。由图可以看出镓含量 $Ga/(In+Ga)$ 在 0.26~0.29 范围内, 电池的转换效率比较高, 我们制备的最高效率 9.4% 的电池在此范围。实验结果证明, Ga 含量增大到一定程度以后, 电池的转换效率不再增加, 短路电流急剧下降。一方面 Ga 含量过高, 其缺陷态密度增大, 体内复合加剧; 另一方面, 这是因为镓的含量过高, 导带底失调值 ΔE_c 偏大, 导致一部分电子无法越过势垒进入 N 区, 同时缺陷密度高增大界面复合, 转换效率的下降。

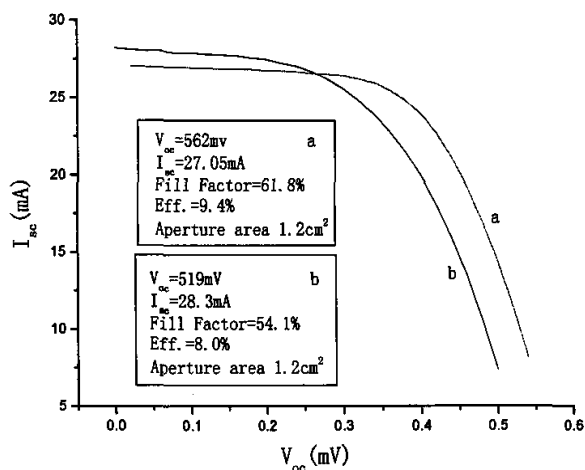


图 4.16 不同带隙分布的电池 I/V 测试曲线

(A 为梯度带隙分布, B 为平坦带隙分布)

不同带隙分布的电池其 I/V 测试曲线如图 4.16 所示, 镓采用 V 字状梯度分布的电池 (样品 A) 其开路电压明显高于平坦分布的样品 B, 虽然短路电流有轻微下降, 但电池的整体性能得到提升, 转换效率达到 9.4%。电池的开路电压为 562mV, 当然与国外的先进水平相比还有一定的差距, 但是 Ga 采用梯度分布有利于提高电池转换效率的结论与国外的研究报道还是吻合的^{[26][27][28][29]}。针对我们目前的研究现状, 要改善电池的性能主要应该解决的问题: 减少深杂质能级, 提高异质结质量, 改善 CIGS 薄膜的结晶质量, 增大晶粒尺寸。

第五节 Ga 对薄膜表面形貌及结晶状态的影响

本节主要研究Ga元素分布对CIGS薄膜表面形貌及结晶质量的影响。实验证明，CIGS薄膜的结晶状态包括晶粒大小、致密性以及表面起伏程度都对电池的性能都有影响。因此，有必要了解调整镓的分布对CIGS薄膜结晶状态的影响。在对比研究Ga元素分布的实验中，硒化温度均为550℃，时间为20分钟，采用一步快速升温 and 慢速降温。

本论文采用 XRD、AFM、SIMS、SEM 等测试手段对 CIGS 薄膜的结晶状态做了深入的分析。薄膜表面形貌分析采用扫描式电子显微镜 S-3500N，XRD 测试采用荷兰 PANalytical X`Pert PRO X 光衍射仪，XRF 分析使用荷兰 PANalytical MagiX X 荧光分析仪，AFM 分析使用美国 Digital Instruments 公司生产的 Nano Scope IV 原子力显微镜。

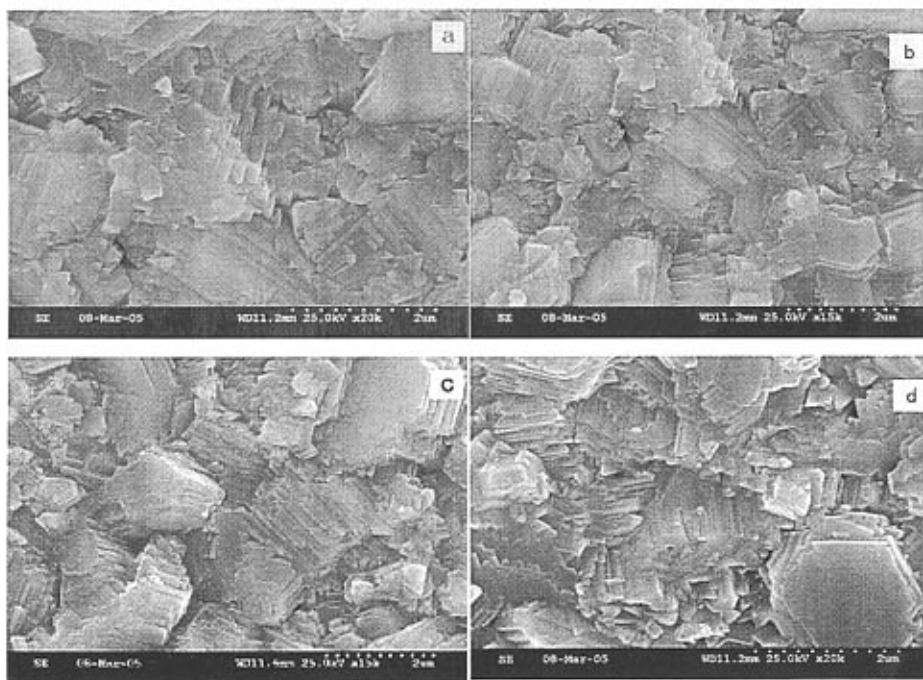
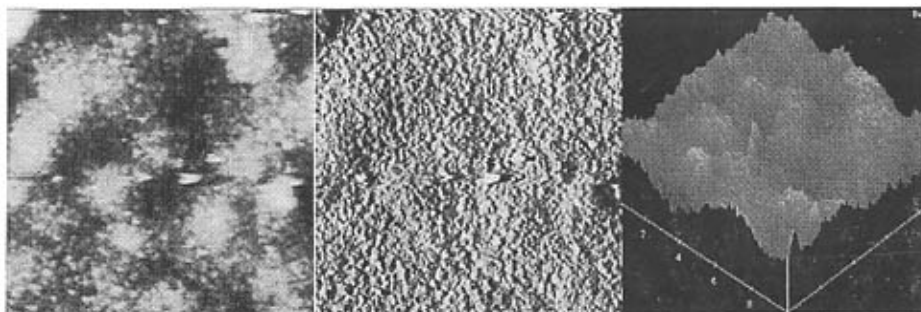


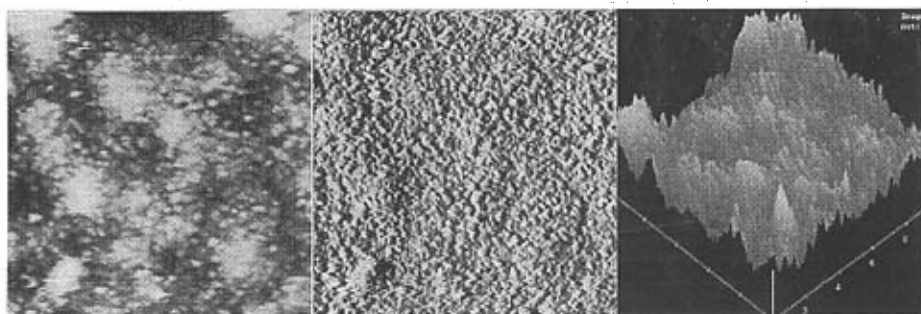
图 4.17 具有不同 Ga 元素分布的 CIGS 薄膜 SEM 图

图 4.17 是具有不同 Ga 元素梯度分布的 CIGS 薄膜的扫描电镜图片，样品 a、

b 的 Ga 分布基本是平坦的, 随深度的变化很小。样品 c、d 中 Ga 元素具有近似 V 字状梯度分布。由扫描电镜的测试结果可以看出, 所有薄膜样品的表面晶粒排列紧密, 晶粒尺寸在 $1-2\mu\text{m}$ 左右, 比较光滑, 没有明显缺陷, 表面形貌非常好。只是样品 c、d 的晶粒尺寸略小于样品 a、b, 尤其是样品 a 的晶粒尺寸最大。这是因为样品 c、d 的薄膜表面镓含量比较多, 而 CGS 的晶格常数要小于 CIS。四个样品的 SEM 测试结果除晶粒尺寸外几乎没有差别, 这说明镓的分布对 CIGS 薄膜的结晶状态影响很小。



样品 a. $vd=329\text{nm}$, $sd=1055\text{nm}$



样品 c. $vd=268\text{nm}$, $sd=859\text{nm}$

图 4.18 CIGS 薄膜原子力显微镜测图

图 4.18 是 CIGS 薄膜的原子力显微镜测试图, a 图中镓为 V 字状分布, 薄膜表面镓的含量稍高; c 图中样品的镓为平坦分布, 薄膜表面镓含量比较少。图中左侧是显示薄膜表面起伏状态的, 白色为突起, 黑色为凹陷。样品 c 高度图亮度变化平缓, $vd=268\text{nm}$, $sd=859\text{nm}$, vd 表示薄膜表面垂直起伏的最大幅度, sd 表示相邻突起的水平距离, 表示薄膜表面起伏较小。而样品 a 的表面有大块的黑

色区域与白色区域交织在一起, $vd=329\text{nm}$, $sd=1055\text{nm}$, 并且亮度变化剧烈, 说明薄膜表面起伏较大。两个样品的表面起伏有 50nm 的差距。这里所分析的 vd 只是在薄膜表面起伏最大处提取的极限值, 在三维图及顶视图中两个样品的形貌没有明显差别, 这说明薄膜表面多数区域的表面起伏都在此极限值之下。经过大量试验对比, 我们得出结论: CIGS 薄膜中 Ga 分布为 V 字状时, 表面形貌很好, Ga 分布采用比较平坦的分布时表面形貌稍有变化, 但并不明显。原子力显微镜的分析与扫描电镜的结果是相吻合的。以上分析说明镓的分布对薄膜的表面形貌影响很小。

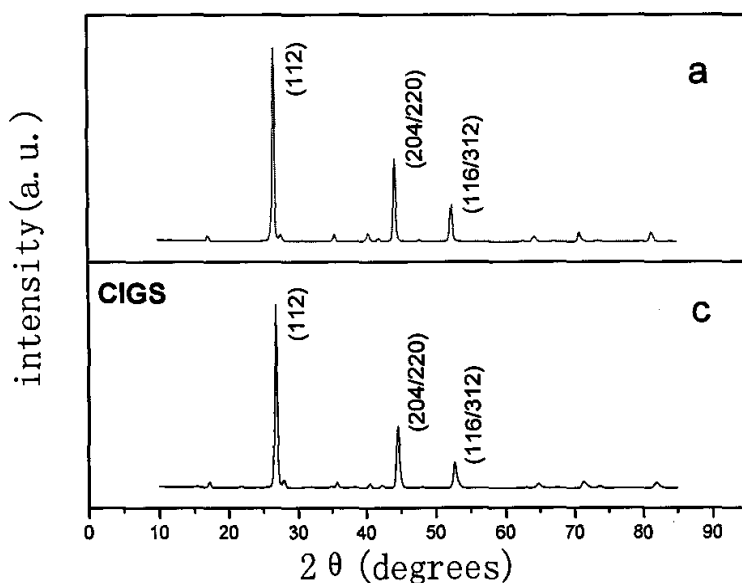


图 4.19 不同 Ga 元素分布的 CIGS 薄膜 XRD 衍射图

图 4.19 是 CIGS 薄膜的 XRD 衍射图, 样品 a 是 Ga 元素采用 V 字分布的薄膜, 样品 c 是采用平坦分布的薄膜, 由图可以发现两个样品的结晶情况区别很小, 而且样品 a 的 112 峰略强于样品 c, 说明镓采用 V 字分布后, CIGS 薄膜的结晶质量不但没有降低, 还有一定程度的提高。但是样品 c 的 112 峰的衍射角 $2\theta = 26.82^\circ$, 而样品 a 的 112 峰衍射角 $2\theta = 26.66^\circ$ 。这说明样品 a 中镓元素主要集中在薄膜的底部靠近 Mo 衬底一侧, 形成强大的背电场, 薄膜表层镓的含量虽然高于样品 c, 但是薄膜中间部分镓的含量比较少; 而样品 c 的镓元素分布比较均匀,

在薄膜的中间含有与表面及背面同样多的镓元素。X 光衍射测量时选用的入射角为 3 度, 使 XRD 的测量深度在几个微米以上, 衍射峰的强度是一种平均效应。所以样品 c 的 CGS 衍射峰比较强, 反应在 XRD 测试结果上就是 112 峰向右移动, 薄膜的晶格常数减小^[22]。因为 CIS 的衍射峰 $2\theta = 26.65^\circ$, CGS 的衍射峰 $2\theta = 27.75^\circ$ ^[23]。所以样品 a 和 c 的 112 峰 2θ 角都偏小, 说明薄膜中还是以 CIS 为主, 这与电池的开路电压比较低是吻合的。

参考文献

- [1] T. Dullweber*, et al. Study of the effect of gallium grading in Cu(In,Ga)Se₂. Thin Solid Films 361-362 (2000) 478-481
- [2] Tomonobu Abe, et al. Ga incorporation effects on the electronic structure of CuInS₂:Na thin films. Applied Surface Science 174 (2001) 40-42
- [3] R.Klenk, *,etc. Optimising the open-circuit voltage of Cu(In,Ga)S₂ solar cells—design and analysis. Thin Solid Films 451–452 (2004) 424–429
- [4] S.J. Fonash, Solar Cell Device Physics. Academic Press Inc.(1981)
- [5] S.-H. Wei, S. B. Zhang, A. Zunger, Effects of Ga addition to CuInSe₂ on its electronic, structural, and defect properties, Appl. Phys. Lett. 72 (1998) 3199–3201.
- [6] M. Gloeckler and J. R. Sites. Efficiency limitations for wide-band-gap chalcopyrite solar cells. Fort Collins, CO 80523-1875 USA
- [7] W. Shafarman, J. Titus, M. Haimbodi, et al. Advances in CuInSe₂-based Solar Cells: From Fundamentals to Processing. NCPV and Solar Program Review Meeting 2003 NREL/CD-520-33586 Page 525
- [8] M.A.Green, Silicon Solar Cells, Advanced Principles & Practices. The University of New South Wales(1995)
- [9] Nadenau, V. Hariskos, D. Microstructural study of the CdS/CuGaSe interfacial region in CuGaSe thin film solar cells. Journal of Applied Physics; 01/01/99, Vol. 85 Issue 1, p534
- [10] Panse.P. Copper gallium diselenide solar cells Processing characterization and simulation studies. UMI number:3082979
- [11] U.Rau and H.W.Schock, et al. Cu(In,Ga)Se₂ solar cells, in Clean Electricity from Photovoltaic. Imperial College Press(2001)p.277-345
- [12] T.Schulmeyer*, Influence of Cu(In,Ga)Se band gap on the valence band offset with CdS. Thin Solid Films 451–452 (2004) 420–423
- [13] M.A. Contreras, B.Egaas, K.Ramanathan, et al. Progress toward 20% efficiency in Cu(In,Ga)Se₂ polycrystalline thin-film solar cells. Prog.Photovolt.Res. Appl.7 (1999) 311.
- [14] Dullweber T., Hanna G., Rau U., et al. A new approach to high-efficiency solar cells by band

- gap grading in Cu(In,Ga)Se₂ chalcopyrite semiconductors. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 2001;67:145-150.
- [15] M. J. Romero,^a etc. Surface-layer band gap widening in Cu_{1-x}Ga_xSe₂ thin films. *APPLIED PHYSICS LETTERS VOLUME 83, NUMBER 23*
- [16] Green, Martin A. Bounds upon grain boundary effects in minority carrier semiconductor devices: A rigorous "perturbation" approach with application to silicon solar cells. *Journal of Applied Physics*, 8/1/96, Vol. 80 Issue 3, p1515
- [17] Markus Gloeckler. *DEVICE PHYSICS OF Cu(In,Ga)Se₂ THIN-FILM SOLAR CELLS*. Colorado State University, DISSERTATION. 2005
- [18] S. S. Hegedus and W. N. Shafarman, Thin-film solar cells: device measurements and analysis. *Prog. Photovoltaics* 12, 155 (2004).
- [19] Dhingra A., Rothwarf A. Computer simulation and modeling of the graded bandgap CuInSe₂/CdS solar cell. *Proc. 23rd IEEE PVSC Conf.* 1993:475-480.
- [20] Miguel A. Contreras*, K. Ramanathan, J. AbuShama et al. Diode Characteristics in State-of-the-Art ZnO/CdS/ Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ Solar Cells. *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 2005; 13:209-216
- [21] M. Powalla * et al. Large-area CIGS modules: processes and properties. *Thin Solid Films* 431-432 (2003) 523-533
- [22] A.A.I. Al-Bassam, X-ray analysis and band gap measurement of Cu In_{1-x}Ga_xSe₂ films. *Materials Chemistry and Physics* 62 (2000) 175-178
- [23] V Alberts. Deposition of single-phase Cu(In,Ga)Se₂ thin films by a novel two-stage growth technique. *Semicond. Sci. Technol.* 19 (2004) 65-69
- [24] B.Basol, et al. Novel two-stage selenization methods for fabrication of thin-film CIS cells and submodules. Final Subcontract Report 1 March 1993-31 March 1995. NREL/TP-413-8008.
- [25] Takashi Minemoto^a, et al. Control of conduction band offset in wide-gap Cu(In,Ga)Se₂ solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 75 (2003) 121-126
- [26] M. Topić, F. Smole, J. Furlan, Band-gap engineering in CdS/Cu(In,Ga)Se₂ solar cells, *J. Appl. Phys.* 79 (1996) 8537-8540.
- [27] A. Dhingra, A. Rothwarf, Computer simulation and modeling of graded bandgap CuInSe₂/CdS based solar cells, *IEEE Trans. Elect. Devices* 43 (1996) 613-621.
- [28] J. L. Gray, Y. J. Lee, Numerical modeling of graded band gap CIGS solar cells, in: *Proc. 1st World Conf. Photovoltaic Energy Conversion*, 1994, pp. 123-126.
- [29] J. Song, S. S. Li, C. H. Huang, O. D. Crisalle, T. J. Anderson, Device modeling and simulation of the performance of Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂, *Solid-State Electronics*. 48 (2004) 73-79.
- [30] J.Palm*, et al. CIGSSe thin film PV modules: from fundamental investigations to advanced performance and stability. *Thin Solid Films* 451-452 (2004) 544-551
- [31] Katsumi Kushiya, et al. Improved Reproducibility in the Fabrication of Large-area Cu(InGa)Se₂-based Thin-film Submodules. 15th International Photovoltaic Science & Engineering Conference (PVSEC-15) Shanghai China 2005 31-1

- [32] J. Palm *,et al. CIS module pilot processing applying concurrent rapid selenization and sulfurization of large area thin film precursors. *Thin Solid Films* 431 –432 (2003) 514–522
- [33] Neelkanth G. Dhere*, Vivek S. Gade,et al. Development of CIGS2 thin film solar cells. *Materials Science and Engineering B* 116 (2005) 303–309
- [34] Yoshinori Nagoya*,et al. Role of incorporated sulfur into the surface of Cu(InGa)Se₂ thin-film absorber, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 67 (2001) 247-253

第五章 Cu_{2-x}Se 的产生及其对电池性能的影响

第一节 喇曼光谱测试仪原理与应用

§ 5.1.1 拉曼散射效应

拉曼散射效应是以此现象的发现者——印度物理学家 C. V. Raman 的名字命名的。拉曼于 1928 年首先在液体中观察到这种现象，并记录了散射光谱。拉曼光谱和红外光谱同属分子振动光谱，但它们的机理却不同：红外光谱是分子对红外光的特征吸收，而拉曼光谱则是分子对光的散射。由于拉曼散射光的频率位移对应于分子的能级跃迁，因此拉曼光谱技术便成为人们研究分子结构的新的手段之一。20 世纪 40 年代，由于当时的仪器技术水平所限，也由于红外光谱技术的迅速发展，拉曼光谱一度处于低潮阶段。60 年代初，激光器的出现为拉曼光谱提供了理想的光源，这是由于激光器输出的激光具有很好的单色性、方向性，且强度很大，因而它们成为获得喇曼光谱的近乎理想的光源，特别是连续波氩离子激光器。于是喇曼光谱学的研究又变得非常活跃了，其研究范围也有了很大的扩展。与此同时计算机的快速发展，使激光拉曼光谱逐步成为分子光谱学中一个活跃分支^[1]。

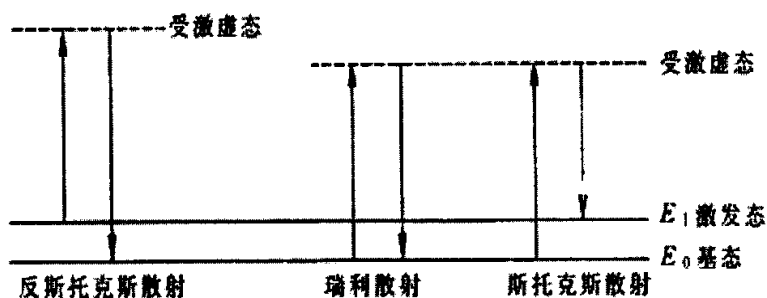


图 5.1 喇曼散射效应能级图

物质分子总在不停地振动，这种振动是由各种简正振动叠加而成的。具有

拉曼活性的简正振动, 在振动时能产生极化度的变化, 它能与入射光子产生能量交换, 使散射光子的能量与入射光子的能量产生差别, 这种能量的差别称为拉曼位移 (Raman Shift), 它与分子振动的能级有关, 拉曼位移的能量水平也处于红外光谱区。当激发光的光子与作为散射中心的分子相互作用时, 大部分光子只是改变方向发生散射, 而光的频率仍与激发光的频率相同, 这种散射称为瑞利散射; 约占总散射光强度的 $10^{-6} \sim 10^{-10}$ 的散射, 不仅改变了光的传播方向, 而且散射光的频率也改变了, 不同于激发光的频率, 称为拉曼散射。产生拉曼散射的原因是光子与分子之间发生了能量交换, 称为拉曼散射效应。能级效应见图 8—1。

如图所示, 当受到入射光照射时, 激发光与此分子的作用引起的极化可以看作是虚的吸收, 表述为电子跃迁到虚态 (Virtual state), 虚能级上的电子立即跃迁到下能级而发光, 即为散射光。散射光中既有与入射光频率相同的谱线, 也有与入射光频率不同的谱线, 前者称为瑞利线, 后者称为喇曼线。喇曼散射分为斯托克斯与反斯托克斯散射。分子由振动基态 E_0 被激发到激发态 E_1 , 分子得到的能量为 ΔE , 等于光子失去的能量:

$$\Delta E = E_1 - E_0 \quad (5.1)$$

相对应的光子能量改变 $\Delta \nu$ 为:

$$\Delta \nu = \Delta E/h \quad (5.2)$$

式中 h 为普朗克常数, 此时斯托克斯散射的频率为 ν_s :

$$\nu_s = \nu_0 - \Delta E/h, \quad \Delta \nu = \nu_0 - \nu_s \quad (5.3)$$

斯托克斯散射光的频率 ν_s 低于激发光的频率 ν_0 。

反斯托克斯散射光的频率 ν_{as} 为:

$$\nu_{as} = \nu_0 + \Delta E/h, \quad \Delta \nu = \nu_{as} - \nu_0 \quad (5.4)$$

反斯托克斯散射光的频率 ν_{as} 高于激发光的频率 ν_0 。斯托克斯与反斯托克斯散射光的频率与激发光频率之差 $\Delta \nu$ 统称为拉曼位移 (Ramanshift)。斯托克斯散射通常要比反斯托克斯散射强得多, 拉曼光谱仪通常测定的大多是斯托克斯散射, 习惯上称为拉曼散射。显微激光拉曼光谱法 (Micro-Raman spectroscopy), 又被称为拉曼微探针法 (Raman microprobe), 其空间分辨率很高, 是材料的微区分析、成分分析的重要手段。

§ 5.1.2 喇曼光谱仪结构与原理

喇曼光谱仪主要由激光源、样品室、双单色仪、检测器、计算机控制系统和记录仪等部分组成。当激光经反光镜照射到样品时，通常是在同入射光成 90° 的方向收集散射光。为抑制杂散光，常用双光栅单色器。散射信号经分光后，进入检测器。由于拉曼散射信号十分微弱，须经光电倍增管将微弱的光信号变成微弱的电信号，再经微电放大系统放大，由记录仪记录喇曼光谱图。CIGS薄膜表面 Cu_{2-x}Se 属于微量，XRD测试通常检测不到。在测试时选用显微喇曼光谱仪。利用光学显微镜，将激光会聚到样品的微小部位(直径小于几微米)，采用电视摄像管监视器等装置，可直接观察到放大图像，以便把激光点对准待测定的微小部位，经光束转换装置，即可将微区的拉曼散射信号聚焦到单色仪入射狭缝，得到指定微区部位的拉曼光谱图。仪器装置的光路图如图5.2所示。

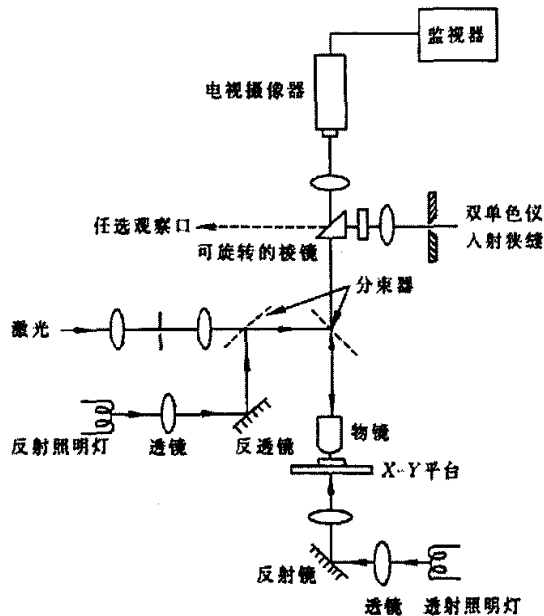


图 5.2 显微喇曼分析仪光路图

显微激光拉曼光谱法 (Micro-Raman spectroscopy)，又被称为拉曼微探针法 (Raman microprobe)，其空间分辨率很高。它的最大特点是无损分析，在常温常压下操作，直接测得样品的喇曼光谱图。如果铜的含量在正常取值范围内，CIGS 薄膜表面的 Cu_{2-x}Se 含量都比较少，XRD 测试难以发现其特征峰。喇曼光谱对 Cu_{2-x}Se 非常敏感，测试灵敏度很高，已经成为检测 Cu_{2-x}Se 的

标准手段^[2]。在本论文的实验中采用的英国雷尼绍公司生产的显微拉曼光谱仪,型号为 MKI2000。通过对各种条件下制备的 CIGS 薄膜的测试,显微喇曼确实很好地反应了薄膜表面 Cu_{2-x}Se 的状态,为改进工艺条件提供了依据。

第二节 Cu_{2-x}Se (硒化亚铜) 的物理特性及形成机理

§ 5.2.1 Cu_{2-x}Se 的物理特性

CIGS 薄膜的光电特性在很大程度上依赖于薄膜中各元素比例及其分布,尤其是铜与镉的比例对薄膜的电学特性具有非常重要的影响^{[3][4]}。在硒化过程中伴随很多二元及三元相的形成与分解,铜含量的变化直接影响二元相的种类及状态。在 CIGS 晶体的杂相中,铜硒化合物种类较多,在硒化温度范围内可能存在的包括 Cu_2Se (Cu_{2-x}Se)、 Cu_3Se_2 、 CuSe 、 CuSe_2 等。铜硒化合物一般具有比较强的导电性,其中 Cu_{2-x}Se (硒化亚铜) 负面影响最大且最难控制, Cu_{2-x}Se 是硒化过程中形成,由 Cu_2Se 转化而来,在各种铜硒化合物中结合能最低。当温度、硒压等环境条件合适时 Cu_{2-x}Se 比 CIGS 及 CIS 相更容易形成,但其形成机理及物理性质非常复杂。

在 CIGS 电池的发展过程中, Cu_{2-x}Se 一直是提高电池转换效率的一个障碍。从早期的 CIS 电池发展到后来的 CIGS 电池,无论是采用蒸发法或是硒化法,都可能在薄膜表面不同程度地存在 Cu_{2-x}Se 二元相^{[5][6][7]}。 Cu_{2-x}Se 在光电特性上与 Cu_2Se 很接近,只是随着 x 取值的不同带隙从 $1.1\text{eV}(x=0)$ 到 $1.61\text{eV}(x=0.16)$ 之间变化^[8]。 Cu_{2-x}Se 具有离子和电子两种导电机理,通常存在于 CIGS 薄膜的表面及晶粒界面^[9],增加载流子界面复合,造成电池漏电,使电池填充因子下降。所以去除 CIGS 薄膜表面的硒化亚铜对于提高电池的性能具有重要意义。

硒化亚铜是一种在不同温度下具有不同晶格结构的二元化合物。当温度变化时 Cu_{2-x}Se 的热膨胀系数沿 b 轴表现各向异性^[10]。温度在 140°C 以上 Cu_{2-x}S 为 β 相,属于斜方六面体结构;温度低于 140°C 时 Cu_{2-x}Se 为 α 相,是良好的立方结构。在一定条件下, Cu_{2-x}Se 的最低液相分解点为 520°C ^[9],而最高液相分解温度可能高达 1100°C 。由于 Cu_{2-x}Se 是应用较少的化合物,对于 Cu_{2-x}Se 物理特性的研究测量较少,采用各种不同的测量手段、计算方法会存在一定的偏差,最低液相点的温度也有报道为 524°C ^[11]。在热容量、结合能、焓、熵等方面的测量误差

更高,有时会达到一倍以上。硒化亚铜是良好的导体,当薄膜中含有 Cu_{2-x}Se 二元相时,电性能有明显变化,电阻率、迁移率明显下降,而载流子浓度却可能上升两到三个量级^[12]。使薄膜的半导体特性减弱,金属性增强,随着 Cu_{2-x}Se 的增加 CIGS 薄膜最终转化成导体,彻底失去半导体特性。这一转变过程在结特性的测试中得到验证, CIGS 薄膜与金属探针形成的金-半接触,研究中总结出结特性曲线与 Cu_{2-x}Se 的关系,见图 5.3。图中 a 是不含 Cu_{2-x}Se 的 CIGS 薄膜 PN 结特性,显示良好的半导体特性。b 是含有微量 Cu_{2-x}Se 的薄膜,半导体特性不好。c 样品表面含有较多的 Cu_{2-x}Se , 曲线已经完全显示电阻特性。

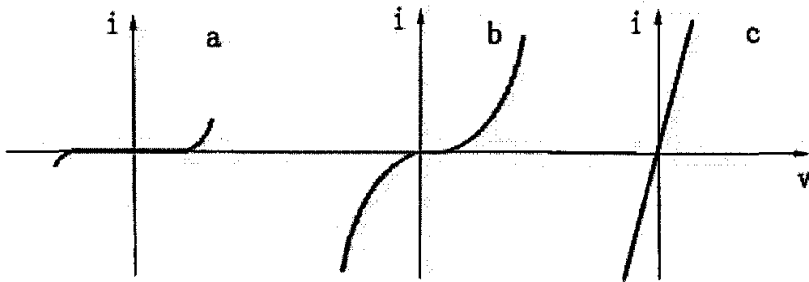


图 5.3 CIGS 薄膜结特性与 Cu_{2-x}Se 的关系

另一方面,在硒化过程中, Cu_{2-x}Se 逐渐向 CIGS 薄膜表面移动,这会造成薄膜的表面应力出现不均匀分布,使薄膜的附着力受到影响^[9]。一般认为在薄膜表面形成或分解化合物时由于化合物的吸热和放热,会带来薄膜表面温度的变化,而且 Cu_{2-x}Se 的热辐射要高于 CIGS,在降温时薄膜表面含有 Cu_{2-x}Se 的区域速度较快^[13],这种温度场的不均匀势必造成薄膜本征应力的变化,使 CIGS 薄膜的附着力下降。

§ 5.2.2 Cu_{2-x}Se 的形成机理

Cu_{2-x}Se 的生成机理比较复杂,与薄膜成分、硒化温度、硒压、升温速率等很多因素有关,而且这些因素相互关联,互相制约。一般认为在硒化过程中,如果铜的比例偏高,随温度的上升不可避免地会生成一定量的铜硒化合物。其类别主要由薄膜中铜的比例决定,预制层富铜则 Cu_2Se 、 Cu_{2-x}Se 会明显增多,如果预制层贫铜则会形成 CuSe 、 CuSe_2 等二元相。图 5.4 是 Cu-Se 二维相图^[11]。如图所示,在富硒一边产生 CuSe 及 CuSe_2 。 CuSe 有三种结构,分别为 $\alpha\text{-CuSe}$ 、

$\beta\text{-CuSe}$ 、 $\gamma\text{-CuSe}$ 。在富铜一边则产生 Cu_2Se 、 Cu_{2-x}Se ， Cu_{2-x}Se 有两种结构，分别为 $\alpha\text{-Cu}_{2-x}\text{Se}$ 、 $\beta\text{-Cu}_{2-x}\text{Se}$ ，其形成范围比较窄，但温度范围很宽，最高可到 1400K。注意图中 T 点，如果富铜的程度不严重，当温度高于 524°C 时 Cu_{2-x}Se 即开始液化分解。但如果严重富铜 Cu_{2-x}Se 的分解温度会逐渐升高。在制备 CIGS 薄膜时必须注意这一点，优化硒化工艺只能在一定程度上抑制 Cu_{2-x}Se 的形成，如果铜比例过高或分布严重不均， Cu_{2-x}Se 的产生是不可避免的。由此可以得出结论，去除 Cu_{2-x}Se 最根本的方法是控制 CIGS 薄膜的成分及分布。在试验中，CIGS 薄膜的成分一般控制在图中虚线范围内。

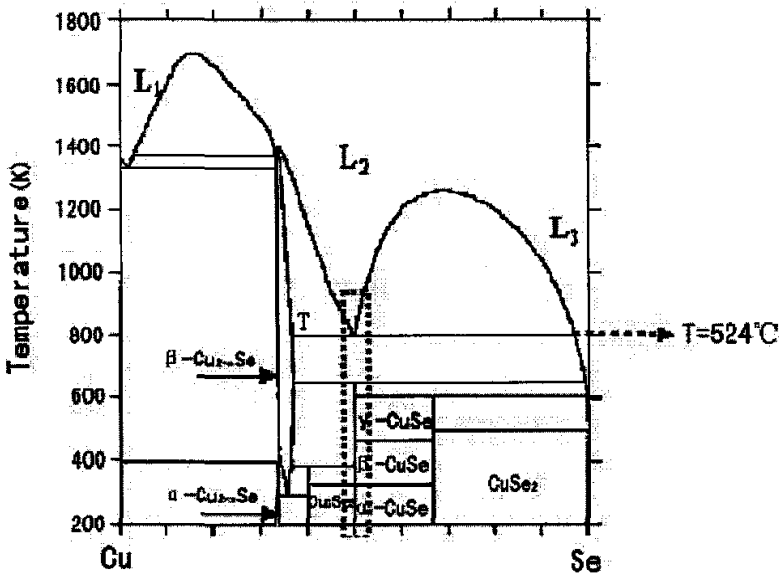
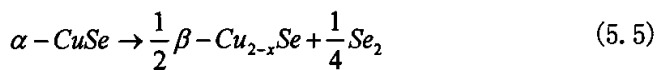
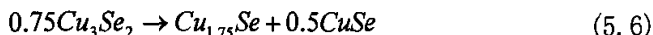


图 5.4 Cu-Se 二维相图

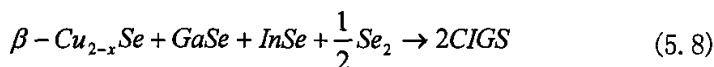
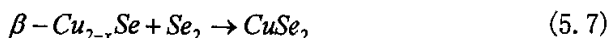
在硒化过程中，100°C—300°C 温度范围内预制层中的铜与硒蒸气容易形成 CuSe 相，在薄膜表面富铜等情况下可能转化成 Cu_{2-x}Se ，而且一旦生成就比较难以分解。在 350°C—500°C 之间，如果硒压不够高 CuSe 也可能分解产生 Cu_{2-x}Se ^[14]，这一过程可用反应式 5.5 表示。



由反应式 5.5 可以推断：在硒化过程中，高硒压可以在一定程度上抑制 Cu_{2-x}Se 的生成。在硒化过程中产生的 Cu_3Se_2 可能分解产生 Cu_{2-x}Se ^[11]，反应过程由下式表示。



在高硒压条件下已经形成的 Cu_{2-x}Se 可以与硒原子反应生成 CuSe_2 ，也可以与 GaSe 和 InSe 等反应生成 CIGS，这一过程可用反应式 5.7 和 5.8 表示。



温度达到 550°C 时 CuSe_2 可以分解成 CuSe 与 $1/2\text{Se}_2$ ，然后再与 GaSe 、 InSe 形成 CIGS，这一过程由反应式 5.9 和 5.10 表示^[16]。由反应式 5.6、5.8 和 5.9



当温度达到 524°C 以上 Cu_{2-x}Se 二元相可能开始分解，当温度下降时，有可能重新结晶^[6]，这将取决于铜的比例是否合适。 Cu_{2-x}Se 的分解和再结晶与 CIGS 薄膜表面的铜含量及降温时的硒压关系密切。提高 CIGS 电池的转换效率就要严格控制薄膜中各元素的比例，尤其是 $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$ 的比例。实验证明 $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$ 在 0.90-0.96 范围内电池的效率最高。但是 $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$ 在 0.9-1.0 范围内，由于分布不均匀有可能导致薄膜表面局部富铜，从而产生 Cu_{2-x}Se ，引起电池效率急剧下降^[16]，如果 $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga}) > 1$ ，CIGS 薄膜表面不可避免地会存在 Cu_{2-x}Se 。对于目前的技术水平而言在硒化过程中精确控制铜的比例还存在一定困难，尤其是在大规模生产过程中。在实验中还发现，即使铜的比例在标准范围内，在超过 Cu_{2-x}Se 分解温度 530°C 以上恒温很长时间，在 CIGS 薄膜中仍然可能存在 Cu_{2-x}Se ，这主要是由于 In 很容易在这一温度区间产生 In_2Se 升华而损失，这种情况在整个硒化过程中都是不可避免的，而且在 350°C - 480°C 温区流失更为严重。包括硒压以及升温速率等也是不可忽视的重要因素。经过喇曼光谱的测试分析，如

果硒压很低或升温速度比较慢, CIGS 薄膜表面均存在少量的 Cu_{2-x}Se , 这与文献的报道是一致的^[6]。

在实验中, PN结特性曲线如图5.3中b样品形状的CIGS薄膜, 制备电池以后转换效率均在5%以下。而PN结特性良好的薄膜已经制备出转换效率达9.4%的电池。 Cu_{2-x}Se 对电池性能的严重影响在CIGS电池的研究初期就被清楚地认识到, 但是如何解决这一问题经历了曲折的过程。多数研究机构在早期都采用氢氧化钾溶液浸泡, 这种方法对去除 Cu_{2-x}Se 非常有效^{[4][5][8]}。一般认为 Cu_{2-x}Se 在形成的过程中会向薄膜表面移动^[17], 所以使用溶液腐蚀 Cu_{2-x}Se 只需几分钟, 即可完全去除薄膜表面的 Cu_{2-x}Se 。但是氢氧化钾是剧毒化学品, 会给实验及大规模生产带来危险, 而且溶液的腐蚀处理使工艺变得更复杂, 也可能对薄膜造成污染。后来的发展证明, 最有效的方法是在薄膜结晶过程中抑制 Cu_{2-x}Se 的产生, 而不是在产生后再设法去除。在学术交流中, 德国及日本的专家提到 Cu_{2-x}Se 的问题, 但是由于技术保密的原因具体的方法不得而知。本论文在 Cu_{2-x}Se 的产生机理及抑制等方面做了大量的实验及分析, 使电池的效率得到1%—2%的提高幅度。通过控制预制层的结构以及硒化温度曲线抑制 Cu_{2-x}Se 的生成是本论文的研究重点。

第三节 优化制备工艺消除 Cu_{2-x}Se (硒化亚铜)

§ 5.3.1 硒化温度曲线

在溅射后硒化法制备 CIGS 薄膜的过程中, 抑制 Cu_{2-x}Se 的形成是一个重要的必须解决的问题。但是去除薄膜中的 Cu_{2-x}Se 是有前提条件的, 即预制层的元素比例必须在标准范围内。在本论文的实验中, 预制层的 $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$ 一般在 0.85—0.95 范围内。

影响 Cu_{2-x}Se 生成的原因主要有以下三个因素: 预制层的元素比例, 硒化温度曲线, 硒化室内的硒气压。这三个因素相互影响, 相互制约。由于溅射工艺比较成熟, 并且很多实验室及生产线都有在线监测, 元素比例控制已经非常精确。在此前提下, 抑制 Cu_{2-x}Se 的生成重点要考虑优化硒化温度曲线, 使预制层的成分比例可以有一定的波动范围, 在大规模生产中, 有利于提高电池的成品率, 其中硒化温度的选择是至关重要的^[6]。

在本论文的实验中, 没有薄膜成分在线监测系统, 精确调整预制层中各元

素比例有一定的难度。在设备及工艺稳定性较好的情况下，薄膜成分基本可以得到控制。与 Cu_{2-x}Se 关系密切的是CIGS薄膜表层的铜含量，在溅射预制层时采用不同比例的铜镓靶，可以降低预制层表面的铜含量。另外，在溅射预制层时要考虑到铟在硒化过程中的损失。硒化过程中铟与硒形成一部分铟硒化合物(In_2Se_3)，其升华温度很低，容易造成铟的流失。铟的损失过大会造成薄膜中元素比例失配，出现大量的缺陷，也会使铜的比例相对增加，所以在溅射预制层时必须考虑到这个问题。实验结果表明，在预制层各元素比例处于标准范围内的前提下，硒化温度曲线对 Cu_{2-x}Se 的形成起主要作用。

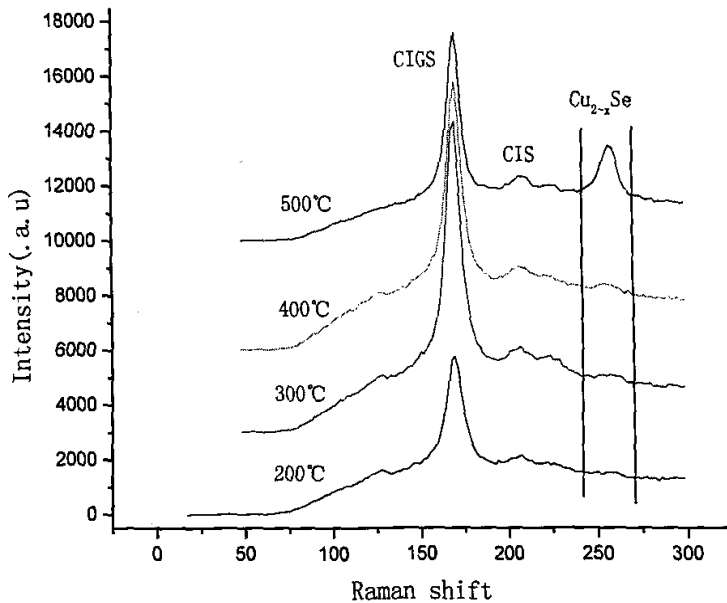


图5.5 升温过程中 Cu_{2-x}Se 的结晶情况

图5.5是在硒化过程中 Cu_{2-x}Se 随温度升高的结晶情况。为了研究 Cu_{2-x}Se 的生成条件，图中的样品表面是轻微富铜的，并采用慢速升温。由图可以看出，在 200°C 时， Cu_{2-x}Se 开始出现，但相应的喇曼峰比较弱。当温度上升到 300°C 、 400°C 时，喇曼峰变化不明显。温度达到 500°C 时， Cu_{2-x}Se 的喇曼峰急剧增强，说明 Cu_{2-x}Se 主要在 400°C — 500°C 之间生成，在 200°C — 300°C 温度范围内，可能会形成 Cu_2Se ，温度升高后再分解成 Cu_{2-x}Se 。对于图中喇曼峰的变化还需要注意喇曼测

试仪测量深度的问题。显微喇曼是一种表面分析手段，测试深度只有nm量级，所以喇曼光谱反应的是CIGS薄膜表面的情况。由于 Cu_{2-x}Se 随温度升高会向表面移动，500°C时薄膜表面 Cu_{2-x}Se 明显增多是两种原因造成的，一是 Cu_{2-x}Se 大量形成，二是薄膜内部的 Cu_{2-x}Se 流向表面。所以，低温时 Cu_{2-x}Se 喇曼峰比较弱并不能说明薄膜内部的情况。另一方面，通过对比不同硒压的实验结果发现， Cu_{2-x}Se 的形成规律与硒化室的硒压有密切关系，高硒压环境有利于抑制 Cu_{2-x}Se 的结晶。如果硒化室的硒压发生变化，可能会导致 Cu_{2-x}Se 与温度关系的变化。

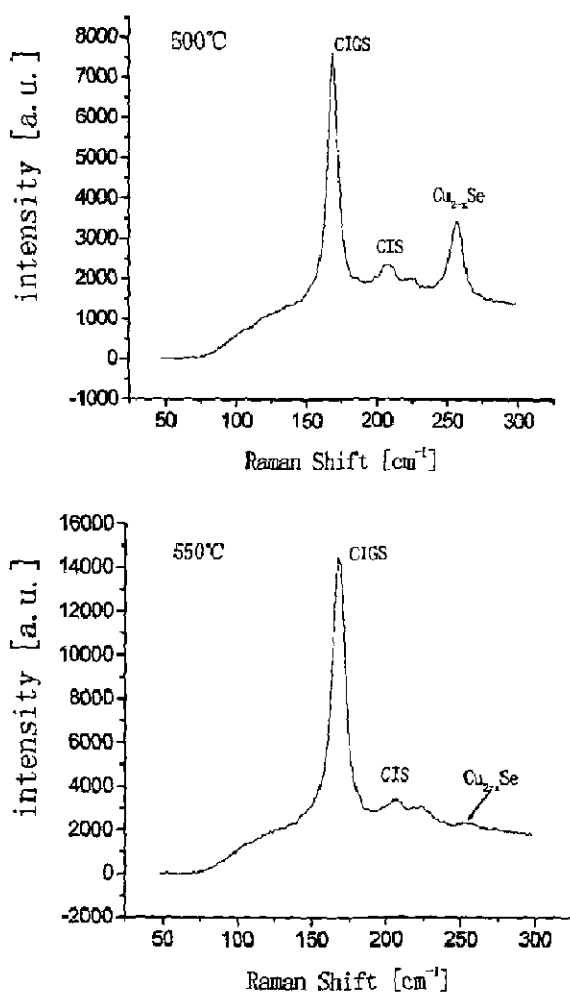
图5.6 硒化温度与 Cu_{2-x}Se 的关系

图5.6是不同硒化温度制备的CIGS薄膜的喇曼光谱,两个样品的预制层铜含量都在标准范围内,但是 $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$ 接近1。从图中清楚地看出两个不同硒化温度的样品在 173cm^{-1} 处都有 A_1 振动模式的CIGS喇曼峰^{[18][19]},但是高硒化温度下制备的样品喇曼峰强度更高,波形更窄,说明高温条件下硒化的CIGS薄膜晶体的有序性好;而低硒化温度制备的样品在 265cm^{-1} 附近有 B_2 振动模式的 Cu_{2-x}Se 喇曼峰^[18],而且比较强,说明在升温过程中产生了 Cu_{2-x}Se 。由于恒温阶段的温度较低,不能使 Cu_{2-x}Se 分解。在 550°C 硒化温度下制备的CIGS薄膜虽然也存在 Cu_{2-x}Se 喇曼峰,但是峰值很弱,明显好于低温下制备的薄膜。有关这一点可以从CIGS薄膜的结特性及电池的转换效率上得到验证。

降低预制层中铜的比例可以在低硒化温度下获得不含 Cu_{2-x}Se 的CIGS薄膜,但是铜含量的降低会引起电池转换效率的下降。在实验中采用低硒化温度制备的电池转换效率普遍在5%以下,填充因子在50%以下;而高硒化温度制备的电池最高转换效率达到9.4%,填充因子在65%左右。但两种条件下制备的电池开路电压的差别不大,转换效率的变化主要是由填充因子引起的。

一般来说,CIGS薄膜中的 Cu_{2-x}Se 是不容易被XRD检测出来的,只有含量较高时才能在局部放大的XRD图样中发现 Cu_{2-x}Se 衍射峰。图5.7是对112相、220相等CIGS衍射峰底部放大的图样。这里选取比较典型的两个样品, $500^\circ\text{C}/40\text{min}$ 和 $550^\circ\text{C}/20\text{min}$ 。经放大后发现, 500°C 硒化样品的220/204、316/312相衍射峰明显不对称,在衍射峰右侧存在 Cu_{2-x}Se 及 Ga_2Se_3 特征峰。两个样品在112特征峰的右侧都存在杂相衍射峰,这个特征峰根据不同的结晶情况可能是 GaSe 或 Cu_{2-x}Se 。经PN结测试发现 500°C 硒化的样品有短路趋势,所以 500°C 硒化样品的112衍射峰右侧的杂相特征峰中应该包含 Cu_{2-x}Se 。 550°C 硒化样品的PN结特性很好,所以其杂相应该是 GaSe 。

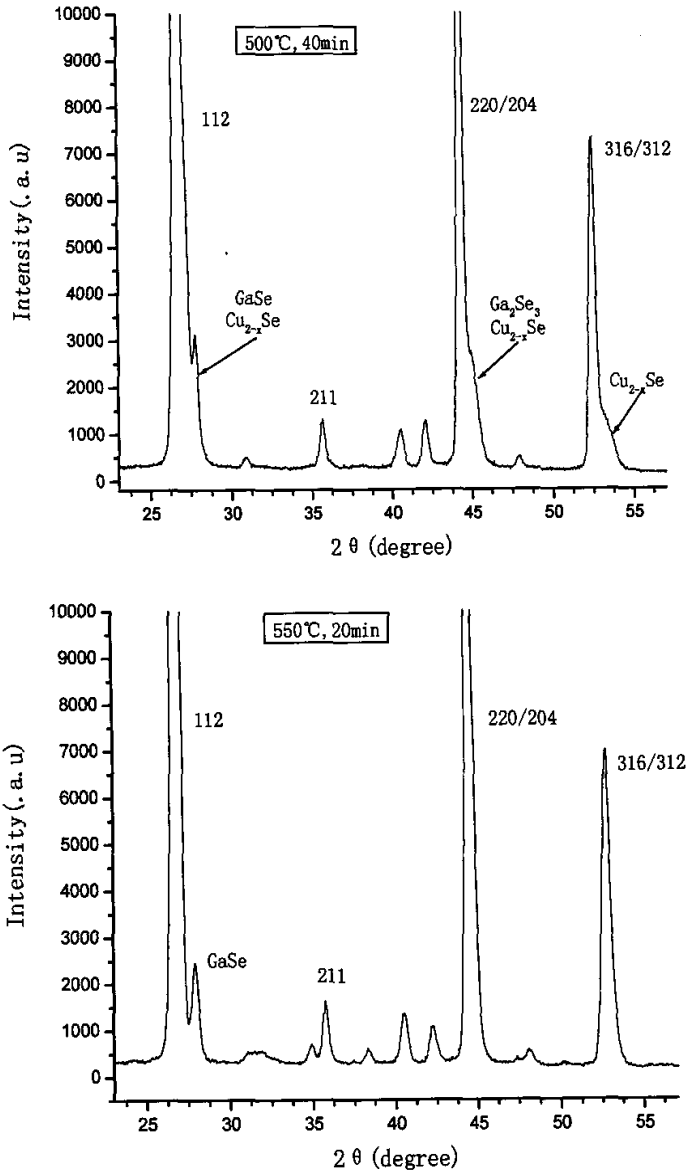


图 5.7 局部放大的 CIGS 薄膜 XRD 测试图

§ 5.3.2 预制层及升温速率的影响

在调整 CIGS 薄膜的成分及分布时还发现一个很重要的现象, CIGS 薄膜整体

铜含量和薄膜表面的铜含量对 Cu_{2-x}Se 的形成具有不同的影响。即使铜的总含量在标准范围内，但薄膜表层的铜含量过高也会促进 Cu_{2-x}Se 的形成。为了调整 CIGS 薄膜表面的铜比例，在试验中采用两种不同比例的铜镓靶，一号铜镓靶 Cu:Ga 在 3:1 至 4:1 之间，二号靶 Cu:Ga 约为 3:2，因为特定比例的合金靶在加工上存在一定的技术困难，所以合金靶的元素比例并不能精确控制。预制层的溅射采用 CuGa/In/CuGa/Mo/Glass 结构。

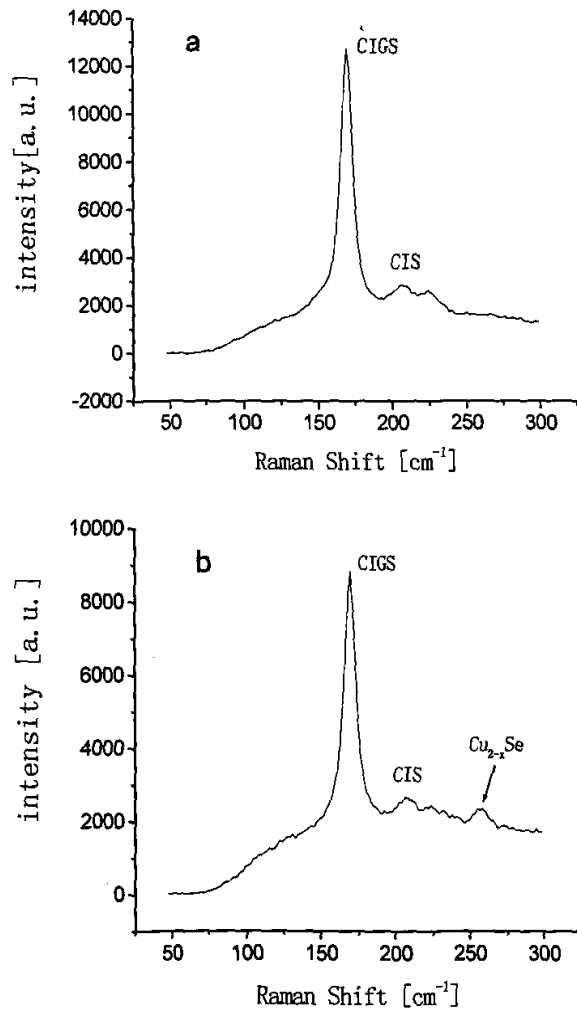


图 5.8 CIGS 薄膜表层铜比例变化对 Cu_{2-x}Se 的影响

图 5.8 表示薄膜表面铜含量变化与 Cu_{2-x}Se 的关系。a 样品预制层靠近钼衬底的溅射采用一号靶，预制层表面的溅射采用二号靶。b 样品在底层和表层都只用一号靶。不同的溅射方法使预制层表面铜比例有比较大的差别。如图所示，当预制层表面 $\text{Cu}:\text{Ga}$ 为 3:1 至 4:1 时，在硒化后 CIGS 薄膜表面有微量的 Cu_{2-x}Se ，在喇曼光谱中可以看到在 265cm^{-1} 处有一个比较弱的 Cu_{2-x}Se 喇曼峰，强度虽然不高但比较宽，说明 Cu_{2-x}Se 分子式中 x 有一定的变化范围，晶格排列有很强的无序性。a 样品预制层表面 $\text{Cu}:\text{Ga}$ 为 3:2，提高了镓的含量，铜的含量降低以后在喇曼光谱上 Cu_{2-x}Se 的喇曼峰基本消失了，而主峰的强度明显增加，这说明适当降低预制层表面的铜的比例可以在一定程度上抑制 Cu_{2-x}Se 的产生。

有关升温速度的问题是一个比较困难的问题，虽然 Cu_{2-x}Se 的形成温度范围很宽，但是在什么温度下 Cu_{2-x}Se 最容易形成目前还没有结论。美国 NREL（国家再生能源实验室）的专家在实验中发现， $100^\circ\text{C}-300^\circ\text{C}$ 之间， Cu_{2-x}Se 形成的可能性很大，但这时 Cu_{2-x}Se 结晶较少，且主要分布在薄膜内部，一般的检测手段难以发现。从相图上看在 $200^\circ\text{C}-500^\circ\text{C}$ 之间容易形成 $\beta-\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ 。从理论上分析， Cu_{2-x}Se 的结晶是一个化学反应过程，由 Cu_2Se 分解而成。这一过程并不能在瞬间完成，一般认为在硒化过程中应该采用快速升温，尽快越过这一温度区，以避免 Cu_{2-x}Se 的结晶^[6]。

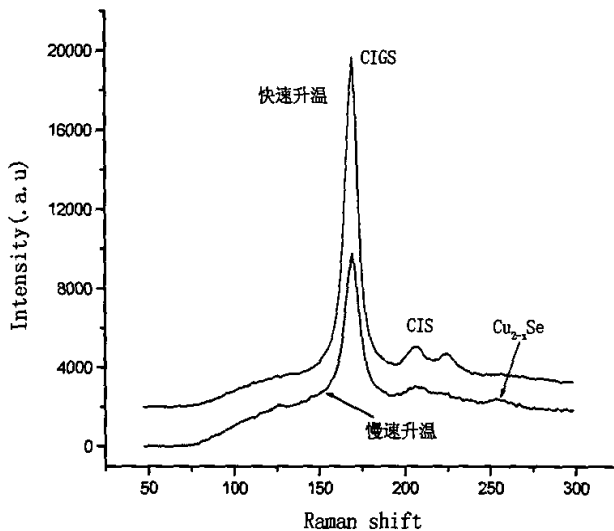


图 5.9 升温速率对 Cu_{2-x}Se 的影响

图 5.9 是采用不同升温速率的 CIGS 薄膜喇曼测试图样。由图中喇曼峰可以发现慢速升温的薄膜确实存在微量的 Cu_{2-x}Se 。经过多次实验得出结论, 升温速率对 Cu_{2-x}Se 的结晶有一定的影响, 但不起决定作用。美国 NREL 在这方面做了很多实验, 也得出了相同的结论。目前大多数实验室及生产线都采用快速升温^{[61][11]}, 而且日本、美国的一些实验室采用的升温速度已经达到 $600^\circ\text{C}/\text{min}$ ^{[20][21]}, 超出了一般硒化设备的升温极限。但大多数文献并没有从理论上给予详细的分析, 说明理论研究滞后于技术发展。在本论文的实验中证明快速升温的效果通常好于慢速升温, 而且薄膜的致密性也很好, 电池的转换效率高, 这一问题已经在第三章讨论过, 这里不再叙述。

硒化结束后的降温过程同样具有重要的作用, 在实验中研究了降温速率和硒压维持对 Cu_{2-x}Se 的再结晶的影响。考虑到释放薄膜的应力等因素, 多数实验室采用 $2^\circ\text{C}/\text{分} - 10^\circ\text{C}/\text{分}$ 的降温速率^{[22][23]}, 但有些公司的生产线出于提高生产效率的考虑, 降温速度很快, 在一定程度上影响了电池的转换效率。在本论文的实验中, 降温速率为 $6^\circ\text{C}/\text{分}$ 。经实验发现, 降温速率的快慢对 Cu_{2-x}Se 的再结晶没有明显影响。但是降温时硒压的维持有重要意义。一般高硒压至少要维持到 350°C ^[24], 在本论文的实验中高硒压维持到 300°C 。在高温缺硒的环境下降温, CIGS 可能会分解重新产生 Cu_{2-x}Se 。但是这一结论还需做进一步的验证。

第四节 小结

影响 Cu_{2-x}Se 的结晶的几个因素相互影响和制约, 使工艺的改进变得困难。实验证明, 高效 CIGS 电池对薄膜元素成分有苛刻的要求, $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$ 一般在 0.85-1.0 范围内, 最佳点在 90%-95% 左右。为了提高电池的转换效率, 铜的含量是不能降低的。但高比例的铜含量很容易在 CIGS 薄膜表面形成 Cu_{2-x}Se 。在本论文中采取精确控制薄膜表面铜含量的方法, 取得了很好的效果。硒化温度的选择通常要高于 Cu_{2-x}Se 的液相点 524°C 。为避免升温过程中 Cu_{2-x}Se 结晶, 在设备性能允许的范围内, 升温速率要尽可能快, 在降温时维持足够的硒压。由于这种复杂的关系, 调整硒化工艺时必须全面考虑各种因素。

参考文献

- [1] 郑顺旋. 激光喇曼光谱学. 上海科学技术出版社. 1985. 6
- [2] Satoshi Yamanaka, Makoto Konagai and Kiyoshi Takahashi. Characterization of Copper Indium Diselenide Thin Films by Raman Scattering Spectroscopy for Solar Cell Applications. Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 28 (1989) L1337-L1340
- [3] S. Yoon*, S. Kim, et al. Effect of a Cu-Se secondary phase on the epitaxial growth of CuInSe_2 on (1 0 0) GaAs. Journal of Crystal Growth 281 (2005) 209-219
- [4] D. Liao* and A. Rockett. Epitaxial growth of Cu(In,Ga)Se_2 on GaAs.110. JOURNAL OF APPLIED PHYSICS VOLUME 91, NUMBER 4 15 FEBRUARY 2002
- [5] Hisashi MIYAZAKI, et al. Efficiency Improvement of Cu(InGa)Se_2 Thin Film Solar Cells with a High Ga Composition Using Rapid Thermal Annealing. Japanese Journal of Applied Physics. Vol.43.No.7A.2004.pp.4244-4247
- [6] Markus E. Beckl*, Amy Swartzlander-Guest, et al. CuIn(Ga)Se_2 -based devices via a novel absorber formation process. Solar Energy Materials & Solar Cells 64 (2000) 135-165
- [7] Albin, D.;Carapella, J.;Gabor, et al. Fundamental Thermodynamics and Experiments in Fabricating High Efficiency CuInSe_2 Solar Cells by Selenization without the Use of H_2Se . AIP Conference Proceedings of Photovoltaic Advanced Research & Development Projecta Vol. 268, 1992, p. 108.
- [8] Haba, Belgacem, PhD. The effect of second phases on the optical, structural and electrical transport properties of thin films of copper-indium diselenide prepared by chemical spray pyrolysis (CSP). PhD dissertation, 1990
- [9] P.Fons, et al. Direct observation of the Cu_{2-x}Se phase of Cu-rich epitaxial CuInSe_2 grown on GaAs(001). JOURNAL OF APPLIED PHYSICS. VOLUME 84, NUMBER 12, 15 December 1998, 6926-6928
- [10] V HorvatiC, Z VuEiC and Milat. Dilatometric study of the anisotropy in the superionic cuprous selenide. J. Phys. C: Solid State Phys., 15 (1982) L957-L960.
- [11] T.J. Anderson*, O.D. Crisalle, et al. Future CIS Manufacturing Technology Development. June 2003 • NREL/SR-520-33997
- [12] Y.Ogawa, et al. Influence of KCN treatment on CuInS_2 thin films. Applied surface science. 92,(1996)232-236
- [13] T. Negami *, T. Satoh, et al. Production technology for CIGS thin film solar cells. Thin Solid Films 403 -404 (2002) 197-203
- [14] J.R. Tuttle, M. Contreras, et al. Structure, chemistry, and growth mechanisms of photovoltaic quality thin-film Cu(In,Ga)Se_2 grown from a mixed-phase precursor. J. Appl. Phys. 77 (1995) 153-164.
- [15] L. L. Kerr, S. Kim, et al. Rapid Thermal Processing of CIS Precursors. Proc. 29th IEEE PV Specialists Conf. 676-679 (2002).

- [16] Dr. Harin Ullal. Phase II, Second Quarterly Japan National Renewable Energy Laboratory. Report #ZDJ-2-30630-14
- [17] Gödecke, T. Haalboom, and F. Ernst, "Phase Equilibria of Cu-In-Se", *Zeitschrift für Metallkunde*, Vol. 91, No. 8 pp.622-662 (2000).
- [18] Hisashi Miyazaki, Rui Mikami, Akira Yamada, $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$ thin film absorber with high Ga contents and its application to the solar cells, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 64 (2003) 2055-2058
- [19] E Ahmed, R.D Tomlinson, R.D. Pilkington. Significance of substrate temperature on the properties of flash evaporated $\text{CuIn}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{Se}_2$, *Thin solid films* 335 (1998) 54-58
- [20] J. Palm *, V. Probst, et al. CIS module pilot processing applying concurrent rapid selenization and sulfurization of large area thin film precursors. *Thin Solid Films* 431-432 (2003) 514-522
- [21] Volker Probst*, Walther Stetter, et al. CIGS module pilot processing from fundamental investigations to advanced performance. 3rd World Conference Photovoltaic Energy Conversion. 20-C7-01
- [22] Akhlesh Gupta*, S. Isomura, et al. Precursor modification for preparation of CIS films by selenization technique. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 53 (1998) 385-401
- [23] Hiroaki Matsushita*, Takeo Takizawa. Se vapor pressure dependence of the phase diagram of the $\text{CuGa}_{1-x}\text{In}_x\text{Se}_2$ system. *Journal of Crystal Growth* 191 (1998) 455-458
- [24] H. Sato*, T. Hama, et al. Fabrication of high efficiency CuInGaSe solar cell by selenization with H_2Se . 0-7803-1220-1/93 © 1993 IEEE

第六章 缓冲层与窗口层

第一节 CdS 薄膜制备工艺的优化及其影响

§ 6.1.1 CdS 薄膜的作用及制备技术

§ 6.1.1.1 CdS 薄膜的作用

由于 CIGS 薄膜与 ZnO 薄膜在禁带宽度及晶格结构上都存在比较大的差异。如果 ZnO 薄膜直接与 CIGS 层构成异质结,其晶格匹配不好,而且禁带宽度相差太大导致异质结界面失配,使导带底偏移量 $\Delta E_c < 0$,引起反向饱和电流增大等一系列负面效应。而且 ZnO 薄膜的制备采用溅射方法,离子的轰击会损害 CIGS 薄膜的表面。在 CIGS 薄膜与 ZnO 薄膜之间增加缓冲层是解决这一问题最好的方法。在 CIGS 电池中采用 CdS 薄膜作为缓冲层主要有以下几点作用:

- 解决晶格、能带匹配问题^[1],
- 保护吸收层表面,避免在溅射 ZnO 薄膜时损伤 CIGS 薄膜,
- 增加电池耗尽区的宽度,减少隧道效应,提高接触势垒^[2],
- 覆盖 CIGS 薄膜表面,减少界面态^[2]。
- 减少光线反射损失^[3]。

CdS 薄膜是 n 型半导体薄膜,有两种晶格结构,立方相闪锌矿结构和六方相纤锌矿结构^[4]。在本论文的实验中,CdS 薄膜的制备采用化学水浴沉积法,简称 CBD 法。晶格结构主要由水浴溶液的 PH 值及溶液成分决定。一般认为在 CIGS 电池中应采用六方相晶格,因为这种结构的 CdS 晶体是沿 c 轴柱状生长,平行于 PN 结的晶界比较少,有利于光生载流子的收集^[5]。六方相的 CdS 薄膜晶格常数与 CIGS 薄膜晶格常数更接近,匹配良好。CdS 薄膜的禁带宽度为 2.42eV,其光吸收边界随厚度的增加向长波方向移动。水浴条件、薄膜厚度等因素对禁带宽度有轻微的影响^[6]。

作为 CIGS 太阳能电池的缓冲层,CdS 薄膜对电池的界面质量有极其重要的影响。在实验中发现,水浴温度直接影响 CdS 薄膜的透光率及结晶状态,从而影响 CIGS 电池的开路电压和短路电流,是 CdS 薄膜制备过程中最重要的实验条件。

另外水浴溶液中 S 离子与 Cd 离子的比例也对电池的性能有着不可忽视的影响，文献报道一般为 50: 1。

随着电池效率的逐年提高，CdS 薄膜的缺点开始引起注意。一方面 CdS 薄膜带隙不够高，引起电池在短波端的量子效率衰减严重^{[7][8][9]}，由于镉离子的毒性造成对环境的污染也是不可忽视的。另一方面 CBD 制备工艺必须脱离真空环境，薄膜表面难以避免污染，严重影响电池的界面质量。针对这些问题，寻找新型材料和新的制备方法已经成为当务之急。寻找宽带隙的新型缓冲层很可能会进一步提高 CIGS 电池的转换效率^[10]。虽然已经发现有很多化合物薄膜可以充当缓冲层，但是目前 CdS 薄膜仍然是各种材料中综合性能最好的，在光透过率、能带结构、晶格匹配等方面都比较符合 CIGS 电池的要求。而且在生产成本、大面积均匀性等方面也好于其他类型的缓冲层^{[11][12]}。在 2005 年上海第十五界国际光伏会议上，日本和德国的专家都在报告中提到了 CIGS 电池缓冲层的研究情况。从中可以看出，ZnS、In(OH)_xS_y、ZnSe、In₂S₃ 等各种新型缓冲层的研究以及喷涂等新型制备工艺取得了突破性进展，可能会逐渐取代 CdS 薄膜，但一些技术问题的解决尚需时日^[13]。

6.1.1.2 制备技术

在本论文的实验中，CdS 薄膜的制备采用化学水浴沉积法，溶液配置采用 CdSO₄ 体系。这种方法的优点是工艺简单、成本低、重复性好，表面的质量也很好。其他方法如电沉积、喷涂、蒸发等技术还不成熟^{[4][13]}。

溶液配置为：360ml 去离子水、浓度 0.75M 的硫脲溶液 (NH₂CSNH₂) 50ml、浓度 28% 的氨水 (NH₄OH) 38ml、浓度为 0.015M 的 CdSO₄ 溶液 50ml。上述溶液倒入一个 500ml 的烧杯中，烧杯放在可以保持恒温的容器中，根据需要控制水浴温度。容器底部安装搅拌器，在沉积过程中搅拌快速溶液使化学反应充分均匀。制备过程中实验条件的变化会产生不同特性的 CdS 薄膜，水浴温度、薄膜厚度、氨水浓度等制备条件对 CdS 薄膜光电特性起决定性影响。在 CdS 薄膜的光电特性中，透过率和结晶质量是最重要的两个指标。必须掌握水浴温度与 CdS 薄膜透光率及结晶质量之间的关系、氨水浓度与晶向及附着力的关系等。

在实验中，薄膜厚度的测量使用美国 AMBIOS XP-2 型台阶仪；薄膜表面形貌分析使用日本 OLYMPUS STM6-LM 型 1000 倍光学显微镜；XRD 测试采用荷兰 PANalytical X'Pert PRO X 光衍射仪；XRF 分析使用荷兰 PANalytical MagiX X

荧光分析仪。

§ 6.1.2 水浴条件对 CdS 薄膜性能的影响

在本论文的实验中，对水浴温度、薄膜厚度、氨水浓度等制备条件做了分析，主要包括水浴温度与 CdS 薄膜透光率及结晶质量之间的关系、氨水浓度与晶向及附着力的关系等。

为了研究水浴温度的影响，在实验中设置了五种不同的温度值，分别为 50℃、60℃、70℃、80℃、90℃，不同温度下薄膜的生长速率不同，为了得到相同厚度的 CdS 薄膜，不同温度的实验中薄膜的沉积时间是不同的。图 6.1 是不同温度的 CdS 薄膜 XRD 测试图，图中衍射曲线由于受到玻璃非晶态的影响有一定程度的倾斜。由图可以发现，水浴温度在 50—90℃ 范围内 CdS 薄膜的结晶质量随温度的变化而变化，当水浴温度为 50℃ 时，CdS 薄膜的 002 峰在强度、对称性等方面都好于高温沉积的样品，110 峰也好于其他样品。这说明低温沉积的 CdS 薄膜择优取向较好。

$$\beta \cos \theta = \frac{K\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta \quad (6.1)$$

公式 6.1 是关于晶粒直径与衍射峰半高宽关系的公式， β 是衍射峰半高宽， D 为晶粒直径， θ 为布拉格角，由此公式结合 XRD 测试结果可以得出结论：水浴温度为 50℃ 时，衍射峰的半高宽很小，相应的 CdS 薄膜晶粒尺寸大，结晶良好。由于 CdS 薄膜处在 CIGS 电池的 PN 结内，较大的晶粒可以减少沿晶界产生的漏电。美国 EPV 公司发表的研究报告也认为水浴温度应尽量低，这样对 CIGS 薄膜的损伤会小一些^[12]。兼顾结晶质量与沉积速率，一般采用 60℃ 水浴温度^[14]。另一方面，较高温度的碱性环境对 CIGS 薄膜的表面必然造成破坏。本论文的实验结果也发现，低温水浴的 CdS 薄膜对电池的效率有正面的影响，但由于硒化工艺的稳定性和重复性不太好，所以水浴温度与电池效率的关系还有待进一步研究。

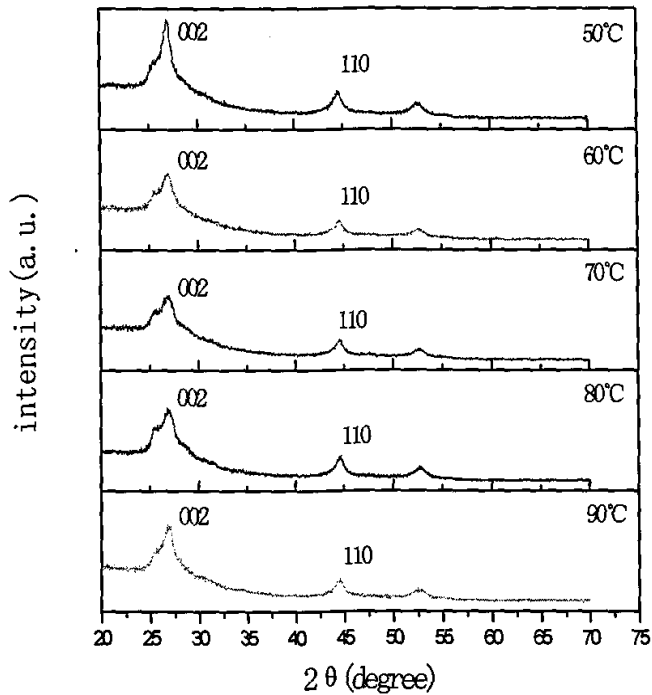


图 6.1 CdS 温度实验 XRD 测试图

CdS 薄膜的结构越趋向于多晶, 薄膜的透光性越好, 关于这一点在图 6.2 中可以得到证实, 图 6.2 是不同水浴温度沉积的 CdS 薄膜透光率比较。由图可见, 50°C 水浴温度制备的 CdS 薄膜透光率明显好于 60°C—90°C 温度范围的样品。对于薄膜电池的缓冲层及窗口层来说, 可见光的透过率一般要求在 90% 以上, 低于 80% 将严重影响电池的量子效率。近几年来, 国外报道的高效率电池 CdS 薄膜的光透过率均为 90% 左右。由图 6.2 可以看出, 水浴温度为 50°C 时 CdS 薄膜的可见光透过率基本达到 85% 左右, 由于测试样品的厚度大于电池缓冲层的实际厚度, 所以作为电池缓冲层的 CdS 薄膜透过率会高于测试样品。但水浴温度升高之后, 由于结晶不好, 薄膜中出现缺陷, 使光透过率明显下降。

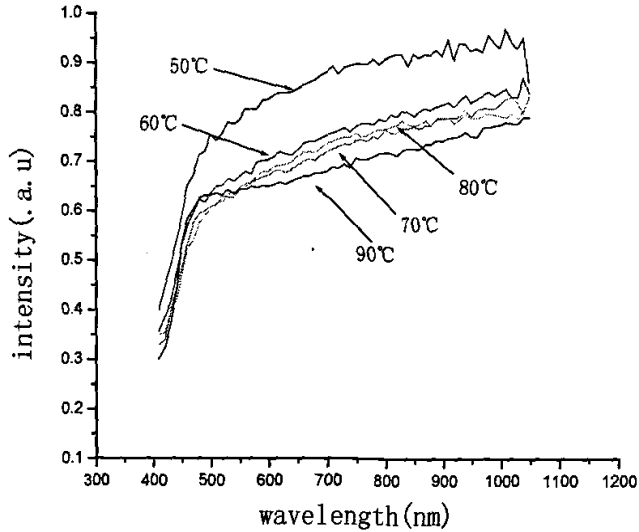
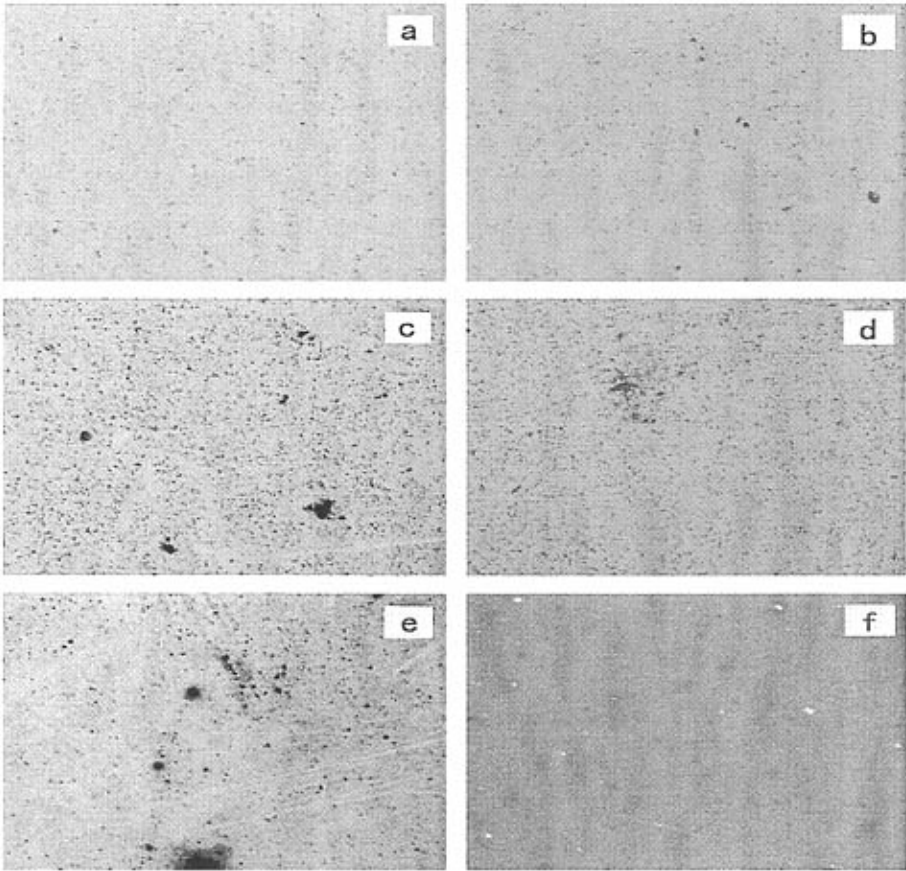


图 6.2 水浴温度与 CdS 薄膜透光率的关系

图 6.3 是 CdS 薄膜的 1000 倍光学显微镜测试图片。由图可以清楚发现，水浴温度高的 CdS 薄膜有严重的空洞缺陷，随温度的降低薄膜的表面形貌明显的改善，50°C 水浴温度制备的 CdS 薄膜质量最好，但是水浴温度不能太低，否则沉积时间过长会对 CIGS 薄膜的质量产生影响，并且 CdS 薄膜的厚度难以达到要求。CdS 薄膜的厚度如果小于 500Å 就难以均匀完全覆盖 CIGS 薄膜表面，因为溅射后硒化法制备的 CIGS 薄膜表面粗糙度约为 500Å 左右，CdS 薄膜太薄就会有 CIGS 颗粒的突起穿透 CdS 薄膜直接与 ZnO 薄膜接触，造成漏电，严重影响电池的填充因子。所以 50°C 水浴温度制备的 CdS 薄膜很好地满足了 CIGS 电池地要求。图中样品 f 是硫离子与镉离子比例为 100:1 条件下制备的 CdS 薄膜，表面形貌很好，美国 EPV 公司曾报道硫离子与镉离子比例提高到 100:1 可以改善电池的转换效率^[11]。这一结论虽然是 EPV 公司经过大量的实验得出的规律，但在我们的实验中并没有得到验证，所以需要以后进行更深入和广泛的研究。



a: 50°C; b: 60°C; c: 70°C; d: 80°C; e: 90°C; f: 50°C, S:Cd=100:1

图 6.3 不同水浴温度 CdS 薄膜的显微镜测试图

在实验中还发现，水浴温度比较低的样品制备出电池后开路电压比较高，差别非常明显，太阳能电池的开路电压 (V_{oc}) 有以下公式：

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{I_{sc}}{I_0} + 1 \right) \quad (6.2)$$

I_{sc} 为短路电流， I_0 为反向饱和电流，由公式 6.2 可以得出结论，要提高开路电压，有两种途径，一是增加短路电流 I_{sc} ，再就是降低反向饱和电流，反向饱和电流 I_0 的大小决定于 PN 结两侧材料的电阻率、禁带宽度、少数载流子寿命和

迁移率等因素。由于水浴温度低的 CdS 薄膜结晶质量好, 迁移率将增大, 少数载流子寿命增加, 扩散长度加大, 这些因素的变化都会使 PN 结的反向饱和电流变小, 有效地提高开路电压。图 6.4 是 CIGS 电池的开路电压随水浴温度变化的实验结果, 每种温度选九片电池, 做统计分析, 由此可以得出结论: 随着水浴温度的降低, 电池的开路电压呈现上升趋势, 由以上分析可知, 实验结果与理论分析符合得很好。

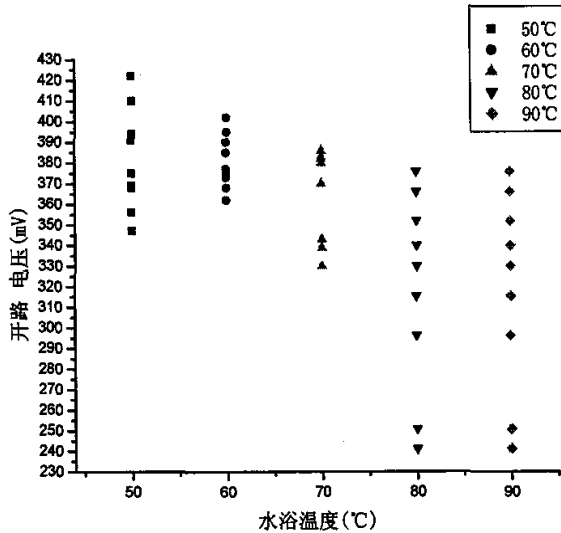


图 6.4 CdS 薄膜水浴温度与 CIGS 电池开路电压的关系

采用优化后的 CBD 工艺, 在水浴温度为 50°C—60°C, S 离子与 Cd 离子比例为 50:1 的实验条件下, CdS 薄膜的透光率及表面形貌都得到明显改善。CdS 薄膜的厚度是一个需要重视的问题: CdS 薄膜的带隙随厚度的降低而增加^[6], 而且薄的 CdS 薄膜可以提高光的透过率, 这些都有利于提高电池的开路电压、短路电流密度。但是 CdS 薄膜的厚度降低会带来两个负面影响, 一是厚度太薄可能无法完全覆盖 CIGS 薄膜, 造成电池漏电^[1]; 二是随 CdS 薄膜的厚度的降低, 光反射增加^[2]。实验结论也证明, 小幅度减小或增加 CdS 薄膜的厚度, 电池转换效率并没有明显的变化, 厚度变化过大则电池效率明显下降, CdS 薄膜厚度一般为 50nm—80nm^{[15][16]}。而改善 CdS 薄膜的光电性能及表面形貌则显著增加电池的开路电压及短路电流, 使 CIGS 电池效率得到提高。

回收制备CdS薄膜的溶液可以降低电池成本并有利于环保,德国和日本已经在CBD溶液的重复使用方面取得了突破性进展^[17],日本的Showa公司在CIGS电池的生产中利用了CBD溶液的重复使用技术,最多可以重复使用六次^[18]。在2005年上海十五届国际光伏会议上,一些与会专家在报告中也提到了CBD溶液的重复使用问题。由于环保意识的逐渐加强,制备工艺及材料替代问题变得日益突出。从长远来看,采用无毒的替代材料应该是发展方向。

第二节 ZnO 薄膜

§ 6.2.1 ZnO 薄膜的作用及制备技术

ZnO:Al 薄膜是 n 型半导体材料,因为具有良好的导电性、很高的禁带宽度、可见光透过率而广泛应用于太阳电池领域。在 CIGS 电池的结构中,ZnO:Al 薄膜做为窗口层,也称为 n-ZnO,厚度一般为 500nm—700nm。虽然 ITO、SnO₂、ZnO:Ga、ZnO:B 等也是很好的透明导电薄膜,但在性能、成本、稳定性、大面积均匀性等方面 ZnO:Al 薄膜都具有很大的优势^{[19][20][21]}。在 CdS 薄膜与窗口层之间是 i-ZnO (高阻氧化锌)薄膜,充当缓冲层,其薄膜厚度为 50nm,主要起晶格匹配及保护作用。美国 EPV 公司曾做过实验,验证高阻氧化锌的必要性,去除 i-ZnO 薄膜后,电池的开路电压下降 5%,效率下降接近 1%。其它参数几乎没有变化^[22]。n-ZnO 作为 CIGS 电池的 N 层,是电池 PN 结的组成部分,其电阻率、光透过率、结晶状态等对电池的转换效率有非常重要的影响。

在本论文的实验中,氧化锌的溅射采用比较成熟的磁控溅射技术,高阻氧化锌为交流溅射,低阻氧化锌为直流溅射。主要特点是 i-ZnO 薄膜与 n-ZnO 薄膜均使用对向靶溅射,这种方法对薄膜的离子轰击较弱,有利于保护 CIGS 薄膜不受破坏^{[23][24]}。高阻 ZnO 薄膜溅射使用高纯氧化锌陶瓷靶,使用氩气与氧气混和气体,通过调整氧气比控制薄膜的透光率和电阻率。n-ZnO 薄膜溅射使用铝掺杂氧化锌陶瓷靶,通入氩气辉光,通过调整溅射气压、功率等条件优化薄膜的结晶状态、电阻率以及迁移率等。预真空一般为 3×10^{-3} Pa,溅射中气压由薄膜真空计精确测定。通过研究溅射气压、功率等条件与 ZnO 薄膜性能关系,制备出光电性能优良的 ZnO 薄膜。低阻 ZnO 薄膜的电阻率和迁移率得到明显改善,使电池的填充因子有 10%以上的提高,电池效率得到大幅度提高。对薄膜材料的

晶相结构、电学特性、光学特性以及对 CIGS 电池性能的影响有了更明确、更直观的特征。

国外文献报道了很多 ZnO 薄膜制备的新方法,如激光沉积、MOCVD、CBD、蒸发、喷涂等技术,可以在一定程度上改善 ZnO 薄膜的电阻率、迁移率等光电性能^{[26][26][27][28][29]}。反应溅射虽然应用广泛,在成本及溅射速率等方面效果都很好,但是其均匀性较差^{[30][31]}。这些技术目前还不成熟,考虑到成本、技术难度及稳定性等因素,磁控溅射更适合大规模生产的要求。国外对各种溅射电源的效果做了很多研究^[32]。包括直流、交流、射频、中频等溅射电源,实验证明,对于 n-ZnO 薄膜而言,直流磁控溅射在溅射效率、薄膜质量上都是比较好的。进一步提高迁移率,改善大面积均匀性、降低成本是当前 ZnO 薄膜的主要研究内容。

§ 6.2.2 高阻 ZnO

实验结果表明,在 i-ZnO 薄膜的制备工艺中,氧气与氩气的比例是决定薄膜结构与特性的最重要因素。改变溅射功率、溅射压强以及溅射时间等条件,其晶相结构、电阻率、薄膜厚度等参数也会发生变化,但是对 i-ZnO 薄膜光电特性起决定作用的是 O₂/Ar。改变氧气与氩气比,薄膜的电阻率和透光率将发生急剧变化,当氧气流量超过标准范围时可能引起电池转换效率的严重恶化。

6.2.2.1 O₂/Ar 与高阻 ZnO 薄膜电阻率的关系

高阻 ZnO 薄膜各项光电性能中与电池转换效率关系最密切的是电阻率和透光率,这两个参数都依赖于溅射时 O₂气的比例。图 6.5 表示 i-ZnO 薄膜电阻率与 O₂气比例关系。由图可见,当 O₂/Ar 超过 2%以后,薄膜的电阻率上升到 10⁸ Ω·cm 以上,相对应电池的填充因子则会明显下降。随氧气比例的减小,薄膜的电阻率逐渐趋向 10⁶ Ω·cm。另一方面,随着 O₂气含量的降低,高阻 ZnO 薄膜的透光率也会随之下降,使太阳电池的短路电流密度下降。O₂气比例必须选择一个适当的数值,兼顾电阻率和透光率两项指标,实验结果表明氧气含量在 1.0%—1.5%范围内电池转换效率最高。国外的文献对 ZnO 薄膜的研究也有很多报道,一般认为高阻 ZnO 薄膜的电阻率在 10⁷ Ω·cm 量级最适合 CIGS 电池的要求。对薄膜晶相方面的研究发现低溅射气压制备的薄膜晶相较好,但低的溅射气压需要高的起辉电压,高能量的离子对 CIGS 薄膜轰击严重,从而影响电池的

性能，所以沉积高阻 ZnO 的溅射压强通常为 0.35-0.45Pa。

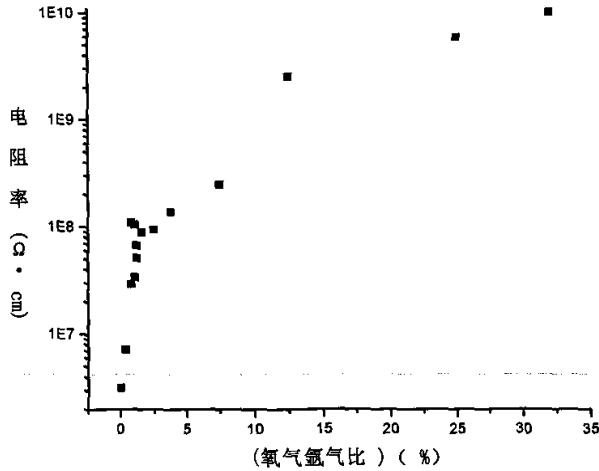


图 6.5 i-ZnO 电阻率随 O_2 气比例的变化关系

如图 6.5 所示，溅射中 O_2 与 Ar 比值与高阻 ZnO 的电阻率在 0-2% 范围内呈近似线性关系。当 O_2/Ar 接近 0 时，高阻 ZnO 薄膜的电阻率逐渐接近 $10^6 \Omega \cdot cm$ 。有关文献报道中认为高阻 ZnO 的电阻率最低极限是 $5 \times 10^4 \Omega \cdot cm^{[33]}$ ，与我们的实验结果有一定差距。高阻 ZnO 薄膜的最低电阻率主要由两个因素决定，一是 ZnO 陶瓷靶在烧结时环境氛围的含氧量，二是溅射靶中 Al_2O_3 的比例。

溅射功率对高阻 ZnO 薄膜的电阻率有一定的影响，随着溅射功率的增大，薄膜表面电阻呈线性缓慢地下降。但是实验结果表明，溅射功率并不是越大越好，250W 以上的溅射功率并没有产生高效率电池。我们认为过高的功率使 CIGS 薄膜受到等离子体的强烈轰击，使缺陷密度上升，增加了电池的界面复合，降低了电池的短路电流密度。经过实验分析，溅射高阻 ZnO 时，最佳条件为： O_2/Ar 在 1.0%-1.5% 之间，溅射功率一般在 180W~220W 之间。

在高阻 ZnO 薄膜的制备过程中还有一些现象需要引起注意，对以后的研究可能具有参考价值。

1). 对 CIGS 薄膜溅射高阻 ZnO 前加温后再降温，或者衬底温度在 $100^\circ C \sim 200^\circ C$ 溅射，都没有使高阻 ZnO 薄膜性能或电池的效率得到改善。

2). 溅射高阻 ZnO 薄膜的真空室内，如果蒸发或溅射其他元素后，ZnO 薄膜的

电阻率会上升几个数量级,表明 ZnO 靶受到污染。通过大功率 Ar 离子几次轰击溅射后逐渐恢复正常。因而,溅射高阻 ZnO 的真空室不能用于其他材料的溅射或蒸发。

§ 6.2.3 低阻 ZnO:Al 薄膜

ZnO:Al 薄膜为铜铟硒电池 N 型重掺杂层,同时又作为光伏电池的高电导、高透过率窗口电极,要求厚度为 700~1000nm,在可见光范围内光透过率 > 80%,电阻率 $< 3 \times 10^{-4}$ ($\Omega \cdot \text{cm}$)。在金属 Zn 靶直流磁控反应溅射中,氧离子与反应不充分的金属粒子进入吸收层起到掺杂效应,影响其性能,因而采用 ZnO:Al 陶瓷靶材进行无氧溅射。

其晶相结构、电子迁移率、电阻率都很敏感地依赖于工作气压和溅射功率,薄膜厚度也对 ZnO 薄膜的性能也有一定的影响^[34]。

ZnO:Al 薄膜的电阻率、光透过率及电子迁移率直接影响电池的填充因子以及转换效率。我们采用 ZnO:Al 做窗口层,直接带隙 ZnO 多晶薄膜的禁带宽度为 3.28~3.3eV,掺入 Al₂O₃后,带隙有所增加。溅射 ZnO:Al 时须选择合适的溅射压强,以得到尽可能大的光学带隙,ZnO:Al 光学带隙随 Ar 气压强变化如下: 3.61eV(0.2Pa), 3.35eV(1.0Pa), 3.48eV(3.2Pa)。用扫描电镜观察 ZnO:Al 薄膜表面,随着溅射气压的下降,薄膜表面的晶粒变得致密。用光学显微镜观察到电子迁移率高的 ZnO:Al 薄膜表面光滑、均匀,而迁移率低的 ZnO:Al 薄膜较为粗糙,提高 ZnO:Al 薄膜的迁移率,电池转换效率有明显的改善,这一点与国外文献报道是一致的^[35]。通过改变气压、溅射功率及增加厚度,ZnO:Al 薄膜的迁移率、电阻率都不同程度地变化。

6.2.3.1 ZnO:Al 薄膜性能与溅射气压的关系

溅射压强与薄膜晶相的关系 在实验中对溅射气压与薄膜晶相的关系做了详细的分析,本论文中选择溅射压强为 0.3Pa 和 1.3Pa 两种条件为例,讨论 ZnO:Al 薄膜结晶状态与气压的关系。图 6.6、图 6.7 是 ZnO:Al 薄膜 XRD 测试图样。当溅射压强为 0.3Pa 时,ZnO:Al 薄膜的 002 衍射峰很窄,强度很高,有很好的对称性,说明薄膜的结晶状态良好。当溅射压强增加到 1.3Pa 时,衍射峰强度很低,根据晶格理论的基本原理可以根据衍射峰半高宽计算出它的晶粒尺寸远小于低气压溅射的晶粒尺寸。可以得出结论,随溅射压强下降薄膜的结晶

择优取向变好。有关溅射气压对 ZnO:Al 薄膜结晶质量的影响,在文献中也有类似的报道^[36]。不同溅射气压的 ZnO:Al 薄膜表面形貌有很大不同,在扫描电镜图样中可以清楚发现在晶粒尺寸及排列致密程度上的差别,限于篇幅这里不再详细分析。

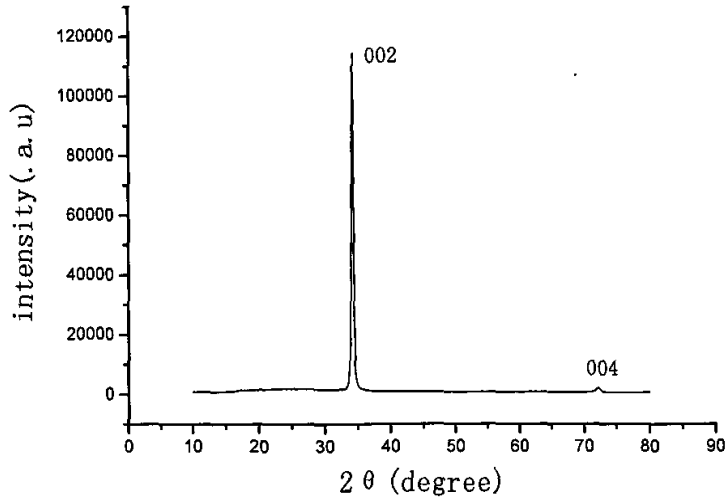


图 6.6 溅射压强为 0.3Pa 时 n-ZnO 薄膜 XRD 图样

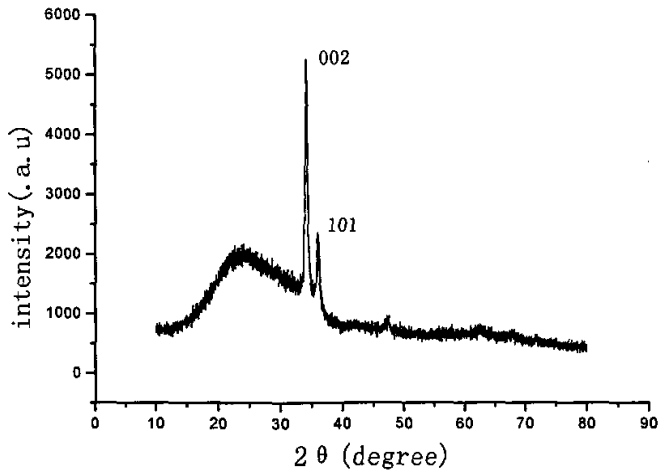


图 6.7 溅射压强为 1.3Pa 时 n-ZnO 薄膜 XRD 图样

溅射压强与薄膜电子迁移率的关系 ZnO:Al 薄膜的电子迁移率是电池窗口层的重要参数,对提高电池开路电压、短路电流有重要意义。在本论文的实验中,对溅射条件做了多方面的优化,力图最大限度提高 ZnO:Al 薄膜的电子迁移率。图 6.8 是溅射压强从 2Pa 到 0.3Pa 变化时电子迁移率随气压的变化规律。从图中曲线可以看到迁移率在气压为 0.3Pa 时达到最大。如果继续降低气压则真空腔内气体过于稀薄,难以起辉,溅射无法进行。实验中得到的最大迁移率为 $26\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$,国外的研究提出一种观点:采用溅射的方法,在衬底不加温的情况下,ZnO 薄膜的迁移率很难超过 $28\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 。在溅射中衬底加温可以有效提高 ZnO 薄膜的迁移率,但是升温幅度小效果不明显,幅度太高会对电池吸收层及缓冲层造成负面影响。如何在不加温的情况下进一步提高 ZnO:Al 薄膜的电子迁移率尚需做进一步研究。采用 CBD(水浴法)、激光沉积等新方法制备 ZnO:Al 薄膜,或采用 ZnO:B、ZnO:Ga 做窗口层,迁移率可以达到 $35\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 以上^[37],但这些方法在均匀性、成本、稳定性等方面还存在一些问题。

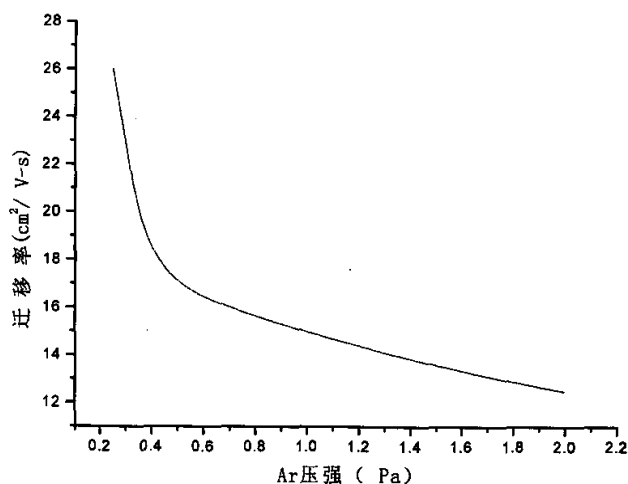


图 6.8 ZnO:Al 薄膜的电子迁移率与溅射气压的关系

由于 ZnO:Al 薄膜的厚度只有几千 Å,所以其表面的迁移率会对测量结果产生很大影响,实际测量得到的迁移率是薄膜内部以及表面迁移率共同作用的结果。在实验中发现,适当增加 ZnO:Al 薄膜的厚度对提高 ZnO 薄膜的迁移率以及电池的性能有一定好处,但 ZnO:Al 薄膜厚度的增加会影响透光率,我们多采用

5000Å~8500Å 的厚度。

§ 6.2.3.2 薄膜电阻率与溅射功率的关系

对于铜铟硒薄膜太阳能电池而言，窗口层 ZnO:Al 薄膜的电阻率在很大程度上影响电池的串联电阻。薄膜的电阻率与溅射气压、溅射功率等因素相关。在实验中发现，ZnO:Al 薄膜的电阻率与气压的关系不太敏感，随气压下降只呈缓慢下降的趋势。而且溅射气压的调整必须首先考虑到薄膜的结晶状态，所以电阻率的改善一般通过改变溅射功率来实现。图 6.9 是 ZnO:Al 薄膜的电阻率与溅射功率在室温下的关系，有图可见，薄膜电阻率随溅射功率的变化较为明显。随溅射功率的上升电阻率逐渐降低，但是当功率超过 180W 以后，电阻率又开始上升。考虑到过高的溅射功率可能对 CIGS 薄膜的晶体结构造成损害，在本论文的实验中，通常采用 135—170W 的溅射功率。

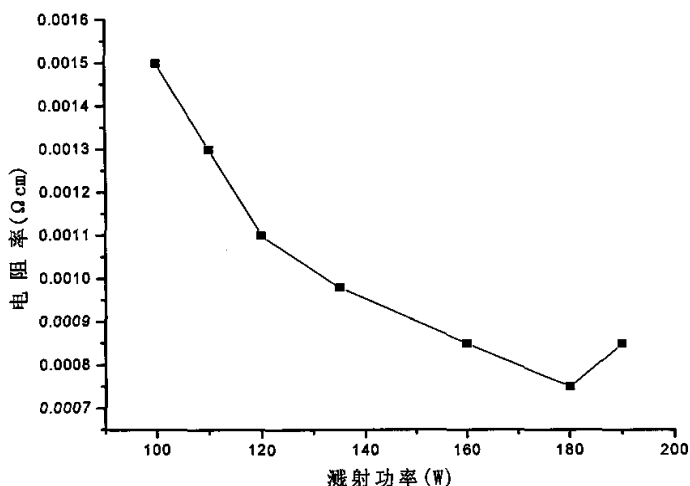


图 6.9 ZnO:Al 薄膜的电阻率与溅射功率的关系

在实验中得到的最小电阻率为 $7.2 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 。载流子浓度为 10^{20} 数量级。表面电阻为 $7 \sim 8.5 \Omega / \text{sq}$ 。在实际制备薄膜电池时，需要综合考虑各项参数，通常不采用极限条件以获得某项参数的最佳值，因为这有可能影响电池的其它性能。当功率小于 180W 时，电阻率随着功率的增加而降低，霍尔系数和载流子浓度则呈上升趋势。对 ZnO:Al 薄膜的电阻率与温度的关系做了定性的实验分析，

但是因为它不是一个线性关系，变化机理相对复杂，最佳温度需要经过大量实验才能确定。因为高温对电池吸收层和缓冲层可能造成损害，目前制备 CIGS 电池的窗口层几乎都不采用加温方式，主要采用室温条件下溅射。

6.2.3.3 ZnO 薄膜的透光率

作为窗口层，ZnO 薄膜可见光的透光率与电阻率同样重要。通过对高阻 ZnO 及低阻 ZnO:Al 薄膜透光率所做的一系列实验表明，溅射高阻 ZnO 薄膜透光率随 O_2/Ar 增加而上升，但 O_2/Ar 比增加又影响着薄膜电阻率等参数。因此综合考虑，一般选择 1%—1.5% 的 O_2/Ar 。高阻 ZnO 薄膜的透光率如图 6.10 所示，其平均透光率在 90% 以上。n 层 ZnO 薄膜的透光率主要受溅射功率及薄膜的厚度影响，但功率及厚度都会影响 ZnO:Al 薄膜的方块电阻、电子迁移率和载流子浓度^{[34][36]}。选择溅射功率为 150W 溅射 ZnO:Al 薄膜，其透光率与光的波长曲线如图 6.11 所示，图中数字为样品编号。

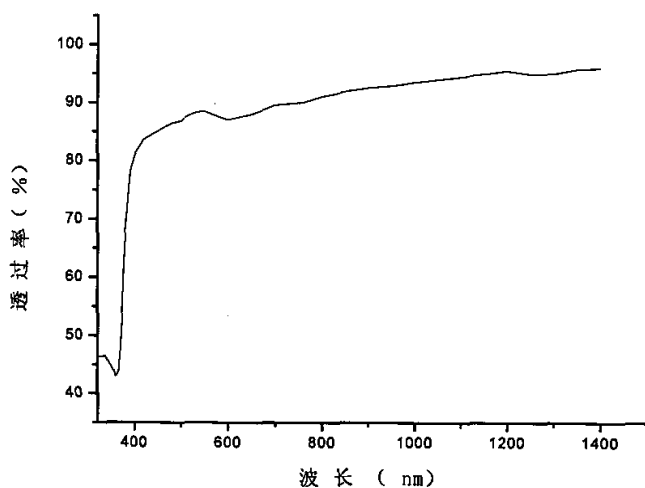


图 6.10 高 ZnO 薄膜透光率与波长的关系

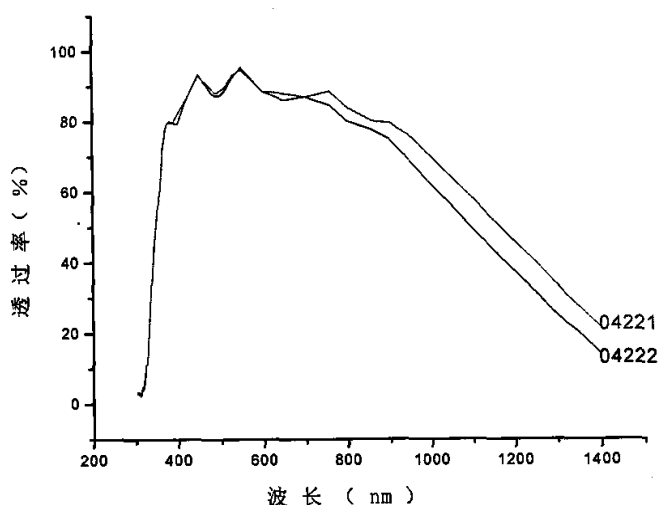


图 6.11 低阻 ZnO:Al 薄膜透光率与波长的关系

§ 6.2.3.4 ZnO 薄膜性能对电池性能的影响

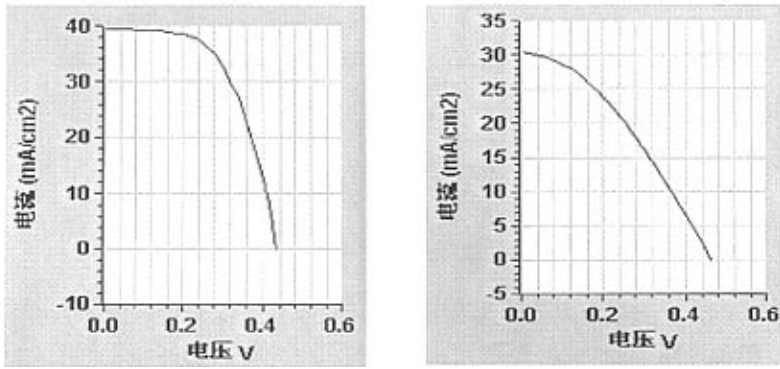
通过改变高阻 ZnO 膜制备过程中的 O_2/Ar 比,可改善高阻 ZnO 的电阻率和迁移率;改变低阻 ZnO:Al 的溅射气压及功率,则提高其迁移率近一倍。这两项工艺的改善使电池的填充因子提高到了 64%。表 6.1 显示同一批 CIGS 薄膜采用不同 ZnO 工艺的太阳能电池性能参数有明显的差别(此四片电池为随意抽取的某月七号第三批样品)。

表 6.1 不同 ZnO 沉积条件对光伏电池性能参数影响(测试条件:AM-1.5)

电池编号	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF(%)	E_{ef} (%)	高阻 ZnO 工艺	低阻 ZnO 溅射气压
0731	378	37.96	49.8	7.18	O_2 含量 1.2%	0.4Pa
0732	465	33.85	52.47	8.27	O_2 含量 1.5%	0.4Pa
0733	460	33.3	51.5	7.89	O_2 含量 1.1%	0.4Pa
0734	200 以下	20 以下	40 以下	3 以下	O_2 含量 10%以上	2Pa

比较而言,低阻氧化锌的性能对电池效率的影响更大,这一结论已经在大量的实验中体现出来。图 6.12 表示采用不同低阻氧化锌工艺的两片电池的转换

效率。两块电池都没有减反射膜。在试验中选取相同蒸发工艺的 CIGS 薄膜, 采用不同的溅射气压制备 ZnO:Al 薄膜, 分析电池转换效率与 ZnO 薄膜之间的关系。由于蒸发法设备和工艺的稳定性比较好, 在验证 ZnO 薄膜性能时采用蒸发工艺制备的 CIGS 薄膜。图 6.12a 为 ZnO 薄膜制备工艺优化后 CIGS 电池的 I—V 特性, 效率为 9.87%, 填充因子为 57.4%。而 ZnO 薄膜制备工艺优化前 CIGS 电池(图 6.12b) 转换效率为 5.1%, 填充因子 36.2%, 由此可见溅射气压的变化引起 ZnO:Al 薄膜的结晶质量的变化, 对电池转换效率的影响超出了此前的预想。也说明 CIGS 电池转换效率的提高涉及到电池结构的每一部分, 仅有高质量的 CIGS 薄膜是不够的。



a. 采用优化后 ZnO 制备工艺

b. 未优化 ZnO 制备工艺

图 6.12 CIGS 电池转换效率

参考文献

- [1] B. Dimmler,* and H. W. Schock. Scalability and Pilot Operation in Solar Cells of CuInSe₂ and their Alloys. Prog. Photovolt. Res. Appl. 6, 193-199 (1998)
- [2] Miguel A. Contreras*, Manuel J. Romer, et al. Optimization of CBD CdS process in high-efficiency Cu(In,Ga)Se₂-based solar cells. Thin Solid Films 403-404 (2002) 204-211
- [3] Kay Orgassa*, Uwe Rau, Quang Nguyen, et al. Role of the CdS Buffer Layer as an Active Optical Element in Cu(In,Ga)Se₂ Thin-Film Solar Cells. Prog. Photovolt: Res. Appl. 2002; 10:457-463
- [4] Kodigala Subba Ramaiah*, R.D. Pilkington, et al. Structural and optical investigations on CdS thin films grown by chemical bath technique. Materials Chemistry and Physics 68 (2001) 22-30
- [5] G. Sasikala*, P. Thilakan, C. Subramanian. Modification in the chemical bath deposition

apparatus, growth and characterization of CdS semiconducting thin films for photovoltaic applications. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 62 (2000) 275-293

[6] Xavier Mathew*, Joel Pantoja Enriquez. Influence of the thickness on structural, optical and electrical properties of chemical bath deposited CdS thin films. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 76 (2003) 313-322

[7] Chia Hua Huang. PH.D Dissertation. Alternative Buffer Layers Device Modeling and Characterization of CIGS-based Thin-Film Solar Cells. University of Florida. 2002

[8] T. Nakada*, M. Mizutani, et al. High-efficiency Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells with a CBD-ZnS buffer layer. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 67 (2001) 255-260

[9] K. Ramanathan*, F. S. Hasoon, et al. Surface Treatment of CuInGaSe₂ Thin Films and Its Effect on the Photovoltaic Properties of Solar Cells. Presented at the 13th ICTMC, Oct 14 - 18, 2002

[10] Miguel A. Contreras*, K. Ramanathan, et al. Diode Characteristics in State-of-the-Art ZnO/CdS/Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ Solar Cells. *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 2005; 13:209-216

[11] M. T. S. Nair and P. K. Nair. Conversion of chemically deposited photosensitive CdS thin films to n-type by air annealing and ion exchange reaction. *J. Appl. Phys.* 75 (1994) 1557.

[12] J.D. Webb, J. Keane, et al. Spectroscopic Analysis of Impurity Precipitates in CdS Films. *Photovoltaics Program Review Meeting. NREL/CP-520-25287*

[13] A.E. Delahoy and L. Chen. Advanced CIGS Photovoltaic Technology. Annual Technical Report May 2003 • NREL/SR-520-33836

[14] David L. Young*, James Keane, et al. Improved Performance in ZnO/CdS/CuGaSe₂ Thin-Film Solar Cells. *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 2003; 11:535-541

[15] M. Powalla*, D. Hariskos, et al. Large-area CIGS modules: processes and properties. *Thin Solid Films* 431-432 (2003) 523-533

[16] J. Kessler*, M. Bodega, et al. Baseline Cu(In,Ga)Se₂ device production: Control and statistical significance. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 67 (2001) 67-76

[17] D. Hariskos*, M. Powalla, et al. Chemical bath deposition of CdS buffer layer: prospects of increasing materials yield and reducing waste. *Thin Solid Films* 387 (2001) 179-181

[18] Katsumi Kushiya*, Satoru Kuriyagawa, et al. Improved Reproducibility in the Fabrication of Large-area Cu(InGa)Se₂-based Thin-film Submodules. 15th International Photovoltaic Science & Engineering Conference (PVSEC-15) Shanghai China 2005 31-1

[19] Baosheng Sang*, Katsumi Kushiya, et al. Performance improvement of CIGS-based modules by depositing high-quality Ga-doped ZnO windows with magnetron sputtering *Solar Energy Materials & Solar Cells* 67 (2001) 237-245

[20] Y. Hagiwara*, T. Nakada, A. Kunioka. Improved J_{sc} in CIGS thin film solar cells using a transparent conducting ZnO:B window layer. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 67 (2001) 267-271

[21] Woon-Jo Jeong*, Gye-Choon Park. Electrical and optical properties of ZnO thin film as a function of deposition parameters. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 65 (2001) 37-45

- [22] A.E. Delahoy and L. Chen. Advanced CIGS Photovoltaic Technology. Annual Technical Report. May 2003 • NREL/SR-520-33836
- [23] Yoichi Hoshi*, Hiro-omi Kato, Kentaro Funatsu. Structure and electrical properties of ITO thin films deposited at high rate by facing target sputtering. *Thin Solid Films* 445 (2003) 245–250
- [24] 薛玉明. 刘维一等. 2003年中国太阳能学会学术年会论文集(165-167). 上海交通大学出版社.
- [25] K. Matsubara*, P. Fons, et al. ZnO transparent conducting films deposited by pulsed laser deposition for solar cell applications. *Thin Solid Films*. 431–432 (2003) 369–372
- [26] Baosheng Sang*, Yoshinori Nagoya, et al. MOCVD-ZnO windows for 30 cm×30 cm CIGS-based modules. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 75 (2003) 179–184
- [27] A. M. Chaparro1*, M. T. Gutierrez, et al. Characterisation of CuInS₂/Zn(Se,O)/ZnO Solar Cells as a Function of Zn(Se,O) Buffer Deposition Kinetics in a Chemical Bath. *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 2002; 10: 465–480
- [28] Tadatsugu Minami*, Satoshi Ida, et al. Transparent conducting ZnO thin films deposited by vacuum arc plasma evaporation. *Thin Solid Films* 445 (2003) 268–273
- [29] Jiro Tsujino *, Norio Homma, et al. Preparation of Al-doped ZnO thin films by RF thermal plasma evaporation. *Thin Solid Films* 407 (2002) 86–91
- [30] D. Herrmann*, M. Oertel, R. Menner, M. Powalla. Analysis of relevant plasma parameters for ZnO:Al film deposition based on data from reactive and non-reactive DC magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology* 174–175 (2003) 229–234
- [31] B. Szyszka *, V. Sittinger, et al. Transparent and conductive ZnO:Al films deposited by large area reactive magnetron sputtering. *Thin Solid Films* 442 (2003) 179–183
- [32] Oliver Kluth*, Gunnar Schope, et al. Modified Thornton model for magnetron sputtered zinc oxide: film structure and etching behaviour. *Thin Solid Films* 442 (2003) 80–85
- [33] Jeong Chul Lee*, Ki Hwan Kang, et al. RF sputter deposition of the high-quality intrinsic and n-type ZnO window layers for Cu(In,Ga)Se₂-based solar cell applications. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 64 (2000) 185-195
- [34] Chitra Agashe*, Oliver Kluth, et al. Optimization of the electrical properties of magnetron sputtered aluminum-doped zinc oxide films for opto-electronic applications. *Thin Solid Films* 442 (2003) 167–172
- [35] Dengyuan Song, Armin G. Aberle, James Xia. Optimisation of ZnO:Al films by change of sputter gas pressure for solar cell application. *Applied Surface Science* 195 (2002) 291–296
- [36] J. Kessler*, J. Wennerberg, et al. Highly efficient Cu(In,Ga)Se₂ mini-modules. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 75 (2003) 35–46
- [37] Ellmer, K.; Wendt, R. D.c. and r.f. (reactive) magnetron sputtering of ZnO:Al films from metallic and ceramic targets: a comparative study. *Surface and Coating Technology* 93 (1997) pp. 21-26
- [38] G. Gordillo .C. Calderon. Properties of ZnO thin films prepared by reactive evaporation. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 69 (2001) 251-260

第七章 结 论

第一节 研究成果

本论文的研究内容是国家 863 计划项目的一部分, 研究目的是采用固态源硒化法制备高效 CIGS 薄膜电池, 为 CIGS 电池中试线的设计提供理论依据和技术支持。本论文结合 CIGS 电池基础理论, 对固态源硒化法中存在的技术难题做了深入的研究。在电池制备技术方面有多项创新性成果, 包括控制 Ga 在 CIGS 薄膜中的深度分布, 抑制 CIGS 薄膜表面的 Cu_{2-x}Se 杂相, 优化固态源硒化工艺等。为了有效提高电池性能, 对 CIGS 薄膜电池的缓冲层及窗口层等相关制备工艺也做了研究, 包括钼衬底、CdS 缓冲层、ZnO 窗口层、Ni-Al 电极等。经过两年多的理论研究和实验工作, 在小面积电池转换效率上取得了突破。转换效率达到 9.4%, 这是目前国内采用固态源硒化法的最高水平。开路电压在 500mV 以上, 填充因子为 61%。

本论文通过研究 CIGS 薄膜电池能带、异质结及载流子输运等方面的理论, 详细分析电池界面处导带及价带偏移量对电池性能影响。由 CIGS 电池的界面态、界面复合、量子效率等理论原理出发, 研究 CIGS 薄膜梯度带隙分布的优点、平坦带隙分布对量子效率的影响。

理论上分析了 Ga 的分布与带隙梯度的关系, 重点研究 CIGS 薄膜的相变与 Ga 的反应过程。提出了多靶溅射预制层、调整薄膜各元素沿深度分布及快速升温、高硒压快速硒化的方法, 有效地控制了 Ga 沿薄膜深度的分布。调整预制层溅射, 采用高 Ga 含量的铜镓靶做预制层表层溅射; 优化硒化工艺, 重点是增加硒压, 提高升温速度, 550 °C 以上高温硒化。在本论文中采用 $\text{CuGa}(2)/\text{In}/\text{CuGa}(1)/\text{Mo}/\text{glass}$ 结构, 第一层 CuGa 膜 Cu:Ga 约为 3:1, 第二层 CuGa 膜 Cu:Ga 约为 3:2, 精确控制 CuGa 膜的溅射时间和溅射速率。预制层中 Ga 的平均比例 $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$ 控制在 0.26-0.3 之间。在高温、高硒压的环境氛围下硒化时间为 20 分钟, 比较短的硒化时间可以防止镓的过度扩散, 使镓不至于过多聚集到薄膜底部。采用此工艺制备的 CIGS 薄膜经 SIMS (二次离子质谱) 测试, 镓的分布主要集中在薄膜表面及背面, 使薄膜的带隙呈现梯度分布, 达到预期目的。