

## 摘要

铜铟镓硒(CIGS)薄膜太阳能电池具有成本低、光电转换效率高、没有衰退等优异性能,使其成为最有发展前景的电池之一,共蒸发法制备的 CIGS 薄膜太阳能电池效率最高已达到 19.5%。CIGS 薄膜是多元化合物半导体,元素配比和结构复杂,电池由多层薄膜组成,界面结构要求高,使其对工艺、设备要求严格,技术难度大,理论与技术上存在很多的难点,没有完整的理论体系和系统的工艺原则。我国开展 CIGS 太阳能电池的研究已有十几年的历史,但由于经费投入少,研究人员少,研究基础和实验技术都比较薄弱。当前我国最紧迫的任务之一是尽快提高我国单体电池的效率,缩小与国际先进水平的差距。

本论文的主要研究目的是:(1)采用共蒸发三步法制备 CIGS 薄膜,提高共蒸发沉积 CIGS 薄膜过程的控制精度;(2)研究开发化学水浴法(CBD)沉积 CdS 缓冲层的工艺,以检验 CIGS 薄膜的质量,制备出高效电池;(3)采用无镉缓冲层替代 CIGS 中的 CdS 层,消除 Cd 对环境造成的污染,提高 CIGS 太阳能电池在短波区的量子响应效率,为完成国家 863 重点项目“铜铟硒薄膜电池试验平台与中试线”奠定扎实的基础。经过四年的研究,取得如下创新性进展:

(1) 设计加工了适合现有设备条件的新型金属蒸发源和硒蒸发源。新型蒸发源与普通蒸发源相比,新型蒸发源在结构上变化不大,但是速率大、速流分布均匀,具有加工容易、安装方便、加热功率小、蒸发温度可精确控制、寿命长等优点。是制备高质量 CIGS 薄膜的重要条件。经改造的共蒸发系统,采用简单的温度控制,达到了较高的技术指标:坩锅温度控制为 $\pm 3^{\circ}\text{C}$ ,硒源温度 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ ,衬底温度 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 。在国内首次引入恒功率控制衬底加热技术,将三步法共蒸发中的第二步采用恒功率加热,以快速降温点为终点来控制制备 CIGS 的工艺过程,大大提高了该设备的工艺稳定性和重现性,在其它工序条件稳定的情况下,电池效率大于 12%的电池达到 50%以上。

(2) 通过三步法制备 CIGS 薄膜,重点研究了 Se 在沉积 CIGS 薄膜过程中的作用,首次明确地提出 Se 蒸发温度存在着临界点,由此划分了 Se 蒸发温度的优化范围,建立了简单确定工艺参数的方法,为提高电池效率和工艺重复性奠定了基础。研究还发现,在第三步降低硒源蒸发温度可有效地改善 CIGS 薄膜的表面结构,大大减少表面晶粒间的间隙,防止了断面晶粒的破碎。

(3)通过实验研究与理论分析,提出了关于 CIGS 薄膜表面贫 Cu 层结构的新模型,统一了目前多种不同的、甚至是相互矛盾的模型。该模型指出,CIGS 薄膜表面的贫 Cu 层由  $\alpha$  相 CIGS 和  $\beta$  相-有序缺陷黄铜矿化合物构成,或只有  $\beta$  相。 $\beta$  相的组成可在一定范围内连续变化,组成不同时结构相同,缺陷密度不同。

(4)首次在国内采用醋酸镉溶液体系沉积 CdS 作为 CIGS 电池的缓冲层,通过大量的实验研究确定了 CdS 沉积的溶液配方及工艺参数。研究发现沉积 CdS 薄膜的控制步骤是 OH<sup>-</sup>和 SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 传质过程,通过改变溶液的组成可以控制 CdS 的结晶结构。

以优化工艺制备的 CIGS 薄膜和 CdS 薄膜得到的太阳能电池效率最高达到 14.06%,是目前国内的最好水平。

(5)首次在国内采用 CBD 法沉积 ZnS 作为 CIGS 电池的无镉缓冲层,通过大量的实验有效解决了沉积困难,重现性差的问题。确定了化学水浴法制备 ZnS 的溶液组成为 ZnSO<sub>4</sub>、SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、NH<sub>4</sub>OH 浓度分别为 0.025M、0.27M 和 2.9M,水浴温度 80℃为制备 ZnS 薄膜的基本条件。无镉电池的最高效率达到 10.82%; Cd<sup>2+</sup>离子溶液中进行浸泡处理 CIGS 薄膜后沉积 ZnS 的电池效率最高达到 11.4%。这两个指标均为国内最好水平。

关键词: CIGS 薄膜太阳能电池,共蒸发三步法、CBD-ZnS、CBD-CdS

## Abstract

Polycrystalline Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-based heterojunction diodes are promising candidates for photovoltaic applications due to its lower cost, highest efficiency and without degradation. The highest efficiency of solar cells prepared using CIGS thin-film deposited by evaporation has achieved 19.5%. CIGS solar cells are fabricated with multilayer structure, while CIGS films are multi-element semiconductor compound which have complex composition and construct, so there are many problems need to be solved in theory and technology. There are many defects and impurity energy levels in the CIGS thin films, so recombination is very seriously problem for the CIGS device. CIGS solar cells have been studied for decades in China, but the theory and technology basis are quite weak for lack of research fund and investigators.

Now we must increase the efficiency of the CIGS solar cells as soon as possible to reduce the difference with the international level. Only in this way we can establish firm foundation of completing an 863 key progress.

The goals of this dissertation are (1) to improve the control precision of CIGS thin films prepared by coevaporation three-stage process; (2) to research the process of chemical bath deposited CdS buffer layer, in order to check up the quality of CIGS thin films and fabricate the high efficient solar cells; (3) to replace the toxic CBD-CdS buffer layer by the alternative CBD-ZnS buffer layer, in order to avoid pollution of environment and improve quanta response efficiency of solar cell in short wavelength region.

By studies for nearly four years, the main creative results are achieved as follows:

(1) A new type of metal and selenium evaporation source has been invented, which can be fabricated easily and installed conveniently. The new sources have small heat power, very precise temperature control and very long lifetime. Compared with common evaporation sources, the new sources do not have more change in the structure, but evaporation flue is fast and uniformity. This is an important condition for fabrication of high quality CIGS thin film. The coevaporation system

reconstructed had higher reliability by simple temperature control. The differences of the control temperature are  $\pm 3^{\circ}\text{C}$  for metal evaporation source,  $\pm 1^{\circ}\text{C}$  for selenium source and  $\pm 1^{\circ}\text{C}$  for substrate, respectively. The process of Constant power heating substrate first had been using interiorly during CIGS thin film prepared by coevaporation three-stage process, so stability and repeatability of the arts and crafts for CIGS thin film deposited have been improved enormously. CIGS solar cells of over 50% achieved efficiency of over 12%, when arts and crafts of the other thin films prepared were steady.

(2) The roles of Se evaporation for CIGS thin film deposition were mainly studied by coevaporated 3-stage process. It was first suggested that Se evaporation temperature had the critical point and the optimal range of Se evaporation temperature were obtained. So the way to set simply technologic parameters was found. These provided with a foundation for improving repeatability and efficiency of the solar cells. We have also found that surface structure of CIGS thin films can be improved by reducing the temperature of the selenium evaporation at the third stage, where the crackle between grains in the CIGS surface has been reduced enormously and it can prevent the profile grains from fragmentation.

(3) According to the results of experimental research and theoretic analysis, a new structure model has been established for Cu depletion in the CIGS surface, which can interpret various phenomena of Cu depletion in the CIGS surface and combines . The model indicates that the Cu depletion in the CIGS surface consists of chalcopyrites  $\alpha$ -CIGS and ordered defect chalcopyrite  $\beta$ -CIGS (ODC), or only consists of ODC. The compositions of ODC can vary continuously within the certain range, when which are different, its structures are the same, but its defect densities just are different.

(4) The chemical bath deposited CdS is used as the buffer layer in the CIGS solar cells. First the CdS layers were deposited interiorly from cadmium acetate solutions, the process of the chemical bath deposition of CdS layer were determined by plentiful experiments. We found that the control step of the CDB-CdS was the  $\text{OH}^-$  and  $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$  diffusion, and the crystal structure of CDB-CdS can control by changing the composition of the solution.

We have successfully fabricated a high-efficiency CIGS/CdS solar cell with an efficiency of 14.06% achieved using CIGS and CdS thin films deposited by optimization arts and crafts. This is the highest efficiency interiorly.

(5) CBD-ZnS films were first used as Cd-free buffer layer for CIGS solar cell interiorly. The problems, including difficulty deposition and poor reproducibility, were effectively resolved by a lot of experiments. The CBD solution consisted of ZnSO<sub>4</sub>, thiourea and ammonia with compositions 0.25M, 0.27M and 2.9M respectively. The growth temperature was 80 °C. The Cd-free CIGS solar cell achieved the highest efficiency of 10.82% and 11.4% before and after Cd<sup>2+</sup> aqueous soaking. Both of the efficiencies are the best record in China.

**Keywords:** CIGS thin-film solar cell, Coevaporation three-stage process, CBD-ZnS, CBD-CdS

# 南开大学学位论文版权使用授权书

本人完全了解南开大学关于收集、保存、使用学位论文的规定，同意如下各项内容：按照学校要求提交学位论文的印刷本和电子版；学校有权保留学位论文的印刷本和电子版，并采用影印、缩印、扫描、数字化或其它手段保存论文；学校有权提供目录检索以及提供本学位论文全文或者部分的阅览服务；学校有权按有关规定向国家有关部门或者机构送交论文的复印件和电子版；在不以赢利为目的的前提下，学校可以适当复制论文的部分或全部内容用于学术活动。

学位论文作者签名： 毅建平

2007年5月28日

经指导教师同意，本学位论文属于保密，在 10 年解密后适用本授权书。

指导教师签名：	孙云	学位论文作者签名：	毅建平
解 密 时 间：	2017 年 5 月 30 日		

各密级的最长保密年限及书写格式规定如下：

内部 5年（最长5年，可少于5年）

秘密★10年（最长10年，可少于10年）

机密★20年（最长20年，可少于20年）

# 南开大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：所提交的学位论文，是本人在导师指导下，进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本学位论文的研究成果不包含任何他人创作的、已公开发表或者没有公开发表的作品的内容。对本论文所涉及的研究工作做出贡献的其他个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本学位论文原创性声明的法律责任由本人承担。

学位论文作者签名：教建平

2007年5月28日

## 第一章 引言

### 第一节 太阳能电池技术发展的背景

能源危机、环境污染及生态破坏是人类在可持续发展中需要解决的最根本最重要的问题。1973年10月第四次中东战争爆发，引发第一次石油危机，国际市场上的石油价格从每桶3美元涨到12美元。1978年底，伊朗爆发革命后伊朗和伊拉克开战，石油日产量锐减，引发第二次石油危机，油价从每桶13美元猛增至35美元。这种状态持续了半年多，直到80年代，石油价格才大幅度回落。1990年爆发的海湾战争，直接导致了世界经济的第三次危机，来自伊拉克的原油供应中断，油价在三个月内由每桶14美元，急升至42美元。近期国际原油价格居高不下，2006年最高达到了每桶75美元。

20世纪90年代初，由于大量使用化石能源，造成了全球性的环境污染和生态破坏，人类的生存和发展受到极大的威胁。大气中CO<sub>2</sub>含量急剧增加，温室效应日益显著。究其根源，大量使用化石能源是一大原因。

从第一次石油危机开始，美国、日本、德国、法国等欧洲国家着手寻找替代能源，研发以太阳能为代表的可再生能源，其中利用太阳能发电是最有发展前景的可再生能源种类之一。太阳能电池是将太阳能直接转变为电能的装置，早期由于格价昂贵，太阳能电池主要用于人造卫星、宇宙飞船等航空航天器作为能源。随着成本的下降，广泛用于地面上作为无人气象站，无人灯塔，微波中继站，小型通讯机，电话载波机等广播、电视、通讯设备的电源。作为能源供应主要用于边远地区的用电、并网发电和建筑结合供电。其中并网发电已成为主要发展趋势，是光伏最大的用户市场，也是太阳能电池作为能源使用，解决部分能源问题的最佳途径。

太阳能电池具有许多优点，如安全可靠，无噪音，无污染；取之不尽，用之不绝；维护简便，使用寿命长；建设周期短，规模大小随意；可以无人值守，也无需架设输电线路，还可方便与建筑物相结合等；这些都是常规发电和其他发电方式所不及的。

对于太阳能发电的研究，发达国家的政府给予政策上的大力支持。美国政府1973年就制定了政府级阳光发电计划，随后又制定和出台了包括百万太阳能

屋顶计划、光伏先锋计划等在内的众多光伏发展计划。其中比较有名的是 1997 年提出的“百万太阳能屋顶计划”。它规划到 2010 年美国将为 100 万个家庭安装太阳能屋顶，每个光伏屋顶将有 3kW~5kW 光伏并网发电系统，有太阳时采用屋顶太阳能供电并向电网输送多余的电能，无太阳时由电网向家庭供电。政策支持伴随着大量的资金投入，2005 年美国各州对安装光伏系统(PV)的补贴，最少的每瓦补贴 2 美元，最多的 6 美元，而安装价格只有每瓦 6—10 美元。此外，从 2006 年开始，美国联邦政府把 PV 项目的减税优惠从 10% 提高到 30%。

日本也在 1974 年公布了政府制定的“阳光计划”，其中太阳能的研究开发项目有：太阳房、工业太阳能系统、太阳热发电、太阳电池生产系统、分散型和大型光伏发电系统等。著名的“能源和环境领域综合技术开发推进计划”(简称“新阳光计划”)，提出在 2010 年实现全国太阳能发电装机总容量 5000 兆瓦的新能源工程。政府为居民安装太阳能发电设备所花费的投资补贴 50%，太阳能所发的电并入电网，同样由政府高价收购；居民用电价格则低于收购价格。截至 2004 年累计安装量已达到 1900 兆瓦，而且近两年来发展速度惊人，增长率达到 70% 以上。

欧盟的可再生能源白皮书及相伴随的“起飞运动”是驱动欧洲的光伏产业发展的重要标志。它的总目标是：2010 年，欧盟内的光伏发电装机容量要达到 3700 兆瓦，并同时出口 3000 兆瓦。欧洲的德国、丹麦、意大利、英国、西班牙也制定了本国的可再生能源法案，通过给予大量补贴和政策优惠，加速驱动光伏工业的发展。

德国 1999 年开始实施可再生能源法，规定光伏发电上网电价为 0.99 马克/kW·h，而居民使用太阳能电力的价格则与普通电价相同，每度购买价约 0.21 欧元，当年德国的光伏市场与前一年相比增长了近 10 倍。2004 年，德国就是首先爆发的国家，使用了 400 多兆瓦的光伏产品，消费了当年近一半的光伏产品市场份额，太阳能发电已占全国装机总容量（包括火电）的 1%。

我国也一直注重可再生能源的发展。1995 年，当时的国家计委、科委和经贸委制定了《新能源和可再生能源发展纲要》。1996 年 9 月，“世界太阳能高峰会议”提出了在全球无电地区推行“光电工程”的倡议，我国政府立即做出积极响应，制定并实施了“中国光明工程”的计划。2005 年 3 月，正式颁布了《中华人民共和国可再生能源法》，并将于 2006 年开始实施。该政策的出台，促进了太阳能光伏发电产业的发展，使太阳能光伏发电量上升到一个新的水平。

在这样的背景下，太阳电池产业得到了迅速发展。全球的光伏电池及组件从 1991 年的 55 兆瓦增长到 2000 年的 287 兆瓦。而进入新世纪后，全球光伏组件的年均增长率更是高达 30% 以上，2003 年全球的产量达到了 742 兆瓦，2004 年全球光伏电池的生产首次突破 1000 兆瓦，光伏产业成为全球发展最快的新兴行业之一。图 1.1 列出了 1990 年以来全球太阳电池年产量，近五年平均每年增长超过 40%，2004 年增长了 60%，2005 年增长 38%。

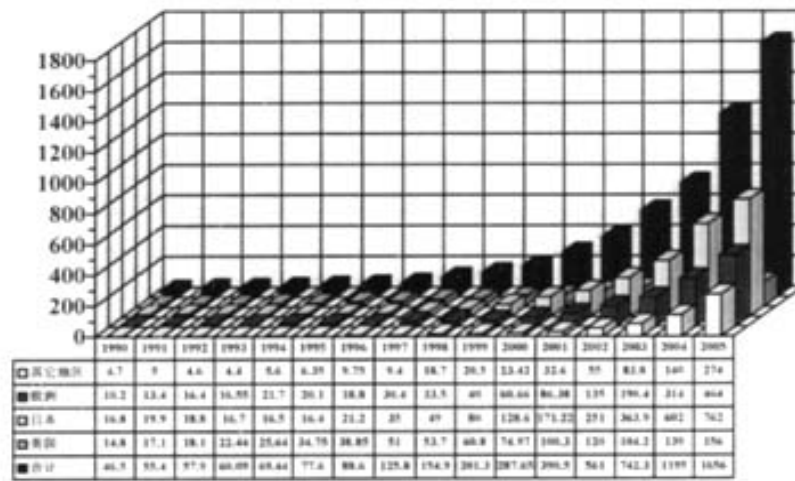


图 1.1 近 25 年来世界光伏电池及组件产量变化图<sup>[1]</sup>

## 第二节 太阳电池现状简介

能源危机促使各国政府大力支持太阳电池研发工作。经过近四十年年的发展，太阳电池已发展成为种类繁多的一大家族。主要有硅基太阳电池包括单晶硅、多晶硅和非晶硅太阳电池；化合物半导体电池包括砷化镓（GaAs）、磷化铟（InP）电池以及铜铟镓硒（CIGS）薄膜、碲化镉（CdTe）薄膜太阳电池；以及新型的有机染料敏化电池等。在研究方面，这些电池都取得了很大的进展，表 1.1 列出了部分电池的最新世界纪录。

从表 1.1 中可以看出，单晶硅电池的效率已经达到 24.7%<sup>[2]</sup>，多晶硅太阳电池的效率达到了 20.3%。在市场上，晶体硅太阳电池一直占据着太阳电池行业的主导地位，2004 年单晶硅、多晶硅及带状硅太阳电池占据了市场 93% 的份

额，如表 1.2 所示。但是，单晶硅和多晶硅都需要切成片状才能制成电池，材料利用率低，大约有 50% 的高纯硅材料损失掉了，总的材料成本超过 50%<sup>[3,4]</sup>。因此，进一步降低太阳电池的成本受到限制。

GaAs 类化合物太阳电池的效率是所有太阳电池中最高，达到 25.1%，多结聚光电池 GaInP/GaAs/GaInAs/Ge 的效率已高达 37.3%<sup>[5]</sup>。但是这种太阳电池的成本高，多用于航空航天领域，在民用市场几乎没有它们的踪迹。

表 1.1 25°C AM1.5(光强 1000W/m<sup>2</sup>)条件下测得的最好电池性能<sup>[6]</sup>

电池种类	效率 (%)	面积 (cm <sup>2</sup> )	Voc (V)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	研究单位或公司
平板单体电池						
单晶硅电池	24.7	4.00	0.706	42.2	82.8	UNSW PERL
多晶硅电池	20.3	1.002	0.664	37.7	80.9	FhG-ISE
薄膜硅	16.6	4.017	0.645	32.8	78.2	University of Stuttgart
多晶GaAs	25.1	3.91	1.022	28.2	87.1	Kopin
薄膜GaAs	23.3	4.00	1.011	27.6	83.8	Kopin
多晶GaAs	18.2	4.011	0.994	23.0	79.7	RTP
单晶InP	21.9	4.02	0.878	29.3	85.4	Sprie
CIGS	19.5	0.401	0.693	35.7	79.4	NREL
CdTe	16.5	1.032	0.845	25.9	75.5	NREL
染料敏化电池	11.0	0.25	0.795	19.4	71.0	EPFL

表 1.2 2004 年不同种类太阳电池 PV 组件产量分布

太阳电池类型	MW	%
单晶硅	403.5	33.8
多晶硅	669.1	56.0
带状硅	41.0	3.4
薄膜非晶硅	64.6	5.4
薄膜 CdTe	13.0	1.1
薄膜 CIGS	3.0	0.3
聚光硅电池	0.5	<0.05

薄膜类太阳电池只需要 2~3 $\mu\text{m}$  就可以吸收全部的太阳光，材料消耗少，可以沉积在大面积的廉价衬底上，如玻璃、不锈钢、塑料等，实现了连续化生

产，减少了生产工序，因而在降低成本方面具有独特的优势，得到了迅速的发展。其中非晶硅薄膜电池、CIGS 薄膜电池和 CdTe 薄膜太阳电池已在市场中占有一定的份额，如表 1.2 所示。

小面积 CIGS 薄膜太阳电池已达到 19.5%转换效率<sup>[7]</sup>，是所有薄膜类电池中最高的，且具有无衰退、抗幅射、寿命长等特点。规模化生产的大面积电池组件的效率达到 13.4%，已接近晶体硅电池组件的转换效率，如表 1.3 所示。因此，CIGS 薄膜太阳电池的研究成为太阳电池研究的热点。但是，CIGS 薄膜材料是四元化合物半导体，组成复杂，大面积制造组件和规模生产技术难度大，导致 CIGS 太阳电池价格依然偏高，目前在市场中所占份额较低。

本博士论文主要对 CIGS 薄膜太阳电池进行研究，以下主要介绍 CIGS 薄膜太阳电池的发展简史及现状。

表 1.3 商品组件电池的效率，测试条件为 25°C AM1.5

种类	效率(%)	面积(cm <sup>2</sup> )	Voc(V)	Isc(A)	FF(%)	单位
单晶硅	22.7	778	5.60	3.93	80.3	UNSW <sup>[8]</sup>
多晶硅	15.3	1017	14.6	1.36	78.6	Sandia <sup>[9]</sup>
CIGSS(无镉)	13.4	3459	31.2	2.16	68.9	Showa shell <sup>[10]</sup>
CdTe	10.7	4874	26.21	3.21	62.3	BP Solarex <sup>[11]</sup>
a-Si/a-SiGe/ a-SiGe(多结)	10.4	905	4.35	3.28	66.0	USSC <sup>[12]</sup>

### 第三节 CIGS 电池的发展历史及现状

1974 年，S. wagner 等人首次报道了单晶铜铟硒 (CIS) 太阳电池具有 12.5%的光电转换效率<sup>[13]</sup>。1976 年，薄膜 CIS/CdS 太阳电池效率首次达到 6.6%<sup>[14]</sup>。1981 年，美国波音飞机制造公司发明了多元素共蒸发沉积多晶 CIS 薄膜的技术，用它制备的 CIS 薄膜太阳电池效率最先达到 9.5%<sup>[15]</sup>。1982 年，CIS 与 n-型 Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>S 形成异质结的太阳电池效率超过 10%<sup>[16]</sup>，波音飞机公司开发了著名的二步法多元共沉积 CIS 薄膜的工艺，它也叫“波音双层工艺”，其电池结构如 1.2(a)所示。它包括有高阻 CIS 和低阻 CIS、高阻 CdS 和掺 In 的低阻 CdS 层。随后，人们用掺杂低阻 ZnO 导电窗口层代替低阻 CdS 层，如图 1.2(b)所示，加强了薄膜电池在短波区的光谱响应，提高了电池的光生电流，使该结构 CIS 薄膜电池的光电性能得到很大的提高，奠定了 CIS 薄膜类电池的结构基础。80 年代后期至 90 年代初，人们开始研究在 CIS 薄膜中掺 Ga 或 S 元素来增

加 CIS 薄膜材料的禁带宽度，达到提高 CIS 薄膜电池开路电压  $V_{oc}$  的目的<sup>[17]</sup>。1988 年发明了 $H_2Se$  气氛中硒化金属预制层制备 CIS 薄膜材料的方法，用该方法制备的 CIS 薄膜电池的光电效率达到 14.1%<sup>[18]</sup>。1989 年提出了 CIS 薄膜表面氧化有利于电池的基本机理，认为是氧钝化了缺 Se 形成的悬挂键，减少了晶粒边界复合，增强了 CIGS 薄膜中的净 p 型掺杂，促进晶粒间载流子传输<sup>[19]</sup>。

1992 年由四极质谱仪控制多源共蒸发制备 CIS 薄膜，化学水浴法沉积 10~20nm 厚 CdS 的太阳电池效率达到 14.8%<sup>[20]</sup>。1994 年美国 NREL 发明了三步共蒸发法制备 CIGS 薄膜的工艺，极大地提高了共蒸发过程的可控性，电池效率达到了 16.4%<sup>[21, 22]</sup>。

近年来，CIGS 薄膜电池的研究内容始终是围绕着提高 CIGS 薄膜电池的光电转换效率，主要有：①改进 CIGS 薄膜电池沉积工艺来改善吸收层材料的晶相结构，②通过掺 Ga 或 S 元素改变吸收层材料的半导体禁带宽度  $E_g$ ，提高吸收层材料的内在品质，③寻找新型高  $E_g$  的无镉缓冲层材料，提高透明导电膜的光学透过率、光谱透过范围和电学性能，④改善 CIGS 薄膜多晶材料的结晶性能，提高其电子传输性能、减少缺陷态，以及电池吸收层与窗口层之间界面的异质结性质。

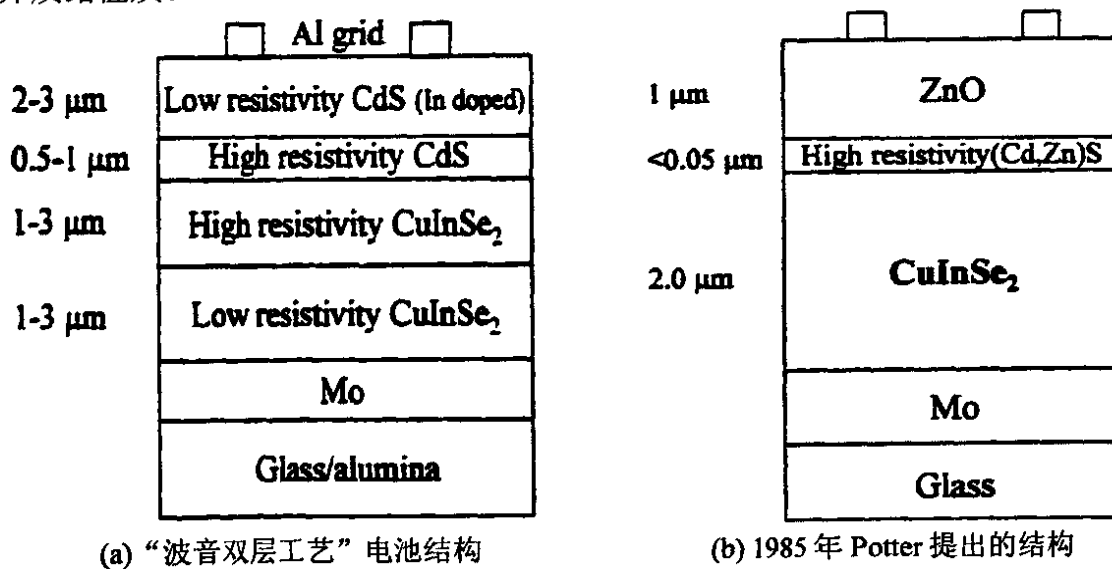


图 1.2 早期 CIS 太阳电池两种结构示意图

目前最新的 CIGS 薄膜器件结构为玻璃/Mo/CIGS/CdS/i-ZnO/ZnO:Al/MgF<sub>2</sub>/Ni-Al<sup>[23]</sup>，其中 CIS 或 CIGS 薄膜材料可采用波音二步法或 NREL 三步法通过物理气相沉积(PVD)方式得到，或通过溅射金属预制层后硒化法制备 CIS 或

CIGS, Mo/钠钙玻璃电池基片是通过在钠钙玻璃上溅射沉积金属 Mo 得到, CdS、ZnS 或  $\text{In}(\text{OH}_x, \text{S}_y)$  缓冲层采用化学水浴法沉积(CBD), 随后再溅射沉积本征 ZnO 层和掺杂 Al 或 Ga 或 B 或 F 的 ZnO 透明导电层, 沉积 Ni/Al 电极后再蒸镀  $\text{MgF}_2$  减反射膜。效率达 19.5% 的 CIGS 电池就是这种结构, CIGS 薄膜采用的是共蒸发三步法工艺制备。

CIGS 薄膜太阳能电池性能得以显著提高的主要原因是:

(1) Ga 的掺入不仅增加了吸收层材料的禁带宽度  $E_g$ , 还可控制其在电池吸收层中浓度分布, 调整吸收层与其它材料界面层的能带匹配, 改进整个电池的能带结构。(2) 用化学水浴法沉积 CdS 和宽禁带 ZnO 薄膜层取代蒸发沉积厚 CdS 窗口层材料, 提高了电池异质结的质量, 改善了短波区的光电响应。(3) 用含钠普通玻璃替代无钠玻璃, 高温下可使 Na 离子从玻璃中析出, 通过 Mo 层扩散到 CIGS 薄膜材料中, 改善 CIGS 薄膜材料晶相结构、减少缺陷和提高电性能。

此外, 二步法或三步法沉积工艺得到的 CIGS 薄膜材料由富铜向贫铜的过渡使薄膜材料的晶相结构、光电输运和异质结区等电性能均有很大的改进。

人们对三步法共蒸发的工艺及薄膜组成的研究非常深入, 对 CIGS 材料也做了大量的基础研究, 对 CIGS 材料的制备方法、物理化学性质以及结构特点有较全面的了解, 得到了很多宝贵的研究资料。但是还不能将 CIGS 的沉积工艺与电池的性能联系起来, 制备的 CIGS 太阳能电池重现性差, 特别是大面积生产过程产品的合格率低。最主要的困难是很难将 CIGS 薄膜化学组成和结构与器件性能作定量的联系<sup>[24]</sup>。

在物理气相沉积法制备 CIGS 薄膜的过程中, 可采用多种手段对过程参数进行控制, 如表 1.4 所示。其中测量温度法、测电导法以及高温计法使用起来相对简单, 成本低。国外著名的研究小组基本都采用 X-射线荧光法、原子吸收法、发光摄谱法, 有的几种方法同时使用。所以都能很精确地控制 CIGS 的成膜过程, 随意调整 CIGS 的成份, 小面积电池研究过程中重现性很好。但是, 寻找成本更低、更易于控制、更加准确的控制监测方法, 仍然是 CIGS 薄膜成膜过程控制中研究的主要方向。

以上是小面积 CIGS 薄膜太阳能电池研究的情况, 除此之外, CIGS 薄膜太阳能电池的产业化研究、无镉缓冲层的研究、柔性衬底电池研究也取得了很大进展。

表 1.4 真空共蒸发法制备 CIGS 薄膜的实时监测、控制方法

实时监测、控制方法	传感器、探测器	测量参数
温度	热电偶	成份监控
电导	金属电极	电性能参数
发光摄谱仪	等离子或电子	蒸发源速率
原子吸收法		
X 射线衍射法	X-射线	晶相等
卢瑟福背散射法	离子束	相、界面扩散
椭圆偏光法	偏振光	成份、厚度、表面结构、禁带宽度
X 射线荧光法	X-射线	成份、厚度
高温计法	热幅射	成份、厚度
激光散射法	激光束	成份、厚度、表面结构
分光光散射法	白光	成份、厚度、表面结构、禁带宽度

德国 Wurth Solar 公司、美国 Shell Solar 公司、日本 Showa Shell 公司是产业化研究最为成功的单位。德国 Wurth Solar 公司与斯图加特大学物理电子学院和 ZSW 合作。采用共蒸发制备 CIGS 薄膜的技术，2000 年建立了生产 60cm×120cm 大面积组件的中试生产线，年产量为 1MWp。2003 年 Wurth Solar 生产 CIGS 组件 10000 块，约 420kWp。2004 年生产 1.3MWp 效率大于 10% 的 CIGS 太阳能电池组件。生产的 120cm×60cm 组件的最高效率为 13.0%，(电池参数：效率 13.0%， $V_{MPP}=39.7V$ ， $I_{MPP}=2.13A$ ， $P_{max}=84.6W$ ， $V_{oc}=51V$ ， $I_{sc}=2.32A$ )，平均效率达到 11.5%(产量的 80% 超过平均值)，有效面积的平均效率达到 12.3%<sup>[25]</sup>，为最大面积电池效率的世界纪录。

2004 年底共蒸发制备 120cm 宽 CIGS 薄膜的新型设备在 Wurth Solar 公司安装运行，第三条 CIGS 中试生产线开始安装调试，年产能力达到 15MW。

Wurth Solar 公司在开发研究 CIGS 薄膜太阳能电池生产技术的过程中，深感中试生产线的设计及放大是一个非常费时而且昂贵的实验，随着系统尺寸放大和设计过程中失败次数的增加，成本增加。

Shell Solar 公司(当时还是 Siemens Solar 公司)采用溅射后硒化法制备 CIGS 技术，同时开发了快速升温处理技术(RTP)。RTP 技术是在 Mo 上溅射沉积 Cu、In、Ga 的同时蒸发 Se 制备预置层，然后放在钨灯加热炉中快速加热再结晶。2001 年得到面积为 10×10cm 电池小组件的最高效率为 14.7%，平

均效率为  $13.2\% \pm 1.5\%$ 。2003 年  $30\text{cm} \times 30\text{cm}$  电池组件的效率平均达到  $11\%$ ， $60\text{cm} \times 90\text{cm}$  大面积组件的最高效率达到  $13.1\%$ ，功率为  $65\text{Wp}$ <sup>[26]</sup>。目前开发研究的重点是进一步研究工艺过程参数的精确控制和监测，分为在线的和离线的两种。这些测试、监控手段都运用了非常昂贵的尖端高技术。

日本 Showa Shell 公司也是采用溅射后硒化法制备 CIGS 薄膜，并使薄膜表面硫化，得到  $\text{CuInGa}(\text{Se},\text{S})_2$ ，使用化学水浴法制备无镉缓冲层  $\text{Zn}(\text{O},\text{S},\text{OH})$ ， $30\text{cm} \times 30\text{cm}$  的电池组件最高效率达到  $14.3\%$ ， $30\text{cm} \times 120\text{cm}$  组件效率最高达到  $13.4\%$  (由四个  $30\text{cm} \times 30\text{cm}$  组件并联所得)。  $30\text{cm} \times 120\text{cm}$  组件效率最高达到  $12.8\%$ <sup>[27]</sup>。

目前，大规模生产研究的目标是：开发沉积 CIGS、 $\text{Zn}(\text{S},\text{OH})$ 、TCO 等的大面积沉积设备；建立操作和维护培训系统，工艺评估和分析程序，这不仅是为了提高生产线的效益，也是为了形成一个快速发现检修设备故障的机制；开发简单、低成本、高可靠性可再生利用所有生产线上废弃物工艺，以降低成本。

在高效 CIGS 薄膜电池中，含有一层 CdS 薄膜作为缓冲层。CdS 薄膜采用化学水浴法制备，具有无针孔、致密、与 CIGS 薄膜的晶格匹配好的特点，在 CIGS 表面具有极好的包覆性，对 CIGS 表面的缺陷有修复作用，可以防止随后的高阻 ZnO 溅射的损伤，所以它在高效 CIGS 太阳电池中起着很关键的作用。

由于 CdS 的禁带宽度小，使电池在短波区的光吸收损失大，降低了的在短波区的量子效率。另外，虽然电池中仅有  $50\text{nm}$  厚的 CdS 薄膜，但生产过程中含镉废水需要处理后再排放，增加了设备投资；报废电池中镉的流失仍然会或多或少地污染环境。因此，为提高短波区 CIGS 太阳电池的光吸收以及加强环保，开发出无 Cd 的 CIGS 太阳电池成为研究的热点。表 1.5 中列出了目前各种无镉缓冲层在 CIGS 电池中应用所达到期的最高效率。从表 1.5 中基本上可以看到目前国际上无镉 CIGS 太阳电池的研究现状。无镉缓冲层种类很多，但主要可以分为 Zn 硫化物、硒化物或氧化物、In 的硫化物或硒化物两大类，制备的方法主要是化学水浴法。已经能够用于生产大面积 CIGS 的无镉缓冲层有化学水浴法制备的  $\text{ZnS}$ 、和原子层化学气相沉积的  $\text{In}_2\text{S}_3$ 。

Zn 的硫化物、硒化物系缓冲层材料具有共同的特点，不同的只是将 Se 替代 S。制备的工艺方法基本相同。德国的 A. Ennaoui 等人研究的  $\text{Zn}(\text{Se},\text{OH})/\text{Zn}(\text{OH})_2$  或  $\text{Zn}(\text{S},\text{OH})/\text{Zn}(\text{OH})_2$  缓冲层用于制备电池，其效率达到  $15.7\%$ <sup>[28]</sup>。

由锌盐、氨水和硫脲配成的溶液沉积的 ZnS 缓冲层的 CIGS 电池效率达到 18.6%<sup>[29]</sup>。化学水浴制备的薄膜性质取决于沉积参数，如 pH 值、温度、络合剂、沉积时间、反应物浓度、超声波应用、溶液搅拌等，成份比较复杂，其中含有大量的氧和氢。在文献中表示化学水浴法制备的 ZnS 有几种不同的方式，有的记为简单的 CBD-ZnS<sup>[30]</sup>，有的记为 ZnS(O,OH)<sup>[31]</sup>或 Zn(O,S,OH)<sub>x</sub><sup>[32]</sup>。Nakada 报道了分三次连续 CBD 沉积 ZnS，用 NREL 制备的 CIGS 薄膜作为吸收层电池效率达到 18.6%，创世界纪录。用略微改进的 CBD 工艺制备的单层 ZnS(O,OH)制备的电池效率达到 18.5%<sup>[31]</sup>，此外，锌化合物缓冲层也用于大面积 CIGS 薄膜电池，面积为 51.7 cm<sup>2</sup> 和 864cm<sup>2</sup> 的电池效率分别达到 14.2%和 12.9%。但是，尽管在蓝光区具有较高的透过率和较高的电流收集效率，ZnS 器件与 CdS 器件直接相比，效率相差约 1%。

德国 ZSW 研究中心采用原子层化学气相沉积法 (ALCVD) 制备 In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>，得到 CIGS 电池效率为 13% (30×30cm<sup>2</sup>)，小面积电池的效率达到 16.4%。

表 1.5 各种缓冲层的 CIGS 太阳电池最高效率及研究单位

缓冲层的种类	制备方法	最高效率电池		研究单位
		面积 cm <sup>2</sup>	效率	
ZnS <sup>[29]</sup>	CBD	0.155	18.6%	NREL & Aoyama Gakuin
Zn(O,S,OH) <sup>[27]</sup>	CDB	30×30	14.2%	日本 Showa Shell Sekiyu K.K.
Zn(Se,OH)	CBD <sup>[28]</sup>	1.08	15.7%	德国 Siemens & Shell Solar
	MOCVD <sup>[33]</sup>	0.55	11.0%	德国 Hahn-Meitner-Institu
In(OH) <sub>3</sub> :Zn <sup>2+</sup>	CBD <sup>[34]</sup>	0.2	14.0%	Tokyo Institute of Technology
In(OH,S)	CBD <sup>[35]</sup>	0.38	15.7%	德国 Stuttgart 大学
ZnIn <sub>2</sub> Se <sub>4</sub>	PVD <sup>[36]</sup>	0.19	15.1%	Tokyo Institute of Technology
Zn <sub>1-x</sub> Mg <sub>x</sub> O <sup>[37]</sup>	Co-sputtered	0.96	16.2%	日本松下
ZnO	ALD	0.19	14.6	Tokyo Institute of Technology
In <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	ALCVD	714	12.9	ZSW & Wuerth Solar
	ALCVD <sup>[38]</sup>	0.1	16.4	同上

目前，我国有几个单位在进行 CIGS 太阳电池的研究，主要对 CIGS 材料的研究，只有两、三个单位能够进行电池的研究，还未见到高效无 Cd 铜铟硒薄膜太阳电池的研究报导。南开大学研究铜铟硒薄膜太阳电池有十几年历史，2001 年承担了“十五”国家 863 计划能源技术领域的后续能源技术“铜铟硒太阳能薄膜电池试验平台与中试线”项目，开发研究高效、低成本 CIS 薄膜光伏电池组件技术，并进行中试生产技术的研发，为 2010 年薄膜电池的商业化生产奠定基础。2003 年底采用共蒸发法制备 CIGS 薄膜的 1cm<sup>2</sup> 电池效率达到

12.1%， $3.5 \times 3.5 \text{cm}^2$  小组件电池的效率最高是 6.6%，但是设备可控性、重现性较差。

因此，当前我国研究 CIGS 太阳电池的最紧迫任务之一是尽快提高我国单体 CIGS 太阳电池的效率，缩小与国际先进水平的差距。单体电池效率的提高，意味着 CIGS 太阳电池整体水平的提高，可以给产业化中试线生产技术的研究提供极其宝贵的技术支持，为完成国家 863 项目打下更坚实的基础。此外，电池效率的提高也是研究无镉缓冲层的一个基础，再好的缓冲层，如果没有高效电池的研究基础也将无法检验其优越性。

#### 第四节 本论文的任务来源及研究内容

本论文的研究内容来自国家 863 项目“铜铟硒薄膜电池试验平台与中试线”，研究的目的是有两个：(1)采用共蒸发三步法制备 CIGS 薄膜，提高共蒸发沉积 CIGS 薄膜过程的控制精度，为提高 CIGS 太阳电池的效率打下基础；(2)采用无镉缓冲层替代 CIGS 中的 CdS 层，消除 Cd 对环境造成的污染，提高 CIGS 太阳电池在短波区的量子响应效率。

根据目前国内 CIGS 的研究现状以及国家 863 项目的要求，本博士学位论文就以下几个方面内容进行了研究：

(1) 在现有设备的基础上，改造真空蒸发的设备，使设备对 CIGS 共蒸发过程中成份的控制精度达到最佳状态。

从研究现状来看，CIGS 薄膜的结构、组成、及 Ga 的浓度分布已经研究得非常深入，人们已经了解获得高效率 CIGS 太阳电池所需要的薄膜性质及制备的工艺条件。但是，我们采用国际最先进的三步法共蒸发沉积 CIGS 薄膜时，CIGS 薄膜性能的重现性差，制备的电池效率低，而且很不稳定。从电池的全部工艺过程来看，除了 CIGS 薄膜的重现性差，大量的 CIGS 薄膜达不到器件质量要求之外，其它各层薄膜都具有很好的重现，合格率几乎达到 100%。所以，有必要对设备进行改造，并此作为突破口研究高效 CIGS 薄膜太阳电池。

(2) 当共蒸发设备的改造达到要求之后，研究 CIGS 共蒸发的工艺条件及成膜的影响因素，进一步掌握 CIGS 的成膜机理，并得出简单判断 CIGS 薄膜质量的方法。

(3) CBD-CdS 是高效率 CIGS 薄膜电池的缓冲层, 研究相对较多, 沉积工艺相对较为成熟, 比无镉 ZnS 的沉积容易。为了更容易判断所制备的 CIGS 薄膜材料对电池性能的影响, 提高电池效率, 本论文先就 CdS 的制备工艺进行了研究, 制备成 Glass/Mo/CIGS /CdS/ZnO/Ni-Al 电池, 对电池的性能进行了分析。

(4) 研究无 Cd 的缓冲层取代 CdS, 对无镉层的沉积工艺、影响因素以及成膜机理进行研究。

由于无镉缓冲层的种类繁多, 选择合适的最佳的无镉材料就显得很重要。通过初步的研究确定无镉缓冲层材料之后, 详细研究其制备工艺, 同时研究工艺参数对晶体结构、光学特性、电学特性的影响。

## 参考文献

- [1] 昌金铭. 国内外光伏发电的新进展. <http://www.ndrcrdp.com/download/%E5%9B%BD%E5%86%85%E5%A4%96%E5%85%89%E4%BC%8F%E5%8F%91%E5%B1%95.ppt>
- [2] Zhao J, Wang A, and Green M A, 24.5% efficiency silicon PERT cells on MCZ substrates and 24.7% efficiency silicon PERL cells on FZ substrates. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 1999,(7):471~474.
- [3] Goetzberger A, Hebling C. *Photovoltaic materials, past, present, future. Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2000,62:1~19
- [4] Schultz O, Glunz S W, Goldschmidt J C, et al., Thermal oxidation processes for high-efficiency multicrystalline silicon solar cells. 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference, June 2004, Paris: 604~607
- [5] King R R, Fetzer C M, Colter P C, et al. Lattice-matched and metamorphic GaInP/GaInAs /Ge concentrator solar cells. *Conference Record, 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, Osaka, May 2003, 622~625.
- [6] Green M A, Emery K, King D L, et al. Solar cell efficiency tables (version 27). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 2006; 14:49~54
- [7] Contreras M A, Ramanathan K, Abushama J, et al. Diode characteristics in state-of-the-art ZnO /CdS/Cu(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub> solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*. 2005; 13:209-216
- [8] Zhao J, Wang A, Yun F, et al. 20,000 PERL silicon cells for the 1996 World Solar Challenge solar car race. *Progress in Photovoltaics* 1997; 5: 269~276.
- [9] King D L, Schubert W K, Hund T D. World's first 15% efficiency multicrystalline silicon modules. *Conference Record, 1st World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, Hawaii, December, 1994; 1660~1662.

- [10] Tanaka Y, Akema N, Morishita T, et al. Improvement of Voc upward of 600 mV/cell with CIGS-based absorber prepared by Selenization/ Sulfurization. Conference Proceedings, 17th EC Photovoltaic Solar Energy Conference, Munich, October, 2001; 989–994.
- [11] Cunningham D, Davies K, Grammond L, et al. Large area Apollo TM module performance and reliability. Conference Record, 28th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Alaska, September, 2000; 13–18.
- [12] Yang J, Banerjee A, Glatfelter T, et al. Progress in triple-junction amorphous silicon-based alloy solar cells and modules using hydrogen dilution. Conference Record, 1st World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Hawaii, December, 1994; 380–385.
- [13] wagner S, Shay J L, Migliorato P, et al. CuInSe<sub>2</sub>/CdS heterojunction photovoltaic detectors. Applied Physics Letters, 1974, 25: 434~435
- [14] Kazmerski L L, White F R, Morgan G K, Thin-film CuInSe<sub>2</sub>/CdS heterojunction solar cells, Applied Physics Letters, 29(1976):268-270
- [15] Mickelsen R A and Cchen W S. Conference Record of 15th IEEE Photovoltaic Specialists Conference 1981:800-804
- [16] Mickelsen R A, Cchen W S. Conference Record of 16th IEEE Photovoltaic Specialists Conference 1982:780-785
- [17] Walter T, Content A, Velthaus K O, et al. Solar cells based on CuIn(Se, S)<sub>2</sub>. Solar Energy Materials and Solar Cells, 1992, 26: 357-368
- [18] Mitchell K, Eberspacher C, Ermer J, et al. Single and tandem junction CuInSe<sub>2</sub> cell and module technology. Conference Record of 20th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 1988:1384-1389
- [19] Cahen D and Noufi R, Defect chemical explanation for the effect of air anneal on CdS/ CuInSe<sub>2</sub> solar cell performance. Appl. Phys. Lett. 1989, 54: 558~560
- [20] L. Stolt, J. Hedstrom, J. Kessler, et al. ZnO/CdS/CuInSe<sub>2</sub> thin-film solar cells with improved performance. Appl. Phys. Lett. 1993, 62: 597~599
- [21] Gabor A M, Tuttle J R, Albin D S, et al. High-efficiency CuIn<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Se<sub>2</sub> solar cells made from (In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> precursor films. Appl. Phys. Lett. 1994, 65(2):198~200
- [22] Contreas M, Gabor A M, Tennant A, et al. Accelerated publication 16.4% total-area conversion efficiency thin-film polycrystalline MgF<sub>2</sub>/ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>/Mo solar cell. Progress in Photovoltaics: Research and Applications. 1994, 2: 287-292
- [23] Ullal H S, Zweibel K, Roedern B G. Polycrystalline thin-film photovoltaic technologies: from the laboratory to commercialization. Proceedings of the 28<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Anchorage, 2000; 418~423
- [24] Rockett A. The Electronic effects of point defects in Cu(In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)Se<sub>2</sub>. Thin Solid Films 2000, 361/362: 330~337
- [25] Powalla M, Dimmler B, Schaeffler R, et al. CIGS solar modules: progress in pilot production, new development and applications. 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 7-

11 June 2004, Paris, France: 1663~1668

- [26] Stetter W, Probst V, Palm J, et al. Second generation CIS pilot process for highly efficient and stable solar modules. 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 7-11 June 2004, Paris, France, 1682~1685
- [27] Kushiya K. Progress in large-area Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-based thin-film modules with the efficiency of over 13%. Proceedings 3<sup>rd</sup> WCPEC, Osaka, Japan, 2003: 319~324
- [28] Ennaoui A, Siebentritt S, Lux-Steiner M C, et al. High-efficiency Cd-free CIGSS thin-film solar cells with solution grown Zinc compound buffer layers. Solar Energy Material & Solar Cells. 2001, 67: 31~40;
- [29] Contrera M A, Nakada T, Hongo M, et al. ZnO/ZnS(O,OH)/Cu (In,Ga) Se<sub>2</sub> / Mo solar cell with 18.6% efficiency. Proceeding 3rd World Conference of Photovoltaic Energy Conversion, Osaka, Japan, 2003: 570~573
- [30] Nakada T, Mizutani M. 18% efficiency Cd-free Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> thin-film solar cells fabricated using chemical bath deposition (CBD)-ZnS buffer layers. Japan Journal of Applied Physics 2002, 41: L165~L167
- [31] Bhattacharya R N, Contreras M A, Teeter G. 18.5% copper indium gallium diselenide (CIGS) device using single-layer, chemical-bath-deposited ZnS(O,OH). Japan Journal of Applied Physics 2004; 43: L1475~L1476
- [32] Kushiya K, Ohshita M, Hara I, Tanaka Y, Sang B, Nagoya Y, Tachiyuki M, Yamase D. Yield issues on the fabrication of 30 cm x 30 cm-sized Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-based thin-film modules. Solar Energy Materials and Solar Cells 2003; 75: 171~178
- [33] Siebentritt S, Kampschulte T, Bauknecht A, et al. Cd-free Buffer Layer for CIGS Solar Cells Prepared by a Dry Process. Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2002, 70: 447~457
- [34] Tokita Y, Chaisitsak S. High-efficiency Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-based Thin-film Solar Cells with a Novel In(OH)<sub>3</sub>:Zn<sup>2+</sup> Buffer Layer. Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 2003, 75: 9~15
- [35] Huang C H, Sheng S Li. Study of Cd-free Buffer Layers Using In<sub>x</sub>(OH,S)<sub>y</sub> on CIGS Solar Cells, Solar Energy Materials & Solar Cells. 2001, 69: 131~137
- [36] Ohtake Y, Chaisitsak S, Yamada A, et al. Characterization of ZnIn<sub>x</sub>Se<sub>y</sub> thin film as a buffer layer for high efficiency Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin film solar cells. Jap. Appl. Phys. 1998, 37: 3220-3225
- [37] T. Negami, T. Aoygi, T. Satoh, et al. Cd-free CIGS Solar Cells Fabricated by dry Process. Proceeding of the 29th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, New Orleans, 2002;656-659
- [38] Spiering S, Hariskos D, Powalla M, et al. Cd-free Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Thin-film Solar Cells Modules with In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Buffer layer by ALCVD. Thin Solid Films. 2003, 431-432: 359~363

## 第二章 CIGS 薄膜太阳能电池基础

### 第一节 CIGS 太阳能电池的结构

高效  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  (CIGS) 太阳能电池由多层薄膜组成，其结构如图 2.1 所示。用普通的钠钙玻璃、不锈钢、聚酰亚胺等材料作为衬底，在衬底上溅射沉积  $1\sim 2\mu\text{m}$  厚的 Mo 作为电池的背电极。厚度约为  $2\mu\text{m}$  的 p-型 CIGS 半导体薄膜作为光吸收层，可由溅射后硒化法<sup>[1]</sup>或共蒸发法<sup>[2]</sup>制备。厚度约为  $50\text{nm}$  的 n-型缓冲层 CdS、ZnS 或  $\text{In}(\text{OH})_x\text{S}_y$  由化学水浴法沉积，它可以提高电池的性能但不是必须的。在缓冲层上溅射沉积  $50\text{nm}$  厚的本征 ZnO 和  $300\sim 500\text{nm}$  厚的 ZnO: Al 透明导电膜作为窗口层，ZnO 中的掺杂还可以是 B、Ga 或 F。电子束蒸发沉积  $100\text{nm}$  厚的  $\text{MgF}_2$  作为减反射膜，降低电池表面反射引起的入射光损失。蒸发沉积 Ni/Al 双层金属作为收集电流的栅极。目前电池效率创世界纪录的结构就是这种，效率达到 19.5%。

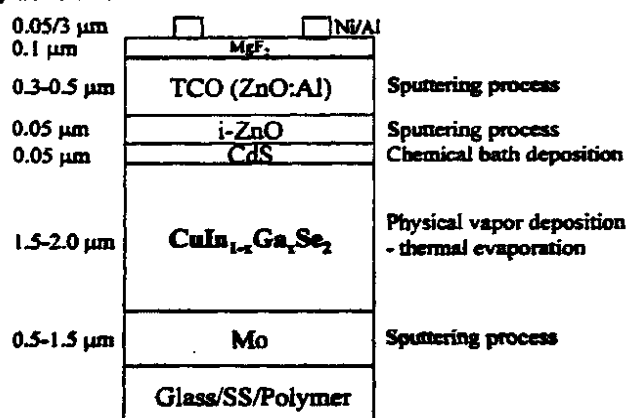


图 2.1 高效率 CIGS 薄膜太阳能电池的标准结构示意图

在 CIGS 太阳能电池中，由 p 型 CIGS 和 n 型缓冲层/n 型窗口层形成的 p-n 异质结，其能带结构与其它太阳能电池相似，如图 2.2 所示。用光照射时，能量大于禁带宽度的光子激发吸收层 CIGS 中的电子从价带跃迁到导带，在导带中形成带负电荷的自由电子，在价带中形成带正电荷的空穴，产生电子-空穴对（图 2.2 中的过程 1）。产生的光生载流子向空间电荷区的边缘扩散（图 2.2 中的过程 2），在自建电场作用下进一步向缓冲层/窗口层漂移（过程 3），通过外电路形成电流。光生电子-空穴对还可能在 CIGS 层中或是在 p-n 结的界面复合，

通常是在缺陷复合中心进行。这对于光伏电池的性能的影响很大，因此，光伏研究的主要内容之一就是尽可能减少这些缺陷。

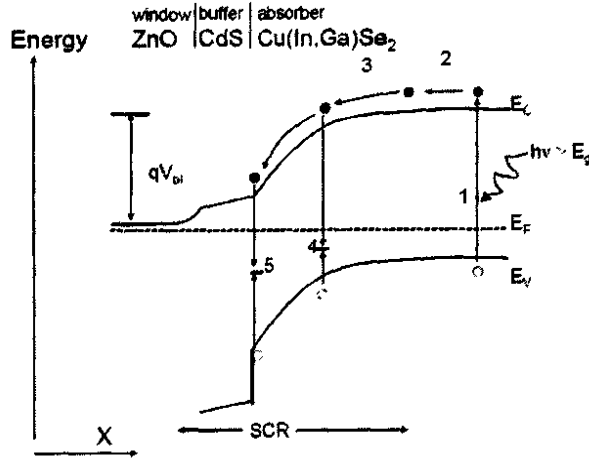


图 2.2 CIGS/CdS/ZnO 异质结在光照短路时的基本能带示意图 ( $E_C$ 、 $E_V$  和  $E_F$  为导带低、价带顶和费米能级； $V_{bi}$  为空间电荷区的内建电场电势差；数字表示电荷传递的过程)<sup>[3]</sup>

## 第二节 CIGS 太阳电池的基本性能

### 2.2.1 J-V 方程式

在实际使用的过程中，太阳电池受太阳光照射产生电流和电压，向负载提供电能。考虑到太阳电池本身串联电阻和并联电阻的影响，可得到太阳电池提供负载的电流密度与电压的关系式为<sup>[4,5,6]</sup>：

$$J = J_0 \left\{ \exp \left[ \frac{q(V - JR_s)}{AKT} \right] - 1 \right\} - J_{sc} + \frac{V}{R_{sh}} \quad (2.1)$$

式中  $J_0$  为反向饱和电流密度， $A$  为二极管质量因子， $R_s$  和  $R_{sh}$  分别为单位面积电池的串联电阻和并联电阻，也叫做串联比电阻和并联比电阻。当负载电阻增加至无穷时，通过负载的电流为 0，负载上的电压  $V$  即为开路电压  $V_{oc}$ ；当负载为 0 时，电压  $V=0$ ，通过负载的电流即为短路电流  $J_{sc}$ 。其中  $J_0$  可用下式表示：

$$J_0 = J_{00} \exp \left( -\frac{E_g}{AKT} \right) \quad (2.2)$$

式中  $J_{00}$  为反向饱和电流密度的指前因子。由(2.1)式作图可得到太阳电池典型的 J-V 曲线，如图 2.3 所示。

上述两式具有普遍的适用性，在 CIGS 太阳电池中一般都使用这两个式子来表示光照下电流密度与电压的关系。通常是由实验测得 J-V 曲线，再由(2.1)式来计算电池的串联电阻、并联电阻、反向饱和电流及二极管因子。串联电阻和并联电阻主要影响电池的填充因子；串联电阻太大了也会影响电池的  $J_{sc}$ ，并联电阻太小会影响电池的开路电压  $V_{oc}$ 。

转换效率、开路电压、短路电流、填充因子是描述太阳电池基本性能的几个重要参数。

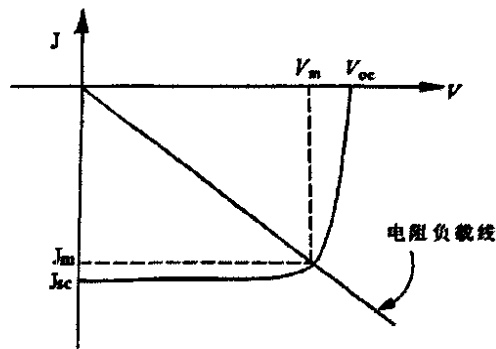


图 2.3 太阳电池的典型 J-V 曲线

### 2.2.2 短路电流

太阳电池受到光照，只要光子能量足够大，凡光子所到之处都将激发电子-空穴对，形成光注入的非平衡载流子。非平衡载流子的扩散、漂移和复合等运动便形成了太阳电池中的输运电流密度，如下式所示：

$$J = q \int_{\text{全}} G_L dx - q \int_p \frac{\Delta n}{\tau_n} dx - q \int_n \frac{\Delta p}{\tau_p} dx - q \int_{\text{耗尽区}} R dx - q \Delta p S_p - q \Delta n S_n \quad (2.3)$$

式中第一项表示无任何损耗时的光生电流包括在器件各部分产生的光生载流子的贡献，后面五项都是非平衡载流子的复合电流。第二、三项分别表示 p 区和 n 区的复合电流，其中复合率用  $\Delta n / \tau_n$  和  $\Delta p / \tau_p$  表示。 $\Delta n$ 、 $\Delta p$ 、 $\tau_n$ 、 $\tau_p$  分别表示单位面积上非平衡电子、空穴浓度，电子、空穴的寿命。第四项为耗尽区内的复合电流。最后两项为 p 型和 n 型半导体表面的表面复合电流， $S_p$  和  $S_n$  为 n 型单位面积的表面空穴和 p 型表面的电子复合速率。式中的 J 就是(2.1)式中的电流密度。

太阳电池在受到光照产生光生载流子的同时会引起 p-n 结上势垒高度降低，等效于在 p-n 结上加上正向偏压。在这个正向偏压的作用下，n 区电子和 p

区空穴向对方注入形成对方的非平衡载流子。所以，可把太阳能电池中的非平衡载流子分为光生载流子( $\Delta p_L$ 、 $\Delta n_L$ )和正向偏压(端电压)引起的电注入非平衡载流子( $\Delta p_V$ 、 $\Delta n_V$ )，即

$$\begin{aligned}\Delta p &= \Delta p_L + \Delta p_V \\ \Delta n &= \Delta n_L + \Delta n_V\end{aligned}\quad (2.4)$$

将(2.4)式代入(2.3)式，可以得到光电流密度  $J$  由两部分构成，即  $J = J_{sc} - J_D(V)$ 。

式中的  $J_{sc}$  和  $J_D(V)$  分别为短路电流和正向偏压注入电流，其表达式为：

$$J_{sc} = q \int_{\text{耗尽区}} G_L dx - q \int_p \frac{\Delta n_L}{\tau_n} dx - q \int_n \frac{\Delta p_L}{\tau_p} dx - q \int_{\text{耗尽区}} R_L dx - q \Delta p_{LS} S_p - q \Delta n_{LS} S_n \quad (2.5)$$

$$J_D(V) = q \int_p \frac{\Delta n_V}{\tau_n} dx + q \int_n \frac{\Delta p_V}{\tau_p} dx + q \int_{\text{耗尽区}} R_L dx - q \Delta p_{VS} S_p - q \Delta n_{VS} S_n \quad (2.6)$$

光照太阳能电池时，在 p-n 结上产生的势垒降低的数值即是太阳能电池的电压  $V$ ，当忽略表面复合和耗尽区复合时，正向偏压  $V$  注入载流子电流密度(2.6)又可以表示为：

$$J_D(V) = J_0 (e^{qV/kT} - 1) \quad (2.7)$$

这个电流从 p-n 结内部看是从 p 区流向 n 区的，上式即为通常无光照的 p-n 结方程。这个正向注入电流是设想在 p-n 结上加一个相当于光生电压数值的正向电压引起的，称为暗电流密度或漏电流密度。 $J_0$  是 p-n 结的反向饱和电流密度，如(2.2)式所示，还可以表示为(同质结理论外推至异质结)：

$$J_0 = q \left( \frac{n_p D_n}{L_n} + \frac{p_n D_p}{L_p} \right) \quad (2.8-1)$$

$$\text{或} \quad J_0 = q \left( \frac{n_p L_n}{\tau_n} + \frac{p_n L_p}{\tau_p} \right) \quad (2.8-2)$$

$$\text{或} \quad J_0 = q N_c N_v \left( \frac{1}{N_A} \sqrt{\frac{D_n}{\tau_n}} + \frac{1}{N_D} \sqrt{\frac{D_p}{\tau_p}} \right) \cdot \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right) \quad (2.8-3)$$

其中  $N_c$ 、 $N_v$  为导带和价带的态密度， $N_A$ 、 $N_D$  是少子空穴和电子的浓度， $D_n$ 、 $D_p$  是电子和空穴的扩散系数， $\tau_n$ 、 $\tau_p$  是 p 和 n 型半导体材料中的少子寿命。

在不考虑太阳能电池的串联电阻、并联电阻、表面复合及势垒复合的情况下，理想太阳能电池的电流密度与电压关系可以表示为：

$$J(V) = J_{sc} - J_0 (e^{qV/kT} - 1) \quad (2.9)$$

上式可以认为是(2.1)式的近似, 当  $R_s \approx 0$ ;  $R_{sh} \rightarrow \infty$  时, 即得到上式。仔细看, 会发现(2.1)式和(2.9)式的符号相反, 但绝对值是相同的。这是因为人们习惯在直角坐标系的第一象限分析曲线, 所以将电流密度取为正值。

由(2.5)式可以看出, 为了提高太阳电池的短路电流密度, 就必须设法减少各种类型的复合电流, 即 n 区、p 区体内的复合, 耗尽区的复合, p 型界面和 n 型界面的复合; 同时设法提高光注入电流。

### 2.2.3 开路电压

对于理想太阳电池, 开路时(2.9)式的电流密度  $J(V)=0$ ,  $V$  即为开路电压  $V_{oc}$ , 可以得到:

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln \left( \frac{J_{sc}}{J_0} + 1 \right) \quad (2.10)$$

上式表示不考虑表面复合、势垒区复合, 也不考虑串联电阻时得到的太阳电池开路电压与短路电流密度的关系式。

对于实际的太阳电池, 串联电阻和并联电阻不可忽略, 但一般的并联电阻都比较大, 开路时  $V_{oc}/R_{sh}$  近似为零可忽略不计, 且反向饱和电流密度  $J_0$  比  $J_{sc}$  小得多, 可将(2.10)式中的 1 忽略。这样, 根据(2.1)式和(2.2)式, 可得到:

$$\begin{aligned} V_{oc} &= \frac{AkT}{q} \ln \left( \frac{J_{sc}}{J_0} \right) \\ &= \frac{A \cdot E_g}{2} + \frac{AkT}{q} \ln \left( \frac{J_{sc}}{J_{00}} \right) \end{aligned} \quad (2.11)$$

从(2.11)式可以看出, 要提高太阳电池的开路电压, 除增加短路电流密度外, 就是降低反向饱和电流密度  $J_0$ , 由(2.2)式(2.8)式可以看出,  $J_0$  取决于 p 区和 n 区材料的电阻率、载流子浓度及禁带宽度、少数载流子寿命和迁移率, 也就是这些因素决定太阳电池的开路电压。

### 2.2.4 光电转换效率

太阳电池的光电转换效率是代表电池性能好坏的综合指标, 由电池的结构、各组成部分的质量等各种因素决定, 定义为电池的最大输出功率  $P_{max}$  和输入光功率之比。即:

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} \quad (2.12)$$

对于一个实用的太阳电池，总是希望它有较高的光电转换效率。当前太阳电池的大量研究工作是围绕提高转换效率和降低成本来进行的。

对于理想的 p-n 结，从 (2.9) 式可以得到输出功率为：

$$P = J \cdot V = [J_{sc} - J_0(e^{qV/kT} - 1)] \cdot V \quad (2.13)$$

由此可求出最大输出功率条件为：

$$\left(1 + \frac{qV_m}{kT}\right) \cdot \exp\left(\frac{qV_m}{kT}\right) = 1 + \frac{J_{sc}}{J_0} \quad (2.14)$$

式中  $V_m$  表示输出功率最大时对应的电压。解出上式中的  $J_{sc}$  代入(2.9)式，可求出对应的电流密度为：

$$J_m = \frac{qV_m}{kT} \cdot J_0 \cdot \exp\left(\frac{qV_m}{kT}\right) \quad (2.15)$$

于是 p-n 结光电转换效率为：

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_m} = \frac{qJ_0V_m^2}{kT\left(1 + \frac{qV_m}{kT}\right) \cdot P_m} \cdot \left(1 + \frac{J_{sc}}{J_0}\right) \quad (2.16)$$

从图 2.3 中可见， $J_m V_m$  就是图中的矩形的面积。

### 2.2.5 填充因子

在图 2.3 中，如果 p-n 结的 J-V 曲线是理想的矩形，那么  $J_m V_m$  就等于  $J_{sc} V_{oc}$ 。两者的比值就定义为填充因子，即：

$$FF = \frac{J_m \cdot V_m}{J_{sc} \cdot V_{oc}} \quad (2.17)$$

从物理意义上说，填充因子就是太阳电池输出的最大功率与电池短路电流和开路电压的乘积之比。因此，电池效率又可以用填充因子表示为：

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_m} = \frac{J_{sc} V_{oc} \cdot FF}{P_m} \quad (2.18)$$

## 第三节 CIGS 太阳电池 J-V 曲线的分析方法

### 2.3.1 J-V 曲线的数据处理方法

通过实验测得光照下的 J-V 曲线，可以直接得到电池的短路电流、开路电压、填充因子以及电池效率，再测得暗态下的 J-V 曲线，利用(2.1)式进行计算还可以得到电池的串联比电阻  $R_s$ 、并联比电阻  $R_{sh}$ 、反向饱和电流密度  $J_0$  以及二极管因子  $A$ <sup>[4]</sup>。下面举例说明求解的步骤：

(1)测试得到光照下以及暗态时的标准的 J-V 曲线，曲线的电压 V 要从负到正有足够宽的变化范围，也就是说不仅仅局限于图 2.4 中  $J_{sc}$  和  $V_{oc}$  包含的部分，还应该测试曲线两边延伸的部分，即包括反向电压部分和电压大于  $V_{oc}$  的部分，图 2.4(a)所示。

(2)根据实验测得电池在亮态和暗态下的 J-V 曲线数据，求出电流密度对电压的微分  $dJ/dV$ ，以  $dJ/dV$  为纵坐标，电压 V 为横坐标作图，如图 2.4(b)所示。由(2.1)式求导数可得到：

$$\frac{dJ}{dV} = J_0 \cdot \frac{q - R_s \cdot dJ/dV}{AkT} \cdot \exp\left[\frac{q(V - JR_s)}{AkT}\right] + \frac{1}{R_{sh}} \quad (2.19)$$

当  $V=0$  时， $J=J_{sc}$ ，(2.19)式中的指数  $\exp\left[\frac{q(V - JR_s)}{AkT}\right] \leq 1$ ， $J_0$  很小，在 CIGS 薄膜太阳能电池中一般为  $10^{-4} \sim 10^{-8} \text{mA/cm}^2$ ，而  $1/R_{sh}$  一般在  $10^{-1} \sim 10^{-3} \text{mS/cm}^2$  之间。所以，(2.19)式右边第一项可忽略不计，得到：

$$\frac{dJ}{dV} \approx \frac{1}{R_{sh}} = G \quad (2.20)$$

G 也叫做电池的并联比导纳，是并联比电阻的倒数。从图 2.4(b)中可以看出，暗态下的  $dJ/dV$  在  $V \leq 0$  的区域基本为常数，这个值就是电池的并联比电阻的倒数。在光照的情况下， $dJ/dV$  在  $V \leq 0$  的区域不完全是常数，主要是受光源噪音的影响，可对曲线作拟合曲线得到电池的并联比电阻。一般情况，光照下电池的并联比电阻比暗态下的小。

(3)由(2.1)可得：

$$\frac{dV}{dJ} = R_s + \frac{AkT}{q} \left( J + J_{sc} - \frac{V}{R_{sh}} \right)^{-1} \quad (2.21)$$

这表明当光照强度一定， $J_{sc}$  为常数时， $dV/dJ$  与  $(J+J_{sc}-V/R_{sh})^{-1}$  作图是一条直线，截距就是串联比电阻  $R_s$ ，斜率为  $AkT/q$ 。由此可得到串联比电阻和二极管因子 A 二个参数。在暗态下， $J_{sc}=0$ ；而当并联比电阻较大时， $V/R_{sh} \ll 1$ ，忽略不计，(2.21)式可相应简化。根据实验数据作出  $dV/dJ$  与  $(J+J_{sc}-V/R_{sh})^{-1}$  的曲线，如图 2.4(c)所示。

(4)由(2.1)式可得：

$$\lg \left( J + J_{sc} - \frac{V}{R_{sh}} \right) = \lg J_0 + \frac{q(V - JR_s)}{AkT} \quad (2.22)$$

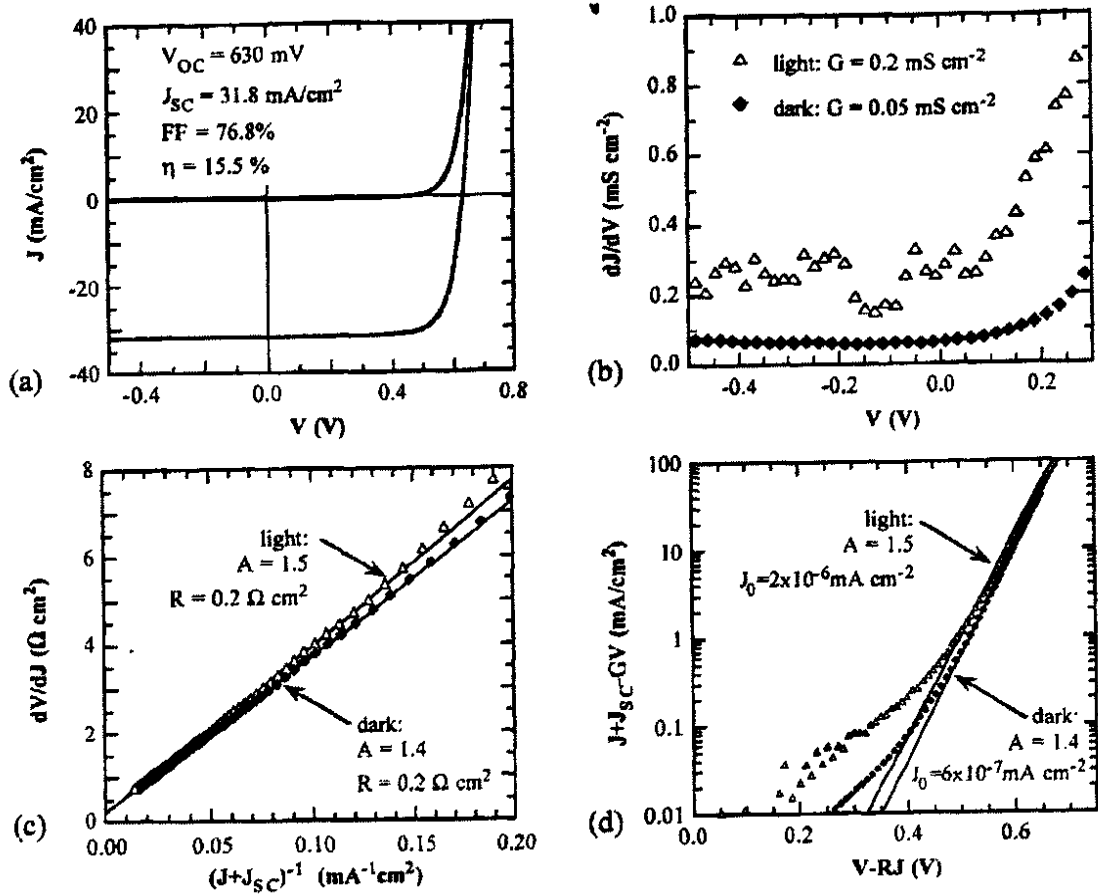


图 2.4 CIGS 薄膜太阳能电池的亮态和暗态 J-V 特性

(a)标准 J-V 曲线; (b)并联电阻特性; (c) $R_s$  和 A 的决定; (d) $J_0$  和 A 的决定

因此，利用上述方法求得  $R_s$  和  $R_{sh}$  后，作  $\lg(J+J_{sc}-V/R_{sh})$  与  $V-JR_s$  的半对数曲线，如图 2.4(d)所示。该曲线至少在电流密度坐标上的 1~2 个数量级的范围内是线性的，与二极管方程吻合很好。直线部分外延得到的截距即为反向饱和电流密度  $J_0$ ，斜率即为  $q/kT$ ，也可计算出 A 值。同样，当  $V/R_{sh}$  忽略不计时，可计算  $(J+J_{sc})$  的对数。

### 2.3.2 计算参数对太阳能电池性能影响的分析

在  $C(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$  太阳能电池中，吸收层的  $E_g$  随着 Ga 含量的增加而增加，可表示为<sup>[7,8]</sup>：

$$E_g = 1.02 + 0.56x + 0.11x^2 \quad (2.23)$$

式中  $x = \text{Ga}/(\text{In} + \text{Ga})$ 。

按照太阳电池的理论, 当  $E_g=1.4\text{eV}$  时, 电池与太阳光谱的响应最合适, 吸收太阳光的效果最好, 电池效率最高。但是, 在 CIGS 太阳电池中, 电池效率最高的  $E_g$  约为  $1.2\text{eV}$ , 即  $x=0.3$ ; 当  $E_g$  再增加时,  $V_{oc}$  增加, 但电池的效率急剧下降<sup>[9]</sup>, 出现这种现象的原因是什么?

从(2.11)式可以看出, 除了  $J_{sc}$  之外, 决定电池  $V_{oc}$  的主要因素是反向饱和电流  $J_0$  和二极管因子  $A$ 。

假设(2.8-3)式中的  $N_A$ 、 $N_D$ 、 $D_n$ 、 $D_p$  和  $\tau_n$ 、 $\tau_p$  不随材料的  $E_g$  变化, 则电池的  $J_0$  应该随着  $E_g$  的增加呈指数数量级下降, 而开路电压提高。但是研究表明, 只有当  $x<0.3$  时, 这种关系才成立。大于  $x>0.3$  后, 则随着 Ga 含的增加,  $J_0$  急剧增加, 电池性能开始恶化, 表明上述假设已经不成立,  $J_0$  已不再满足(2.8-3)式的关系。也就是说要么是  $N_A$ 、 $N_D$ 、 $D_n$ 、 $D_p$  和  $\tau_n$ 、 $\tau_p$  这些参数随 Ga 的增加而改变, 要么是高 Ga 电池中存在其它的复合机制(包括高的缺陷密度)。Hanna 等人对  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$  的研究表明<sup>[10]</sup>, 当  $x=0.25$  时, 薄膜中的缺陷浓度最小, 约为  $10^{15}/\text{cm}^3$ , 比  $x=0$  时小 1 个数量级, 比  $x=1$  时小 2 个数量级, 表明缺陷可能是影响效率的主要原因之一。在 p 型 CIGS 材料中, Cu 含量不变时, Ga 含量的变化( $x=0\sim 1$ )几乎不改变其电导率<sup>[11]</sup>。因此, 可以近似认为 p-CIGS 材料体内,  $N_D$  是不变的, 也就是尽管 Ga 含量增加, 使缺陷增加, 却不影响其载流子浓度。

CIGS 薄膜表面存在很薄的贫 Cu 层, 电阻率较高, 载流子浓度较低, 呈 n 型。因此, 可以推测 Ga 含量的增加主要改变 CIGS 薄膜表面 n-型的导电性能, 引起  $J_0$  变化。所以, 降低 CIGS 表面层中 Ga 的含量可以提高电池的性能。

电池的二极管因子  $A$  与  $E_g$  也有关系, 当  $E_g<1.3\text{eV}$  时,  $A<1.6$ , 而  $E_g>1.5\text{eV}$  时,  $A>2$ 。根据同质结理论分析, 二极管因子  $A$  接近 1 时, p-n 结特性受体内复合的限制;  $A$  值接近 2 时, 则受空间电荷区(SCR)复合控制; 而当  $A>2$  时, 则表明存在很强的 SCR 复合和隧道增强复合。目前效率为 17.7% 的电池  $A=1.6$ , 18.8% 的电池,  $A=1.5$ ; 19.2% 的电池  $A=1.32$ ; 19.5% 的电池  $A=1.30$ 。

总的来说, 随着 Ga 含量的增加, CIGS 电池  $J_0$  增加, 可能是由四种原因引起的: (1)材料内的缺陷密度增加; (2)空间电荷区的复合太大; (3)隧道增强复合作用大; (4)p-n 结中 CIGS 表面的 n 型层物理性质发生了变化。

#### 第四节 量子效率曲线分析

量子效率测试是测定太阳能电池短路电流密度  $J_{sc}$  的有效方法，常用于分析影响  $J_{sc}$  的原因。如果入射光全部转变为电流，则电池的  $J_{sc}$  达到最大值。但是，由于电池的反射、吸收以及复合等造成的损失， $J_{sc}$  往往要小得多。这些损失可以分为两类，一类是电池反射、吸收等造成光的损失；另一类是吸收层内光生载流子复合造成的电损失。

量子效率是指某一波长的入射光照射下收集到的光生电子空穴对与照射到薄膜表面的该波长的光子数之比。它与光子的波长有关，可以由实验直接测得，也叫外量子效率，记作 QE 或 EQE。太阳能电池的  $J_{sc}$  就等于量子效率与光子流密度乘积在整个波长范围内的积分<sup>[12]</sup>：

$$J_{sc} = \int F_{1.5}(\lambda) \cdot EQE(\lambda) \cdot d\lambda \quad (2.24)$$

其中  $F_{1.5}(\lambda)$  为 AM1.5 光照下，波长为  $\lambda$  的光子流密度。

CIGS 太阳能电池是由多层薄膜组成的，入射光照射在电池上，须通过窗口层和缓冲层，才能进入到吸收层。由于窗口层和缓冲层的反射、吸收，到达 CIGS 层的光已经减小了。如果定义内量子效率  $IQE(\lambda)$  为每一个波长收集的电子-空穴对数与这一波长进入到材料中的光子数量之比。则 EQE 与 IQE 之间存在以下关系<sup>[4]</sup>：

$$EQE(\lambda) = T_G(\lambda) \cdot [1 - R_F(\lambda)] \cdot [1 - A_{wm}(\lambda)] \cdot [1 - A_{CdS}(\lambda)] \cdot IQE(\lambda) \quad (2.25)$$

其中  $T_G(\lambda)$  中电池受光照的有效面积比， $R_F(\lambda)$  为入射光到达吸收层之前各层薄膜对光的总反射率， $A_{wm}(\lambda)$  和  $A_{CdS}(\lambda)$  为窗口层和 CdS 层的光吸收率。所以，内量子效率又可以定义为：太阳能电池在单位波长上收集的电子-空穴对与照射在吸收层光子数之比。

$IQE(\lambda)$  取决于吸收层的吸收系数  $\alpha$ 、厚度  $d$ 、空间电荷区的宽度  $W$  和少子的有效扩散长度  $L$ ，还与偏置电压  $V$  和偏置光强  $I$  等外部变量有关。一般可将  $IQE$  分为两部分<sup>[13]</sup>，一部分是空间电荷区吸收光子的量子效率：

$$IQE(\lambda)_{SCR} = 1 - \exp(-\alpha W) \quad (2.26)$$

另一部分是一定厚度吸收层体内吸收光子的量子效率：

$$IQE(\lambda)_{bulk} \approx \frac{\alpha L_{eff} \exp(-\alpha W)}{\alpha L_{eff} + 1} \quad (2.27)$$

其中  $a$  为吸收层对  $\lambda$  波长光子的吸收系数,  $W$  是空间电荷区的宽度 (耗尽层的宽度),  $L_{\text{eff}}$  是电子在吸收层中的有效扩散长度。上两式相加则得到总的内量子效率为:

$$IQE(\lambda) \approx 1 - \frac{\exp(-\alpha W)}{\alpha L_{\text{eff}} + 1} \quad (2.28)$$

从上式可以看出, 增加耗尽区的宽度和电子的有效扩散长度, 可以提高  $IQE(\lambda)$ 。但是耗尽区宽度大, 表明吸收层的掺杂密度低, 结的势垒小, 输出电压也低。此外, 由于耗尽区的宽度随偏置电压变化, 所以  $IQE(\lambda)$  的值也随偏置电压变化。由于反向偏压使耗尽区的宽度增加,  $IQE(\lambda)$  会增加, 当反向偏置电压足够大时,  $IQE(\lambda)$  达到极大值, 不再变化, 因为空间电荷区  $W$  很宽, 所有的光生载流子都被收集, 这时不存在电损失。 $IQE(\lambda)$  随正向偏压及偏置光强的增加而下降, 因为空间电荷区的宽度减小, 电场强度下降, 光生载流子的收集率下降。

图 2.5 中的实线是 CIGS 太阳电池典型的 QE 曲线<sup>[4]</sup>, 下实线电池偏压为 0V, 上实线偏压为 -1V (反向偏压), 另有几条虚线将整个图分为几个区, 由图中的数字标出。分析认为: (1)区: 电流收集栅极遮挡电池表面, 减少了光照面积引起的光损失; (2)区: ZnO/CdS/CIGS 各层反射造成的光损失, 这种损失通过增加减反射层可以降低; (3)区: ZnO 窗口层吸收光造成的光损失, 它的吸收分为两部分, 一部分是能量大于其禁带宽度的光子被吸收形成电子空穴对, 但是不能收集形成电流, 另一部分是能量小的红外光被自由电子吸收, 产生热能; (4)区: CdS 吸收  $\lambda < 520\text{nm}$  的光子造成的光损失, 这部分的光损失随 CdS

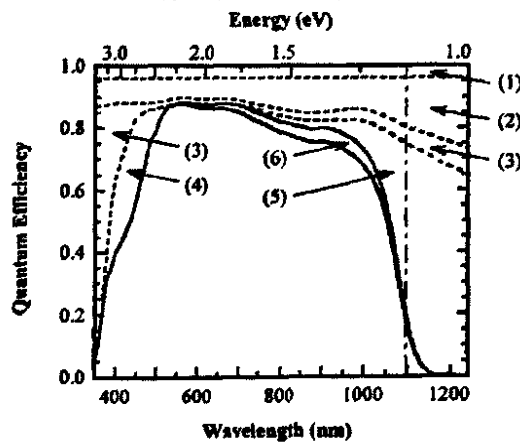


图 2.5 CIGS 太阳电池在偏压为 0V (下面实线) 和 -1V (上面的实线) 时的量子效率曲线<sup>[4]</sup>

的厚度增加而增加，一般认为在 CdS 中的光生电子-空穴对是不能被收集的；(5) 区：光子能量在 CIGS 的  $E_g$  附近，不能完全被吸收，由于 Ga 浓度梯度变化，使长波区的吸收边界不是很陡峭，而是以一定的坡度变化。如果吸收层的厚度小于  $1/a$ (吸收系数)，则不完全吸收的损失就很明显；(6) 区：吸收层中的光生载流子不完全收集造成的损失，这是电损失，与其它的光损失不一样。

将上述各种损失换算成对  $J_{sc}$  的损失如表 2.1 所示。实验室测试条件：在室温、标准光谱为 AM1.5、辐照强度为  $1000\text{W/m}^2$  的条件下进行测试。

表 2.1 CIGS 太阳电池的光电流损失

图 2.5 中的区域	光损失机制	$\Delta J(\text{mA/cm}^2)$	$\Delta J/J_{\text{tot}}(\%)$
1	栅电极覆盖 4%	1.7	4.0
2	CIGS/CdS/ZnO 的反射	3.8	8.9
3	ZnO 吸收	1.9	4.5
4	CdS 吸收	1.1	2.5
5	CIGS 中不完全吸收	1.9	4.4
6	CIGS 中不完全收集	1.0	2.3

表注：表中数据是由图 2.5 中的电池得到的， $J_{\text{tot}}=42.8\text{mA/cm}^2$  是 AM1.5 光照下  $E_g>1.12\text{eV}$  最大光电流。

## 第五节 CIGS/CdS/ZnO 能带结构

CIGS 薄膜太阳能电池中各层薄膜间的能带结构是决定电池性能的关键因素，其中最重要的 CIGS/CdS 之间的能带结构随薄膜的成份等性质变化。因此，必须考虑工艺对能带结构的影响。CIGS/Mo 间是欧姆接触，形成约  $0.3\text{eV}$  的低势垒，其能带关系如图 2.6(a)所示<sup>[14]</sup>。ZnO:Al/Al 之间也是欧姆接触，如图 2.6(b)所示<sup>[15]</sup>。

平衡条件下，典型的 CIGS/CdS/ZnO 太阳电池的能带结构图如图 2.7 所示<sup>[16]</sup>。这方面的报道很多<sup>[17,18]</sup>，除了一些细节上有所不同，基本是一致的。在 ZnO/CdS 之间，高阻本征氧化锌(i-ZnO)对能带图有影响，它增加了费米能级和吸收层导带底之间的能量差值  $\Delta E_F$ <sup>[19]</sup>，仔细看可以发现图 2.7(a)和(b)中的 ZnO/CdS 之间的区别，这就是 i-ZnO 起作用的关键。

在 CIGS 和 CdS 界面间存在一个贫 Cu 层，是由于 CIGS 薄膜表面缺 Cu 形成的，这已成为人们的共识，但是，对于表面贫 Cu 层的结构争议很大。这种贫 Cu 层的禁带宽度大于 CIGS 薄膜，导带底与 CIGS 相当，主要是价带顶下降，形成图 2.7(a)中所示的贫 Cu 缺陷层价带梯度。在 CIGS 薄膜中，Ga 含量的增加使  $E_g$  按

(2.23)式增加,但是价带顶位置基本不变,而是使导带底上移,即在 $x=0\sim 1$ 的范围内,CIGS薄膜只改变导带的位置<sup>[20]</sup>。因此,在CdS/CIGS界面的导带偏移量随Ga含量变化。Ga含量低时,CIGS/CdS界面导带差形成“凹口”,随着Ga含量的增加,CdS与CIGS界面的导带差形成“悬崖”<sup>[21]</sup>,如图2.7(b)所示。

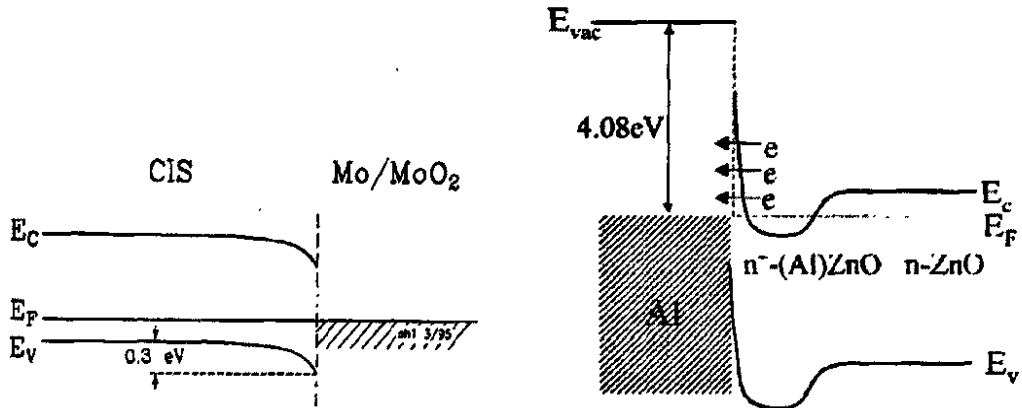


图 2.6 CIGS 电池中欧姆接触的能带图(a)Mo/CIS 接触; (b) ZnO:Al/Al 接触

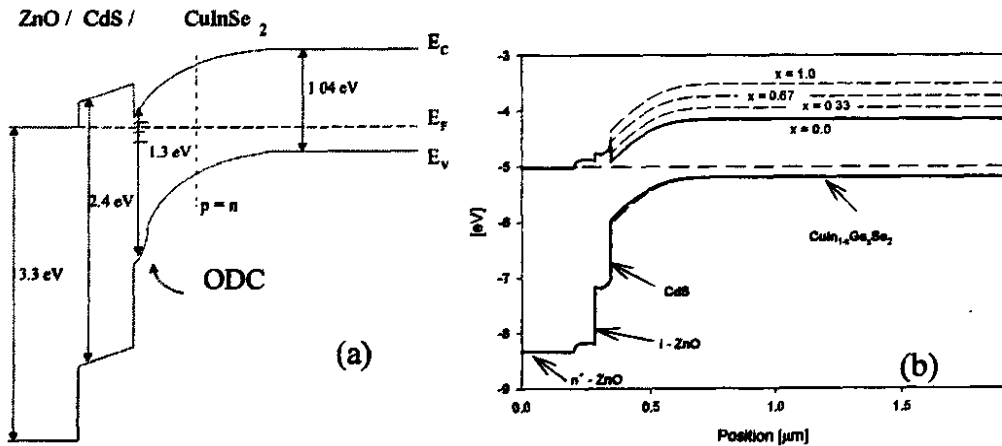


图 2.7 平衡条件下 CIGS/CdS/ZnO 太阳电池的典型能带结构图

在 CIGS 薄膜太阳能电池中,CIGS/CdS 界面的能带变化最大,对电池性能的影响也最大。一般认为 CdS 提高 CIGS 太阳能电池性能的最重要因素之一是 CdS/CIGS 界面上具有合适导带底能带偏差,CdS 的导带底比 CIGS 的高  $0.2\sim 0.3\text{eV}$ <sup>[14,22]</sup>。

## 第六节 CIGS 薄膜材料

## 2.6.1 CIGS 的晶体结构及薄膜的择优取向

$\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$  在低温下是  $\alpha$ -黄铜矿结构, 属于 I-42d 空间群, 空间群数为 122。它可以看作是黄铜矿结构三元化合物 CIS 和 CGS 的固溶体, 由于结构完全相同, Ga 与 In 同属于元素周期表中的第三主族, 性质相近, 原子半径相差不大, 所以可以无限互溶, 也就是说在  $x=0\sim 1$  的范围内, CIGS 均为黄铜矿结构。所谓黄铜矿结晶结构是指三元化合物  $\text{CuFeS}_2$  所具有的结晶结构。它可以这样描述: 由面心立方晶胞单元的顶角引 8 条对角线, 在其中互不相邻的 4 条对角线中心, 各加一个原子。如果面心立方上的原子和对角线上的原子相同, 就得到了金刚石晶格结构。如果面心立方上是一种原子, 而对角线上是另一种原子, 则得到闪锌矿结晶结构。如果在闪锌矿单元中面心立方的位置(阳离子的位置)一半放 Cu, 另一半放 Fe 原子, 在对角线的位置就放 S 原子, 那么就得到黄铜矿的结晶结构。 $\text{CuInSe}_2$  就具有这种结构, 其中 Se 替代 S、In 替代 Fe, 如图 2.8(a)所示。在  $\text{CuInSe}_2$  中每个阳离子 (Cu、In) 有四个最近邻的阴离子 (Se), 以阳离子为中心, 阴离子位于体心立方的四个不相邻的角上, 如图 2.8(b)所示; 同样, 每个阴离子 (Se) 的最近邻有两种阳离子, 两个 Cu 和两个 In 共四个, 以阴离子为中心, 2 个 Cu 离子和 2 个 In 离子位于四个角上, 如图 2.8(c)所示。由于 Cu 和 In 原子的化学性质完全不同, 导致 Cu-Se 键和 In-Se 键的长度和离子性质不同, 以 Se 原子为中心构成的四面体也不是完全对称的。为了完整地显示结构特点, 黄铜矿的晶胞由四个分子构成, 即包含四个 Cu、四个 In 和八个 Se 原子, 相当于两个金刚石单元。在室温下,  $\text{CuInSe}_2$  黄铜矿结晶的晶格常数为  $a=5.789\text{\AA}$ ,  $c=11.612\text{\AA}$ ,  $c/a=2.006$ 。 $c/a$  比值偏离理想的闪锌矿晶格值, 就是由于这种键长不相等造成的。CIS 的晶格常数由不同的研究者得到的结果略有不同, 使用较多的数值为:  $a=5.784\text{\AA}$ ,  $c=11.616\text{\AA}$ ,  $c/a=2.008$ ,  $d_{\text{Cu-Se}}=2.484\text{\AA}$ ,  $d_{\text{In-Se}}=2.586\text{\AA}$ <sup>[23]</sup>。对于  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$  来说, Ga 替代了黄铜矿  $\text{CuInSe}_2$  中部分的 In, 由于 Ga 的原子半径小于 In, 随着 Ga 含量的增加, 黄铜矿的晶格常数会减小, 它们之间的关系为<sup>[24]</sup>:

$$\begin{aligned} a &= 5.609 + 0.175(1-x) \\ c &= 11.036 + 0.572(1-x) \end{aligned} \quad (2.29)$$

上式适用的成份范围是  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  中  $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})=0.95\sim 1.05$ ;  $\text{Se}/\text{M}=1.02\sim 1.07$ 。在  $x=0\sim 1$  的内范围内,  $a=5.609\sim 5.782\text{\AA}$ ,  $c=11.036\sim 11.619\text{\AA}$ 。当  $x=1$  时, 也有人测得晶格常数为  $a=5.612\text{\AA}$ ,  $c=11.032\text{\AA}$ <sup>[25]</sup>。

在  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$  中, 离子键长度的交替变化以及 Ga 含量的不同使黄铜矿结构具有各向异性<sup>[26]</sup>。

CIGS 材料在高温下是  $\delta$ -闪锌矿结构,  $\delta$ -闪锌矿 CIGS 在室温下不稳定, 它的成份范围很宽, 可由三元液相凝固而成, 也可由  $\alpha$  相在高温下转变而成。

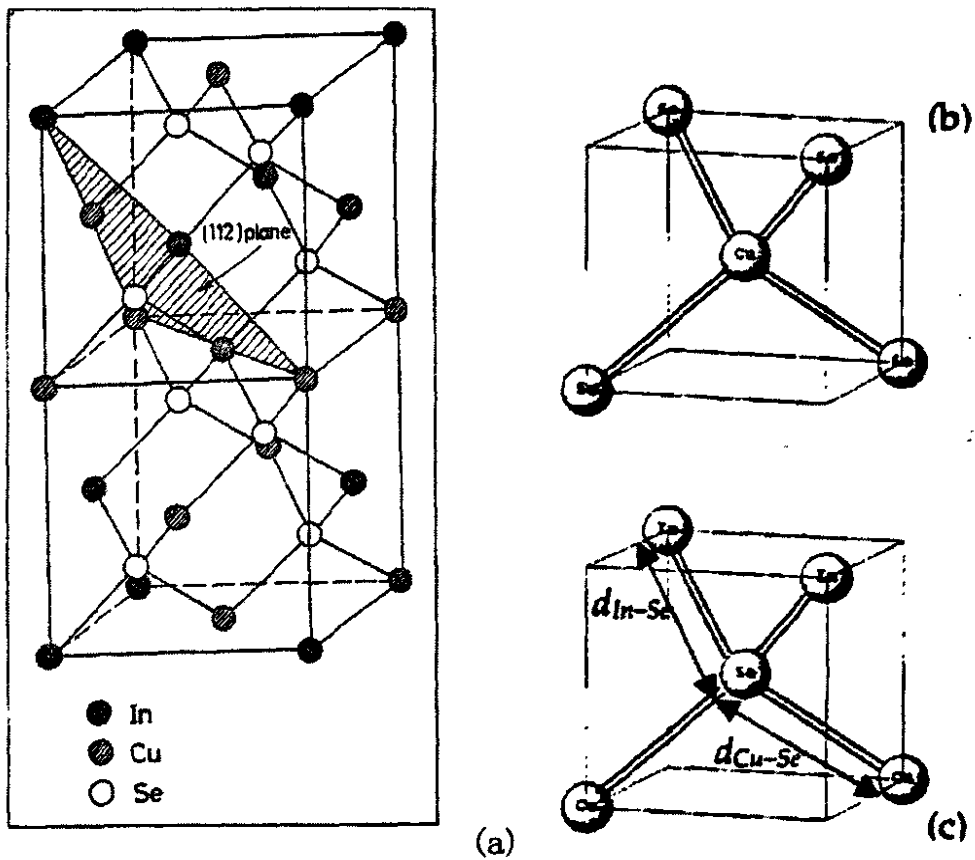


图 2.8 黄铜矿结构的  $\text{CuInSe}_2$  结晶晶胞

制备成太阳能电池的CIGS薄膜通常有(112)择优取向和(220)/(204)择优取向两种情况。关于这两种择优, 究竟哪种对电池性能有利, 也存在着争议。有人认为CIGS薄膜的晶格按(112)晶向择优生长时, 与CdS具有较好的匹配性,  $\text{CdS}\{111\}$ 与CIGS的 $\{112\}$ 平面匹配, 具有较小的失配率<sup>[27]</sup>。也有人认CIGS薄膜按(220)择优生长更好, 创世界纪录19.5%电池的CIGS薄膜就是 $\{220/204\}$ 择优, CIGS薄膜的 $I\{220/204\}/I\{112\}$ 达到15.4<sup>[9]</sup>。这时CIGS薄膜表面为 $\{220\}$ 或 $\{204\}$ 晶面, 这种晶面有最大的二维空间(单位晶胞), 而且, 晶面上的正、负离子

数相等，是所有的晶面中极性最小的<sup>[28]</sup>。而且{220/204}择优薄膜的晶界比{112}择优薄膜的非辐射复合中心少得多<sup>[29]</sup>。另外，还有研究表明，无论是哪种择优取向的CIGS薄膜，其表面均为(112)择优。这是因为(112)择优取向可以降低体系的能量，比(220)择优更为稳定，(220)择优的CIGS薄膜表面会自然分解为(112)平面<sup>[30]</sup>。

对于 CIGS 材料，粉末标准卡中(204)和(220)衍射峰的峰位及峰强与 Ga 的含量有关，如表 2.2 所示。从表中可以看出，Cu(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub> 化合物粉末材料的 XRD 衍射峰中，(204)和(220)衍射峰不仅峰位随 Ga 的含量变化，而且相对峰强也会变化，由 x=0 时，(204)峰位角及峰强都小于(220)到 x=1 时的(204)峰位角及峰强都大于(220)；而在 x=0.3~0.5 之间则(204)峰消失。对于(220)/(204)择优的 CIS 薄膜，由于{220}晶面和{204}晶面的衍射峰位置及强度十分接近，难以分开。为了确定这两个究竟是哪个为主，可以对 CIGS 薄膜的有关衍射峰强度进行比较来判断<sup>[31]</sup>。而对于 CIGS 薄膜，在 x=0.3~0.5 的范围内则只有(220)峰。

表 2.2 Cu(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub>(x=0~1)材料 XRD 衍射峰(204)和(220)的峰位及相对峰强

晶面	CuInSe <sub>2</sub> JCPDS40-1487	Cu(In <sub>0.7</sub> Ga <sub>0.3</sub> )Se <sub>2</sub> JCPDS 35-1102	Cu(In <sub>0.5</sub> Ga <sub>0.5</sub> )Se <sub>2</sub> JCPDS 35-1102	Cu(In <sub>0.4</sub> Ga <sub>0.6</sub> )Se <sub>2</sub> JCPDS 35-1102	CuGaSe <sub>2</sub> JCPDS40-1487
204	44.12°/41.0%	无	无	45.28°/35.0%	46.11°/40.0%
220	44.23°/51.0%	44.65°/40.0%	45.07°/63.0%	45.12°/25.0%	45.62°/25.0%

## 2.6.2 CIGS 半导体的键合类型

根据单质硅和化合物 GaAs 半导体键合原理<sup>[32]</sup>，我们知道，硅是以 Si 原子最外层的四个电子与相邻的四个硅原子形成共价键形成晶体，如图 2.9 所示。III-V 族化合物半导体，如 GaAs 则不同，首先，V 族原子转移一个电子给 III 族原子，形成正、负离子，然后象 Si 原子一样再以共价键结合成晶体，如图 2.10 所示。

CIS 三元化合物也是由离子键和共价键共同作用而形成的半导体。化合物的共价键模型与离子键模型不同，对于离子键模型来说，Cu 原子为+1 价、In 原子为+3 价、Se 原子为-2 价。在共价键模型中，可以认为两个 Se 原子先将 4 个最外层电子转移到 Cu 和 In 原子的最外层电子轨道上，其中 Cu 得到 3 个电子，成为-3 价，In 原子得到 1 个电子成为-1 价，使四个原子的最外层电子均为

4 个，如图 2.11(a)所示。然后这 4 个原子再以共价键结合，形成与 Si 相似的晶格结构-黄铜矿结构，如图 2.11(b)所示。

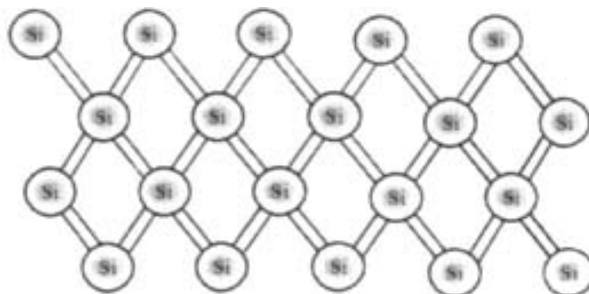


图 2.9 硅原子共价键结合晶体示意图

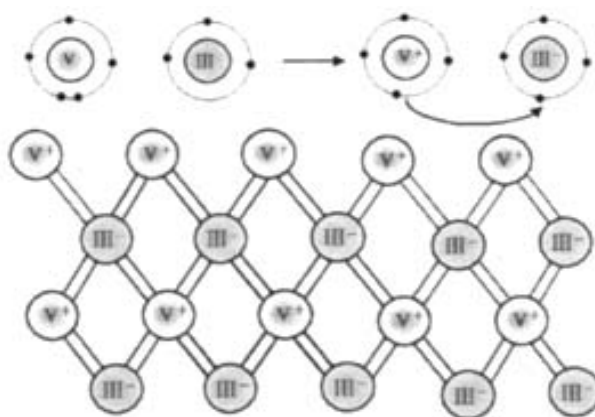


图 2.10 III-V 族半导体化合物的键合示意图：对于 GaAs，III=Ga<sup>3+</sup>；V=As<sup>5+</sup>

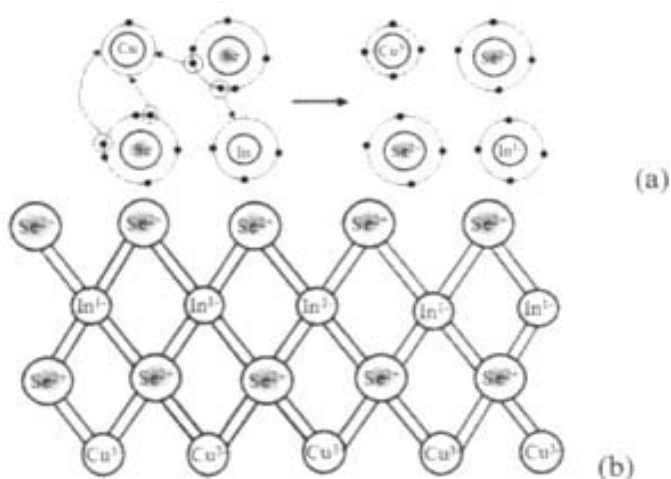


图 2.11 CuInSe<sub>2</sub> 半导体化合物的共价键结合示意图

对于 CIGS 四元合金来说, 其键合形式与 CIS 相同, 只是 Ga 原子替代了部分 In 原子, 结构特点基本相同。Ga 替代 In 原子后, 由于 Ga 原子半径较小, 电子亲和性较大, CIGS 材料的晶格常数会减小, 半导体特性也会有所改变。

### 2.6.3 CIGS 材料的缺陷及导电类型

CIGS 化合物中的缺陷研究还不是很深入, 不同的研究小组以不同方法得到的结果有时还相互矛盾。如果 CIGS 化合物完全满足化学计量比, 则形成本征半导体, 其中电子浓度等于空穴浓度。在单晶硅和 GaAs 半导体中, 掺入杂质可形成 n 型或 p 型半导体。在 CIGS 中则不同, 它不需要掺入杂质, 而是形成不同类型的缺陷就可以形成 n 型或 p 型半导体, 对成份的偏差有很大的容忍度。

研究表明, CIGS 晶体中, 缺陷的种类很多, 生成能很低, 因此, 很容易形成偏离化学计量比的成份。CIGS 偏离化学计量比的程度可以表示如下<sup>[33]</sup>:

$$\Delta x = \frac{[Cu]}{[In + Ga]} - 1 \quad (2.30)$$

$$\Delta y = \frac{2[Se]}{[Cu] + 3[In + Ga]} - 1 \quad (2.31)$$

$\Delta x$  表示化合物中金属原子比的偏差;  $\Delta y$  表示化合物中化合价的偏差。[Cu]、[In]和[Se]分别表示相应组份的原子百分比。根据  $\Delta x$  和  $\Delta y$  的值可以初步分析 CIGS 中存在的点缺陷类型, 而缺陷的能级则可以用实验的方法测试, 主要的实验方法有: 深能级瞬态谱法(DLTS)、阴极场致发光法(Cathodoluminescence)、光致发光法(Photoluminescence)、导纳谱法(Admittance spectroscopy-AS)和调制光电流技术(Modulated photocurrent technique)。

(1)当材料中 Se 含量低于化学计量比时,  $\Delta y < 0$ , 晶体中缺 Se 就会生成 Se 的空位。在黄铜矿结构的晶体中, Se 原子的缺失使得离它最近的一个 Cu 原子和一个 In 原子的一个外层电子失去了共价电子, 从而变得不稳定, 如图 2.12(a)所示。这两个不稳定的外层电子有几种变化趋势: 一是成为自由电子, 这时  $V_{Se}$  相当于施主杂质, 向导带提供自由电子, 如图 2.12(b)和(c)所示; 二是捕获导带中的电子再形成电子对, 如图 2.12(d)和(e)所示, 由于 In 和 Cu 都是金属原子, 电子亲和势小, 这种情况基本上不存在; 三是 Cu 和 In 的外层电子相互结合形成电子对, 这时  $V_{Se}$  就不会向导带提供自由电子, 对 CIGS 薄膜的电能基

本上没有影响。当 Ga 部分取代 In，由于 Ga 的电子亲和势大，这种情况要突出得多，所以表现出 n-CIGS 导电性随 Ga 含量的增加而下降。

(2)当 CIS 中缺 Cu，即  $\Delta x < 0$ ， $\Delta y = 0$  时，晶体内形成 Cu 空位  $V_{Cu}$ ，或者 In 原子替代 Cu 原子的位置，形成替位缺陷  $In_{Cu}$ 。Cu 空位有两种状态，一是 Cu 原子离开晶格点，形成的是中性的空位，即  $V_{Cu}$ ；另一种是， $Cu^+$  离子离开晶格点，将电子留在空位上，形成-1 价的空位  $V_{Cu}^-$ ，如图 2.13 所示。此外，替位缺陷  $In_{Cu}$  也有多种价态。

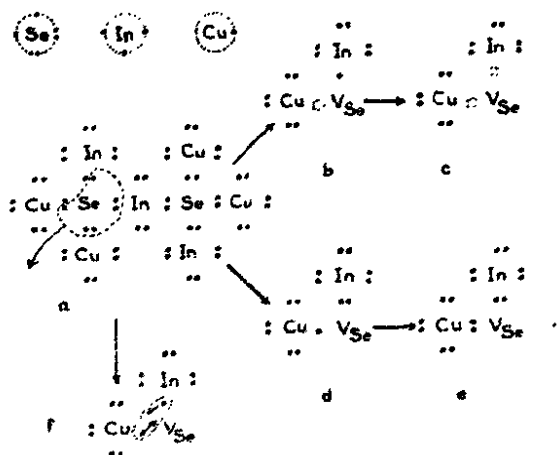


图 2.12  $V_{Se}$  在共价键模型中的电子结构

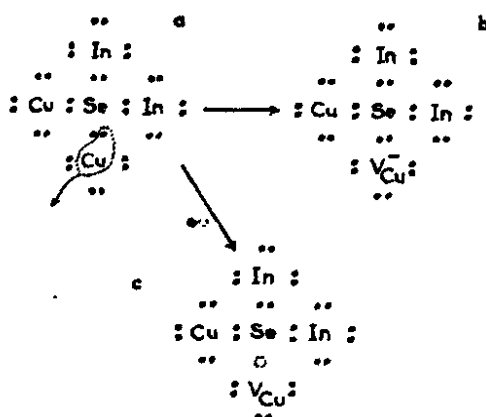


图 2.13  $V_{Cu}$  空位形成的示意图

$\Delta x$  和  $\Delta y$  取不同值时，CIS 中点缺陷的种类和数量有所不同，各种点缺陷见表 2.3 所示<sup>[34]</sup>。表中还列出了各种点缺陷的生成能、能级在禁带中的位置以及电性能。

对缺陷能级研究认为 CIS 中施主缺陷能级有五种，分别用 D1~D5 表示；受主缺陷能级有六种，分别用 A1~A6 表示，它们都处于 CIS 的禁带中。这些缺陷能级均对应于相应的晶格点缺陷，图 2.14 是 CIS 中各种缺陷能级的计算值和实验值在禁带中位置比较。

从表 2.3 和图 2.14 中可以看出，Cu 空位的生成能很低，容易形成，它的能级在 CIS 价带顶部上部 30meV 的位置，是浅受主能级。此外， $V_{In}$  和  $Cu_{In}$  也是受主型点缺陷，而  $In_{Cu}$  和  $Cu_i$  是施主型点缺陷。当受主浓度的总和与施主浓度的总和之差 ( $N_A - N_D$ ) 为负时，呈 n 型；为正时，CIGS 呈 p 型，表明 Cu/In 比对 CIGS 的电阻率及载流子浓度有决定性的影响。这样我们可以通过调节 Cu/In 比来控制其 n、p 的导电类型<sup>[35]</sup>，如图 2.15 所示。

表 2.3 CIS 中点缺陷的种类、生成能以及位置

点缺陷类型	生成能 (eV)	在禁带中的位置 (eV)	电性质
$V_{Cu}^0$	0.6		
$V_{Cu}^-$	0.63	$E_v + 0.03$	Acceptor
$V_{In}^0$	3.04		
$V_{In}^-$	3.21	$E_v + 0.17$	Acceptor
$V_{In}^{2-}$	3.62	$E_v + 0.41$	Acceptor
$V_{In}^{3-}$	4.29	$E_v + 0.67$	Acceptor
$Cu_{In}^0$	1.54		
$Cu_{In}^-$	1.83	$E_v + 0.29$	Acceptor
$Cu_{In}^{2-}$	2.41	$E_v + 0.58$	Acceptor
$In_{Cu}^{3+}$	1.85		
$In_{Cu}^+$	2.55	$E_c - 0.34$	Donor
$In_{Cu}^0$	3.34	$E_c - 0.25$	Donor
$Cu_i^+$	2.04		
$Cu_i^+$	2.88	$E_c - 0.20$	Donor
$V_{Se}$	2.4	$E_c - 0.08$	Donor

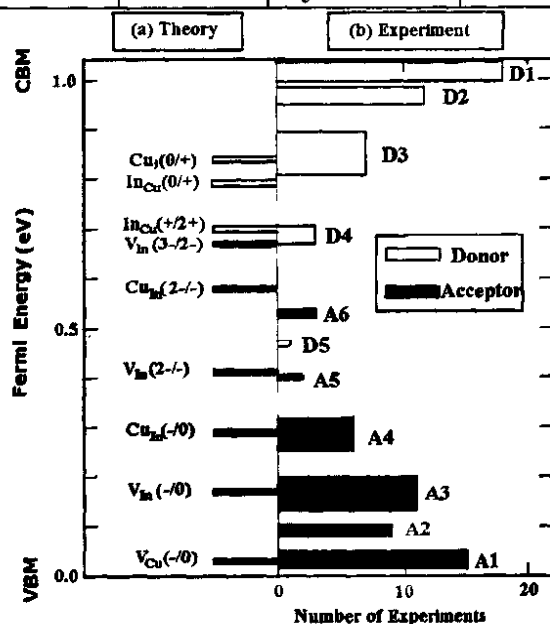
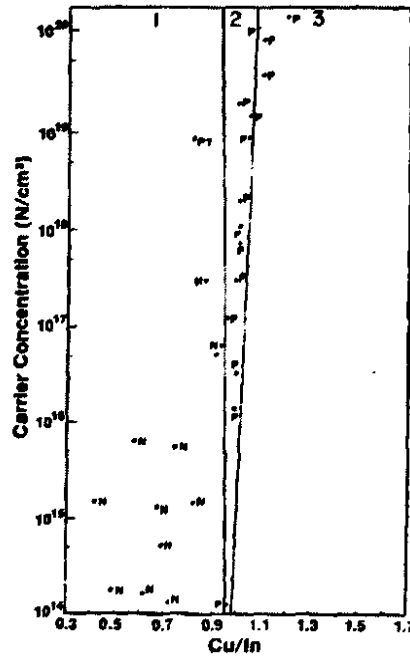


图 2.14 缺陷跃迁能级的对比: (a)是计算值; (b)实验测试值

对于Cu/In=1~1.05的块状富Cu的CIS材料, 可以认为存在一定量的 $Cu_{In}$ 缺陷, 它是受主型缺陷, 使CIS材料呈p型, 缺陷浓度越大, 空穴浓度也越大, 电阻率就减小。当Cu含量过多时, CIS内生成 $Cu_{1-x}Se$ , 成为导体而不是半导体。在Cu/In=0.95~1的富In区域内, 施主型点缺陷 $In_{Cu}$ 浓度大, 为n型, 载流子浓度较低, 只有在In过量很小的区域才较高。

图 2.15  $\text{CuInSe}_2$  薄膜 Cu/In 比与载流子浓度的关系<sup>[35]</sup>

另外，点缺陷  $V_{\text{Cu}}$  和  $\text{In}_{\text{Cu}}$  可以相互抵消，特别是它们组成的复合缺陷 ( $2V_{\text{Cu}} + \text{In}_{\text{Cu}}$ ) 是一种中性缺陷，这种缺陷的生成能低，可以大量稳定地存在，对 CIGS 材料的电性能几乎没有影响。

复合缺陷 ( $2V_{\text{Cu}} + \text{In}_{\text{Cu}}$ ) 在 Cu-In-Se 化合物中是以一定的规则排列的，每  $n$  个晶胞的  $\text{CuInSe}_2$  中有  $m$  个 ( $2V_{\text{Cu}} + \text{In}_{\text{Cu}}$ ) 缺陷对，可用  $\text{Cu}_{(n-3m)}\text{In}_{(n+m)}\text{Se}_{2n}$  表示，其中  $m=1,2,3,\dots$ ， $n=3,4,5,\dots$ 。Cu-In-Se 化合物若满足这个关系式，则可以稳定存在<sup>[36]</sup>。如  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  ( $n=4, m=1$ )、 $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  ( $n=5, m=1$ ) 和  $\text{Cu}_2\text{In}_4\text{Se}_7$  ( $n=7, m=1$ ) 等，它们是 Cu 含量远低于  $\text{CuInSe}_2$  的化合物。人们把这些缺陷有序排列的化合物叫做有序缺陷化合物 (ordered defect compound-ODC)。

#### 2.6.4 Ga 含量对 CIGS 薄膜的影响及梯度分布的特点

根据(2.29)式可知，随着 Ga 的增加，CIGS 的晶格常数减小。但是对于 Ga 分布均匀的 CIGS 材料，随着 Ga 含量的增加  $c$  下降的程度比  $a$  大，如图 2.16(a) 所示，但是 XRD 的衍射峰位置随 Ga 含量变化的线性不是很好，如图 2.16(b) 所示。图 2.16 是根据粉末 x-射线衍射的 JCPDS 卡数据(表 2.2 中所列的卡片)作图得出的。由式(2.29)式计算也可得到图 2.16(a)。

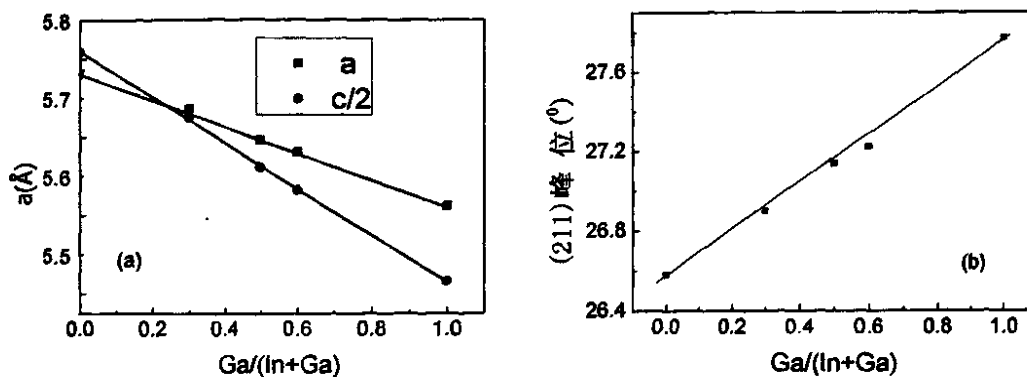


图 2.16 粉末 CIGS 材料中 Ga 含量对晶格常数(a)和 XRD 的(112)衍射峰的影响

目前, Ga 含量在 CIGS 薄膜的作用已经明确的有:

(1)Ga 对  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$  薄膜的禁带宽度的影响可用下式表示<sup>[37]</sup>:

$$E_g(x) = (1-x)E_{g(\text{CIS})} + xE_{g(\text{CGS})} - bx(1-x) \quad (2.32)$$

其中  $b$  为实验测得的能带弯曲系数, 一般公认的为  $0.15\sim 0.24\text{eV}$ 。由于  $b$  值不同, 在文献中常用的表达式有几种不同的形式, (2.23)式是其中的一种。

(2) Ga使 $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ 化合物在相图中的稳定区增大, 即黄铜矿变得更稳定, 而 $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_3\text{Se}_5$ 稳定区变小。

(3)随着 $x$ 从0开始增加, 电池的 $V_{oc}$ 增加, 而短路电流减小, 效率增加。但是当 $x>0.3$ , 则电池效率下降,  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ 相再也不能可变为n型。这点也很重要, 如果要使CIGS表面转变成n型, 表面的Ga含量就不能太高。

(4)Ga 含量的增加使 CIGS 薄膜中导带底上移, 价带顶的位置基本不变, CIS 和 CGS 之间的价带顶偏差仅  $0.04\text{eV}$ , 而导带的偏差则为  $0.6\text{eV}$ , 如图 2.7(b)所示<sup>[20]</sup>。这也是 CGS 难以形成 n 型半导体的原因。

根据掺杂限定律可以知道<sup>[38]</sup>, 半导体掺杂成 n 或 p 型的能力与 VBM 和 CBM 离  $E_F$  的位置有关, VBM 离  $E_F$  越远, 则掺杂成 p 型的能力越差, CBM 离  $E_F$  能级越远, 则掺杂成 n 型的能力越差, 所以, CGS 要掺杂成 n 型比 CIS 困难得多, 因为 CGS 的导带底 VBM 离  $E_F$  比 CIS 远<sup>[39]</sup>, 这就解释了为什么 CIS 可掺杂成 n 型, 而 CGS 不能。

禁带宽度  $E_g$  在 CIGS 薄膜断面的分布与  $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$  比一致, 通过改变制备的工艺条件可以得到不同的禁带分布, 图 2.17 是几中典型的带隙分布。实验研究和器件理论模拟都表明, 在 CIGS 薄膜的断面 Ga 呈双梯度分布时, 形成的禁带分布可以得到最高的电池效率。理论模拟计算认为, 图 2.17 中(a)的带隙结构

可达到 15.74%的效率；(c)的带隙可达到 17.57%；(d)的可达到 19.83%效率，没有梯度分布的带隙结构效率也能达到 15.42%<sup>[17]</sup>。而 Dullweber 等研究表明，实验制备的 CIGS 薄膜具图 2.17(b)中的带隙结构，电池效率达到了 16.7%<sup>[16]</sup>。

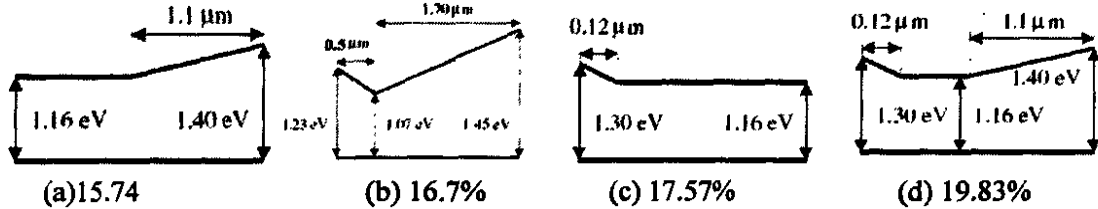


图 2.17 CIGS 薄膜中几种典型的带隙分布

在图 2.17(b)的比梯度带隙结构中，可将薄膜的厚度方向分为四个区，如图 2.18 所示。区 I 和 II 对短路电流密度  $J_{sc}$  有影响，区 III 和 IV 对开路电压  $V_{oc}$  有影响<sup>[16]</sup>；I 区位于 CIGS/Mo 界面附近，形成一个背表面场（约 1 kV/cm），对吸收层在光照下产生的少子产生强大的作用力，提高载流子的收集效率，从而可以减小背电极处的复合速率<sup>[40]</sup>。II 区的带隙最小值  $E_{g-min}$  决定了梯度带隙结构的吸收边， $E_{g-min}$  值越小，短路电流密度  $J_{sc}$  越大<sup>[41]</sup>。III 区属于空间电荷区，对于 CIGS 薄膜，空间电荷区的宽度  $W=0.1\sim 0.5\mu m$ ，扩散长度  $L=0.1\sim 1\mu m$ <sup>[4]</sup>。其带隙  $E_g^{SCR}$  决定了  $V_{oc}$  的大小： $V_{oc}\approx E_g/q-600mV$ 。IV 区的带隙为表面 n 型转型而设计，因为 Ga 含量低的表面才能转变成 n 型。但是表面带隙减小会降低  $V_{oc}$ 。如果 IV 区的带隙比 II 区的小，那么吸收边由 IV 区的带隙决定，因为吸收边总是由薄膜中带隙最小值决定。

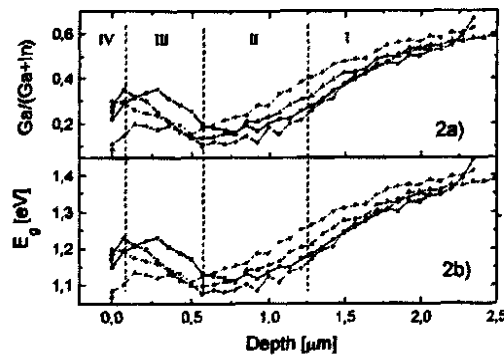


图 2.18 双梯度的带隙的 CIGS 薄膜断面的分区

此外, 对 Cu-In-Ga-Se 化合物研究最多还有有序缺陷黄铜矿  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_3\text{Se}_5$  (ordered vacancy chalcopyrite - OVC 或 ordered defect chalcopyrite - ODC), 它也是由复合缺陷( $2V_{\text{Cu}}+\text{In}_{\text{Cu}}$ )有序排列形成的稳定化合物, 很多研究认为它对 CIGS 薄膜太阳能电池有重要作用。

Ga 的含量对其禁带宽度的影响为<sup>[8]</sup>:

$$1.193 + 0.415x + 0.240x^2 \quad (2.33)$$

但是, Ga 含量对  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$  相 (简称 112 相) 和  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_3\text{Se}_5$  相 (简称 135 相) 之间的禁带宽度之差  $E_{g(112)} - E_{g(135)}$  没有影响, 实验测得约为  $0.2\text{eV}$ <sup>[42]</sup>。

Ga 的含量也对  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_3\text{Se}_5$  的晶格常数有影响, 如表 2.4 所示<sup>[43]</sup>。从表中可以看出, 随着 Ga 含量的增加, 晶格常数下降, 这与  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$  有同的规律。

表 2.4.  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_3\text{Se}_5$  的晶格常数

X=Ga/(In+Ga)	晶格常数	
	a(Å)	c(Å)
0.0	5.759	11.524
0.3	5.679	11.356
0.5	5.604	11.217
0.75	5.552	11.098

在  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_3\text{Se}_5$  中, 当  $x < 0.5$  时, XRD 测试的图谱中可以看到有序缺陷黄铜矿的特征峰(101), (103)和(211), 当  $\geq 0.5$  时, XRD 测不到这些特征峰。这表明它们具有不同的结晶结构,  $x < 0.5$  为四方 (缺陷黄铜矿) 结构,  $x \geq 0.5$  为立方 (闪锌矿) 结构。虽然  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_3\text{Se}_5$  在  $x=0.5$  左右发生结构变化, 但是其晶格常数  $a$  和  $c$ , 在  $x=0\sim 1$  范围随 Ga 的含量增加而呈线性连续减小; 其禁带宽度  $E_g$  也随 Ga 的增加而线性增加, 从  $1.28\text{eV}$  ( $x=0$ ) 到  $1.85\text{eV}$  ( $x=1$ )<sup>[42]</sup>。

Ga 含量对  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_3\text{Se}_5$  的电性能的影响很大, 随着 Ga 含量的增加, 电阻下降, 载流子浓度增加, 迁移率下降。当  $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga}) \leq 0.5$  时为 n 型,  $\geq 0.75$  时为 p 型<sup>[43,44,45]</sup>。

### 2.6.5 贫 Cu 的 CIGS 材料及 CIGS 薄膜表面结构

在 CIGS 多晶薄膜材料中, 当  $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga}) > 1$  时, 通常产生富 Cu 的析出相, 电阻率很小。用于制备太阳能电池的 CIGS 薄膜略微贫 Cu, 表面贫 Cu 更为严重,  $0.33 < \text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga}) < 1.0$ 。人们对于三元 CIS 贫 Cu 的性质研究比较充分, 对四元 CIGS 材料贫 Cu 的性质研究较少。

图 2.19 是  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$  的准二元相图，从图中可以看出，在  $\text{Cu}/\text{In}<1$  的区域内， $\text{Cu}-\text{In}-\text{Se}$  可以分为  $\alpha$  黄铜矿相区( $\text{Cu}/\text{In}$  约为 0.90~1.05)、 $\alpha+\beta$  缺陷黄铜矿混合相区( $\text{Cu}/\text{In}$  约为 0.51~0.90)、 $\beta$  缺陷黄铜矿区( $\text{Cu}/\text{In}$  约为 0.28~0.51)、 $\beta+\gamma$  层状结构相区( $\text{Cu}/\text{In}$  约为 0.23~0.28)、 $\gamma$  相区以及  $\gamma+\text{In}_2\text{Se}_3$  相区。相图的准确性和可靠性是可以肯定的，根据相图的原理可以理解为  $\alpha$  区黄铜矿结构的  $\text{CuInSe}_2$  固溶了一些铜的空位形成铜空位固溶体黄铜矿结构； $\alpha+\beta$  区由  $\text{Cu}/\text{In}=0.9$  的  $\alpha$  相和  $\text{Cu}/\text{In}=0.57$  的  $\beta$  相混合而成； $\beta$  相区是存在大量复合缺陷的  $\text{Cu}-\text{In}-\text{Se}$ ，成份不同时复合缺陷的密度不同。

在  $\alpha$  黄铜矿相区( $\text{Cu}/\text{In}$  约为 0.90~1.05)，CIS 为均匀的块状材料单一的黄铜矿结构，不会析出第二相。由图 2.15 可知， $\alpha$ -CIS 为 p-型，当  $\text{Cu}/\text{In}=1\sim 1.05$  时，载流子浓度大于  $10^{18}/\text{cm}^3$ ，由于电阻率小，这种 CIS 不适合于制备 CIGS 薄膜太阳能电池。当  $\text{Cu}/\text{In}<0.9$  时，则 CIS 为 n-型，在相图 2.19 中属于  $\alpha+\beta$  混合相区和  $\beta$  单相区。

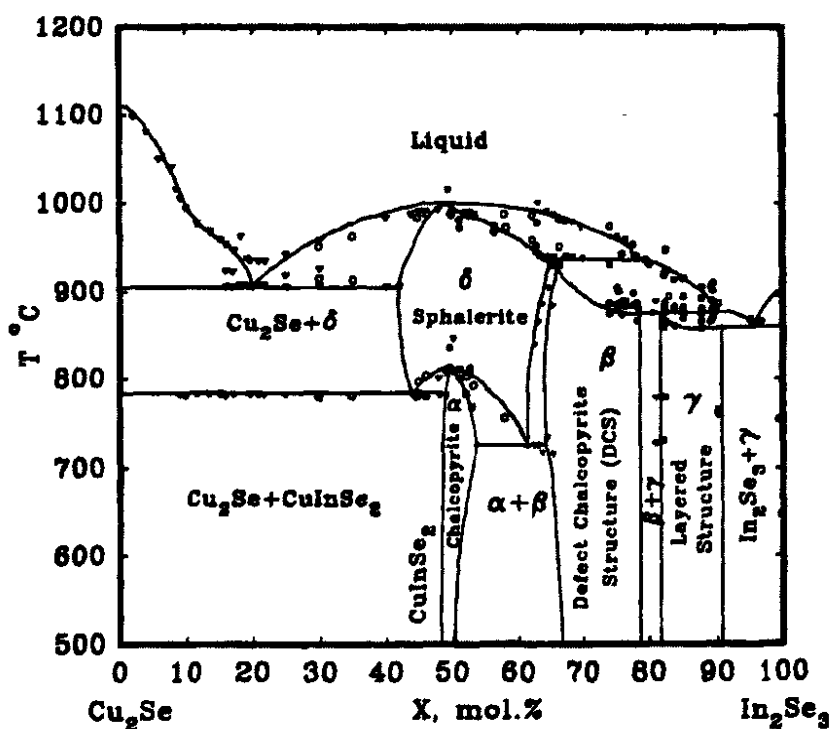


图 2.19  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$  准二元相图<sup>[46]</sup>

1992年德国斯图加特大学的Schmid提出了在CIS上形成黄铜矿/有序缺陷黄铜矿(OVC) p-n结的模型，有序缺陷黄铜矿主要是指 $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ ，并且认为CIS

薄膜表面存在很薄的n型贫Cu层是制备高效率电池的重要条件<sup>[47]</sup>。通过XPS测试认为当表面 $\text{Cu}/\text{In} \leq 0.33$ 时，呈n型导电薄膜，这相当于有序缺陷黄铜矿 $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ 的结构，而块状CIS材料只要 $\text{Cu}/\text{In} \leq 0.8$ 就可以转变为n型半导体，这个结果很重要，它表明薄膜材料的表面虽然贫Cu，但是要形成n型还是很难的，而不象图2.15中所标出哪样，在 $\text{Cu}/\text{In} \leq 0.9$ 就可以转变为n型。

CIGS 表面的贫 Cu 层电阻率较高，载流子浓度较低。多数研究者将 CIGS 表面贫 Cu 认定为  $\text{Cu}(\text{In,Ga})_3\text{Se}_5$ ， $E_g=1.30\text{eV}$ ，它与 CIGS 形成能级结构时，主要造成价带偏差，而导带上的偏差很小，如图 2.20(a)所示<sup>[40]</sup>，也有的认为  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ ， $E_g=1.21\text{eV}$ ，与 CIS 形成的能级结构如图 2.20(b)所示<sup>[34]</sup>。

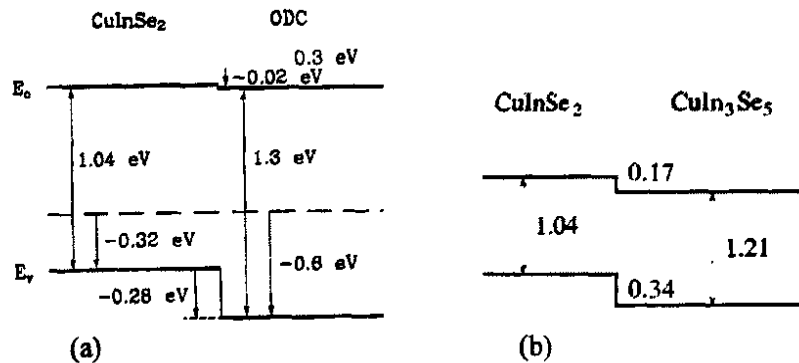


图 2.20 ODC 与 CIS 之间的能带关系

也有文献认为表面贫Cu化合物层是n型的表面缺陷层，不是有序缺陷黄铜矿结构（OVC）也不是有序缺陷化合物(ODC)。Yan等人用CBED和EDS研究认为，CIGS薄膜的表面和体内的结构相似成份略有不同，但没有有序缺陷层ODC<sup>[48]</sup>。Liao等人的研究也认为在CIGS表面有贫Cu层但不是ODC层，贫Cu层可能是由于表面重构引起的，通过计算得出贫Cu层仅限于CIS表面的第一个原子层或前二个原子层，没有 $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ <sup>[49]</sup>。这是因为CIS的 $\{112\}$ 极性平面必须重构以降低偶极子能量，在CIS三元化合物中，两种阳离子有不同的化合价，改变 $\text{Cu}/\text{In}$ 的原子比可以有效地增加或减少表面的电子数<sup>[30]</sup>。

目前还没有直接证据证明在 CIGS 薄膜表面存在 ODC，认为形成 CIGS/ODC 浅埋结模型也还在讨论中，但是，有一点是达成共识的，即在 PV 级 CIGS 薄膜表面至少是贫 Cu 的。

CIS或CIGS材料表面形成Cu耗尽层是普遍现象，无论是单晶还是多晶，无论是什么方法制备的，都会自然形成表面Cu耗尽层<sup>[50,51]</sup>。这种自然形成的Cu

耗尽层不是人为可以控制的，它在CIGS/CdS界面形成梯度价带顶，减小在界面的复合，有利于提高太阳能电池的性能。

D.Liao等人测得表面Cu/In比为0.7左右，比Schmid<sup>[52]</sup>测得CIS试样表面Cu/In比是1/3大得多。D.Liao认为，这可能是由于Schmid等所采用三步法沉积工艺原因，或是由于使用XPS测试的方法不同造成的，当多晶薄膜表面粗糙度较大时，会导致较大的散射效应，减小XPS的取样深度，相对测得的Cu/In的比值要小<sup>[49]</sup>。

### 2.6.6 Na 含量对 CIGS 薄膜的影响

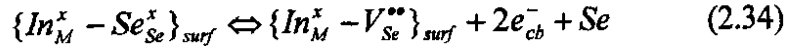
人们研究Na对CIS太阳能电池性能的影响已经十几年，众所周知少量的Na（约0.1%原子百分比）掺入CIGS薄膜中可以明显提高电池效率，Na是制备CIGS薄膜必要的成份<sup>[53]</sup>。加入Na的传统方法是采用普通廉价的钠钙玻璃作为衬底，这种玻璃中含有NaO<sub>2</sub>，钠通过背电极Mo向CIGS薄膜中扩散得到，也有的制成Na预置层。Nakada等人通过沉积Na<sub>2</sub>Se，使CIGS薄膜在Cu/In+Ga=0.4~0.8这样宽的范围，空穴的浓度大幅度增加到10<sup>16</sup>~10<sup>17</sup>cm<sup>-3</sup>，可以使n-型Cu(In,Ga)<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>成为p-型，在Cu/III=0.51~0.91的范围内，电池效率达到10~13.5%，大大拓宽了CIGS对成份的容忍度。

Na的主要作用是促进大晶粒柱状结晶形成<sup>[54]</sup>、增加空穴的浓度、降低电阻率，提高Voc和电池性能<sup>[55]</sup>。Na粒子怎么样从衬底经过Mo扩散到CIGS薄膜中的还不是很清楚。但是，Mo背电极的性质，如Mo的结晶状态、形貌，对Na的扩散有很大的影响，这些与衬底温度和Mo的制备工艺条件有很大的关系。最近的XPS测试表明，Mo背电极中有Mo-O键存在可能通过溶解Na形成Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>而促进Na传输<sup>[56]</sup>。

为了解释Na的作用，人们提出很多机理，但是至今还没有让大家普遍接受的作用机理。一种较为普遍的解释是Na对CIGS晶粒的表面氧化有催化作用，使缺Se的CIGS表面钝化，发挥表面钝化的最大优越性，将表面Cu损失带来的不利影响减到最小，从而提高电池性能<sup>[57,58]</sup>。Na促进氧化的模型有四个主要的事实支持：(1)Na主要存在于晶界，最好的证据是AES分析结果；(2)使用长波色散的XRF、XPS和SIMS发现Na和O有关<sup>[59]</sup>。(3)DLTS和PL测试表明，作为复合中心起作用的裂缝消失<sup>[60]</sup>；(4)J-V和C-V测试表明，自由的空穴密度增加<sup>[61]</sup>。

Na和其它碱金属都具有使物理吸附的氧分子O<sub>2</sub>的O-O键偶极化,促进O<sub>2</sub>的形成的作用<sup>[51,62]</sup>。O<sub>2</sub><sup>-</sup>比O<sub>2</sub>更容易分解成为原子<sup>[63,64]</sup>,因而促进暴露在空气的薄膜形成Se-O,In-O和Ga-O键。C-V特性测试表明Na玻璃上的空间电荷区(SCR)宽度减小,原因是Na使CIGS中净受主密度增加,使空穴浓度增加,电导率也提高一个数量级,电池的V<sub>oc</sub>增加<sup>[57]</sup>。

Na催化CIS氧化的模型认为,CIGS表面的形成包括晶界的形成和施主缺陷的形成,如下式所示:



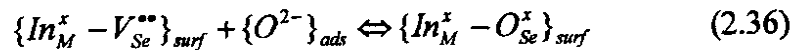
其中下标表示晶格位置,如“M”表示金属原子的位置,“Se”表示Se原子的位置。“cb”表示反应(2.34)中涉及到的导带中自由或准自由的电子。上标表示带电状态,“•”和“x”表示正电荷和不带电,“-”表示负电荷。

反应式(2.34)表明,CIGS表面形成的过程是:中性的Se原子从其位置上失去,剩下Se的空位,中性的Se空位 $V_{Se}^x$ 是施主缺陷,很容易将两个电子送入到导带形成自由的或准自由的电子 $2e_{cb}^-$ ,而表面留下的则是带正电荷的Se空位 $V_{Se}^{**}$ ,所以最后形成的CIGS表面就是缺Se带正电荷的。施主缺陷 $V_{Se}^{**}$ 对太阳电池的危害有两个:1.它们降低CIGS薄膜层p-型的有效掺杂;2.它们是光生电子的陷阱,已经确定这是CIGS薄膜光伏器件的主要损失机制。

当有Na存在的时候,Na的催化作用促进氧分子从物理吸附转变为化学吸附:



反应生成的O<sup>2-</sup>很容易分解成氧原子进入到Se的空位,生成In-O键即 $\{In_M^x - O_{Se}^x\}$ :



使表面变成电中性。Se空位由Na催化形成In-O键而中和的过程可用图2.21表示<sup>[65]</sup>。

在CIGS/Mo界面和自由的CIGS表面都发现有相当多的Na集结<sup>[66]</sup>。氧化学吸附在Se的空位上与施主型缺陷 $V_{Se}^{**}$ 中和使表面变为电中性,增加吸收层的有效受主浓度<sup>[67]</sup>。受主浓度增加,CIGS薄膜中的空穴浓度也增加,电导率增加。当载流子复合主要在空间电荷区进行时,受主浓度增加导致V<sub>oc</sub>的增加可用下式表示<sup>[68]</sup>:

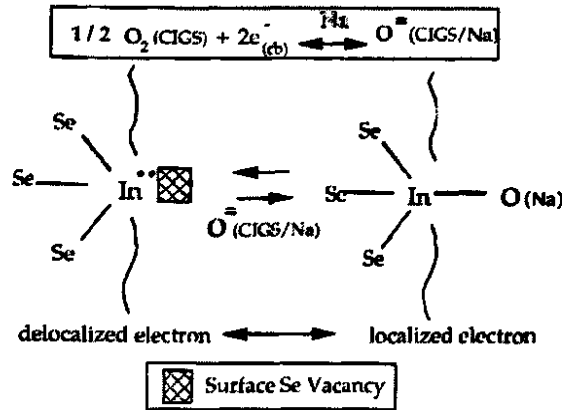


图 2.21 CIGS 薄膜表面在 Na 催化作用下氧化的模型示意图

$$\Delta V_{oc} = \frac{2kT}{q} \ln \sqrt{\frac{N_A}{N_{A_0}}} \quad (2.37)$$

式中 $N_A$ 和 $N_{A_0}$ 分别是浓度改变前后的受主浓度，上式不考虑隧道复合和表面复合的影响。从式中可以看出， $N_A$ 增加一个数量级， $V_{oc}$ 增加60mV。

## 第七节 CIGS 薄膜的制备方法

CIGS 薄膜的制备方法主要有蒸发法<sup>[69]</sup>、金属预置层后硒化法和/或硫化法<sup>[70]</sup>、电沉积法<sup>[71]</sup>、涂覆法<sup>[72]</sup>、喷雾热解法<sup>[73]</sup>。已经实现大规模生产的商业化制备技术只有蒸发法、溅射后硒化法。德国的 Wuerth Solar 公司的生产线采用蒸发技术，大面积电池的效率最高，技术难度也较高。美国 Shell Solar 公司<sup>[74]</sup>和日本 Showa Shell 研发中心<sup>[70]</sup>等中试生产线均采用溅射金属预置层后硒化的技术。

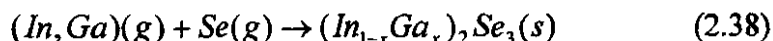
### 2.7.1 蒸发法

蒸发法也被称为物理气相沉积法（PVD）。在蒸发法中又包括一步法、两步法和三步法，所谓一步法就是多源共蒸法，一次完成 CIGS 薄膜；两步法：第一步是在 500°C 的衬底温度下共蒸发 Cu、In、Ga、Se 形成 CIGS/ $Cu_xSe$ ，为共蒸发阶段；第二步，将衬底温度升高到 550°C 后，同时蒸发 In、Ga、Se，形成 CIGS 薄膜；三步法则是在硒的蒸气环境中分三步顺序蒸发铜镉镓三种元素。目前三步法用的比较多，三步法的优点是反应过程容易精确控制，并且生成的薄膜质量好，电池效率高。目前 CIGS 电池转换效率的世界记录 19.5%、

填充因子的最高记录 81.1%都是由蒸发法制备的<sup>[9]</sup>。本论文将采用这种方法制备 CIGS 薄膜，以研究高效电池。

共蒸发三步法制备 CIGS 薄膜，是在溅射 Mo 背电极的钙钠玻璃上分三步进行的。第一步是在衬底温度为 300~400℃下，共蒸发 In、Ga、Se，形成  $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$  预制层。这一层的沉积条件决定了 CIGS 的成份、结晶取向，对随后的 CIGS 薄膜的生长和器件性能有很大的影响。在  $\text{Se}/(\text{In}+\text{Ga})$  的蒸发速率之比较小时  $(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{Se}_3$  预置层是 (006) 择优取向，还会有  $(\text{In,Ga})\text{Se}$  生成<sup>[75]</sup>。在  $\text{Se}/(\text{In}+\text{Ga})$  速率比较高时， $(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{Se}_3$  预置层是 (110) 择优取向，表面像镜面，适合于制备器件。继续提高  $\text{Se}/(\text{In}+\text{Ga})$  速率比，不会改变预置层的成份，也不会生成其它的产物，因为  $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$  具有自我调节的能力。

第一步沉积过程中发生的反应<sup>[76]</sup>：



当反应条件合适时，预置层由密排六方晶体结构的单相  $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$  构成，呈现出(110)择优，且 XRD 图谱上没有(006)和(105)衍射峰。如果沉积条件发生变化，则可能出现其它的副反应，对预置层的成份、结晶结构和组织形貌都有很大的影响。影响预置层的因素很多，如衬底的温度、衬底材料、衬底上 Mo 的性质、蒸发源的速率等都有很大的影响。一般情况下，衬底温度控制在 300~400℃之间，Mo 背电极采用第二章中提到的 NREL 双层工艺制备。这样，对于不同的设备，关键是要确定 Se、In、Ga 的蒸发速率。

预置层的厚度控制在 1μm 左右，然后结束第一步，将衬底温度升高到为 500~600℃，开始第二步共蒸发 Cu 和 Se，与预置层  $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$  反应形成 CIGS<sup>[76]</sup>：



反应开始后，衬底上的物质逐渐从  $(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{Se}_3$  变为 CIGS。当 Cu 和 Se 含量达到反应式(4.2)所需要的量时，继续沉积 Cu 和 Se，则(2.39)式的反应终止，生成新的硒化铜  $\text{Cu}_x\text{Se}$  ( $x < 2$ ) 液相：



一旦  $\text{Cu}_x\text{Se}$  生成，就表明 Cu 的含量开始过剩。这时 CIGS 薄膜略微富 Cu，即  $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga}) > 1$ ，表面有少量的  $\text{Cu}_x\text{Se}$  第二相析出。在高温下  $\text{Cu}_x\text{Se}$  是液相，有利于促进 CIGS 薄膜生长为高质量的柱状大晶粒，是三步法能够改进 CIGS 薄膜

的结构的关键因素之一<sup>[77]</sup>。但是使 CIGS 薄膜的电阻率下降, 电性能受到破坏, 不能用于制备电池。

一旦(2.40)式反应开始就结束第二步, 保持衬底温度不变, 开始第三步, 沉积约 10%的 In、Ga 和 Se, 将表面剩余的  $\text{Cu}_x\text{Se}$  转变为 CIGS 薄膜, 并形成少量富 In 的成份, 即  $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})<1$ , 消除由于  $\text{Cu}_x\text{Se}$  造成的 CIGS 薄膜短路现象。此外, 还可调节表面 Ga 的含量, 使 CIGS 薄膜形成双梯度的带隙结构。其反应为:



沉积结束后, 保持 Se 气氛, 将衬底温度在约 20 分钟的时间内降到 350℃; 然后关掉 Se 源蒸发电源, 使衬底温度由 350℃ 自然降到室温。

$(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{Se}_3$  和 CIGS 导热系数都比较小, 而  $\text{Cu}_x\text{Se}$  是导电的低熔点物质, 具有较强的热辐射性。若在第二步采用恒功率加热衬底使温度恒定在 500~600℃ 之间, 这时, 衬底的吸热与热辐射达到平衡。当  $\text{Cu}_x\text{Se}$  生成时, 就会使衬底的热辐射大于吸收, 导致衬底温度快速下降<sup>[78]</sup>。因此可以将衬底快速降温点作为第二步沉积结束的终点。

共蒸发三步法制备的 CIGS 薄膜有一个很重要的特点, 沿薄膜的厚度方向 Ga 的浓度是梯度变化, 从而形成梯度带隙。梯度带隙结构可以增加太阳能电池的开路电压  $V_{oc}$ <sup>[76,79]</sup>, 产生的背电场促进载流子向 p-n 结移动而被收集, 提高电池的短路电流<sup>[80]</sup>。

由于蒸发法制备的薄膜属于一次成膜技术, 必须在蒸发时精确控制薄膜成分。德国采用多元共蒸发设备进行大面积生产, 较好地解决了大面积均匀性问题, 率先生产出 60cm×120cm 大面积 CIGS 电池, 转换效率达到 13.5%, 但是按照 Wuerth 公司的经验, 蒸发法的稳定性和重复性还有待改善, 2005 年成品率达到 85%~90%左右<sup>[81]</sup>。

### 2.7.2 溅射后硒化法

溅射后硒化法工艺流程分为预制层溅射和硒化两部分。因为采用不同的硒源, 又分为硒化氢硒化法和固态源硒化法。首先在覆盖钼薄膜的玻璃衬底上溅射沉积 Cu、In、Ga 金属预制层, 然后在硒化氢或硒蒸气氛围中做硒化。硒化过程的目的是使 Cu-In-Ga 预制层在硒(或硒化氢)的蒸气环境中形成  $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$  多晶薄膜。其特点是大面积铜铟硒薄膜的均匀性比较容易实现,

适合工业化生产，目前在美国和日本都有溅射硒化法中试生产线。预制层的溅射通常采用 Cu、Ga 合金靶与 In 靶，根据需要也可以采用两种不同比例的 Cu、Ga 合金靶来控制 Ga 的含量。大多数生产线的硒化过程都采用硒化氢作为硒源，由 Ar 气或 N<sub>2</sub> 气携带进入硒化室<sup>82</sup>。但是硒化氢是一种剧毒气体，危险性大，成本高，会对环境造成污染。固态源硒化法采用固态硒丸作为硒源，可以不用载气，安全无毒，设备简单，具有成本优势，是近些年来研究较多的新技术。但固态源硒化法在大面积薄膜的均匀性、电池的转换效率等方面还存在比较大的问题。

在硒化后增加硫化工艺，在薄膜表面由 S 原子取代一部分 Se 原子，可以增加薄膜表面的带隙，有效提高了电池的开路电压。也有报道称加入硫原子可以降低薄膜的缺陷密度，但是硫化工艺增加了电池生产技术的复杂性及成本。还有研究机构试验 InSe 合金靶，或使溅射氛围含有一定量的硒蒸气，这种技术制备的预制层含有少量的硒，硒化效果并没有明显改善，还处于实验室研究阶段。

### 2.7.3 非真空涂覆法

涂覆法先将 Cu、In、Ga 按所需的 Cu/(In+Ga)比例混合制成金属氧化物纳米粒子涂料，用丝网印刷等方法涂覆在 Mo/玻璃衬底上干燥，然后在 500-550℃的 H<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 混合气氛中还原得到 Cu-In-Ga 合金，再在 420-450℃混合气体 H<sub>2</sub>Se 和 N<sub>2</sub> 中硒化形成 CIGS 薄膜。采用这种方法制备 CIGS 薄膜太阳能电池，在 Mo 箔、Ti 箔和玻璃上的电池效率分别达到 11.7%(面积 5cm<sup>2</sup>)、9.5%(1.0cm<sup>2</sup>)和 13.6%(0.08 cm<sup>2</sup>)，在聚酰亚胺薄膜(PI)上的最高效率达到 8.9%。对于 Mo、Ti 和 PI 的重量比功率达到：223W/kg (厚 50μm, 电池效率 9.1%)、Ti(37.5μm, 电池效率 8.5%)为 559W/kg、聚酰亚胺 (50μm, 电池效率 7.8%) 为 919W/kg<sup>[83]</sup>。

这种方法的主要缺点是：1、氧化物预置层需要高温氢还原，时间长，能源消耗大，存在爆炸危险；其中 Ga 氧化物的稳定性高，很难还原，很难在 CuIn 预置层中有效地掺入 Ga，硒化过程 Ga 不能真正替代 In 的空位，而是扩散到 Mo 背电极层中。2、制备粒子方法和沉积技术存在很大难度，例如，机械研磨需要很长的时间，消耗大量的能源，花费几十个小时才能得到亚微米级粒子，且粒子的大小很不均匀，这会使预置层的质量很差。3、涂覆法前期制备纳米粒子、涂料和还原成金属预制层的投入并不比真空溅射预制层的经费少。

### 2.7.4 电化学沉积法

电化学沉积 CIGS 的主要特点是设备简单、投资小；沉积过程对元素有高度的选择性，并具有自动提纯成份的作用，可使用纯度较低的原材料；溶液可以反复使用，原材料利用率高，可达 90%，产生的废料少；可以在低温下多组份连续共沉积 CIGS 薄膜，沉积速度可控。

CIGS 薄膜的电沉积一般是在酸性溶液中进行，使用的溶液体系大致分两类：氯化物体系和硫酸盐体系，其中氧化物体系制备的电池效率较高。氯化物体系主要用  $\text{CuCl}$  或  $\text{CuCl}_2$ 、 $\text{InCl}_3$ 、 $\text{GaCl}_3$ 、 $\text{H}_2\text{SeO}_3$  或  $\text{SeO}_2$  作为主盐，在溶液中一般还要加入导电盐如  $\text{KCl}$  或  $\text{KI}$ 。为了使三种元素的沉积电位更接近，还有的加入络合剂，如： $\text{KSCN}$ 、柠檬酸等。美国 NREL 采用一步法电沉积 CIGS 薄膜<sup>[84,85]</sup>，电化学法共沉积 Cu-In-Ga-Se 的溶液组成为：0.02~0.05M  $\text{CuCl}_2$ ，0.04~0.06M  $\text{InCl}_3$ ，0.01~0.03M  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ ，0.08~0.1M  $\text{GaCl}_3$  和 0.7~1M  $\text{LiCl}$ ，pH=2~3，室温下进行。当所用的溶液中没有络合剂等其他添加剂时，其沉积的薄膜组成范围为： $\text{CuIn}_{0.32}\text{Ga}_{0.01}\text{Se}_{0.93}$ ~ $\text{CuIn}_{0.35}\text{Ga}_{0.01}\text{Se}_{0.99}$ ，厚度一般为 2 $\mu\text{m}$ 。这种成份离制备太阳电池所需要成份相差较大，必须用真空气相沉积一定的 In、Ga 和 Se，将成份调整到化学计量比  $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ ，经这样处理后用于制备的太阳电池其效率达到 15.4%<sup>[71]</sup>。

## 第八节 Mo 电极

CIGS 薄膜太阳电池是以含 Na 的普通玻璃（或叫苏打玻璃、碱石灰玻璃或钠石灰玻璃，Soda-lime glass）为衬底，原材料丰富，成本低廉。直接在玻璃衬底上沉积的 Mo 层作为 CIGS 薄膜太阳电池的后电极，与吸收层 CIGS 薄膜形成欧姆接触。Mo 层的成膜状态对其后制备 CIGS 薄膜晶体的成核、生长、形貌有直接的影响。

作为后电极，要求 Mo 层电阻率较低并与玻璃有良好的附着性。如果沉积的膜层应力较大，将会造成加热时变形、脱落，从而使后续工艺无法进行。如果电阻率偏大，影响串联电阻从而影响电池的填充因子。

Mo 薄膜一般采用直流磁控溅射的方法制备。在溅射的过程中，Ar 压强低，膜的附着力不好，但电阻率小；压强高，膜的附着力好，但电阻率高。所以，采用先在较高气压下沉积一层结合力好的 Mo，再在低气压下沉积一层电阻率

小的 Mo, 取两者的优点。NREL 制备 Mo 背电极就是采用 DC-磁控溅射双层工艺, 第一层在 10mTorr 的气压下溅射沉积 0.1 $\mu\text{m}$  的 Mo, 与玻璃具有较好的结合力, 电阻率较高为  $6 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ , 第二层在 1mTorr 的气压下沉积 0.9 $\mu\text{m}$ , 电阻率为  $1 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 。这种双层的 Mo 与玻璃具有较好的结合力又具有较小的电阻率, 是目前制备 CIGS 薄膜太阳能电池背电极通用的工艺<sup>[76]</sup>。

### 第九节 缓冲层材料

在高效的 CIGS 薄膜太阳能电池中, 均采用化学水浴法(CBD)制备的 CdS 薄膜作为缓冲层, 直接沉积在 CIGS 薄膜上。CdS 具有闪锌矿(立方)和纤锌矿(六方)结构, 室温下六方相处于稳定状态, 而立方相处于亚稳定状态<sup>[86,87]</sup>, 在不同气氛下热处理, 两相之间可以相互转变<sup>[88,89]</sup>。CIGS 太阳能电池中, CdS 用于作为缓冲层, 具有极其重要的作用<sup>[90]</sup>。化学水浴法(CBD)制备的 CdS 薄膜的优点有<sup>[91]</sup>: (1)无针孔、致密性好, 在粗糙的 CIGS 表面具有极好的包覆性, 仅 10nm 的厚度就可以完全覆盖粗糙的 CIGS 表面<sup>[92]</sup>, 因而可以防止随后的高阻 ZnO 溅射的损伤, 消除由此引起的电池短路现象; (2)在水浴沉积过程中氨水可以溶解 CIGS 表面的自然氧化物, 清洁 CIGS 表面, 重构表面态, 改善 CdS/CIGS 的界面状态<sup>[93]</sup>; (3)最先与 CIGS 表面反应的  $\text{Cd}^{2+}$  离子可以通过形成 CdSe 而除去 Se;  $\text{Cd}^{2+}$  离子还可以向贫 Cu 的 CIGS 表面内扩散, 形成  $\text{Cd}_{\text{Cu}}$  施主, 促进 CdS/CIGS 界面导电类型转变<sup>[94, 95]</sup>, 对 CIGS 表面的缺陷有修复作用; (4)CdS 与 CIGS 薄膜的晶格匹配好, 且能够形成适当的能带组合, 决定了吸收层的能带弯曲程度<sup>[96]</sup>; 还可以提高剩余载流子的寿命<sup>[97]</sup>; (5)CDB-CdS 采用的是低温沉积技术, 投资小、工艺简单易于操作, 成本低廉。

Y. Minemoto 等人用模拟计算从理论上研究了 CIGS/缓冲层上导带差(CBO)对太阳能电池的  $V_{\text{oc}}$ 、 $J_{\text{sc}}$ 、FF 和效率的影响<sup>[98]</sup>, 认为缓冲层的导带底与 CIGS 导带底之差 ( $\Delta E_{\text{c(w-A)}}$ ) 在 0.0~0.4eV 之间, 电池的性能最好。当窗口层的导带底高于 CIGS, 即  $\Delta E_{\text{c(w-A)}} > 0$  时, 缓冲层/吸收层界面形成“凹口”, 如图 2.7(a) 中 CdS/CIS 界面的形状。这个“凹口”对 CIGS 中形成的光生电子是一个势垒(或叫屏障), 如果这个屏障的高度超过 0.4eV, 光生电子就不能越过这个势垒(屏障),  $J_{\text{sc}}$  急剧下降, FF 也下降, 从而导致电池效率下降。而当  $\Delta E_{\text{c(w-A)}} < 0$  时, 界面能带结构如图 2.7(b) 中 Ga 含量高时的情形, 势垒消失,  $J_{\text{sc}}$  为常数。

在 $\Delta E_{c(w-A)} = -0.7 \sim 0 \text{ eV}$ 之间,  $V_{oc}$ 和FF随CBO增加而下降,  $\Delta E_{c(w-A)} > 0 \text{ eV}$ 时,  $V_{oc}$ 为常数。当 $\Delta E_{c(w-A)} < 0$ 时, 界面形成“悬崖”, 如图(b)中Ga含量高于Ga>0.67的状态。在正向偏压下, 这个“悬崖”是注入电子的势垒(屏障)。由于这个势垒作用, 多子在界面与缺陷发生复合。因此, 整个复合增加,  $V_{oc}$ 随着导带偏移量的增加而下降, FF也下降, 从而导致电池效率下降。当 $(\Delta E_{c(w-A)}) > 0$ 时, 这种复合就不会发生,  $V_{oc}$ 不变。这项研究还得出一个结论: 调整CIGS/窗口层的导带偏差值对于改进无Cd的CIGS太阳能电池是必须的。在此研究基础, 他们提出采用 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 作为无隔电池的窗口层, 可以在ZnO中掺Mg得到图2.7(a)所示的能带结构, 大大提高电池的性能。

CdS 作为缓冲, 禁带宽度较小, 只有  $2.4 \text{ eV}$ , 在短波区对光吸收大, 降低了电池的在短波区的量子效率。另外, 生产过程中含镉废水的排放, 以及报废电池中镉的流失会污染环境。为了提高短波区 CIGS 太阳能电池的光吸收系数, 消除 Cd 污染, 开发出无 Cd 的 CIGS 太阳能电池成为研究的热点<sup>[99]</sup>。

无镉电池还没有超过 CdS 的, 一个可能的原因是 CBO 不同, 高效率电池的 CBO 在  $0 \sim 0.4 \text{ eV}$  之间<sup>[14,100]</sup>。根据这个观点, CdS 层好像是 CIGS 的最佳匹配材料, 因为 CBO 只有  $0.2 \sim 0.4 \text{ eV}$ <sup>[101]</sup>, 所以其电池效率达到 19.5%。但是, ZnS/CIGS 具有很大的 CBO 达到  $1.58 \text{ eV}$ , 按这种观点电池效率应该很低, 却也达到了 18.6%的效率。用 XPS 实际测得的 ZnS/CIGS 之间的 CBO 为  $1.02 \sim 1.50 \text{ eV}$  之间, 也是很大<sup>[102]</sup>。这个研究表明, 窗口层与吸收层之间的 CBO 不一定是影响效率的关键因素。很显然以上两种观点是完全对立的, 究竟实际情况是什么样还有待进一步的研究。

## 第十节 ZnO 窗口层

CIGS 薄膜太阳能电池中的窗口层由两种不同性质的 ZnO 组成, i-ZnO 和 ZnO:Al。通常是在 CdS 薄膜上先溅射沉积一层 i-ZnO 约 50nm, 再溅射沉积一层 ZnO:Al, 厚约 300~500nm。

氧化锌是一种直接带隙半导体, 室温下禁带宽度为  $3.4 \text{ eV}$ , 是一种 n 型材料。它具有立方闪锌矿和六角纤维锌矿两种形式的晶体结构, 其中六方纤锌矿结构的晶格常数为  $a = 3.2496 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.2065 \text{ \AA}$ <sup>[103]</sup>。

ZnO 薄膜的制备方法很多,如分子束外延(MBE)、脉冲激光沉积(PLD)、金属有机物化学气相沉积(MOCVD)<sup>[104,105,106]</sup>、原子层外延(ALE)<sup>[107]</sup>、磁控溅射(MS)<sup>[108]</sup>、喷雾热分解(SP)<sup>[109]</sup>、溶胶-凝胶(S-G)<sup>[110]</sup>、化学浴沉积(CBD)、离子吸附成膜(SILAR)、离子束辅助沉积(IBAD)等方法<sup>[111,112]</sup>。其中,磁控溅射法具有沉积速率高、重复性和均匀性好等特点,沉积的 ZnO 薄膜的光学特性、电学特性和结构特性都比较好,因而成为当今工业化生产中研究最多、最成熟、应用最广的一项成膜技术<sup>[113,114]</sup>。

### 2.10.1 高阻氧化锌 i-ZnO

在CdS和ZnO:Al之间的i-ZnO层究竟起什么作用并不很清楚,但是,它确实是有用的,因为如果去除i-ZnO薄膜,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<sup>[115]</sup>。有研究认为i-ZnO起晶格匹配及保护作用,作为晶种层来提高接下来生长的n型氧化锌晶粒<sup>[116]</sup>。有的认为i-ZnO在CIGS薄膜电池中的作用主要是由i-ZnO提供局部串联电阻防止了电性质的不均匀性,即防止了局部增强的复合点,这些不均匀性是决定整个器件 $V_{oc}$ 的关键因素。也有的认为i-ZnO通过对CdS和ZnO:Al之间能带结构的调整来起作用,如图2.22所示。i-ZnO层增加了费米能级和吸收层导带底之间的能量差值 $\Delta E_F$ 。因此阻碍空穴与光生电子复合的势垒 $\Phi_p^n$ 减小,在CdS/CIGS界面的复合增加,而 $\Phi_p^n$ 势垒的增加提高了光生电子离开吸收层的阻力<sup>[117]</sup>。

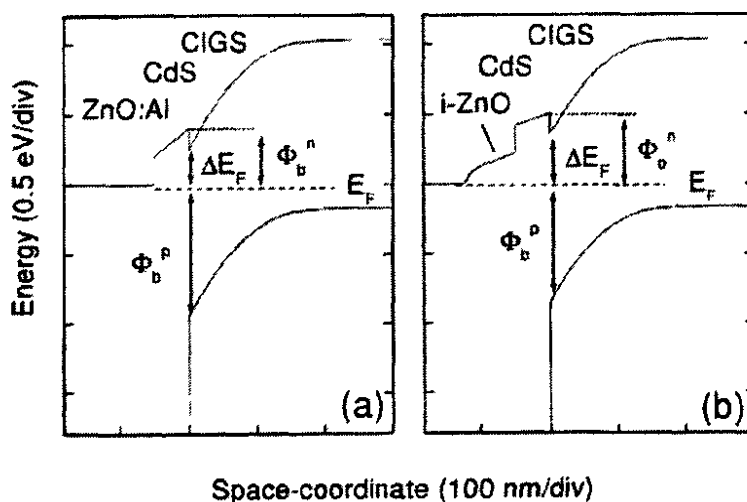


图 2.22 有 i-ZnO(b)和没有 i-ZnO(a)的 ZnO/CdS/CIGS 异质结能带图

Klein 等人<sup>[118]</sup>发现从真空中取出的 CIS 和 CGS 单晶, 表面 Cu 的含量在形成 p-CIGS/n-CdS 异质结时明显下降。按照缺陷化学的观点, 接近于导带的费米能级  $E_F$  可能在 CIGS 近表面区域生成 Cu 空位, 而被释放的 Cu 原子由于内建电场作用被驱逐向体内。因此, 对于 CIGS 薄膜太阳能电池来说, i-ZnO 的存在可以阻止费米能级太接近 CIGS 表面层的导带, 从而阻止以这种方式产生的缺陷。

### 2.10.2 低阻氧化锌 ZnO:Al

ZnO:Al 薄膜是 n 型半导体材料, 具有良好的导电性, 是 CIGS 薄膜中的重掺杂 n 型层, 同时又作为光伏电池的高电导、高透过率窗口面电极。厚度为 300~700nm 时, 可见光范围内的光透过率 > 80%, 电阻率  $< 3 \times 10^{-4} (\Omega \cdot \text{cm})$ 。其晶相结构、电子迁移率、电阻率都很敏感地依赖于制备的工艺条件, 薄膜厚度也对 ZnO 薄膜的性能也有一定的影响<sup>[119]</sup>。ITO、SnO<sub>2</sub>、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<sup>[120][121][122]</sup>。

国外对各种溅射电源的效果做了很多研究<sup>[32]</sup>。包括直流、交流、射频、中频等溅射电源, 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。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, 因而都采用 ZnO:Al 陶瓷靶材进行无氧溅射。

进一步提高迁移率, 改善大面积均匀性、降低成本是当前 ZnO 薄膜的主要研究方向。

### 参考资料

- [1] Tuttle J R, Contreas M A, Gabor A M, et al. Accelerated publication 17.1% efficient Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub>-based thin-film solar cell. Prog. Photovolt.: Res. Appl. 1995, 3: 235~238
- [2] Gabor M A, Tuttle J R, Albin D S, et al. High-efficiency CuIn<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Se<sub>2</sub> solar cells made from (In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> precursor films. Appl. Phys. Lett. 1994, 65: 198~200
- [3] Nguyen H Q. The role of the heterointerfaces in the Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin film solar cell with chemical bath deposited buffer layers. 2004, 11~21
- [4] Hegedus S S, Shafarman W N. Thin-film solar cells: Device measurements and analysis. Progress in Photovoltaics: Research and Applications. 2004, 12: 155~176
- [5] 王家骅, 李长健等. 半导体器件物理. 北京: 科学出版社, 1983. 335~339

- [6] Shafarman W N, Klenk R, McCandless B E. Device and material characterization of Cu(InGa)Se<sub>2</sub> solar cells with increasing band gap. *J. Appl. Phys.* 1996, 79: 7324~7328
- [7] Dullweber T, Hanna G, Shams-Kolahi W, et al. Study of the effect of gallium grading in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>. *Thin Solid Films.* 2000, 361/362: 478~481
- [8] Minemoto T, Matsui T, Takakura H, et al. Theoretical analysis of the effect of conduction band offset of window/CIS layers on performance of CIS solar cells using device simulation. *Solar Energy Materials & Solar Cells.* 2001, 67: 83~88
- [9] Contreras M A, Ramanathan K, AbuShama J, et al., Diode Characteristics in State-of-the-Art ZnO/CdS/Cu(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub> Solar Cells. *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 2005, 13: 209~216
- [10] Hanna G, Jasenek A, Rau U, et al. Influence of the Ga-content on the bulk defect densities of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>. *Thin Solid Films.* 2001, 387: 71~73
- [11] Contreras M, Egaas B, Dipito P, et al. On the role of Na and modifications to Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> absorber materials using thin-MF (M=Na, K, Cs) precursor layers. *Proceedings of the 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 1997, 359~362.*
- [12] Orgassa K, Nguyen U, Werner H, et al. Role of the CdS buffer layer as an active optical element in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin-film solar cells. *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 2002, 10: 457~463
- [13] Liu X X, Sites J R. Solar-cell collection efficiency and its variation with voltage. *J. Appl. Phys.* 1994, 75: 577~581
- [14] Schmid D, Ruckh M, Schock H W. A comprehensive characterization of the interfaces in Mo/CIS/CdS/ZnO solar cell structures. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 1996, 41/42: 281-294
- [15] Kim H K, Kim K K, Park S J, et al. Formation of low resistance nonalloyed Al/Pt ohmic contacts on n-type ZnO epitaxial layer. *J. Appl. Phys.*, 2003, 94: 4225~4227
- [16] Dullweber T, Hanna G, Rau U, et al. A new approach to high-efficiency solar cells by band gap grading in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> chalcopyrite semiconductors. *Solar Energy Materials & Solar Cells.* 2001, 67: 145~150
- [17] Song J, Li S S, Huang C H, et al. Device modeling and simulation of the performance of Cu(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub> solar cells. *Solid-State Electronics.* 2004, 48: 73~79
- [18] Igalson M, Urbaniak A. Defect states in the CIGS solar cells by photocapacitance and deep level optical spectroscopy. *Bull. Pol. Ac.: Tech.* 2005, 53: 157~161
- [19] Rau U, Schmidt M. Electronic properties of ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells aspects of heterojunction formation. *Thin Solid Films.* 2001, 387: 141~146
- [20] Wei S H, Zunger A, Band offsets and optical bowings of chalcopyrites and Zn-based II-VI alloys. *J. Appl. Phys.* 1995, 78: 3846~3850
- [21] Jasenek A, Rau U, Nadenau V, et al. Electronic properties of CuGaSe<sub>2</sub>-based heterojunction solar cells. Part II. Defect spectroscopy. *J. Appl. Phys.* 2000, 87: 594~602

- [22] Kushiya K, Tachiyuki M, Kase T, et al. Fabrication of graded band-gap Cu(InGa)Se<sub>2</sub> thin-film mini-modules with a Zn(O,S,OH)<sub>x</sub> buffer layer. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 49 (1997) 227~283.
- [23] Chang C H. Dissertation for doctor of philosophy, University of Florida, 1999
- [24] Yamaguchi T, Matsufusa J, Yoshida A et al. Structure properties of CuIn<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Se<sub>2</sub> thin films prepares by rf sputtering. *J. Appl. Phys.* 1992, 72: 5657~5662
- [25] Hanket G M. Manufacture of large-area copper indium (gallium) diselenide thin folms for photovoltaic applications. Dissertation for the degree of philosophy. 1999. 15~25
- [26] Sternbery B J. Heteroepitaxy and nucleation control for the growth of metal chalcogenide using activated reactant sources. Dissertation for doctor of philosophy, University of Florida, 2001
- [27] Nakada T. Nano-structural investigations on Cd-doping into Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films by chemical bath deposition process. *Thin Solid Films.* 2000, 361/362: 346~352
- [28] Contreras M A, Egaas B, Ramanathan K, et al. Progress toward 20% efficiency in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> polycrystalline thin-film solar cells. *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 1999, 7: 311
- [29] Ott N, Hanna G, Rau U, et al. Texture of Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> thin films and nanoscale cathodoluminescence. *Journal of Physics Condensed Matter.* 2004, 16: S85~S89
- [30] Zhang S B, and Wei S-H. Reconstruction and energetics of the polar (112) and (-1-1-2).versus the nonpolar (220) surfaces of CuInSe<sub>2</sub> *Phycal Review B.* 2002, 65: 81402(R)
- [31] Contreras M A, Egaas B, King D, et al. Texture manipulation of CuInSe<sub>2</sub> thin films, *Thin Solid Films.* 2000, 361/362: 167~171
- [32] 黄昆, 韩汝琦著. 半导体物理基础. 北京: 科学出版社. 1979: 5~20
- [33] Masse G. Concerning lattice defects and defect levels in CuInSe<sub>2</sub> and the I-III-VI<sub>2</sub> compounds. *J. Appl. Phys.* 1990, 68: 2206~2210
- [34] Zhang S B, Wei S-H, Zunger A. Defect physics of the CuInSe<sub>2</sub> chalcopyrite semiconductor. *Physical Review B.* 1998, 57: 9642~9656
- [35] Noufi R, Axton R, Herrington C, et al. Electronic properties versus composition of thin films of CuInSe<sub>2</sub>. *Appl. Phys. Lett.* 1984, 45: 668~670
- [36] Zhang S B, Wei S H, Zunger A. Stabilization of ternary compounds via ordered arrays of defect pairs. *Physical Review Letters.* 1997, 78(21): 4059~4062
- [37] D. S. Albin, J. J. Carapella, J. R. Tuttle, and R. Noufi, *Mater. Res. Soc.Symp. Proc.* 1991, 228, 267
- [38] Zhang S B, Wei S-H, Zunger A. A phenomenological model for systematization and prediction of doping limits in II-VI and I-III-VI<sub>2</sub> compounds. *J. Appl. Phys.* 1998, 83: 3192~3196
- [39] Wei S H, Zhang S B, Zunger A. Effects of Ga addition to CuInSe<sub>2</sub> on its electronic, structural, and defect Properties. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 72: 3199~3201
- [40] Negami T, Stath T, Hashimoto Y, et al. Production technology for CIGS thin film solar cells. *Thin Solid Films.* 2002, 403/404: 197~203

- [41] Tarrant D, Erme J. I-III-VI<sub>2</sub> multinary solar cells based on CuInSe<sub>2</sub>. Proc. 23rd IEEE Photovoltaic Specialists Conf., Louisville, 1993, 372~378
- [42] Negami T, Kohara N, Nishitani M, et al. Preparation and characterization of Cu(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> thin films. Appl. Phys. Lett. 1995, 67: 825~827
- [43] Wang H P. Studies Compounds Related to Cu(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub> Solar Cells. Ph. D. Thesis. McGill University. 2001
- [44] Kessler J, Schmid D, Schaffler R et al. Electro-optical and photoelectrochemical studies of CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> chalcopyrite films. Proc. 23rd IEEE Photovoltaic Special. Conf., 1993, 549~554
- [45] Contreras M A, Wiesner H, Niles D, et al. Defect chalcopyrite Cu(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> materials and high Ga-content Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-based solar cells. Proc. 25th IEEE Photovoltaic Special. Conf., 1996, 809~812
- [46] C.H. Chang, A. Davydov, B.J. Stanbery, and T.J. Anderson. Thermodynamic assessment of the Cu-In-Se system and application to thin film photovoltaics. Proc. 25<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Special. Conf., New York, 1996, 849~852
- [47] Schmid D, Ruckh M, Grunwald F, et al. Chalcopyrite/defect chalcopyrite heterojunctions on the basis of CuInSe<sub>2</sub>. J Appl Phys 1993, 73: 2902~2909
- [48] Yan Y, Jones K M, Abushama J, M. et al. Microstructure of surface layers in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films. Appl. Phys. Lett. 2002, 81: 1008~1010
- [49] Liao D and Rockett A. Cu depletion at the CuInSe<sub>2</sub> surface. Appl. Phys. Lett., 2003, 82: 2829~2831
- [50] Cahen D, Ireland P J, Kazmerski L L, et al. X-ray photoelectron and Auger electron spectroscopic analysis of surface treatments and electrochemical decomposition of CuInSe<sub>2</sub> photoelectrodes. J. Appl. Phys. 1985, 57: 4761~4771
- [51] Rau U, Braunger D, Herberholz R, et al. Oxygenation and air-annealing effects on the electronic properties of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> films and devices. J. Appl. Phys., 1999, 86: 497~505
- [52] Schmid D, Ruckh M, and Schock H W. Photoemission studies on Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> thin films and related binary selenides. Appl. Surf. Sci. 1996, 103: 409~429
- [53] Stolt L, Hedstrom J, Keeler J, et al. ZnO/CdS/CuInSe<sub>2</sub> thin-film solar cells with improved performance. Appl. Phys. Lett. 1993, 62: 597~595
- [54] Granath K, Bodegard M, Stolt L. The effect of NaF on Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> thin film solar cells. Solar Energy Materials & Solar Cells. 2000, 60: 279~293
- [55] Granata J E, Sites J R, Proc. 2nd World Conf., Photovoltaic Energy Conv., Vienna, Austria, 1998, 604~608
- [56] D. Schmid, M. Ruckh and H.W. Schock, Proc. 1st WCPBC, Hawaii. 1994, 198~201
- [57] Ruckh M, Schmid D, Kaiser M, et al. Influence of substrates on the electrical properties of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films. Solar Energy Materials and Solar Cells 41/42 (1996) 335-343
- [58] Scheer R, Luck I, Kanis M, et al, Effect of sodium and oxygen doping on the conductivity of CuInS<sub>2</sub> thin films. Thin Solid Films. 2000, 361/362: 468~472
- [59] Kohara N, Negami T, Nishitani M, et al. Electrical properties of Na-incorporated Cu(In<sub>1-</sub>

- $x\text{Ga}_x)_3\text{Se}_5$  thin films. Appl. Phys. Lett. 71 (1997) 835~837
- [60] Keyes B M, Hasoon F, Dippo P, et al. Influence of Na on the electro-optical properties of  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ . Proc. 26th IEEE Photovoltaics Specialists Conf., IEEE, New York 1997, 479~482
- [61] Nakada T, Iga D, Ohbo H, et al. Effects of sodium on  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -based thin films and solar cells. Jpn. J. Appl. Phys. 1997, 36: 732~735
- [62] Cahen D, Noufi R. Free energies and enthalpies of possible gas phase and surface reactions for preparation of  $\text{CuInSe}_2$ . J. Phys. Chem. Solids 1992, 53: 991~1005
- [63] Starnberg H I, Soukiassian P, Hurych Z. Alkali-metal-promoted oxidation of the  $\text{Si}(100)2\times 1$  surface: Coverage dependence and nonlocality. Phys. Rev. B. 1989, 39: 12775~12782
- [64] Michel E G, Ortega J E, Oelig E M, et al. Early stages of the alkali-metal-promoted oxidation of silicon. Phys. Rev. B. 1988, 38: 13399~13406
- [65] Kronik L, Cahen D, and Schock H W. Effects of Sodium on Polycrystalline  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  and Its Solar Cell Performance. Adv. Mater. 1998, 10: 31~36
- [66] Rockett A, Bodegård M, Granath K, et al. Na incorporation and diffusion in  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ . Proc. 25th IEEE Photovoltaics Specialists Conf., Washington, DC, IEEE, New York 1996, 985~987
- [67] D. Cahen and R. Noufi, Solar Cells. 1991, 30: 53~57
- [68] Walter T, Menner R, Koble Ch and Schock H W. Proc. 12th EC Photovoltaic Science and Engineering Conf., 1994, 1755~1759
- [69] M. Powalla, B. Dimmler, New developments in CIGS thin-film solar cell technology. Proceedings of the 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Osaka, Japan, 2003, 566~571
- [70] K. Kushiya, Progress in large-area  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -based thin-film modules with the efficiency of over 13%. Proceedings of the 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Osaka, Japan, 2003, 319~324
- [71] Bhattacharya R N, Hiltner J F, Batchelor W, et al. 15.4%  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ -based photovoltaic cells from solution-based precursor films, Thin Solid Films, 2000, 361/362: 396~399
- [72] Bulent M. Basaol. Low cost techniques for the preparation of  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$  absorber layers. Thin Solid Films. 2000, 361/362: 514~519
- [73] Kapur V K, Bansal A, Le P, et al. Non-vacuum processing of CIGS solar cells on flexible polymeric substrates. Proceedings of the 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Osaka, Japan, May 11~18, 2003, p. 465.
- [74] Stetter W, Probst V, Palm J, et al. Second generation CIS pilot process for highly efficient and stable solar modules. 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 7-11 June 2004, Paris, France: 1682~1685
- [75] Delahoy A E, Chen L. Advanced CIGS Photovoltaic Technology. Annual Technical Report 15 November 2001~14 November 2002. NREL/SR-520-33836

- [76] Contreras M A, Tuttle J, Tennant A, et al., High efficiency graded bandgap thin-film polycrystalline Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-based solar cells. *Solar energy Materials & Solar cells* 1996, 41/42: 231~246
- [77] D. S. Albm, G D. Mooney, A. Duba, J. Tuttle, R. Matson, and R. Noufi, *Solar Cells*. 1991, 30: 47~50
- [78] Kohara N, Negami T, Nishitani M, et al. Preparation of device-quality Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films deposited by coevaporation with composition monitor. *Japanese Journal of Applied Physics*. 1995, 34(9A): L1141~1145
- [79] J.Tauc. *Reviews of modern physics*. 1957, 29: 308~311
- [80] S.J.Fonash. *Solar cell device physics*(Academic, New York, 1981)
- [81] Katsumi Kushiya, et al. Improved Reproducibility in the Fabrication of Large-area Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-based Thin-film Submodules. 15th International Photovoltaic Science & Engineering Conference (PVSEC-15) Shanghai China 2005, 31~34
- [82] Song H K, Jeong J K, Hyeong J K, et al. Fabrication of Cu(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub> thin film solar cells by sputtering and selenization process. *Thin Solid Films*. 2003, 435: 186~192
- [83] Kaelin M. Low cost processing of CIGS thin film solar cells. *Solar Energy*. 2004, 77: 749~756
- [84] Bhattacharya R N, Batchelor W, Wiesner H, et al. 14.1% CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub>- based photovoltaic cells from electrodeposited precursors. *J. Electrochem. Soc.* 1998, 145: 3435~3440
- [85] Calixto M E, Sebastian P J, Bhattacharya R N. Compositional and optoelectronic properties of CIS and CIGS thin films formed by electrodeposition. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 1999, 59: 75~84
- [86] Angel O Z, Alvarado-Gil J J, Morales R L, et al. Band-gap shift in CdS semiconductor by photoacoustic spectroscopy: Evidence of a cubic to hexagonal lattice transition. *Appl. Phys. Lett.* 1994, 64: 291~293
- [87] Trujillo O, Moss R, Vuong K D, et al. CdS thin film deposition by CW Nd:YAG laser. *Thin Solid Films*. 1996, 290/291: 13~17
- [88] Angel O Z, Hernandez L, Melo O, et al. Band-gap shift in CdS: phase transition from cubic to hexagonal on thermal annealing. *Vacuum*. 1995, 46:1083~1085
- [89] Morales R L, Angel O Z. Photoluminescence analysis of CdS thin films under phase transition. *Thin Solid Films*. 1996, 281-282: 386~389
- [90] Schock H W, Noufi R. CIGS-based Solar Cells for the Next Millennium. *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 2000, 8: 151~160
- [91] Kylvner A. The chemical bath deposited CdS/Cu(in,Ga)Se<sub>2</sub> interface as revealed by X-ray photoelectron spectroscopy. *J. Electrochem. Soc.*, 1999, 146(5): 1816~1823
- [92] Friedlmeier T M, Braunger D, Hariskos D, M. et al. Nucleation and growth of the CdS buffer layer on Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin film. in *Proc. 25th Photov. Spec. Conf. IEEE, New York, 1996, 845~848*

- [93] J. Kessler, K. O. Velthaus, M. Ruckh, et al., Chemical bath deposition of CdS on CuInSe<sub>2</sub> etching effects and growth kinetics, in Proc. 6th Intern. Photovolt. Science Eng. Conf., Eds. B. K. Das and S. N. Singh, p. 1005, Oxford Publ., New Delhi, 1992.
- [94] Contreras M A, Romero M J, Bobby T, et al. Optimization of CBD CdS process in high-efficiency Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-based solar cells. *Thin Solid Films*. 2002, 403/404: 204~211
- [95] T. Wada, S. Hayashi, Y. Hashimoto, S. Nishiwaki, T. Sato and M. Nishitina, High efficiency Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> (CIGS) solar cells with improved CIGS surface, in Proc. 2nd World Conf. on Photovolt. Energy Conv., Eds. H. A. Ossenbrink, P. Helm, H. Ehmann and E. D. Dunlop, p. 403, E. C. Joint Res. Centre, Luxembourg, 1998.
- [96] Nakada T, Kunioka A. Direct evidence of Cd diffusion into Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films during chemical-bath deposition process of CdS films. *Appl. Phys. Lett.* 1999, 74: 2444~2446
- [97] Li S S, Stanbery B, Chang C H, et al. Thin-film module measurement artifacts. *Proceeding of the 25th IEEE PVSC*, Washington, DC, 1996: 821~824
- [98] Minemoto T, Matsui T, Takakura H, et al. Theoretical analysis of the effect of conduction band offset of window/CIS layers on performance of CIS solar cells using device simulation. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 2001, 67: 83~88
- [99] Kushiya K, Ohshita M, et al. Yield issues on the fabrication of 30cm×30cm sized Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub>-based thin-film modules. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 2003, 75: 171~178
- [100] Herberholz R, Nadenau V, Ruhle U, et al. Prospects of wide-gap chalcopyrites for thin film photovoltaic modules. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 1997, 49: 227~237
- [101] Morkel M, Weinhardt L, Lohmuller B, C. et al, Flat conduction-band alignment at the CdS/CuInSe<sub>2</sub> thin-film solar-cell heterojunction. *Appl. Phys. Lett.* 2001, 79 (27): 4482~4484
- [102] Nakada T, Hongo M, Hayashi E. Band offset of high efficiency CBD-ZnS/CIGS thin film solar cells. *Thin Solid Films*. 2003, 431/432: 242~248
- [103] 李言荣. 电子材料导论(第1版), 北京: 清华大学出版社, 2001: 206~207
- [104] Hahn B, Heindel G, Pschorr E, et al. MOCVD layer growth of ZnO and tertiary butanol. *Semicond. Sci. Technol.* 1998, 13(7): 788~791
- [105] Sang B, Nagoya Y, Kushiya K, et al. MOCVD-ZnO windows for 30 cm×30 cm CIGS-based modules. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 2003, 75: 179~184
- [106] Myong S Y, Baik S J, Lee C H, et al. Extremely transparent and conductive ZnO:Al thin film prepared by photo-assisted metal organic chemical vapor deposition using AlCl<sub>3</sub> (6H<sub>2</sub>O) as new doping material. *Jpn J Appl Phys(part2)*, 1997, 36(8B): L1078~L1081
- [107] Liu C.H., Min Y, Liu X., et al. Effect of electric field upon the ZnO growth on sapphire (0001) by atomic layer epitaxy method. *Chem. Phys. Lett*, 2002, 355(3): 43~47
- [108] Igasaki Y, Kanma H. Argon gas pressure dependence of the properties of transparent conduction ZnO:Al films deposited on glass substrates. *Applied Surface Science*, 2001, 169/170: 508~511.

- [109] Mondragon S H, Maldonado A, Reyes A, et al . ZnO:Al thin film obtained by chemical spray: effect of the Al concentration . *Applied Surface Science* , 2002, 193: 52~59
- [110]Jin-Hong Lee, Kyung-Hee Ko and Byung-Ok Park. Electrical and Optical properties of ZnO transparent conducting films by the sol-gel method. *J.Cryst. Growth*, 2003, 247(1-2): 119~124
- [111]马瑾,计峰,马洪磊. 蒸发制备 ZnO 薄膜的结构及光学电学特性的研究. *太阳能学报*. 1995, 16(2) :181~184
- [112]葛水兵,程珊华,宁兆元. ZnO:Al 透明导电膜的制备及其性能的研究. *材料科学与工程*,2000 ,18(3) :77~79
- [113]Jin Z C, Hamberg I, Granqvist C G.. Reactively sputtered ZnO:Al films for energy efficient windows, *Thin Solid Films*, 1998, 164: 381~386
- [114]Miname T, Hanto H, Sato H, et al. Effect of applied external magnetic field on the relationship between the arrangement of the substrate and the resistivity of aluminum-doped ZnO thin films prepared by rf magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 1998, 164: 275~279
- [115]Delahoy A E and Chen L. *Advanced CIGS Photovoltaic Technology*. Annual Technical Report. May 2003 • NREL/SR-520-33836 .
- [116]Cooray N F, Kushiya K, Fujimaki A, et al., Large area ZnO films optimized for graded band-gap Cu(InGa)Se<sub>2</sub>-based thin-film mini-modules. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 1997, 49: 291~297
- [117]Rau U, Schmidt M. Electronic properties of ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells aspects of heterojunction formation *Thin Solid Films*. 2001, 387: 141~146
- [118]Klein A, Jaegermann W, Fermi-level-dependent defect formation in Cu-chalcopyrite semiconductors. *Appl. Phys. Lett*. 1999, 74: 2283~2285
- [119]Agashe C, Kluth O, et al. Optimization of the electrical properties of magnetron sputtered aluminum-doped zinc oxide films for opto-electronic applications. *Thin Solid Films*. 2003, 442: 167~172
- [120]Sang B, Kushiya K, et al. Performance improvement of CIGS-based modules by depositing high-quality Ga-doped ZnO windows with magnetron sputtering *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 2001, 67: 237~245
- [121]Hagiwara Y, Nakada T, Kunioka A. Improved  $J_{sc}$  in CIGS thin film solar cells using a transparent conducting ZnO:B window layer. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 2001, 67: 267~271
- [122]Jeong W J, Park G C. Electrical and optical properties of ZnO thin film as a function of deposition parameters. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 2001, 65: 37~45

## 第三章 蒸发源的设计与设备改造

共蒸发沉积法制备 CIGS 薄膜一般在物理气相沉积或分子束外延设备中进行,采用四个以上能够单独控制的蒸发源,用于不同的组合蒸发 Cu、In、Ga 和 Se 等单质元素。可以同时蒸发沉积,也可以分步沉积 Cu、In、Ga 和 Se,无论是哪种沉积方法,制备高质量的 CIGS 薄膜对设备都有很高的要求。首先需要较高的真空度,包括设备的极限真空和本底真空<sup>[1,2]</sup>。其次,需要精确测试与控制元素的蒸发速率,这是制备 CIGS 薄膜的关键。如第 1.3 节所述,一般可通过控制蒸发源的温度或蒸发速率来实现。蒸发速率的控制通常采用原子吸收法或荧光光谱法,这些方法精确可靠,重现性好,但是设备造价高。蒸发源温度的控制比较简单,设备成本低,是实现蒸发速率控制的重要方法。

本研究室使用的物理气相沉积设备是由北京仪器厂生产的 DM-450A 型真空镀膜机改造的,将原有的油扩散泵改为分子泵抽气系统,极限真空度为  $2 \times 10^{-4}$  Pa。2000 年在该设备上采用共蒸发制备 CIGS 薄膜,蒸发法制备 CdS,电池效率最好达到 9.13%<sup>[3]</sup>,2003 年底采用共蒸发三步法制备 CIGS 薄膜,化学水浴法制备 CdS,电池效率最高达到 12.10%<sup>[4]</sup>。但是,该设备的可控性和重现性差。

为了使该设备达到制备高质量 CIGS 的要求,提高蒸发源的可控性及设备的重复性,本章根据蒸发沉积的基本原理,设计并研制成功一种新型的金属蒸发源和硒蒸发源,经过反复试验改进,较好地控制了元素的蒸发速率,大大提高了工艺的重复性,为研究共蒸发沉积高质量 CIGS 薄膜奠定了设备基础。

### 第一节 蒸发沉积法的基本原理<sup>[5]</sup>

真空蒸发沉积薄膜是在真空条件下,是用蒸发源加热蒸发物质使之汽化,蒸汽粒子流直接射向衬底并在衬底上凝固形成薄膜。由于气体分子总在不停地运动进行无规则地碰撞,从一次碰撞到下一次碰撞之间,气体分子走过的路程叫做气体分子的自由程。常取许多气体分子的多次自由路程的平均值,叫做平均自由程。气体分子的平均自由程  $\lambda$  和压强  $P$  成反比,其关系式如下<sup>[6]</sup>:

$$\lambda = \frac{5 \times 10^{-3}}{P} \quad (3.1)$$

式中 P 的单位为 Torr, λ 的单位是 cm。下表列举了 P 和 λ 的对应值。

表 3.1 压强和平均自由程的对应值

P	Pa	$1.3 \times 10^{-1}$	$1.3 \times 10^{-2}$	$1.3 \times 10^{-3}$	$1.3 \times 10^{-4}$	$1.3 \times 10^{-6}$	$1.3 \times 10^{-9}$
	Torr	$10^{-3}$	$10^{-4}$	$10^{-5}$	$10^{-6}$	$10^{-8}$	$10^{-11}$
λ	cm	5	50	500	5000	$5 \times 10^5$	$5 \times 10^8$

从表 3.1 中可以看到, 随着真空度的提高, 平均自由路程迅速增大, 因此从平均自由路程的大小同样可以看出蒸发粒子能否顺利到达衬底表面。这就要求真空系统其本底压强足够低, 平均自由路程必须比蒸发源到基材的距离大得多, 一方面降低与残余气体分子碰撞几率, 可提高大面积薄膜的均匀性; 另一方面, 降低与残余气体发生反应, 保证薄膜的纯度。蒸发镀膜时常用的压强是  $5.0 \sim 1.3 \times 10^{-3} \text{Pa}$ , 相应的平均自由路程为约 500cm, 而蒸发源到基材的距离大致是 20~30cm。这是本论文确定本底真空度和衬底与蒸发源之间距离的根据。

在  $10^{-4} \text{Pa} (7.5 \times 10^{-7} \text{Torr})$  的压强下, 本底气体是以  $3 \times 10^{14}$  分子/ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}$  的速率与衬底相碰撞。如果每一碰撞分子都被粘附在衬底上的话, 相当于每三秒钟就形成一个单分子层。在适当的沉积速率(例如 2~10nm/s)和一般的粘着系数的情况下,  $10^{-4} \sim 10^{-5} \text{Pa}$  的压强能适用于沉积多种薄膜。除了真空压强外, 真空室内的气体分压也是影响薄膜质量的一个因素, 这些气体可能会与薄膜反应或进入到薄膜中。少量的残余活性气体可使薄膜的性能发生很大的变化, 降低薄膜的质量。应该使每种气体或蒸气的压强均低于某一数值, 否则将会影响薄膜的性能<sup>[7]</sup>。

在真空室内, 沉积薄膜的速率、均匀性、结晶结构等质量与蒸发的速率、蒸发源的结构、蒸发源与衬底的相对位置等因素有关。

### 3.1.1 蒸发速率

对于点蒸发源和平面蒸发源, 假设蒸发源液面的蒸气压为  $P_1$ 、蒸发速率可由下式决定:

$$F_v = \alpha_e \frac{1}{4RT} \cdot \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_d}} (P_{sat} - P_1) \cdot M_d \quad (3.2)$$

式中  $F_v(\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{S})$ : 气压为  $P_1$  时单位面积蒸发速率, 即单位时间内单位面积的蒸发量;  $\alpha_e$  为蒸发系数, 在 0~1 之间变化;  $P_{sat}$  为温度 T 时的饱和蒸气压, 单位

为 Pa;  $M_d$  为蒸发分子的摩尔质量;  $R$  为理想气体常数;  $T$  为蒸发表面的绝对温度。从上式可以看出, 当真空室内的气压与蒸发物质的饱和蒸气压相等  $P_{\text{sat}}=P_1$  时, 蒸发速率  $F_v=0$ ; 当  $P_1=0$ ,  $\alpha_e$  为 1 时, 蒸发速率最大, (3.2) 式可表示为<sup>[8]</sup>:

$$F_v = 4.37 \times 10^{-3} \cdot P_{\text{sat}} \sqrt{\frac{M_d}{T}} \quad (3.3)$$

可见, 单位面积上的蒸发速率取决于蒸发源表面的温度。在实际蒸镀中, 蒸发速率在  $10^{-4} \sim 10^{-1} \text{kg/m}^2 \cdot \text{s}$  范围内。

式 (3.2) 和 (3.3) 只表示蒸发材料表面上的蒸发速率, 实际蒸发速率还与蒸发源形状有关。常用的蒸发源可分为努森型、自由表面型和坩埚型, 如图 3.1 所示。对于图 3.1 中的(b)自由蒸发源和(c)坩埚型蒸发源 (深度  $L$  较小), 蒸发速率可以用 (3.2) 式表示, 但努森 (Knudsen) 型蒸发源不适用。

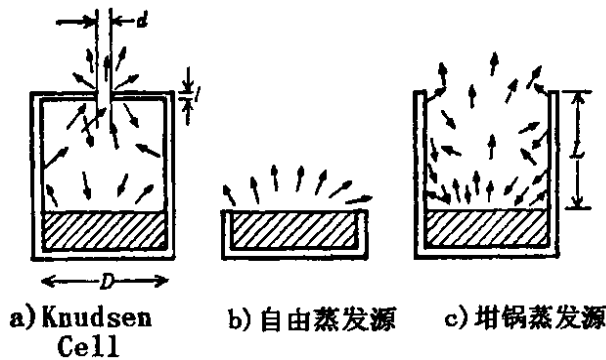


图 3.1 典型蒸发源形状

对于努森蒸发源, 蒸发速率受到喷嘴大小  $d$  和喷嘴长度  $l$  的影响, 还与努森值有关。努森值是指蒸发物质的平均分子自由程  $\lambda$  与蒸发源喷嘴半径  $d/2$  之比, 即:  $K_n=2\lambda/d$ 。当  $K_n>1$  时, 属于自由分子蒸发形式, 从喷嘴蒸发出来的速率可以用下式表示<sup>[9]</sup>:

$$F_K = \pi \frac{d^2}{4} \cdot G \sqrt{\frac{M_d}{2\pi RT}} (P_2 - P_1) \quad (3.4)$$

其中  $F_K$  为蒸发源喷嘴的喷发速率, 单位为  $\text{kg/s}$ ;  $d$  为喷嘴直径;  $M_d$  为蒸发分子的分子量;  $R$  为理想气体常数;  $T$  为蒸发表面的绝对温度;  $P_2-P_1$  为喷嘴内外的压强差;  $G$  为常数, 由努森蒸发源喷嘴的长度  $l$  与直径之比决定。对于  $l/d<3$  的蒸发源,  $G$  由下式给出:

$$G = \frac{1}{1+l/d} \quad (3.5-1)$$

当  $l/d > 3$  时,

$$G = \frac{1+0.8 \cdot l/d}{1+1.9 \cdot l/d+0.6(l/d)^2} \quad (3.5-2)$$

比较 (3.2) 式和 (3.4) 式可以看出, 对于图 3.1 中(b) 和(c)蒸发源, 蒸发速率与蒸发源无关, 只取决于蒸发物质本身性质、蒸发温度及蒸发室中的真空度; 而对于努森蒸发源蒸发速率还取决于喷嘴的形状, 喷嘴直径越大, 蒸发速率越大; 喷嘴长度越大, 蒸发速率越小。这是选择蒸发源形状的依据。

蒸发材料的饱和蒸气压与温度之间的关系可以近似表示为:

$$\log P_{sat} = A - \frac{B}{T} \quad (3.6)$$

式中的 A 和 B 为常数, 可通过实验测得。对于大多数材料而言, 饱和蒸气压小于 1Torr 时, 在比较窄的温度范围内, 上式是比较精确的。

对于 Cu、In 和 Ga 来说, 饱和蒸气压与温度的关系可以更精确地表示为下式 [10,11] :

$$\log P_{sat}^{Cu} = -19.818 + 2.0643 \times 10^{-2} \times T - 5.2119 \times 10^{-6} \times T^2 \quad (3.7)$$

$$\log P_{sat}^{In} = -16.238 + 2.1427 \times 10^{-2} \times T - 6.7885 \times 10^{-6} \times T^2 \quad (3.8)$$

$$\log P_{sat}^{Ga} = -16.015 + 1.8375 \times 10^{-2} \times T - 4.8720 \times 10^{-6} \times T^2 \quad (3.9)$$

式中的 P 为饱和蒸气压, 单位为 Torr, T 为温度, 单位 °C。根据上式计算得到各元素不同蒸气压所对应的温度如表 3.2 所示, 通常规定饱和蒸气压为  $10^2$ Torr 时的温度为蒸发温度, 由此可以近似得出 Cu、In、Ga 的蒸发温度范围。

用表 3.2 中的数据代入 (3.2) 式, 可得到金属元素在不同蒸发速率下所需要的蒸发温度如表 3.3 所示。由于在实际蒸镀中, 蒸发速率一般在  $10^{-4} \sim 10^{-1} \text{kg/m}^2 \cdot \text{s}$  范围内, 所以表中只列出了相应范围的蒸发速率。对照表 3.2 和表 3.3, 可以确定蒸发饱和蒸气压在  $10^{-3} \sim 10^{-2}$ Torr 之间比较合适, 即 Cu、In 和 Ga 的蒸发温度分别在  $1200 \sim 1300^\circ\text{C}$ 、 $850 \sim 950^\circ\text{C}$  和  $950 \sim 1060^\circ\text{C}$  之间。这是确定蒸发源加热丝及热偶耐热性、功率选择的基本依据。

表 3.2 Cu、In 和 Ga 饱和蒸气压与温度的关系

温度 (°C) 元素	饱和蒸气压					
	10 <sup>-6</sup> Torr	10 <sup>-5</sup> Torr	10 <sup>-4</sup> Pa	10 <sup>-3</sup> Torr	10 <sup>-2</sup> Torr	10 <sup>-1</sup> Torr
	1.33×10 <sup>-4</sup> Pa	1.33×10 <sup>-3</sup> Pa	1.33×10 <sup>-2</sup> Pa	1.33×10 <sup>-1</sup> Pa	1.33Pa	13.3Pa
Cu	889.4	981.2	1082.4	1196.5	1330.3	1500.0
In	587.0	664.3	748.8	842.9	951.1	1082.2
Ga	660.8	747.7	841.7	945.2	1061.5	1197.1

表 3.3 不同蒸气压及蒸发温度下 Cu、In 和 Ga 金属元素的蒸发速率, 单位: (kg/m<sup>2</sup>.S)

蒸发 速率 元素	原子量	密度 (10 <sup>-3</sup> kg/m <sup>3</sup> )	饱和蒸气压			
			10 <sup>-4</sup> Pa	10 <sup>-3</sup> Torr	10 <sup>-2</sup> Torr	10 <sup>-1</sup> Torr
			1.33×10 <sup>-2</sup> Pa	1.33×10 <sup>-1</sup> Pa	1.33Pa	13.3Pa
Cu	63.55	8.96	1.41×10 <sup>-5</sup>	1.33×10 <sup>-4</sup>	1.27×10 <sup>-3</sup>	1.20×10 <sup>-2</sup>
In	114.82	7.31	2.28×10 <sup>-5</sup>	2.15×10 <sup>-4</sup>	2.02×10 <sup>-3</sup>	1.89×10 <sup>-2</sup>
Ga	69.72	5.91	1.67×10 <sup>-5</sup>	1.58×10 <sup>-4</sup>	1.49×10 <sup>-3</sup>	1.40×10 <sup>-2</sup>

蒸发速率除与蒸发物质的分子量、绝对温度和蒸发物质在温度 T 时的饱和蒸气压有关外, 还与材料自身的表面清洁度有关。这提醒我们注意每次蒸发完毕后, 要清理蒸发源, 以使下次蒸发时物料表面状态一致。

蒸发源温度变化对蒸发速率影响极大, 如果将饱和蒸气压与温度的关系式 (3.6) 代入到 (3.3) 式, 并对其进行微分, 即可得到蒸发速率随温度变化的关系式:

$$\frac{dF_v}{F_v} = \left( 2.3 \frac{B}{T} - \frac{1}{2} \right) \frac{dT}{T} \quad (3.10)$$

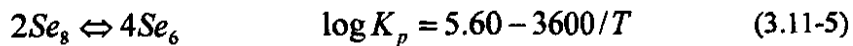
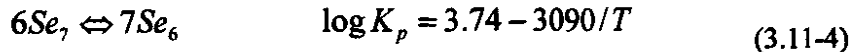
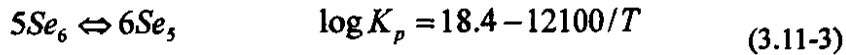
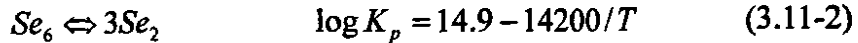
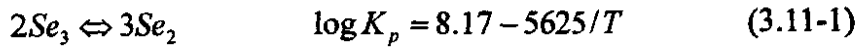
对于金属, 2.3B/T 通常在 20~30 之间。由此可见, 在蒸发温度 (饱和蒸气压为 10<sup>-2</sup>Torr) 以上进行蒸发时, 蒸发源温度的微小变化即可引起蒸发速率发生很大变化。因此, 在制膜过程中, 要想控制蒸发速率, 必须精确控制蒸发源的温度, 加热时应尽量避免产生过大的温度梯度。由上式估算, 蒸发源温度变化 1% 左右, 蒸发速率将增加约 20~30%<sup>[12]</sup>, 说明了蒸发源温度控制精度的重要。

### 3.1.2 气相 Se 的分子量确定

对于 Cu、In 和 Ga 等金属材料, 真空蒸发时原子量直接由元素的原子量确定。但对于 Se 来说, 由于 Se 的气相是以多种形式的原子团存在的, 其分子量与元素的原子量不同, 需要根据 Se 在真空中的具体条件计算其平均的分子量。

有研究表明, 在真空蒸发过程中, Se 是以原子团的形式存在, 并且不同原

子团之间存在一定反应，其反应和平衡常数为<sup>[13]</sup>：



式中 T 为绝对温度，单位 K； $K_p$  为饱和蒸气压，单位 atm。

尽管在硒蒸汽中存在多种不同的硒原子团，其总的蒸气压却可以用较简单的形式表示为：

$$\log P_{Se} = 6.357 - \frac{5681}{T} \quad (3.12)$$

式中  $P_{Se}$  为硒的总蒸发压，单位为 atm；T 为绝对温度，单位为 K。根据道尔顿 (Dalton) 定律，一定温度下，混合气体的总压强等于各成分气体的分压强之和，即  $P_{Se}$  为各种  $Se_i$  原子团分压  $P_i$  的总和<sup>[14]</sup>。

通过联解方程 (3.11) 和 (3.12)，可以求出液态硒源表面不同硒原子团  $Se_i$  的蒸气分压，然后再求出 Se 原子团的平均分子量。在低蒸气压范围内，平均分子量 M 可以用下式求得：

$$\frac{1}{\sqrt{M}} = \sum_i \frac{y_i}{\sqrt{i \times M \cdot W_{Se}}} \quad (3.13)$$

其中  $y_i$  是气相原子团  $Se_i$  的摩尔分数， $W_{Se}$  为硒分子的质量系数。

将 (3.12) 和 (3.13) 式计算得到的硒蒸气压和平均分子量代入 (3.3) 式可以计算出硒的蒸发速率。其蒸发温度一般在 200~250℃ 之间。由此确定硒的蒸发温度，了解硒蒸气的特点。

### 3.1.3 薄膜生长速率及均匀性

薄膜生长速率与各元素的蒸发速率有关，蒸发速率越大，薄膜生长速率也越大；但是薄膜生长速率还与蒸发源和衬底之间的距离有关。因此，应选择好蒸发源到衬底的距离，即蒸发距离。如果使用多个蒸发源的话，蒸发源之间的排列也应该有一个合理的安排。对于平面衬底，不同位置与蒸发源的距离是不同的，所以薄膜的厚度也不同，即衬底上薄膜的厚度是不均匀的。

假设使用点蒸发源和微小平面蒸发源(简称做小面源)蒸发，如图 3.2 所示。

离开蒸发源中心  $h$  处放置一块平板衬底，设平板基材中心处  $O$  点的薄膜厚度为  $t_0$ ，平板衬底  $R$  处的膜厚为  $t$ ， $\theta$  是微小面源法线与介于蒸发源和接收表面之间的直线所构成的角度， $\delta$  是  $R$  处到中心处  $O$  点的距离。且设蒸发分子碰撞基材的瞬间便发生沉积，蒸发分子与残余气体分子的碰撞忽略不计，蒸发源附近蒸发分子之间的碰撞同样忽略不计。那么可以推算出  $R$  处的厚度与  $O$  点处的厚度之比为：

$$\text{点蒸发源: } \frac{t}{t_0} = \frac{1}{[1 + (\delta/h)^2]^{3/2}} \quad (3.14)$$

$$\text{微小面蒸发源: } \frac{t}{t_0} = \frac{h^2}{h^2 + \delta^2} \cdot \cos\gamma \cdot \cos\theta = \frac{1}{[1 + (\delta/h)^2]^2} \quad (3.15)$$

当  $t/t_0$  的比值越接近 1 时即  $O$  点的厚度  $t_0$  和  $R$  处的膜厚  $t$  几乎相同，说明镀膜层的均匀性越好。图 3.3 表示由(3.14)和 (3.15) 式计算的点蒸发源和小面积蒸发薄膜厚度的分布，从图中的曲线可以看出，随着  $\delta/h$  比值的增加  $t/t_0$  下降，表明薄膜的厚度相差越来越大。所以，只有  $\delta/h$  比值足够小，才能得到较均匀的薄膜厚度。另外，(3.14)式也适合于努森蒸发源。

根据这个原则，本研究中将衬底与蒸发源的距离设计为设备所能达到的最大值，即  $h=260\text{mm}$ 。取衬底的  $\delta=50\text{mm}$ ，根据(3.14)式计算，制备的 CIGS 薄膜在衬底边缘与中心的厚度之比  $t/t_0=0.94$ 。

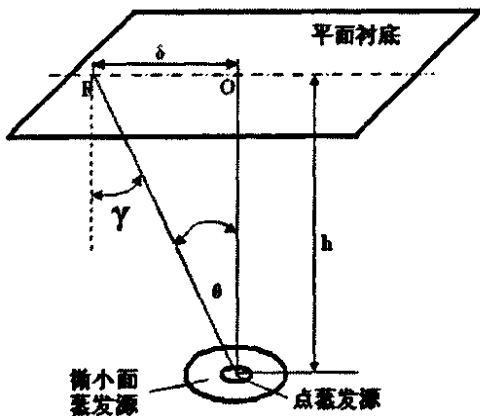


图 3.2 点蒸发源和微小面蒸发源示意图

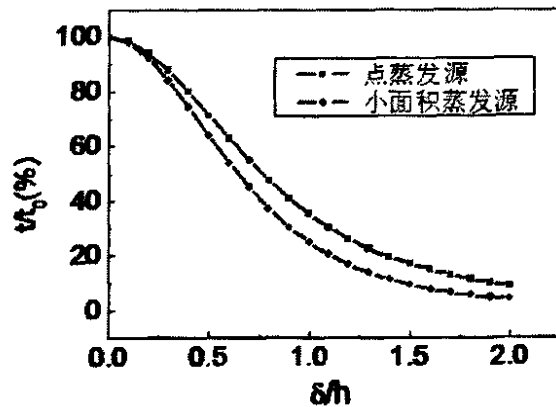


图 3.3 点蒸发源和小面积蒸发源薄膜厚度分布比较图

3.1.4 残余气体对蒸发过程的影响

从蒸发材料表面释放的粒子以一定的速率在空间沿直线运动，直到与其他粒子碰撞为止。在真空系统中，当气相中粒子浓度和残余气体的压强足够低时，这些粒子从蒸发源到衬底之间可以保持直线飞行，否则，就会产生碰撞而改变运动方向，造成蒸发粒子在输运途中散射。假设蒸发粒子主要与剩余气体的原子或分子碰撞而散射，则在相距为  $h$  的蒸发源与衬底之间的散射粒子数为<sup>[15]</sup>：

$$N = N_0 \left[ 1 - \exp\left(-\frac{h}{\lambda}\right) \right] \quad (3.16)$$

式中  $N_0$  为蒸发粒子数； $\lambda$  为残余气体分子平均自由程，可表示为：

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{kT}{4\pi \cdot r_m^2 \cdot p} \quad (3.17)$$

式中  $r_m$  为残余气体分子半径； $p$  为残余气体的压强(Pa)； $T$  为残余气体的绝对温度(K)； $k$  为玻尔兹曼常数( $1.38 \times 10^{-23}$  J/K)，在 25℃ 的空气中  $\lambda$  由 (3.17) 式简化为 (3.1) 式。

由 (3.16) 式可以计算出蒸发粒子在行进途中被反射的百分比，也叫做碰撞比  $f = N/N_0$  与  $h/\lambda$  的关系如 3.4 图所示。

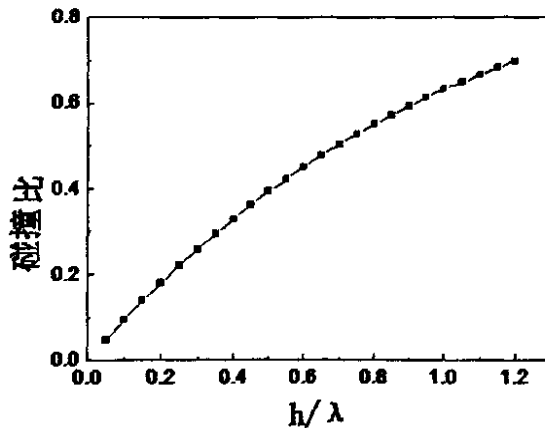


图 3.4 蒸发粒子的实际行程对平均自由程之比( $h/\lambda$ )与碰撞比的关系

对于本实验所用的设备，设计  $h$  为 26cm。若残余气体的压强约为  $10^{-2} \sim 10^{-5}$  Pa 变化，则可根据上式计算出其自由程  $\lambda$  和碰撞比的变化，如表 3.4 所示。表中的数据说明，本底真空度在  $10^{-2} \sim 10^{-3}$  Pa 之间时，蒸发粒子碰撞比例变化很大，可从 4% 到 32%。这意味着在真空度为  $3 \times 10^{-3}$  Pa 时，蒸发的粒子有 11% 被散射而

不能沉积在衬底上。用表 3.4 中的数据作图得到图 3.5，蒸发蒸粒子的碰撞比随残余气体压强呈线性增加。因此，为了减小蒸发粒子散射，本底真空应尽可能抽到更低的压强。

残余气体除了对蒸发粒子有散射作用以外，还对沉积的薄膜有污染。残余气体中的杂质气体分子，如  $H_2O$ ， $CO_2$ ， $O_2$ ， $N_2$ ，有机分子等会和蒸发粒子一起被吸附或化合，在薄膜中造成污染。

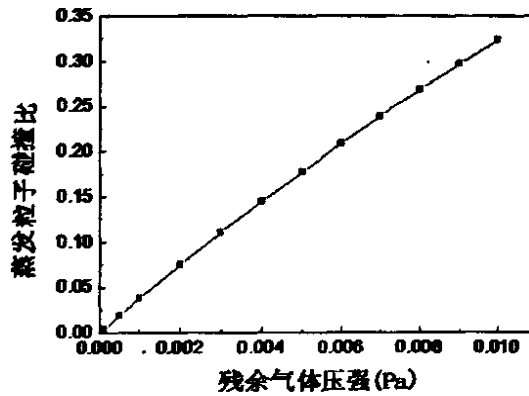


图 3.5 衬底与蒸发源距离  $h$  为 26cm 时，蒸发粒子碰撞比与残余气体压强的关系

表 3.4  $h=26cm$ 、温度为  $25^\circ C$  时，蒸发粒子碰撞比与残余气体压强的关系

$p(pa)$	$\lambda (cm)$	$h/\lambda$	$f=N/N_0(\%)$
$1 \times 10^{-5}$	66700	$3.9 \times 10^{-4}$	0.04
$5 \times 10^{-5}$	13340	$1.9 \times 10^{-3}$	0.19
$1 \times 10^{-4}$	6670	$3.9 \times 10^{-3}$	0.39
$5 \times 10^{-4}$	1334	0.019	1.93
$1 \times 10^{-3}$	667	0.038	3.82
$2 \times 10^{-3}$	333	0.078	7.50
$3 \times 10^{-3}$	222	0.117	11.04
$4 \times 10^{-3}$	166	0.156	14.44
$5 \times 10^{-3}$	133	0.195	17.71
$6 \times 10^{-3}$	111	0.234	20.85
$7 \times 10^{-3}$	95	0.273	23.88
$8 \times 10^{-3}$	83	0.312	26.79
$9 \times 10^{-3}$	74	0.351	29.59
0.01	66	0.389	32.28

在平衡状态下，单位面积衬底或薄膜表面吸附的剩余气体分子的浓度  $C_i$ ，

即  $1\text{cm}^2$  衬底表面上每秒钟剩余气体分子碰撞的数目与蒸发沉积粒子的数目之比，可以表示为：

$$C_i = 7.77 \frac{P_g M_a}{\sqrt{M_g T \cdot \rho \cdot R_d}} \quad (3.18)$$

式中  $p_g$  为剩余气体的压强 (Pa)； $M_a$ 、 $M_g$  为蒸发粒子和剩余气体的原子、分子量； $\rho$  为蒸发材料的密度( $\text{g}/\text{cm}^3$ )； $R_d$  为沉积速率( $\text{nm}/\text{s}$ )。

根据 (3.18) 式可以计算出薄膜中含残余气体的浓度，表 3.5 为剩余气体压强和沉积速率对 Sb 膜中氧杂质浓度的影响。由表可见，即使在相当低的剩余气体压强下，剩余气体粒子的碰撞数目也可能接近蒸发粒子的碰撞数目。但不同的剩余气体压强下（如  $1.33 \times 10^{-3} \text{Pa}$ ），当提高沉积速率为  $100\text{nm}/\text{s}$  时， $C_i$  则下降至  $10^{-2}$ 。

表 3.5 室温下沉积 Sb 膜的最大氧杂质含量(%)

$P_{O_2}$ (pa)	沉积速率 $R_d(\text{nm}/\text{s})$			
	0.1	1	10	100
$1.33 \times 10^{-7}$	$10^{-3}$	$10^{-4}$	$10^{-5}$	$10^{-6}$
$1.33 \times 10^{-5}$	$10^{-1}$	$10^{-2}$	$10^{-3}$	$10^{-4}$
$1.33 \times 10^{-3}$	10	1	$10^{-1}$	$10^{-2}$
$1.33 \times 10^{-1}$	$10^3$	$10^2$	10	1

共蒸发制备 CIGS 薄膜的沉积速率一般在  $1\sim 10\text{nm}/\text{s}$ ，真空度为  $2 \times 10^{-3} \sim 8 \times 10^{-3} \text{Pa}$  之间，可见其氧含量在  $1\sim 0.1\%$  之间。因此，提高薄膜的沉积速率，降低真空室内的压强可以有效地提高薄膜的纯度。

单位时间、与单位面积器壁碰撞的总分子数，也称为入射频率为：

$$\nu = 3.5 \times 10^{22} \frac{P}{\sqrt{\mu_0 T}} \quad (3.19)$$

式中  $P$  为气压强，单位用 Torr， $T$  为绝对温度， $\mu_0$  为折合质量。

如果入射到壁面的分子被全部束缚在表面而不返回空间，这便是单位时间单位面积壁面能够从空间吸附的最大分子数。通过(3.19)式计算可以得出，室温  $300\text{K}$  分子量为 30 左右的气体分子(包括氮、氧、空气和  $\text{CO}_2$ )入射频率约为  $3.7P \times 10^{20}$  个分子(这里  $P$  的单位用 Torr)，当  $P=10^{-6}\text{Torr}$  时，只需  $2\sim 3\text{s}$  便能形成一个单分子层，而在  $P=10^{-10}\text{Torr}$ ，则需要  $20000\sim 30000\text{s}$  的时间。

对于 CIGS 薄膜来说，它是一种成份复杂的化合物半导体，影响其成份、结构、光电性质等的因素非常复杂。为了提高其质量，减少不明原因的影响，应尽可能提高其真空度，防止残余气体分子中的氧与 Cu、In 和 Ga 反应，以及 N<sub>2</sub> 等惰性气体分子对衬底的碰撞、逃逸在 CIGS 薄膜中形成缺陷。

## 第二节 蒸发源的设计、加工及调试

### 3.2.1 共蒸发设备的基本结构

本论文用于制备 CIGS 薄膜的设备是北京仪器厂的 DM-450A 型真空镀膜机，将原有的扩散泵改为分子泵，极限真空度为  $2 \times 10^{-4}$  Pa。真空系统结构如图 3.6 所示，主要由真空室、预抽真空的机械泵、抽高真空的分子泵、真空规以及配套的管路、阀门构成。

由于 CIGS 薄膜是多元化合物，多采用独立蒸发源分别用于蒸发 Cu、In、Ga 和 Se。为了得到合适成份的薄膜，需要严格控制蒸发源的蒸发速率。因此，蒸发源的设计及其控制成为制备高质量 CIGS 薄膜的关键因素之一。

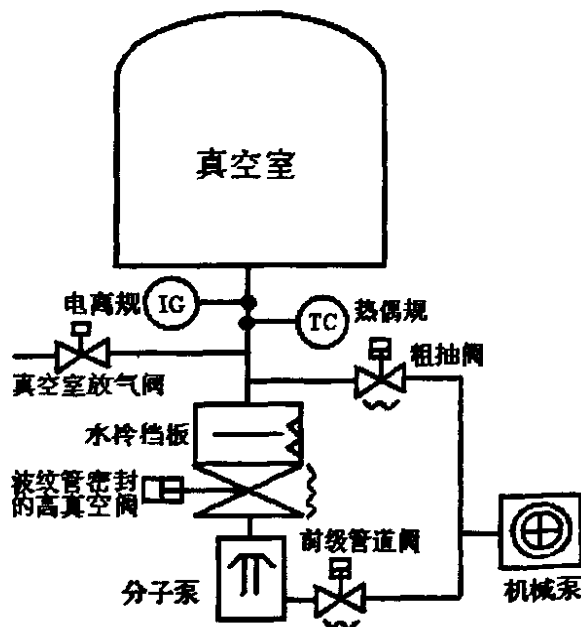


图 3.6 共蒸发真空系统结构示意图

### 3.2.2 蒸发源的设计

蒸发源是共蒸发设备的关键部件，它的设计是否合理、控制是否精确直接

决定了设备性能的好坏。蒸发源的设计首先要确定设计参数，如坩埚形状和大小、蒸发温度、加热器功率。

根据真空蒸发沉积的原理以及现有设备的条件，本实验所用的蒸发源设计成图 3.1 (c) 所示的柱状型坩埚。对于 Cu、In 和 Ga 金属，其蒸发速率可由(3.2)式确定；对于 Se 源，由于 Se 原子是以原子团的形式存在，(3.2) 式中的分子量要根据 (3.13) 式确定。

为了使坩埚的容量可以容纳足够的物料又不至于太多，能够在每次使用后略有剩余，剩余量要保证不会因为蒸发面积变化而引起蒸发速率的变化，即剩余的物料必须能够覆盖坩埚的底部。由于是反应蒸发，在蒸发过程中，各源相互污染，在下次蒸发前，需要将坩埚中剩余的物料清理掉，以消除物料表面污染对蒸发速率的影响。所以剩余的物料不能太多，否则浪费太大。由此可见，确定坩埚的大小是很重要的。

表 3.6 是 CIS、CIGS 和 CGS 材料的基本物理性质，从表中可以看出，CIS 比 CGS 的晶格常数大，密度也大，而 CIGS 则介于两者之间。表 3.7 列出了 Cu、In、Ga 和 Se 的基本物理性质，其中 Cu 具有典型的金属特点，即高熔点和高沸点，而 In 和 Ga 的熔点低，而沸点高。

表 3.6 CuInSe<sub>2</sub> 和 CuGaSe<sub>2</sub> 的基本性质

性质	CuInSe <sub>2</sub>	Cu(In <sub>0.7</sub> Ga <sub>0.3</sub> )Se <sub>2</sub>	CuGaSe <sub>2</sub>
熔点(°C)	989		1040
密度(g/cm <sup>3</sup> )	5.75	5.69	5.567
晶格常数 a(Å)	5.782	5.736	5.612
晶格常数 c(Å)	11.619	11.448	11.032
c/a	2.010	1.996	1.966
E <sub>g</sub> (eV)	1.04	1.19	1.68
PDF 卡片号	00-040-1487	00-035-1102	00-035-1100

本实验中制备的 CIGS 薄膜的厚度一般为 2~3μm，衬底面积为 11×11cm<sup>2</sup>。取薄膜厚度为 3μm；薄膜密度为 5.8g/cm<sup>3</sup>，可计算出衬底上的薄膜重量约为 0.22g。设备的真空室直径为 400mm，高为 520mm，其中需安装衬底支架、衬底加热器、蒸发源、加热器电极等，蒸发源的液面与衬底之间的最大距离可设计为 26cm。根据小面积平面源蒸发流量分布的余弦定律，可以估算沉积在衬底上的物料约为蒸发总量的 14%。

表 3.7 Cu、In 和 Ga 的物理性质如表所示<sup>[16]</sup>：

元素	原子量 (g/mol)	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	熔点(°C)	沸点 (°C)
Cu	63.55	8.96	1084	2563
Ga	69.72	5.91	29.74	2205
In	114.82	7.31	157	2073
Se	78.96	4.80	220	685

再由表 3.7 中数据进行计算，最后确定 Cu、In 和 Ga 源坩埚的内径为 8mm，外径为 12mm，深度为 10mm，坩埚总高度为 17mm，其结构如图 3.7(a)所示。硒蒸发源的坩埚与图 3.7(a)所示结构相似，坩埚内径为 22mm，外径为 28mm 深度为 24mm，总高为 32mm。

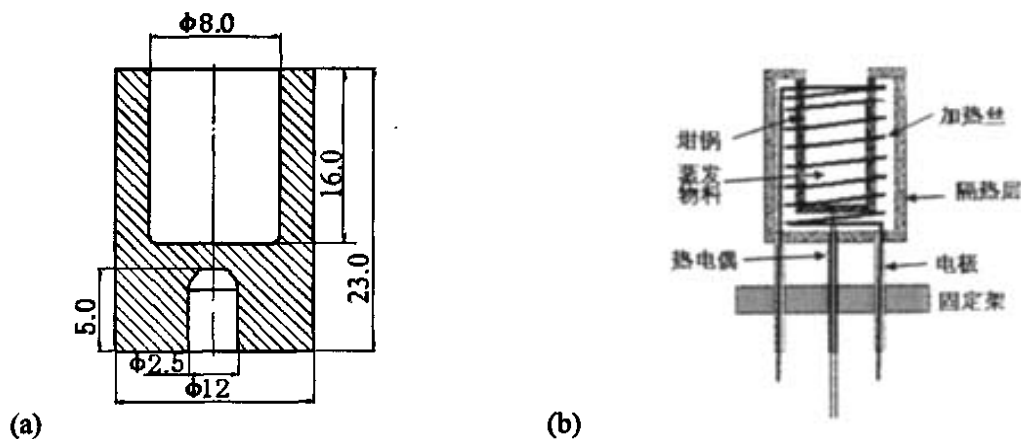


图 3.7 普通蒸发 Cu、In 和 Ga 的 BN 坩埚结构示意图

在确定坩埚大小、形状之后，要确定加热器的功率。上述已经说明蒸发速率在  $10^{-4} \sim 10^{-1} \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s}$  范围内时，Cu、In 和 Ga 的蒸发温度分别在  $1200 \sim 1300^\circ\text{C}$ 、 $850 \sim 950^\circ\text{C}$  和  $950 \sim 1060^\circ\text{C}$  范围内，硒的蒸发温度在  $200 \sim 250^\circ\text{C}$ 。

蒸发源所需的热量，除将蒸发材料加热蒸发所需的热量外，还必须考虑蒸发源在加热过程中产生的热辐射和热传导所损失的热量。即蒸发源所需的总热量  $Q$  为<sup>[12]</sup>：

$$Q=Q_1+Q_2+Q_3 \tag{3.20}$$

式中  $Q_1$  是蒸发材料蒸发时所需的热量； $Q_2$  是蒸发源因热辐射所损失的热量； $Q_3$  是蒸发源因热传导所损失的热量。蒸发源所需的总热量即为蒸发源所需的总功率。

坩埚加热器的设计主要考虑到 DM-450A 型真空镀膜机的真空室较小，安装

多个蒸发源同时进行蒸发时，容易造成室内温度过高，而使较低温度蒸发的硒源温度被烤得很高而失控。所以蒸发源的加热功率越小越好，以减小对真空室产生的热影响。

用于高温真空中加热的材料主要有镍铬合金、铁铬铝合金，钼、钨、钽等纯金属及石墨<sup>[17]</sup>。当加热温度超过 1000℃，沉积的薄膜纯度要求高时，必须选择纯金属作为加热源。因此，选用纯金属 Mo 丝作为加热源，缠绕在 BN 坩埚上。钼在氧化气氛中很易氧化，在 600℃左右时，与氧生成氧化钼气体而升华，在渗碳气氛中易渗碳变脆。在真空中于 1800℃钼也强烈挥发，高温下长期工作会使晶粒粗大，性质变脆<sup>[18]</sup>。

为了减小蒸发源热辐射对真空室内温度的影响，所有坩埚绕上 Mo 加热丝后，套上一层 BN 隔热层，再包上二层互相隔开的 Mo 箔作为隔热层。由于每个蒸发源所需要的加热功率计算比较困难，因此根据坩埚的大小，选择不同直径的钼丝实际缠绕后测试确定。首先选择 Mo 丝的直径为 0.5mm，绕在坩埚上测试，变压器的输入 220V，输出为 20V，发现加热速度很慢，无法将 Cu 升温到所需要温度，表明功率太小。改为直径为 1.0 的 Mo，则符合加热蒸发源加热所需的各项指标。完整的蒸发源是在 BN 陶瓷坩埚绕上 Mo 丝后再加上隔热套，底部安装有热电偶。

热偶安装在 BN 坩埚底部小孔中，小孔直径为 2.5mm。安装时要与 Mo 加热丝一起固定形成一个整体，如图 3.7(b)所示。否则，在使用的过程中，热偶的位置因热胀冷缩等原因会发生较大的变化，使测试温度不准确，影响蒸发源的稳定性。蒸发源的温度采用 FP93 型比例积分微分控制仪（PID）控制，线路如图 3.8 所示。

蒸发源设计的每一个参数都会影响蒸发源的性能，甚至对真空室的环境有很大影响。实验表明，BN 坩埚的大小、深度，加热丝 Mo 的粗细、绕制的圈数对蒸发源的蒸发速率及蒸发源的寿命影响很大。当坩埚没有 Mo 层隔热时，由于蒸发源热辐射的影响，真空室内温度很高，硒源不需要加热就会被烤至 300℃。用图 3.7 所示的普通蒸发源按标准的三步法工艺制备 CIGS 薄膜厚度时，得到的厚度只有 0.34μm，沉积速率小，加热功率大，蒸发过程中有小金属颗粒喷出。据分析这是因为坩埚较深，Mo 只绕至顶部时，存在一定的温度梯度，坩埚出口处的温度偏低，导致金属蒸发速度下降<sup>[19]</sup>。

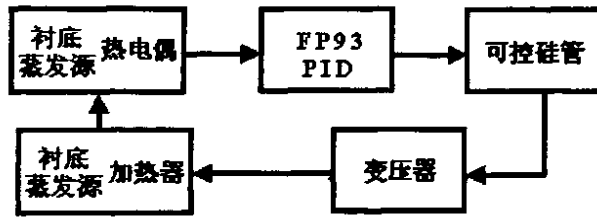


图 3.8 衬底及蒸发源的加热系统控制示意图

为了克服这个问题，将坩埚深度改为 10mm，加热丝绕至坩埚顶端再多绕 1~2 圈，如图 3.9(b)所示。使用这种新型坩埚按标准三步法工艺制备 CIGS 薄膜，可得到  $2.0\mu\text{m}$  的厚度。这是因为新型坩埚的深度减小，Mo 加热丝高出坩埚出口时，提高了坩埚出口处的温度，使坩埚上部比内部具有更高温度，蒸发出来的粒子获得一种加速动力，向空中喷发的速度更快，分布更均匀。

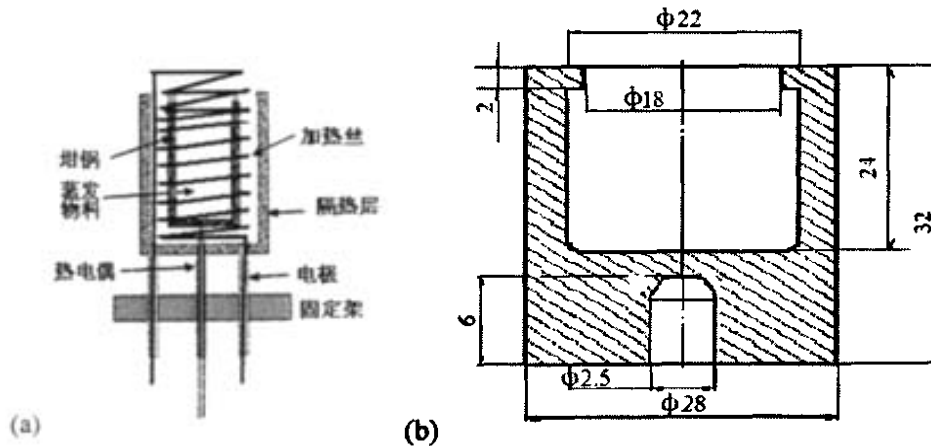


图 3.9 本研究设计的新型蒸发源：(a)金属蒸发源；(b)硒源坩埚

采用与图 3.7(a)中相似的普通硒源制备 CIGS 薄膜，经过几个月的试验发现电池的效率总体水平总是 8~10%范围。原因可能与金属坩埚相似，不同的是硒坩埚更大更深。普通硒坩埚的蒸发速率及束流的空间分布受坩埚深度的影响，深度越大，分布越集中，且由于直径大不容易加热均匀，所以无论如何变化硒源蒸发温度都没有效果。为此，参照金属蒸发源的特点，将硒蒸发坩埚，设计成图 3.9(b)所示的结构。坩埚顶部有一个收口边，根据蒸发源特点，这个边缘起到了控制蒸发速率和使速流分布更均匀的作用。但是由于硒蒸发的特殊性，它不能采用金属坩埚那种直接在顶部加 1~2 圈加热丝的办法。采用这种新型硒源

坍塌后，CIGS 薄膜电池效率基本上稳定在 11~14%之间。

### 3.2.3 蒸发源及衬底支架的安装

鉴于 CIGS 薄膜组份中 Se 是弥散式蒸发的，易于充满在整个真空室内，特将蒸发反应室空间相对缩小，设计了一个圆形内罩作为反应室，罩子顶盖可以旋转。反应室的直径为 30cm，高为 34cm。在顶盖上开出一个  $10.5 \times 10.5 \text{cm}^2$  的窗口，作为衬底的支架，将衬底置于窗口上。衬底的尺寸为  $11 \times 11 \text{cm}^2$ ，可用于制备  $10 \times 10 \text{cm}^2$  的电池组件。衬底加热器也选用纯金属 Mo 丝作为加热源，绕成  $13 \times 13 \text{cm}^2$  的大小，固定在 Mo 箔制的外壳中。与蒸发源相似，也采用 FP93 型 PID 控制温度，控制线路如图 3.8 所示。

蒸发源安装在圆形反应室内，由于是多源蒸发，所以将蒸发源安装在以衬底中心为圆心的圆周线上，蒸发时衬底旋转，以得到厚度和组成都均匀的高质量薄膜。如图 3.10 所示。

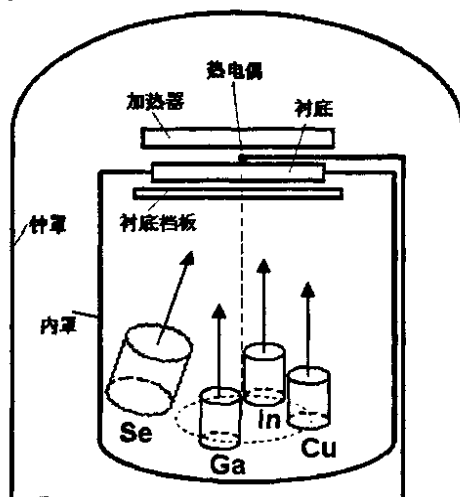


图 3.10 真空室内蒸发源及衬底安装示意图

在制备 CIGS 薄膜的过程中，硒一直都是以高速率蒸发，但蒸发温度低，用量大，所以硒蒸发源 BN 坩埚要比较大，且不能受其它蒸发源热辐射的影响。所以硒蒸发源安装在密闭壳体的外面，只有坩埚出口处于壳体内，且需要多重隔热层。

### 第三节 新型蒸发源性能及改造后真空设备性能的测试

#### 3.3.1 蒸发源及衬底加热器的功率

加热器的热负荷强度与使用寿命密切相关，负荷越高，使用寿命越短；但是热负荷强度又与热效率成正比，与材料的消耗成反比。合理地选择加热器的热负荷强度，对于提高其热效率、延长寿命、节省材料非常重要。热负荷强度是指电热元件的单位表面积上所担负的电功率值，它是设计电热元件的重要指标，表示为<sup>[17]</sup>：

$$\omega = \frac{P}{F_0} \quad (3.21)$$

式中  $\omega$  为电热元件的热负荷强度，单位  $W \cdot cm^{-2}$ ； $P$  为加热电功率，单位为  $W$ ； $F_0$  为电热元件的总表面积，单位为  $cm^2$ 。实际使用中当炉温为  $1300^\circ C$  时，钨的热负荷强度值可取  $10W/cm^2$ 。

采用标准三步法制备 CIGS 薄膜的实验中，对各个蒸发源的工作功率及最大功率进行了反复测试，结果如表 3.8 所示。从表中可看出，蒸发源在工作状态下的加热功率很小，最大的 Cu 蒸发源工件功率也仅有 140W 左右。

根据蒸发源及衬底加热器的工作功率及最大工作功率以及加热丝 Mo 的尺寸，可以计算出 Mo 的热负荷强度。取蒸发源工作的最大功率为 360W，Mo 丝的长度为 120cm；衬底的加热功率为 500W，Mo 丝的长度为 160cm。代入 (3.23) 式计算，可得到蒸发源加热器的最大热负荷强度为  $9.6W \cdot cm^{-2}$ ；衬底加热器的最大热负荷强度为  $10.0W \cdot cm^{-2}$ ，接近推荐的热负荷强度。由于在最大功率下的工作时间很短，实际工作时的热负荷强度远低于推荐值，所以加热器的工作寿命很长。而且加热器的功率小对真空室内的温度影响很小，对 Se 蒸发源的温度也几乎没有影响。

表 3.8 蒸发源及衬底加热时的工作功率

蒸发源	工作功率			最大工作功率		
	电压/V	电流/A	功率/W	电压/V	电流/A	功率/W
Cu	18.6	7.3	135.8	27.2	13.2	359.0
In	13.6	4.5	61.2	18.5	6.0	111.0
Ga	15.2	5.1	77.5	20.8	6.0	124.8
Se	2.7	1.2	3.2	4.4	1.4	6.16
衬底	29.1	12.4	360.8	34.9	14.3	499.1

## 3.3.2 沉积薄膜的均匀性测试

通过测试面积为  $11 \times 11 \text{cm}^2$  试样的成份及厚度分布的均匀性, 调整蒸发源的安装位置。测试方法是将试样均匀分成 9 小块, 用 XRF 测试每块的成份和厚度, 进行比较。调试结束后对连续制备的五片 CIGS 薄膜试样进行测试, 每片 CIGS 薄膜中各组份及厚度的最大偏差如表 3.9 所示。

表 3.9 四批  $11 \times 11 \text{cm}^2$  试样不同位置的成份及厚度的偏差

试样号	Cu(%)	Ga(%)	Se(%)	In(%)	D( $\mu\text{m}$ )
31	0.2362	0.3373	0.2422	0.3169	0.148
32	0.3267	0.2276	0.2874	0.3849	0.1502
33	0.2652	0.2279	0.3318	0.2716	0.0698
34	0.5748	0.1831	0.3276	0.3434	0.0901

从表 3.9 中可以看出, 这几片试样中, Cu 的最大原子比偏差为 0.57%; Ga 为 0.34%; In 为 0.38%; Se 为 0.33%; 厚度偏差最大为  $0.15 \mu\text{m}$ 。

通过初步调试后, 该系统制备的面积为  $11 \times 11 \text{cm}^2$  CIGS 太阳能电池小组件效率最高为 6.96% (FF= 0.49、 $V_{oc}=6.25\text{V}$ 、 $J_{sc}=29.72\text{mA}/\text{cm}^2$ , 共有 13 个电池串联组成, 有效面积为  $82.81 \text{cm}^2$ )。

## 3.3.3 真空蒸发系统的可控性及重现性

在三步法共蒸发沉积 CIGS 薄膜的过程中, CIGS 薄膜组成由各蒸发源的蒸发速率 (与蒸发源的蒸发温度有一定的关系) 及蒸发时间决定。经改造的真空蒸发系统用于制备 CIGS 薄膜时, 蒸发源温度控制精度与 PID 控制仪参数的设定有关, 需要设备使用者具有一定的实际操作经验。在温度稳定后, 蒸发源 Cu、In、Ga 和 Se 的温度波动范围分别为:  $\pm 4^\circ\text{C}$ 、 $\pm 2^\circ\text{C}$ 、 $\pm 3^\circ\text{C}$  和  $\pm 1^\circ\text{C}$ , 衬底温度的控制精度均为  $\pm 2^\circ\text{C}$ 。

在制备 CIGS 薄膜的过程中, 若将第二步沉积时间恒定为 20min, 发现在各种条件稳定不变的情况下, CIGS 薄膜成份的重复性较好, 表 3.10 列出了相同条件下制备的四批试样的 CIGS 薄膜成份的 XRF 分析结果。从表 3.10 中可以看出, 这四批 CIGS 薄膜中 Cu、In、Ga、Se 原子百分比的最大值与最小值之差分别为: 1.39%、1.38%、1.53%、0.48%; 厚度的最大差值为  $0.07 \mu\text{m}$ , 表明设备的重现性能够达到基本要求。

表 3.10 相同条件下制备的 CIGS 薄膜成份

	C1	C2	C3	C4
Cu	18.1615	19.5466	18.9906	18.3962
Ga	8.633	7.8652	7.1067	7.4025
Se	49.3646	48.8785	49.2725	49.1121
In	23.8409	23.7098	24.6303	25.0891
$\mu\text{m}$	1.159	1.146	1.2124	1.2061

### 3.3.4 衬底恒功率加热法对系统重现性的影响

多源共蒸发制备 CIGS 薄膜是一个多元反应成膜的过程。在三步法沉积过程中<sup>[20]</sup>，第一步衬底温度较低(250~350℃)，先沉积 In、Ga 和 Se，生成 $(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{Se}_3$ 预置层；第二步衬底温度较高(500~600℃)，蒸发沉积 Cu 和 Se，与 $(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{Se}_3$ 预置层反应形成 CIGS，当沉积的 Cu 过量时，则逐渐形成低熔点的液相  $\text{Cu}_x\text{Se}$ 。这种液相的  $\text{Cu}_x\text{Se}$  具有较强的热辐射性，若在第二步采用恒功率加热衬底，则衬底的温度会下降，当衬底温度快速下降时，结束第二步，就可以将薄膜的成份控制在  $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$ 略大于 1 的程度。在蒸发过程中，需要较高的 Se 蒸发速率，约金属蒸发速率的三倍。第三步沉积 10~20% In、Ga、Se 形成光滑的 CIGS 表面并使 CIGS 薄膜略微贫 Cu。第三步还包括随后从 560℃冷却到 350℃过程中 Se 气氛处理。

通过调整  $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$ 比值，优化 CIGS 薄膜的制备条件及电池制备中 Mo、CdS、ZnO 等其它工序的条件，连续制备了 11 批 CIGS 薄膜，每批有三个  $4 \times 4\text{cm}^2$  的试样，共 33 个试样，用于制备电池，每个试样可制备九个  $1\text{cm}^2$  的小电池，从每个试样的九个电池中选择效率最高的进行统计，结果如图 3.11 所示。其中电池效率最高为 13.35%；FF 最好为 0.73，大于 0.7 的有 7 个电池；开路电压最高为 0.63V，有 4 片电池超过 0.6V。效率大于 13%的电池有 3 个占总数的 9.0%；最低效率为 10.82%，小于 11%的 1 片占 3.3%；效率 11~12%的 13 片占 39%；效率 12~13%的有 16 片占 48%。总的来说，电池效率大于 12%占 57.6%，大于 11%占 96%。表明在其它工艺条件稳定的情况下，经改造的共蒸发设备具有较好可控性和重现性。

从这 11 批电池的 CIGS 薄膜成份来看，Cu 原子百分比的最大偏差量为 0.7%；In 的为 3.49；Ga 的为 3.01； $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$ 比的最大偏差为 0.05； $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$ 的为 0.12；薄膜厚度的最大差值为 0.65 $\mu\text{m}$ 。由此可见，经改造的设备采用 PID 控温

仪控制蒸发源及衬底的加热温度，结合使用共蒸发三步法工艺中第二步和第三步的恒功率加热衬底技术可以较好地控制 Cu 的原子百分比含量、Cu/(In+Ga)的比以及 Se 的含量。但是对于 In、Ga 的含量、Ga/(In+Ga)的比值以及薄膜的厚度可控性要差些。但由于 CIGS 薄膜的主要性能取决于 Cu/(In+Ga)，所以对电池性能的影响不大，电池效率等指标表现出很好的重现性。

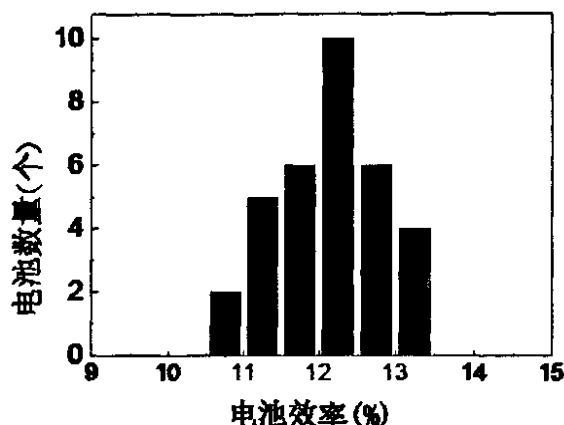


图 3.11 连续制备的 11 批 33 片试样 CIGS 电池的效率分布

#### 第四节 本章小结

本章根据物理气相沉积的基本原理及蒸发源的基本特点，研制了一种新型的金属蒸发源和硒蒸发源。新型蒸发源具有加工容易、安装方便、加热功率小、蒸发温度可精确控制、寿命长等特点。与普通蒸发源相比，新型蒸发源在结构上变化不大，但是速率大、束流分布均匀，是制备高质量 CIGS 薄膜的重要条件。在共蒸发三步法制备 CIGS 薄膜的工艺中，采用 PID 控制蒸发源及衬底的温度，联合使用恒功率加热衬底的方法，可以精确控制 CIGS 薄膜的组份，制备高质量的太阳能电池用 CIGS 薄膜，工艺过程的稳定性和重现性均很好。虽然对 Ga/(In+Ga) 比以及薄膜厚度的控制依然较差，但是电池效率具有较好的重现性，在其它工序条件稳定的情况下，电池效率大于 12% 的电池达到 50% 以上。这一研究结果使本研究室设备可控性和重现差的现状发生了根本性的转变。

参考资料

- [1] Tuttle J R, Contreras M, Bode M H. et al. Structure, chemistry, and growth mechanisms of photovoltaic quality thin-film Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> grown from a mixed-phase precursor. *J. Appl. Phys.*, 1995, 77: 153~161
- [2] Kohara N, Negami T, Nishitani M, Wada T. Preparation of device-quality Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films deposited by coevaporation with composition monitor. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1995, 34: L1141~L1144
- [3] 孙云, 王俊清, 杜兆峰等. CIS 和 CIGS 薄膜太阳能电池的研究. *太阳能学报*, 2001, 22(2): 192~195
- [4] 何青, 孙云, 李凤岩等. 效率为 12.1% 的 Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> 薄膜太阳能电池. *太阳能学报*. 2004, 25(6): 782~785
- [5] 田民波, 刘德令. 薄膜技术手册, 上册. 北京: 机械工业出版社, 1991, 263~270
- [6] 李颜霞. 塑料真空镀膜. 北京: 化学工业出版社, 1990. 104~110
- [7] F·奥汉隆 (美). 真空技术实用指南. 北京: 国防工业出版社, 1988
- [8] 日本真空技术株式会社. 真空手册. 北京: 原子能出版社, 1986. 125~126
- [9] Knudsen M. The kinetic theory of gases. London: Methuen. 1934
- [10] Dushman S, Lafferty J M. Scientific foundations of vacuum technique. New York: John Wiley & Sons Inc; 2Rev Ed edition, 1962
- [11] Hanket G M. Manufacture of large-area copper Indium (gallium) diselenide thin films for photovoltaic applications. Ph. D. Thesis. 1999.
- [12] 杨邦朝, 王文生. 薄膜物理与技术. 成都: 电子科技大学出版社, 1994. 22~25
- [13] Berkowitz J, Chupka W A. Equilibrium composition of selenium vapor: the thermodynamics of the vaporization of HgSe, CdSe, and SrSe. *Journal of Chemical Physics*, 1966, 45: 4289~4302
- [14] 陈丕瑾. 真空科学的技术基础. 北京: 国防工业出版社, 1987. 4~10
- [15] 戴达煌, 周克崧, 袁镇海等. 现代材料表面技术科学. 北京: 冶金工业出版社, 2004. 392~398
- [16] 冯端, 师昌绪, 刘治国. 材料科学导论. 北京: 化学工业出版社, 2002. 附录
- [17] 刘仁家, 濮绍雄. 真空热处理与设备. 北京: 中国宇航出版社, 1984. 257~261
- [18] 陈克强. 材料科学基础与电真空材料. 北京: 清华大学出版社, 1988. 147~150
- [19] Ao J.P, Sun Y, Li F.Y., He Q, et al. Characteristics of CIGS Thin Films Fabricated under Simple Control Conditions. 15th International Photovoltaic Science & Engineering Conference (PVSEC-15) Shanghai China 2005, 1192~1194
- [20] Contreras M A, Tuttle J, Gabor A, et al. High efficiency graded bandgap thin-film polycrystalline Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-based solar cells. *Solar Materials and Solar Cells*, 1996, 41/42: 231~238

## 第四章 CIGS 薄膜生长过程中 Se 的作用及成份分布

在真空蒸发设备中安装了新型的蒸发源，采用 PID 控温器控制蒸发源及衬底加热，再结合共蒸发三步法工艺制备 CIGS 薄膜，基本上实现了制备 CIGS 薄膜的工艺过程的可控性，能够得到重现性较好的 CIGS 薄膜，电池效率基本上稳定在 11% 以上。但是，由于测试温度的热电偶安装在蒸发源底部，加热、冷却过程中受热胀冷缩的影响，测量温度与实际的蒸发温度不同，且经常发生变化，使蒸发速率不稳定。特别是当设备条件变化比较大时，如更换新的蒸发源等，给确定最佳的工艺条件带来很大的困难。为此，研究 CIGS 薄膜特性与工艺条件之间的关系，找出高质量 CIGS 薄膜的表征方法，就显得极为重要。

本章试图利用共蒸发三步法已知的反应机理及薄膜的生长机理，研究现有实验条件下制备 CIGS 薄膜的工艺过程，目的是确定几个不变的因素来判断 CIGS 薄膜的质量，从而实现工艺稳定性的控制。另外，根据已有的理论研究结果对本论文制备的 CIGS 薄膜性质进行了详细深入的分析，提出了一些新观点。

目前，已初步掌握了控制 CIGS 薄膜结晶结构及形貌的方法；得到了高质量 CIGS 薄膜的一些特征参数，可以简单、快捷地设定三步法制备 CIGS 薄膜的工艺参数。

### 第一节 制备 CIGS 薄膜的工艺过程及其特点

#### 4.1.1 工艺过程

本论文制备 CIGS 薄膜的实验是根据 NREL 的共蒸发三步法标准工艺确定的，工艺过程为：

第一步，将衬底加热到 300~400℃，同时蒸发沉积 In、Ga、Se，形成  $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$  预置层，沉积时间 17min，得到预置层厚度约 1 $\mu\text{m}$ 。

第二步，将衬底温度升高到 550~580℃，共蒸发 Cu、Se，与  $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$  预置层反应形成富 Cu 的 CIGS 薄膜，使  $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga}) > 1$ 。在沉积过程中，采用恒功率加热衬底，当衬底温度急剧下降时，结束第二步，用于监控薄膜成份；

第三步，保持衬底温度不变，再共蒸发约 10% In、Ga、Se，使薄膜中的过

量的 Cu 反应形成 CIGS, 并使薄膜的总体成分贫 Cu,  $Cu/(In+Ga) < 1$ , 沉积时间 3~4min。

结束沉积后, 衬底温度在 Se 气氛中缓慢降至约 300°C); 然后关掉 Se 蒸发源电源, 使衬底温度由  $T_s$  自然降到室温, 整个制备过程结束。

当第一步沉积时间确定后, 通过初步调试金属 In 和 Ga 蒸发源及硒蒸发源的温度, 将预置层的厚度控制到约 1 $\mu$ m。此时, 固定金属源的温度, 通过改变硒源蒸发温度控制 Se/(In+Ga)比, 由于硒蒸发本身的特点决定了薄膜厚度不会发生太大的变化。因此, 本章中工艺研究的关键是确定 Se 蒸发温度对预置层及 CIGS 薄膜的影响。

#### 4.1.2 硒蒸发过程的特点及在工艺控制过程中的重要性

在三步法制备 CIGS 薄膜的过程中, 硒的蒸发是以原子团的形式进行的, 与金属蒸发不同, 具有一定独特性, 这在 3.1.2 节中作过一些介绍。硒是呈金属光泽的固体光导材料, 原子序数为 34, 原子量为 78.96, 属周期系 VIA 族, 熔点 217°C, 沸点 684.9°C, 密度 4.81g/cm<sup>3</sup> (20°C)。硒有 6 种同素异形体: 非晶态硒有红色、黑色的玻璃态硒及胶态硒; 结晶态的硒可细分为红色的  $\alpha$  硒、单斜晶硒和灰色的六方晶体硒。硒的电子构型为 (Ar)3d<sup>10</sup>4s<sup>2</sup>4p<sup>4</sup>, 氧化态为 +1、+2、+4、+6、-2, 金属性介于硫和碲之间。硒与氢气、卤素可直接作用, 与金属能直接化合, 生成硒化物<sup>[1]</sup>。

气态硒的组成很复杂, 有研究表明, 在硒蒸气中硒以多种 Se<sub>n</sub>(n=1~8)分子形式存在, 它们之间可以相互转化。蒸气中不同 Se<sub>n</sub> 分子摩尔分数与温度关系如图 4.1 所示<sup>[2]</sup>。从图 4.1(a)中可以看出, 在固态硒温度下硒蒸气主要以 Se<sub>6</sub> 的分子形式存在, 而在液态硒温度下, 则主要以 Se<sub>6</sub>、Se<sub>5</sub> 和 Se<sub>7</sub> 的分子形式存在。

在共蒸发制备 CIGS 薄膜时, Se 的蒸发温度一般在 200~300°C 之间, 因此, 可以得知, 硒主要以 Se<sub>6</sub>、Se<sub>5</sub> 和 Se<sub>7</sub> 的分子形式蒸发并进行反应。温度变化对硒蒸气分子组成的影响不大, 也就是说, 单纯提高硒蒸发温度并不能得到小分子的硒。因为担心大分子硒对 CIGS 薄膜的制备有很大的影响, 我们总想通过增加硒的蒸发温度或衬底温度来得到小分子硒, 以提高它的反应活性。这个结果说明这样做是没有效果的。

在制备 CIGS 薄膜的预置层(In,Ga)<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 时, 为了能与 In 和 Ga 反应形成硒化物, 衬底需要加热到 300~400°C。硒的蒸发温度只有 200~300°C, 硒蒸气遇到高

温的衬底后又会被反蒸,无法附着在衬底上。这也是继续提高  $\text{Se}/(\text{In}+\text{Ga})$  速率比,不会改变预置层的成份的根本原因。因此,为了  $\text{In}$ 、 $\text{Ga}$  能够充分反应,  $\text{Se}$  的蒸发速率需要足够高,有研究认为  $\text{Se}$  与  $(\text{In}+\text{Ga})$  的蒸发速率比约为 3:1 可以使 (4.1) 式的反应充分进行<sup>[3]</sup>。

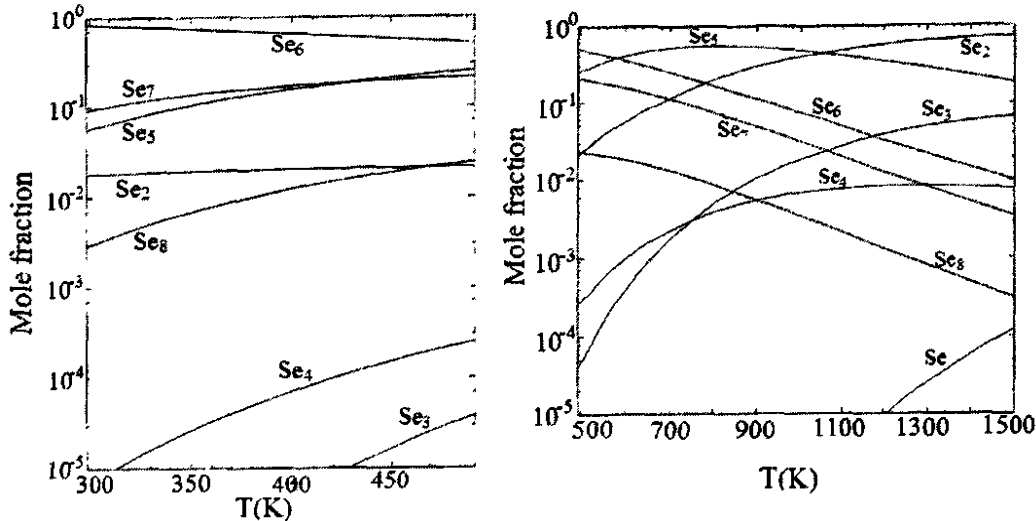


图 4.1 固态硒(六方晶)(a)和液态硒(b)上不同硒分子摩尔分数与温度的关系

从第 2.7 节 CIGS 薄膜生长机理中,我们知道预置层  $(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{Se}_3$  决定了 CIGS 的成份、结晶取向,对随后的 CIGS 薄膜的生长和器件性能有很大的影响。影响预置层  $(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{Se}_3$  的因素很多,如衬底的温度、衬底材料、衬底上  $\text{Mo}$  的性质、蒸发源的速率等都有很大的影响。在本论文中衬底使用钠钙玻璃,衬底温度控制在  $300\sim 400^\circ\text{C}$  之间,  $\text{Mo}$  背电极采用第二章中提到的 NREL 双层工艺制备。这样,  $(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{Se}_3$  预置层的性质就取决于  $\text{Se}/(\text{In}+\text{Ga})$  的蒸发速率比<sup>[4]</sup>。对于用温度来调节蒸发速率的设备,通过控制第一步的蒸发时间及预置层厚度,可以先确定金属元素  $\text{In}$ 、 $\text{Ga}$  的蒸发温度。那么最后就是要确定硒源的蒸发温度。由于硒蒸发本身所具有的特点,使得硒蒸发在制备 CIGS 薄膜中显得尤其重要。

#### 4.1.3 恒功率加热衬底的工艺特点

在沉积 CIGS 薄膜的过程中,第二步和第三步用恒功率加热衬底,其温度随时间的变化的,典型的变化曲线如图 4.2 所示。第二步从衬底温度为  $480^\circ\text{C}$  开始,沉积时间到 7min 时,衬底温度稳定在  $558^\circ\text{C}$ ,在 17.4min 时衬底温度急剧下降,终止第二步,衬底温度继续下降,等待  $\text{In}$ 、 $\text{Ga}$  源升温开始第三步沉积。第二步终止到第三步开始的时间约 7min,衬底温度随着第三步的时间而上升,沉积 4min

结束。

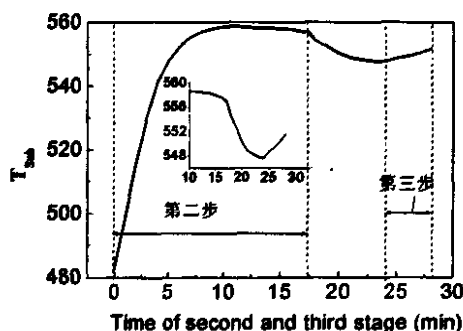


图 4.2 恒功率加热时, CIGS 薄膜生长的第二步和第三步的衬底温度变化的典型曲线

当第二步的衬底温度急剧下降时, 结束第二步, 可以较精确地控制 CIGS 薄膜中 Cu 的原子百分比。薄膜的典型成份为: Cu:In:Ga:Se= 25.70:18.79:5.82:49.69; 其中  $Cu/(In+Ga)=1.04>1$ ,  $Ga/(In+Ga)=0.24$ , 厚度 2.1 $\mu\text{m}$ 。此时, 薄膜由 CIGS 和液相的  $Cu_xSe$  组成<sup>[5]</sup>。为了使 CIGS 薄膜的成份向相图 2.19 中的  $\alpha$ -单相区, 即贫 Cu 区偏移, 最后再沉积贫 In、Ga 和 Se 将  $Cu_xSe$  消耗掉。也就是说第三步沉积是为了形成贫 Cu 的单相黄铜矿, 而不是为了形成表面贫 Cu 的 OVC 层。

## 第二节 CIGS 薄膜生长过程中 Se 的作用

### 4.2.1 预置层生长过程中硒的作用

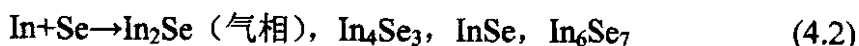
根据第 2.7 节中介绍的预置层形成机理可知, 改变 Se 蒸发源温度就会改变 Se 的蒸发速率, 使 In、Ga 和 Se 的反应会受到相应的影响。In 和 Se 反应生成的化合物主要有:  $In_2Se$ 、 $In_2Se_3$ 、 $In_6Se_7$ 、 $InSe$ 、 $In_4Se_3$  相, 其中  $In_2Se$  极易挥发<sup>[6]</sup>; Ga 和 Se 反应可以得到的产物有  $GaSe$ 、 $Ga_2Se_3$ <sup>[7]</sup>。 $In_2Se_3$  有三种晶型,  $\alpha$ 、 $\beta$  和  $\gamma$  相,  $\alpha$  和  $\gamma$  相是六方晶, 而  $\beta$  相是斜方六面体结构。 $Ga_2Se_3$  有立方相和单斜晶相两种同质异构体。低温的  $\beta$  相  $Ga_2Se_3$  是单斜晶系结构 (JCPDS44-1012); 高温  $\alpha$  相<sup>[8,9]</sup>是闪锌矿结构 (JCPDS05-0724)。 $(In_{1-x},Ga_x)_2Se_3$  可以看作是  $In_2Se_3$  和  $Ga_2Se_3$  的固溶体, 但是, 由于  $In_2Se_3$  和  $Ga_2Se_3$  的结晶结构不同, 只能形成部分固溶体, 当  $x<0.5$  具有六方晶结构。硒源温度直接影响硒的蒸发速率, 因而也会影响预置层的生长过程。所以 Se 在 CIGS 薄膜生长过程中的作用主要由 Se 的蒸发温度来控制。

图 4.3 是本实验室设备条件下不同硒源温度制备的  $(In,Ga)_2Se_3$  预置层的 XRD

图谱。为了较全面地反映不同温度下预置层的结构特点，每个温度下取两种有代表性的 XRD 图谱进行分析。

#### (1) 硒温为 200℃时预置层的两种典型 XRD 图

图 4.3(a)是硒温为 200℃时预置层的两种典型 XRD 曲线。从图中可以看出，XRD 图谱上出现有(In,Ga)Se 相和(In,Ga)<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 相，但是衍射峰数量、结晶择优取向及峰的强度变化却有多种类型。其中(In,Ga)Se 为六方相，有两个特征峰(002)和(004)，分别位于 11.83°和 22.56°，不同的试样峰的强度有所不同，有的(004)峰最强，有的(002)峰最强。它们对应于 InSe 的 JCPDS34-1431 卡片的数据，但是峰位略大于卡片上的值。这是因为半径小的 Ga 替代了 In 的位置形成固溶体，使晶格常数减小引起的。(In,Ga)<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 的衍射峰也是变化的，主要分为这样几种：(1)只在 28.6°出现(113)峰；(2)只在 27.6°出现(006)峰；(3)出现(110)、(105)和(006)峰。但是，无论如何变化，都有一个明显的特点，即以(006)或(105)衍射峰最强。有研究表明，在硒蒸发速率不足或衬底温度较高时，预置层容易生成以(006)晶向择优的薄膜<sup>[4,10]</sup>。我们的实验结果这与种现象是一致的。XRF 分析其成份表明 Se 的原子百分比约为 54%，小于(In,Ga)<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 的学计量比 60%。这是因为硒温太低，除了发生反应(2.38)外，还可能发生以下反应：



其中 In<sub>2</sub>Se 是气相，很容易挥发，在三步法沉积过程中，它的生成将造成 In 流失，对薄膜的质量有极为不利的影 响。

#### (2) 硒温为 210℃时预置层的两种典型 XRD 图

当硒蒸发温度为 210℃时，XRF 成份分析及 XRD 测试都表明，预置层为单相(In,Ga)<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>。但是，XRD 的图谱特征有几种不同的类型：(1)几乎只有(105)的衍射峰，其它的峰强很弱，可能忽略不计；(2)出现六七个衍射峰，一般是(110)峰强度最大，其次是(105)峰。图 4.3(b)中所示的二个试样就是这种特点。将 XRD 图谱中各峰位的数据与 In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 的 JCPDS40-1407 卡和(In,Ga)<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 的 JCPDS78-1745 卡的数据进行比较，发现有的预置层主要晶面的面间距略大于标准的 In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>，几乎看不见 Ga 在其中对晶格常数的影响，表明薄膜存在较大的拉应力。薄膜中拉应力使晶格常数增加，XRD 的衍射峰左移，而半径小的 Ga 使晶格常数减小，衍射峰向右移，当拉应力的影响大于 Ga 的影响时，就会使衍射峰向左偏移。在衬底温度小于 200℃时，Ga 不容易与 Se 反应，预置层主要以 In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 的形式存在，

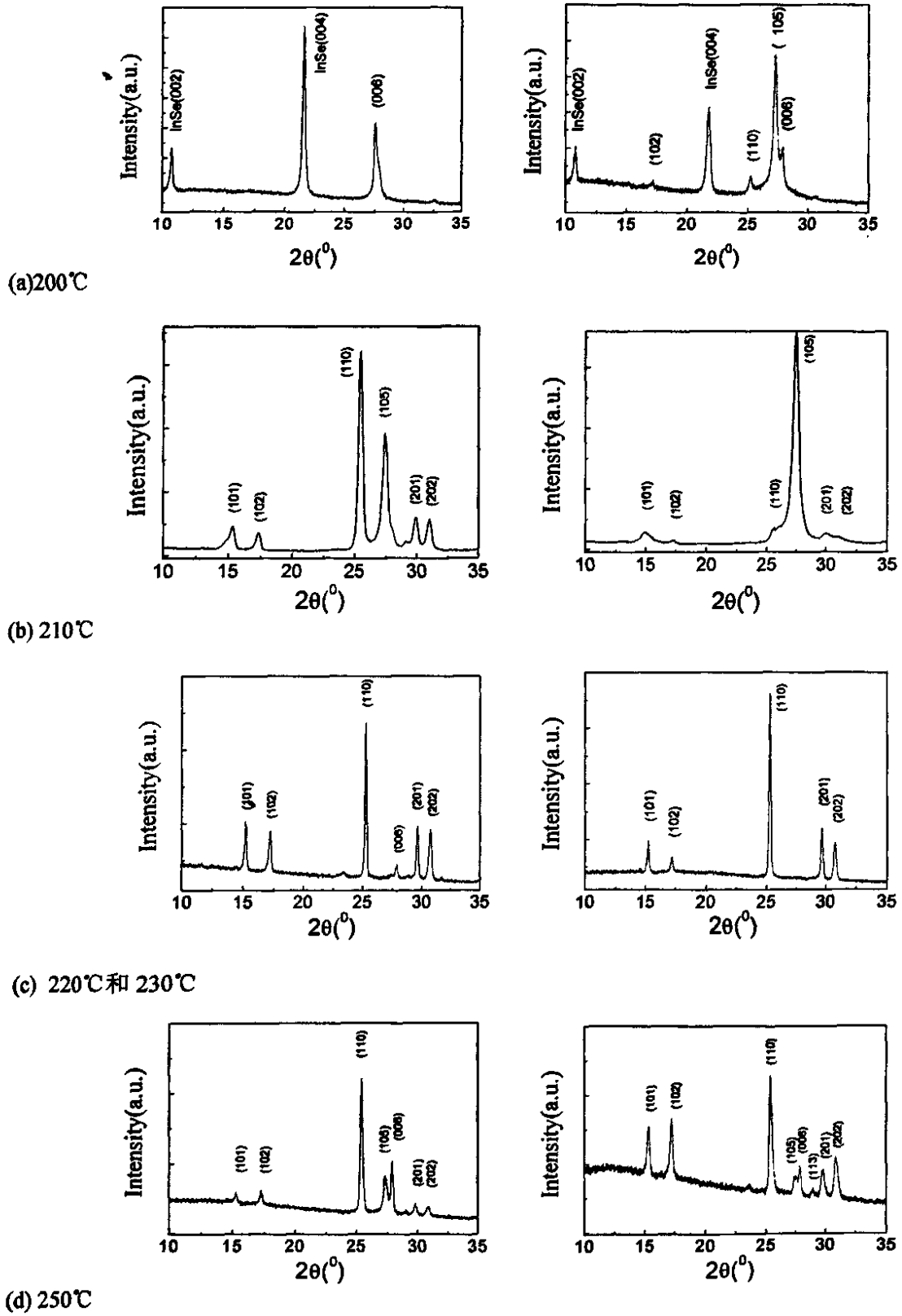


图 4.3 硒蒸发温度对预置层 $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$ 的 XRD 图谱的影响

但是,当衬底温度为 400℃,不可能出现这种情况。所以,可以进一步确认这种预置层确实存在较大的拉应力。

多数试样预置 XRD 层衍射峰在  $\text{In}_2\text{Se}_3$  和  $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$  的之间,仅从 XRD 的数据无法确认薄膜中是否存在应力。这表明,在硒源蒸发温度为 210℃时,预置层薄膜的成份是稳定的,符合制备高质量的 CIGS 薄膜的要求。但是,结晶结构很不稳定,可能处于一种临界状态,不易于控制。

### (3) 硒温为 220~230℃时预置层的两种典型 XRD 图

当硒蒸发温度为 220℃和 230℃时,预置层的 XRD 图谱非常稳定,重现性极好,各个试样都只有  $(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{Se}_3$  相,且均为(110)择优,只是峰强略有变化。不同的是 220℃时(006)晶面的衍射峰很小,(105)的衍射峰基本上消失了;而 230℃的没有出现(006)峰,偶尔会出现(105)峰,如图 4.3(c)所示。从 XRD 峰值的详细数据分析可以看出,薄膜的晶格常数具有很规则的变化,当  $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$  的比值大时,  $(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{Se}_3$  相的衍射峰右移,近似成线性关系,如图 4.4 所示。图中标准卡片数据取自:  $\text{In}_2\text{Se}_3$  的 JCPDS40-1407、 $(\text{In}_{0.62}\text{Ga}_{0.38})_2\text{Se}_3$  JCPDS87-1482 和  $(\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5})_2\text{Se}_3$  JCPDS78-1745 卡,均为六方相的  $(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{Se}_3$ 。证实了 Ga 以替位方式取代部分 In 后,晶格常数变化符合线性移动的 Vegard 规则。同时也可以表明,在 220℃和 230℃硒温下制备的预置层薄膜中的应力较小。

### (4) 硒温为 250℃时预置层的两种典型 XRD 图

当硒蒸发温度升高到 250℃时,则 XRD 谱线有明显的变化,主要表现为,衍射峰强度下降,结晶性变差,又可以看到(006)和(105)峰,通常都是(006)的峰强大于(105)的,且在(006)和(201)之间还出现一个(113)峰,是如图 4.3(d)所示。

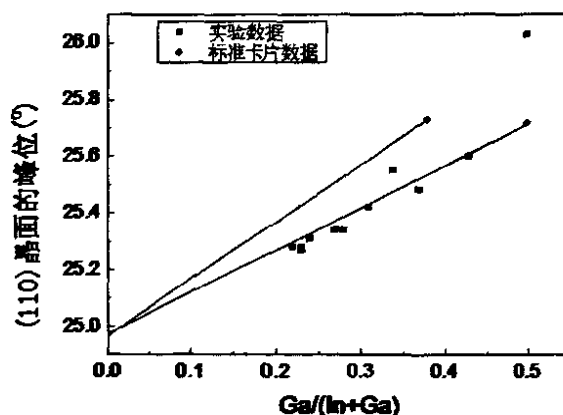
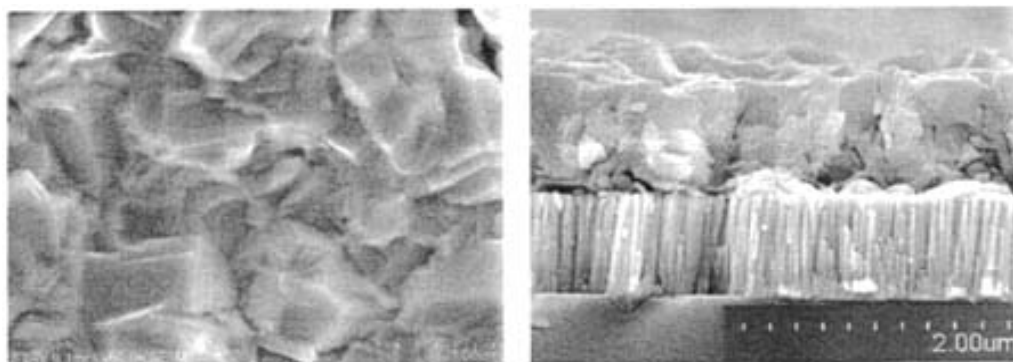


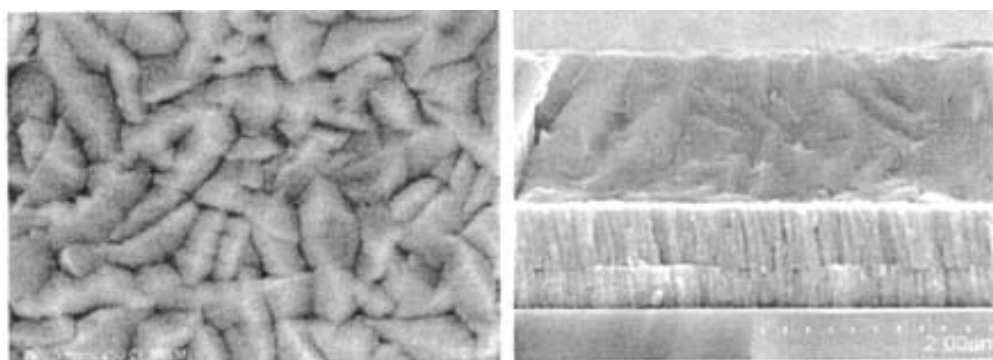
图 4.4  $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$ 原子比与预置层 XRD 衍射峰(110)位置的关系

硒蒸发温度对预置层的结晶形貌也有很大的影响, 图 4.5 是不同硒蒸发影响对预置层 $(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{Se}_3$  的 SEM 图的影响。



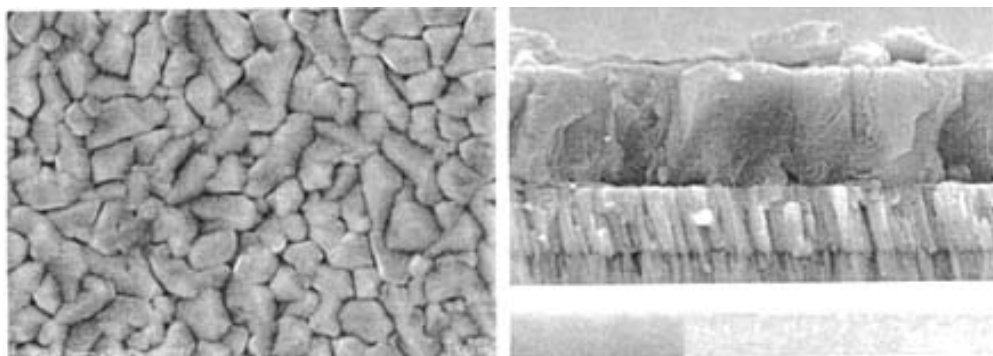
(a)200°C: 表面

断面



(b)220°C 表面

断面



(c)250°C 表面

断面

图 4.5 硒蒸发温度对预置层 $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$  的表面和断面 SEM 图的影响

从图 4.5(a)可以看出, 硒温为 200°C 的预置层断面结构疏松、晶粒细小零乱, 在与 Mo 接触的界面存在大量的空洞, 这些空洞可能是由于反应过程中 Se 不足,

生成  $\text{In}_2\text{Se}$  挥发造成的；从表面看，呈晶粒状，晶粒之间结合紧密。硒源温度从  $210\sim 230^\circ\text{C}$  的范围内，预置层的表面和断面形貌变化不大，表面都呈致密的结晶状，晶粒比  $200^\circ\text{C}$  的略小。断面的结晶致密，晶粒间结合紧密没有间隙，如图 4.5(b) 所示。当硒温继续升高到  $250^\circ\text{C}$  以上时，表面晶粒进一步减小，且晶粒之间出现大量间隙，断面呈柱状大晶粒，但是看上去结构疏松，如图 4.5(c) 所示。

总的来说，Se 蒸发温度对预置层的成份、结构和结晶形貌有很大的影响。(1) 硒温过低，预置层中 Se 含量不足，原子百分比小于 60%；XRD 图谱中出现  $\text{InSe}$  的衍射峰， $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$  以(006)或(105)择优；薄膜的表面结晶良好，断面结晶差。(2) 硒温在临界状态，预置层的成份满足  $(\text{In+Ga}):\text{Se}\approx 40:60$  的要求，且硒温再升高，成份不再变化；XRD 图为单一的  $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$  相，但是衍射峰的变化较多，主要是(105)峰很强，表明硒不足；(3) 硒温略高于临界值时，XRD 图谱特征稳定，基本都是(110)峰强最高；表面和断面的 SEM 图都具有较好的特征。(4) 硒温过高，XRD 的衍射峰强度下降，又出现(006)和(105)峰，且(006)峰强度更大些；从 SEM 图看，表面出现有晶粒间隙。根据已知的预置层特点，可以非常清楚地确定当硒蒸发温度略高于临界值时，制备的预置层质量最好，这也是我们经过大量的实验，测试预置层对太阳能电池性能影响后得出的结论。即 Se 温度在  $210\sim 230^\circ\text{C}$  较为合适。

作为工艺控制的手段，可以先用 XRF 测试预置层的成份，确定符合  $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$  化学计量比的最低硒温度，此时测得的 XRD 谱图中(105)或(006)峰很强；然后将硒温度升高  $10^\circ\text{C}$ ，XRD 谱线中几乎没有(105)或(006)峰，以(110)峰强最高，此时硒温度即最舒适。

#### 4.2.2 Se 蒸发温度对 CIGS 薄膜成份的影响

不同 Se 蒸发温度制备的 CIGS 薄膜成份如表 4.1 所示。从表中可以看出，当 Se 源温度较低，为  $180$  和  $200^\circ\text{C}$  时，预置层中 Se 含量不足 60%，约为  $52\sim 56\%$ 。其中 Se 源温度为  $180^\circ\text{C}$  时的 CIGS 薄膜中 Se 含量为  $47.6\%$ ，达不到标准的化学计量比，这种成份的 CIGS 薄膜是不适合制备电池的。当 Se 源温度为  $200^\circ\text{C}$  时，虽然预置层中的 Se 含量不足，但 CIGS 薄膜中 Se 含量达到  $50\%$ ，符合标准化学计量比。实验结果表明，第一步预置层中 Se 含量不足，预置层中存在主相  $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$  和杂相  $(\text{In,Ga})\text{Se}$ 。但是，在第二步沉积 Cu 和 Se 的过程中，Se 的含量却能够得到补充，最后形成配比合适的 CIGS 薄膜。这是因为第二步反应所需

要的 Se 蒸发速率比第一步低。有研究表明,在三步法反应过程中,第一步 Se 的蒸发速度与 In 的比值  $Se/In$  为 5:1,第二步的  $Se/Cu$  为 3:1,更为合适<sup>[11]</sup>。若第一步和第二步使用同样的 Se 蒸发速率,则第二步的 Se 相对过剩。由于 Se 具有极好的扩散能力,可以迅速地沿晶粒界面向预置层内部扩散,补充所缺少的 Se。但是,如果 Se 蒸发温度太低,则第二步将无法补充大量缺少的 Se, CIGS 薄膜中 Se 的含量就呈现出不足的状态。当 Se 蒸发温度继续升高,对预置层以及 CIGS 薄膜成份几乎没有影响。

表 4.1 硒蒸发温度不同时,预置层成份与 CIGS 薄膜成份的对比

Se 温度	Cu(%)	In(%)	Ga(%)	Se(%)	Cu/(In+Ga)	
180℃	0	27.72	18.54	53.37		预置层
	25.4	19.55	7.4	47.64	0.94	CIGS
200℃	0	30.83	16.24	52.88		预置层
	23.49	17.70	8.52	50.30	0.90	CIGS
210℃	0	30.60	9.36	60.04		预置层
	23.49	18.00	8.05	50.41	0.90	CIGS
230℃	0	30.03	9.72	60.16		预置层
	23.52	18.38	7.45	50.65	0.91	CIGS

CIGS 薄膜材料由四种元素组成,成份复杂,结构也很复杂,单纯地通过成份还不能确定材料质量。其结晶结构、体内缺陷、表面层的结构等对电池的性能有决定性作用。所以单纯了解 CIGS 薄膜的组成是不够的。

#### 4.2.3 Se 蒸发温度对 CIGS 薄膜结晶结构及形貌的影响

在多晶材料中,晶格的择优取向或织构可用极射赤面网<sup>[12]</sup>以及晶面织构系数表示<sup>[13]</sup>。当人们只关注多晶薄膜中几个特定晶面的取向时,可以采用粉末 XRD 衍射峰中的最强峰与之比较。

在 CIGS 薄膜材料的研究中,人们最关注是黄铜矿结构中的(112)和(220)/(204)晶面的相对的择优取向。共蒸发三步法工艺制备的 CIGS 薄膜通常也有(112)择优取向和(220)/(204)择优取向两种情况。本论文中制备的 CIGS 薄膜  $x$  值控制在 0.25~0.35 之间,根据第 2.6.1 节的分析,可以认为在 XRD 曲线中只有(220)峰而没有(204)峰。因此, CIGS 薄膜为(220)择优时,不必考虑(204)晶面。由于人们对 CIGS 薄膜择优取向对电池性能的影响看法不同,本节就 CIGS 薄膜的择优取向进行了分析。

在JCPDS35-1102卡中CIGS的(112)衍射峰强度为100%，(220)的为40%。判断这两个晶面的择优情况，通常使用下式表示：

$$F = \frac{I_{(112)} / 100\%}{I_{(220)} / 40\%} = 0.4 \times \frac{I_{(112)}}{I_{(220)}} \quad (4.3)$$

其中  $I_{(112)}$  和  $I_{(220)}$  为 XRD 图中(112)和(220)晶面的衍射峰。F 可叫做取向因子，当  $F=1$  时，(112)和(220)晶面没有择优取向；当  $F \gg 1$  时为(112)晶面择优取向； $F \rightarrow 0$  时为(220)择优。下面就采用这种方式来评价 CIGS 薄膜的择优取向状态，为了便于比较，规定 F 在  $1 \pm 0.3$  的范围内为任意取向； $F > 1.3$  为(112)晶面择优， $F < 0.7$  为(220)择优，F 偏离 1 越远，择优程度越高。

硒源蒸发温度对 CIGS 薄膜 XRD 图谱的影响主要表现为(112)和(220)的择优取向不同以及杂相峰的变化。不同 Se 温度下制备的 CIGS 薄膜 XRD 典型的曲线如图 4.6 所示，其中(a)是以(112)择优的 CIGS 薄膜的典型 XRD 图，有三个强度很小的杂相峰；(b)是以(220)择优的 CIGS 薄膜的典型 XRD 图谱，由 CIGS 的峰和衬底 Mo 峰构成，没有杂相峰。图 4.7 是不同硒蒸发温度的 CIGS 薄膜的 SEM 表面和断面图。

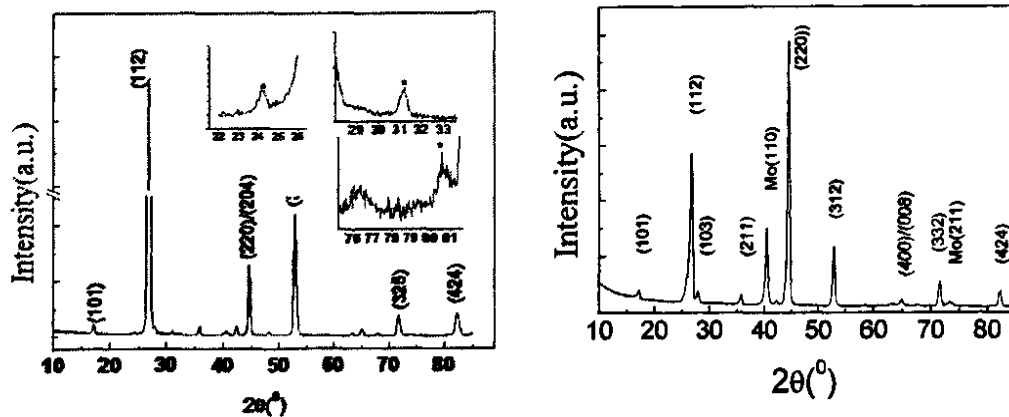


图 4.6 CIGS 薄膜典型的 XRD 图谱：(a) (112) 择优；(b)(220)/(204)择优

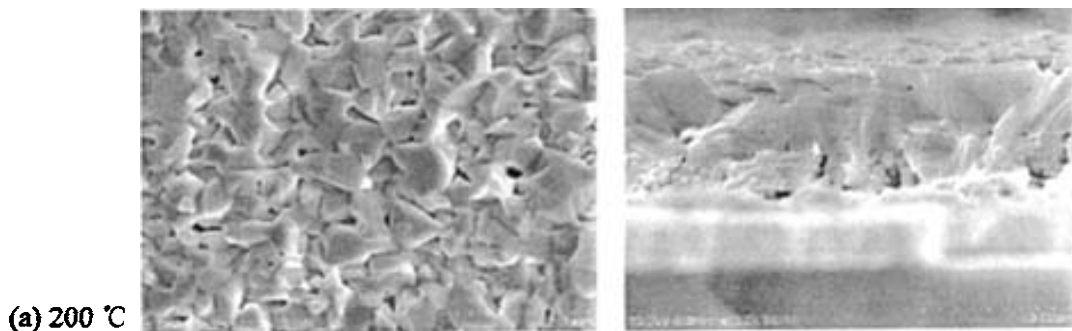
XRD 测试表明，硒温度为  $200^{\circ}\text{C}$  时，CIGS 薄膜以黄铜矿结构的  $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$  为主相，且为很强的(112)择优取向，取向度  $F=2\sim 30$ 。此外，CIGS 薄膜中都含有少量的杂相，约有 1~3 个微弱的杂相峰，峰位在  $24.3^{\circ}$ 、 $31.1^{\circ}$ 、 $76.6^{\circ}$  附近，峰强都很小，一般小于 0.3%。经仔细核对，所有的杂相峰均能与贫铜相  $\text{Cu}_{12.32}\text{In}_{18.04}\text{Se}_{32}$  (JCPDS79-1809 卡) 的衍射峰一致。贫铜相  $\text{Cu}_{12.32}\text{In}_{18.04}\text{Se}_{32}$  的  $\text{Cu}/\text{In}=0.68$ 、 $(\text{Cu}+\text{In})/\text{Se}=0.949$ ，是立方相闪锌矿结构，晶格常数  $a=b=c=5.767\text{\AA}$ ，

而不是黄铜矿结构。图 4.6(a)是这种 CIGS 薄膜的典型的 XRD 图。从图 4.7(a)可以看到, CIGS 薄膜表面结晶与 Mo 接触的部分很多空洞断面。这是由于硒蒸发量不足, 在第一步制备预置层时形成  $\text{In}_2\text{Se}$  挥发所致, 虽然第二步可以得到合适的成份, 但是不能修复在与 Mo 接触表面形成的孔洞。

Se 蒸发温度  $210^\circ\text{C}$  时, 大量试样的 XRD 测试表明, CIGS 薄膜具有两种择优取向, 约 60% 试样是 (112),  $F$  值最大可达到 60; 40% 的试样是 (220) 择优取向,  $F$  值最小可达 0.09;  $F$  值在 1 附近的几乎没有, 最接近 1 的值是 0.78。这表明此时的 CIGS 薄膜择优取向具有一定的随机性。不同择优取向的试样, 其成份相似。此外, XRD 分析还表明, 约 55% 试样的 CIGS 薄膜中没有任何杂相峰, 呈现出单一的黄铜矿相, 而另外的 45% 试样存在一至二个杂相峰, 峰位为  $24.3^\circ$ 、 $26.1^\circ$ 、 $27.2^\circ$ 、 $36.4^\circ$ 。与  $200^\circ\text{C}$  相比, 除  $24.3^\circ$  的峰之外, 其余的杂相峰位有所不同, 但峰强也都很小。经分析, 这杂相也是贫 Cu 相, 如  $\text{Cu}_{12.32}\text{In}_{18.04}\text{Se}_{32}$  (JCPDS79-1809 卡)、 $\text{Cu}_{0.995}\text{InSe}_2$  (JCPDS86-1503) 或  $\text{Cu}_{0.933}\text{InSe}_2$  (JCPDS86-1501), 只是衍射峰位置不同, 可能是由于其晶粒取向不同造成的。

当硒温度为  $220^\circ\text{C}$  时, 我们做了 40 批试样的 CIGS 薄膜, XRD 测试结果表明, 其中的 37 个试样为 (220) 择优取向, 取向度  $F < 0.7$ ; 3 个试样为 (112) 择优取向, 取向度  $F > 1.5$ , 没有任意取向的试样 (即没有  $F = 1 \pm 0.3$  的试样)。在 XRD 曲线上有 12 个试样存在 1~3 个杂相峰, 峰位约  $26.1^\circ$ 、 $31.1^\circ$ 、 $36.4^\circ$ 、 $76.6^\circ$ 、 $80.7^\circ$ 、 $82.9^\circ$ , 峰强度都很小, 均小于 0.5%。同样也都是贫 Cu 相。很明显没有了  $24.3^\circ$  的杂相峰, 说明没有了闪锌矿的  $\text{Cu}_{12.32}\text{In}_{18.04}\text{Se}_{32}$  也就是说, 薄膜中的杂质相都是黄铜矿结构, 只是有个别峰不一样, 但是没有了结构不同的立方相。这说明单相性比  $200^\circ\text{C}$ 、 $210^\circ\text{C}$  更好。

当 Se 蒸发温度升高到  $230^\circ\text{C}$  时, 第二步的降温点不好找, 基本上没有降温点。如果成份控制合适, 则 XRD 图中没有杂相峰, 均为单一的黄铜矿相。但是



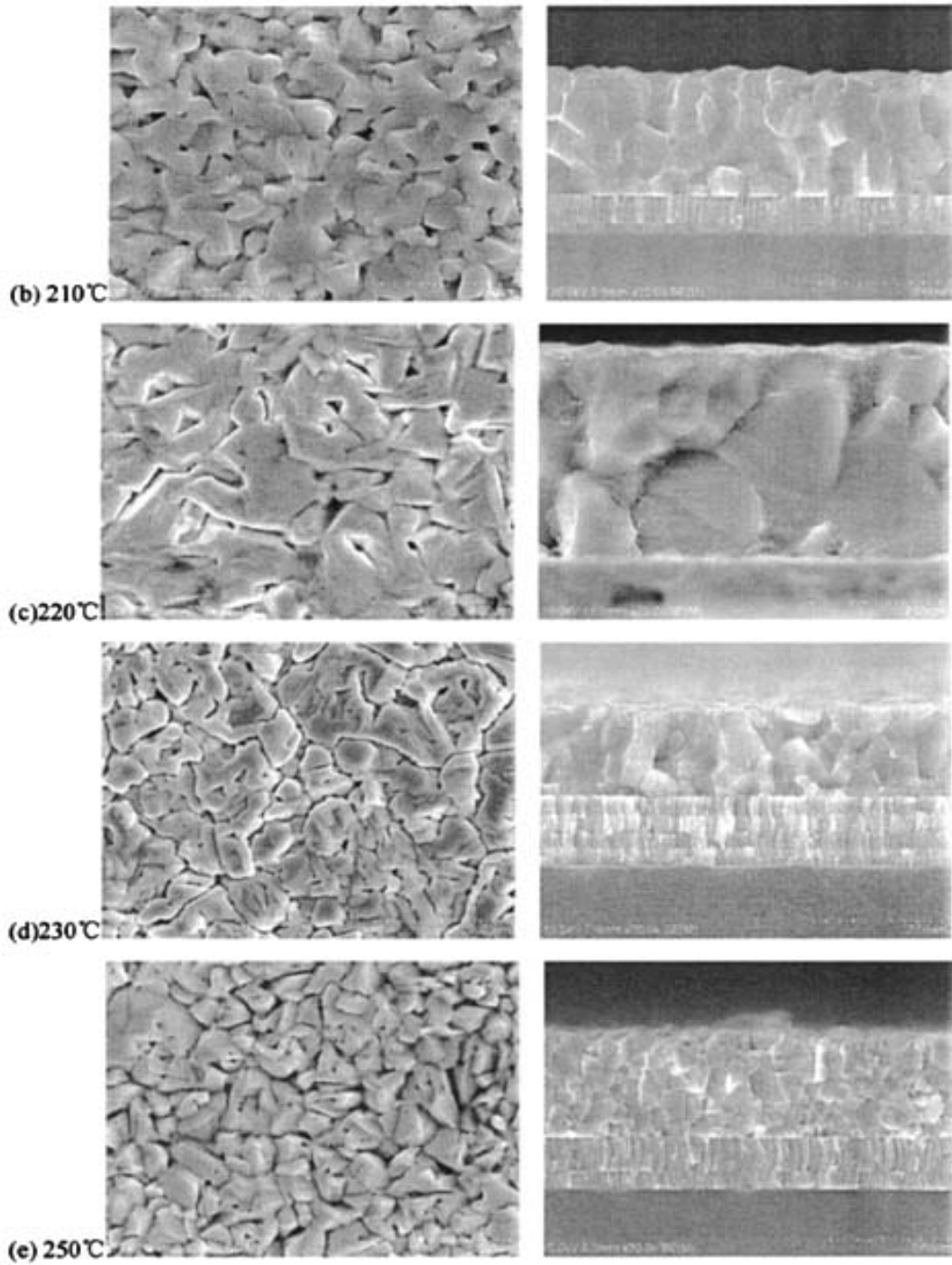


图 4.7 不同硒蒸发温度制备的 CIGS 薄膜的表面及断面 SEM 图

从图 4.7(d)的 SEM 图来看, CIGS 薄膜的结晶形貌差, 晶粒碎小而疏松。当硒温继续升高到 250℃时, 这种现象更为明显。

本节结论:

(1)随着 Se 温度的升高, CIGS 薄膜由 200℃的全部 (112) 择优逐渐减弱到 230℃全部(220)择优, 210℃时 50%约 CIGS 薄膜为(112)择优, 50%为(220)择优, 没有  $F \approx 1$  的任意取向; 220℃时, CIGS 薄膜的 90%以上为(220)择优, 极少数为 (112)择优, 同样没有  $F \approx 1$  的任意取向。这表明, 随着硒蒸发温度的升高, CIGS 薄膜生长时 (112) 择优取向的趋势减小, 而(220)择优的趋势增强, 由低硒温的 (112)择优转变为高硒温的(220)择优。

(2)从 SEM 图像来看, 硒温太低或太高, CIGS 薄膜的结晶状态都不太好, 只有在 210 和 220℃时, CIGS 薄膜的晶粒界面光滑清晰, 晶粒之间结合致密, 有的呈柱状大晶粒状。但是, 同样条件下 CIGS 薄膜的结晶状态并不相同, 可能是由于第二步工艺控制过程中的细小差异引起的。因此不能简单地认为(220)择优的薄膜就适合做电池。Ga 含量不会影响 CIGS 薄膜结晶晶粒大小的<sup>[14]</sup>。

#### 4.2.4 Se 蒸发温度对 CIGS 薄膜电池性能的影响

由于 CIGS 薄膜太阳能电池的结构复杂, 影响因素多, 电池性能的好坏不能完全由 CIGS 薄膜决定。但是在尽量控制其它条件不变时可以认为是由 CIGS 薄膜确定。从大量不同 Se 蒸发温度下制备的电池中, 选择效率最高的电池代表这一条件下 CIGS 薄膜所能达到的最好性能, 其 J-V 特性如表 4.2 所示。表中还列出了相应电池的 CIGS 薄膜成份。

从表中的数据来看, 当硒温太高或太低电, 电池效率都低, CIGS 薄膜的质量不高。220℃时效率最高为 13.5%, 200℃时效率最低为 9.8%。从整体来看, 在 220±10℃的温度范围内都能得到较好的 CIGS 薄膜, 电池效率大于 12%。从 CIGS 薄膜的成份、结晶结构及形貌来看, 除表面晶粒之间存在较大的间隙之外, 其它都已经达到较好的质量状态。但是电池的效率仍然在 13%左右徘徊, 这可能是由于 CIGS 薄膜表面晶粒间隙过大, 或其它薄层工艺还存在一些问题造成的。

另外, 从电池统计的结果来看。当电池效率高于 11.4%时, CIGS 薄膜中没有杂相峰。这表明, 高质量 CIGS 薄膜只有单一的黄铜矿结构, 而没有杂相。

以上仅对不同硒温下电池的最高效率进行了简单的比较, 关于 CIGS 太阳电

池的详细分析见第 7 章。

表 4.2 不同硒蒸发温度制备 CIGS 薄膜的最高效率电池 J-V 特性和成份

硒源温度(°C)	XRF 成份%				厚度 μm	Cu/(In+Ga)	Ga/(In+Ga)	J-V 特性			
	Cu	In	Ga	Se				效率%	FF	Voc	Jsc
200	23.39	17.7	8.43	50.5	1.4	0.90	0.32	9.84	0.61	0.55	29.20
210	23.45	19.0	6.55	50.52	2.37	0.92	0.25	13.18	0.63	0.60	35.05
220	24.03	17.11	8.81	50.06	1.73	0.93	0.34	13.51	0.69	0.62	31.59
230	24.43	19.38	6.05	50.14	1.74	0.96	0.24	12.06	0.66	0.52	38.84
250	23.83	17.76	8.04	50.38	1.56	0.92	0.31	10.21	0.61	0.52	32.36

#### 4.2.5 第三步 硒蒸发温度对 CIGS 薄膜结晶形貌的影响

##### 4.2.5.1 影响 CIGS 薄膜断面晶粒大小的因素

在上述的研究中,初步确定了硒蒸发温度在 210~230°C 的范围内可以制备高质量的 CIGS 薄膜。但是多数 CIGS 薄膜断面的晶粒都比较小,不能成柱状贯穿整个断面。从第 2.7 节中我们知道第二步沉积 Cu 和 Se 形成的  $Cu_xSe$ , 对于晶粒的长大有重要的作用。随着第二步到达终点后时间的延长,  $Cu_xSe$  的含量增加,为了看看是否因为  $Cu_xSe$  含量过少影响了 CIGS 薄膜的断面晶粒,通过改变第二步沉积终点对结晶的影响进行了分析。

沉积 CIGS 薄膜时 Se 蒸发温度固定为 220°C, 在第二步沉积到不同时间时将试样取出进行测试。终止时间分别为降温点之前、刚到降温点以及降温点后再沉积 3 分钟。XRF 测得其成份如表 4.3 所示,从表可以看出,第二步出现急剧降温点前后取出的试样,  $Cu/(In+Ga)$  比值不同,时间短的比值小,时间长比值大。当比值大于 1 时,薄膜中就有  $Cu_xSe$  产生,但是当  $Cu_xSe$  量很少时, XRD 测试无法分辨。为此,对试样进行了拉曼光谱测试。拉曼光谱测试仪为英国雷尼绍 (Ranishaw) 公司生产 MKI2000, 这是一种显微拉曼法,属于表面分析法,只

表 4.3 第二步结束时间不同的 CIGS 薄膜成份

终止时间 (min)	XRF 成份%				厚度 μm	Cu/(In+Ga)
	Cu	In	Ga	Se		
降温点前	22.69	20.45	6.53	50.33	2.02	0.85
降温点	25.70	18.79	5.82	49.69	2.32	1.04
降温点后	27.22	17.34	6.31	49.13	2.42	1.15

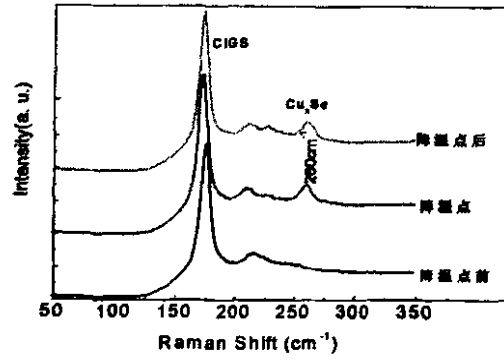


图 4.8 第二步终止时间不同的 CIGS 薄膜的拉曼谱

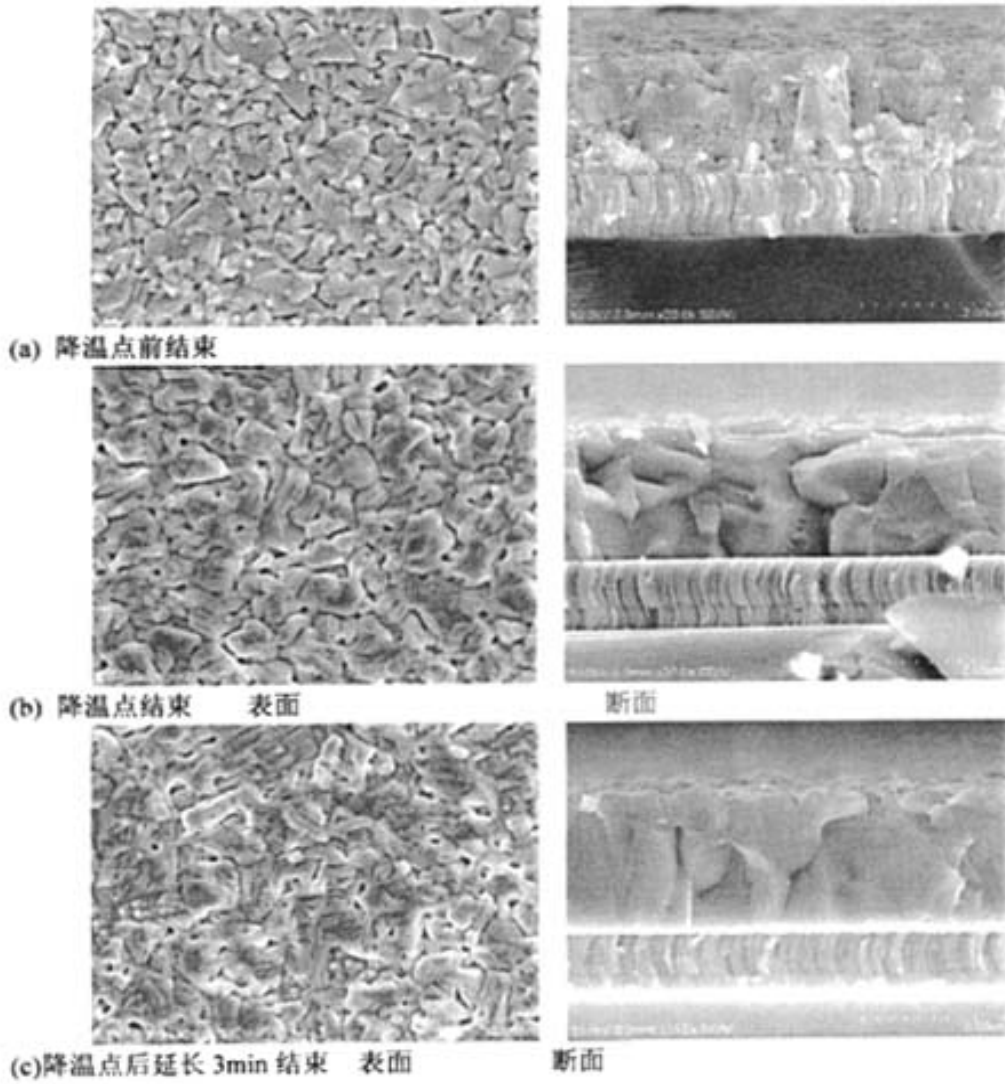


图 4.9 第二步终止时间不同的 CIGS 薄膜的 SEM 表面和断面图

能测试 nm 量级的深度。测量结果如图 4.8 所示。从图中可以清楚地看到  $\text{Cu}_x\text{Se}$  的存在，拉曼峰  $260\text{cm}^{-1}$  是就是典型的  $\text{Cu}_x\text{Se}$  峰。

SEM 测得其表面和断面形貌如图 4.9 所示。其中图 4.9(a)是降温点之前取出的试样，可以看出，断面成碎片状小晶粒结构，表面晶粒也小，晶粒之间结合松散。在第二步出现急剧降温点处取出的试样，CIGS 薄膜断面和表面如图 4.9(b)与(a)有明显的不同，晶粒大且呈块状，表面晶粒也更大而致密。延长第二步沉积时间，增加  $\text{Cu}_x\text{Se}$  的量，确定能够使 CIGS 薄膜的晶粒长得更大且呈柱状贯穿整个断面，如图 4.9(c)。

#### 4.2.5.2 第三步沉积时间对 CIGS 表面的影响

在共蒸发三步法制备 CIGS 的工艺路线中，第三步沉积 In、Ga 和 Se 的作用主要是将第二步生成的液相  $\text{Cu}_x\text{Se}$  转变成 CIGS，使薄膜形成  $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$ 略小于 1 的组成，同时进行表面修饰，形成结晶致密的表面。但是本论文中制备的 CIGS 薄膜，不管条件如何变化表面晶粒间隙总是很多，且很深。为了提高 CIGS 薄膜表面的结晶质量，进行了以下实验。

在这一组实验中，以衬底出现急剧降温点时结束第二步，然后改变第三步沉积的时间，分别取 2min、4min 和 6min。图 4.10 是第三步沉积时间不同的 CIGS 薄膜表面和断面的 SEM 图。从断面的 SEM 图可以看出，第三步沉积后，晶粒比第二步结束时图 4.9(b)中断面的晶粒要小得多，而且 4min 和 6min 钟的试样，晶粒更小些。这就是因为 In、Ga 向内扩散导致晶粒破碎引起的，且第三步时间越长越严重，说明这种工艺无法避免晶粒破碎的现象。从 CIGS 表面 SEM 图看，2min 的 CIGS 表面有小量的孔洞，少量的晶粒之间存在较大的间隙，4min 的 CIGS 表面孔洞更多，晶粒间隙也更宽，而 6min 的晶粒间隙最宽也最深。仔细比较，这些区别是很明显的，说明第三步时间的延长对于晶粒破碎越严重，表面晶粒间隙越宽越深。时间短至 2min 制备的 CIGS 表面也不是很致密，达不到国际高效率电池的 CIGS 薄膜的水平。但是，第三步沉积的时间不能再缩短了，否则无法将第二步生成的  $\text{Cu}_x\text{Se}$  转变为 CIGS，也不能形成少量贫 Cu 的成份。

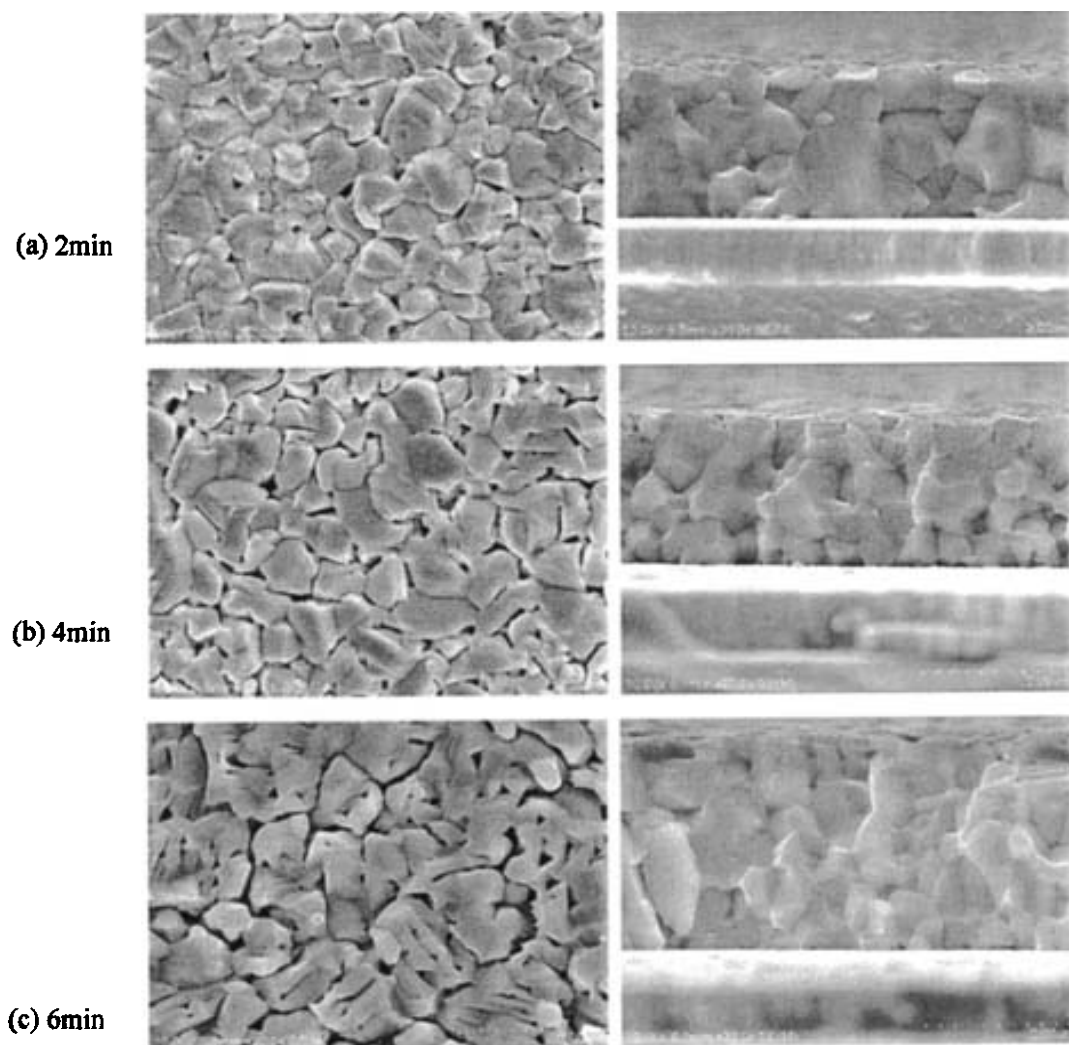


图 4.10 第三步沉积时间不同的 CIGS 薄膜表面和断面的 SEM 图

#### 4.2.5.3 第三步硒蒸发温度变化的影响

从图 4.7 中可以清楚地看出，当 Se 温较低时，表面比较致密，而 Se 较高则表面晶粒间隙较宽且较深；而图 4.9 中则表明，第二步延长时间可以得到柱状大晶粒的结构。为了得到柱状大晶粒的断面，而表面又致密的 CIGS 薄膜，设计了下面这组实验。

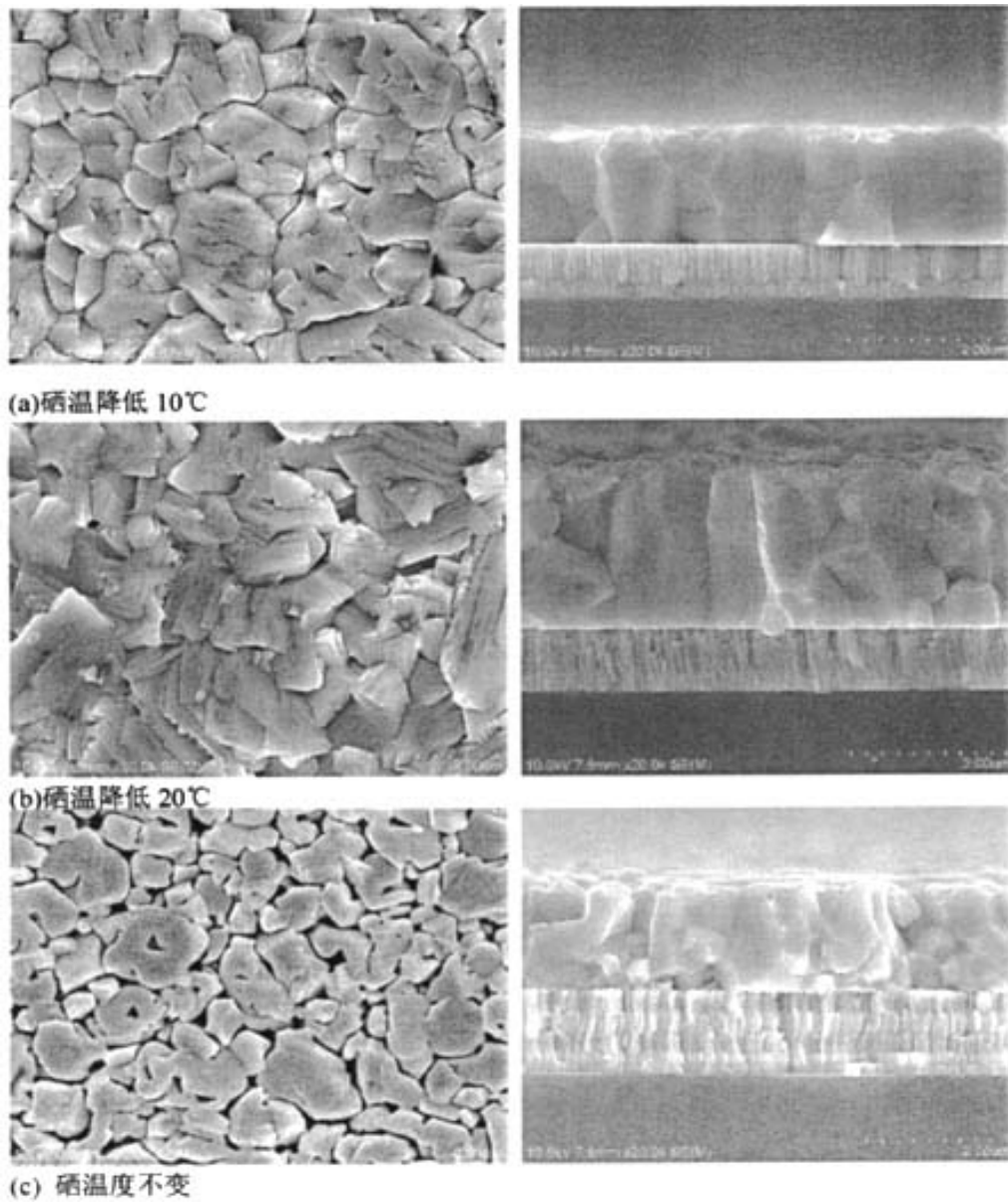


图 4.11 第三步降低 Se 温制备的 CIGS 薄膜表面和断面的 SEM 图

制备 CIGS 时第二步沉积到达快速降温点后延长 3min，生成柱状大晶粒的结构，将第三步沉积时的 Se 温降低 10、20°C 与不降硒温的情况进行比较，沉积时间 8min，将  $\text{Cu}_x\text{Se}$  全部消耗掉并形成略微贫 Cu 的成份，结果如图 4.11(a)和(b)所示。从图中可以看出，硒温降低 10°C 和 20°C 时，与硒温不变的试样图 4.11(c) 相比，表面致密性有很大的改变，且柱状晶粒的完整性更好，与图 4.9(c) 中断面

的柱状晶粒状态相当, 第三步沉积对柱状晶粒的破碎作用消失。这表明降低第三步的硒温确实具有改善 CIGS 表面致密性和增加断面的柱状晶粒尺寸的作用。这可能是因为低硒温沉积 In、Ga 时, 容易生成易挥发的  $\text{In}_2\text{Se}$  化合物, 它不能沉积在固相的 CIGS 表面, 却容易与液相  $\text{Cu}_x\text{Se}$  反应转变成贫 Cu 的 CIGS 薄膜, 减少因生成了  $\text{In}_2\text{Se}_3$  相向固相 CIGS 薄膜内扩散的程度, 有利于形成致密的表面, 又减小了破碎晶粒的作用<sup>[11,15]</sup>。

本节的结论: 降低第三步沉积的硒温都对 CIGS 薄膜表面的致密性有很大的改善, 且不会破坏断面的柱状晶粒结构, 从而基本解决了表面出现裂缝的现象。

### 第三节 CIGS 薄膜的性质

#### 4.3.1 CIGS 薄膜中成份的断面分布

共蒸发三步法制备的 CIGS 薄膜在厚度方向 Ga 的含量是变化的, 形成一定形状的带隙梯度。本节就 Ga 含量大于 12% 的典型 CIGS 薄膜进行了二次离子质谱法 (SIMS) 和俄歇电子能谱法 (AES) 分析。

二次离子质谱 (SIMS) 分析是一种用于成份分析的表面和微区分析技术, 收集检测的二次离子来自样品最表层  $\leq 2\text{nm}$  的区域。所谓二次离子是指 SIMS 仪用能量离子 (如  $10\text{keV Ar}^+$ ) 轰击固体样品表面, 从样品表面溅射出的离子。SIMS 分析可以探测元素周期表中所有的元素, 包括所有的同位素。在适当的条件下, 探测极限可以达到百万甚至十亿分之几的元素质量分数, 可以准确地测得元素二次离子信息随深度的变化规律。但是, 这种分析方法对实验条件和样品表面的化学状态有很强的信赖性, 使得二次离子产额的差别对不同的样品可以达到若干个数量级, 而且在实验过程中逐渐变化, 因此 SIMS 的定量分析非常困难<sup>[16]</sup>。

俄歇电子能谱法 (AES) 是用具有一定能量的电子束或 x-射线激发样品俄歇效应, 通过检测俄歇电子的能量和强度, 从而获得有关表面层化学成份和结构信息的方法。AES 作为固体表面分析法, 其信息深度取决于俄歇电子逸出深度 (电子平均自由程)。对于能量为  $50\sim 2\text{keV}$  范围内的俄歇电子, 逸出深度为  $0.4\sim 2\text{nm}$ , 深度分辨率约为  $1\text{nm}$ , 横向分辨率取决于入射束斑大小, 可分析除 H、He 以外的各种元素。可进行成份的深度剖析或薄膜界面的分析。但是俄歇能谱定量分析精度低, 基本属于半定量水平, 常规情况下, 相对精度仅为 30% 左右。如果能对俄歇电子的有效深度估计比较正确, 并考虑了表面以下基底材料的背

散射对俄歇电子产额的影响，则精度可能提高到与电子探针相近，约 5%。

由于 SIMS 和 AES 分析各有所长，为了充分比较与了解两种方法对测试结果的影响，对较高电池效率的 CIGS 薄膜的一个试样进行两种测试。

SIMS 深度剖析测试采用法国 Cameca 公司的 IMS-6f 二次离子质谱仪，使用  $o_2^+$  离子束，高压为 12.5kV，电流为 52.40mA，光栅直径为 250 $\mu\text{m}$ ，初级束斑直径为 100 $\mu\text{m}$ 。试样是电池效率为 13.08% 的 CIGS 薄膜，SIMS 测试的刻蚀时间为 1989s，刻蚀深度由台阶仪标定，再根据 CIGS 薄膜层的厚度对刻蚀速率进行校对后得到二次离子强度与深度的关系，如图 4.12(a)所示，测试的成份有 Cu、In、Ga、Se、Mo、Na 和 O。XRF 测得 CIGS 薄膜的平均成份为 Cu:In:Ga:Se= 24.70:19.54:6.18:49.58， $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})=0.96$ ， $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})=0.24$ ，厚度 2.04 $\mu\text{m}$ 。

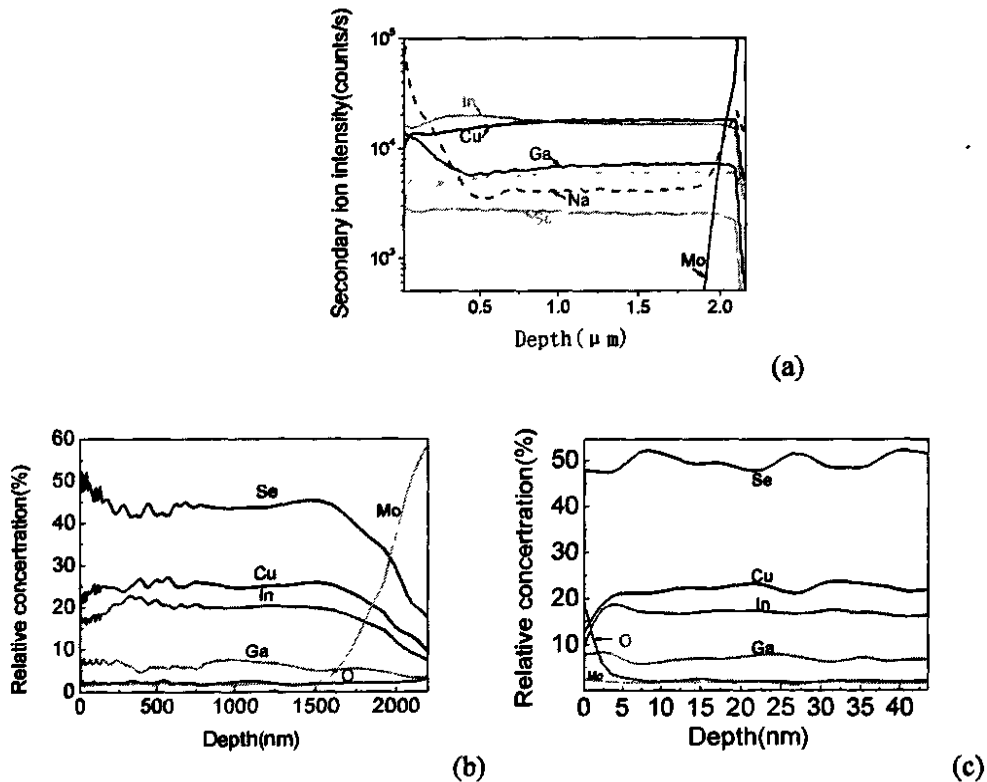


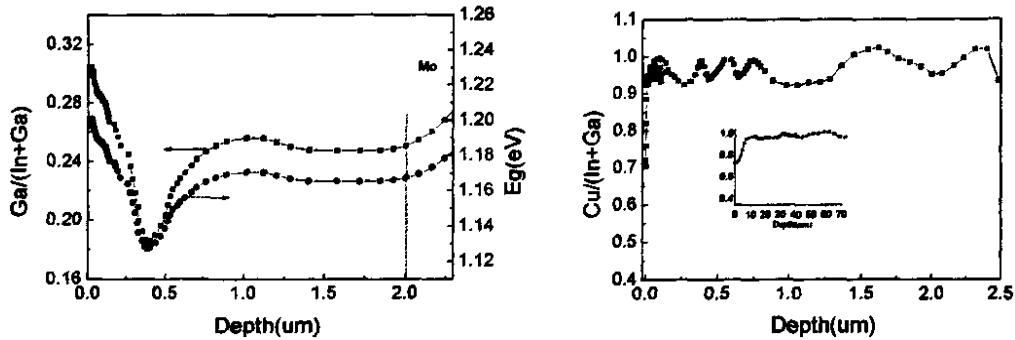
图 4.12 CIGS 薄膜的断面剖析图：(a)SIMS；(b)AES；(c)为(b)的局部

从图 4.12(a)中可以看出，Se 在薄膜厚度方向是均匀分布的，Cu 的分布从表面深约 0.8 $\mu\text{m}$  处到 Mo 都是均匀的，从 0.8 $\mu\text{m}$  深处到表面 Cu 二次离子强度略有下降，表面处下降较大。Ga 的分布在表面 0.4 $\mu\text{m}$  处有一个最低点，从最低点到 Mo 表面 Ga 略有上升，幅度不大；从最低点到外表面逐渐上升，在整个断面具有明显的 V 字型分布特点，且表面的 Ga 含量比 Mo 界面的高。In 的二次离子强

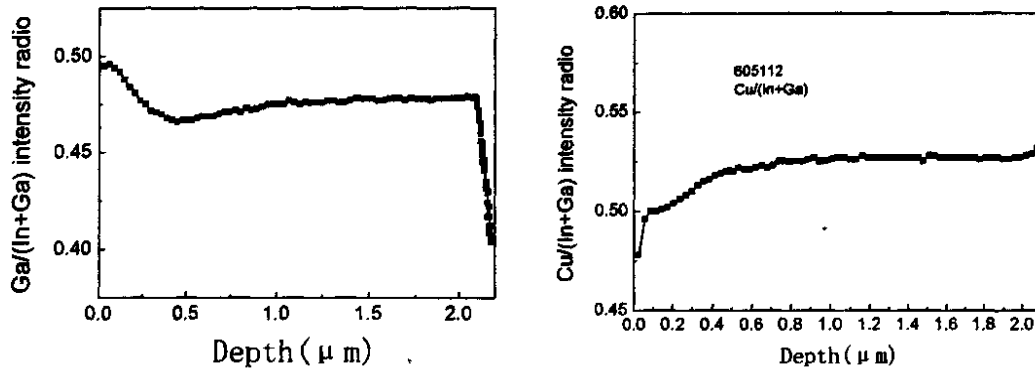
度在 Ga 最低点处最高,以维持 In+Ga 总和不变,在  $0.8\mu\text{m}$  处到 Mo 界面是均匀分布,由  $0.4\mu\text{m}$  处到表面又下降。从图 4.12(a)中,还可以很明显地看出,Na 主要分布在 CIGS 薄膜的表面和 Mo/CIGS 界面,在晶粒内部 Na 也有一定的二次离子强度,经化学水浴沉积 CdS 或 ZnS 后可以判断,Na 在薄膜内也有一定的含量(见第五章);O 的二次离子强度在整个断面基本不变,表明薄膜中没有氧。经过多个试样的测试,Na 和 O 的分布特点都非常相似。

在第 2.6.6 节中已经介绍了,在 CIGS 薄膜太阳能电池中,Na 的含量及分布具有十分重要的作用。从图 4.12(a)中,可以清楚地看出,Na 主要分布在 CIGS 薄膜的表面和 Mo/CIGS 界面,在晶粒内部 Na 也有一定的二次离子强度,在薄膜内也有一定的含量。这种分布规律符合高效电池 CIGS 薄膜的特点,这也说明本实验选择的玻璃衬底及溅射 Mo 的工艺对于制备高质量的 CIGS 薄膜是合适的。

为了得到薄膜成份随厚度的变化,采用清华大学的纳米俄歇扫描系统 Perkin Elmer PHI700 仪就该试样进行了深度剖析,如图 4.12(b)所示。刻蚀速率以 ZnO 为参考,在  $0\sim 6.8\text{min}$  为  $6\text{nm}/\text{min}$ 、 $6.8\sim 9.9\text{min}$  为  $35\text{nm}/\text{min}$ 、 $9.9\sim 28.5\text{min}$  为  $160\text{nm}/\text{min}$ 。可能是由于刻蚀速率变化的影响,或是 AES 测试本身的局限性,CIGS 薄膜中各组份的分布没有 SIMS 测试结果清晰,但是在与 SIMS 比较后经过数据处理,可以得到 Ga/(In+Ga)与 Cu/(In+Ga)在薄膜断面的分布,如图 4.13(a)所示。SIMS 测试虽然不能得到 CIGS 薄膜中成份的原子百分比,但是将不同组份的二次离子强度取对数后进行计算,同样可以得到 Ga/(In+Ga)和 Cu/(In+Ga)的信息,如图 4.13(b)所示。从图 4.13(a)中可以清楚地看出,Ga/(In+Ga)比的最低点在离 CIGS 薄膜表面  $0.4\mu\text{m}$  处,这与 SIMS 的测试结果是一致的。Cu/(In+Ga)则与 SIMS 的结果有一些出入,从 AES 的结果看,随薄膜厚度的波动较大,这并不是 Cu 分布的真实情况,而是 AES 测试本身的误差引起的。首先,SIMS 测试是比较准确的,所测的 Cu 分布没有这样大波动的;其次,从 CIGS 薄膜制备过程及扩散的机理来分析,也不可能出现这样的 Cu 分布。对比 SIMS 及 AES 的结果,可以认为 Cu/(In+Ga)在整个 CIGS 薄膜内部的分布是均匀的,只有表面约  $10\text{nm}$  左右是形成贫 Cu 层。AES 测试还表明,在试样表面含有较多的氧,在最表面原子百分比可达 19%,一直到  $5\text{nm}$  处,如图 4.12(c)所示。这可能是因为在空气中暴露时间过长,CIGS 薄膜表面氧化引起的。另外,由于 AES 测试对 Na 不敏感,没有得到 Na 在表面分布的情况。



(a) AES 分析结果



(b) SIMS 分析结果

图 4.13 CIGS 薄膜 Ga/(In+Ga)和 Cu/(In+Ga) 的断面分布: (a)SIMS; (b) AES

值得一提的是, 在化学水浴法(CBD)制备 CdS 或 ZnS 的过程中, 由于  $Cd^{2+}$  或  $Zn^{2+}$  向内扩散,  $Cu^{2+}$  向外扩散, 将增加 CIGS 表面贫 Cu 层的厚度<sup>[3]</sup>。

总的来说, CIGS 薄膜的断面成份分布特点与 Nakada 等人的研究结果相似<sup>[17]</sup>: (1)表面有 Na 和氧存在, 氧是在 CIGS 沉积后暴露在空气的过程中, 与 Na 结合引入的。(2)表面有一厚度约 10nm 的贫 Cu 层。(3)Ga 呈双梯度分布; (4)Cu 和 Se 在断面基本上呈均匀分布。

根据 2.23 式计算可得出 CIGS 薄膜禁带宽度  $E_g$  随薄膜厚度方向的变化如图 4.13(a)中所示。 $E_g$  最小值为 1.12eV, 表面得最大为 1.19eV。

Ga/(In+Ga)的最小值在薄膜中的位置可近似由三步法中第一步与第三步的时间比确定的, Ga 含量最低点距 CIGS 薄膜表面距离  $D_{Ga-min}$  的估算方法为:

$$D_{Ga-min} = D \cdot \frac{T_3}{T_1} \quad (4.4)$$

其中  $T_1$ 、和  $T_3$  分别为第一步和第三步沉积 In、Ga 和 Se 的时间, D 为薄膜的总厚度。

图 4.13 中的试样, 第一步沉积时间为 17min, 第三步为 4min, 总厚度为 2.04 $\mu\text{m}$ , 由上式可计算得出第三步能影响的厚度为 388nm, 基本上与测试结果一致。由于第一步沉积 In、Ga、Se 后, 第二步沉积 Cu、Se 时, Ga 和 In 向外扩散, Ga 的含量已经有所下降, 当第三步沉积时, Ga 的含量就比第一步的浓度大, 所以第三步沉积的 Ga 向内扩散比第一步的 Ga 向外扩散相对要快些。因此, 实测的 Ga 含量最低点可能比计算值要大些。

从图 4.13(b)中还可以看出, 表面  $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$  将比薄膜内部的高很多, 这是因为第一步和第三步 Ga 和 In 的蒸发速率相同时, 第一步沉积的 Ga 在第二步沉积的 Cu 和 Se 时已经扩散, 降低了其浓度, 当第三步沉积的 Ga 向内扩散时, 第一步沉积的 Ga 仍然在向外扩散, 但是浓度比第三步的低得多, 所以  $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$  比在表面更高。在到达 Mo 层后,  $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$  又升高, 但不是 Ga 的原子百分比含量增高, 而是表明 Ga 向 Mo 的扩散比 In 更容易, 这种现象在溅射后硒化制备 CIGS 薄膜的工艺中更加严重<sup>[18]</sup>。这种  $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$  分布与理想的高效电池 19.2% 的有较大的差别<sup>[19]</sup>, 后者在背电极处的  $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$  为 0.5, 最小点为 0.23, 在最表面处为 0.31。我们的电池开路电压低也可能与 Ga 梯度的分布有关。

#### 4.3.2 CIGS 薄膜中 Ga 分布的特点

为了进一步了解我们制备的 CIGS 薄膜中 Ga 分布的特点, 对工艺条件相同的有代表性的几个试样 SIMS 测试,  $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$  的二次离子强度之比如图 4.14 所示。从图中可以看出,  $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$  在薄膜断面均呈典型的 V 字型分布, 这也是三步法共蒸发所具有的特点。另外, 还可以看出, 虽然制备 CIGS 薄膜的工艺条件相同的, 但 V 字型分布的具体形状有所不同, 其中(a)和(b)具有相似特点, 都是表面 Ga 含量比 CIGS 薄膜体内的高, 在体内 Ga 基本上是均匀分布, (a)的 V 型底比(b)的高些, 这两个电池具有较高的效率(a)为 13.08%, (b)为 12.88%。(c)是比较理想的 Ga 梯度分布形式, SIMS 测得的 Ga 含量最低点约在 590nm, 与用(4.4)式计算结果一致, 也与其他研究小组结果相当<sup>[20]</sup>。但是这个电池的效率并不是太高, CdS/CIGS 电池效率只有 10.8%, 可能是受制备电池过程中工艺不稳定因素的影响。(d)与(c)的形态相似, 只是表面 Ga 比背电极处的低得多, 制备的无 Cd 电池 ZnS/CIGS 效率达到 11.4%, 是本论文的最好水平, 也是国内最好水平。

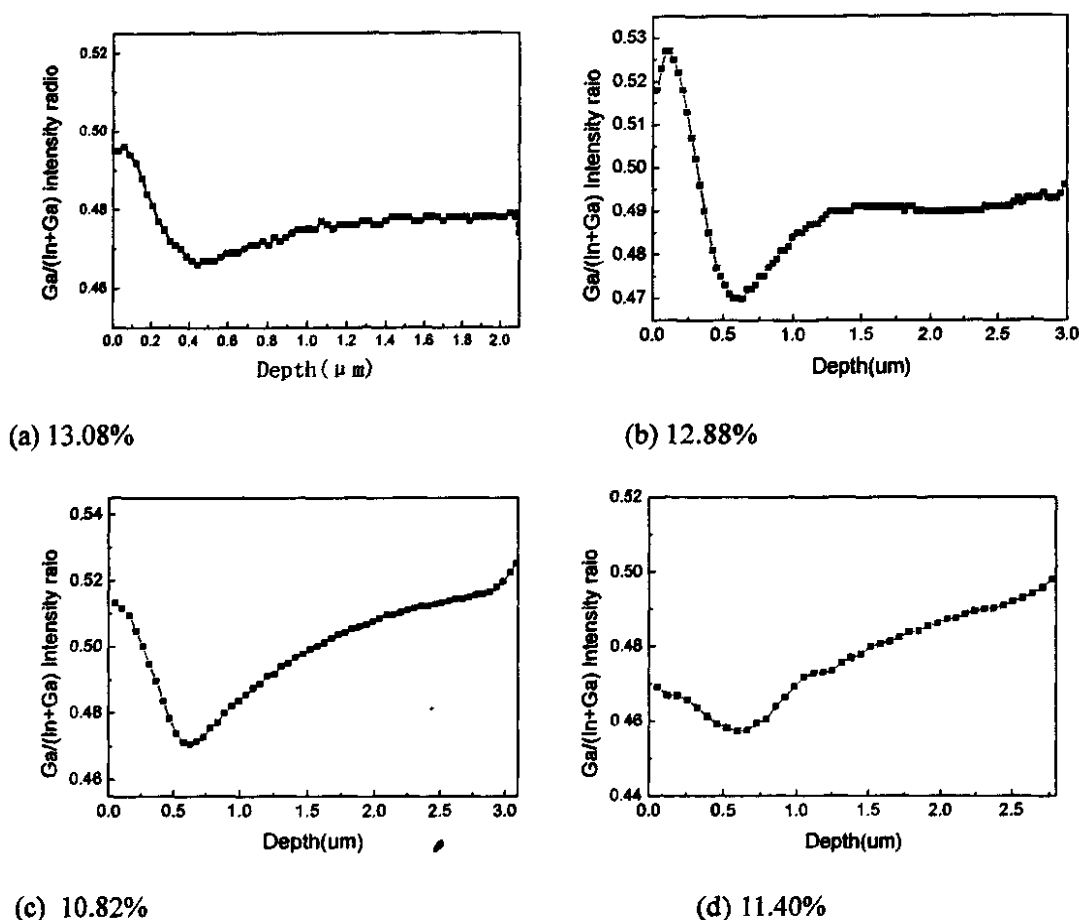


图 4.14 SIMS 测得的 CIGS 薄膜中 Ga/(In+Ga)分布

Ga 在 CIGS 薄膜中的 V 型（也叫双梯度分布）分布主要受衬底温度的影响，当衬底温度高时，V 型凹入的深度就小，因为温度高加速了 Ga 的扩散，使 Ga 趋于均匀分布。Ga 梯度分布的结果是由于 Ga 和 In 在 CIGS 薄膜中扩散不同而造成的。在 Cu/In 接近 1 时，Ga 的扩散系数很小，如 725℃为  $3 \times 10^{-13} \text{cm}^2/\text{s}$ <sup>[221]</sup>。如果温度降到 550℃将更小。而 In 扩散系数则要大得多，在 550℃为  $2.0 \times 10^{-12} \text{cm}^2/\text{s}$ ，在 650℃为  $4.5 \times 10^{-11} \text{cm}^2/\text{s}$ ，同样条件下比 Ga 的扩散大 1~2 个数量级<sup>[21,21,22]</sup>。所以在三步法沉积的过程中，第二步和第三步中 Ga 的扩散比 In 的慢得多，从而形成 Ga 的双梯度，衬底温度越低其底部就越深，梯度就越大，提高衬底温度可以减小 Ga 的梯度<sup>[23]</sup>。

图 4.14 中表示的 Ga 分布梯度虽然有较大的变化，但是按照第 2.6.4 节的分析，达到 15%以上的电池效率是不成问题的。另外，贫 Cu 表面层研究的结果，告诉我们 CIGS 薄膜表面转变成 n 型并不容易，我们的实验结果也证明了这一点，

所以没有必须为了追求表面 n 型转变而降低表面的 Ga 含量, 反而使  $V_{oc}$  下降。

由于三步法制备 CIGS 薄膜的  $Ga/(In+Ga)$  呈双梯度分布, 与成份均匀分布的材料可能有不同的性质。为此, 分析了不同条件下制备的 CIGS 薄膜中  $Ga/(In+Ga)$  的平均值对 CIGS 薄膜 XRD 的 (112) 和 (220) 峰位移的影响, 如图 4.15 所示。由于 CIGS 薄膜中的 Cu 的含量对 XRD 衍射峰的位置也有影响, 图中所选试样的含 Cu 量在 23.0~24.5% 之间。Se 蒸发温度 210~230℃, 衬底温度第一步 400℃, 第二、三步 550~580℃。从图中可以看出, 在这样的实验条件范围内,  $Ga/(In+Ga)$  值与 (112) 和 (220) 衍射峰的位置成线性关系, 晶格常数也符合(2.29)式的关系。这个结果表明, 虽然三步法制备的 CIGS 薄膜中 Ga 是不均匀分布的, 但由于 XRD  $\theta/2\theta$  衍射仪测试的是薄膜整个厚度方向的平均值, 所以对衍射峰位移及晶格常数的影响与 Ga 均匀分布的 CIGS 是相似的。这一点对于 XRD 分析 CIGS 薄膜结构极为有利, 分析时就不用考虑 Ga 梯度分布的影响了, 也可以根据(112)、(220)的峰位计算出的晶格常数, 估算 Ga 的含量<sup>[14]</sup>。

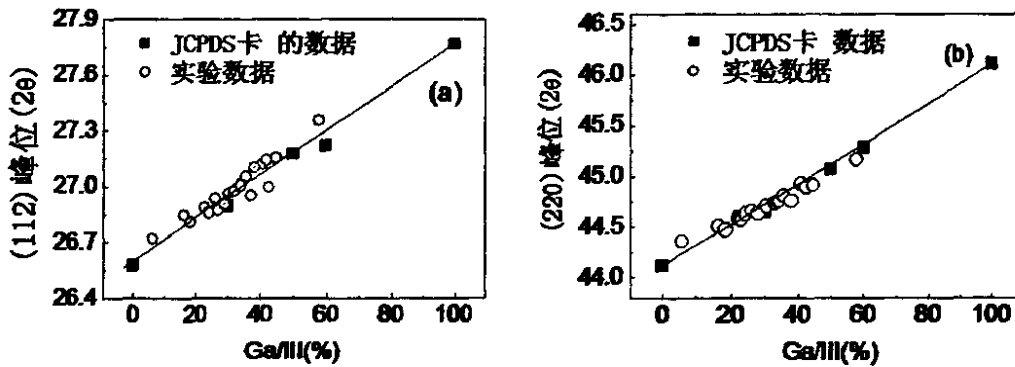


图 4.15 双梯度分布的 CIGS 薄膜中  $Ga/(In+Ga)$  比对 XRD 的(112)和(220)衍峰的影响

有研究表明, Ga 的含量对 CIGS 薄膜结晶的表面形貌及断面柱状晶粒的大小没有影响, 在  $x=0\sim 1$  的范围内均可以得到约  $2\mu m$  的大小柱状晶粒<sup>[14]</sup>。另外, Ga 含量不影响 CIGS 薄膜的电性能, 但是它影响 CIGS 薄膜中的缺陷密度<sup>[24]</sup>。Hanna 等人对  $Cu(In_{1-x}Ga_x)Se_2$  的研究表明<sup>[25]</sup>, 当  $x=0.25$  时, 薄膜中的缺陷浓度最小, 约为  $10^{15}/cm^3$ , 比  $x=0$  时小 1 个数量级, 比  $x=1$  时小 2 个数量级, 这可能是当  $x>0.3$  时电池效率下降的主要原因。

在 p 型 CIGS 材料中, Cu 含量不变时, Ga 含量的变化 ( $x=0\sim 1$ ) 几乎不改变其电导率<sup>[26]</sup>。因此, 可以近似认为 p 型 CIGS 材料体内, 空穴密度  $N_D$  是不变的, 也就是说尽管 Ga 含量增加, 使缺陷增加, 却不影响其载流子浓度。

## 4.3.3 CIGS 薄膜的吸收光谱及禁带宽度

本论文的实验中使用仪器为美国 Varian 公司的 Cary5000 型紫外-可见光-红外分光光度计测试 CIGS 薄膜对光谱的吸收率。测试的光谱范围 250~2500nm, 采样的间隔为 5nm, 通过测量薄膜与玻璃衬底的透过率  $T$  以及薄膜的反射率  $R$ , 计算出薄膜的吸收率  $A=1-T-R$ 。

图 4.16 是 CIGS 薄膜典型的吸收率曲线, 吸收率  $A=1-T-R$ , 这两个试样的成份如表 4.4 所示。根据 CIGS 薄膜中 Ga 的含量, 由式(2.23)计算, 可得出试样 b 的  $E_g$  为 1.21eV, 试样 a 的  $E_g$  为 1.24eV。从图 4.16 中可以看出, 光子能量在  $E_g$  附近吸收率急剧变化, Ga 含量高的试样 b 吸收率急剧增大光子能量较高, 表明  $E_g$  较大。在光子能量为 0.5~1.0eV 范围内, 吸收率起伏波动较大, 主要是薄膜干涉引起的。因此, 由光谱的吸收率曲线, 可以粗略地比较 CIGS 薄膜半导体材料的禁带宽度。但是, 如果要从透过率和反射率数据中得到更准确的禁带宽度数据, 需要进一步的数据处理。

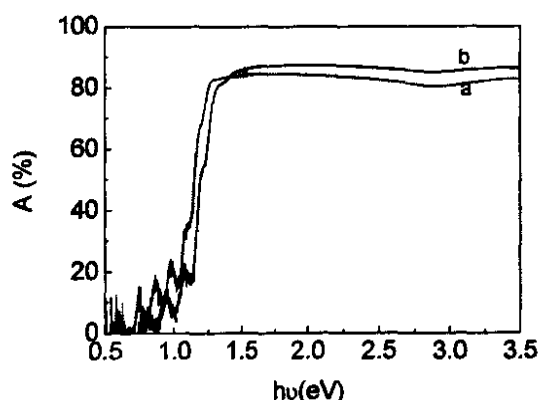


图 4.16 CIGS 薄膜典型的光谱吸收曲线

由 CIGS 薄膜的透过率  $T$  及反射率  $R$  计算吸收系数  $\alpha$  和禁带宽度  $E_g$  的具体步骤如下:

(1) 根据下式, 利用实验测得的  $T$  和  $R$  计算吸收系数  $\alpha$  [27]:

$$T = \frac{(1-R)^2 \cdot \exp(-\alpha d)}{1-R^2 \exp(-2\alpha d)} \quad (4.5)$$

求解计算得到  $\alpha$ 。

(2) 对于直接吸收的半导体, 吸收系数  $\alpha$  与禁带宽度  $E_g$  之间的关系为:

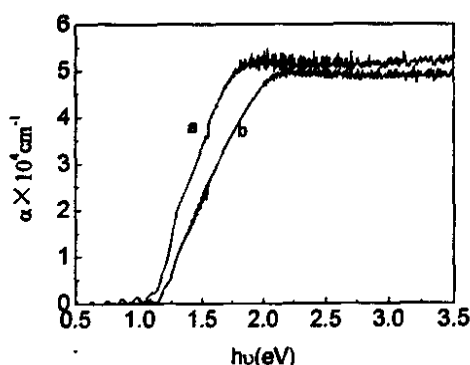
$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad h\nu \geq E_g \quad (4.6)$$

将 $[\alpha(h\nu)]^2$ 与 $h\nu$ 作图,如图4.17(a)所示,直线部分外延到 $[\alpha(h\nu)]^2=0$ 时的 $h\nu$ 即为 $E_g$ ,如图4.17(b)所示。

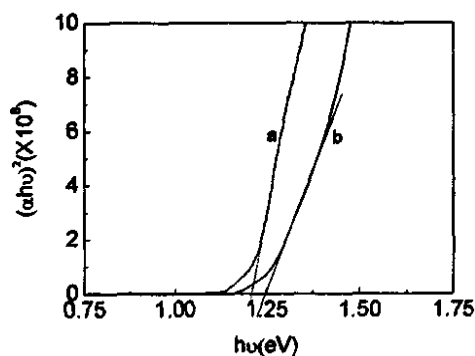
表 4.4 典型的 CIGS 薄膜成份、禁带宽度  $E_g$  及电池的 I-V 特性

编号	XRF 成份%				厚度 $\mu\text{m}$	Cu/(In +Ga)	Ga/(In +Ga)	$E_g(\text{eV})^*$		I-V 特性			
	Cu	In	Ga	Se				计算	测量	效率%	FF	$V_{oc}(\text{V})$	$J_{sc}(\text{mA}/\text{cm}^2)$
a	24.07	17.13	8.21	50.60	1.92	0.95	0.32	1.21	1.21	13.15	0.73	0.62	29.04
b	21.51	16.47	9.73	52.28	1.52	0.82	0.37	1.24	1.25	11.63	0.67	0.60	28.94

\*注: 计算是指用(2.23)式计算得到的  $E_g$ , 测量是指用测得的 R、T 值经数据处理得到的值。



(a) 吸收系数  $\alpha$  与  $h\nu$  的关系



(b)  $(\alpha h\nu)^2$  与  $h\nu$  的关系

图 4.17 CIGS 薄膜吸收系数  $\alpha$  和  $\alpha(h\nu)^2$  与光子能量  $h\nu$  的关系

CIGS 薄膜的吸收系数约为  $10^4 \sim 10^5 \text{cm}^{-1}$ , 从图 4.17(a)中, 可以得出试样 a 的吸收系数为  $5.2 \times 10^4 \text{cm}^{-1}$ 、试样 b 的为  $4.9 \times 10^4 \text{cm}^{-1}$ , 相比具有较好的一致性<sup>[28]</sup>。图 4.17(a)中吸收系数在 0.5~1.0eV 之间的波动变化有两种可能一种是薄膜的干涉, 还有一种就是激子吸收。吸收率曲线在光子高能端急剧上升标志着本征吸收的开始, 由于 CIGS 薄膜是直接带隙半导体, 光子能量大于吸收限之后, 一开始就有强烈的吸收, 吸收系数陡峭上升。

#### 4.3.4 CIGS 的电性能

本论文制备的 CIGS 薄膜电性质用 HL5550PC 霍尔系数测试仪测试, 薄膜的厚度及表面粗糙度用美国 AMBLOS XP-2 台阶仪测试。

测试结果表明, 电池效率大于 12% 的 CIGS 薄膜具有较小的表面粗糙度, 一般都小于 100Å。电阻率在 10~100  $\Omega \cdot \text{cm}$  的范围内, 多数 CIGS 薄膜为 p 型半导

体, 载流子浓度在  $5 \times 10^{16} \sim 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  之间, 个别试样为 n 型半导体, 载流子浓度可达到  $-1.56 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , 如表 4.5 所示。这可能是由于 Hall 仪测试的是薄膜表面一定厚度范围内的平均值, 当富 In 层足够厚时呈 n 型。也就是说这种 CIGS 薄膜表面形成的富 In 层要厚得多, XRD 测试中也检测到了富 -In 相  $\text{Cu}_{0.94}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$  的存在, 但无法确定这种相的厚度。CIGS 薄膜表面粗糙度对电池的性能也有影响, 一般认为粗糙度应该在  $300 \sim 600 \text{ \AA}$  最适合制备电池, 粗糙度太大了, p-n 结界面缺陷态增加, 造成界面复合增加, 从而增加电池的反向饱和电流; 粗糙度太小, 则由于反光使光吸收效率下降<sup>[3]</sup>。如果按此标准, 我们制备的 CIGS 薄膜表面粗糙度太小, 可能这也是影响电池效率的原因。

表 4.5 典型的 CIGS 薄膜的光电特性

试样号	电阻率 $\Omega \cdot \text{cm}$	迁移率 $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{S}^{-1}$	载流子浓度 $\text{cm}^{-3}$	粗糙度 ( $\text{\AA}$ )
21	35.87	7.78	$2.2 \times 10^{16}$	58
22	13.02	1.15	$-1.04 \times 10^{18*}$	59
23	29	6.7	$3.21 \times 10^{16}$	61

\*注: Hall 测试给出载流子浓度为负时, 表明材料是电子导电的 n-型半导体。

#### 第四节 CIGS 薄膜表面贫 Cu 层结构模型

根据第 2.6.5 节的分析, 我们知道对于贫 Cu 的 CIGS 薄膜材料以及 CIGS 薄膜的表面结构和组成存在很大的争议。本节根据有关文献的研究结果, 结合本论文的实验结果就这些争议进行了较深入的讨论。

##### 4.4.1 贫 Cu 的 CIGS 材料结构

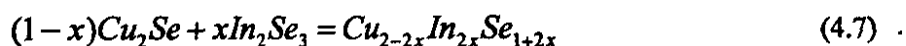
在实验中, 我们发现 CIGS 薄膜中当  $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga}) > 1.0$  时, 就会生成  $\text{Cu}_x\text{Se}$ 。在拉曼测试中可以很清楚地测出  $\text{Cu}_x\text{Se}$  的存在, 如图 4.8 所示,  $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})=1.04$  试样的拉曼峰  $260 \text{ cm}^{-1}$  是典型的  $\text{Cu}_x\text{Se}$  峰, 这与相图 2.19 不一致, 可能是 XRF 测得的是薄膜的平均成份, 而表面 Cu 含量远大于这个值的原因。

为了了解贫 Cu 的 CIGS 材料的性质, 在 2.6.4 节中详细在介绍了 Ga 对  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$  和  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_3\text{Se}_5$  的影响。从中可以看出, 在  $x=0 \sim 0.5$  之间 Ga 含量对  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$  和  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_3\text{Se}_5$  的结构的影响是相同的。结合相图的结果, 可以推断, 在  $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})=0.33 \sim 1$  的范围内, Ga 含量在  $x=0 \sim 0.5$  之间对 Cu-In-Ga-Se 的影响都是一样的。这点很重要, 因为很多研究都是对  $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})=0$  的材料进行

的, 根据这一特点, 我们就可以大胆地引起其结果解释 Ga 含量不同时贫 Cu 的 CIGS 薄膜的特点。

第 2.6.3 节中满足  $\text{Cu}_{(n-3m)}\text{In}_{(n+m)}\text{Se}_{2n}$  表示式的有序缺陷化合物  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$ 、 $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  和  $\text{Cu}_2\text{In}_4\text{Se}_7$  中<sup>[29]</sup>,  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  在相图 2.19 中属于  $\gamma$  层状结构的相区, 可以认为是六方相和四方相混合结构。 $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  和  $\text{Cu}_2\text{In}_4\text{Se}_7$  属于  $\beta$  缺陷黄铜矿区,  $\beta$  区中 Cu/In 范围为 0.33~0.51。由此, 我认为有序缺陷化合物 (ordered defect compound-ODC) 包括有序缺陷黄铜矿 (Ordered defect chalcopyrite – ODC)<sup>[30]</sup>  $\beta$  相和有序缺陷层状结构的  $\gamma$  相。有序缺陷黄铜矿又叫有序空位黄铜矿化合物 (ordered vacancy chalcopyrite compound – OVC), 也就是说用英文缩写表示时 ODC 和 OVC 有时是一样的, 有时又有所区别。

在图 2.19 的  $\beta$  相区都是缺陷黄铜矿结构, 其成份在一定范围内是连续变化的, 可用下式表示:



其中  $x$  为二元相图中  $\text{In}_2\text{Se}_3$  摩尔分数比, 由相图粗略确定  $\beta$  区的范围是  $0.66 < x < 0.78$ , 换算成  $\text{Cu/In} = 0.28 \sim 0.51$ , 即  $\text{Cu}_{0.68}\text{In}_{1.32}\text{Se}_{2.32} \sim \text{Cu}_{0.44}\text{In}_{1.56}\text{Se}_{2.56}$  的范围都是缺陷黄铜矿化合物, 其中的  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  和  $\text{Cu}_2\text{In}_4\text{Se}_7$  叫做有序缺陷黄铜矿。

根据第二章 2.6.5 的分析, 我们认为可以将  $\beta$  相区所有组份的化合物都叫做有序缺陷黄铜矿 (OVC 或 ODC), 理由有两个: (1) 可以证明, 当 (4.7) 式中  $x$  在  $0.66 \sim 0.78$  ( $\text{Cu/In} = 0.28 \sim 0.51$ ) 的范围内时, 都满足  $\text{Cu}_{(n-3m)}\text{In}_{(n+m)}\text{Se}_{2n}$  的关系; (2) XRD 测试表明, 当 Cu/In 比在  $\beta$  相区时, 均具有  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  的特征峰 (110)、(202) 和 (114) 峰, 我们的实验结果中也证明了这一点, 如图 4.18 所示。从图 4.18 中可以清楚地看到, 在  $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga}) = 0.35 \sim 0.62$  的范围, 都有以  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  (JCPDS 88-0080) 和  $\text{CuIn}_2\text{Se}_7$  (JCPDS 35-1349) 为代表的有序缺陷黄铜矿  $\beta$  相的特征峰 (002)、(110)、(202) 和 (114)<sup>[31]</sup>。

综上所述, 关于相图 2.19 中的  $\beta$  相区和  $\gamma$  相区的化合物有几种说法, 有的叫做有序缺陷黄铜矿化合物 (ODC) 或有序缺陷化合物 (ODC), 有的叫做有序空位黄铜矿化合物 (OVC), 而在相图中又叫缺陷黄铜矿化合物。它们之间有的是是一致的, 有的是有区别的。也就是说, 有序缺陷化合物包括了  $\beta$ -CIS 和  $\gamma$ -CIS, 而有序缺陷黄铜矿化合物则只有  $\beta$ -CIS。 $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  和  $\text{Cu}_2\text{In}_4\text{Se}_7$  等属于有序缺陷黄铜矿化合物, 但有序缺陷黄铜矿化合物不仅仅是这些, 还包括相图中  $\beta$ -CIS

相区所有组成的物质。

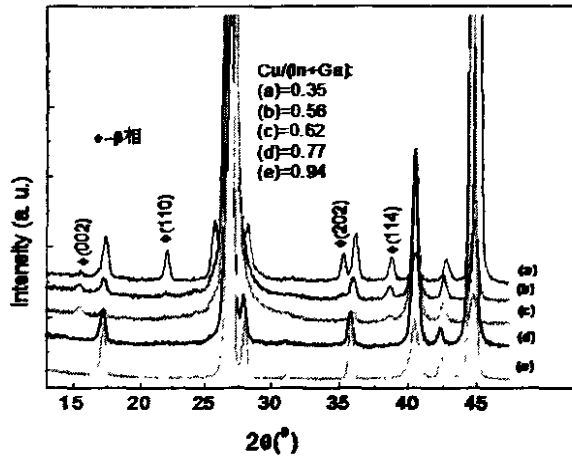


图 4.18 Cu/(In+Ga)不同时的 Cu-In-Ga-Se 薄膜的 XRD 图

Nakada认为根据 $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$ 的准二元相图,  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ 存在于 $\text{Cu}/\text{In}=0.28\sim 0.51$ 的区间,  $\text{CuInSe}_2$ 和 $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ 共存于 $\text{Cu}/\text{In}=0.51\sim 0.75$ 的区间, 并且认为与XRD测得的结果一致<sup>[17]</sup>, 理由是在 $\text{Cu}/\text{In}=0.28\sim 0.51$ 的区间的Cu-In-Se都有类似的XRD图谱, 即存在 $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ 的特征峰(110)、(202)和(114)峰。根据上述分析, 可以断定这种说法是不正确的。

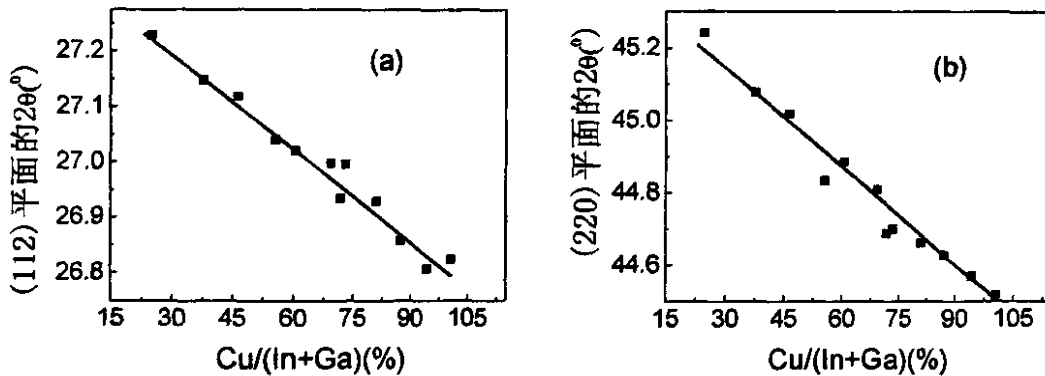


图 4.19 Cu/(In+Ga)比值对 Cu-In-Ga-Se 薄膜的 XRD(112)和(220)峰位的影响

虽然随着Cu/In值的减小, Cu-In-Se化合物有 $\alpha$ 和 $\beta$ 相的变化, 但由于都是黄铜矿结构, 具有相同的特征峰(112)和(220)。本研究发现, 当Ga含量为0.3左右时, Cu/(In+Ga)与特征峰位之间, 近似成线性关系, 如图4.19所示。说明贫Cu的黄铜矿化合物晶格常数随着Cu含量的下降而减小, 从晶相结构来看, 只是 $\beta$ 相中有序排列的缺陷多些, 所以很难分辨共存的 $\alpha$ 和 $\beta$ 相, 这也是引起人们对表面贫

Cu层显微结构及成份产生分歧的主要原因。

#### 4.4.2 CIGS 薄膜的表面结构模型

AES 分析 CIGS 薄膜的表面结果如图 4.12(c)所示,表面 Cu/(In+Ga)随薄膜深度的变化如图 4.20 所示。由图 4.20 可以看出,贫 Cu 层的厚度约 10nm, Cu/(In+Ga)的最小值约为 0.7, 根据  $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3$  准二元相图分析, 属于黄铜矿  $\alpha$ -CIS 相和有序缺陷化合物相  $\beta$ -CIS 相的混合区,但是小角掠射的 XRD 测试没有发现  $\beta$  相,这是因为  $\beta$  相含量太少。

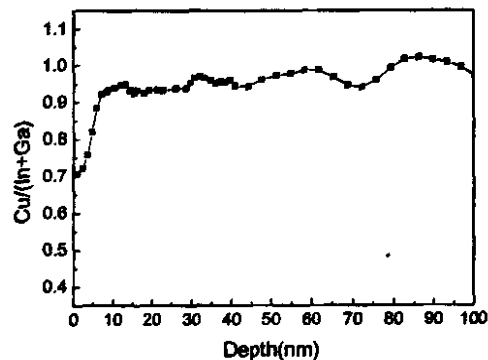


图 4.20 CIGS 薄膜表面 Cu/(In+Ga)的 AES 测试结果

在 CIGS 薄膜中 Cu 的扩散很快, 在  $380\sim 430^\circ\text{C}$  之间, 其扩散系数为  $10^{-8}\sim 10^{-9}\text{cm}^2/\text{s}$ <sup>[32]</sup>, 比 In 和 Ga 的快得多。因此, 通过第三步的时间来控制贫 Cu 的厚度可能是不行的, 除非将第三步衬底温度降到很低。

用冷热探针法测试 CIGS 薄膜表面, 多数为 p 型, 很少有 n 型表面。可能是因为表面的贫 Cu 还不足以达到 0.33, 按 Schmid 的结果就只能形成 p 型<sup>[30]</sup>。另外, 有研究表明刚沉积的 CIGS 薄膜表面有导电类型的转变 (变成 n 型), 在空气中暴露几分钟后就这种转变就消失了, 这是由于氧对缺 Se 表面的悬挂键钝化引起的<sup>[33]</sup>。氧化导致荷电状态再分布, 促使 Cu 从吸收层表面转移到体内重新分布, 在吸收层内部有效受主密度得到很大的补偿。从而减少了晶粒边界复合, 增强了 CIGS 薄膜中的 p 型掺杂, 促进晶粒间载流子传输<sup>[34]</sup>。

上述两个原因表明, CIGS 薄膜表面呈 p 型是正常的。

根据上述的实验结果以及文献研究现状, 本文对 CIGS 薄膜结晶结构、择优取向、贫 Cu 的 CIGS 及表面贫 Cu 层等作个总结, 由此提出新的 CIGS 表面结构模型:

(1)CIGS 薄膜根据不同的制备工艺条件可以形成(112)或(220)择优取向,在共蒸发三步法工艺中主要取决于第一步预置层  $\text{In}_2\text{Se}_3$  的择优取向,对于(006)择优的预置层,最终形成(112)择优的 CIGS 薄膜,对于(110)(或(100))择优则 CIGS 薄膜为(220)择优。 $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$  的  $x=0.2\sim 0.5$  的范围内,在  $44^\circ$  的峰是(220)峰,而没有(204)峰。

(2)由于(220)择优的 CIGS 薄膜表面会自然分解为(112)择优,这是因为(112)极性平面在 CIGS 黄铜矿结构中具有最低的能量,可以使结构更为稳定。因此,无论是(112)或(220)择优取向的 CIGS 薄膜,表面都呈现出(112)择优取向的排列。

(3)由于(220)择优的表面具有降低晶粒界面的非散射复合中心密度的作用,而(112)择优的表面又具有与 CdS 缓冲层失配率小的特点,因此,可以肯定的提出(220)择优的 CIGS 薄膜更有利于提高电池的性能。但是,并不是所有的(220)择优的 CIGS 薄膜就一定适合于做高效电池,因为,在共蒸发三步法中制备 CIGS 薄膜,如果 Se 的沉积速率过快,就可以形成(220)择优的 CIGS 薄膜,但是其结晶形貌很差,晶粒之间呈疏松状,电池性能很差。

(4)无论是什么条件下制备的 CIGS 薄膜,表面一定会存在贫 Cu 层,这是因为 CIGS 表面自然分解形成的(112)平面是极性平面,存在很大的偶极矩,表面能极高,为了降低表面能,将形成 In 替代 Cu 的缺陷,由于  $\text{In}_{\text{Cu}}$  为-2 价,可以大幅度减小(112)平面的极性,降低表面的偶极矩,从而降低表面能,形成稳定的表面结构。

(5)表面贫 Cu 层只有几个原子层,在我们的实验中测得约为 10nm,由于 Cu 的扩散快,简单地改变制备的工艺条件是不能改变贫 Cu 层厚度的。

(6)在贫 Cu 层中,存在 CIGS 黄铜矿和有序缺陷黄铜矿(ODC)相混合物,其中的 ODC 是相图中  $\beta$ -CIGS,它的成份在一定范围内可变,但它不一定是  $\text{Cu}(\text{In,Ga})_3\text{Se}_5$  相。由于 ODC 相含量极少,在结构上很难区分。

## 第五节 共蒸发三步法制备 CIGS 薄膜存在的问题

经过大量的研究,我们已经基本掌握了共蒸发三步法制备 CIGS 薄膜的关键技术。但是还存在一些问题,这也表明共蒸发三步法制备 CIGS 薄膜时反应过程和生长机理的复杂性。第一个问题是 CIGS 薄膜表面形貌达不到国际最好水平,如图 4.21 所示。图 4.21(a)是电池效率为 19.2%的 CIGS 薄膜的表面和断面形貌,

图 4.21(b)是本实验通过优化第三步工艺条件后得到的最佳表面状态, 图 4.21(c)是制备效率大于 12%的电池的 CIGS 薄膜典型表面和断面形貌。从图中可以看出, 表面形貌与 19.2%高效电池的表面有相当大的差距。

另外, CIGS 薄膜的微观结构, 如缺陷密度等对电池的性能有决定性的影响, 本实验还没有进行这方面的研究, 电池效率是否与此有关还不清楚。所以, 有必要对共蒸三步法制备 CIGS 薄膜的工艺和理论继续进行研究。

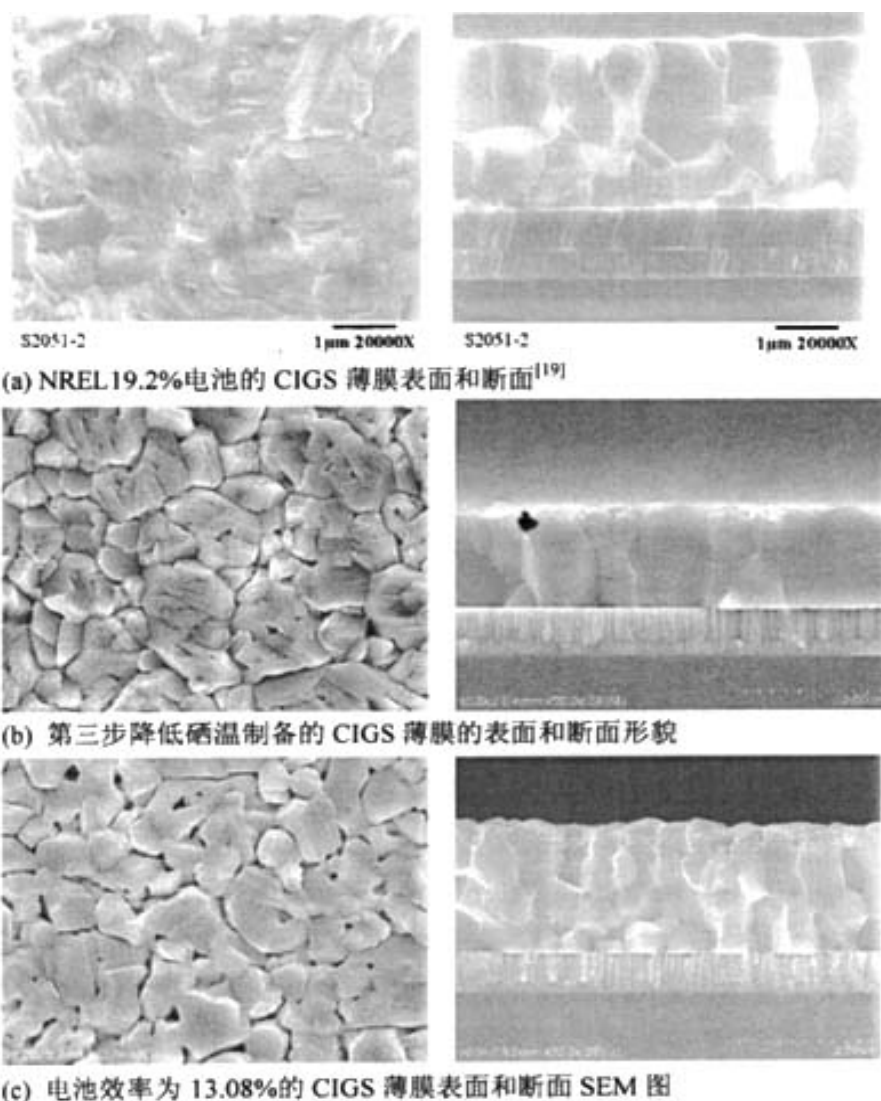


图 4.21 不同的 CIGS 薄膜表面和断面形貌的 SEM 图对比

## 第六节 本章小结

本章通过三步法制备 CIGS 薄膜，重点研究 Se 在沉积 CIGS 薄膜过程中的作用。结果表明 Se 的蒸发温度不仅决定着预置层的成份比例，同样对材料结构和表面形貌都有很大的影响。同时，对于沉积 CIGS 薄膜一些重要问题也进行了实验论证，从中取得了一些重要结论。

1、三步法的第一步沉积预置层 $(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{Se}_3$ ，存在着硒源温度的临界温度。

(1) 低于临界温度（200℃以下），不但预置层中 Se 含量不足，原子百分比小于 60%；除了 $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$  以(006)或(105)择优以外；还存在二元相 InSe 的衍射峰；薄膜的剖面孔洞较多，结晶差且无规则，晶界分辨不明显。

(2) 介于临界温度附近（210℃左右），预置层中元素比例 $(\text{In+Ga}):Se \approx 40:60$ ，满足配比要求，硒温再升高，成份比例不再变化；材料结构虽然为单一的 $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$  化合物，但是衍射峰的峰位和强度变化较大，有一定的随机性，主要强峰是(105)择优，由此可以表明仍然是硒不足；表面形貌较好。

(3) 硒源温度略高于临界值（220~230℃），XRD 图谱特征稳定，基本都是(110)峰强最高；表面和断面的 SEM 图都具有很好的特征。

(4) 硒温过高（250℃以上），XRD 的衍射峰的强度下降，表面晶粒变差。原因可能是在材料生长中有过量的游离 Se 与高浓度的 Se 环境由此达到动态平衡，影响了材料的正常生长。

(5) 预置层沉积的硒源温度取值为略高于临界温度，在 210~230℃较为合适。

2、三步法的第二步沉积 Cu+Se 制备 CIGS 薄膜材料的结构，其衍射峰的择优取向和表面形貌也存在着硒源温度的临界点。

(1) 随着 Se 源蒸发温度的升高，CIGS 薄膜由硒源蒸发温度为 200℃的(112)峰的择优逐渐减弱，直到到硒源蒸发温度为 230℃成为(220)峰择优；

(2) 大量的样片表明在 Se 源温度 210℃时，有 50%样片其 CIGS 薄膜为(112)择优，另外 50%为(220)择优；就单片样品而言没有取向因子  $F \approx 1$ ；

(3) 220℃时，大量样片 CIGS 薄膜 90%以上为(220)择优，同样没有单片  $F \approx 1$  的任意取向。这表明，随着硒蒸发温度的升高，CIGS 薄膜生长时(112)择优取向的趋势减小，而(220)择优的趋势增强，由低硒温的(112)择优转变为高硒温的(220)择优。

(4) 随着 Se 源蒸发温度的提高，薄膜中的晶相均转向为黄铜矿结构，即使是贫铜的杂相峰；特别是 220℃的薄膜结构的单相性比 200、210℃更好。

(5) Se 源蒸发温度在 210~220℃时, CIGS 薄膜的晶粒明显变大, 晶界光滑清晰, 没有空洞, 晶粒之间结合致密, 晶粒大小较均匀, 有的呈柱状大晶粒。

(6) Se 源蒸发温度在 230~250℃时, CIGS 薄膜的晶粒逐渐变得碎小, 晶粒大小均匀性变差, 晶粒得紧密程度也变差。这表明也仍然存在 Se 过多造成沉积 CIGS 时有大量游离 Se 使薄膜变差。

(7) 对于第二步沉积 CIGS 薄膜时, Se 源蒸发温度最佳范围选择 210~230℃较好。Se 源温度低, 薄膜缺 Se, 并有很多孔洞; Se 源温度过高, 薄膜晶粒碎小, 晶粒尺度均匀性大大降低。

3、在第二步沉积 Cu+Se 过程中,  $Cu/(In+Ga) < 1$ , CIGS 薄膜呈富 III 族化合物, 结晶程度差;  $Cu/(In+Ga) \approx 1$ , 薄膜内出现  $Cu_xSe$ , 晶粒变大呈块状且致密;  $Cu/(In+Ga) > 1$  明显富 Cu, 增加了  $Cu_xSe$  的量, 使 CIGS 薄膜的晶粒长得更大, 且呈柱状贯穿整个断面。

4、第三步沉积 In+Ga+Se 时, 降低 Se 源蒸发温度可以改善表面结构减轻晶粒的断面破碎。沉积时间对材料结构有较大影响, In、Ga 向内扩散导致第二步沉积的富 Cu 大晶粒结构产生裂解, 且第三步时间越长越严重, 表面晶粒间隙越宽越深。

5、硒源温度不同所制备的 CIGS 薄膜制备电池, 保持其他条件不变, Se 源温度过高或过低, 其电池效率都低。由大量电池统计分布来看, 在  $220 \pm 10^\circ C$  的温度范围内都能得到较好的 CIGS 薄膜, 电池效率大于 12%。220℃时效率最高达到 13.5%, 200℃时最高效率为 9.8%。

综上所述, 本章通过实验系统地研究 Se 在沉积 CIGS 薄膜的作用, 首次明确地提出 Se 蒸发温度存在着临界点, 由此划分了 Se 蒸发温度的优化范围, 为提高电池效率和工艺重复性奠定了基础。

对于贫 Cu 的 CIGS 薄膜和表面贫 Cu 层, 有着多种不同的观点, 本章综合有关研究的资料结合实验的结果, 归纳整理了相关的概念, 建立了新的表面贫 Cu 层结构模型, 较好的统一吸纳了各方观点。具体的有以下几条:

1、贫 Cu 的 CIGS 薄膜具有  $\alpha$  黄铜矿、 $\beta$  有序缺陷黄铜矿 (ODC 或 OVC) 和  $\gamma$  层状相几种结构, 用于制备太阳电池的 CIGS 薄膜涉及到的主要是  $\alpha$  和  $\beta$ ;  $\beta$  相 (ODC 或 OVC) 的成份在一定范围内是变化的,  $Cu(In,Ga)_3Se_5$  只是其中的一种。

2、CIGS 薄膜表面自发生成一层约 10nm 厚的贫 Cu 层, 最表面  $Cu/(In+Ga)$

比可以达到 0.33~0.7, 该贫 Cu 是由  $\alpha$  和  $\beta$  相构成的, 当  $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$  达到 0.33~0.51 时, 贫 Cu 层就只有  $\beta$  相, 即表面存在 OVC 层。由于  $\alpha$  和  $\beta$  都是黄铜矿结构, 只是缺陷密度不同, 一般的研究方法很难将它们区分开来, 当  $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$  在 0.51~0.7 之间时也可以认为表面不存在 OVC。

### 参考资料

- [1] 刘伯根, 岑红. 中国大百科全书(图文数据光盘): 化学. 中国大百科全书出版社, 2003
- [2] Chang C H. Processing and characterization of copper indium selenide for photo voltaic applications. Ph. D. Dissertation. University of Florida, USA. 1999: 44~50
- [3] Gab o r A M, Tuttle J R, Albin D S, et al. High-efficiency  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$  solar cells made from  $(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{Se}_3$  precursor films Appl. Phys. Lett, 1994, 65: 198~200
- [4] Delah oy A E, Chen L. Advanced CIGS photovoltaic technology. Annual Technical Report 15 November 2001~14 November 2002. NREL/SR-520-33836
- [5] Dullweber T, Hanna G, Kolahi W S, et al. Study of the effect of gallium grading in  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ . Thin Solid Films, 2000, 361/362: 478~481
- [6] Okamoto H. In-Se(Indium-Selenium), in binary alloy phase diagrams, T.B. Massalski, Editor. ASM International, 1996.
- [7] Moffatt, W.G., Ga-Se(Gallium-Selenium), in Handbook of Binary Phase Diagrams. Business Growth Service, General Electric Co.: Schenctady, NY. 1976
- [8] Fichet R O, Rivet J, Flahaut E J. The phase diagram of Ga-Se System. Journal of Solid State Chemistry, 1980, 33: 49~61
- [9] Suzuki H, Mori R. Phase study on binary system Ga-Se. J apanese Journal of Applied Physics. 1974, 13: 417~423
- [10] Eisgruber I L, Treece R E, Marshall C, et al. The role of  $\text{In}_2\text{Se}_3$  precursor properties in multi-stage  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$  fabrication., Conf. Proc. 28th IEEE PVSC, 2000: 684~687
- [11] Tuttle J R, Contreras M, Bode MH, et al Structure, chemistry, and growth mechanisms of photovoitaic quality thin-film  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$  grown from a mixed-phase precursor J.Appl. Phys, 1995, 77: 153~161
- [12] 吴刚. 材料结构表征及应用. 北京: 化学工业出版社, 2002. 270~278
- [13] 张世超, 蒋涛, 白致铭. 电解铜箔材料中晶面择优取向. 北京航空航天大学学报. 2004, 30(10): 1008~1012
- [14] Shafarman W N, Klenk R, McCandless B E. Device and material characterization of  $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$  solar cells with increasing band gap. Appl. Phys., 1996, 79(9): 7324~7329
- [15] Shama J, Noufi R, Yan Y, et al.  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$  Thin-Film Evolution During Growth from  $(\text{In},\text{Ga})_2\text{Se}_3$  Precursors. 12th International Photovoltaic Science and Engineering Conference. Jeju, Korea, 2001, 15~19

- [16] 左演声, 陈文哲, 梁伟. 材料现代分析方法. 北京: 北京工业大学出版社, 2000. 249~252
- [17] Nakada T, Iga D, Ohbo H, et al. Effects of sodium on Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-based thin films and solar cells. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1997, 36: 732~737
- [18] 李伟. 溅射预制层固态源硒化法制备 CIGS (铜铟镓硒) 薄膜太阳能电池. 博士论文, 南开大学, 2006
- [19] Ramanathan K, Contreras MA, Perkins C L, et al. Properties of 19.2% efficiency ZnO/CdS/CuInGaSe<sub>2</sub> thin-film solar cells. *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 2003,11: 225~230
- [20] Ishizukaa S, Sakuraia K, Yamadaa A, et al. Fabrication of wide-gap Cu(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub> thin film solar cells: a study on the correlation of cell performance with highly resistive i-ZnO layer thickness. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2005, 87: 541~548
- [21] Marudachalam M, Birkmire R W, Hichri H. Phases, morphology, and diffusion in CuIn<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Se<sub>2</sub> thin film. *J. Appl. Phys.* 1997, 82: 2896~2905
- [22] Schroeder D J, Berry G D, and Rockett A A. Gallium diffusion and diffusivity in CuInSe<sub>2</sub> epitaxial layers. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, 69: 4068~4870
- [23] Negami T, Statoh T, Hashimoto Y, et al. Production technology for CIGS thin film solar cells. *Thin Solid Films*, 2002, 403/404: 197~203
- [24] Contreras M A, Ramanathan K, Abushama J, et al. Diode characteristics in state-of-the-art ZnO/CdS/Cu(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub> solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*. 2005, 13: 209~216
- [25] Hanna G, Jasenek A, Rau U, et al. Influence of the Ga-content on the bulk defect densities of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>. *Thin Solid Films*, 2001, 387: 71~73
- [26] Contreras M, Egaas B, Dippo P, et al. On the role of Na and modifications to Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> absorber materials using thin-MF (M=Na, K, Cs) precursor layers. *Proceedings of the 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 1997, 359~362
- [27] Chopra K L, Bahl S K. Structure, electrical, and optical properties of amorphous germanium films. *Physical Review B*, 1970,1: 2545~2558
- [28] Nishitani M, Negami T, Wada T. Composition monitoring method in CuInSe<sub>2</sub> thin film preparation. *Thin Solid Films*, 1995, 258: 313~316
- [29] Zhang S B, Wei S H, and Zunger A. Stabilization of ternary compounds via ordered arrays of defect pairs. *Physical Review Letters*. 1997, 78(21): 4059~4062
- [30] Schmid D, Ruckh M, Grunwald F, et al. Chalcopyrite defect chalcopyrite heterojunctions on the basis of CuInSe<sub>2</sub>. *J. Appl. Phys.*, 1993, 73: 2902~2909
- [31] Haiping Wang. Studies Compounds Related to Cu(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub> Solar Cells. Ph. D. Thesis. McGill University, 2001
- [32] Gartsman K, Chernyak L, Lyahovitskaya V, et al. Direct evidence for diffusion and electromigration of Cu in CuInSe<sub>2</sub>. *J. Appl. Phys.*, 1997, 82: 4282~4285
- [33] Rau U, Braunger D, Herberholz R, et al. Oxygenation and air-annealing effects on the

- electronic properties of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> films and devices. J. Appl. Phys., 1999, 86: 497~505
- [34] Cahen D, and Noufi R. Defect chemical explanation for the effect of air anneal on CdS/CuInSe<sub>2</sub> solar cell performance. Appl. Phys. Lett., 1989, 54: 558~560

## 第五章 CdS 缓冲层和 CIGS 太阳电池

本论文的主要内容是 CIGS 材料、无镉 ZnS 缓冲材料及其电池的研究，但 ZnS 的制备工艺比 CdS 的要困难得多，而 CdS 制备的工艺相对成熟些，但在本实验室还没有掌握其制备方法。为了更容易判断所制备的 CIGS 薄膜材料对电池性能的影响，本论文先就 CdS 的制备工艺进行了研究，制备成玻璃/Mo/CIGS/CdS/ZnO/Ni-Al 电池，对电池的性能进行了分析。

化学水浴法制备 CdS 使用的溶液体系主要有：以氯化镉为主盐的体系<sup>[1]</sup>、以醋酸镉为主盐的体系<sup>[2,3]</sup>、以碘化镉为主盐的体系<sup>[4,5]</sup>、以及硫酸镉为主盐的体系<sup>[6,7]</sup>。不同溶液体系的 CdS 均可用于 CIGS 薄膜太阳电池缓冲层的制备，但沉积的工艺参数各不相同，由此制备的 CdS 薄膜的性能也有所不同，有的是六方晶结构，有的是立方晶结构，多数为立方和六方混合相<sup>[8,9]</sup>。

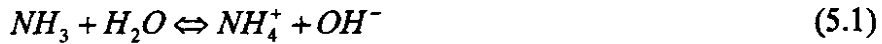
有研究表明，热处理可以改变 CdS 的结晶结构<sup>[10]</sup>。至于同一溶液体系中，CdS 的晶格变化与溶液组成之间的关系还未见报道。本章采用 CBD 法在醋酸镉溶液体系中沉积 CdS 半导体薄膜，并对 CdS 的沉积工艺、光电性能及组织结构进行了研究，通过调整溶液体系的化学成份和工艺参数，可以改变 CdS 薄膜晶体结构的类型，并将此应用于 CIGS 薄膜太阳电池结构中。

### 第一节 CdS 薄膜的生长机理

虽然，化学水浴法沉积 CdS 的溶液体系有许多种，但是，除镉盐的种类不同外，溶液其它组成基本相同。一般由镉盐、硫脲、氨水组成，有的还含氨盐作为 pH 缓冲剂，是碱性溶液，如醋酸镉溶液体系由醋酸镉、硫脲、氨水和醋酸铵组成。所以不同的溶液体系的反应机理基本相同。

化学水浴法沉积 CdS 通常是硫脲在含  $\text{Cd}^{2+}$  的碱性溶液中分解形成  $\text{S}^{2-}$  离子， $\text{S}^{2-}$  和  $\text{Cd}^{2+}$  离子在碱性溶液中缓慢释放，然后以离子接离子的方式凝结在衬底上。反应时一般将溶液加热至  $60\sim 80^\circ\text{C}$ ，生成的 CdS 有两种，一种是在衬底上形成薄膜，另一种是在溶液中形成胶体粒子。形成 CdS 的反应过程由以下步骤组成<sup>[11,12,13,14]</sup>。

(a) 首先，氨在水溶液中达到电离平衡：



氨是弱碱，在溶液中的电离平衡常数为  $K = 1.74 \times 10^{-5}$ <sup>[15]</sup>。

氨盐在溶液中也会电离，存在电离平衡，如：

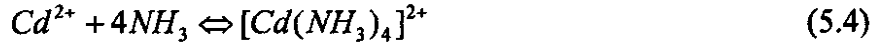


上式表明醋酸铵的存在促进(5.1)式的平衡反应向左偏移，并对溶液的 pH 值有一定缓冲作用。

(b) 镉盐在溶液中溶解，生成  $Cd^{2+}$  离子与  $OH^-$  和  $NH_3$  络合形成络合物离子：

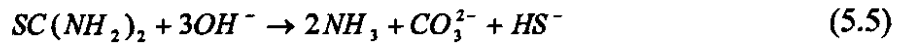


$Cd(OH)_2$  的溶度积为  $K_w = 1.2 \times 10^{-14}$ 。



(5.2)和(5.4)式都促进反应(5.1)式向左进行，并使溶液的 pH 值降低或  $OH^-$  离子的浓度下降。(5.4)式中四氨合镉离子  $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$  的稳定常数为  $K = 1.32 \times 10^7$ <sup>[15]</sup>，使溶液中  $Cd^{2+}$  离子的浓度很低。它们均使  $Cd^{2+}$  和  $OH^-$  的离子积小于  $Cd(OH)_2$  的溶度积，通常情况下反应式(5.3)不会向右进行。

(c)在碱性溶液中，硫脲是  $S^{2-}$  离子的来源， $S^{2-}$  离子以下面方式反应释放出来<sup>[16]</sup>：

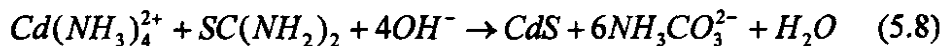


(d)当上述反应式向右进行，释放出的  $S^{2-}$  离子与溶液中  $Cd^{2+}$  离子的离子积大于  $CdS$  的溶解度( $8.0 \times 10^{-27}$ )时<sup>[15]</sup>，就会直接在溶液中反应生成悬浮、聚集的  $CdS$  微晶球，形成  $CdS$  胶体粒子：



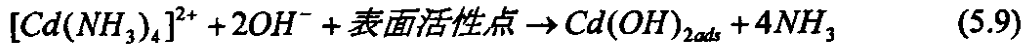
这是生成  $CdS$  的两种途径之一，它在溶液本体内形成胶体粒子，一部分以胶体形式沉积在衬底上，形成颗粒粗大、结合力差的薄膜；大部分  $CdS$  胶体粒子沉淀在溶液中。

这样形成  $CdS$  的总反应可以写成：



(e) 在衬底上形成 CdS 薄膜的主要反应，由(5.1)~(5.4)和以下反应构成<sup>[2]</sup>：

首先，在试样表面的反应活性点上，四氨合镉离子  $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$  与  $OH^-$  离子作用，形成吸附的氢氧化镉，即



然后，硫脲在活性吸附点与吸附的氢氧化镉形成表面的络合物：



这种络合物分解就形成 CdS 晶体：



上述两种生成 CdS 的反应是同时进行的，前者在溶液中反应，形成黄色、混浊的胶体粒子，后者才是形成高质量 CdS 薄膜的主要反应。所以应该尽可能抑制前者，而使后者成为主要反应，以提高 CdS 薄膜的质量。反应机理可用图 5.1 表示<sup>[17]</sup>。

目前，对于 CdS 的成薄机理及反应过程的研究基本上形成了比较一致的观点。

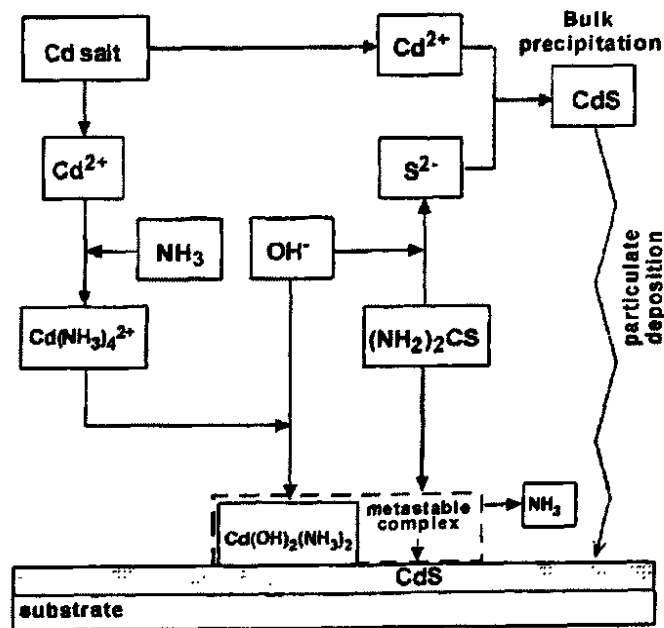


图 5.1 CBD-CdS 反应机理示意图<sup>[18]</sup>

在 CIGS 薄膜上沉积 CdS 薄膜，与在玻璃衬底上直接沉积相比，表面发生的变化要复杂得多。刚沉积的 CIGS 薄膜从真空室中取出，暴露在空气中，表面会吸附氧形成表面氧化物<sup>[19]</sup>，而在富 In(Ga)的 CIGS 表面还会形成  $In_2O_3$ 、 $Ga_2O_3$  氧化物。当 CIGS 薄膜浸入 CBD 溶液中时，表面会发生多种反应。首先，CIGS

薄膜表面的氧化物被溶解，起到清洁 CIGS 表面的作用<sup>[20]</sup>；同时  $\text{Cd}^{2+}$  向 CIGS 薄膜内扩散，替代 CIGS 中 Cu 的空位，将 CIGS 表面由 p 型转变成 n 型，或由 CIGS 表面富 In(Ga) 的弱 n 型变成电子浓度较高的 n 型，这可使 CIGS 薄膜内形成浅埋同质 p-n 结，大大减少表面缺陷提高 p-n 结的质量<sup>[6]</sup>；当表面生成 CdS 时，CIGS 中的 Se 向 CdS 中扩散，S 向 CIGS 薄膜内扩散，因而在 CdS 中可以测到 Se<sup>[21]</sup>，在 CIGS 中可以测到 S。最后形成的 CIGS/CdS 之间存在一个混合界面，如图 5.2 所示。 $\text{Cd}^{2+}$  向 CIGS 薄膜内扩散的深度，不同的报道结果相差很大，有的认为有 50~100nm 厚，有的认为 10nm，约 3 个原子层的厚度<sup>[22]</sup>。

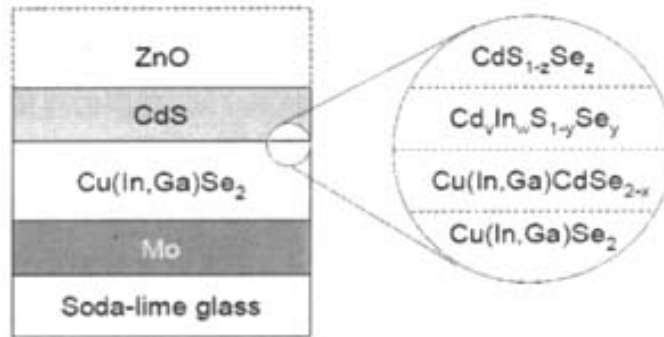


图 5.2 由于扩散形成的 CIGS/CdS 界面层组份的示意图<sup>[23]</sup>

根据上述 CdS 薄膜生长的机理，本章较深入地研究了醋酸镉体系沉积 CdS 的工艺参数对 CdS 薄膜性质的影响，以及 CIGS/CdS 界面的特点。

## 第二节 醋酸镉体系沉积 CdS 的工艺研究

### 5.2.1 实验方法

制备 CdS 薄膜的溶液由  $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{NH}_2\text{CSNH}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  和  $\text{NH}_4\text{OH}$  按一定比例组成，使用的化学药品均为分析纯，溶液的 pH 控制在 11.1~11.7。将玻璃基片或玻璃/Mo/CIGS 薄膜基片浸入溶液中，再把溶液放入恒温水浴槽中由室温开始加热，同时进行搅拌，恒温水槽的温度控制在 80℃ 左右，薄膜沉积时间在 7~30 分钟范围内，通过改变溶液中  $\text{NH}_2\text{CSNH}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  和  $\text{NH}_4\text{OH}$  的浓度进行实验。CdS 薄膜性质的测试仪器与 CIGS 薄膜的相同。

## 5.2.2 CdS 沉积过程的变化

在沉积 CdS 的过程中, 溶液的温度及 pH 值随时间变化, 不同浓度的溶液, 变化趋势基本相同。图 5.3 是反应过程 CBD 溶液温度和 pH 随时间变化的典型曲线, 溶液组成为 1mM 的  $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、5mM 的  $\text{NH}_2\text{CSNH}_2$ 、1mM 的  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  和 0.4M 的  $\text{NH}_4\text{OH}$ , 溶液的  $\text{pH}=11.3\sim 11.5$ 。将盛有反应溶液的烧杯放入  $80^\circ\text{C}$  恒温水浴槽中, 测试反应溶液的温度和 pH 值, 从图 5.3 可以看出, 随着时间的延长, 溶液的温度由室温逐渐上升, pH 值逐渐下降。这是因为在溶液温度升高时,  $\text{NH}_3$  挥发促使反应(5.1)向左进行, 溶液中  $\text{OH}^-$  浓度减小, 另外随着反应过程的进行, 反应(5.5)、(5.6)和(5.9)都消耗  $\text{OH}^-$  离子, 所以 pH 值下降。沉积时间到 6min 时, 基片表面开始生成 CdS 薄膜, 溶液开始变黄, 此时溶液温度约  $60^\circ\text{C}$ 。7min 时试片上已沉积上很薄的一层 CdS, 但结合力差, 轻轻一擦即脱落。随着沉积时间的增加, CdS 薄膜的厚度增加, 薄膜的沉积速率下降, 达到约 100nm 的厚度之后, 厚度几乎不再变化, 这表明化学反应沉积已经基本结束。

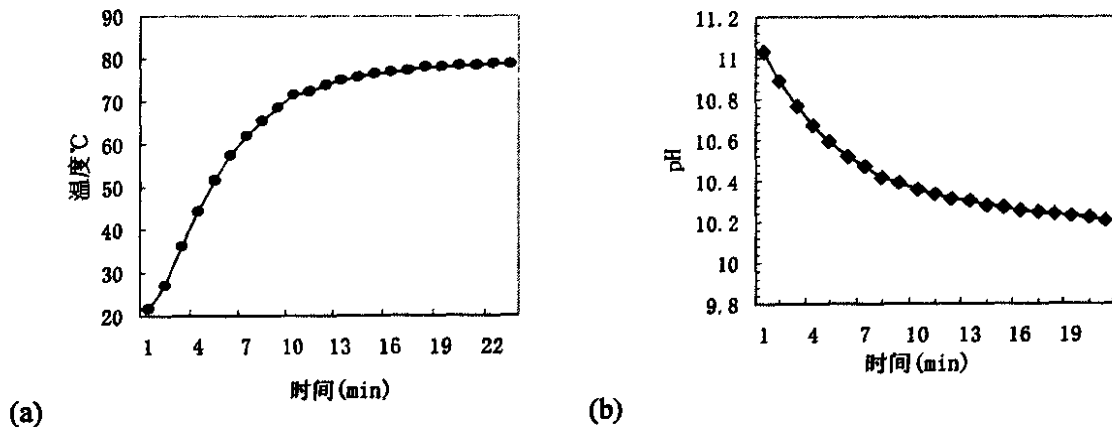


图 5.3 化学水浴沉积时, 反应溶液温度(a)和 pH 值(b)随时间的变化

CdS 薄膜的厚度对沉积条件的反应比较敏感, 同一条件不同批次沉积 9min 的薄膜厚度在 30~80nm 之间。同一条件同一批次沉积薄膜厚度也有很大差别, 在样品支架上排列 5 行 4 列基片, 其薄膜厚度与粗糙度见表 5.1, 靠近搅拌桨叶的第 IV 行基片薄膜沉积速率最高、粗糙度较低、而且一致性好; 远离搅拌桨叶的第 I 行薄膜沉积速率低、粗糙度高。产生这种差别的原因是搅拌强度的不同, 可见搅拌强度对薄膜生长条件影响很大。

有研究认为, 在该反应过程中, 薄膜生长的控制步骤是形成 CdS 结晶的过程, 即反应式(5.11)为控制步骤<sup>[11]</sup>。但是, 如果反应式(5.11)为控制步骤, 反应速度就

不会受搅拌的影响, 因为这是一个界面反应, 与溶液中传质步骤无关。然而实验表明搅拌速率越大, CdS 薄膜沉积速率就越大, 这表明液相传质步骤为控制步骤。反应式 (5.9) 的  $\text{OH}^-$  和 (5.10) 中的  $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$  的传质过程受搅拌影响, 搅拌越强烈,  $\text{OH}^-$  和  $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$  传输到试样表面的速度就越快, 也就是说 (5.9) 或 (5.10) 可能是沉积 CdS 的控制步骤, 而不是反应式 (5.11)。

表 5.1 烧杯中不同位置基片 CdS 薄膜的厚度及粗糙度

基片位置	第 1 列	第 2 列	第 3 列	第 4 列
第 I 行 烧杯最上面				厚度: 70nm 粗糙度 Ra:32
第 II 行	厚度: 87.8nm 粗糙度 Ra:26	厚度: 86.6 nm 粗糙度 Ra:25	厚度: 84.8 nm 粗糙度 Ra:34	厚度: :87 nm 粗糙度 Ra:30
第 III 行	厚度: 93.4 nm 粗糙度 Ra:25	厚度: 88.9 nm 粗糙度 Ra:22	厚度: 88.6 nm 粗糙度 Ra:25	厚度: 88.5 nm 粗糙度 Ra:30
第 IV 行	厚度: 93.3 nm 粗糙度 Ra:26	厚度: 94.2 nm 粗糙度 Ra:26	厚度: 99.9 nm 粗糙度 Ra:25	厚度: 96.6 nm 粗糙度 Ra:25
第 V 行 烧杯最底部	厚度: 86.3 nm 粗糙度 Ra:27	厚度: 91.0 nm 粗糙度 Ra:29	厚度: 92.7 nm 粗糙度 Ra:23	厚度: 93.7 nm 粗糙度 Ra:22

### 5.2.3 溶液组成对 CdS 薄膜影响

#### 1). 乙酸胺 ( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ) 浓度的影响

这组实验以 1mM 的  $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、5mM 的  $\text{NH}_2\text{CSNH}_2$  和 0.4M 的  $\text{NH}_4\text{OH}$  为基础溶液, 分别取  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  的浓度为 0、1、2、4、6、8 和 10mM, 沉积时间为 24min, 水浴温度为  $82^\circ\text{C}$ 。实验发现, 乙酸胺浓度的变化会使溶液的 pH 值发生较大的变化, 如图 5.4 所示。从图中可以看出, 随着乙酸氨浓度的增加, 溶液的 pH 下降。这是因为乙酸胺浓度的增加使反应(5.2)向右进行, 从而使反应(5.1)平衡向左移动, 导致 pH 值下降。

在不同乙酸氨浓度的溶液中, 沉积于玻璃衬底上的 CdS 薄膜用  $0.5^\circ$  的小角掠射 XRD (GAXRD) 测试其晶相结构, 结果如图 5.5 所示。图 5.5 中乙酸氨浓度为 0、1、2mM 的 CdS 的 XRD 衍射图均有五个峰,  $2\theta$  位置分别分为  $25.3^\circ$ 、 $26.9^\circ$ 、 $28.7^\circ$ 、 $44.5^\circ$  和  $52.7^\circ$ , 根据 JCPDS 77-2306 号卡片和 JCPDS10-454 号卡片的数据分析, 其中  $28.7^\circ$ 、 $25.3^\circ$  和  $26.9^\circ$  的峰为六方晶 CdS 的三强峰, 分别对应着六方晶的 (101)、(100) 和 (002) 晶面; 而  $26.9^\circ$ 、 $44.5^\circ$  和  $52.5^\circ$  的峰为立方晶 CdS 的三强峰, 分别对应着立方晶的 (111)、(220) 和 (311) 晶面。图 5.5 中乙酸氨

浓度为 4、6 和 10mM 的 XRD 衍射图只有三个明显的峰，峰的位置为 26.9、44.5 和 52.7°，表明 CdS 主要为立方晶结构。由此可见，当  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  的浓度  $\leq 2\text{mM}$  时，CdS 的结晶主要是六方晶和立方晶混合结构，且随着  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  浓度的降低，六方晶相的比例增加，当  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  的浓度等于 4mM 时，CdS 基本上是立方晶相结构。但是当  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  浓度继续增加时，CdS 薄膜中又出现了六方相，如图 5.5 中 10mM 时出现了六方相的(100)峰。此时，只要向溶液中补充加入氨水将 pH 调到 11.3 以上则又产生立方晶系 CdS。

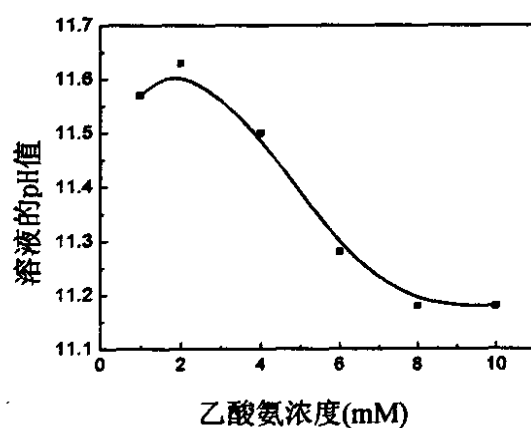


图 5.4 室温下 CBD-CdS 溶液 pH 与乙酸氨浓度的关系

图5.5的XRD谱线与所有的研究者得到的CBD-CdS的XRD衍射图谱比较，具有一些共同的特点<sup>[24]</sup>：(1)在27°左右有一个主峰，有时候在峰的一边或两边有小峰；(2)在44°和52°有两个峰强度大约相等的峰；(3)在44°和52°两个峰之间，通常有一个峰强小而宽的峰。根据XRD图谱的特点可以将CBD-CdS的结构分为六方相、立方相、六方和立方混合相。但是也有认为，还存在一种多形结构。所谓多形结构是由紧密排列的六方平面按顺序堆砌，这种顺序既不符合立方系(ABC-ABC-ABC-...)也不符合六方系(AB-AB-AB-...)，而是多变的(如ABCBCABAC...)按各种不同的顺序周期性排列，这种不同顺序可达15层以上<sup>[25]</sup>。高分辨率透射电镜(HRTEM)研究认为<sup>[26]</sup>，CdS薄膜具有很多缺陷，层错密度很高，晶粒非常小(<4nm)的纳米晶CdS主要呈亚稳态的立方闪锌矿结构，晶粒>6nm的CdS则可观察到六方纤锌矿结构，晶粒尺寸在4~6nm的CdS呈六方和立方混合结构，之间由层错连接。结晶结构随晶粒尺寸变化的原因是表面能和体积能之间的竞争，动力学研究认为立方结构更容易成核，成核阻力比形成稳定的六方相晶核要小。

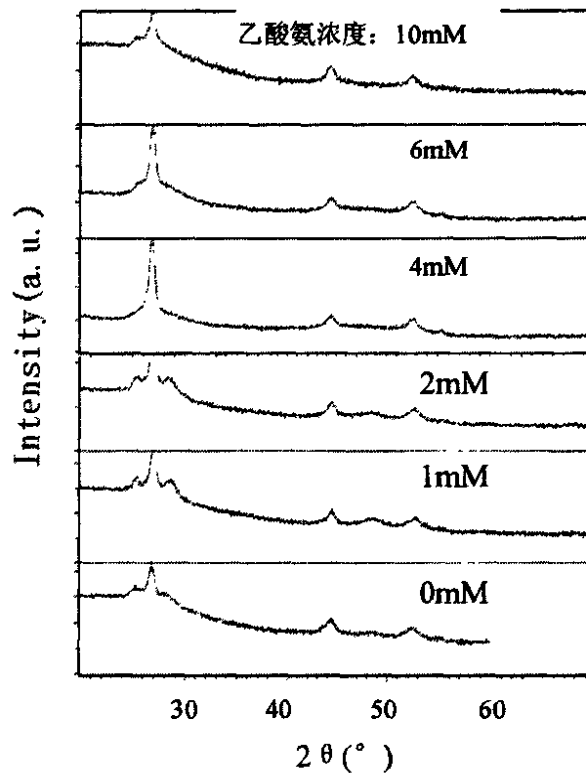


图 5.5  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  的浓度对 CdS 的 GAXRD 图影响, 基础溶液为 1mM 的  $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、5mM 的  $\text{NH}_2\text{CSNH}_2$  和 0.4M 的  $\text{NH}_4\text{OH}$

由此, 我们认为乙酸氨浓度及溶液的 pH 对 CdS 晶相结构的影响, 是通过影响 CdS 结晶晶粒大小来实现。  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  在水溶液中存在电离平衡(5.2), 随着  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  浓度的增加, 促进反应(5.1)向左进行, 消耗溶液中的  $\text{OH}^-$ , pH 值下降; 生成的  $\text{NH}_3$  有利于  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  离子的形成。由(5.9)式可知, pH 值高,  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  离子浓度大时, 有利于形成吸附的  $\text{Cd}(\text{OH})_{2\text{ads}}$ , 从而有利于 CdS 薄膜在衬底上的成核, 即有利于生成立方相的 CdS 薄膜。但是乙酸氨浓度升高会降低 pH 值。所以, 乙酸氨浓度升高有两方面的作用, 一是降低 pH 有利于六方相生成, 二是提高了  $\text{NH}_3$  的浓度有利于立方相生成。在开始增加  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  浓度时, 可以认为有利于形成  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  的作用大于降低 pH 值的作用, 就有利于立方晶 CdS 的形成。而当  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  浓度增加到一定程度时, 后者占优势, 所以又会有利于生成六方晶 CdS。这时, 如果加入氨水提高溶液的 pH 值, 又促进立方晶 CdS 生成。

用 SEM 对 CdS 的形貌进行观察, 发现 CdS 薄膜由紧密堆积的类似球状的

颗粒组成，颗粒直径大都在 50~100nm 之间，如图 5.6 所示。从图中可以看出，在 CdS 薄膜的表面，镶嵌着一些大颗粒，直径在 100~200nm 范围。XRD 测试中没有发现 CdS 薄膜中有杂质相，所以这些大颗粒也是 CdS。它们是在溶液中形成胶粒后沉积在薄膜上的，用超声波清洗可以消除大部分；另外，通过控制沉积的工艺条件可以大大减少。Boyle<sup>27</sup>等人用高分辨率 TEM 对 CdS 薄膜的结构进行观察发现，在 SEM 中看到的球状颗粒由许多更小的晶粒组成，晶粒的平均尺寸约为 10nm。

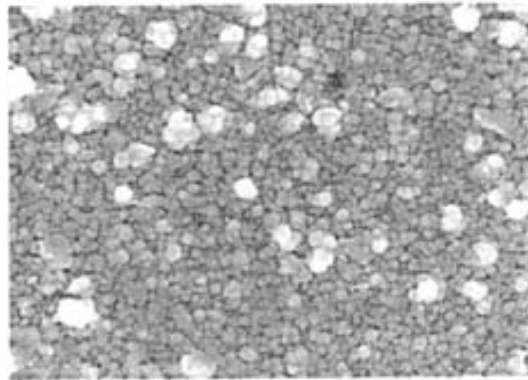


图 5.6 CDB-CdS 薄膜的典型 SEM 图

经 XRF 测试表明，CdS 薄膜的组成主要由 Cd、S 和 O 组成，乙酸氨的浓度对 CdS 薄膜的组成有影响，从图 5.7 可以看出，S/Cd 原子比基本是随着乙酸氨浓度的增加而增加，表明有利于 S<sup>2-</sup> 离子的优先沉积。

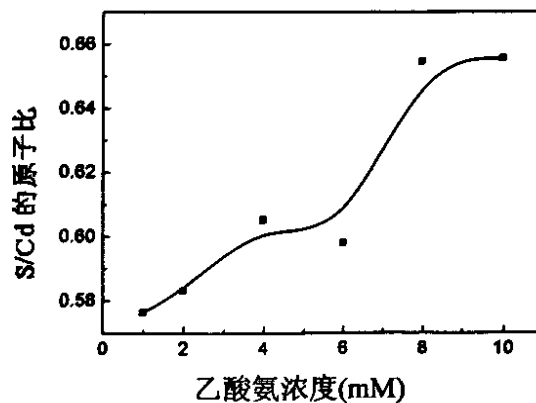


图 5.7 乙酸氨浓度对薄膜组成 S/Cd 原子比的影响

乙酸胺浓度除了对 CdS 的结晶结构有影响外，对薄膜沉积的厚度及质量也

有影响,如图 5.8 所示。乙酸胺浓度在 2~4mM 时,薄膜沉积速率较高;浓度小于 2mM 时 CdS 的沉积速率降低,薄膜结合力很差,当没有乙酸胺时,得到的几乎不是薄膜形态,而是 CdS 粉状附着在玻璃表面,光学透过率低,表面粗糙度在 19~49Å 之间。

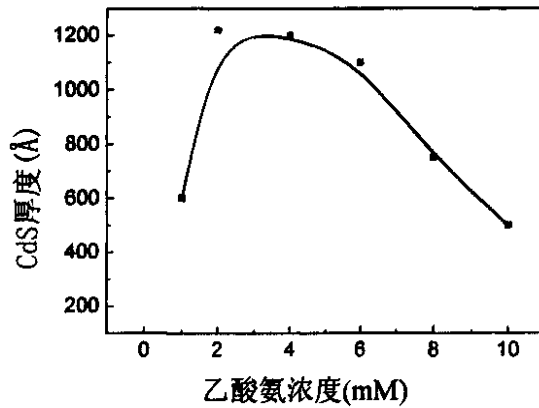


图 5.8 CdS 薄膜厚度与乙酸胺浓度的关系

## 2). NH<sub>4</sub>OH 浓度的影响

当以 1mM 的 Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>、2mM 的 CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> 和 5mM 的 NH<sub>2</sub>CSNH<sub>2</sub> 为基础溶液,改变 NH<sub>4</sub>OH 浓度时,CdS 薄膜的结晶结构、厚度以及 S/Cd 的原子比都会发生变化。如表 5.2 所示,随着氨水的浓度增加,溶液的 pH 增加,CdS 沉积速率降低,表面的粗糙度增大,S/Cd 原子比增加。而 CdS 的晶相随着 NH<sub>4</sub>OH 浓度增加,立方晶的比例逐渐增加,六方晶的量减少,且六方相中的(101)和(103)峰消失,只剩下很弱的(100)峰,如图 5.9 所示。但是,当氨水浓度达到 0.8M 时,CdS 的沉积速度下降,表面粗糙度急剧增大,CdS 薄膜的质量很差。

表 5.2 氨水浓度对 CdS 薄膜的影响

氨水(M)	沉积时间(min)	pH 值	厚度(Å)	粗糙度(Å)	S /Cd
0.4	24	11.63	1130	21	0.5831
0.6	36	11.66	1020	24	0.6235
0.8	36	11.69	860	62	0.6303

随着氨水浓度的增加,OH<sup>-</sup>的浓度增加,有利于以(5.9)式形成吸附粒子 Cd(OH)<sub>2,ads</sub>,促进 CdS 薄膜的成核,因此有利于立方晶 CdS 的生成。根据这种方法也可以解释溶液组成浓度对 CdS 薄膜成份的影响,前面已经证明扩散步骤为整个过程的控制步骤,也就是(5.9)为控制步骤,OH<sup>-</sup>的浓度增加加快了这一步

骤的速度，也就加快了生成 CdS 整个过程的速度，所以 CdS 的速度就比形成 Cd(OH)<sub>2</sub> 的速度快得更，S/Cd 之比就会增加。这也进一步证明 CBD-CdS 控制步骤为(5.9)式而不是(5.10)式。

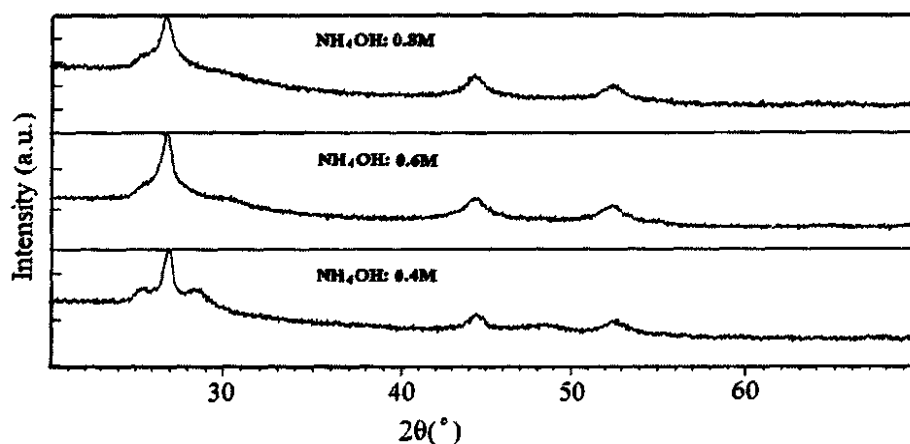


图 5.9 NH<sub>4</sub>OH 浓度对 CdS 的 XRD 图的影响

### 3). 硫脲浓度的影响

以 1mM 的 Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>、10mM 的 CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> 及 0.4M 的 NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O 为溶液的基本组成，改变硫脲的浓度，沉积时间均为 24min。结果发现，硫脲浓度的变化对溶液的 pH 值没有影响，对 CdS 薄膜的晶相也没有影响，在这组实验中所得到的 CdS 都是立方晶结构。表 5.3 是改变硫脲浓度对 CdS 沉积的厚度、S/Cd 原子比及表面粗糙度的影响。从表中可以看出，随着硫脲浓度的增加，S/Cd 原子比总体呈增加的趋势。这是证明 CBD-CdS 的控制步骤是(5.9)而不是(5.10)的又一个根据。

表 5.3 硫脲浓度对 CdS 薄膜沉积的影响

硫脲 (mM)	厚度(Å)	粗糙度	S/Cd
5	480	19	0.6378
10	860	24	0.6360
30	780	27	0.6434
40	950	20	0.6508
50	840	26	0.6590
100	720	25	0.6717

## 5.2.4 CdS 结晶结构与 CIGS 薄膜太阳电池

从前面的实验中，我们知道在醋酸镉溶液中制备的 CdS 薄膜主要是四方相

和六方相混合结晶。当溶液组成变化时，六方相和四方相的所占的比例有所不同。严格控制工艺条件也能得到近似单相的立方结构，但是条件苛刻，且薄膜质量差。

图 5.10 是两种典型 CdS 薄膜的 XRD 曲线，其中(a)的六方相所占比例较大，(b)的立方相所占比例较大。图 5.10(a)中的 XRD 曲线有六个衍射峰，其中 28.7、25.3 和 26.9°的峰为六方晶 CdS 的三强峰，分别对应着六方晶的 (101)、(100) 和 (002) 晶面；而 26.9、44.5 和 52.5°的峰为立方晶 CdS 的三强峰，分别对应着立方晶的 (111)、(220) 和 (311) 晶面，是四方晶和六方晶混合结构。图 5.10(b)的 XRD 图上只有立方晶的 (111)、(220) 和 (311) 晶面衍射峰，生长的 CdS 薄膜主要为立方相。

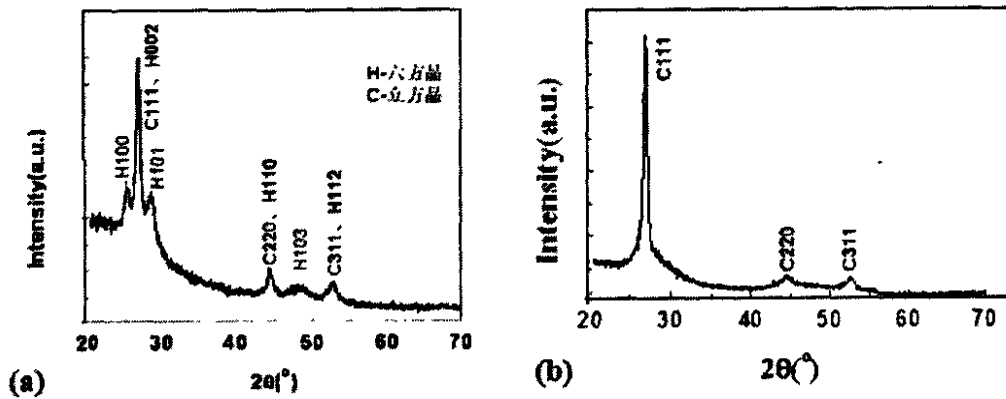


图 5.10 典型的 CdS 薄膜的 XRD 图谱(a)12.10%电池用；(b)12.17%电池用

将不同结晶结构的 CdS 薄膜用于制备 CIGS 薄膜太阳电池，进行了大量的实验，结果表明同样条件下两者的电池性能相当。

以立方和六方混合相为主的 CdS 薄膜沉积工艺为：1mM  $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、1mM  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 、5mM  $\text{NH}_2\text{CSNH}_2$  和 0.4M  $\text{NH}_4\text{OH}$  的溶液，水浴温度为 82℃，厚度约 50nm。最高的电池效率为：12.10% ( $V_{oc}=0.582\text{V}$ 、 $J_{sc}=32.5$ 、 $\text{FF}=0.64$ ，面积为  $1\text{cm}^2$ )。

以立方相为主的 CdS 薄膜沉积工艺与六方晶基本相同，只是溶液中的  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  为 4mM。最高的电池效率为：12.17% ( $V_{oc}=0.558\text{V}$ 、 $J_{sc}=39.85$ 、 $\text{FF}=0.547$ ，面积为  $1\text{cm}^2$ )。

在醋酸镉溶液体系制备较纯的立方相，工艺要求严格，工艺参数变化范围极小，特别是对溶液的 pH 值非常敏感，多数情况下都是形成立方和六方相的混

合结构。立方和六方混合相 CdS 薄膜用 SEM 测得其表面的典型形貌如图 5.11 所示, 测试的试样是普通玻璃上沉积的 CdS。从图 5.11 可以看出, CdS 薄膜由紧密堆积的类似球状的颗粒组成, 颗粒直径大都在 50~100nm 之间, 与图 5.6 相比, 颗粒更均匀致密。通过调整工艺参数, CdS 表面消除了图 5.6 中表面的大尺寸颗粒, 有效抑制了溶液中生成的胶体粒子在表面的沉积。

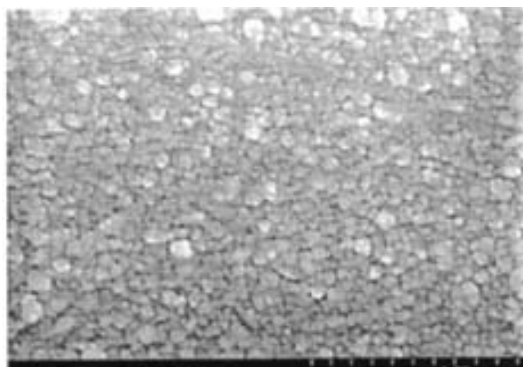


图 5.11 立方和六方混合相 CdS 薄膜的典型 SEM 图

根据上述实验, 选择确定了制备 CdS 薄膜的工艺, 主要是有利于形成立方相的 CdS 薄膜。溶液的配方为 1mM  $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、4mM  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 、5mM  $\text{NH}_2\text{CSNH}_2$  和 0.4M  $\text{NH}_4\text{OH}$  的溶液,  $\text{pH}=11.3\sim 11.5$ , 水浴温度  $80\sim 85^\circ\text{C}$ 。但多数情况下制备的 CdS 薄膜具有立方和六方混合结构, 只是六方相所占的比例比图 5.10(a)中的要小得多, 六方相特有的衍射峰只剩下(100), 如图 5.12 所示。

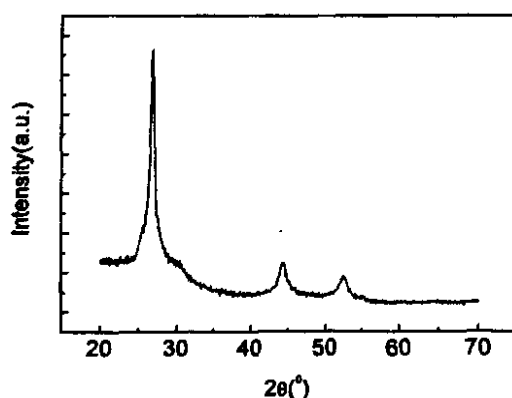


图 5.12 优选工艺条件下制备的 CdS 薄膜的 XRD 典型曲线

### 5.2.5 CdS 薄膜的光电性能

用北京卓立汉光公司的 SBP300 单色仪组合的测试仪测定玻璃衬底上 CdS

薄膜典型的光透过率曲线如图 5.13 所示，薄膜厚度为 65nm。实验发现 CdS 薄膜的厚度对透过率曲线有一定的影响，厚度增加透过率下降。根据透过率与反射率计算 CdS 的带隙宽度  $E_g=2.4\sim 2.5\text{eV}$ ，其典型曲线如图 5.14 所示，它是厚度为 65nm 的 CdS 薄膜的值，计算方法与第 4.7 节相同。有研究表明，CdS 的厚度在影响光的透过率的同时，也对禁带宽有影响，CdS 薄膜厚度增大，其禁带宽度会减小。随着厚度的变化，CdS 禁带宽度在  $2.40\sim 2.46\text{eV}$  之间变化<sup>[28]</sup>。所以在大面积试样上沉积 CdS 时，为了得到厚度均匀的 CdS 薄膜，必须使整个试样表面附近的溶液流动速度均匀。

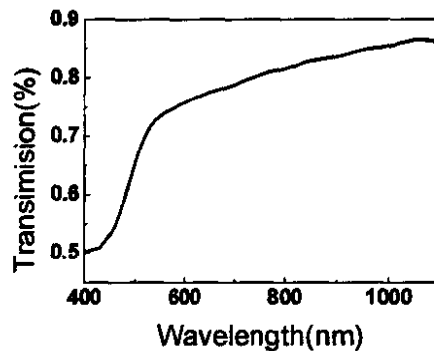


图 5.13 CdS 薄膜典型的光透过率与光波长之间的关系

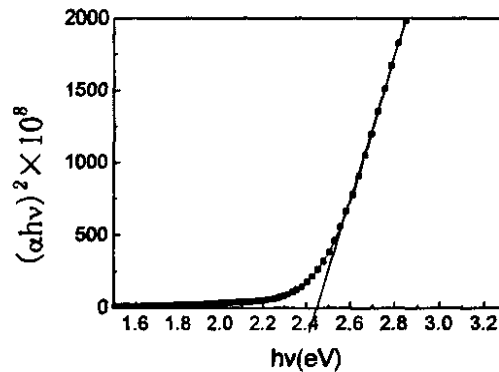


图 5.14 CdS 薄膜的光吸收系数与禁带宽度

不同厚度的 CdS 经霍尔系数测试仪测定，其电阻率如表 5.4 所示。从表 5.4 可以看出，CdS 的电阻率和方块电阻是在  $10^4\sim 10^5\Omega\cdot\text{cm}$  与  $10^9\sim 10^{10}\Omega/\text{sq}$  之间变化，与厚度之间的关系似乎表现不出规律性的特征，作为 CIGS 太阳电池的缓冲层也没有发现与电池性能有对应的关系，这与文献报道基本一致<sup>29</sup>。

表 5.4 不同厚度 CdS 的电阻率及方块电阻

CdS 的厚度(nm)	50	60	85	88	93	100
电阻率( $\Omega\cdot\text{cm}$ )	$1.2\times 10^4$	$4.9\times 10^4$	$3.5\times 10^4$	$1.9\times 10^5$	$7.2\times 10^4$	$1.5\times 10^5$
方块电阻( $\Omega/\text{sq}$ )	$2.4\times 10^9$	$8.1\times 10^9$	$4.1\times 10^9$	$2.2\times 10^{10}$	$7.8\times 10^9$	$1.5\times 10^{10}$

### 第三节 效率为 14.06% CIGS/CdS 电池的特性

采用优化的 CIGS 薄膜及 CdS 薄膜制备工艺得到的 CIGS/CdS 薄膜太阳电池的最高效率为 14.06% ( $FF=0.64$ ,  $V_{oc}=0.55\text{V}$ ,  $J_{sc}=39.85\text{mA}/\text{cm}^2$ )。

该电池的 CIGS 薄膜成份为:  $\text{Cu}:\text{In}:\text{Ga}:\text{Se}=23.49:20.65:5.45:50.41$ , 厚度为  $2.61\mu\text{m}$ ,  $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})=0.90$ ,  $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})=0.21$ 。Hall 仪测试其电阻率为  $35.87\Omega\cdot\text{cm}$ , 迁移率为  $7.78\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$ , 载流子浓度  $2.2\times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ 。台阶仪测得其粗糙度为  $58\text{\AA}$ 。具有图 4.6(b)所示的 XRD 谱线, 典型的(220)择优, 结晶形貌如图 4.7(c)的特点。

CdS 薄膜厚为  $65\text{nm}$ , CdS 薄膜的表面形貌和 XRD 谱线分别具有图 5.11 和图 5.12 所示的特点。

### 第四节 CIGS/CdS 界面特性

#### 5.4.1 CBD-CdS 与 CIGS 薄膜之间的晶格匹配

CBD-CdS 薄膜与 CIGS 薄膜的晶格匹配好坏是一个很重要的参数, 有人认为立方相 CdS 的(111)晶面与 CIGS 薄膜的(112)晶面应对时具有很好的匹配性, 失配率很小<sup>[4]</sup>; 而六方相与 CIGS 薄膜匹配性差, 失配率可达到 32%<sup>[30]</sup>。从上述 CdS 制备工艺的研究, 我们知道, 要得到单一的立方相是很困难的, 但如果 CdS/CIGS 之间的晶格匹配有这样大的差别, 就有必要研究制备立方相 CdS 的工艺。为此, 本文就不同结构的 CdS 薄膜与 CIGS 薄膜的晶格匹配进行了充分的了解。

两种不同的半导体体材料形成界面时, 由于晶体结构、晶格常数以及匹配晶面等因素, 都会造成界面间的晶格失配。对于晶格常数为  $a_1$  及  $a_2$ , 而且  $a_1 < a_2$  的两种半导体材料之间的晶格失配率定义为<sup>[31]</sup>:

$$\Delta = \frac{2(a_2 - a_1)}{(a_2 + a_1)} \quad (5.12)$$

由于晶格失配，在两种半导体材料的交界面处产生了悬挂键，从而引入界面态。交界面处的悬挂键密度  $\Delta N_s$  为两种半导体材料在交界面处的键密度之差：

$$\Delta N_s = N_{s1} - N_{s2} \quad (5.13)$$

式中  $N_{s1}$ 、 $N_{s2}$  分别为两种半导体材料在交界面处的键密度，由各半导体的晶格常数及作为交界面的晶面所决定。

对于不同晶面形成的界面，其悬挂键密度可表示为<sup>[31]</sup>：

$$N_{ss} = A \cdot \left[ \frac{a_2^2 - a_1^2}{a_1^2 a_2^2} \right] \quad (5.14)$$

式中 A 是常数，对于不同的晶面相交时，A 值不同。例如对于金刚石型结构的两种半导体形成的界面，当(111)面为相交晶面时  $A = 4/\sqrt{3}$ ；当(110)晶面为相交面时  $A = 4/\sqrt{2}$ 。

悬挂键在 n 型半导体中起受主的作用，在 p 型半导体中起施主的作用。每个悬挂键就相当于一个杂质能级，所以又将悬挂键密度称为表面态密度。晶格失配大，表面态密度就高，在界面处的复合就大，所以应尽量减小晶格失配。

在 CIGS 薄膜和 CBD-CdS 薄膜形成界面时，当 CdS 为立方相（闪锌矿）时，它是以(111)平面在 CIGS 表面的(112)平面上外延生长的<sup>[6]</sup>；而当以六方相 CdS 生长时，则以(001)平面与 CIGS 的(112)平面外延生长。对于 CIS 薄膜，与六方相 CdS 的晶格失配率为 1.2%，而立方相的为 0.7%<sup>[25]</sup>。此外，CIGS/CdS 界面的晶格的失配率还与 Ga 含量有关，Ga 含量越高，失配率越大，如图 5.15 所示<sup>[32]</sup>。从图中可以看出，立方相 CdS 与 CIGS 薄膜界面的失配率小于六方相 CdS 的，CIGS 薄膜中 Ga 含量相同时，立方相 CdS 的失配率比六方相的小 1%。随着 Ga 含量的增加，无论是立方还是六方相 CdS 与 CIGS 薄膜之间的失配率均线性上升，六方的从 1.8~4.8%，四方的从 0.8~3.8%。

根据图 5.15 中的数据用(5.14)式进行计算，可以得出，无论是立方相的 CdS 还是六方相的 CdS 沉积在 CIGS 表面的表面态度约为  $10^{12} \sim 10^{13}/\text{cm}^2$ ，这相当于 CIGS/CdS 界面的复合速率为  $10^5 \text{cm}/\text{sec}$ 。根据模拟计算，这样大的复合速率将使 CdS/CIGS 电池的效率限制在 10~11%之间，但是实验表明，要达到 14%的效率是很容易的，所以认为在高效电池中一定存在悬挂键的钝化作用<sup>[33]</sup>，另外  $\text{Cd}^{2+}$  离子替代 CIGS 表面的 Cu 空位，可进一步消除界面由于晶格失配形成的悬挂键<sup>[34]</sup>。由此，可以认为无论是立方相的 CdS 还是立方与六方混合的 CdS 用于制备

电池，对电池性能的影响不大。也就是说，我们没有必要一定要得到单一立方相的 CdS，这将大大提高 CdS 制备工艺的容忍性。

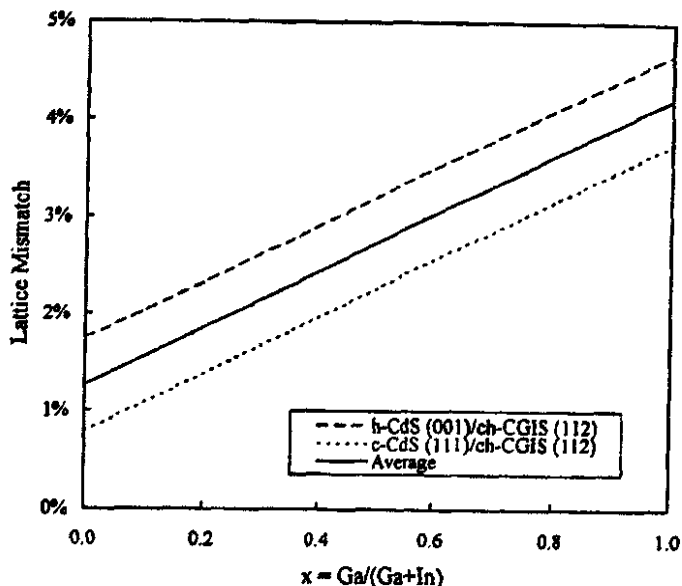


图 5.15 CdS 与  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$  之间的晶格失配的变化

从本实验的结果来看，也发现六方相和立方相 CBD-CdS 制备的电池效率相差不多。此外，我们制备的 CdS 薄膜多为立方和六方混合相，且立方相为主，因此晶格的匹配不会对电池性能有太大的影响。

#### 5.4.2 CBD-CdS 过程中 CIGS 薄膜表面的电特性

在 CIGS 薄膜电池中，入射光大部分在 p 型 CIGS 层中被吸收，产生的光生电子在内建电场的作用下从 p 型区扫入到 n 型区。由第 4.4 节可知，CIGS 薄膜表面存在一个贫 Cu 层，它由  $\alpha$  黄铜矿和  $\beta$  有序缺陷黄铜矿 (ODC) 构成。在 CdS/CIGS 界面附近的 CIGS 中，一般认为存在一个很大的能带弯曲将 CIGS 表面转变成了 n 型<sup>[35]</sup>，CdS 和 ODC 层作为 p-CIGS 的 n 型配对<sup>[36]</sup>。由于 CdS 是 n 型高阻层，ODC 也是载流子浓度很低的高阻层，不适合作为 n 型层<sup>[37]</sup>。所以，CIGS/CdS 界面的 n 型层可能是由于  $\text{Cd}^{2+}$  离子向 CIGS 薄膜中扩散形成 Cd 掺杂的 n 型区<sup>[38]</sup>。

为了了解 CIGS 薄膜表面及 CdS/CIGS 界面的导电类型，采用冷热探针法对 CIGS 表面的 p/n 特性，以及沉积 CdS 工艺的影响进行了测试。

有研究认为，热探针测试法可以确定 CIGS 表面是否出现 p/n 型转变，而且得出的结果认为所有的 CIGS 表面都呈弱 n 型，而  $\text{Cd}^{2+}$  溶液处理使得 n 型减弱，没有解释是什么原因造成的<sup>[39]</sup>。

在第 4.4 节中, 我们已经测得, 多数 CIGS 薄膜表面呈 p 型, 当表面富 Cu 有少量  $\text{Cu}_x\text{Se}$  存在时则呈 n 型。将 CIGS 薄膜在  $80^\circ\text{C}$  含  $\text{NH}_4\text{OH}$  1.5M 和  $\text{CdSO}_4$  1.5mM 的溶液中浸 10min, 即进行所谓的  $\text{Cd}^{2+}$  的 PE 处理, 发现 CIGS 表面 p 型特征变弱; 在 CIGS 表面沉积 CdS 后, 表面仍然呈 p 型, 而没有转变为 n 型, 实验结果如表 5.5 所示。沉积 CdS 后仍然呈 p 型, 可能是因为 CdS 属于高阻材料原因。这也说明 p/n 型转变的界面不一定都在 CIGS 侧的近表面, 也有研究者得出这样的结果<sup>[40]</sup>。

XPS 测试  $\text{Cd}^{2+}$ PE 处理的 CIGS 表面成份如表 5.6 所示, 从表中可以看出,  $\text{Cd}^{2+}$  的百分比为 15.34%, 说明大量的  $\text{Cd}^{2+}$  扩散进入了 CIGS 薄膜内, 但并没有使其变为 n 型, 也有研究与这个结果是一致的<sup>[39]</sup>。

表 5.5 CIGS 薄膜及 CdS/CIGS 表面的导电类型

试样	导电类型	电流的(nA)
CIGS 薄膜	p	50
表面有 $\text{Cu}_x\text{Se}$ 的 CIGS 薄膜	n	-130
CIGS 薄膜浸 $\text{Cd}^{2+}$ 溶液	p	10
CIGS 沉积 CdS	p	5

表 5.6 XPS 测得  $\text{Cd}^{2+}$  处理后的表面成份

Peak	Position BE (eV)	Atomic Conc %
Ga 2p	1111.45	9.66
Na 1s	1071.8	6.77
Cu 2p	931.9	8.58
In 3d	442.1	11
Cd 3d	402.5	15.34
Se 3s	226.2	48.65

从我们的实验结果及其他人研究的结果来看, 在 CIGS 表面的是否存在 n 型转变、CBD-CdS 中  $\text{Cd}^{2+}$  向内扩散后是否增加 n 型载流子浓度等都存在很大的争议, 值得人们进行更深入的研究。

#### 5.4.3 CdS/CIGS 表面和界面形貌

以上讨论的都是在玻璃衬底上 CBD 沉积 CdS 薄膜的工艺及特性。作为 CIGS

薄膜太阳电池的缓冲层，CdS 薄膜是沉积在 CIGS/Mo/玻璃上，这与在玻璃上沉积有很大的不同。下面就讨论在 CIGS 薄膜表面沉积 CdS 薄膜的问题。所有的 CdS 薄膜都是采用醋酸镉体系制备的，制备的工艺条件：溶液的配方为 1mM  $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、4mM  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 、5mM  $\text{NH}_2\text{CSNH}_2$  和 0.4M  $\text{NH}_4\text{OH}$  的溶液， $\text{pH}=11.3\sim 11.5$ ，水浴温度  $80\sim 85^\circ\text{C}$ 。沉积的 CdS 薄膜结晶结构具有图 5.12 所示的特点，是立方与六方的混合相，但以立方相为主。

SEM 测得沉积 CdS 对 CIGS 薄膜表面和断面的影响，如图 5.16 所示。图中 (a)和(b)是沉积 CdS 前的 CIGS 薄膜表面和断面形貌，从中可以看出，CIGS 薄膜的表面晶粒大的约  $2\mu\text{m}$ ，小的约  $0.4\mu\text{m}$ ，晶粒之间存在很大的间隙和空洞。从断面看，这些空洞可达到的深度约  $0.5\mu\text{m}$ ，断面的晶粒也比较细小。从第 4.2 节的分析可知这是由于第三步沉积工艺控制不好造成。

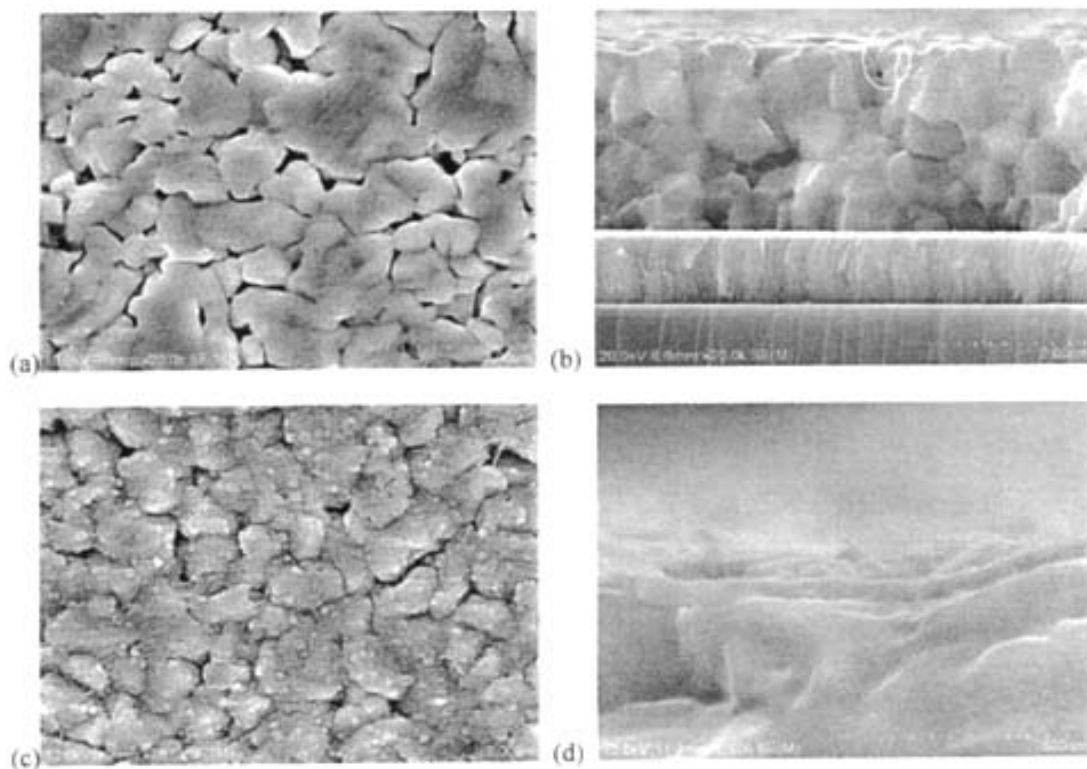


图 5.16 CIGS 薄膜沉积 CdS 前、后的表面和断面 SEM 图

沉积 CdS 后，CIGS 薄膜表面具有细小的 CdS 晶粒，晶粒间的小的裂纹基本上被填平，但是大的裂缝依然存在，如图 5.16(c)所示。从断面看，沉积 CdS 对 CIGS 薄膜断面的晶粒状态没有影响，CdS 与 CIGS 结合很好，形成均匀致密的

覆盖层, 如图 5.16(d)所示。体现了 CdS 薄膜在 CIGS 表面的包覆能力以及对表面晶粒间隙的修复作用。

该试样制备的 CIGS 薄膜太阳电池效率为 12.89%, FF 为 0.64,  $V_{oc}=0.58V$ ,  $J_{sc}=34.46mA/cm^2$ 。

#### 5.4.4 CBD-CdS/CIGS 薄膜界面成份变化

将上述试样进行 SIMS 和 XPS 测试, 分析 CIGS 薄膜的表面成份变化以及 CIGS/CdS 界面成份分布。

在 Glass/Mo/CIGS 衬底上沉积 CdS 薄膜时, 表面会发生多种反应, 首先, CIGS 薄膜表面的氧化物被溶解, 起到清洁 CIGS 表面的作用<sup>[41]</sup>。这个特点用 SIMS、AES 以及 XPS 都无法证实。因为 CBD-CdS 薄膜本身含有大量的氧, 只能测得反应前后, CIGS 表面及 CIGS/CdS 界面都有氧的存在, 但不能说明这些氧是 CBD 过程中形成的还是反应之前就存在。图 5.17(a)和(b)分别是 CIGS 薄膜沉积 CdS 前、后的 SIMS 断面剖析图, 从图中可以看出, CBD-CdS 后试样表面 O 的二次离子强度更大, 表明沉积 CdS 后, 界面上有较多的氧存在。CBD-CdS 对试样中 Na 的分布变化比较大, 图 5.17(a)中 Na 主要分布在 CIGS 薄膜表面和 CIGS/Mo 的界面, 在离表面约  $0.65\mu m$  处开始, 距表面越近 Na 离子的浓度越高, 可能是由于 CIGS 薄膜表面晶粒间隙深达  $0.5\mu m$  使比表面积增加, 导致 Na 在表面富集的浓度增加。图 5.17(b)中 Na 的二次离子强度从  $1\mu m$  处到表面逐渐减弱, 最后略有上升, 但强度也没有达到体内的高度。这说明 CIGS 表面的 Na 在 CBD 过程中被溶解除去了; 由于 Na 二次离子强度比体内的还低, 可证明在 CIGS 内部也有 Na 存在, 而不仅仅是存在于表面, 只不过是表面的 Na 浓度高于体内。表面层 Na 二次离子强度上升, 可能是 CdS 表面被手汗污染的原因。但是 CdS 薄膜对 Cu、In、Ga 和 Se 在深度方向的分布影响不大。

由于 AES 测试结果不是很理想, 如图 4.16(b)所示, 我们采用 XPS 分析 CIGS/CdS 界面成份。

X 射线光电子能谱仪(x-ray Photoelectron Spectroscopy, 简称 XPS)也称为“化学分析电子能谱(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, 简称 ESCA)”, 与俄歇谱仪和二次离子谱仪一起成为目前三种最重要的表面成分分析仪器, 广泛应用的表面分析方法。它用单色的 x 射线照射样品, 具有一定能量的入射光子与样品原子相互作用, 光致电离产生光电子, 这些光电子从产生之处输运到表

面，然后克服逸出功而发射，用能量分析器分析光电子的动能，得到的就是 x 射线光电子能谱。根据测得的光电子动能可以确定表面存在什么元素以及该元素原子所处的化学状态；根据具有某种能量的光电子的数量，便可知道某种元素在表面的含量。

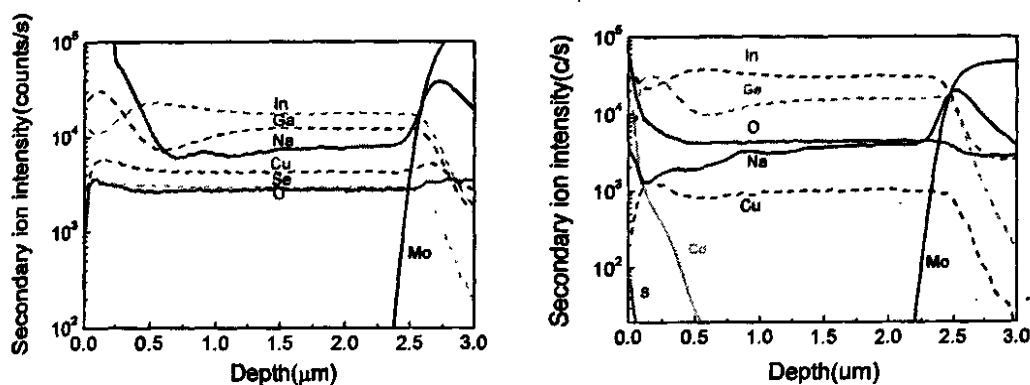


图 5.17 CBD-CdS 前(a)、后(b)CIGS 薄膜的 SIMS 断面图

光电子发射过程与俄歇电子从产生处输运到表面然后克服逸出功而发射出去的过程是完全一样的，只有深度极浅处产生的光电子、才能够能量无损地输运到表面，用来进行分析的光电子能量范围与俄歇电子能量范围大致相同。所以和俄歇谱一样，从 x 射线光电子谱得到的也是表面的信息，信息深度与俄歇谱相同。用离子束溅射剥蚀表面，用 x 射线光电子谱进行分析，两者交替进行，可得到元素及其化学状态的深度分布，实现深度剖面分析。

与 AES 相比，XPS 的背景噪音小，可直接测出能谱线，但是由于信号电流弱采用脉冲计数法测量，分析速度慢，不适合厚度较大的薄膜深度剖面分析。先进的 XPS 系统装有磁聚焦透镜，可以增加光电子收集率，用于测试能量很小的价带光电子能谱，从而测得价带能谱。XPS 的这一特点，使得半导体 A 和 B 之间的价带偏离量可以测试。但是测试的精度取决于价带最大值 VBM 的确定方法。

XPS 剖面分析采用清华大学的 PHI Quantera 扫描成像 X 射线光电子能谱仪进行测试，使用单靶 Al Ka(1486.7eV) x-射线源（功率为 25W，电压为 15kV）真空度为  $1.0 \times 10^{-7}$  Pa，XPS 系统装有磁聚焦透镜以增加光电子收集率，可以用于测试价带能谱。该仪器具有高灵敏度的微小区域（约  $9 \mu\text{m}$ ）光谱分析能力，并有高效能组成深度分析能力。结合能的校对由溅射 Ag 表面的峰 Ag3d<sub>5/2</sub>

( $368.3 \pm 0.1 \text{ eV}$ )进行。Ar 离子束溅射刻蚀是以  $1 \text{ keV}$ ,  $45^\circ$  入射, 溅射速度  $9.1 \text{ nm/min}$ (对  $\text{SiO}_2$ ), 真空度为  $7 \times 10^{-6} \text{ Pa}$  下进行。

用于 XPS 分析的试样, 经 XRF 测试, CIGS 薄膜的成份为:  $\text{Cu}:\text{In}:\text{Ga}:\text{Se} = 24.23:18.37:7.60:49.80$ , 厚度:  $2.48 \mu\text{m}$ ,  $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})=0.29$ ,  $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})=0.93$ , 台阶仪测试 CdS 厚度为  $84 \text{ nm}$ , 制备的电池效率为  $12.88\%$ 。

XPS 测试该试样的成份断面分布如图 5.18 所示, 横坐标表示溅射深度, 是由溅射时间乘以溅射速率, 再用台阶仪测得的溅射浓度进行校对得到的。测试前用台阶仪测得 CdS 薄膜的厚度, XPS 测试后再用台阶仪测得溅射深度。若以图 5.18 中截面 A 为 CdS 和 CIGS 薄膜的分界面, Ga 含量为 0 的截面 B 为 CdS 一侧界面边, S 含量为 0 的截面 C 为 CIGS 一侧界面边, 则 CdS 和 CIGS 薄膜混合的界面层厚度约为  $55 \text{ nm}$ , 其中 AB 厚度为  $20 \text{ nm}$ , AC 为  $35 \text{ nm}$ 。由图中的成份分布, 可以得知在界面 BC 之间由 Cd-Cu-In-Ga-S-Se 构成, 在 B 截面到 CdS 一侧还有一薄层约  $20 \text{ nm}$  厚, 由 Cd-Cu-In-S-Se 构成, 在 C 截面到 CIGS 薄膜一侧由 Cd-Cu-In-Ga-Se 构成, 这层比较厚, 由 SIMS 测试表明在  $0.5 \mu\text{m}$  处还有  $\text{Cd}^{2+}$  存在, 如图 5.17(b)所示, 这可能是由于 CIGS 薄膜表面晶粒间隙大而深造成的。从图 5.16(b)中可以清楚地看到间隙深度达到  $0.5 \mu\text{m}$  以上, 这使得在 CIGS 薄膜的近表面处的比表面积大大增加, 在 CBD 过程中, 溶液容易进入到间隙中,  $\text{Cd}^{2+}$  离子在较深的位置向 CIGS 薄膜内扩散, 所以 XPS 测得较深处还有  $\text{Cd}^{2+}$  离子存在。

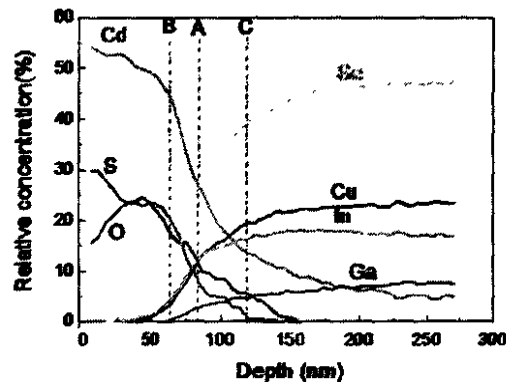


图 5.18 CIGS( $2.48 \mu\text{m}$ )/CdS( $84 \text{ nm}$ )的 XPS 深度剖析图

根据测试结果与图 5.2 比较, 可以认为图 5.2 所示的 CdS/CIGS 界面结构并不准确。首先, 图 5.2 中的 Cd-S-Se 和 Cd-In-S-Se 层应该不存在, 因为图 5.18

中的结果表明,在界面层中 Cu-In-Se 基本上一直共存或同时消失。其次,图 5.2 中的  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{CdSe}_{2-x}$  层也不存在。如果存在  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{CdSe}_{2-x}$  层,那么  $\text{Se}/(\text{Cu}+\text{In}+\text{Ga}) < 1$ 。但是,按图 5.18 的数据计算可以得到图 5.19,从图中可以看出,从 A 截面到 C 截面一直到 CIGS 薄膜内部  $\text{Se}/(\text{Cu}+\text{In}+\text{Ga})$  基本不变,也就是说不存在缺 Se 区域,虽然  $\text{Cd}^{2+}$  扩散在其中,它主要还是以替代 Cu 原子或填充 Cu 空位为主,最多也只能说这区域的组成为  $(\text{Cu,Cd})(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ 。另外,XPS 测试结果表明在 CIGS/CdS 界面没有 Na,这与 SIMS 测试结果是一致的。

根据图 5.18 的数据还可以得到 CdS/CIGS 界面间  $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$  和  $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$  随剖析浓度的变化,如图 5.20(a)和(b)所示。由图 5.20(a)可以看出,  $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$  从 CIGS 一侧的 C 截面到 CdS 一侧的 B 截面线性下降,变化的区域恰好在 BC 截面之间,在 B 截面的最低值为 0.72,到达 C 截面之后,在 CIGS 薄膜内几乎不变,在 0.93~0.95 之间,与 XRF 测试的平均值 0.93 接近,贫 Cu 层的厚度约 55nm。从图 4.20 中 AES 测试的结果知道,在沉积 CdS 之前,CIGS 薄膜表面的贫 Cu 层厚度约 10nm,  $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$  的最低值也是 0.7。这表明,在化学水浴沉积 CdS 薄膜的过程中,CIGS 薄膜表面的 Cu 含量会下降,使表面贫 Cu 层的厚度增加。这是因为在 CBD 过程中铜向 CIGS 薄膜内扩散,铜向外扩散,从而降低了 Cu 在表面的含量,形成较厚的贫 Cu 层。

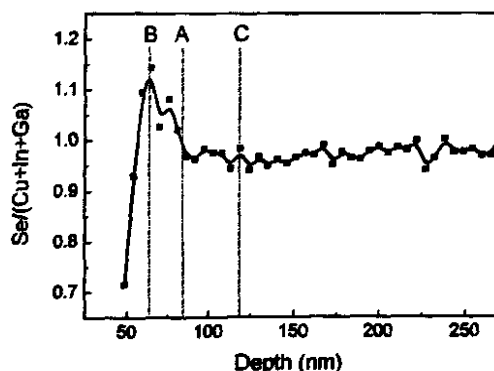


图 5.19 CdS/CIGS 界面间  $\text{Se}/(\text{Cu}+\text{In}+\text{Ga})$  的断面分布

图 5.20(b)中  $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$  随剖析深度的变化与  $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$  不同,  $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$  从 A 截面到 CIGS 一侧缓慢增加,这与 CBD 过程无关,是由于 CIGS 薄膜本身的成份分布特点形成的,图 5.17(a)是该试样沉积 CdS 薄膜前的 SIMS 成份分布,从中可以清楚地看出, Ga 在表面处是下降的。从 A 截面到 B 截面,  $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$  急剧下降。这

说明 $\text{Cd}^{2+}$ 离子向CIGS薄膜内扩散时，Cu向外扩散而Ga不会向外扩散，在形成了CdS薄膜时，In向CdS薄膜中扩散的速率远大于Ga扩散的速率，从而使 $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$ 急剧下降。

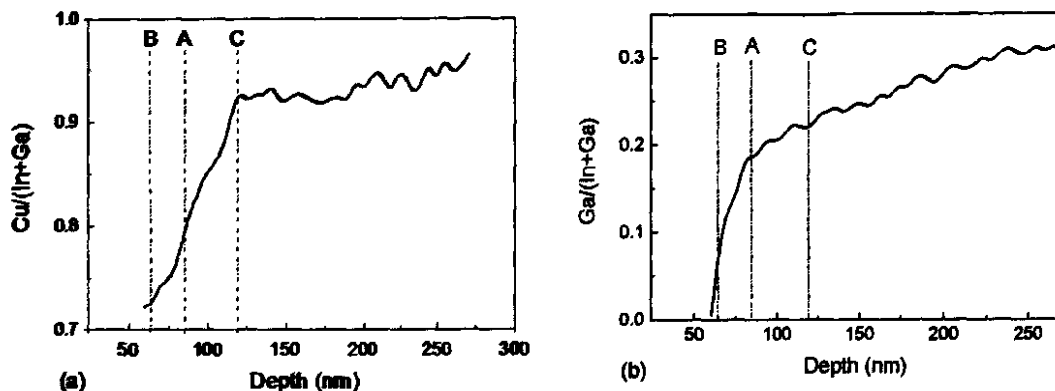


图 5.20 CdS/CIGS 界面  $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$ (a)和  $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$ (b)随剖析深度的变化

### 第五节 CIGS/CdS 价带偏移量的测定

价带和导带偏差量是表征异质结特性的最重要的参数之一。CIGS薄膜与CdS薄膜两种半导体形成异质界面时也存在价带和导带的偏差，它们是影响CIGS薄膜太阳能电池性能的重要参数之一。为了了解本研究中制备的CIGS/CdS界面间能带匹配情况，用XPS初步测定了它们之间的价带偏差量，并由此估算出了其导带偏差量。

半导体 A 和 B 之间的价带偏差量(VBO)可用下式表示<sup>[42]</sup>：

$$\Delta E_{V(A-B)} = E_{d-v}^A - E_{d-v}^B + \Delta E_{cl(A-B)} \quad (5.15)$$

其中 $E_{d-v}^A$ 、 $E_{d-v}^B$ 分别为半导体 A 和 B 的基态能级(core level 或叫做最外层核电子能级)与价带最大值 VBM 之差， $\Delta E_{cl(A-B)}$ 为半导体 A 和 B 的基态能级之差，如图 5.21 所示。

如果半导体A和B在界面形成过程中基态能级 $E_{cl}$ 与价带最大值VBM之差是常数，也就是没有化学反应出现，那么 $\Delta E_{V(A-B)}$ 可以通过XPS测定<sup>[43]</sup>。测试的准确性取决于确定VBM精度，采用将价带信号放大再拟合的方法，可以得到较准确的值。CdS/CIGS<sup>44</sup>和ZnS/CIGS<sup>45</sup>界面的能带结构也有人用这种方法进行了研究，并且直接从XPS测得的价带光电子能谱图中得到 $\Delta E_{V(A-B)}$ ，即：

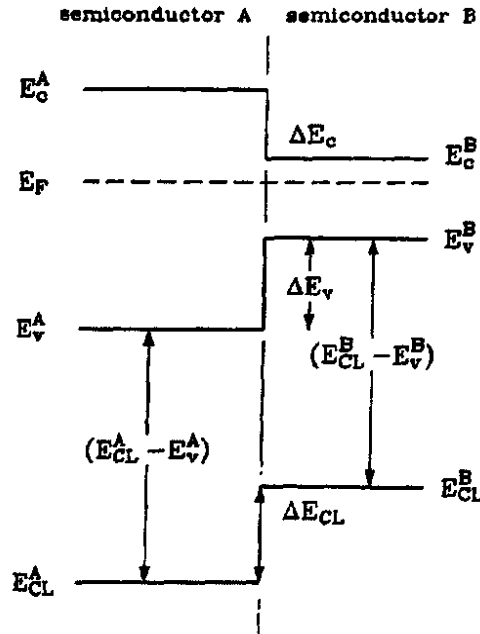


图 5.21 半导体 A 和 B 之间的能带排列示意图

$$\Delta E_{V(A-B)} = E_V^A - E_V^B \quad (5.16)$$

图 5.22 是图 5.18 试样 CdS/CIGS 中 CIGS 的 In4d 峰、CBD-CdS 的 Cd4d 峰和两层薄膜的价带结构能谱图随着剖析深度的变化。共测得不同刻蚀深度处的谱线 51 条，得到图中的多重谱线。图中溅射次数是指 Ar<sup>+</sup>离子刻蚀进程中测试的次数，每次测试得到一条谱线，测试的位置可以通过测试时刻蚀的时间与刻蚀速率相乘再经台阶仪校对确定，因此图中的溅射次数可以对应于刻蚀的深度。从图中可以清楚地看出 CBD-CdS 和 CIGS 两层的价带最大值的区别，为了更准确地确定 CdS 薄膜和 CIGS 薄膜的 VBM，取第 5、6 次和第 49、50 次测试的能谱曲线另作图进行详细分析，如图 5.23 所示。第 5、6 次相当于 CdS 薄膜 20~30nm 处的价带能谱，第 49、50 次相当于刻蚀深度 260~270nm 处的价带能谱。

在图 5.23(a)中，价带附近的黑色曲线是由 L5 曲线乘 10 放大得到的，将放大的价带峰右侧斜边作切线，与水平的本底线相交，交点的横坐标值即为 CdS 薄膜的价带最大值 1.48eV。在图 5.23(b)中，价带能谱较强，直接作其切线与水平的本底线相交，得到 CIGS 薄膜的价带最大值为 0.46eV。由此，得到 CdS/CIGS 的价带偏差为 1.02eV，这个值比文献报道的略大些，一般报道的值为 0.8eV 左右。可能是这种确定 VBM 的取值方法的误差较大造成的，因为确定价带边切线时，略有偏离则可能引起价带最大值较大的偏差。所以，用 XPS 测试精确确定半导体的价带

最大值还需要提高数据处理的精度。

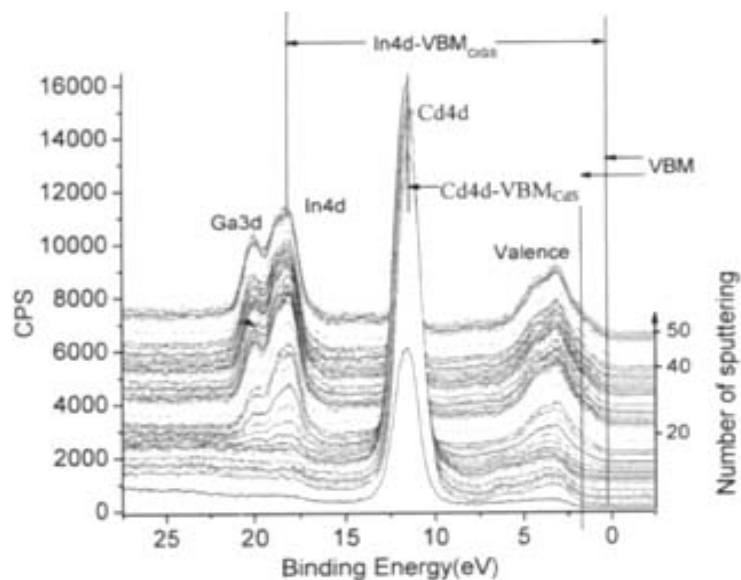


图 5.22 CIGS 的 In4d 峰、CBD-CdS 的 Cd4d 峰和价带结构能谱图随着剖析深度的变化

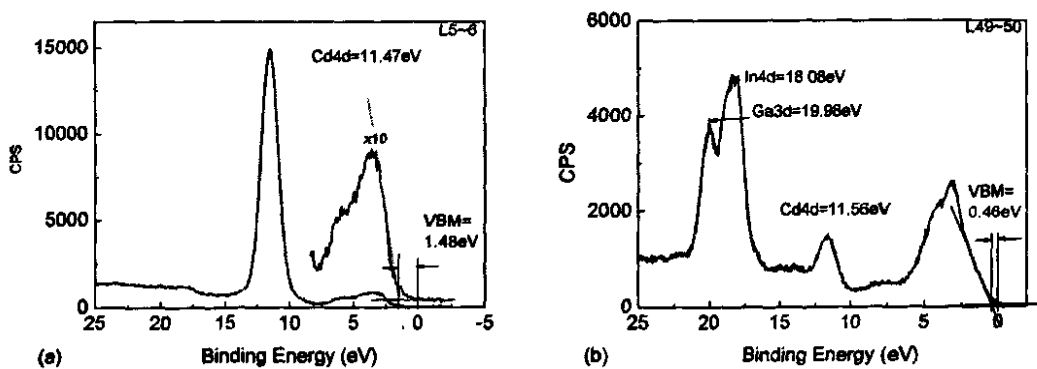


图 5.23 CBD-CdS 薄膜(a)和 CIGS 薄膜(b)的价带电子能谱

根据XPS测得的价带偏差，可以推导出CdS薄膜与CIGS薄膜之间的导带偏差，并作出能带结构图。导带偏差（CBO）可以从以下方程推出：

$$\Delta E_C = E_{gCdS} - E_{gCIGS} - \Delta E_V \tag{5.17}$$

其中 $E_{gCdS}=2.46\text{eV}$ ，是CdS的禁带宽度， $E_{gCIGS}$ 是假设CIGS表面存在OVC层的禁带宽度，由(2.33)式计算。对于上述测试的试样， $x=0.29$ ，代入(2.33)式可得

$E_{g(OVC)}=1.33\text{eV}$ 。由于CIGS表面的OVC层很薄，在CIGS薄膜内150nm处测得的价带最大值应该是p-CIGS薄膜的，而不是OVC的，即实际测得的  $\Delta E_v$  应该为 CBD-CdS与p-CIGS薄膜之间的价带偏差值。Cu(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub>薄膜中禁带宽度 $E_g$ 用 $x=0.29$ 代入(2.23)式计算得 $E_g=1.19\text{eV}$ 。

考虑到在 CBD-CdS 和 CIGS 薄膜之间存在一层很薄膜的 OVC 层，可得到 CBD-ZnS/CIGS 的能带列排，如图 5.24 所示。首先由 XPS 测得 CdS 薄膜与 CIGS 薄膜的价带偏差为 1.02eV，根据 CIGS 薄膜中 Ga 的含量计算出 CIGS 薄膜的禁带宽度为 1.19eV，ODC 层的禁带宽度为 1.33eV。在第四章中，我们已经知道，CIGS 薄膜中 Cu 含量的降低会影响禁带宽度，主要是降低价带最大值，对导带最小值的影响不大，约为 0.02eV，那么其价带偏差为 0.12eV，这样就确定了 ODC 与 CIGS 薄膜之间的能带位置。取 CdS 薄膜的禁带宽度为 2.46eV，则得到 CdS 与 ODC 之间的导带偏差为 0.27eV。由此可得到 CdS 与 ODC 层的价带偏差为 0.86eV，这个值与文献报道的值更为接近些。

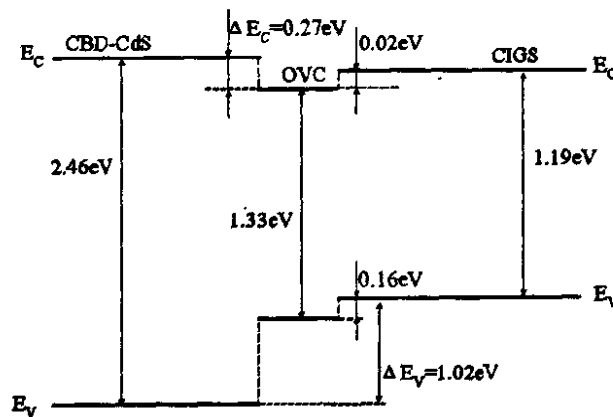


图 5.24 CdS/CIGS 能带的排列

## 第六节 本章小节

在化学水浴法 (CBD) 沉积 CdS 薄膜的过程中，通过大量的工艺研究确定了 CdS 沉积工艺。用于制备 CIGS 薄膜太阳电池缓冲层的溶液配方为：1mM Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>、4mM CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>、5mM NH<sub>2</sub>CSNH<sub>2</sub> 和 0.4M NH<sub>4</sub>OH 的溶液，pH=11.3~11.5，水浴温度 80~85℃，沉积时间 10~13min。研究发现沉积 CdS 薄膜的控制步骤是 OH<sup>-</sup>和 SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 传质过程，通过改变溶液的组成可以控制 CdS

的结晶结构, 当  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  的浓度  $\leq 2\text{mM}$  时, CdS 的结晶主要是六方晶和立方晶混合结构, 且随着  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  浓度的降低, 六方晶相的比例增加, 当  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  的浓度等于  $4\text{mM}$  时, CdS 基本上是立方晶相结构。

在 CIGS 薄膜表面沉积 CdS 时, 表面的 Na 会被溶解;  $\text{Cd}^{2+}$  向 CIGS 薄膜内扩散, 深度达到  $0.5\mu\text{m}$ ; 同时  $\text{Cu}^{2+}$  向外扩散, 使贫 Cu 层由  $10\text{nm}$  增加到  $50\text{nm}$  以上。CdS/CIGS 之间有一个约  $60\text{nm}$  的界面层, 晶格失配率随 Ga 含量的增加而上升, 六方的从  $1.8\sim 4.8\%$ , 四方的从  $0.8\sim 3.8\%$ 。

以优化工艺制备的 CIGS 薄膜和 CdS 薄膜制备的太阳能电池效率最高达到  $14.06\%$ , 是目前国内的最好水平。

### 参考资料

- [1] Qiu S N, Lam W W, Qiu C X, et al. ZnO/CdS/CuInSe<sub>2</sub> photovoltaic cells fabricated using chemical bath deposited CdS buffer layer. *Applied Surface Science*, 1997, 113/114: 764~767
- [2] Schon J H, Schenker O, Baatlogg B. Solution processed CdS thin film transistors. *Thin Solid Films*, 2001, 385: 271~274
- [3] Oladeji I O, Chow L, Liu J R, et al. Comparative study of CdS thin films deposited by single, continuous, and multi dip chemical processes. *Thin Solid Films*, 2000, 359: 154~159
- [4] Wada T. Microstructural characterization of high-efficiency Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells. *Solar Energy Material and Solar Cells*, 1997, 49: 249~260
- [5] Hashimoto Y, Kohara N, Negami T, et al. Chemical bath deposition of CdS buffer layer for CIGS solar cells. *Solar Energy Material and Solar Cells*, 1998, 50: 71~77
- [6] Nakada T. Nano-structural investigation on Cd-doping into Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films by chemical bath deposition process. *Thin Solid Film*, 2000, 361: 346~352
- [7] Ramanathan K, Hasoon F S, Smith S, et al. Surface treatment of CuInGaSe<sub>2</sub> thin films and its effect on the photovoltaic properties of solar cells. *J. Phys. Chem. Solids* 2003, 64, 1495~1498
- [8] Angel O Z, Hernandez L, O. Melo D, et al., Band-gap shift in CdS: phase transition from cubic to hexagonal on thermal annealing. *Vacuum*, 1995, 46: 1083~1085
- [9] Oliva A I, Rodriguez R C, Ceh O, et al., First stages of growth of CdS films on different substrates. *Applied Surface Science*, 1999, 148: 42~49
- [10] Morales R L, Angel O Z. Photoluminescence analysis of CdS thin films under phase transition. *Thin Solid Films*, 1996, 281/282: 386~389
- [11] Tsukasa Y, Hideki M, Chemical bath deposited CdS thin films. *Matal*, 2000, 70(8): 609~616
- [12] Ortega-Borges R, Lincot D. Mechanism of Chemical Bath Deposition of Cadmium Sulfide Thin Films in the Ammonia-Thiourea System. *J. Electrochem. Soc.*, 140 (1993) 3464~6473

- [13] Dona J M, Herrero J. Chemical Bath Deposition of CdS Thin Films: Electrochemical *In Situ* Kinetic Studies. *J. Electrochem. Soc.*, 1992, 139(10): 2810~2814
- [14] Chu T L, Chu S L, Wang C, et al. Solution-Grown Cadmium Sulfide Films for Photovoltaic Devices. *J. Electrochem. Soc.*, 1992, 139(9): 2443~2446
- [15] 朱裕贞, 顾达, 黑恩成. 现代基础化学. 北京: 化学工业出版社, 2001. 285~355
- [16] Oladeji I O, Chow L. Optimization of chemical bath deposited Cadmium sulfide thin films. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, 144: 2342~2346
- [17] Chang Y J, Munsee C L, Herman G S, et al. Growth, characterization and application of CdS thin films deposited by chemical bath deposition. *Surf. Interface Anal.*, 2005, 37: 398~405
- [18] Kostoglou M, Andritsos N, and Karabelas A J. Modeling thin film CdS development in a chemical bath deposition process. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2000, 39: 3272~3283
- [19] Wager J F, Jamjoum O, and Kazmerski L L. The CdS-CuInSe<sub>2</sub> solar cell interface: Thermodynamic considerations. *Solar Cells*, 1982, 9: 159~168
- [20] Kylner A. The chemical bath deposited CdS/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> interface as revealed by X-ray photoelectron spectroscopy. *J. Electrochem. Soc.*, 1999, 146(5): 1816~1823
- [21] Heske C, Eich D, Umbach E, et al., Observation of intermixing at the buried CdS/Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> thin film solar cell heterojunction. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 74: 1451~1453
- [22] Nakada T, Kunioka A. Direct evidence of Cd diffusion into Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films during chemical-bath deposition process of CdS films. *Appl. Phys. Lett.* 1999, 74: 2444~2446
- [23] N. H. Quang. The Role of the Heterointerfaces in the Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Thin Film Solar Cell with Chemical Bath Deposited Buffer Layers. Ph. D. Thesis, University Stuttgart, 2004. 21~22
- [24] Gibson P N, Ozsan M E, Lincot D, et al. Modelling of the structure of CdS thin films. *Thin Solid Films*, 2000, 361/362: 34~40
- [25] Yeh C, Lu Z W, Froyen S, et al, Zinc-blende-wurtzite polytypism in semiconductors. *Phys. Rev. B*, 1992, 46: 10086~10097
- [26] Ricolleau C, Audinet L, Gandais M, Gaco in T. Epitaxial growth of ZnS on CdS in CdS/ZnS nanostructures. *Thin Solid Films*, 1998, 336: 213~218
- [27] Boyle D S, O'Brien P, Otway D J, Robbe O, Novel approach to the deposition of CdS by chemical bath deposition: the deposition of crystalline thin films of CdS from acidic baths. *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 725~730
- [28] Enriquen J P, Mathew X. Influence of the thickness on structural, optical and electrical properties of chemical bath deposited CdS thin films. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2003, 76: 313~322
- [29] Lee J. Raman scattering and photoluminescence analysis of B-doped CdS thin films. *Thin Solid Films*, 2004, 451/452: 170~174
- [30] 薛玉明, 孙云, 何青等. CdS 薄膜的结构特性及其对 Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>(CIGS)薄膜太阳电池的影响(英文). *半导体学报*, 2005, 26(2): 225~229
- [31] 刘恩科, 朱秉升等. 半导体物理学. 北京: 电子工业出版社, 2003. 284~285

- [32] Wang H. Studies of compounds related to  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$  solar cells. PH.D. Thesis, McGill University, 2001
- [33] Cahen D and Nou R. Defect chemical explanation for the effect of air anneal on CdS/CuInSe<sub>2</sub> solar cell performance. *Appl. Phys. Lett.*, 1989, 54: 558~560
- [34] Schock H W, and Noufi R. CIGS-based Solar Cells for the Next Millennium. *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, 2000, 8: 151~160
- [35] Liao D, and Rockett A. Cd doping at the CuInSe<sub>2</sub>/CdS heterojunction. *J. Appl. Phys.*, 2003, 93: 9380~9382
- [36] Schmid D, Ruckh M, Grunwald F, et al. Chalcopyrite defect chalcopyrite heterojunctions on the basis of CuInSe<sub>2</sub>. *J. Appl. Phys.* 1993, 73: 2902~2909
- [37] Xiao H Z, Yang L C, and Rockett A. Structural, optical, and electrical properties of epitaxial chalcopyrite CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> films. *J. Appl. Phys.*, 76: 1503 ~1994
- [38] Yan Y, Jones K M, Abushama J, et al. Microstructure of surface layers in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 81, 1008~2002
- [39] Eschbach P A. Investigation of buffer layers in copper indium gallium selenium sulfur solar cells. Ph. D. Thesis. Washinton State University, 2002. 58~60
- [40] Contreras M A, Ramanathan K, AbuShama J, et al. Diode Characteristics in State-of-the- Art ZnO/CdS/ Cu(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub> Solar Cells. *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 2005, 13: 209~216
- [41] Kylner A. The chemical bath deposited CdS/Cu(in,Ga)Se<sub>2</sub> interface as revealed by X-ray photoelectron spectroscopy. *J. Electrochem. Soc.*, 1999, 146(5): 1816~1823
- [42] Schmid D, Ruckh M, Schock H W. A comprehensive characterization of the interfaces in Mo/CIS/CdS/ZnO solar cell structures. *Solar Energy Materials and Solar cells*, 1996, 41/42: 281~294
- [43] Kraut E A, Grant R W, Waldrop J R, et al. Precise determination of the valence-band edge in X-ray photomission spectra application to measurement of semiconductor interface potentials. *Physical Review Letters*, 1980, 44:1620~1623
- [44] Okano Y, Nakada T, Kunioka A. XPS analysis of CdS/CuInSe<sub>2</sub> heterojunctions. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1998, 50: 105~110
- [45] Nakada T, Hongo M, Hayashi E. Band offset of high efficiency CBD-ZnS/CIGS thin film solar cells. *Thin Solid Films*, 2003, 431/432: 242~248

## 第六章 ZnS缓冲层及CIGS太阳电池

在第2.9节中,已经强调了CBD-CdS薄膜在CIGS薄膜太阳电池的重要作用,并且通过第5章的研究,较好地掌握了CBD-CdS的工艺及CIGS/CdS界面的特性。但是,CdS禁带宽度较小,只有2.4eV,在短波区对光吸收大,降低了电池的在短波区的量子效率。另外,生产过程中含镉废水的排放,以及报废电池中CdS的流失均会污染环境。因此,提高短波区CIGS太阳电池的光吸收系数,消除Cd污染,开发出无Cd的CIGS太阳电池成为研究的热点<sup>[1]</sup>。这是本论文研究重点之一。

在第1.3节中列出了目前正在研究的各种无镉缓冲层,其中各种化学水浴法制备的Zn化合物作为替代Cd的缓冲层备受关注,由锌盐、氨水和硫脲配成的溶液沉积ZnS缓冲层的CIGS电池的效率为无镉电池最高。化学水浴制备的ZnS薄膜的性质取决于沉积参数,如pH值、温度、络合剂、沉积时间、反应物的浓度、超声波应用、溶液的搅拌等,成份比较复杂,其中含有大量的氧和氢。在文献中化学水浴法制备的ZnS有几种不同的表示方法,有的记为简单的CBD-ZnS<sup>[2]</sup>,有的记为ZnS(O,OH)<sup>[3]</sup>或Zn(O,S,OH)<sub>x</sub><sup>[1]</sup>。Nakada报道了分三次连续CBD-ZnS制备的CIGS薄膜太阳电池效率达到18.1%,用NREL的CIGS薄膜制备的ZnS电池效率达到18.6%<sup>[4]</sup>,创世界纪录。用略微改进的CBD工艺制备的单层ZnS(O,OH)制备的电池效率达到18.5%<sup>[3]</sup>,此外,锌化合物缓冲层也用于大面积CIGS薄膜电池,面积为51.7和864cm<sup>2</sup>的电池效率分别达到14.2%和12.9%<sup>[1]</sup>。

由于CBD-ZnS使用的原料最为廉价,制备的无镉CIGS薄膜电池效率最高,所以本文选择ZnS缓冲层替代CdS进行研究。

ZnS有两种主要变体,闪锌矿(立方)结构的 $\alpha$ -ZnS和纤维锌矿(六方)结构的 $\beta$ -ZnS,立方的晶格常数 $a=0.5409\text{nm}$ ;六方相的晶格常数 $a=0.3819\text{nm}$ , $c=6.26\text{nm}$ ,室温下的禁带宽度为3.6eV<sup>[5]</sup>。带隙(3.62~3.84eV之间)比CBD法制备的CdS(2.4eV)更宽,能透过短波光,使吸收层在更宽波长范围内吸收阳光<sup>[6]</sup>,提高CIGS薄膜太阳电池的短路电池密度。

## 第一节 CBD-ZnS的反应机理

当CBD-ZnS溶液为氨水体系时，主要组成为ZnSO<sub>4</sub>、SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、NH<sub>4</sub>OH，其中NH<sub>4</sub>OH为络合剂。其反应机理与CBD-CdS相似<sup>[7]</sup>：

(a)首先，氨水在溶液中存在以下电离平衡：

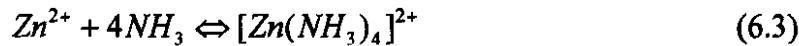


电离平衡常数为： $K = 1.8 \times 10^{-5}$ 。

(b) Zn<sup>2+</sup>与氢氧根离子和氨水反应生成络离子：

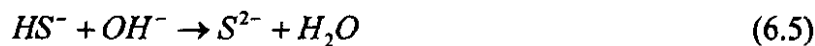
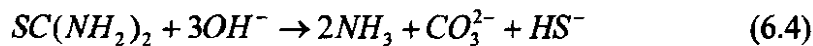


平衡常数为  $K = 2.22 \times 10^{16}$ 。



四氨合锌离子的稳定常数为  $K = 2.88 \times 10^9$ <sup>[8]</sup>，与四氨合镉离子( $K = 1.32 \times 10^7$ )相比，大两个数量级，在溶液中要稳定得多。

(c)在碱性溶液中，硫脲是S<sup>2-</sup>离子源，S<sup>2-</sup>离子通过下式反应释放出来<sup>[9,10]</sup>：

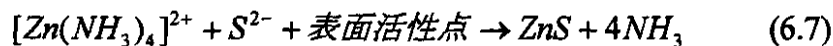


(d) 当释放出的S<sup>2-</sup>与溶液中的Zn<sup>2+</sup>的离子积大于ZnS的溶解度( $\beta$ -ZnS:  $2.5 \times 10^{-22}$ ,  $\alpha$ -ZnS:  $1.6 \times 10^{-24}$ , CdS的溶解度 $8.0 \times 10^{-27}$ )时<sup>[8]</sup>，直接反应沉积，形成ZnS胶体粒子：



与CBD-CdS相似，这个反应是在溶液本体内形成胶体粒子，一部分以胶体形式沉积在衬底上，形成颗粒粗大、结合力差的薄膜；大部分ZnS胶体粒子沉淀在溶液中。

(e) 在衬底上形成ZnS薄膜的反应则与CBD-CdS的有所不同<sup>[9,11]</sup>，这时，四氨合锌离子和S<sup>2-</sup>扩散到衬底表面，吸附在表面活性点，反应形成ZnS：



这是异相界面反应，表面活性点起着成核中心的作用，在薄膜生长的初期有着十分重要的作用。这个反应形成的ZnS薄膜均匀性好，透过率高。为了得到高质量的ZnS薄膜，应该尽可能抑制均相反应，而使异相成膜反应占主要地位。由于四氨合锌离子的稳定常数比四氨合镉离子的大得多，成膜反应也就困难得多，所以沉积高质量ZnS薄膜的难度也要大得多。

在化学水浴法制备CdS时，只用一种络合剂就可以制备出高质量的薄膜，但是，ZnS沉积常需要使用多种络合剂，如氨(NH<sub>3</sub>)、联氨、柠檬酸钠等<sup>[12]</sup>。用于作为CIGS薄膜太阳能电池的无镉缓冲层，CBD-ZnS使用的络合剂只有NH<sub>3</sub>和联氨两种<sup>[13,14,15]</sup>。

Ennaoui等人用(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>和NH<sub>3</sub>双络合剂的溶液，沉积的ZnS用于制备CIGS电池的效率达到14.2%<sup>[13]</sup>。日本用NH<sub>3</sub>单络合剂，ZnSO<sub>4</sub> 0.16M，硫脲 0.6M，NH<sub>3</sub>OH 7.5M 做出的电池效率是18.6%。

## 第二节 CDB-ZnS的工艺研究

### 6.2.1 实验方法

制备ZnS薄膜的溶液组成为：ZnSO<sub>4</sub>(0.01~0.1M)，SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(0.1~0.4M)，NH<sub>4</sub>OH(1~4M)，水浴温度80℃，沉积时间1小时。使用的化学药品均为分析纯，溶液的pH值由德国WTW公司产的Ecoline pH-170测定。先将ZnSO<sub>4</sub>和SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>配成稀溶液待用，在烧杯中加入一定量的去离子水，边搅拌边依次加入ZnSO<sub>4</sub>溶液、氨水和硫脲溶液。随即将衬底放入溶液中，再把烧杯放入80℃的水浴中，沉积时间60min。通过ZnS薄膜的性质随溶液浓度的变化来确定合适的溶液配比。ZnS薄膜性质的测试方法及使用的仪器与CdS薄膜相同。

实验制备的CIGS太阳能电池的结构为：玻璃/Mo/GICS/ZnS/ZnO:Al/Ni-Al。衬底材料、背电极Mo层等其它各层的制备工艺以及电池的测试方法与CdS电池相同。

### 6.2.2 ZnS薄膜沉积工艺

由于化学水浴法沉积的工艺参数，如溶液pH值、温度、络合剂种类、沉积时间、反应物种类和浓度、超声波的应用、清洗的溶液等对ZnS薄膜性质影响很大，本论文首先就沉积ZnS薄膜的工艺进行了实验，以确定基本的沉积条件。

在沉积ZnS薄膜的过程中，溶液的温度和pH值是逐渐变化的，不同的溶液组成，变化的趋势相同。溶液从室温环境中放入到80℃的恒温水浴中，温度逐渐升高，而溶液的pH逐渐下降，图6.1是这种变化的典型曲线。从图中可以看出，随着反应时间的增长，溶液温度逐渐升高28min时基本恒温在70℃左右，

pH值随反应时间的增加在逐渐减小，与CBD-CdS的情况相同。

溶液中各组分浓度对薄膜沉积工艺的影响如表6.1所示。当 $\text{ZnSO}_4$ 浓度在 $0.010\sim 0.100\text{M}$ 之间变化时， $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 、 $\text{NH}_4\text{OH}$ 的浓度分别为 $0.27\text{M}$ 和 $2.9\text{M}$ ，恒温水浴为 $80^\circ\text{C}$ ，搅拌，沉积时间为60分钟。实验结果表明，随着 $\text{ZnSO}_4$ 浓度的增加，溶液pH值减小，薄膜的沉积速度加快，但是溶液中沉淀白色胶体粒子的速度也加快，溶液中的白色颗粒明显增多。 $\text{ZnSO}_4$ 浓度增加至 $0.100\text{M}$ 时，薄膜表面出现白色附着物，薄膜的透明率很小。XRF分析表明，ZnS薄膜中含有大量的氧，在Mo/玻璃上Zn/S的比值随着 $\text{ZnSO}_4$ 浓度的增加而上升，但在CIGS/Mo/玻璃上则有下降的趋势。 $\text{ZnSO}_4$ 浓度的增加，薄膜中Zn/S比无明显变化。从实验结果可以确定 $\text{ZnSO}_4$ 浓度控制在 $0.025\sim 0.035\text{M}$ 时，薄膜沉积效果较好。

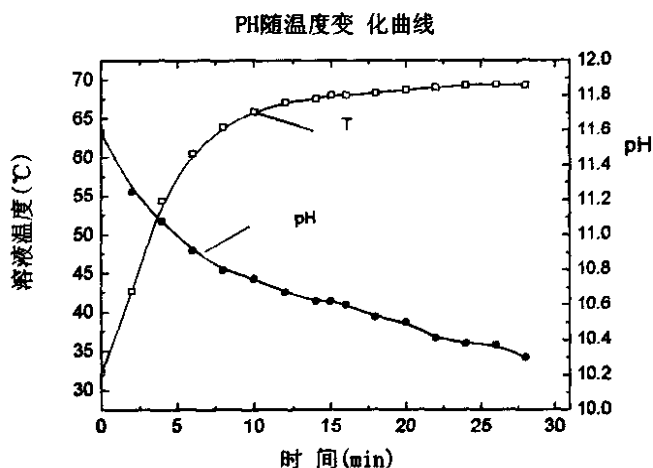


图6.1 CBD-ZnS溶液pH和温度随时间的变化

当溶液中 $\text{ZnSO}_4$ 、 $\text{NH}_4\text{OH}$ 的浓度分别为 $0.025\text{M}$ 和 $2.9\text{M}$ 时， $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 的浓度在 $0.1\sim 0.4\text{M}$ 之间改变，其结果表明：随着 $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 浓度的增加，溶液pH值几乎没有变化，薄膜的沉积速度加快，薄膜外观相差不大，均为乳白透明薄膜，说明 $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 浓度对薄膜沉积影响不大。 $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 浓度在 $0.27\text{M}$ 左右时，薄膜沉积速率最大。

当 $\text{ZnSO}_4$ 、 $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 的浓度分别为 $0.025\text{M}$ 和 $0.27\text{M}$ 时， $\text{NH}_4\text{OH}$ 浓度在 $0.9\sim 4\text{M}$ 之间改变，结果表明：若 $\text{NH}_4\text{OH}$ 浓度太小时，溶液配置时即发生沉淀，衬底上几乎无沉积薄膜。 $\text{NH}_4\text{OH}$ 浓度小时，薄膜沉积速度慢且质量差，薄膜不

连续。随着 $\text{NH}_4\text{OH}$ 浓度的增加，薄膜透过性和附着力均变好，但是当 $\text{NH}_4\text{OH}$ 浓度太高时，溶液pH值显著升高，对Mo衬底及CIGS吸收层有腐蚀作用，影响电池性能。

表6.1 组份浓度对ZnS薄膜的影响（水浴温度：80℃，沉积时间：60min）

	ZnSO <sub>4</sub> (mM)	CS(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (M)	NH <sub>4</sub> OH (M)	实验结果
1	0.01~ 0.10	0.27	2.9	ZnSO <sub>4</sub> 浓度增加：pH下降、薄膜沉积速率增加、溶液中胶体粒子增多，且时间变短、薄膜透光性变差、Zn/S值变化不大；0.02~0.03M时，薄膜质量最好（透过率高，结合力好）。
2	0.025	0.1~0.4	2.9	CS(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> 增加：pH不变、薄膜沉积速率加快、薄膜外观变化不大，0.27M时的沉积速率最快。
3	0.025	0.22	1~4	氨浓度减小，胶体粒子析出；浓度太大，薄膜生长速率下降。

总的来说， $\text{NH}_4\text{OH}$ 对ZnS薄膜影响最大，而 $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 影响最小。当 $\text{ZnSO}_4$ 和 $\text{NH}_4\text{OH}$ 的浓度都很低时，薄膜沉积速度对两者浓度的微小变化很敏感，沉积过程不容易控制。所以，确定溶液组成为 $\text{ZnSO}_4$ 、 $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 、 $\text{NH}_4\text{OH}$ 浓度分别为0.025M、0.27M和2.9M，水浴温度80℃为制备ZnS薄膜的基本条件。

### 第三节 ZnS薄膜的结构特性及热处理

#### 6.3.1 ZnS薄膜的结构特性

在上述条件下沉积的ZnS薄膜，厚度随着时间的延长而增加，最后达到饱和。XRF分析得出CIGS薄膜表面上沉积的ZnS薄膜中含有大量的氧，典型成份为： $\text{Zn:S:O}=45:31:24$ ，其中氧主要以 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 和 $\text{ZnO}$ 的形式存在<sup>[2]</sup>。

XRD分析表明，CBD-ZnS薄膜有两种典型结构，如图6.2所示。其中图6.2(a)是典型的非晶结构，图谱上没有可分辨的衍射峰；而图6.2(b)是典型的立方闪锌矿结构，在XRD图谱上有三个衍射峰，分别位于 $28.5^\circ$ ， $47.5^\circ$ ， $56.5^\circ$ ，对应JCPDS79-0043卡片的(111)，(220)，(311)，衍射峰的强度不大，表明结晶晶粒细小。这两个试样的SEM表面形貌如图6.3所示，沉积ZnS的条件相同，薄膜的厚度也基本相同。从图6.3(a)中是非晶ZnS薄膜，可以看到表面有很多小圆点，几乎看不到薄膜底层的结构。图6.3(b)是结晶的ZnS薄膜表面，可以看到明显的结晶，晶粒细小，但是晶粒之间有间隙，表明ZnS薄膜的结晶状态不是很好。

这可能是由于ZnS成膜机理不同而引起的。化学水浴法沉积ZnS薄膜时，生成ZnS有两种途径：按(6.6)式反应直接在溶液中生成胶体粒；按(6.7)式在表面活性点上形成ZnS薄膜。

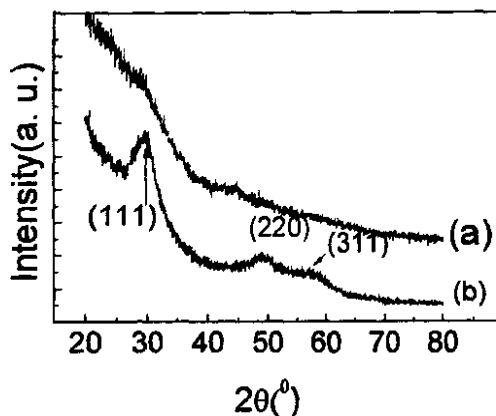


图6.2 典型的ZnS薄膜的XRD图：厚度为110nm(a)非晶薄膜；(b)小晶粒多晶薄膜

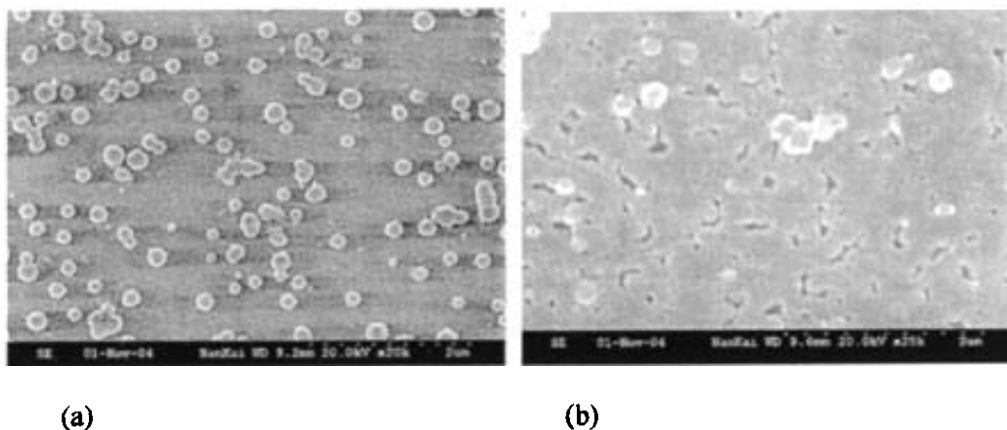


图6.3 ZnS薄膜两种典型的SEM图：厚度为110nm的 (a)非晶态和(b)结晶态ZnS薄膜

如果衬底的表面活性足够大，就会在表面以(6.7)式优先反应形成非晶薄膜，反应的后期会有少量的ZnS胶体粒子沉积在表面，形成如图6.3(a)所示的小圆点。如果在开始的时候，反应式(6.7)不能顺利进行，则成膜以反应(6.6)为主，即先形成ZnS胶体粒子再吸附在衬底上形成薄膜，从图6.3(b)中可以看出，薄膜是由大量胶体状颗粒相互联接形成的，颗粒间的接界很清晰，这种薄膜表现出较好的结晶性。因此，可以认为以反应(6.7)为主的薄膜将成非晶态，而以反应(6.6)为主的薄膜成结晶态。

## 6.3.2 热处理对ZnS薄膜的影响

化学水浴法沉积的ZnS用于作为CIGS薄膜太阳能电池的缓冲层，由于 $Zn^{2+}$ 比 $Cd^{2+}$ 扩散困难，需要进行热处理。一般是在空气中 $200^{\circ}C$ 处理 $10\sim 60min$ <sup>[2]</sup>。对玻璃上沉积的ZnS薄膜进行热处理的结果表明，当热处理温度低于 $200^{\circ}C$ 时，处理1h后，无论是非晶态还是结晶态的XRD曲线都没有明显的变化。当温度升高到一定的程度处理足够长的时间，则会由于薄膜脱水而出现ZnO。图6.4(a)和(b)是未经热处理和 $200^{\circ}C$ 处理1h后的结晶态ZnS薄膜，两者基本相同，曲线(c)是在 $250^{\circ}C$ 处理4小时的ZnS薄膜。与(a)和(b)相比，(c)曲线上多出三个衍射峰，位于 $31.72^{\circ}$ 、 $36.20^{\circ}$ 和 $45.6^{\circ}$ ，分别对应着JCPDS80-0074卡的(100)、(101)和(102)晶面的衍射峰，是六方晶的ZnO。这是因为CBD-ZnS薄膜中存在大量的氧和氢，当热处理温度足够高时，ZnS薄膜就会脱水，形成ZnO。这种现象对于CIGS薄膜电池是不利的，因此，热处理的温度不宜过高。

用于制备CIGS薄膜太阳能电池的ZnS薄膜采用热处理条件为 $200^{\circ}C$ 、1小时，这不会改变ZnS薄膜的结晶状态，但是从SEM图来看，ZnS表面形貌还是有些变化。图6.5是非晶ZnS薄膜图6.3(a)中的试样热处理后的表面形貌，可以看出表面的圆点状颗粒增多，局部位置连成片呈结晶状，且透过率有所下降。也就是说热处理可以改善ZnS薄膜的结晶状态，但由此使薄膜的禁带宽度减小，因而使薄膜的透过率下降，图6.6是非晶ZnS薄膜在热处理前后的光透过率曲线。

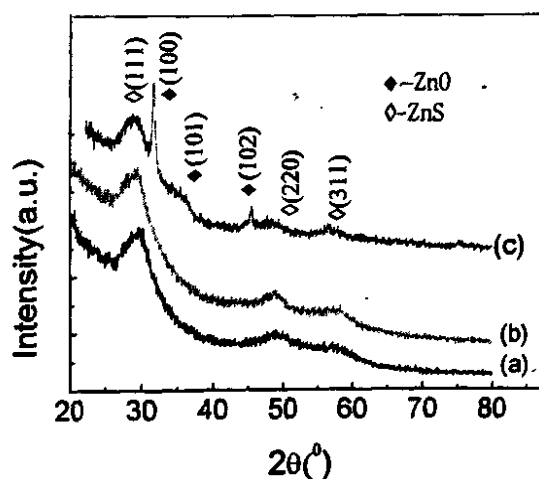


图6.4 ZnS薄膜的XRD图谱：(a)没有热处理；(b)  $200^{\circ}C$ 处理1小时；(c)  $250^{\circ}C$ 处理4小时

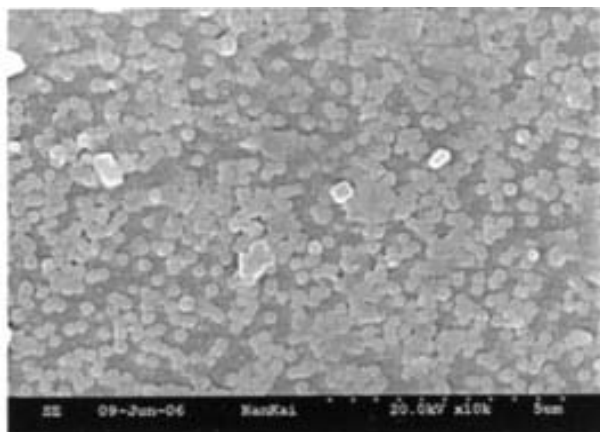


图6.5 非晶态ZnS薄膜热处理后的表面形貌(200°C° 1小时热处理)

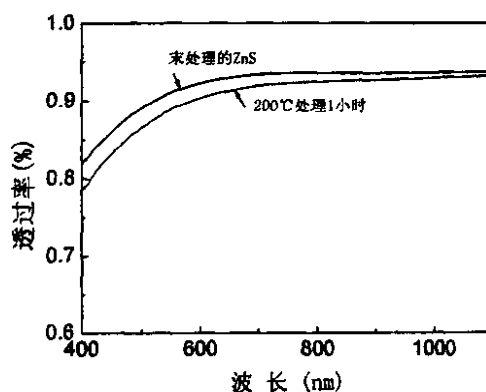


图6.6 非晶态ZnS薄膜热处理前后的透过率

#### 第四节 ZnS薄膜的光电性质

CBD-ZnS是一种n型半导体，载流子浓度低，电阻率很高，Hall测试ZnS薄膜的典型参数如表6.2所示。

表6.2 CBD-ZnS薄膜的电性能

电阻率( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	方块电阻( $\Omega / \text{sq}$ )	迁移率( $\text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ )	载流子浓度( $/\text{cm}^3$ )	霍尔系数( $\text{m}^2 / \text{C}$ )
$1.2 \times 10^4$	$2.57 \times 10^{10}$	177	$-1.15 \times 10^{11}$	$-4.54 \times 10^8$

注：表明中试样的ZnS薄膜厚度为130nm，“-”号表示为n-型半导体。

对于非晶ZnS薄膜，透过率高，而结晶的透过率低，如图6.7所示。从图6.7中可以看出，虽然两种薄膜的厚度相差不大，但是非晶态的透过率却比结晶态

的大得多。这是因为半导体薄膜的禁带宽度 $E_g$ 与晶粒的大小有关，当晶粒尺寸小于50nm时，晶粒越小 $E_g$ 越大，当晶粒大于50nm时薄膜材料的 $E_g$ 与体材料相当<sup>[16]</sup>。ZnS体材料的 $E_g$ 为3.6eV<sup>[5]</sup>，对于可见光是透明的，晶粒越小， $E_g$ 越大，透过率就越高。非晶ZnS薄膜延长沉积时间或多次沉积达到一定的厚度也会形成结晶状，得到与图6.2中(b)相似的XRD图谱。但是沉积ZnS薄膜的反应过程中，究竟哪种成膜方式占主导地位，好象存在一定的随机性，不是太好控制。

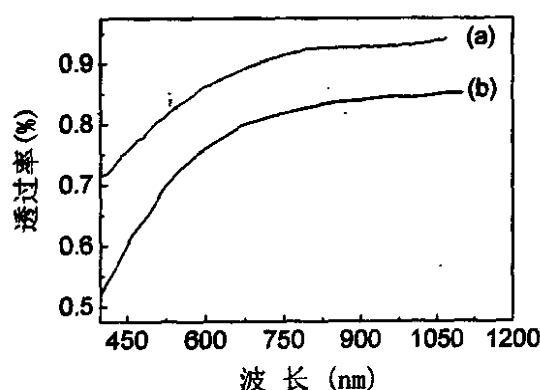


图6.7 ZnS薄膜透过率的典型曲线：厚度为110nm的(a)非晶ZnS薄膜；(b)结晶的ZnS薄膜

## 第五节 CBD-ZnS在CIGS薄膜太阳电池中的应用

### 6.5.1 热处理对ZnS/CIGS的影响

CBD-ZnS沉积在CIGS薄膜上作为缓冲层，对CIGS薄膜的晶相结构没有影响，但是热处理后有一定的影响。图6.8是(112)择优的CIGS薄膜沉积ZnS前后及热处理后的XRD图，从中可以看出，CIGS薄膜沉积ZnS前后的(a)和(b)XRD衍射峰数量及峰位没有任何变化，完全是CIGS薄膜的衍射峰，而没有ZnS的峰。但是沉积ZnS后，衍射峰的强度弱些，这是因为ZnS薄膜厚度减弱了CIGS薄膜的衍射信号。另外，根据(4.3)式计算，取向因子 $F$ 由1.2变为0.5，表明由任意取向变成了(220)择优。这是因为CIGS薄膜表面(112)极性转变使表面的(112)择优更强，当表面沉积ZnS后，Zn和S向CIGS薄膜内扩散主要影响的是表面结构，很可能这种扩散使这表面的晶格受到破坏呈非晶状或晶面取向有所变化，导致XRD(112)峰减弱。沉积ZnS后在200℃的空气中热处理1小时的CIGS薄膜(c)的XRD衍射峰数量和位置也没有变化，但是(220)峰相对于(112)峰增加的程度更大，取向因子 $F$ 为0.18，呈较强的(220)择优。这表明在CIGS薄膜上沉积ZnS、热

处理加强了CIGS薄膜的(220)晶面的择优变化。这可能是由于加热过程中CIGS薄膜本身原子的扩散重排引起的,也可能是Zn和S向CIGS薄膜内扩散更深入引起的。SIMS测试结果表明,Zn在CIGS薄膜中的扩散深度可达到 $0.8\mu\text{m}$ ,如图6.9所示,从图中还可以看出S向CIGS薄膜的扩散比Zn小得多,约 $0.5\mu\text{m}$ 深度。

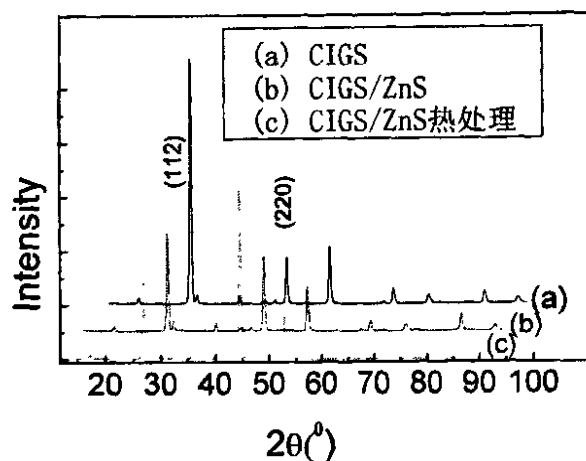


图6.8 CBD-ZnS薄膜对CIGS薄膜的XRD图的影响 (a)CIGS薄膜; (b)CIGS上沉积ZnS; (c)沉积ZnS在空气中 $200^{\circ}\text{C}$ 处理30min.

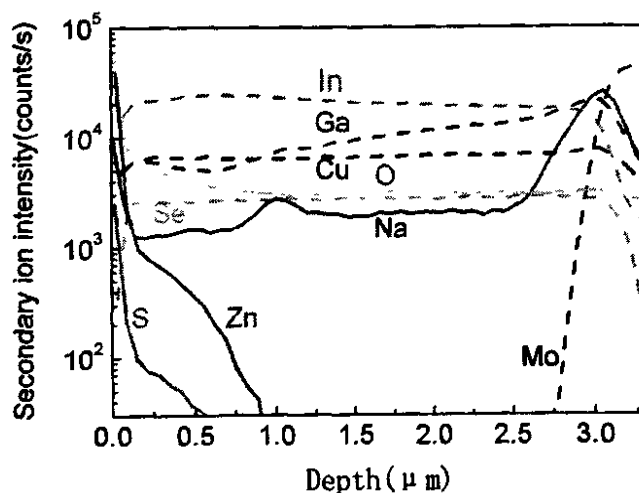


图6.9 ZnS/CIGS在 $200^{\circ}\text{C}$ 空气中热处理1小时的断面分布SIMS图

图6.10是(220)择优的CIGS薄膜沉积ZnS前后及热处理后的XRD图,其中(a)

是CIGS薄膜的XRD, (b)是沉积ZnS后ZnS/CIGS的XRD, 衍射峰有所下降; (c)和(d)是分别在200℃和300℃的空气中处理1小时后ZnS/CIGS的XRD。与图6.8相似, ZnS/CIGS的XRD衍射峰强度比CIGS的小, 经200℃1小时热处理后的衍射峰的强度又更小。此外, 当热处理温度升高时, ZnS/CIGS的XRD衍射峰强度大大下降, 但仍然保持很强的(220)择优。这表明无论是(112)择优还是(220)择优的CIGS薄膜在沉积ZnS后, 热处理都会使XRD衍射峰强度下降, 且都呈(220)择优。为了分析是否因为热处理对CIGS薄膜结晶有很大的破坏造成XRD衍射峰大幅下降, 对这些试样进行了SEM测试, 结果如图6.11所示。

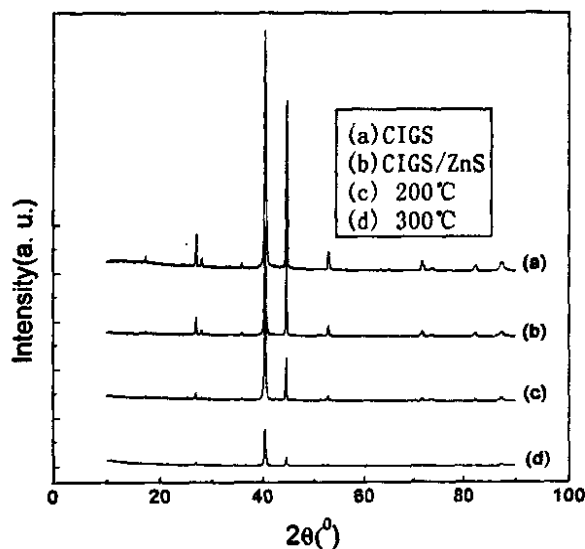


图6.10 热处理时间延长、温度升高对ZnS/CIGS的XRD的影响

图6.11(a)是沉积ZnS之前的CIGS薄膜表面和断面的SEM图, 断面晶粒达到 $1.5\mu\text{m}$ 以上, 表面晶粒也很大, 晶粒之间存在较大的间隙和孔洞。图6.11(b)是在CIGS薄膜面沉积ZnS的SEM表面和断面图, 可以清楚地看出表面被细小的ZnS颗粒严密覆盖, 晶粒间的间隙减小, 有些较大的孔洞还存在, 另外, 表面还有少量的白色颗粒, 可能是溶液中生成的胶粒沉淀在上面的; 断面晶粒状态没有变化。若表面的白色小颗粒是溶液中生成的胶粒沉淀在上面的, 则可以通过超声波清洗去除<sup>[17]</sup>。图6.11(c)是ZnS/CIGS经200℃1小时热处理后的SEM表面和断面图, 与(b)相比, 表面的白色颗粒略多些, ZnS的颗粒更细小且均匀, 其他没

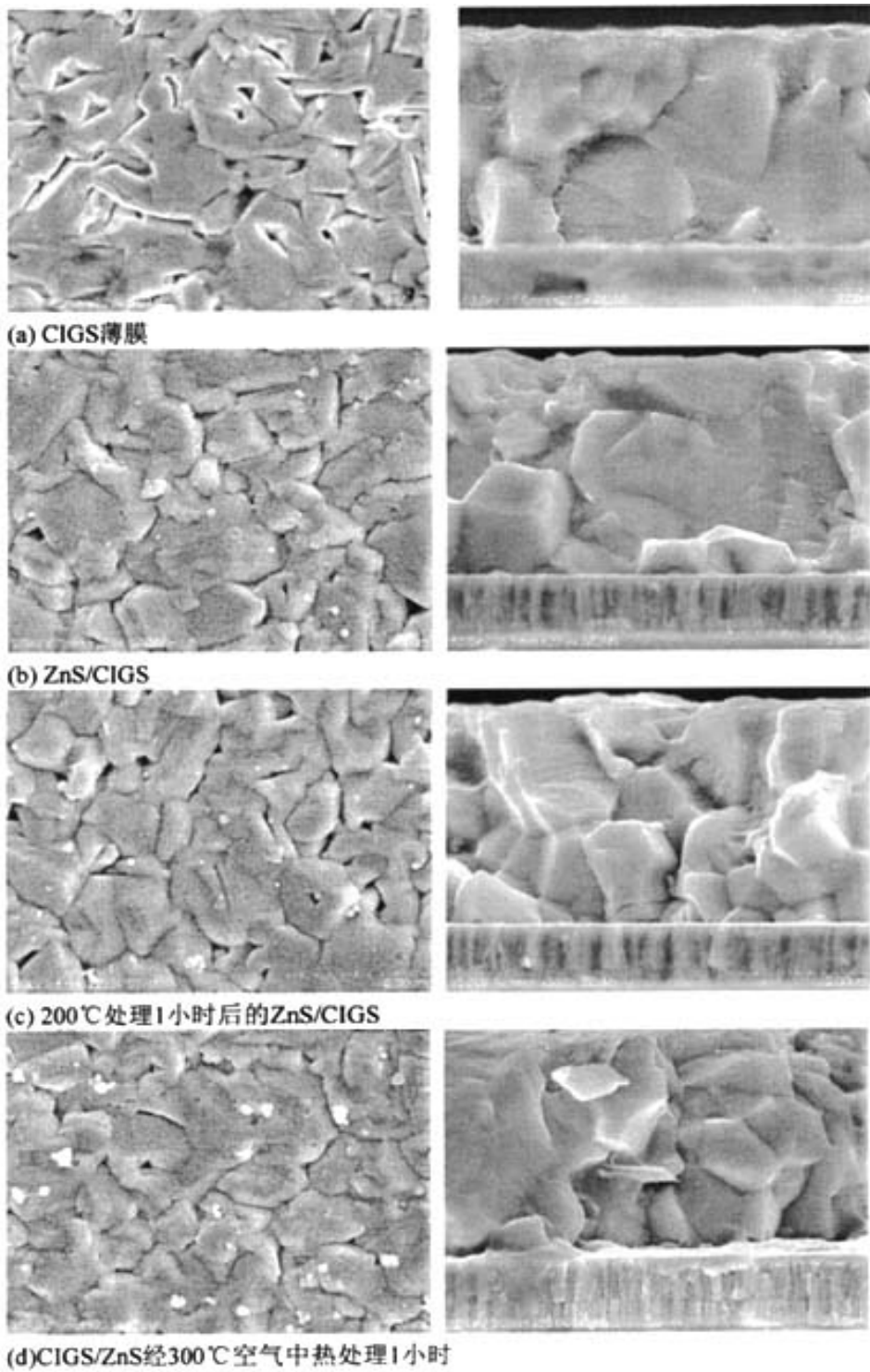


图6.11 沉积ZnS前、后以及热处理前、后的CIGS表面SEM图

有什么变化。图6.11(d)是ZnS/CIGS经300℃1小时热处理后的SEM表面和断面图,与(c)相比表面白色颗粒变大变多,可以清楚地看出有许多个白色颗粒形成团,覆盖在CIGS薄膜表面ZnS颗粒又变大比未经热处理的(b)还大,致密性差些,断面晶粒略小些,但仍然有1 $\mu$ m以上的大晶粒。由此,可以断定CIGS薄膜沉积ZnS后进行热处理使得XRD衍射峰下降不是因为晶粒破坏造成的。随着热处理温度的升高,时间的延长,Zn和S向内扩散的量和深度越来越大,虽然没有显著使晶粒破碎,但会使晶粒内的晶格缺陷大幅度增加,这可能才是造成XRD衍射峰大大下降的主要原因。有研究确实表明,热处理时间越长,温度越高,Zn向CIGS薄膜内的扩散就越多越深<sup>[18]</sup>。

### 6.5.2 CBD-ZnS对CIGS薄膜表面的影响

在Glass/Mo/CIGS衬底上沉积ZnS薄膜与沉积CdS薄膜相似,在表面也会发生多种反应,但是热处理使得它与CdS还有些不同的地方。从图6.9中可以看出,沉积ZnS后CIGS薄膜表面氧的含量增加了,而CIGS表面的Na含量下降了。图6.9中Na主要分布在CIGS薄膜表面和CIGS/Mo的界面,在离表面约1.0 $\mu$ m处开始,Na的二次离子强度到表面逐渐减弱,最后又上升。因此可以得出与CBD-CdS相似的结论:1、在沉积ZnS的过程中,氧向CIGS薄膜内扩散;2、CIGS表面的Na在CBD过程中被溶解除去了;3、由于Na二次离子强度比体内的还低,可证明在CIGS内部也有Na存在,而不仅仅是存在于表面,只不过是表面的Na浓度高于体内。不同的是,表面Na二次离子强度高于CBD-CdS的,可能是表面被手汗污染更严重些。

与图5.17(b)比较还可以看出CBD-ZnS与CdS的一个区别,Zn和S的扩散深度都比Cd和S的大。这是由于两个原因形成的,一个原因与CBD-CdS的相同,主要是由于CIGS薄膜表面晶粒间隙太大太深,使得表面的比表面增加,CBD溶液容易进行间隙,因而增加了Zn和S的扩散深度,这个深度应该与CdS的相当;另一个原因是热处理促进了Zn和S的扩散,这使得扩散的深度大于CdS的。但是,从300℃热处理1小时的ZnS/CIGS断面来看,ZnS/CIGS仍然具有清晰的界面,并没有因为相互扩散而成为一体,图6.12是图6.11(d)断面放大的SEM图。从这个图还可以看出,ZnS在CIGS表面沿着晶粒表面,具有很好的覆盖性。

为了测得ZnS/CIGS界面成份的具体变化,对图6.9中SIMS测试的试样进行了AES分析。该试样的CIGS薄膜用XRF测得其成份为:Cu:In:Ga:Se=23.58:18.71:

6.99: 50.72, 厚度:  $2.5\mu\text{m}$ ,  $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})=0.28$ ;  $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})=0.92$ ; 台阶仪测得ZnS薄膜的厚度为110nm; 经 $200^\circ\text{C}$ 热处理1小时后制备的CIGS薄膜电池效率为11.4%。AES测试结果如图6.13(a)所示, 从图中发现, 在ZnS薄膜中测得有大量的Se、Cu、Ga以及少量的In, 而在CIGS薄膜中也有3~4%的Zn、S和O。根据AES数据计算得到 $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$ 随剖析深度的变化如图6.13(b)所示, 在Zn/CIGS界面A处最低为0.65, 在b处最高约1.0。Ab之间的厚度约60nm。AES测试的这个结果给出了一个疑虑, 难道CIGS真的在ZnS薄膜有这样高的含量吗? 为了弄清这个问题, 就这个试样又进行了XPS测试, 测试条件与第5章相同, 测试结果如图6.14所示。

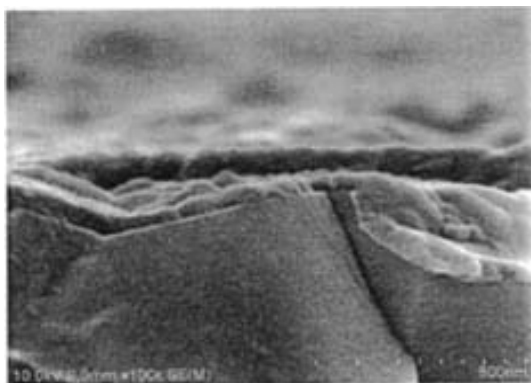


图6.12 ZnS/CIGS断面SEM图

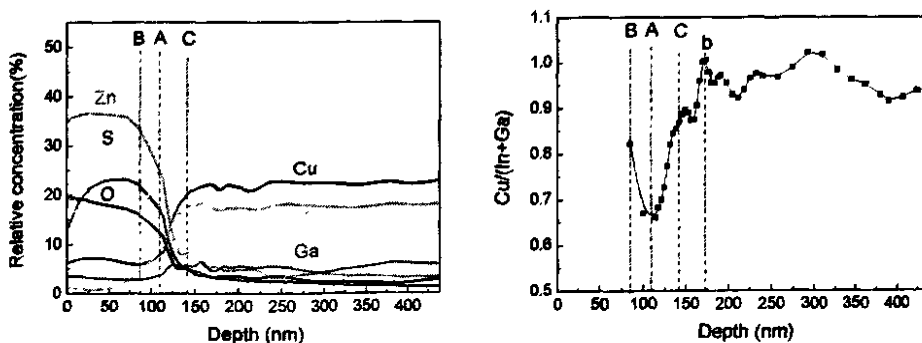
图6.13 AES对ZnS/CIGS的剖面分析结果: (a)成份断面分布; (b) $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$ 分布

图6.14中ZnS薄膜内Cu、In、Ga和Se的含量比AES测试的少得多, 清楚地说明了图6.13中的结果是由于AES测试偏差造成的。从图6.14中可以看出, 在ZnS薄膜中氧的含量比S的高, 与Nakada的研究结果一致<sup>[15]</sup>。用XPS的数据进行化

学价态分析表明, 在CBD-ZnS中是以 $Zn^{2+}$ 、 $S^{2-}$ 、 $O^{2-}$ 和 $(OH)^-$ 离子的形式存在[19]。

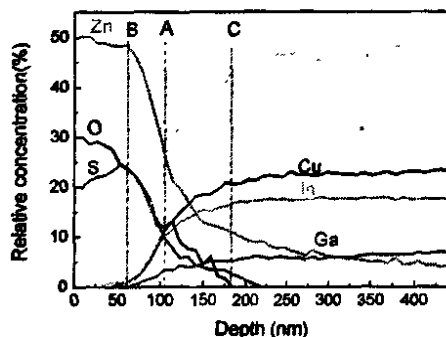


图6.14 ZnS/CIGS的XPS剖面分析结果

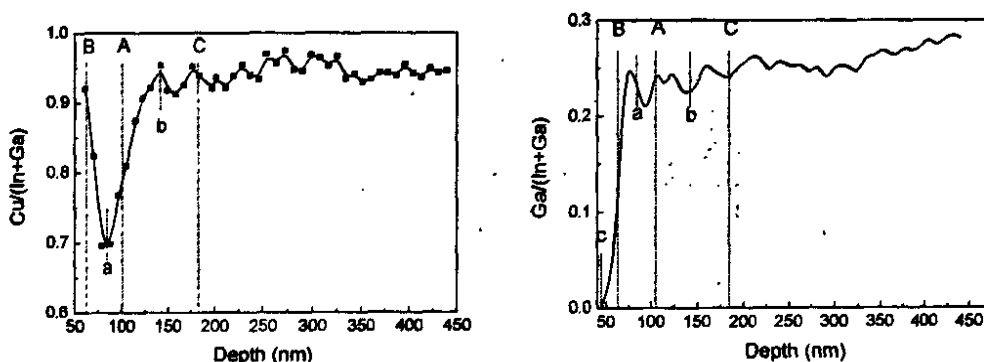


图6.15 ZnS/CIGS的Cu/(In+Ga)(a)和Ga/(In+Ga)(b)随剖析深度的变化

在图6.14中以Zn和Se相交的截面A作为ZnS薄膜与CIGS薄膜的界面, 以Ga为零时的截面B为ZnS一侧的界面边, 以氧含量最低点C截面为CIGS薄膜一侧的边界, 其中AB为40nm, AC为80nm。

根据图6.14中XPS测得的数据计算出CIGS薄膜表面Cu/(In+Ga)和Ga/(In+Ga)随剖析深度的变化如图6.15(a)和(b)所示, 图中的A、B、C截面位置与图6.14相同。图6.15(a)中Cu/(In+Ga)在a截面处最低为0.7, 在b截面处为0.96, ab之间的厚度为60nm, Aa约25nm, 从a点向ZnS薄膜一侧, Cu/(In+Ga)增加。这与图6.13(b)中AES测试的结果一致, 不同的是前者最低点在AB截面之间; 而后者在A截面上与图5.20(a)中CdS/CIGS薄膜之间的Cu/(In+Ga)更象。根据这个特点, 也许我们可以将图6.14中的ZnS与CIGS的交界面确定为a截面, 而不是A截面。这样, 可以认为在a截面到CIGS薄膜一侧, 由于Zn向内扩散使Cu向外扩散形成贫Cu

层,使CIGS薄膜原有的贫Cu层变厚,由原来的10nm左右变为60nm左右。而在a截面到ZnS一侧,由于Cu在ZnS中的扩散速率大于In和Ga的总和,所以Cu/(In+Ga)又增加,这是它与CdS/CIGS薄膜不同的地方,可以认为Cu在CdS薄膜中的扩散速率小于In和Ga的总和。图6.15(b)中的a截面即为图6.15(a)的a截面,Ga/(In+Ga)在a截面的CIGS薄膜一侧基本不变,也就是说,在CIGS薄膜一侧,Zn和S的扩散不改变Ga/(In+Ga)的值,在a截面到ZnS一侧急剧下降,到c截面为零,表明在ZnS薄膜中In的扩散比Ga的快,ac厚度约为35nm,这与图5.20(b)中CdS/CIGS的特点一致,也符合In,Ga的扩散特点,因为在CIGS薄膜中In的扩散就比Ga的快得多。

由于热处理增加了Zn和S扩散的原因,ZnS/CIGS薄膜的界面过渡区不是很明显,若根据Cu/(In+Ga)和Ga/(In+Ga)的分布特点,对照图5.23和图5.26中CdS/CIGS的特点,可以将a截面作为ZnS与CIGS薄膜的交界面,b截面到c截面之间作为ZnS/CIGS的界面过渡区,bc厚度约为95nm。

一般研究认为<sup>[18,19]</sup>,ZnS/CIGS的界面都只有20nm,Zn<sup>2+</sup>离子扩散到CIGS薄膜中的深度约为25~50nm。而我们的界面则达到了90nm以上,这也许是影响电池效率的主要原因之一。

### 6.5.3 ZnS/CIGS价带偏移量的测定

ZnS/CIGS之间价带偏移量的测定方法及条件与第5章相同,图6.16是ZnS/CIGS的CIGS的In4d峰、CBD-ZnS的Zn3d峰和两层薄膜的价带结构能谱图随着剖析深度的变化。共测得不同刻蚀深度处的谱线51条,得到图中的多重谱线。同样,取第5、6次和第49、50次测试的能谱曲线进行详细分析,如图6.17所示。第5、6次相当于ZnS薄膜35~45nm处的价带能谱,第49、50次相当于刻蚀深度420~430nm处的价带能谱。可得出ZnS薄膜的价带最大值1.60eV,CIGS薄膜的价带最大值为0.25eV,ZnS/CIGS的价带偏差为1.35eV。

取 $E_{gZnS}=3.7\text{eV}$ <sup>[20]</sup>,CIGS表面存在OVC层的禁带宽度,由 $x=0.28$ 代入(2.33)式计算为 $E_{g(OVC)}=1.33\text{eV}$ ,代入(2.23)式可得到 $E_{g(CIGS)}=1.19\text{eV}$ 。由此,可得到CBD-ZnS/OVC-CIGS/CIGS的能带排列,如图6.18所示。这个结果与Nakada的相近,但是与Kundu的结果相差较大<sup>[20]</sup>。

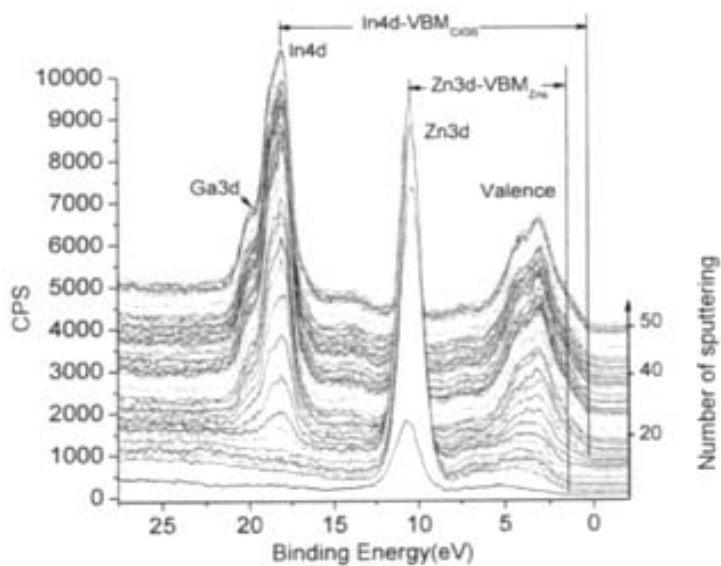


图6.16 CBD-ZnS/CIGS试样的XPS的CIGS-In4d峰、CBD-ZnS-Zn3d峰和两层的价带峰与深度剖析次数的关系图

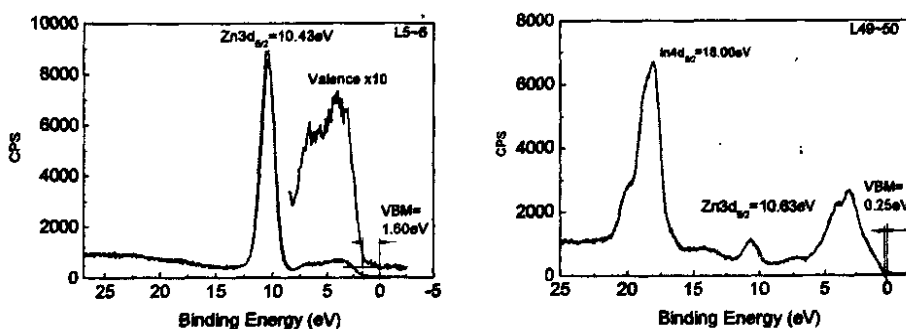


图6.17图5.29 CBD-ZnS薄膜(a)和CIGS薄膜(b)的价带电子能谱

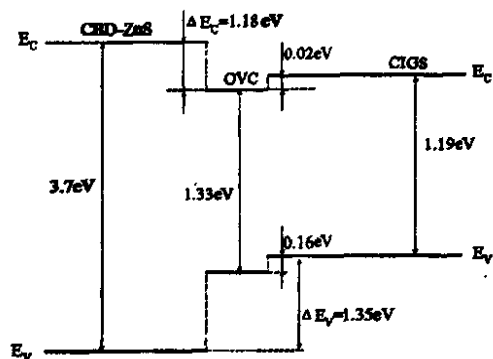


图6.18 ZnS/OVC-CIGS/CIGS的能带排列

## 6.5.4 ZnS/CIGS薄膜太阳能电池的性能

在CBD-ZnS工艺研究过程中,用不同工艺在CIGS薄膜上沉积ZnS制备了大量的电池。表6.3列出了几种不同工艺条件下效率最高的ZnS/CIGS薄膜电池的基本I-V参数。制备ZnS的工艺条件为:溶液组成为 $\text{ZnSO}_4$ 、 $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 、 $\text{NH}_4\text{OH}$ 浓度分别为0.025M、0.27M和2.9M,溶液pH为11.5,水浴温度 $80^\circ\text{C}$ 。其中试样61是将CIGS薄膜沉积ZnS后直接在上面沉积低阻 $\text{ZnO}:\text{Al}$ ;试样62是沉积ZnS后进行 $200^\circ\text{C}$ 1小时的空气热处理后再沉积低阻 $\text{ZnO}:\text{Al}$ 。考虑到CBD-ZnS过程中Zn的扩散比Cd难,为了提高ZnS制备CIGS薄膜的效率,在沉积ZnS之前,将CIGS薄膜在温度为 $80^\circ\text{C}$ 的溶液浸10min进行前处理,溶液的组成为1.5M氨和1.5mM的 $\text{CdSO}_4$ ,这种处理方法也叫PE处理。试样63即经过PE处理。试样64是经PE处理、沉积ZnS后再作热处理。从表6.3中可以看出,试样61的效率为8.23%,62为10.82%,热处理后主要提高了电池的短路电流 $J_{sc}$ 和填充因子FF,表明热处理改善了ZnS/CIGS薄膜的界面结构,减少界面缺陷引起的界面复合,由(2.5)式可知这主要提高电池的短路电流密度。试样63的电池效率为11.09%,与61相比也是提高了 $J_{sc}$ 和FF,与试样62相差不大,填充因子略高,表明PE处理具有与热处理相似的作用,也是改善了ZnS/CIGS的界面结构。表5.6是XPS测试PE处理后CIGS薄膜表面的成份, $\text{Cd}^{2+}$ 的原子百分比达到了15%,说明确实有 $\text{Cd}^{2+}$ 向CIGS薄膜中扩散。这可能是因为 $\text{Cd}^{2+}$ 离子比 $\text{Zn}^{2+}$ 离子更容易扩散到CIGS薄膜中,促进CIGS薄膜向n型转变,形成浅埋p-n结,大大减少界面缺陷。PE处理的缺点是没有完全消除Cd,但是与CBD-CdS相比,Cd的含量极少,且溶液可以长期反复使用。试样64与62和63相比 $V_{oc}$ 和 $J_{sc}$ 略有增加,电池效率达到11.4%,这也是我们制备的最高效率的ZnS/CIGS电池。

表6.3 典型的ZnS/CIGS薄膜太阳能电池I-V特性

试样号	效率	FF	$V_{oc}$	$J_{sc}$	处理
61	8.23	0.53	0.50	30.85	无
62	10.82	0.60	0.49	36.99	T
63	11.09	0.62	0.49	36.85	PE
64	11.41	0.61	0.50	37.45	PE+T

注: T表示热处理; PE为 $\text{Cd}^{2+}$ 离子溶液处理; ZnS薄膜的厚度为130nm。PE处理的条件: 在 $80^\circ\text{C}$ 含 $\text{NH}_4\text{OH}$  1.5M和 $\text{CdSO}_4$  1.5mM的溶液中, 浸10min。

图6.19比较了表6.3中效率为11.4%ZnS电池64与效率为13.51%CdS电池的J-V曲线。CdS电池的J-V参数为 $FF=0.69$ ,  $V_{oc}=0.62V$ ,  $J_{sc}=31.59mA/cm^2$ 。从图中可以看出, ZnS电池的 $J_{sc}$ 大于CdS, 其余参数都比CdS电池小。 $J_{sc}$ 电流的提高主要是ZnS作为缓冲层减小了电池在短波区的吸收损失。图6.20比较了这两种电池的的相对量子效率, 在波长小于500nm的区域, ZnS电池的量子效率比CdS电池的大得多。

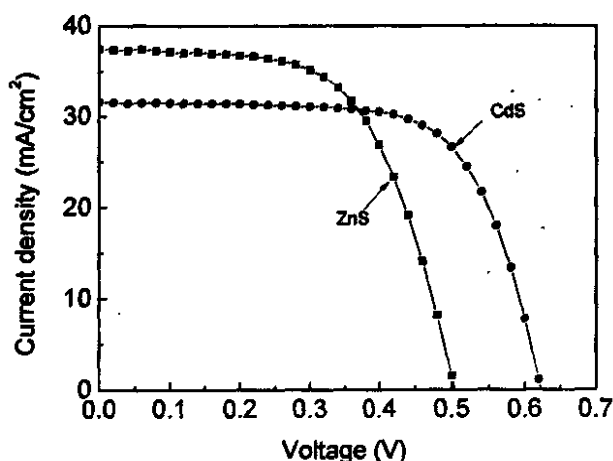


图6.19 ZnS电池与CdS电池的比较

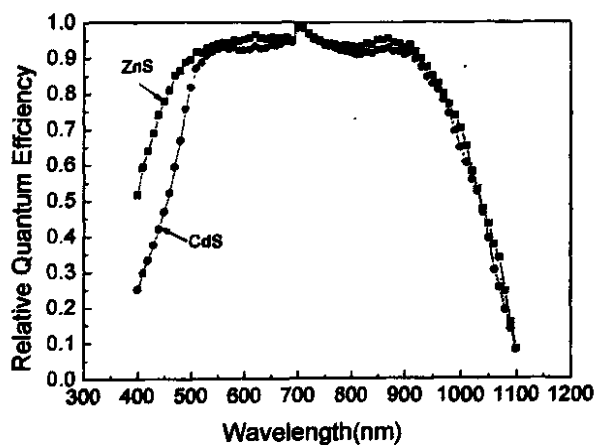


图6.20 ZnS电池和CdS电池相对量子效率比较

## 第六节 本章小结

经过大量实验研究确定了制备ZnS薄膜的工艺条件，其中溶液的组成为ZnSO<sub>4</sub>、SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、NH<sub>4</sub>OH浓度分别为0.025M、0.27M和2.9M，水浴温度80℃为制备ZnS薄膜的基本条件。CBD-ZnS无镉缓冲层薄膜材料是n-型半导体，其中含有大量氧和氢氧离子，电阻率大，有非晶和结晶态两种结构。非晶态的ZnS比结晶态的透过率高，经200℃空气或氮气热处理并能不改变其结构，透过率却有一定的下降；在300℃或更高温度下进行热处理则会使其脱水生成ZnO。在CIGS表面沉积ZnS后，Zn<sup>2+</sup>离子向CIGS薄膜内扩散，热处理可以加强这种扩散，使ZnS/CIGS薄膜的XRD衍射峰强度下降。

采用上述工艺制备的ZnS/CIGS薄膜经热处理后，得到的太阳能电池效率最高达到10.8%。在沉积ZnS之前，如果在Cd<sup>2+</sup>离子溶液中进行浸泡处理，预先促使Cd<sup>2+</sup>在CIGS薄膜表层中扩散，能够比Zn<sup>2+</sup>更有效地修饰CIGS薄膜电池p-n结区的缺陷，再经空气热处理，薄膜电池最高效率达到11.4%。

## 参考资料

- [1] Kushiya K, Ohshita M, Hara I, et al. Yield issues on the fabrication of 30cm×30cm sized Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-based thin-film modules, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2003, 75: 171~178
- [2] Nakada T, Mizutani M. 18% efficiency Cd-free Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> thin-film solar cells fabricated using chemical bath deposition (CBD)-ZnS buffer layers. *Japan Journal of Applied Physics*, 2002, 41: L165~L167
- [3] Bhattacharya R N, Contreras M A, Teeter G. 18.5% copper indium gallium diselenide (CIGS) device using single-layer, chemical-bath-deposited ZnS(O,OH). *Japan Journal of Applied Physics*, 2004, 43: L1475~L1476
- [4] Contrera M A, Nakada T, Hongo M, et al. ZnO/ZnS(O,OH)/Cu (In,Ga) Se<sub>2</sub> / Mo solar cell with 18.6% efficiency. *Proceeding 3rd World Conference of Photovoltaic Energy Conversion*, Osaka, Japan, 2003: 570~573
- [5] 黄书万. 光电材料. 上海: 上海科学技术出版社, 1987. 75~78
- [6] Nawalage F C, Katsumi K, Atsushi F, et al. Large area ZnO films optimized for graded band-gap Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-based thin-film mini-modules. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 1997, 49: 291~297
- [7] Vidal J, Vigil O, Melo O, et al., Influence of NH<sub>3</sub> concentration and annealing in the properties of chemical bath deposited ZnS films. *Materials Chemistry and Physics*, 1999, 61:

139~142

- [8] 朱裕贞, 顾达, 黑恩成. 现代基础化学. 北京: 化学工业出版社, 2001. 355~365
- [9] Dona J M, J. Herrero H, Process and film characterization of chemical bath deposited ZnS thin films. *J. Electrochem. Soc.*, 1994, 141: 205~209
- [10] Oladeji I O, Chow L. Optimization of chemical bath deposited Cadmium sulfide thin films. *J. Electrochem. Soc.* 1997, 144: 2342~2346
- [11] Nasr T B, Kamoun , Kanzari M, et al., Effect of pH on the properties of ZnS thin films grown by chemical bath deposition. *Thin Solid Films*, 2006, 500: 4~8
- [12] Johnston D A, Carletto M H, Reddy K R, et al., Chemical bath deposition of Zinc sulfide based buffer layers using low toxicity materials. *Thin Solid Films*, 2002, 403/404: 102~106
- [13] Ennaoui A, Siebentritt S, Lux-Steiner M C, et al., High-efficiency Cd-free CIGSS thin-film solar cells with solution grown Zinc compound buffer layers. *Solar Energy Material & Solar Cells*, 2001, 67: 31~40
- [14] Vidal J, Melo O, Vigil O, et al. Influence of magnetic field and type of substrate on the growth of ZnS films by chemical bath. *Thin Solid Films*, 2002, 419: 118~123
- [15] Nakada T, Mizutani M, Hagiwara Y, et al. High-efficiency Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin-film solar cells with a CBD-ZnS buffer layer. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2001, 67: 255~260
- [16] G. Hodes, A.A. Yaron, F. Decker, P. Motisuke, Three-dimensional quantum-size effect in chemically deposited cadmium selenide films. *Phys. Rev. B*, 1987, 36: 4215~4221
- [17] Ichiboshi A, Hongo M, Akamine T, et al. Ultrasonic chemical bath deposition of ZnS(O,OH) buffer layers and its application to CIGS thin-film solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2006, 90: 3130~3135
- [18] Nakada T, Mizutani M. Improved efficiency of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin film solar cells with chemically deposited ZnS beffer layer by air-annealing formation of homojunction by solid phase diffusion. *Pro. 23rd IEEE Photovoltaic Specialist conf., Anchorage, (IEEE, New York), 2000: 529~532*
- [19] Bhattacharya R N, Ramanathan K. Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin film solar cells with buffer layer alternative to CdS *Solar Energy*, 2004, 77: 679~683
- [20] Kundu S, Olsen L C. Chemical bath deposited zinc sulfide buffer layers for copper indium gallium sulfur-selenide solar cells and device analysis. *Thin Solid Films*, 2005, 471: 298~303

## 第七章 CIGS 薄膜太阳能电池制备及性能分析

CIGS 太阳能电池研究的主要目标是降低成本，降低成本途径有两个，一个是简化生产工艺，另一个是提高电池的效率。由于 CIGS 薄膜太阳能电池由多层薄膜组成，工艺过程复杂，特别是 CIGS 薄膜本身属于多元化合物，组织结构十分复杂，因此影响电池效率的因素也十分复杂，很难通过简单的测试直接判断电池存在的问题是由哪个因素引起的。因此，如何判断电池性能由哪些因素是十分重要也是十分困难的。前几章中提到的电池都是选择同一工艺条件下效率最高的电池进行比较。为了对电池有一个比较客观的评价，本章对大量电池性能进行了归纳总结，以期得到一些规律。

目前，用于研究 CIGS 薄膜太阳能电池成品质量的方法主要是通过实验测试有关的数据，再用数学方法进行模拟，对照两者的结果分析电池各层薄膜对电池性能的影响。实验测试的方法主要有 I-V 曲线、QE 曲线以及 C-V 曲线。通过对实验测试结果进行分析，可以得到更多的参数，如电池的串联电阻、并联电阻、二极管因子，结电容、光量子转换效率等（具体的分析计算方法见第 2 章）。各层薄膜的质量可能对这些参数有不同的影响，数学模拟可以确定各层薄膜对哪个参数有影响。

目前，我们研究的电池效率局限在 13%左右的，但是，单纯从各层材料的特性来看，与国际上最好电池水平并没有本质上的差异，那么，究竟是什么原因限制电池效率在 13%左右呢？为了弄清原因，本章对实验制备的大量电池进行了测试分析，得到大量的电池参数，再对照他人数学模拟的结果分析影响我们的电池效率的关键因素，以指导今后的研究。

### 第一节 CIGS 薄膜电池的制备工艺

本论文中电池的结构为玻璃/Mo/CIGS/CdS/ i-ZnO/ZnO:Al/Ni-Al，CIGS 薄膜和缓冲层 CdS、ZnS 的制备工艺在前几章中进行了详细的研究，下面简要介绍其它膜层制备的常规工艺。

### 7.1.1 磁控溅射 Mo 薄膜

本论文条采用普通市售的钠钙玻璃为衬底，首先对衬底进行清洗，清洗过程为：在自来水中用清洗剂洗涤-去离子水加洗涤剂用超声波清洗-去离子水漂洗-氮气吹干，然后采用直流磁控溅射、平面靶成膜系统制备 Mo 背电极。沉积工艺与 NREL 的双层 Mo 工艺基本相同<sup>[1]</sup>。溅射的开始阶段气压为 1.2Pa，溅射功率 100~120W，薄膜厚度为 0.1 $\mu\text{m}$  左右，高压下溅射的 Mo 附着力好，但电阻率高，溅射速率低。第二阶段为缓冲阶段，将气压在一定的时间内由高压下降到低压，以利于应力释放。第三阶段的溅射是为了沉积电阻率小、表面形貌好、结构致密的 Mo 薄膜，溅射气压为 0.3 Pa 或更小，溅射功率为 120W，薄膜厚度为 0.9 $\mu\text{m}$  左右。Mo 薄膜的总厚度约为 1 $\mu\text{m}$ ，典型参数为：膜厚 0.8~1.2 $\mu\text{m}$  之间；方块电阻 0.2~0.5 $\Omega/\text{cm}^2$ ；电阻率  $2\times 10^{-5}\sim 5\times 10^{-5}\Omega\text{cm}$ 。Mo 薄膜典型的表面及断面形貌如图 7.1 所示，Mo 表面晶粒是长条状；断面是柱状，在玻璃附近

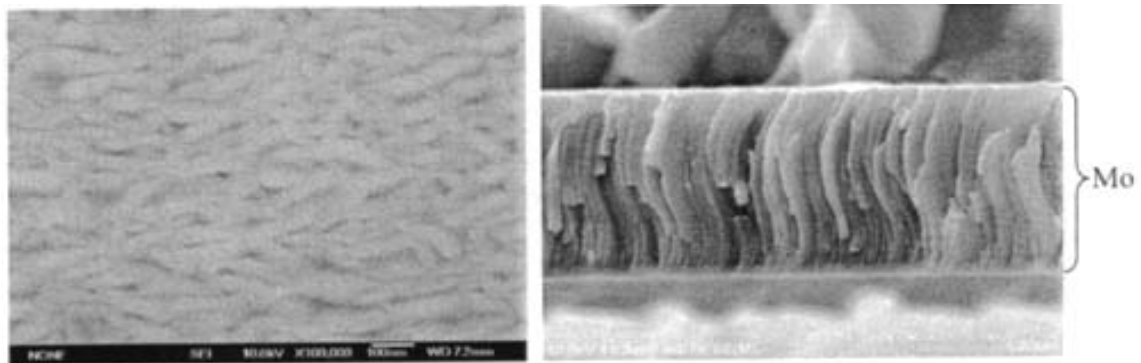


图 7.1 典型的 Mo 背电极的表面及断面 SEM 图<sup>[2]</sup>

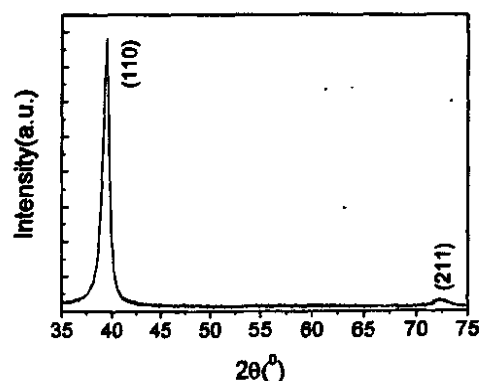


图 7.2 背电极 Mo 层的 XRD 典型曲线

的晶粒小些，表面晶粒大，但都是条形柱状结构。典型的 XRD 曲线如图 7.2 所示，表明 Mo 层是立方结构，具有很强(110)择优。这是典型的用于制备 CIGS 薄膜背电极的 Mo 结构，它有利于 Na 穿过 Mo 层向 CIGS 薄膜中扩散。

### 7.1.2 i-ZnO 薄膜的制备及性质

高阻氧化锌 (i-ZnO) 的制备采用中频交流 (频率 40k) 孪生对靶磁控溅射技术，使用本征氧化锌对靶，在氩气环境中溅射，工作室内的本底真空度为  $2 \times 10^{-3}$  Pa，溅射气压在 0.5~1.0Pa 之间。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<sup>[3]</sup>。为得到好的可见光透过率和适当的电阻率，在溅射过程中加入一定的氧气，氧气含量在 1.0~1.5% 之间，溅射时 Ar、O<sub>2</sub> 气流量比为 50:0.6。溅射功率的为 150~ 220W 之间，溅射功率对光透过率影响不大，但对方块电阻影响较大。

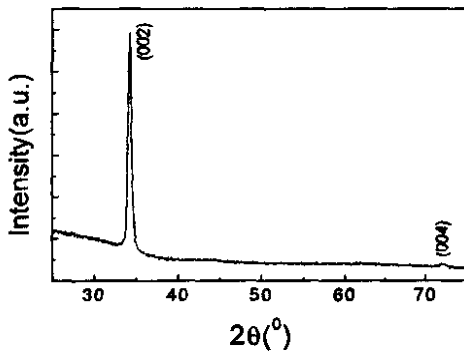


图 7.3 i-ZnO 的典型的 XRD 图

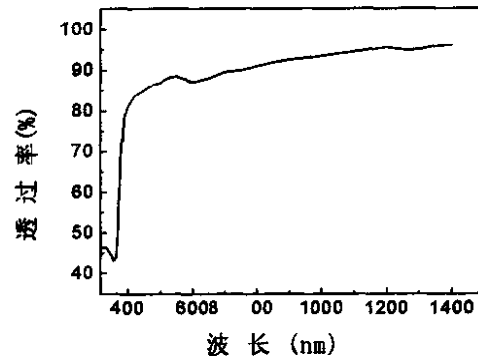


图 7.4 i-ZnO 薄膜透过率与波长的关系<sup>[4]</sup>

制备电池用的 i-ZnO 薄膜的厚度为 500~750Å，典型的 XRD 测试结果如图 7.3 所示，表明 i-ZnO 薄膜是结晶良好的六方纤维锌矿结构，34.2°和 72.2°的两个峰对应着 JCPDS75-1533 的(002)和(004)峰，表现出极强的(002)择优。i-ZnO 薄膜的透过率与波长关系的典型特征如图 7.4 所示，波长大于 450nm 的光透过率在 85% 以上。Hall 测得的典型电学参数为：方块电阻  $10^7 \sim 10^8 \Omega/\text{sq}$ ，电阻率 100~400Ω.cm，载流子浓度  $5 \times 10^{15} \sim 8 \times 10^{16} / \text{cm}^3$ ，迁移率 0.1~20cm<sup>2</sup>/V.s。

### 7.1.3 低阻 ZnO:Al 薄膜制备及性质

低阻 ZnO:Al 薄膜采用孪生对靶直流磁控溅射法沉积，以减小溅射对电池的轰击损伤。靶材为含 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2% 的 ZnO 陶瓷靶，两个靶呈矩形，相对放置。溅射的预真空为  $3 \times 10^{-3}$  Pa，通往氩气后的溅射气压为 0.5Pa-0.7Pa，功率为

140W~180W。制备电池的 ZnO:Al 的厚度为 400~600nm，其典型结晶结构及透过率特性图 7.5 所示。

从图中可以看出，ZnO:Al 与 i-ZnO 的结构相似，也是六方纤维锌结构，且 (002) 择优程度很强。透过率则与 i-ZnO 有所不同，光波长在 400 到 900nm 的范围内，光透过率 >85%；波长大于 900nm 时，透过率有所下降，这是因为自由电子对长波光的吸收造成的，是不可避免的，但是通过改变工艺条件能有一定程度的改善。

Hall 测得 ZnO:Al 的典型电学参数为：电阻率  $5 \times 10^{-4} \sim 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 、载流子密度  $10^{20} \sim 10^{23} / \text{cm}^3$ ，电子迁移率为  $22 \sim 28 \text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ 。

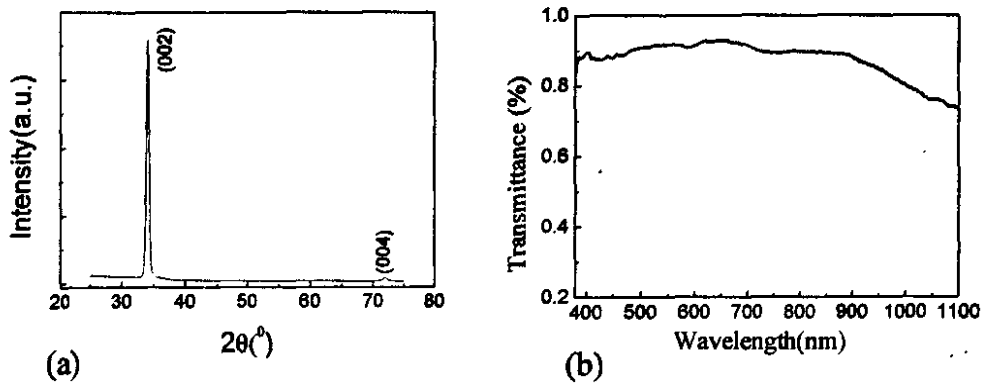


图 7.5 低阻 ZnO:Al 的 XRD 图(a)及透过率(b)

#### 7.1.4 Ni-Al 电极

CIGS 电池的收集电极 Ni-Al 栅采用蒸发法制备，Ni 具有改善 Al 电极与 ZnO:Al 薄膜欧姆接触的作用，同时可以防止 Al 扩散到电池内部。Ni 电极的厚度在 500Å 以上，整个电极的厚度达到 1~2μm。足够的电极厚度可以减小电池的串联电阻。电极的蒸发温度不能过高，时间要短，以免破坏 ZnO 薄膜。在实验中需要使电池与掩膜压紧，保持电极边缘陡峭，尽可能少地覆盖电池的表面，使电池的有效面积最大。电极边缘的扩散会降低光照面积，对电池的性能有不可忽视的影响。

## 第二节 CIGS 薄膜组成与电池性能

本论文中所有电池的 J-V 特性都是在南开大学实验室测得的，测试仪器为中科院长春光机所生产的 TM-500D 型太阳光模拟器，美国 KEITHLEY 公司生

产的 2420 数源表及相应的测试软件, 电子 18 所 205 国家计量站提供的单晶硅二级标准太阳电池, 测试条件为室温、标准光谱 AM1.5、辐照强度  $1000\text{W}/\text{m}^2$ 。

在各种不同的实验条件下, 制备的 CIGS 薄膜都用于制备成电池, 其它薄膜的工艺条件基本上稳定不变, 然后测试其 J-V 曲线。选择各种成份 CIGS 薄膜电池的 J-V 参数相对于  $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$  和  $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$  作图, 得到图 7.6 和图 7.7。

### 7.2.1 $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$ 与电池性能

以下主要分析了电池性能与 CIGS 薄膜之间的关系。图 7.6 中统计了不同  $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$  的 CIGS 薄膜太阳电池 J-V 特性, 从图中可以看出,  $V_{oc}$  随  $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$  的增加有明显的增加, 但是, 在  $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$  相同的情况下,  $V_{oc}$  相差很大, 例如在  $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})=0.25$  时,  $V_{oc}$  高的为  $0.6\text{V}$ , 低的为  $0.45\text{V}$ , 在  $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})=0.35$  时,  $V_{oc}$  高的为  $0.63\text{V}$ , 低的为  $0.54\text{V}$ 。只有在  $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})>0.25$  时, 开路电压才可能高于  $0.6\text{V}$ 。根据(4.9)式, 计算当  $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})=0.24$  时,  $E_g=1.16\text{eV}$ 。按理论模拟计算, Ga 均匀分布的,  $V_{oc}$  可以达到  $0.617\text{V}$ <sup>[5]</sup>。这可以说明, 在整个 CIGS 太阳电池制备条件最佳状态下, 制备的电池  $V_{oc}$  可以达到较高值。

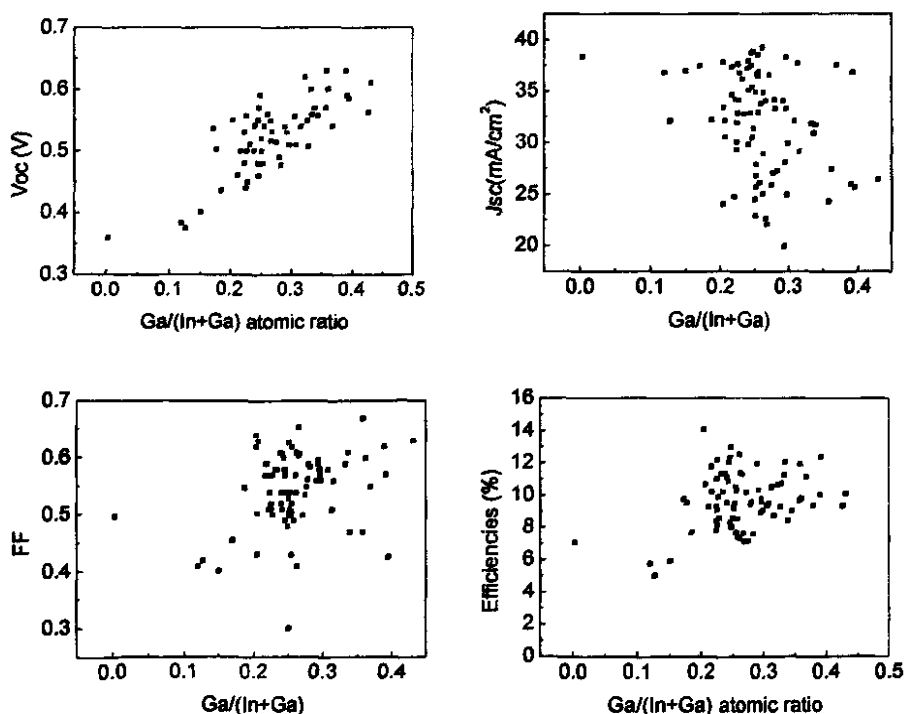


图 7.6  $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$  对电池性能的影响

电池的  $J_{sc}$  和 FF 与  $Ga/(In+Ga)$  关系看不出规律性的变化，但是，电流密度的变化范围很宽，在  $Ga/(In+Ga)=0.25$  时， $J_{sc}$  从  $22\sim 38\text{mA/cm}^2$ ；填充因子 FF 的变化范围也很宽，从  $0.3\sim 0.65$ ，电池的效率在  $7\sim 13\%$  之间变化。

通过对图 7.6 中  $Ga/(In+Ga)$  与电池 J-V 关系的分析，只是想说明一定条件下电池参数可以达到的最佳状态。

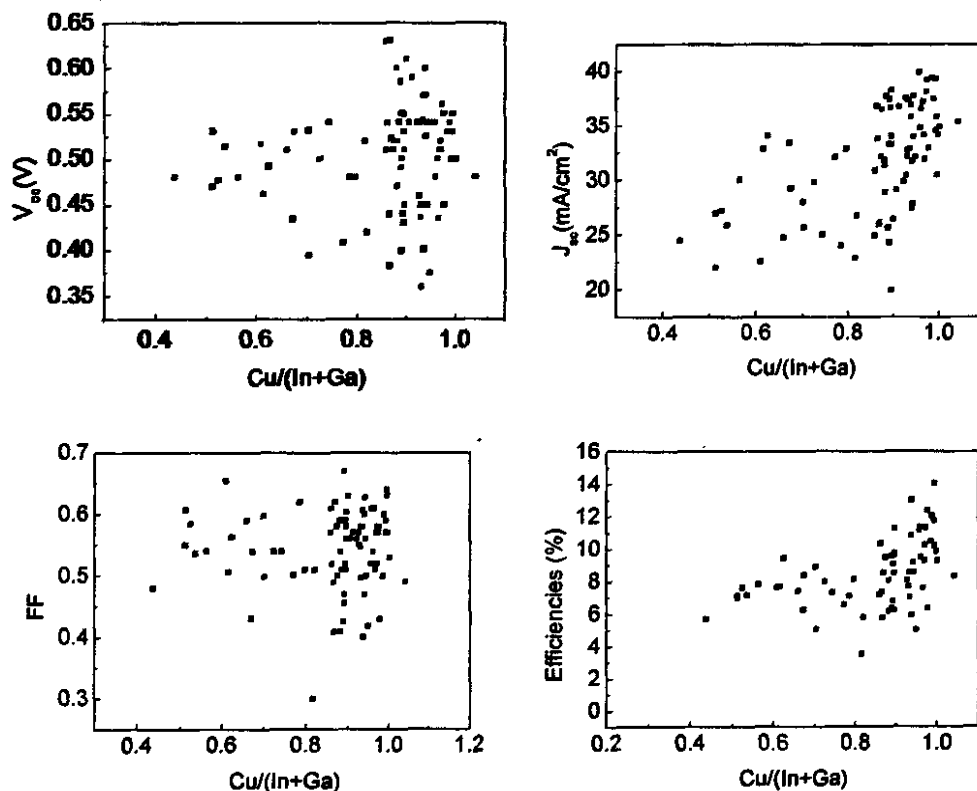


图 7.7 不同  $Cu/(In+Ga)$  的电池 J-V 特性

### 7.2.2 $Cu/(In+Ga)$ 与电池性能

图 7.7 是  $Cu/(In+Ga)$  与 CIGS 薄膜电池 J-V 特性的关系，从图中可以看出，在  $Cu/(In+Ga)=0.4\sim 0.8$ ，严重缺 Cu 的情况下，CIGS 电池也有效率。 $Cu/(In+Ga)\approx 0.4$  时，效率可达 6%；当  $Cu/(In+Ga)\approx 0.6$  时，效率可达 9%。这一点充分表明了 CIGS 薄膜对成份具有很宽范围的容忍性。这时的 CIGS 薄膜电池很可能就不是 p-n 结构成的，而是单一的 n 型肖特基结太阳能电池。由第 2.6.5 节可知，当  $Cu/In < 0.8$  时 CIS 材料为 n 型半导体。这种半导体的电阻率较大，因而电池的效率不高。在  $Cu/(In+Ga)=0.85\sim 0.98$  之间，电池的各项性能指标均较好，效率大

于 12% 的电池都集中在这一区域。这表明虽然 CIGS 薄膜具有较强的成份容忍性，但是要得到高效率的电池，成份的范围还是有一定的限制。

为此，对电池效率大于 12% 的电池进行了统计。以了解高效电池的特点。

### 第三节 效率大于 12% 的 CIGS 电池的 J-V 特性统计

本节统计了 50 多个效率大于 12% 电池的性能参数，图 7.8 是这些电池的效率与  $V_{oc}$ 、FF 和  $J_{sc}$  之间的关系。从图 7.8(a)、(b) 和 (c) 来看，效率大于 12% 电池的  $V_{oc}$  在 0.54~0.63V 之间，FF 在 0.56~0.73 之间， $J_{sc}$  多数在 31~35 mA/cm<sup>2</sup> 之间。如果电池的 J-V 参数都能够达到最高值，那么效率可达到 16.1% (取  $V_{oc}=0.63V$ ,  $J_{sc}=35\text{mA}/\text{cm}^2$ ,  $FF=0.73$ )。

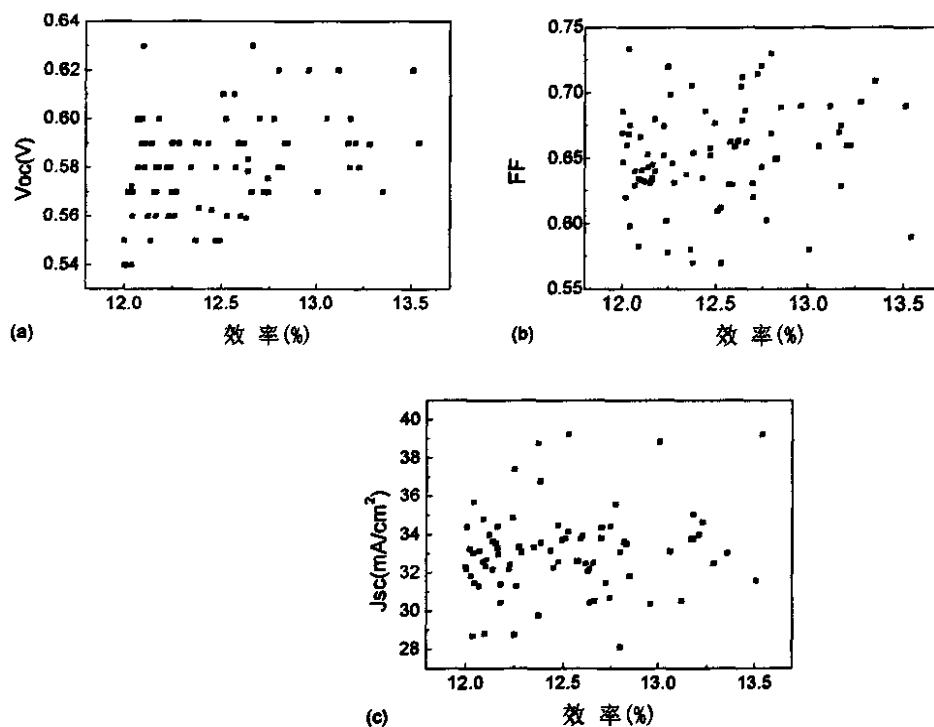


图 7.8 效率大于 12% 电池的的效率与  $V_{oc}$ 、FF 和  $J_{sc}$  的关系

图 7.9 是这些电池效率与 CIGS 薄膜组成的关系，从图中可以看出这些电池的成份范围为：Cu=23.1~24.7%、In=16.5~20.0%、Ga=6.3~9.4%、Se=50.0~50.7%、Cu/(In+Ga)=0.88~0.98、Ga/(In+Ga)=0.24~0.26。其中各组份的偏差为 Cu=1.6%、In=3.5%、Ga=3.1%、Se=0.7%、Cu/(In+Ga)=0.1、Ga/(In+Ga)=0.02。也就是说 CIGS 电池的性能对 Cu 和 Se 含量的要求远高于对 In 和 Ga 的，Cu 和

Se 的变化范围很小，而 In 和 Ga 的可以很宽。Se 含量的变化范围很小是因为在 CIGS 薄膜中 Se 具有自我调节的能力，它只能与金属元素以化合物的形式存在，含量多少取决于  $Cu/(In+Ga)$  的值，当比值高接近 1 时，Se 的含量就接近 50%，当比值较小时，Cu 含量较小，Se 与 In(Ga) 以  $In_2Se_3$  的配比存在，含量就偏高，在这些电池中  $Se/(Cu+In+Ga)=1.0\sim 1.03$ 。In 和 Ga 含量的变化范围很宽，达到 3% 以上，这是因为 In 和 Ga 在 CIGS 薄膜中性质相似，可以互相替代，实际上它们的总和变化却不大，由图 7.9 中的数据计算可得  $(In+Ga)=25.1\sim 26.3\%$ ，其变化范围也只有 1.2%，比 Cu 的还要小。统计还得出这些电池的 CIGS 薄膜

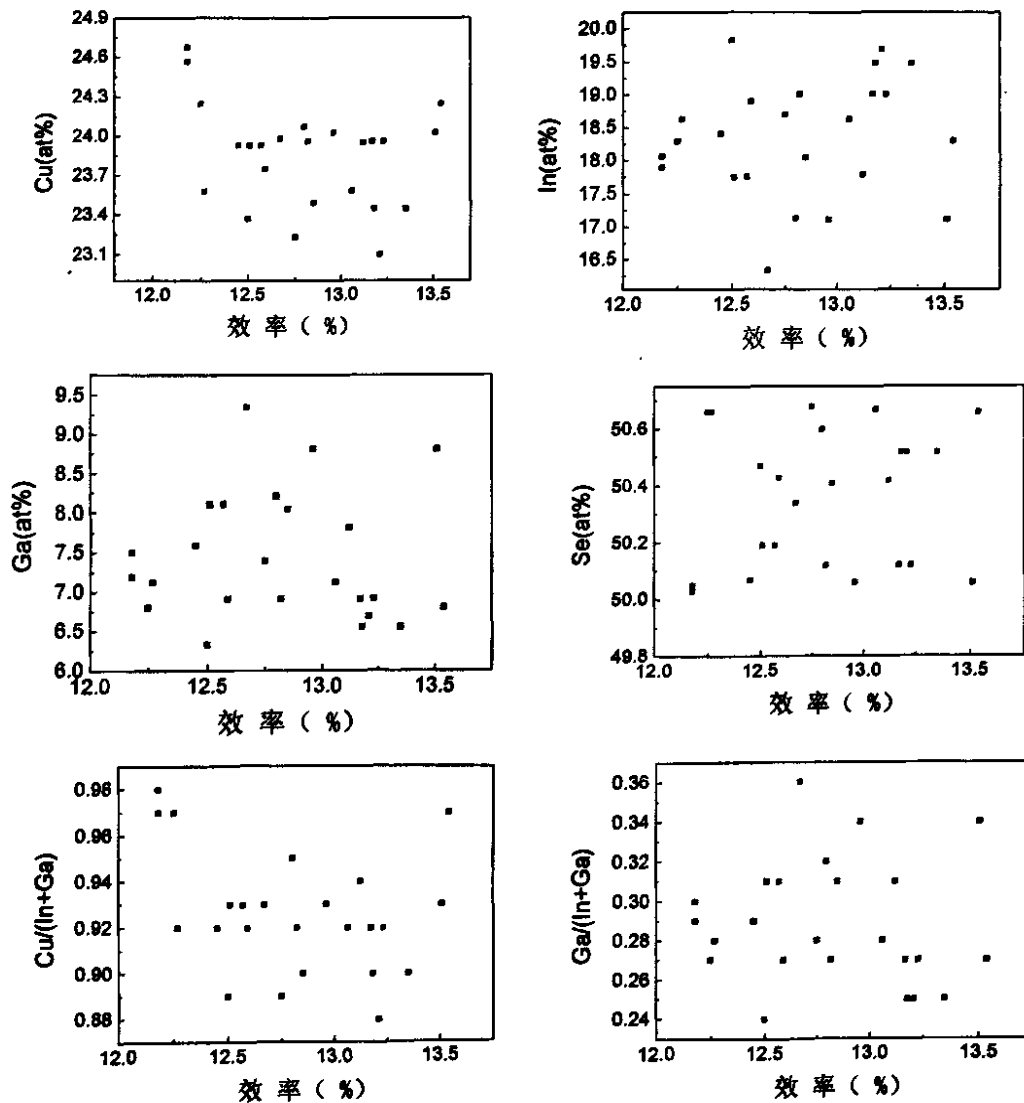
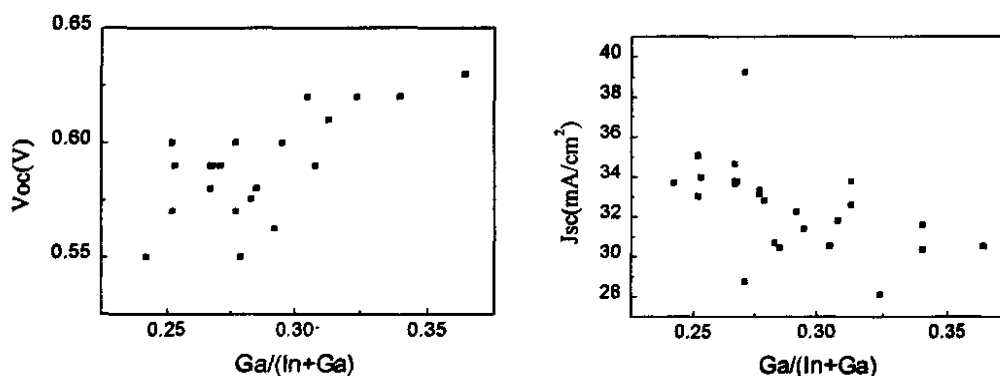


图 7.9 电池效率与 CIGS 薄膜成份的关系

厚度在  $1.6\sim 2.6\mu\text{m}$  之间。此外，在第 4.2 节中已经指出，当电池效率大于 11.4% 时，CIGS 薄膜的 XRD 图谱上没有杂相。因此，严格控制 CIGS 薄膜的成份及结晶结构是获得高效电池的最基本要求。

从这些电池的统计中还可以看出  $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$  与电池开路电压  $V_{\text{oc}}$  和  $J_{\text{sc}}$  之间关系有明显的特点，如图 7.10 所示。随着  $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$  的增加  $V_{\text{oc}}$  明显增加，而  $J_{\text{sc}}$  明显下降。这正是 Ga 的作用，Ga 含量增加提高了 CIGS 薄膜的  $E_g$ ，增加  $V_{\text{oc}}$  降低  $J_{\text{sc}}$ 。



### 第四节 CIGS 薄膜电池的参数

#### 7.4.1 电池的 J-V 特性及参数的计算

在本实验中测得电池在暗态和光照下的 J-V 曲线，有两种类型，多数是两条曲线不会相交，少数出现两条曲线在电压为 0.7V 左右相交的现象，如图 7.12 所示。图 7.12(a)和(b)是这两种情况的典型暗态和亮态 J-V 曲线，电池的效率分别为 13.51%和 12.96%。图 7.12(a)中亮态 J-V 曲线在  $V=-0.4\sim 0.4V$  范围内放大看，波动很大，主要原因是太阳光模拟器的光源稳定性不够，所有的光照下测得的 J-V 曲线都具有这种特点。

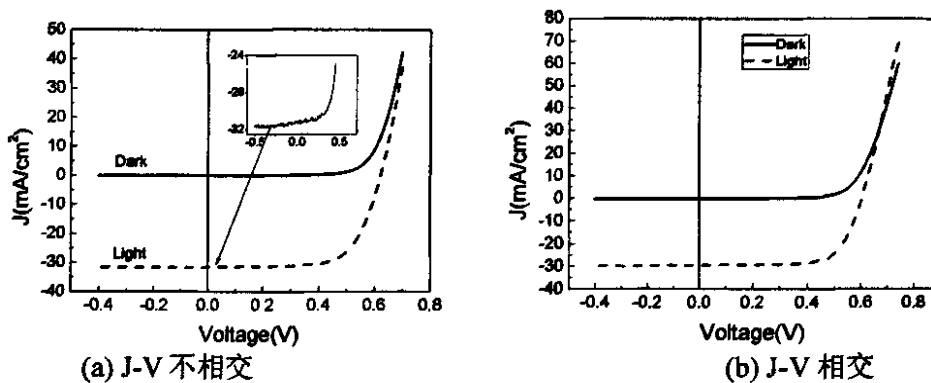


图 7.12 CIGS 薄膜太阳电池暗态和亮态典型的 J-V 曲线

根据暗态和亮态的 J-V 曲线，利用(2.19)~(2.22)式计算并作图求出电池的串联电阻  $R_s$ 、并联电阻  $R_{sh}$ 、二极管因子 A 和反向饱和电流密度  $J_0$ 。其中亮态的 J-V 曲线由于在  $-0.4\sim 0.4V$  的范围内波动很大，并联电阻的计算结果不太准确，但是其它参数的计算并不受影响。本文采用局部线性拟合的方法对亮态 J-V 曲线在  $0.3\sim 0.4V$  的范围进行处理后，计算出电池的亮态并联电阻，与未经处理的数据计算结果进行比较，发现这种方法可以得出合理的结果。

由图 7.12(a)曲线计算结果如图 7.13 所示，所有的曲线均由实测的原始数据计算得到，其中二极管因子 A 是由曲线  $dV/dJ\sim(J+J_{sc})^{-1}$  线性拟合后求斜率得到的；亮态曲线计算的参数中  $R_{sh}$  的求解法是将亮态 J-V 曲线  $-0.4\sim 0.3V$  区域进行线性拟合后再作  $dJ/dV\sim V$  曲线，在该区域内得到水平线，这个水平线为并联电导，其倒数即为并联电阻。

表 7.1 中列出几组典型的电池参数，电池效率都大于 12%。表中(a)和(b)试样是图 7.12 中(a)和(b)电池的参数；(c)和(d)试样的暗态和亮态 J-V 曲线与图 7.12(a)相似，相互之间没有交叉现象；(e)和(f)试样在测试暗态 J-V 曲线时，直

接将探头接在 ZnO:Al 上, 亮态 J-V 测试与其它试样相同, 这两个试样的暗态和亮态 J-V 曲线在 0.6V 左右出现交叉。

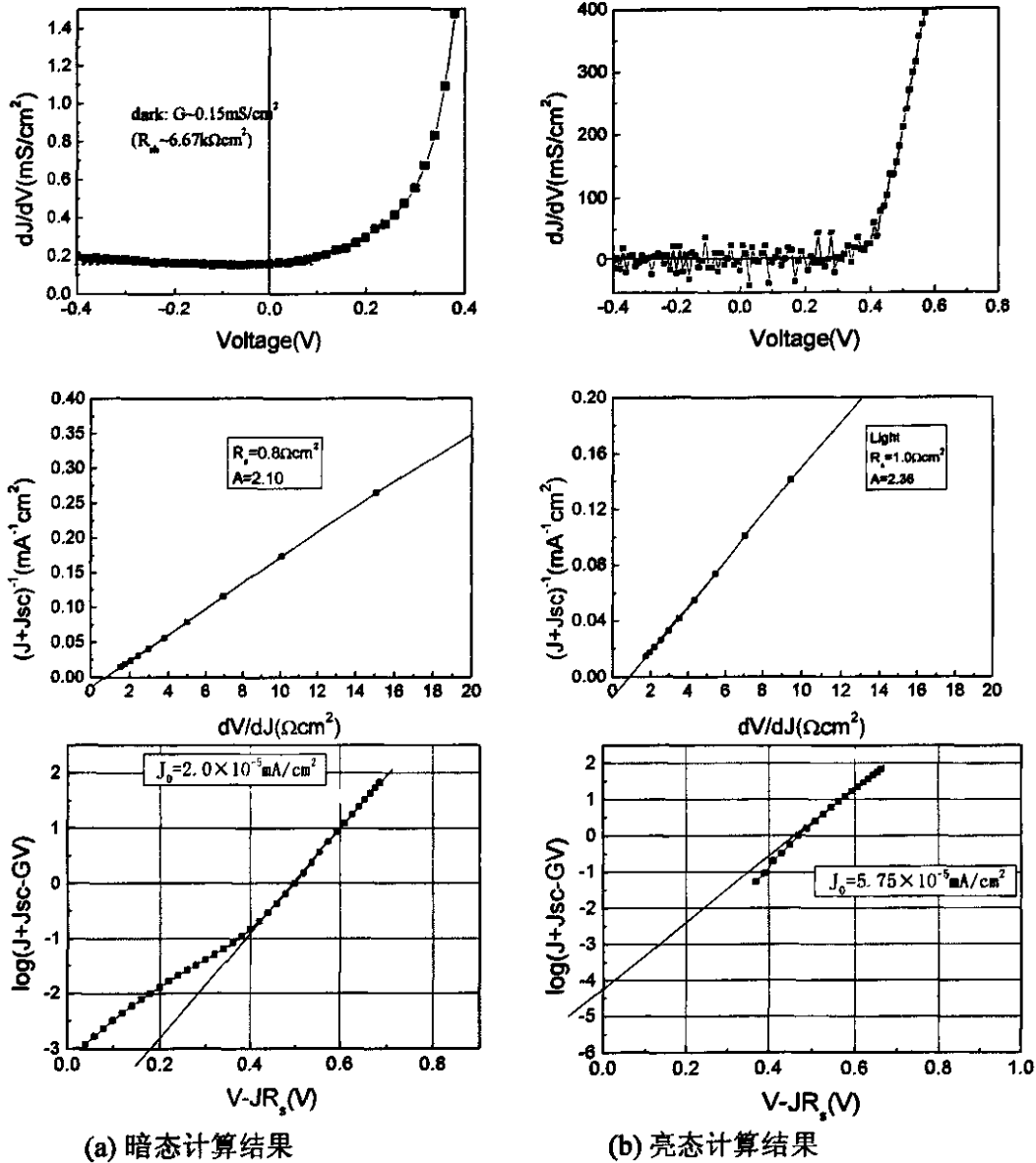


图 7.13 由效率为 13.51% 电池的亮态和暗态 J-V [图 7.12(a)] 曲线计算的结果

从表 7.1 中可以看出, 除(e)和(f)试样暗态参数特殊之外, 电池的串联电阻  $R_s$  在  $0.8 \sim 1.8 \Omega$  之间, 有时暗态的大, 有时亮态的大; 比创世界纪录的电池参数相要大得多。并联电阻  $R_{sh}$  总是暗态的大于亮态的, 相差大的接近 2 个数量级, 相差小的也将近一倍; 与其他人的研究结果比较, 暗态值相差不大, 亮态值偏小, 由于亮态的  $R_{sh}$  计算值的准确性最差, 可能存在一定的偏差; 二极管因子 A 多数大于 2, 最小的为 1.7, 最大的为 2.36, 均是亮态的大于暗态的。反

向饱和电流密度  $J_0$  也都是亮态的大于暗态的，相差大的接近 2 个数量级，相差小的近一倍。

表 7.1 CIGS 薄膜太阳能电池的暗态和亮态 J-V 特性参数

编号	J-V 测试值				电池参数计算值			
	$\eta$ %	Voc (V)	Jsc(mA/cm <sup>2</sup> )	FF	$R_s$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	$R_{sh}$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	A	$J_0$ (mA/cm <sup>2</sup> )
(a) 亮态 暗态	13.51	0.62	31.59	0.69	1.0	690	2.36	$5.75 \times 10^{-5}$
					0.8	6670	2.10	$2.0 \times 10^{-5}$
(b) 亮态 暗态	12.96	0.60	30.54	0.71	1.0	1000	1.94	$1.2 \times 10^{-5}$
					1.4	1887	1.88	$5.4 \times 10^{-6}$
(c) 亮态 暗态	13.23	0.58	34.63	0.66	1.0	730	2.36	$1.0 \times 10^{-3}$
					1.2	50000	2.0	$2.5 \times 10^{-5}$
(d) 亮态 暗态	12.96	0.62	30.38	0.69	1.0	1190	2.32	$9.4 \times 10^{-5}$
					0.9	25000	2.07	$5.0 \times 10^{-6}$
(e) 亮态 暗态	12.11	0.59	32.77	0.62	1.8	394	2.33	$4.85 \times 10^{-4}$
		直接在 ZnO:Al 上测试			25.9	4000	2.89	$2.0 \times 10^{-2}$
(f) 亮态 暗态	13.27	0.57	35.21	0.67	1.2	1052	1.70	$1.0 \times 10^{-4}$
		直接在 ZnO:Al 上测试			31.7	5000	2.51	$2.5 \times 10^{-3}$
比较例 <sup>[6]</sup> 亮态 暗态	15.5	0.63	31.8	0.768	0.2	5000	1.5	$2.0 \times 10^{-6}$
					0.2	20000	1.4	$2.5 \times 10^{-3}$
世界纪录 1 <sup>[7]</sup>	19.5	0.692	35.22	0.799	0.22	5882	1.3	$3.3 \times 10^{-8}$
世界纪录 2 <sup>[8]</sup>	19.2	0.693	35.71	0.794			1.35	
世界纪录 3	18.8	0.678	35.22	0.787	0.2	10000	1.5	

(e)~(f)试样的暗态参数表明，没有 Ni-Al 电极的电池串联电阻很大，A 和  $J_0$  也比同样的电池大很多，A 值达到 2.89，而  $J_0$  只  $10^{-3} \sim 10^{-2}$  mA/cm<sup>2</sup>，但是并联电阻与其它试样相当几乎不受影响。这充分表明了 Ni-Al 电极对于降低串联电阻提高  $J_0$  的重要性。所以提高 Ni-Al 质量对于降低 CIGS 薄膜电池的串联电阻是十分重要的。

#### 7.4.2 电池性能影响因素的分析

##### (1)、串联电阻和并联电阻的影响

太阳能电池的串联电阻增加和并联电阻减小主要使电池的填充因子 FF 减小，除非串联电阻非常大或并联电阻非常小，它们几乎对电池的 Jsc 和 Voc 几乎没有影响<sup>[9]</sup>。串联电阻只要达到 5  $\Omega$ ，就可以使电池的效率下降 70%，当串联电阻大于 10  $\Omega$  时 Jsc 开始下降，但对 Voc 没有影响<sup>[10]</sup>。

串联电阻可以分为接触电阻和薄层电阻两部分，接触电阻是在制造电池栅电极时形成的；薄层电阻是电池表面和结面之间构成的薄层引起的电阻。其中

接触电阻对电池效率的影响比薄层电阻要大得多<sup>[11]</sup>, 也就是说 Mo/CIGS、ZnO:Al/Ni-Al 之间的接触电阻可能是串联电阻影响 FF 的主要因素。从表 7.1 中可以看出, 我们的电池并联电阻与高效电池的没有太大的差别, 可以判断并联电阻对 FF 的影响已经不是很重要了。

### (2) 反向饱和电流密度的影响

反向饱和电流密度主要影响电池的开路电压, (2.11)式表明降低反向饱和电流  $J_0$  是提高太阳电池的开路电压重要措施。由(2.8)式可以看出,  $J_0$  取决于 P 区和 N 区材料的电阻率、载流子浓度及禁带宽度、少数载流子寿命和迁移率, 也就是这些因素决定太阳电池的开路电压。对于高效的 CIGS 薄膜电池, CIGS 薄膜的电性能典型参数中, 载流子浓度约  $10^{16}\sim 10^{17}\text{cm}^{-3}$ , 迁移率约  $10\sim 25\text{cm}^2/\text{Vs}$  <sup>[12,13,14]</sup>。从表 4.5 列出的参数来看, CIGS 薄膜的载流子浓度比较合适, 但是迁移率要小得多。迁移率是反映半导体中载流子导电能力的重要参数, 载流子浓度相同时, 迁移率越大, 材料的电阻率越小。迁移率与载流子的浓度有关, 当载流子浓度较高时, 迁移率随掺杂浓度增高明显下降; 迁移率还与电离杂质的浓度有关, 杂质浓度越高, 迁移率越低<sup>[15]</sup>; CIGS 薄膜中缺陷密度对  $J_0$  有很大的影响<sup>[6]</sup>。这些都促使我们应该更多地考虑 CIGS 薄膜中杂质、缺陷的状态, 这可能是影响电池开路电压的关键。

对于相同的半导体材料, 少子寿命主要由杂质和缺陷决定的<sup>[15]</sup>。少子寿命除了通过影响  $J_0$  来影响  $V_{oc}$ , 还影响复合速率, 寿命越短, 复合速率越大,  $J_{sc}$  就越小, 如(2.5)式所示。

从表 7.1 中(e)和(f)试样在暗态下测得的参数来看, 没有 Ni-Al 电极的电池串联电阻很大, 这大大增加了电池的反向饱和电流密度  $J_0$  和二极管因子 A。表明串联电阻太大也会大幅增加  $J_0$  值从而降低开路电压。因此, 要减小  $J_0$  首先应该将串联电阻降低。有文献报道, 在  $J_0$  为  $10\times 10^{-5}\text{mA}/\text{cm}^2$  时, 电池效率可以达到 14%以上<sup>[7]</sup>。

### (3) 二极管因子 A 的影响

根据同质结理论分析, 二极管因子 A 接近 1 时, p-n 结特性受体内复合的限制; A 值接近 2 时, 则受 SCR 复合控制; 而当  $A>2$  时, 则表明存在很强的 SCR 复合和隧道增强复合。由 (2.5) 式可知, 各种类型的复合, 即 N 区、P 区体内的复合, 耗尽区的复合, P 型界面和 N 型界面的复合是减小  $J_{sc}$  的主要原因。  $A\geq 2$  表明, 体内复合一定的情况下, SCR 复合和隧道复合要大得多, 反

映了 p-n 结界面附近区域的结构特点。在所有的 CIGS/CdS 太阳电池中，电流密度的损失主要是由于 CIGS 吸收层中的复合引起的<sup>[16,17]</sup>。

由(2.2)式可以看出，A 增加使  $J_0$  增加，因此 A 也影响电池的开路电压。

### 第五节 CIGS 薄膜太阳能电池的量子效率曲线分析

本实验制备的 CIGS 薄膜太阳能电池的典型量子效率曲线如图 7.14 所示，其中曲线(a)和(b)的 CIGS 薄膜的电性质参数如表 4.5 中的 21 和 22 试样所示。对照图 2.5 进行分析，第(1)和第(2)区由于反射损失的电流是相似的。根据 CdS 的禁带宽度为 2.4eV，可将图 2.5 中的(3)和(4)区合并为图 7.15 中的 CdS 区。在这个区域内，波长小于 510nm，电池的量子效率取决于 CdS 和窗口层 ZnO，当 CdS 厚度太大时，由于吸收了短波长的光，量子效率就会下降。将图 2.5 中(5)和(6)分为两部分，由空间电荷层和 CIGS 的中性层组成<sup>[18]</sup>。在 510~900nm 的范围内，是 CdS/CIGS 界面的空间电荷层对量子效率的影响，主要是由于 CIGS 中光生载流子在界面空穴复合，不能完全收集引起的，相当于图 2.5 中的(6)。从图 7.14 中还可以看出，CdS 对两种电池的量子效率影响相似，但是在空间电荷层和中性层中，(b)的量子效率较低，可能是由于(b)试样的 CIGS 表面富 In 层太厚，导致吸收层的并联电阻减小而串联电阻增加，从而降低了电池的效率。

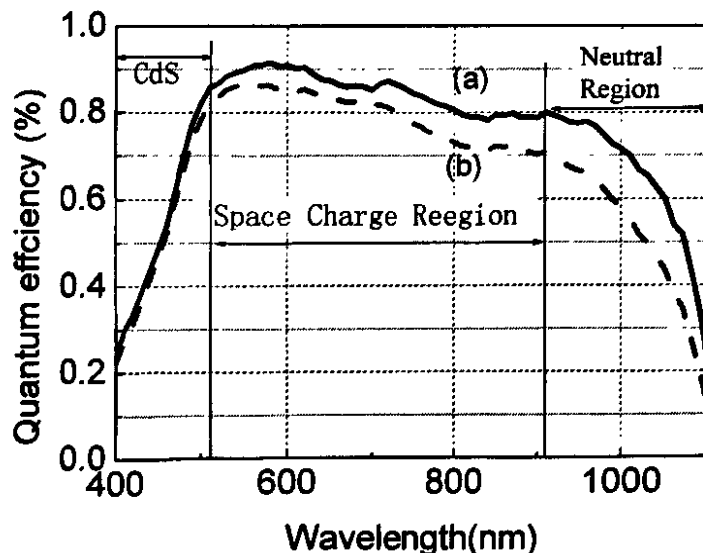


图 7.14 CIGS 薄膜太阳能电池的典型量子效率曲线

## 参考资料

- [1] Contreras M A, Tuttle J, Gabor A, et al. High efficiency graded bandgap thin-film polycrystalline Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-based solar cells. *Solar Energy Materials and Solar cells*, 1996, 41/42: 231~246
- [2] 郑桂波. CIGS 薄膜太阳能电池的 Mo 背电极研究. 南开大学硕士论文. 2005, 38~45
- [3] Hoshi Y, Kato H, Funatsu K. Structure and electrical properties of ITO thin films deposited at high rate by facing target sputtering. *Thin Solid Films*, 2003, 445 : 245~250
- [4] 李伟. 溅射预置层固态源硒化法制备 CIGS 薄膜太阳能电池. 南开大学博士论文, 2006, 120
- [5] Song J, Li S S, Huang C H, et al. Device modeling and simulation of the performance of Cu(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub>. *Solid-State Electronics*, 2004, 48: 73~79
- [6] Hegedus S S, Shafarman W N. Thin-film solar cells: Device measurements and analysis. *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 2004, 12:155~176
- [7] Contreras M A, Ramanathan K, AbuShama J, et al. Diode characteristics in state-of-the-art ZnO/CdS/ Cu(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub> solar cells. *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 2005, 13: 209~216
- [8] Ramanathan K, Contreras M A, Perkins C L, et al. Properties of 19.2% efficiency ZnO/CdS/ CuInGaSe<sub>2</sub> Thin-film Solar Cells. *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 2003, 11: 225~230
- [9] Heide A S, Schonecker A, Bultman J H, et al. Explanation of high solar cell diode factors by nonuniform contact resistance. *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 2005, 13: 3~16
- [10] 孔庆升. 薄膜电子学. 北京: 电子工业出版社. 1994
- [11] Wysocki J J. The effect of series resistance on photovoltaic solar energy conversion. *RCA Review*, 1961, 222: 57~70
- [12] Gloeckler M, and Sites J R. Grain-boundary recombination in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells. *J. Appl. Phys.*, 2005,98: 113704-1~10
- [13] Minemoto T, Matsui T, Takakura H, et al. Theoretical analysis of the effect of conduction band offset of window/CIS layers on performance of CIS solar cells using device simulation. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2001, 67: 83~88
- [14] Yamada A, Matsubara K, Ishizuka S, et al. Effect of band offset on the open circuit voltage of heterojunction CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> solar cells. *Applied Physics Letters*. 2004, 85: 5607~5609
- [15] 黄昆, 韩汝琦. 半导体物理基础. 北京: 科学出版社. 1979. 15~100
- [16] Rau U, Schmidt M, Jasenek A, et al. Electrical characterization of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin-film solar cells and the role of defects for the device performance. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2001, 67: 137~143
- [17] Turcu M, Pakma O, and Rau U. Interdependence of absorber composition and recombination mechanism in Cu(In,Ga)(Se,S)<sub>2</sub> heterojunction solar cells. *Appl. Phys. Lett.* 2002, 80: 2598~2600
- [18] Parisi J, Hilbrger D, Schmitt M, et al. Quantum efficiency and admittance spectroscopy on Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1998, 50: 79~85

## 第八章 结论、存在的问题及今后的研究方向

### 第一节 主要结论

本论文研究的目的是制备高效无镉的 CIGS 薄膜太阳电池，主要对 CIGS 薄膜、缓冲 CdS 薄膜和无镉缓冲 ZnS 薄膜进行了较深入的研究。

CIGS 薄膜的研究主要有二个部分：(1)蒸发源设计及设备的改造；(2) Se 在 CIGS 薄膜生长过程中的作用及 CIGS 薄膜成份分布和表面贫 Cu 层结构。根据物理气相沉积的基本原理及蒸发源的基本特点，研制开发了一种新型金属蒸发源和硒蒸发源。新型蒸发源具有加工容易、安装方便、加热功率小、蒸发温度可精确控制、寿命长等特点。与普通蒸发源相比，新型蒸发源在结构上变化不大，但是速率大、束流分布均匀，为制备高质量 CIGS 薄膜打下了较好基础。在共蒸发三步法制备 CIGS 薄膜的工艺中，采用 PID 控制蒸发源及衬底的温度，联合使用恒功率加热衬底的方法，可以精确控制 CIGS 薄膜的组份，制备高质量的太阳电池用 CIGS 薄膜，工艺过程的稳定性和重现性均很好。虽然对 Ga/(In+Ga)比以及薄膜厚度的控制依然较差，但是电池效率具有较好的重现性，在其它工序条件稳定的情况下，电池效率大于 12%的电池达到 50%以上。

通过三步法制备 CIGS 薄膜，重点研究了 Se 在沉积 CIGS 薄膜过程中的作用，首次明确地提出 Se 蒸发温度存在着临界点，由此划分了 Se 蒸发温度的优化范围，建立了简单确定工艺参数的方法，为提高电池效率和工艺重复性奠定了基础。取得以下一些重要结论：

1、三步法的第一步沉积预置层 $(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{Se}_3$ ，存在着硒源温度的临界温度。低于临界温度（200℃）时，预置层中 Se 含量不足，有杂相 InSe 生成，薄膜的断面孔洞较多，结晶差且无规则，晶界分辨不明显。介于临界温度附近（210℃左右），预置层成份满足配比要求，硒温再升高，成份比例不再变化； $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$ 的 XRD 衍射峰的峰位和强度变化较大，主要是(105)择优，表面形貌较好。硒源温度略高于临界值（220~230℃），XRD 图谱特征稳定，基本都是(110)峰强最高；表面和断面的 SEM 图都具有很好的特征。硒温过高（250℃以上），XRD 的衍射峰的强度下降，表面晶粒变差。原因可能是在材料生长中有过量的游离 Se 与高浓度的 Se 环境由此达到动态平衡，影响了材料

的正常生长。因此，确定预置层沉积的硒源温度取值为略高于临界温度，在 210~230℃较为合适。

2、三步法的第二步沉积 Cu+Se 制备 CIGS 薄膜材料的结构，其衍射峰的择优取向和表面形貌也存在着硒源温度的临界点。随着 Se 源蒸发温度的升高，CIGS 薄膜由硒源蒸发温度为 200℃的 (112) 峰的择优逐渐减弱，直到到硒源蒸发温度为 230℃成为(220)峰择优。随着 Se 源蒸发温度的提高，薄膜中的晶相均转向为黄铜矿结构，即使是贫铜的杂相峰；特别是 220℃的薄膜结构的单相性比 200、210℃更好。Se 源蒸发温度在 210~220℃时，CIGS 薄膜的晶粒明显变大，晶界光滑清晰，没有空洞，晶粒之间结合致密，晶粒大小较均匀，有的呈柱状大晶粒。Se 源蒸发温度在 230~250℃时，CIGS 薄膜的晶粒逐渐变得碎小，晶粒大小均匀性变差，晶粒得紧密程度也变差。因此，Se 源蒸发温度最佳范围也应选择 210~230℃较好。

3、在第二步沉积 Cu+Se 过程中，延长时间可增加了  $\text{Cu}_x\text{Se}$  的量，使 CIGS 薄膜的晶粒长得更大，且呈柱状贯穿整个断面。第三步沉积 In+Ga+Se 时，降低 Se 源蒸发温度可以改善表面结构减小晶粒的断面破碎。

4、硒源温度不同所制备的 CIGS 薄膜制备电池，保持其他条件不变，Se 源温度过高或过低，其电池效率都低。由大量电池统计分布来看，在  $220 \pm 10^\circ\text{C}$  的温度范围内都能得到较好的 CIGS 薄膜，电池效率大于 12%。220℃时效率最高达到 13.5%，200℃时最高效率为 9.8%。

对于贫 Cu 的 CIGS 薄膜和表面贫 Cu 层，有着多种不同的观点，综合有关研究的资料结合实验的结果，归纳整理了相关的概念，提出了较为完整的结构模型，较好的统一容纳了各方观点。具体的有以下几条：

(1) 贫 Cu 的 CIGS 薄膜具有  $\alpha$  黄铜矿、 $\beta$  有序缺陷黄铜矿 (ODC 或 OVC) 和  $\gamma$  层状相几种结构，用于制备太阳电池的 CIGS 薄膜涉及到的主要是  $\alpha$  和  $\beta$ ； $\beta$  相 (ODC 或 OVC) 的成份在一定范围内是变化的， $\text{Cu}(\text{In,Ga})_3\text{Se}_5$  只是其中的一种。

(2) CIGS 薄膜表面自发生成一层约 10nm 厚的贫 Cu 层，最表面  $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$  比可以达到 0.33~0.7，该贫 Cu 是由  $\alpha$  和  $\beta$  相构成的，当  $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$  达到 0.33~0.51 时，贫 Cu 层就只有  $\beta$  相，即表面存在 OVC 层。由于  $\alpha$  和  $\beta$  都是黄铜矿结构，只是缺陷密度不同，一般的研究方法很难将它们区分开来，当  $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$  在 0.51~0.7 之间时也可以认为表面不存在 OVC。

在化学水浴法 (CBD) 沉积 CdS 薄膜的过程中, 通过大量的工艺研究确定了 CdS 沉积工艺。用于制备 CIGS 薄膜太阳能电池缓冲层的溶液配方为: 1mM  $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、4mM  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 、5mM  $\text{NH}_2\text{CSNH}_2$  和 0.4M  $\text{NH}_4\text{OH}$  的溶液, pH=11.3~11.5, 水浴温度 80~85°C, 时间: 10~13min。研究发现沉积 CdS 薄膜的控制步骤是  $\text{OH}^-$  和  $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$  传质过程, 通过改变溶液的组成可以控制 CdS 的结晶结构, 当  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  的浓度  $\leq 2\text{mM}$  时, CdS 的结晶主要是六方晶和立方晶混合结构, 且随着  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  浓度的降低, 六方晶相的比例增加, 当  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  的浓度等于 4mM 时, CdS 基本上是立方晶相结构。

以优化工艺制备的 CIGS 薄膜和 CdS 薄膜制备的太阳能电池效率最高达到 14.06%, 是目前国内的最好水平。

通过大量的实验确定了化学水浴法制备 ZnS 的溶液组成为  $\text{ZnSO}_4$ 、 $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 、 $\text{NH}_4\text{OH}$  浓度分别为 0.025M、0.27M 和 2.9M, 水浴温度 80°C 为制备 ZnS 薄膜的基本条件。CIGS 薄膜太阳能电池吸收层上 CBD-ZnS 无镉缓冲层薄膜中含有大量氧和氢氧离子, 电阻率大, 呈非晶或纳米晶结构。非晶态的 ZnS 比纳米晶的透过率高, 经 200°C 空气或氮气热处理并能不改变其结构, 透过率却有一定的下降; 当 250°C 或更高温度的处理则会使其脱水生成 ZnO。在 CIGS 表面沉积 ZnS 后,  $\text{Zn}^{2+}$  离子向 CIGS 薄膜内扩散, 促进 CIGS 薄膜表层向 n-型转变, 形成浅埋 p-n 结, 热处理加强了  $\text{Zn}^{2+}$  离子在 CIGS 薄膜表层中的扩散, 因而薄膜电池具有更高的光电转换效率, 最好的电池效率达到 10.82%。在沉积 ZnS 之前, 如果在  $\text{Cd}^{2+}$  离子溶液中进行浸泡处理, 预先促使  $\text{Cd}^{2+}$  在 CIGS 薄膜表层中扩散, 能够比  $\text{Zn}^{2+}$  更有效地修饰 CIGS 薄膜电池 pn-结区的缺陷, 再经空气热处理, 薄膜电池最高效率达到 11.4%。这也是无镉 CIGS 薄膜太阳能电池在国内的最好水平。

## 第二节 存在的问题及今后的研究方向

在制备 CIGS 薄膜中, 设备对 In、Ga 的比例、Ga 梯度的结构的准确性以及薄膜厚度的控制还明显不足。要研究高效电池, CIGS 薄膜的质量是最关键的因素, 首先制备 CIGS 薄膜的设备应达到国际先进水平。所以, 最迫切的研究是如何使制备 CIGS 薄膜太阳能电池的设备达到国际先进水平。

在 CIGS/CdS 和 CIGS/ZnS 薄膜界面的分析中发现, 界面的厚度远大于国际上高水平研究小组得到的结果, 可能是 CIGS 薄膜表面结构存在较大的间隙所致。如何提高 CIGS 薄膜表面的质量还有待于进一步研究。

CIGS 薄膜太阳能电池机理的研究不够深入, 因此, 各层薄膜质量看似合格的情况下, 得到电池效率不高, 却不知道问题在哪里。深入理论研究可以明确指出, 目前的问题所在, 为进一步实验研究提供指导。

从太阳能电池 J-V 特征初步分析来看, 电池参数中串联电阻较大, 反向饱和电流密度较大, 二极管因子 A 大, 这因素相互关联, 对电池的 J-V 参数中的开路电压  $V_{oc}$ 、短路电流密度  $J_{sc}$ 、填充因子 FF 和电池效率都影响。其中串联电阻主要影响电池的填充因子, 可能是栅电极与 ZnO:Al 的接触电阻太大。因此有必要专题研究栅电极的接触电阻及其它因素对串联电阻的影响, 将串联电阻降低到  $0.1\Omega\text{cm}^2$  左右。 $J_0$  取决于 P 区和 N 区材料的电阻率、载流子浓度及禁带宽度、少数载流子寿命和迁移率, 也就是这些因素决定太阳能电池的开路电压。迁移率还与电离杂质的浓度有关, 杂质浓度越高, 迁移率越低, CIGS 薄膜中还与缺陷密度有关, 少子寿命主要由杂质和缺陷密度决定。目前 CIGS 薄膜中的  $J_0$  较大, 有必要从 CIGS 薄膜中杂质含量及缺陷密度等方面进行研究。

目前 CIGS 薄膜太阳能电池的二极管因子 A 值大部分都大于等于 2, 表明主要复合由空间电荷区的复合和隧道复合为主, 也就是缓冲层与 CIGS 薄膜的界面附近复合为主, 所以如何改进界面结构也是很关键的。

## 个人简历

敖建平, 女, 1961年生, 1978.10~1984.12 北京航空学院材料系腐蚀与防护专业本科和研究生毕业, 获硕士学位。1985~2003年在南昌航空工业学院材料系从事教学、科研工作。2003年至今在南开大学信息技术科学学院攻读博士学位。

## 在学期间发表的学术论文

- 1、敖建平, 孙云, 王晓玲, 李凤岩, 何青, 孙国忠, 周志强, 李长健. 共蒸发三步法制备的 CIGS 薄膜性质. 半导体学报, 2006, Vol. 27(8): 1406~1411
- 2、敖建平, 何青, 孙国忠, 刘芳芳, 黄磊, 李薇, 李凤岩, 孙云, 薛玉明. 化学水浴沉积 CdS 薄膜晶相结构及性质的研究. 半导体学报, 2005, Vol.26(7): 1347~1352
- 3、敖建平, 孙云, 刘琪, 何青, 孙国忠, 刘芳芳, 李凤岩. CIGS 电池缓冲层 CdS 的制备工艺及物理性能. 太阳能学报, 2006, Vol. 27(7): 682~686;
- 4、Ao Jianping, Sun Yun, Li Fengyan, He Qing, Sun Guozhong, Zhou Zhiqiang, Li Changjian, Liu Fangfang. Characteristics of CIGS Thin Films Fabricated under Simple Control Conditions 15th International Photovoltaic Science & Engineering Conference (PVSEC-15) Shanghai China 2005.10: 1192~1194
- 5、敖建平, 孙国忠, 夏晓丽. 太阳能电池用 Cu-In-Se 薄膜的电化学沉积. 电源技术, 2004, Vol. 28(4): 235~236
- 6、敖建平, 孙云, 何青, 孙国忠, 刘芳芳, 李凤岩. CBD 法制备 CIGS 太阳能电池缓冲层 CdS 薄膜的研究. 第八届全国光伏会议论文集.2004. P132-135
- 7、Liu Qi, Ao Jianping, Mao Guobing, Sun Guozhong, Sun Yun, Liu Fangfang, He Qing, Li Fengyan, Zhou Zhiqiang, Li Changjian. Chemical Bath Deposition of ZnS Thin Films. 15th International Photovoltaic Science & Engineering Conference (PVSEC-15) Shanghai China 2005.10: 598~600
- 8、何青, 孙云, 李凤岩, 敖建平, 刘芳芳, 李伟, 刘维一, 孙国忠, 周志强. 效率为 12.1%的 Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> 薄膜太阳能电池. 太阳能学报, 2004, Vol. 25(6): 782~785

## 承担与参与的科研课题

- 1、参与国家 863 项目“铜铟硒薄膜电池试验平台与中试线”的研究, 项目编号: 2004AA513022
- 2、主持国家 863 项目“非真空法沉积 CIGS 薄膜关键技术及电池研究”的研究, 项目编号: 2006AA03Z217

## 致 谢

首先，我要衷心地感谢导师孙云教授以及 CIGS 薄膜太阳能电池研究领域的前辈李长健教授，是他们艰苦卓绝的努力、十几年长期不懈的坚持，给我们创建了条件优越的研究平台，使我们能够在这个平台上发挥自己的作用。衷心地感谢孙云教授不拘一格给了我来到南开学习和工作的机会，让我实现了多年来的一个梦想。

本论文是在孙云教授的亲切关怀和细心指导下完成的。孙教授渊深广博的知识、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。在此对导师的培养、教诲表示由衷深深的感谢！

李长健教授对本论文给予了细心指导和帮助，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。对李教授给予的帮助和支持，表示由衷的感谢！

本论文的工作得到了课题组各位老师的大力支持，特别感谢李凤岩高工、何青高工、刘芳芳老师、周志强工程师、李宝璋高工、韩金宝高工、杨成晓老师以及王小玲师傅对本论文工作的大力支持，没有他们的辛勤工作，如此系统繁杂的研究工作将无法完成。

特别感谢刘琪同学、王彩娜同学、杨晓峰同学、何炜瑜同学、王兴磊同学、闫礼同学，他们为本论文的研究做了大量的实验工作。

感谢课题组所有老师和同学对论文工作的大力支持和帮助。同时也感谢南开大学化学系、清华大学、复旦大学材料系在样品材料测试方面给予的大力支持。正是有了上述各位老师和同学的帮助，本论文才得以顺利完成。

特别感谢孙国忠高工，他是我的丈夫又是我的同事，在四年来论文期间，他在工作和生活上给予了极大的支持和帮助。特别感谢我们的父母，一直承担了几几乎所有的家务，从生活上给予我们无微不至的关照，使我没有后顾之忧。还要感谢我的女儿，我们俩同一天在南开大学报到，开始了各自四年的学习生活，她自立自强与我共同进步，让我感到非常自豪。

最后感谢为评审本论文而付出辛勤劳动的全体专家学者。

敖建平

2007.5.8