

南开大学

---

硕士学位论文

---

铜铟硒薄膜太阳能电池的材料研究

---

姓名：龚晓波

---

申请学位级别：硕士

---

专业：微电子学与固体电子学

---

指导教师：孙云

---

2002. 5. 1

## 摘 要

(Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> (CIGS) 太阳能电池以其廉价、高效、稳定等优点, 很有希望成为新一代薄膜太阳能电池的主流产品。当前, 其最高效率已经达到 18.8%。)

本论文首先阐述了光硒化法制备铜铟硒太阳能电池吸收层 CIGS 薄膜材料的工艺方法, 在实验的基础上, 通过对光硒化制备过程中, Cu/In 配比、金属预置层结构、硒化温度、衬底升温速率等等, 对材料结构形成的影响及优化工艺的研究, 使制备 CIGS 薄膜材料的重复性取得了重要进展, 其性能有了很大的提高; CBD 法制备 CdS 薄膜作为缓冲层的工艺过程, 通过控制关键反应物, 制备 CdS 薄膜材料的重复性取得了很好的进展, 提高了材料的致密性; 使用陶瓷靶替代金属靶制备 ZnO(A1) 薄膜, 在高透过率的基础上, 使窗口层的 R<sub>0</sub> 大大降低, 工艺的一致性很好; 在上述优化工艺的基础上, 试制了 Glass/Mo/CIGS/CdS/ZnO/A1 结构的太阳能电池, 对电池性能进行了分析与讨论, 并对目前工艺中存在的问题提出了一些改进意见。

关键词: Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>, CdS, ZnO, 太阳能电池

## Abstract

Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> (CIGS) solar cell is promising to be the main product of the thin film solar cells because it is cheap, steady and highly efficient. Its highest efficiency has reached 18.8%.

This thesis firstly tells the techniques of preparing the absorber layer of CIGS solar cell, and reaches an optimized technique by studying the influence to the structure of materials with Cu/In ratio, structure of metal precursor, selenization temperature and speed of increasing temperature, etc. We makes great improvement on the repetition and performance. Secondly, it tells the process of prepare CdS thin film as the buffer layer by using CBD method. It makes development to the repetition and performance of CdS thin film by controlling the main reactant. Thirdly, we uses ceramic target to sputter ZnO(Al) thin film instead of metal target. Based on high visible transmissions, it declines the R<sub>s</sub> of the window layer and the uniformity is quit good. By optimizing the techniques above, we have made solar cells with the structure of Glass/Mo/CIGS/CdS/ZnO/Al, analyze the performance of the solar cell. Some advise is brought forward on the problems existing.

**Key words:** Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>, CdS, ZnO(Al), solar cell.

## 第一章 绪论

能源和环境是人类社会可持续发展的两大战略问题, 清洁的可再生能源的开发利用越来越显得重要和紧迫。太阳能不但清洁, 而且取之不尽, 用之不竭。这些都是常规发电和其它发电方式所不及的。但是无论从数量还是广度上, 太阳能这一巨大宝库仍尚待开发。

近几年国际上光伏发展迅速, 美国、欧洲及日本制定了庞大的光伏发电发展计划, 1997 年美国 and 欧洲相继宣布“百万屋顶光伏计划”, 国际光伏市场开始由边远农村和特殊应用向并网发电和与建筑结合供电方向发展。光伏发电已由补充能源向替代能源过渡。到 2030 年光伏发电在世界总发电量中将占到 5-20%<sup>[1]</sup>。

太阳电池是利用半导体的光伏效应直接将太阳能转换成电能, 其中半导体层只需几微米到几十微米的薄膜太阳电池, 因节省原材料、成本低而受到光伏界的高度重视。CIS (CIGS) 薄膜太阳电池由于成本低、效率高、稳定性好(无衰退)的特点而成为最有前途的光伏器件之一。目前以玻璃为基底的 CIGS 薄膜太阳电池转换效率为 18.8% (0.4cm<sup>2</sup> 面积), 组件效率为 11.1% (3665cm<sup>2</sup> 面积), 输出功率为 40.6Wp, 已接近多晶硅电池的世界纪录, 而成本却只是它的 1/3, 很有希望成为新一代太阳电池的主流产品。

当前, 国际上比较流行“三步蒸发硒化法”制备 CIGS 薄膜材料<sup>[2]</sup>。我们用这种方法制备的 CdS/CIGS 电池效率已超过了 9%<sup>[3]</sup>。但是由于设备问题, 重复性很差。因此我们使用蒸发和溅射对 Cu、In、Ga 分别成膜后光硒化金属预置层, 得到 CIGS 薄膜。电池结构采用 CIGS/CdS/ZnO/Al, 用 ZnO、CdS 薄膜作为 CIGS 太阳电池的窗口层和过渡层。这种新型 CIGS 太阳电池有许多优点, 如: 用 ZnO 替代了部分的 CdS, 减少了 Cd 的含量, 更环保; 用化学水浴法 (CBD 法) 制备的 CdS 的膜比蒸发法制备的致密, 漏电现象少; ZnO 窗口层的带隙比 CdS

的带隙宽 (ZnO 为 3.2eV, CdS 为 2.42eV), 能够展宽电池的吸收谱等等。

在 CIGS/CdS/ZnO/Al 结构的 CIGS 太阳电池的研究中对电池的相关材料, 如 CIGS 吸收层、CdS 缓冲层、ZnO 窗口层和 Al 栅电极的材料结构做了大量的的研究和实验。在光硒化法制备 CIGS 吸收层、CBD 法制备 CdS 缓冲层和溅射法制备 ZnO 窗口层的工艺上有了较大的进展。

本文首先阐述了光硒化法制备 CIS、CIGS 薄膜材料的工艺方法和材料结构的研究; CBD 法制备 CdS 薄膜材料工艺研究; ZnO 薄膜材料的溅射制备; 还尝试制备了 CIGS/CdS/ZnO/Al 太阳电池, 并测试了电池的性能。

CIGS 薄膜是太阳电池的吸收层, 也是 CIGS 电池的核心材料, 它的晶体结构及材料性能决定着电池的好坏。由于 CIGS 多晶半导体薄膜是多元化合物, 元素成份多使其结构比较复杂, 制备过程中难于控制, CIGS 薄膜材料的晶体结构, 及其光学特性和电学特性受影响最大的因素是铜和镉、镓配比和 Se 化过程, 与中间的生长过程关系不大即“过程无关性”。我们在硒蒸汽硒化法的基础上, 增加特定光源, 在光能和热能的同时作用下, 改善其晶体结构, 生长出优质薄膜, 并且提高工艺的可控性。在光硒化的基础之上, 通过做了大量的实验来研究 Cu/In 比和硒化温度对材料结构的影响。最后经过测试确定一个优化后的重复性好的工艺条件来制备优质的 CIS 或 CIGS 薄膜。

使用 CBD 法制备的 CdS 薄膜比蒸发法制备的薄膜致密程度更高, 透过率也很好, 更适合在 CIGS/CdS/ZnO/Al 结构的太阳电池中作为缓冲层。

在尝试了使用金属靶同时通入 Ar 气和 O<sub>2</sub> 气溅射 ZnO 薄膜后, 得到了较好的结果。权衡了利弊后, 改为使用溅射陶瓷靶的方法制备, 并做了一系列的实验, 最后得出优化后的方案。

上述材料制备重复性很好的基础上, 本论文还尝试制备了 CIGS/CdS/ZnO/Al 结构的薄膜太阳电池, 并对电池的性能做了分析讨论。

## 第二章 光硒化法制备 CIS 与 CIGS 薄膜材料结构的研究

### 2.1 引言

CIGS 薄膜的制备方法有许多种,多元共蒸发法、金属预置层后硒化法、电化学法等等。共蒸发法制备的太阳电池创造了世界记录<sup>[4]</sup>,德国的沃尔特公司已成功地建立了 1.2Mw 的生产线。Siemens 美国公司采用的是溅射金属预置层,然后用  $H_2Se$  气体硒化的方法,建立了 1Mw 的生产线。美国的 Illinois 大学则采用的是共溅射金属预置层后硒化法制备出优质 CIGS 薄膜材料<sup>[5-8]</sup>。

本课题组曾经用共蒸发法制备的 CdS/CIGS 电池效率已超过了 9%。但是由于其重复性低和产业化对设备要求高等原因,现采用金属预置层分别成膜<sup>[9-12]</sup>,固态源光硒化法,避免了使用价格昂贵的  $H_2Se$  气体(剧毒)。

在此工艺路线下,我们前期虽说成功的掺入了 Ga,对 CIGS 薄膜材料的制备工艺有所进展<sup>[13]</sup>,但是工艺的重复性低,制备的 CIGS/CdS 电池几乎没有开路电压,说明 CIGS 薄膜材料仍然有许多我们没有认识到的问题。

在此基础上,使用光硒化法,如何发现并解决上述问题成为我们研究 CIGS 薄膜材料结构的主要内容。通过对不同硒化温度对其结果所产生的不同影响,了解整个硒化的过程;用更精确的测试手段确定 Cu/In 配比;以及在同一 Cu/In 配比下,不同预置层结构对硒化结果的不同的影响。通过上述研究,寻找一套稳定可靠的优化工艺制备优质的 CIGS 薄膜是我们研究的重点。

### 2.2 光硒化法制备 CIS 与 CIGS 薄膜材料结构的研究

#### 2.2.1 光硒化法制备 CIS 与 CIGS 薄膜材料的工艺路线

光硒化法是在后硒化法的基础上,在玻璃表面溅射金属 Mo 作为衬底,Ga 层采用蒸发的方法,Cu、In 层的沉积采用溅射法混合成膜,按照原子配比分别控制 Cu、In、Ga 薄膜厚度比,在后硒化处理时增加特定光源光照,在光能和热

能的同时作用下进行 Se 化处理, 实现化合结晶<sup>[13]</sup>。制备出满足化学配比的 CIGS 薄膜材料。

光硒化法制备 CIGS 薄膜的工艺流程如图 2.1 所示:

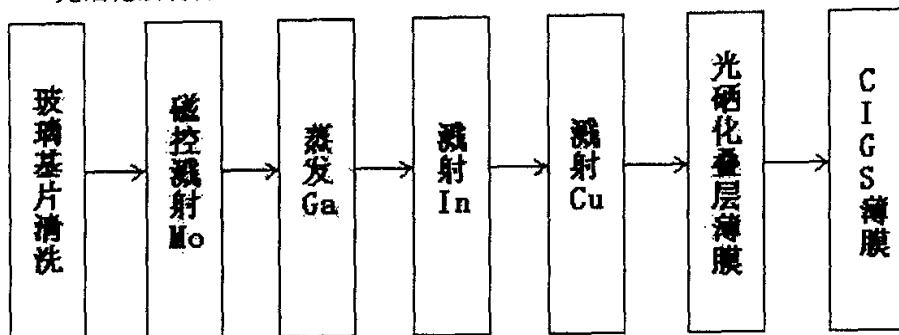


图 2.1 光硒化工艺流程图

光硒化法制备 CIGS 薄膜的设备构造如图 2.2 所示:

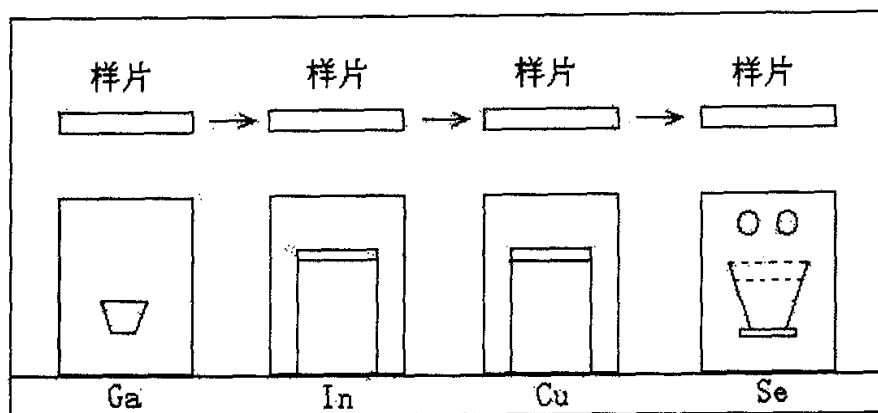


图 2.2 光硒化真空室构造图

CIGS 薄膜在真空条件下制备。将碱石灰玻璃在电子清洗溶液中浸泡、超声波清洗, 脱水后, 磁控溅射 Mo 作为衬底。高温蒸发 Ga, 然后直流磁控溅射 Cu、In。溅射靶分别为高纯度的金属 Cu 靶和金属 In 靶。Cu 靶溅射电流为 0.3A, 电压为 320V; In 靶溅射电流为 0.2A, 电压为 360V。通过调整溅射功率和时间来

确定合金层的 Cu/In 比。硒化在真空下进行。在硒源的上方盖有二层网孔板，使硒蒸汽通过网孔板流过后面的样品衬底并与金属层化合，保证蒸发的均匀性。通过控制衬底温度和 Se 蒸汽压实现合金层的硒化。在 Se 源和衬底之间有一个光源，以便在 Se 气氛中对金属叠层膜进行光硒化。

用光硒化法制备 CIGS 薄膜材料的具体步骤如下：

预抽真空度到  $2 \times 10^{-3}$  Pa, 移动携带衬底（玻璃+Mo 层）的小车到正对 Ga 舟位置，衬底温度保持室温，缓慢加热 Ga 舟至发红透亮且 Ga 呈熔融态，温度在  $700^\circ\text{C}$  以上开始蒸发 Ga，时间大约为 10 分钟左右，Ga 层厚度在 100nm 左右。在 Ar 气压强为 3.0Pa 左右，衬底温度保持室温条件下，调节溅射功率。在一定的功率下待辉光稳定后分别对 Cu、In 靶进行 10 分钟左右的预溅射。然后在 In 靶位置来回移动小车，扫描 30 趟，溅射 510nm 左右的 In。然后在 Cu 靶位置来回扫描 4 趟，溅射 120nm 左右的 Cu。此时的 Cu/In 原子比约为 1.0。在 Cu、In 靶位上盖上挡板后（避免 Se 对靶的污染），打开光照加热 Se 源使温度升到  $180^\circ\text{C}$  左右时关闭光照，Se 开始蒸发。此时将小车移动到 Se 源的上方，衬底温度保持室温 2~3 分钟后，衬底开始加热。当衬底温度升至  $300^\circ\text{C}$ ，再次打开光照。并在衬底温度达到  $450^\circ\text{C}$  的时候再次关闭光源。此时，依靠衬底加热器的烘烤和 Se 源本身的热容量，Se 源温度保持在  $210^\circ\text{C}$  左右，衬底温度继续升高到  $500^\circ\text{C}$  左右，Se 化 30 分钟。将衬底加热电流调小缓慢降衬底温度到  $450^\circ\text{C}$  时关闭衬底加热器，同时小车移出 Se 源的位置。这时我们得到的主要是  $\text{CuInSe}_2 + \text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  混合膜。

### 2.2.2 硒化温度对 CIS 薄膜结构的影响

对不同条件下制备的薄膜进行 XRD 分析表明，相同的 Cu/In 比、不同硒化温度下制备的薄膜成分不同。图 2.3 给出了相同 Cu/In=0.984，不同的衬底温度硒化后薄膜的 XRD 衍射图样。当硒化温度较低时 ( $300^\circ\text{C}$  与  $350^\circ\text{C}$ )，形成的薄

膜为  $\text{CuIn}_2\text{Se}_{3.5}$  和  $\text{CuInSe}_2$

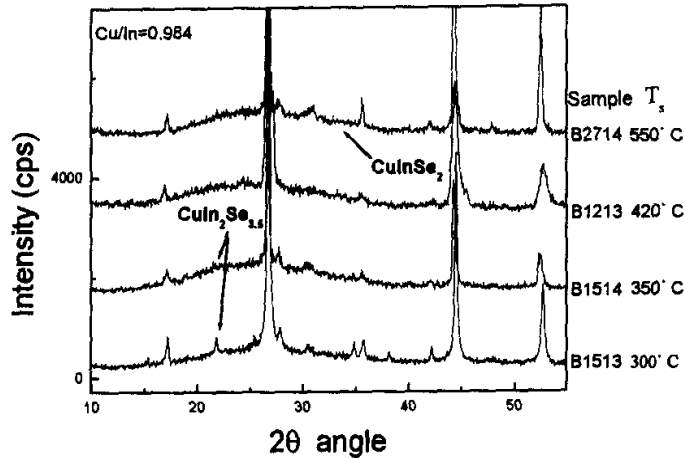


图 2.3 不同硒化温度对薄膜生成的影响

的混合产物。温度越低， $\text{CuIn}_2\text{Se}_{3.5}$ 所占的比例越大。当温度超过  $350^\circ\text{C}$ 时，可以形成结构较好的多晶  $\text{CuInSe}_2$ 薄膜， $\text{CuIn}_2\text{Se}_{3.5}$ 逐渐消失，并且随着温度的升高， $\text{CuInSe}_2$ 薄膜的结构不断完善。当硒化温度达到  $500^\circ\text{C}$ 时，从图中可以明显地看到标准的黄铜矿结构的  $\text{CuInSe}_2$ 相形成。从衍射峰的宽化度来看，衬底温度越高，晶粒越大。

通过以上的结果可以看出，在光硒化法制备 CIS 与 CIGS 多晶薄膜材料的工艺过程中，精确地控制衬底温度对于控制硒化物的组分是非常重要的。我们需要  $500^\circ\text{C}$ 以上的硒化温度，但是又不能太高，以免玻璃变形。所以  $500^\circ\text{C}\sim 510^\circ\text{C}$ 左右的硒化温度比较适宜。

### 2.2.3 硒化时升温速率对 CIGS 薄膜结构的影响

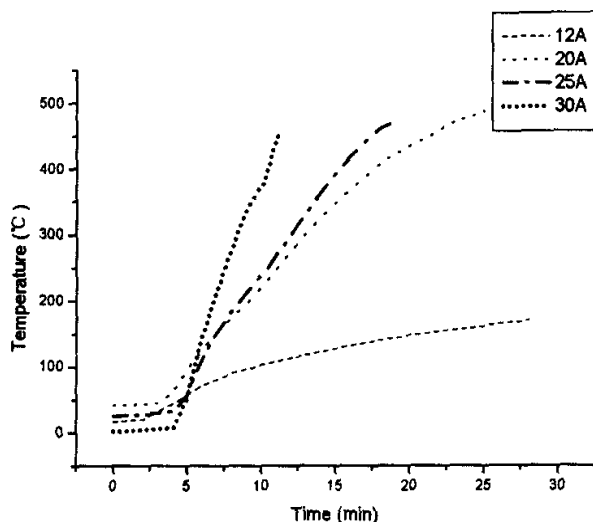


图 2.4 不同加热电流的升温曲线图

图 2.4 是不同的加热电流下硒化温度升温到 450℃ 的升温曲线图。据文献<sup>[14]</sup>报导，硒化过程最好采用快速升温方法进行。我们实验的结果是，快速升温只是相对缓慢升温而言。升温速率过快也会带来一系列的问题。

30A 的衬底加热电流，硒化温度虽然升的很快，但是最终得到的结果却非常不理想，CIGS 薄膜不均匀，玻璃衬底变形。而玻璃变形是对我们制备大面积的电池的一大障碍。

25A 和 20A 虽然升温速率比 30A 的明显要慢，但是 CIS 薄膜却较 30A 所得的要均匀许多，而且玻璃衬底基本无变形或变形很小。

12A 的衬底加热电流则使得硒化升温太慢，最终在加热了 60 分钟之后，硒化温度仍然很低，仅为 200℃ 左右。

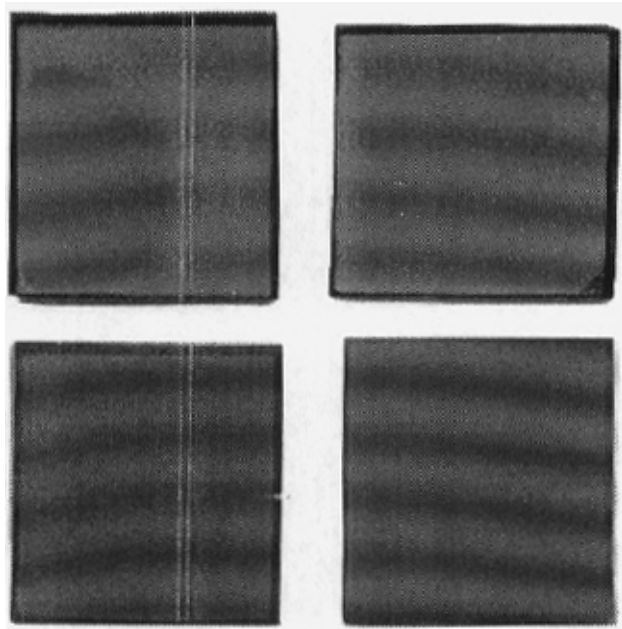


图 2.5 不同衬底加热电流的结果比较, 左上角为 30A 加热电流, 右上角为 25A 加热电流, 左下角为 12A 加热电流, 右下角为 20A 加热电流

图 2.5 是四种不同的衬底加热电流在 20 分钟内, 对相同配比和结构的金属预置层进行硒化后制备的薄膜其表现形貌对比。

#### 1). 衬底加热电流为 30A 时所生成的 CIGS 薄膜

从图 2.5 中可以发现使用 30A 的衬底加热电流后, 制备的 CIS 薄膜非常不均匀(如图中 a 片所示)。同一片中存在两种不同的形态: 一种外观表面发乌的半圆形区域, 围绕着半圆形外部则表面发亮。对两种不同的表面进行导电类型(NP 特性)的测量其结果是: 表面发乌的, 一般为强 P 或者强 N; 而表面比较光亮的, 一般为 P 型高阻。对两种不同表面分别做了 XRD 测试。如图 2.6 与 2.7 所示。

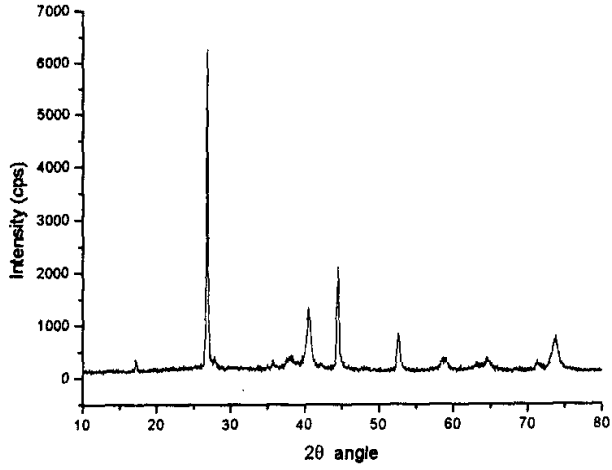


图 2.6 外观形貌比较光亮样片的 XRD 衍射图样

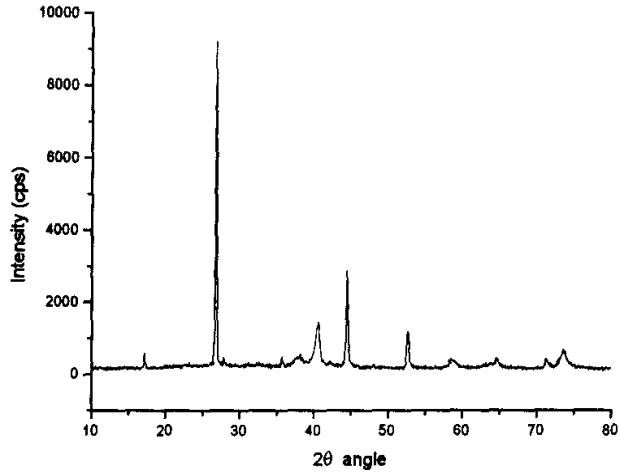


图 2.7 外观形貌发乌样片的 XRD 衍射图样

从 XRD 测试的结果来看, 两种样片的谱线基本相同, 成分都是 CIGS。我们对样品又做了 SEM 测试进行对比, 如图 2.8 与 2.9 所示。两种样片的 SEM 图样,

放大倍数都是 15,000 倍。

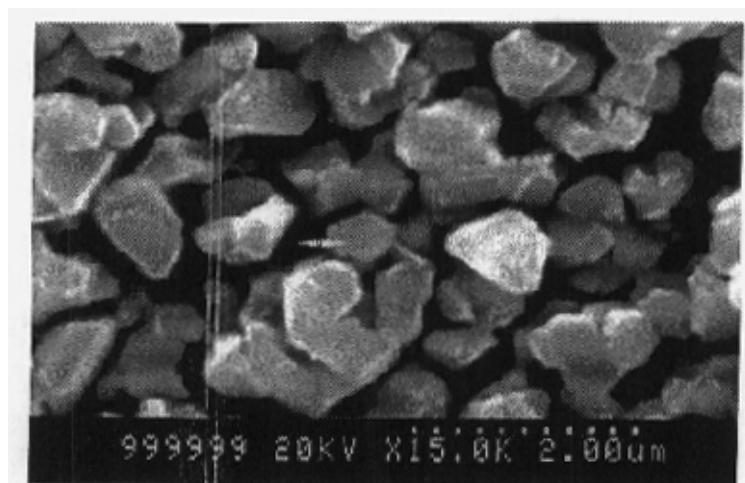


图 2.8 表面形貌发乌样片的 SEM 图样

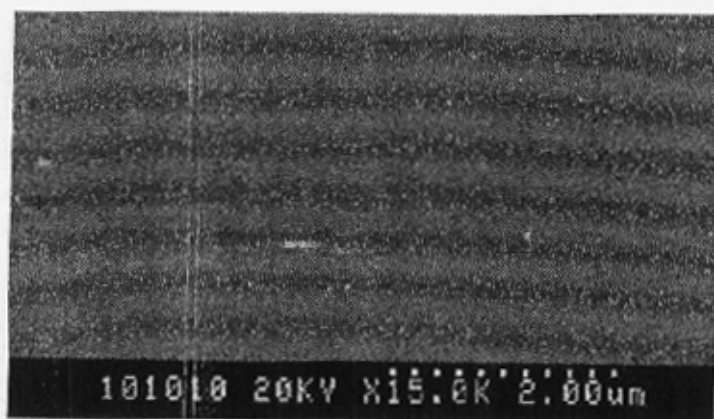


图 2.9 表面形貌比较光亮样片的 SEM 图样

从 SEM 测试结果可以很明显看出，两种不同表面晶体结构的差异。外观形貌发乌的样片，多晶结构为块状，晶粒尺寸在 0.6~1.2um 之间，晶粒间比较松

散。表面比较光亮的样片，晶体结构细密，晶粒尺寸为十几~几十纳米，从 XRD 衍射峰也可以看出晶化率很高。这种结构对电池的制备是非常有利的。

2). 衬底加热电流为 25A 时所得到的薄膜

经过 XRD 测试，结果如图 2.10 所示。

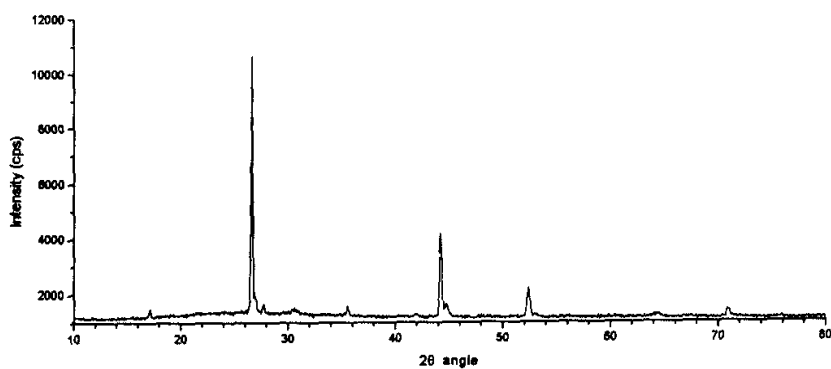


图 2.10 加热电流为 25A 所生成的 CIS 薄膜的 XRD 衍射图样

其 SEM 测试结果如图 2.11 所示。

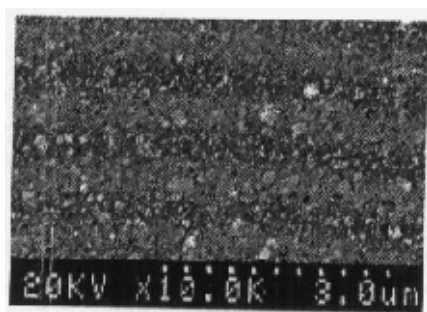


图 2.11 加热电流为 25A 所生成的 CIS 薄膜的 SEM 图样

3). 衬底加热电流为 20A 时所得到的薄膜

经过 XRD 测试，结果如图 2.12 所示。

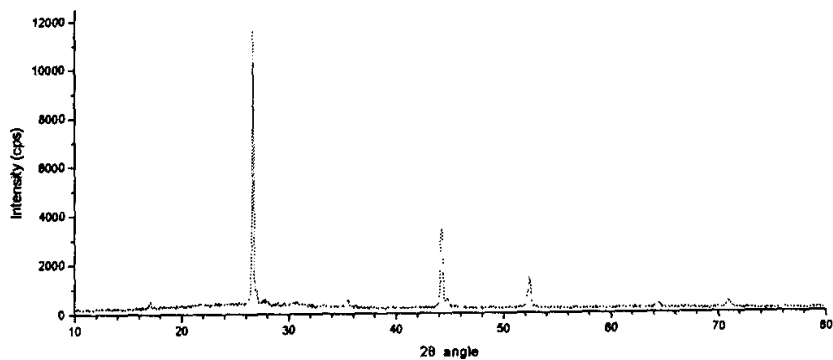


图 2.12 加热电流为 20A 所生成的 CIS 薄膜的 XRD 衍射图样

其 SEM 测试结果如图 2.13 所示。

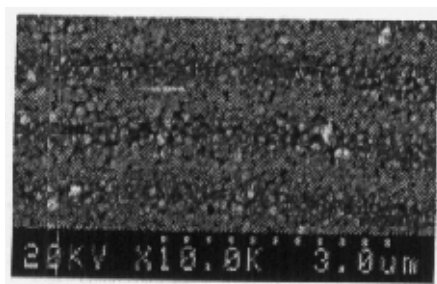


图 2.13 加热电流为 20A 所生成的 CIS 薄膜的 SEM 图样

- 4). 衬底加热电流为 12A 时所得到的薄膜  
经过 XRD 测试，结果如图 2.14 所示。

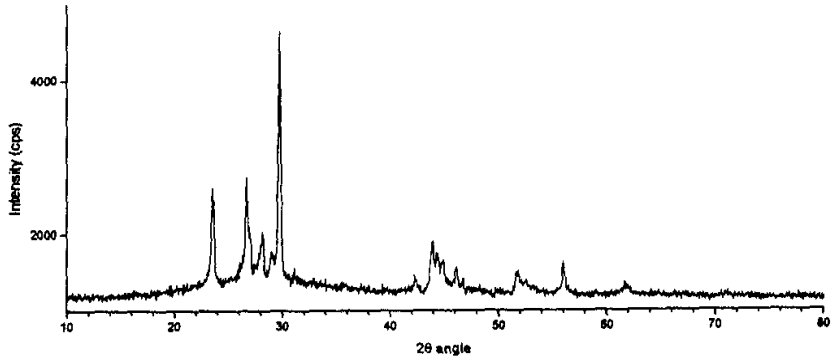


图 2.14 加热电流为 12A 所制备的薄膜其 XRD 衍射图样

其 SEM 测试结果如图 2.15 所示。

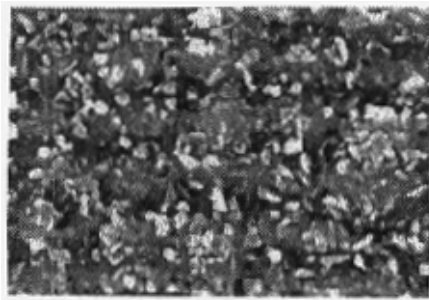


图 2.15 加热电流为 12A 所制备的薄膜其 SEM 图样

5). 测试结果分析与讨论:

①从 XRD 测试结果来看, 25A 与 20A 的加热电流, 最终得到的结果都是 CIS 薄膜; 而 12A 的加热电流由于温度升不上去, 最终也只是 200 左右的温度, 得到的薄膜是 Se、InSe、 $\text{Cu}_2\text{In}$ 、CuSe、 $\text{Cu}_2\text{Se}$ , 根本没有形成 CIS 薄膜, 并且有大

量的非晶结构。

②从 SEM 测试结果来看, 25A 加热电流制备的 CIS 薄膜的晶粒明显的比 20A 所制备的 CIS 薄膜的晶粒要致密得多。12A 加热电流制备的薄膜的颗粒非常杂乱, 是由大量的二元相及非晶构成。

③从四个样品的 XRD 衍射谱来看, 衬底加热电流的大小决定着升温速率及最后达到的温度。30A 升温速率最快, 而且达到的温度最高, 因而薄膜已成为 CIGS 材料, 说明与 Mo 接触的 Ga 元素掺入 CIS 薄膜而合成了 CIGS。而 25A 以下的升温及最高温度不能使 Ga 元素有效地掺入 CIS 之中。当 12A 加热电流及最终温度仅为 200℃时, 不但 Ga 不能掺入, 而且不能生成 CIS 材料, 只是一些二元相和非晶结构。说明要使 CIS 材料的生成, 必须保证 20A 以上加热电流的升温速率。

④从 SEM 测试结果来看, 加热电流过大(如 30A)即升温速率太快, 造成薄膜不均匀的原因可能是升温过快, 预置层表面的 In 和 Cu 还没有来得及与 Se 反应充分, 而形成稳定的 CIS 结构, 熔点低的 In 或 InSe 被反蒸或挥发(乌色的那一角正式衬底加热器的中心位置, 发亮的薄膜位置在衬底加热器的边缘), 使得材料缺 In 富 Cu, 元素失配而使结构松散, 晶粒可以长得很大。导电类型 P 型低阻, 也正是表明是缺 In 的现象。

⑤加热电流 20A 和 25A 产生的 CIS 薄膜从 XRD 来看都是同一种多晶体, 但 SEM 图样表明, 升温速率快可以使 CIS 薄膜更加致密。

对比以上结果, 选用衬底加热电流为 25A 的升温速率可以满足 CIS 薄膜的合成温度及均匀性、致密性和玻璃不变形的要求。

## 2.2.4 Cu/In 对比对 CIS 与 CIGS 薄膜材料结构的影响

## a. 通过 XRD 及 Raman 谱分析富 Cu 的 CIS 结构

为了研究 Cu/In 对比对 CIS 与 CIGS 薄膜材料结构的影响,设计了一组实验(以下称为 051 组)。图 2.16 给出了 051 组相同硒化条件下,不同的 Cu/In 值的薄膜与 B2714 的 XRD 衍射图样。从图上可见,虽然 Cu/In 值从 0.98 至 2.34 之间变化,在一定的后硒化条件下制备出的薄膜是以 CIS 多晶为主,其他杂相视其元素配比而决定。对于富铜 CIS 多晶薄膜(B0511~B0513),存在着微量杂相,如 B0512 在  $2\theta$  角为  $18.92^\circ$  处可疑为  $\text{In}_2\text{Se}_3$  的衍射峰位;又如 B0511 在  $2\theta$  角为  $30.6^\circ$  处的衍射峰顶异常以及  $44.6^\circ$  处的未知衍射峰等。这一点,可通过 Raman 谱来验证见图 2.17。Yamanka 等曾对 CIS 薄膜的 Raman 谱进行过分

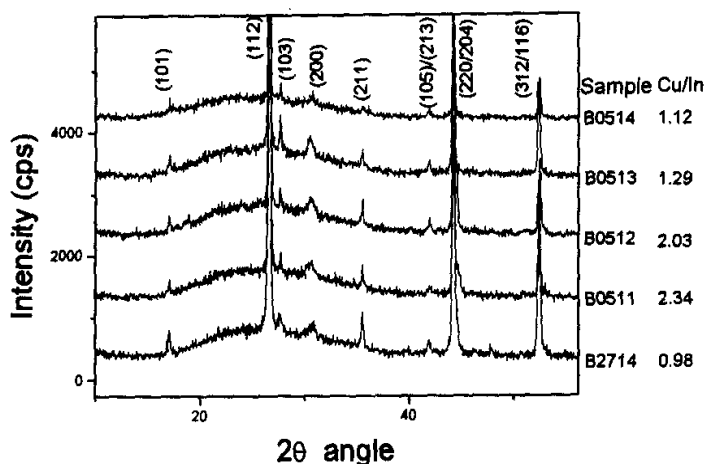


图 2.16 在相同的硒化条件下,不同 Cu/In 下的 XRD 衍射图样

析<sup>[15-17]</sup>并指出,对 CIS 单晶体,  $\text{A}_1$  声子振动模式出现在  $174\text{cm}^{-1}$ , 对富铜膜,除了  $174\text{cm}^{-1}$  以外,还有  $183\text{cm}^{-1}$  和  $260\text{cm}^{-1}$  两峰,而且随着 Cu/In 的增大而增强。根据实验结果,除了  $174\text{cm}^{-1}$  峰位之外,在  $210\text{cm}^{-1}$  和  $219\text{cm}^{-1}$  处也有对应的峰位,

这两个峰是否为 CIS 的特征峰,有待于进一步研究。对富铜膜,没有  $183\text{ cm}^{-1}$  的峰出现,而  $260\text{ cm}^{-1}$  峰的峰位则随着 Cu/In 的不同而有较大的变化。由于纯黄铜矿结构 CIS 薄膜没有此峰,所以该峰可认为是富铜相中除 CIS 之外的杂相

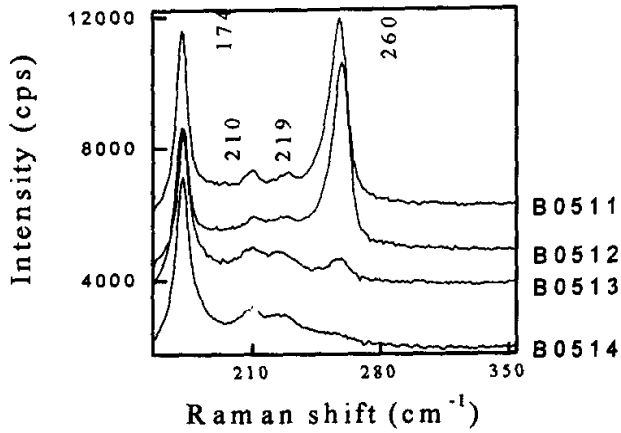


图 2.17 不同 Cu/In 比下薄膜的 Raman 谱

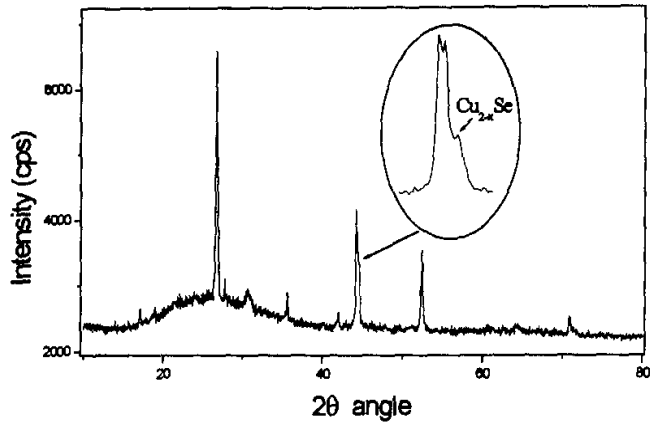


图 2.18 B0511 的  $2\theta=53$  附近的 XRD 的放大图上可以看到杂相的衍射峰

分子的各种复杂振动模式综合形成的结果。但必须通过分析 XRD 衍射图样仔细观察才能发现。

将图 2.16 中 B0511 的 (312/116) 峰放大见图 2.18。在该峰  $2\theta$  角  $44.5^\circ$  附近, 还有一杂峰, 经 XRD 衍射 JCPDS 卡片查验比较, 可知该峰为  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  的 (113) 峰, 表明薄膜的成分除了 CIS 之外, 还有二元相  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  存在, 仔细分析还发现, 对于 B0512 号样品, 也有类似的情况。在基于太阳能电池的 CIS 材料研究中, 象  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ 、 $\text{Cu}_x\text{Se}$  等杂相的出现对电池的性能具有很大的影响, 在制备过程中应尽量避免它的出现。

#### b. 通过导电类型和电阻率来分析元素的配比

对材料的元素组份比接近化学计量比的情况, 按照缺陷导电理论, 一般由如下的结果: 当 Se 不足时, Se 空位呈现施主(N型); 当 Se 过量时, 呈现受主(P型); 当 Cu 不足时, Cu 空位呈现受主(P型); 当 Cu 过量时, 呈现施主(N型); 当 In 不足时, In 空位呈现受主(P型); 当 In 过量时, 呈现施主(N型)。

在薄膜的成份偏离化学计量比较大的情况下, 情况变化非常复杂。因为

表 2.1 元素配比与导电类型和电阻率的关系

Cu/In	Se/(Cu+In)	导电类型	电阻率	备注
>1	>1	P	低	$\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ 存在
	<1	P	低	
<1	>1	P	中	
		N	高	$\eta < 8.6\%$
	<1	P	高	高效电池
		N	低	

这时薄膜的组份不再是具有单一黄铜矿结构的  $\text{CuInSe}_2$ , 而包含其他的相 ( $\text{Cu}_2\text{Se}$ 、

$\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ 、 $\text{InSe}_3$ 、 $\text{InSe}$ ……)。在这种情况下，薄膜的导电类型主要由 Cu/In 比决定。根据实验和参数，文献<sup>[4]</sup>总结出元素配比与导电类型的电阻率的关系，如表 2.1 所示

上述关系已作为我们最简单的判据。

### c. 确定 Cu/In 比的范围

制备 CIS 薄膜，首先确定 Cu/In 比的范围，在此范围内进行工艺调整。

Cu/In 比是靠溅射 Cu、In 薄膜厚度比来确定。

各种元素的溅射功率、溅射扫描行进速率及气体压强稳定可靠，才能保证金属薄膜生长速率的重复性，经溅射功率源、行进小车的多次改造，靶材的研制，目前已达到稳定状态，溅射重复性很高。稳定了溅射速率，Cu/In 比由各自扫描次数来决定。

目前 In 的平均溅射速率  $V_{\text{In}} = 17 \text{ nm/次}$

Cu 的平均溅射速率  $V_{\text{Cu}} = 30 \text{ nm/次}$

Cu/In 不同配比，做了 5 种样片，有在玻璃衬底上，还有在 Mo 衬底上；有掺 Ga 的，也有没掺 Ga 的。由此而制备的 CIS 薄膜，由浙江大学硅材料国家重点实验室进行 EDX 分析材料内部的 Cu/In 比，数据如表 2.2 所示

根据表 2.2 来看，在 Mo 衬底预先蒸发一层 Ga 的基础上，溅射次数之比为 Cu:In=4:30 更接近理想元素配比 1:1。这就为后边研究确定了范围。

表 2.2 CIGS 薄膜材料的测试结果 (面)

样品号	衬底		金属层叠层顺序			测试分析仪器
	glass	Mo	N <sub>1</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>3</sub>	EDX (Cu/In)
2010511	√		In 22	Cu 6		2.225

2010512	√		In 22	Cu 5		1.942
2010513	√		In 22	Cu 4		1.246
2021811	√	√	Ga	In 30	Cu 4	0.9909
2022011	√	√	Ga	In 30	Cu 4	1.198

### 2.2.5 相同的 Cu/In, 不同金属预置层结构对硒化结果的影响

设计了 4 种结构一组的 (以下称 429 组) 不同结构的金属预置层样片, 分别为 Ga/In10/Cu4/In20、Ga/In20/Cu4/In10、Ga/In10/Cu2/In10/Cu2/In10、Ga/In30/Cu4。对 429 组金属预置层进行了光硒化以后, 测试其 NP 特性结果如表 4.4。

表 2.4 429 组样品的 NP 特性

预置层编号	预置层结构	P/N 型 (平均)
2042911	Ga/In30/Cu4	194P
2042912	Ga/In30/Cu4	5N
2042913	Ga/In30/Cu4	155P
2042914	Ga/In30/Cu4	3P
2042921	Ga/In20/Cu4/In10	5P
2042922	Ga/In20/Cu4/In10	400P/7N
2042923	Ga/In20/Cu4/In10	9P
2042924	Ga/In20/Cu4/In10	495P
2042931	Ga/In10/Cu4/In20	16P

2042932	Ga/In10/Cu4/In20	7P
2042933	Ga/In10/Cu4/In20	32P
2042934	Ga/In10/Cu4/In20	27P
2042941	Ga/In10/Cu2/In10/Cu2/In10	先 P 后 N, 68N
2042942	Ga/In10/Cu2/In10/Cu2/In10	先 P 后 N, 87N
2042943	Ga/In10/Cu2/In10/Cu2/In10	152P
2042944	Ga/In10/Cu2/In10/Cu2/In10	76N

分析以上结果发现：金属预置层的结构对硒化结果产生很大的影响，结构不同，结果也完全不同。显然 2042931~2042934 这一种结构 Ga/In10/Cu4/In20 相对而言是最好的，其 NP 特性比较稳定，都属于 P 型高阻，比较适合制作太阳能电池。另外几种结构的硒化结果大多不太稳定，有 N 型的，也有 P 型的，而且 N 型低阻、P 型低阻的占大多数，不适合作为吸收层来制备太阳能电池。

### 2.3 优化后的工艺

通过对一系列影响 CIS 与 CIGS 薄膜材料结构的因素的实验研究与分析，我们可以知道：硒化温度、硒化温度的升温速率、Cu/In 配比和金属预置层的结构都影响着 CIS 与 CIGS 薄膜材料的结构。我们需要的是一个优化后的工艺条件来制备优质的 CIS 与 CIGS 薄膜材料。

玻璃用电子清洗液清洗后，磁控溅射 Mo 作为衬底。高温蒸发 Ga，然后分别直流磁控溅射 10 趟 In、4 趟 Cu 和 20 趟 In。Cu 靶溅射电流为 0.3A，电压为 320V；In 靶溅射电流为 0.2A，电压为 360V。衬底加热电流为 25A，硒化温度在 500℃~510℃之间，硒化 30 分钟。缓慢降温后得到 CIGS 薄膜材料。

表 2.5 是通过上述工艺制备出的 523 组和 524 组的 CIGS 薄膜的基本特性的测量结果。重复同一工艺条件做了 2 组，4 批，16 片，重复性非常的好。从表

4.5 中可以看出：制备出的 CIGS 薄膜材料均匀，表面比较光亮，均为靠近本征型的 P 型高阻或者 N 型高阻，非常适合制备 CIGS 太阳能电池。

表 2.5 优化后工艺制备的 CIGS 薄膜材料

样品号	P/N 型 (①②③④为四对角, ⑤为中心点)	表面形貌
2052311	①1N②3P③4N④1P⑤1N	均匀且光亮
2052312	①1P②1N③3P④1N⑤1P	均匀且光亮
2052313	①2P②1N③6P④3P⑤2P	均匀且光亮
2052314	①1P②3N③5P④3P⑤1N	均匀且光亮
2052321	①1P②1N③1N④1P⑤1P	均匀且光亮
2052322	①1P②1P③3P④3P⑤1P	均匀且光亮
2052323	①0②1P③1P④1P⑤1P	均匀且光亮
2052324	①1P②1P③1P④1P⑤1P	均匀且光亮
2052411	①2P②0③1N④0⑤1N	均匀且光亮
2052412	①1P②0③2P④2P⑤1P	均匀且光亮
2052413	①2P②1P③2P④0⑤0	均匀且光亮
2052414	①2P②0③1P④0⑤0	均匀且光亮
2052421	①1N②0.5P③2P④2P⑤2P	均匀且光亮
2052422	①1P②1P③0④1P⑤3P	均匀且光亮
2052423	①0②0③1P④1P⑤1P	均匀且光亮
2052424	①0.5P②0.5P③1P④0⑤1P	均匀且光亮

上述结果表明，若 Cu/In 配比与 Se 化工艺合适，CIGS 薄膜的重复性是可以保证的。

## 第三章 CBD 法制备 CdS 薄膜材料结构的研究

### 3.1 引言

硫化镉(CdS)是镉化合物中应用最为广泛的一种,是一种非常重要的 II-VI 族化合物半导体材料。CdS 薄膜具有纤锌矿结构,是直接带隙材料,带隙为  $2.42\text{eV}^{[4]}$ 。CdS 薄膜应用于太阳电池窗口层,并作为 n 型层,与 p 型的  $\text{CuInSe}_2$  或 CdTe 构成异质结太阳电池。因此它对太阳电池的特性有很大的影响。

我们课题组曾经采用蒸发法制备的 CdS/CIS 电池转换效率达到 9.13%, 电池结构如图 3.1 所示<sup>[10]</sup>。这是国际上早期 CIS 太阳电池的结构。鉴于 CdS 对人体有害,大量使用污染环境,而且材料本身带隙偏窄( $2.42\text{eV}$ )。窗口层改

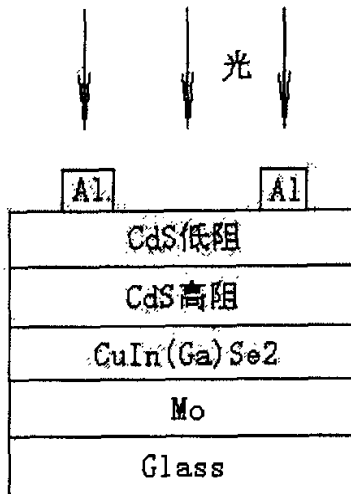


图 3.1 旧式 CIS 电池的结构

用  $\text{ZnO}$ , 禁带宽度为  $3.2\text{eV}$ , 增加了短波光的透过,使吸收层( $\text{CuInSe}_2$ )增加了光生载流子数目,并且减少了重金属镉的使用,有利于环境保护。但是用  $\text{ZnO}$

替代 CdS 直接与 CIGS 层构成异质结，晶格匹配不好，它们的禁带宽度相差太大导致异质结界面失配，由此带来的缺陷态较多，制约着光电转换效率。而在它们之间增加一层很薄的 CdS 膜（50nm 左右）作为缓冲层可以解决这一问题。对于如此之薄的过渡层用蒸发法制备很难保证其完整和致密，而化学水浴法制备的 CdS 薄膜可以做到这一点。目前国外制备 ZnO / CIS 结构的电池（如图 3.2）的过渡层往往采用这种方法。

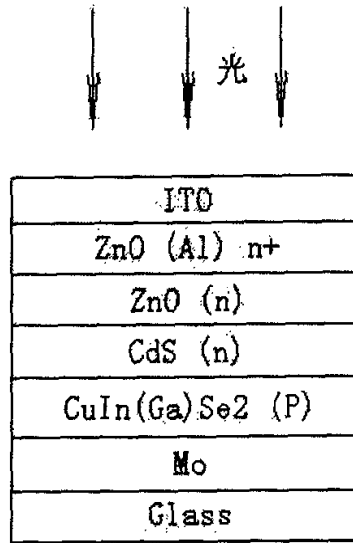


图 3.2 新式 CIGS 电池的结构

采用 CBD 法制备 CdS，以前赵凯同学曾经制备出几片符合电池要求的 CdS 薄膜<sup>[19]</sup>，但后来没有再重复出来。这表明，还有一些问题没有解决。本论文通过材料的合成机理，改进工艺，制备的 CdS 晶粒达到纳米量级，晶粒排列整齐，薄膜致密性好、重复性高，工艺已达到成熟。

### 3.2 CdS 薄膜的化学水浴法制备

#### 3.2.1 制备薄膜所需的原料及条件：

a. 使用的原料:

$\text{CdCl}_2 \cdot 2(1/2)\text{H}_2\text{O}$  (氯化镉);  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (氯化铵);  $(\text{NH}_2)_2\text{SC}$  (硫脲);  
 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (氨水);  $\text{H}_2\text{O}$  (蒸馏水)。

b. 实验条件:

烧杯 量筒 天平 水浴加热器 温度控制器  
 电动搅拌器 温度计 PH 试纸 滴定管。

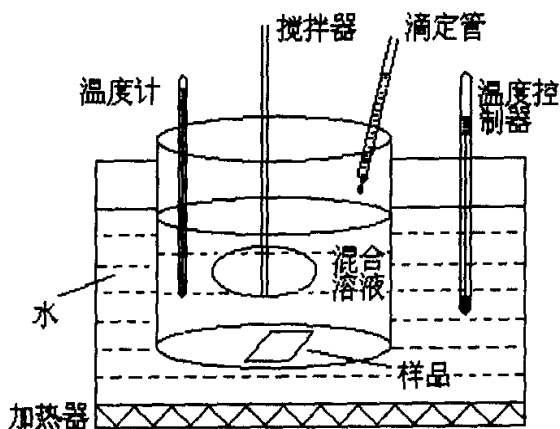
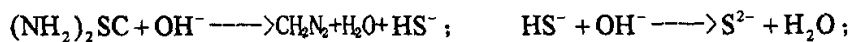


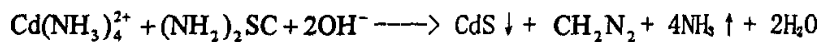
图 3.1 化学水浴法制备 CdS 层的实验装置

c. 化学反应方程式:

溶液在  $85^\circ\text{C} \sim 88^\circ\text{C}$  时, 发生以下反应:



生成 CdS 总反应式可表示为:



## 3.2.2 制备流程:

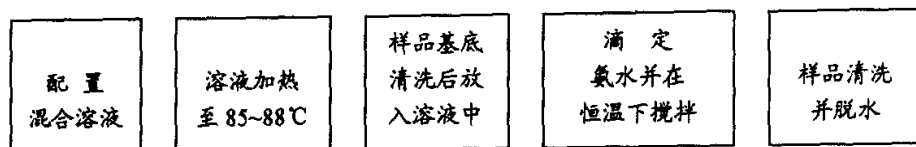


图 3.2 工艺流程图

## 3.3 关键技术问题的研究

CBD 法制备 CdS 薄膜的关键是控制反应速率，反应速率过快，溶液呈黄色并产生 CdS 沉淀，薄膜均匀性差，表面附着大量的 CdS 颗粒，膜质疏松，无法用此制备电池；反应速率过慢，沉积速率不但时间长，而且薄膜均匀性也差。控制好反应速率，不但膜质均匀，透过率高，反应后的残余溶液为无色溶液，表面没有 CdS 粉尘呈金黄透明色彩，而且膜质坚韧，用金属利器也很难剥离。这表明，液体中的 Cd 离子充分反应沉积为 CdS 薄膜。

## 3.3.1 控制关键反应物可以有效地控制反应速率

沉积 CdS 的反应速率与四种溶液  $\text{CdCl}_2$  (氯化镉)、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  (氯化铵)、 $(\text{NH}_2)_2\text{SC}$  (硫脲) 和  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (氨水) 在混合溶液中的浓度有关。掌握对各种溶液在反应过程中所起到的作用是首要的。

根据化学反应方程式来看，生成 CdS 的元素来源是  $(\text{NH}_2)_2\text{SC}$  (硫脲) 提供的 S 原子和  $\text{CdCl}_2$  (氯化镉) 提供的 Cd 原子，而  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (氯化铵) 是起到缓冲剂的作用， $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (氨水) 是起到催化剂的作用。赵凯同学研究制备 CdS 薄膜，将各种溶剂用去离子水稀释，并将稀释后的氨水靠滴定来控制反应速率。虽然做出了几批样片，但过后就再也重复不了。

氨水溶液的滴加量是控制整个反应过程中溶液的 PH 值。反应溶液的 PH 值

应保持在 8~9 之间。因为 CdS 微溶于水，却不溶于碱<sup>[20]</sup>。所以如果 PH 值太高，反应速率加快，使得 CdS 析出加快且变多，就容易产生 CdS 沉淀（粉末）。控制 PH 值必须保证溶液中硫脲和氯化镉的合适浓度比。实验证明，滴定氨水能够控制 CdS 的反应速率，但薄膜制备重复性仍是个问题。

在制备 CdS 的过程中发现，滴加氨水溶液的速率必须非常的慢才能避免 CdS 沉淀（粉末）的产生。由此，对工艺做了一些改进。CdCl<sub>2</sub> 溶液和硫脲溶液是反应中最主要的两种反应物质，尝试将硫脲也用滴定管滴加。由于控制了硫脲（主要反应物之一）的量，就相当于能控制反应的过程。实验发现，将硫脲溶液进行滴加后，反应可控性大大增强，在这个基础上，增快对氨水的滴定速率，对实验结果没有任何影响，这是提高制备 CdS 薄膜工艺重复性的一大突破。将 CdCl<sub>2</sub> 溶液与硫脲溶液对调，用滴定管滴加。发现结果不近人意，反应速率还是非常难以控制，容易产生 CdS 沉淀（粉末）。

这表明，四种溶液的关键反应物是硫脲，控制住硫脲，也就是控制住 CdS 中的最活跃的原子。提供一个 S 原子，马上在溶液中生成 CdS 分子，在合适的温度和搅拌下，还没有凝结成分子团就被沉积在玻璃表面上，这说明赵凯同学仅抓住氨水的滴定，如果溶液中有合适的硫脲与 CdCl<sub>2</sub> 的配比，可以生成好的薄膜，但最活跃的 S 没有控制住，往往条件略有不同，则就无法重复。

滴加硫脲溶液和氨水溶液的时候应该要注意，如果滴加速率过快，还是容易造成少许 CdS 沉淀（粉末）的产生。应该让氨水溶液和硫脲溶液滴加多少就能反应多少，以保证不产生沉淀。硫脲溶液的滴速大致为 5~7.5 ml/分，氨水的滴加速率大致为 7.5~10 ml/分，此速率还与搅拌器的搅拌速率有关，如果搅拌的速率快，滴加的速率可以适量的加快；如果搅拌速率慢，则滴加的速率应该适量的减慢。

### 3.3.2 各种溶液在反应液中的浓度对反应速率的影响

在相同的水浴温度及搅拌速率条件下, 各种溶液的浓度对反应速率的影响见表 3.1

表 3.1 各种溶液在反应液中的浓度对反应速率的影响

硫脲	(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SC (ml)	50	100	200
	反应结果	反应速率稍慢、溶液无色、无粉末	反应速率较快、无粉末、但最后的溶液有色	反应速率快、很明显的有 CdS 粉末、溶液有色
氨水	NH <sub>3</sub> (OH) : H <sub>2</sub> O	10:1000	10:1500	10:2000
	反应结果	反应速率快、粉末少量、溶液有色	反应速率较快、有微量粉末、溶液有色	反应速率稍慢、溶液无色、无粉末
氯化镉	CdCl <sub>2</sub> (ml)	30	50	80
	反应结果	溶液无色、无粉末	溶液有色、少量粉末	溶液颜色浓、粉末相当多
氯化铵	NH <sub>4</sub> Cl (ml)	30	50	80
	反应结果	反应速率快, 膜薄、溶液有色	反应速率较快、膜厚、均匀、溶液无色	反应很慢、无色

由表 3.1 可见, 四种溶液配比的优化后的浓度分别为: 硫脲 50ml; 氯化镉 30ml; 氯化铵 50ml; 氨水/水为 10:2000。

### 3.3.3 水浴温度对薄膜的影响

CBD 法制备 CdS 薄膜，除了溶液配比、反应物的滴定控制以外，水浴温度同样决定着反应速率和薄膜的附着力。实验表明，水浴的温度应该控制在 85℃~88℃之间，因为如果温度低了，则 CdS 本身的  $K_{sp}$  会变的更小，就更容易直接产生 CdS 沉淀，在溶液中形成大量的粉末。而如果水浴的温度太高了 (>90℃)，则会导致 CdS 的  $K_{sp}$  偏大，就使得 CdS 从溶液中的析出速率减慢，直接导致 CdS 薄膜的生成速率减慢，薄膜会比较薄，甚至没有，而且 CdS 薄膜的质地不好。

### 3.3.4 其他因素

#### 1、衬底的清洁程度：

保证衬底的洁净程度对增加生长 CdS 薄膜的附着性起到很大的作用。样片基底在放入混合溶液之前必须用电子清洗剂清洗干净，并且吹干。否则可能会出现下列几种情况：①样品上没有淀积上 CdS 膜；②样品上有 CdS 膜，但很不均匀；③样品上只有很少的地方长有 CdS，但并不成膜，而呈颗粒状；④样品上有大片的地方没有淀积上 CdS 膜，而别的地方则有均匀致密的 CdS 膜。

#### 2、拌器速率对 CdS 沉淀的影响

在滴定过程种搅拌的作用就是使硫脲和氨水滴入反应液中使分子迅速离散，不使其凝结成分子团造成 CdS 颗粒出现。因而，反应容器中的搅拌器的搅拌速率为越快越好，搅拌速率快可以使 CdS 膜长的更加的均匀。但是应以不打到样片，且不使溶液溅出为标准。硫脲和氨水的滴加速率视搅拌器的速率而定，如果搅拌速率快的时候，滴加的速率可以适量的加快；如果搅拌速率慢，则滴加的速率应该适量的减小。

### 3.4 CBD 法制备 CdS 薄膜优化后的工艺

取 30ml  $\text{CdCl}_2$  溶液、50 ml  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液和 700 ml 水配制成反应溶液（反应溶液中无硫脲），放置在加热容器中，加热容器的温度设定为  $96^\circ\text{C}$ ，反应溶液的最终温度为  $87^\circ\text{C}\sim 88^\circ\text{C}$ 。当恒定在设定温度时，开始准备分别滴定稀释后的硫脲及氨水。硫脲的滴定速率为  $5\sim 7.5$  ml/分，氨水溶液的滴加速率为  $7.5\sim 10$  ml/分。硫脲滴定的量为 40 ml 左右，而氨水滴定的量为  $40\sim 50$  ml 左右。水浴溶液的 PH 值为  $8\sim 9$  之间。

反应后样品经过清洗脱水风干，表现为金色透明有光泽、无 CdS 粉尘、质地坚韧、附着力好，反应后的液体无色透明，表明反应充分。

目前此种工艺已经成熟，只要按照工艺要求去做，任何人都可以重复，而且重复性至少 95% 以上。

### 3.5 测试结果与分析

我们对所得到的 CdS 薄膜做了 XRD 测试，得到的 XRD 图样如下：

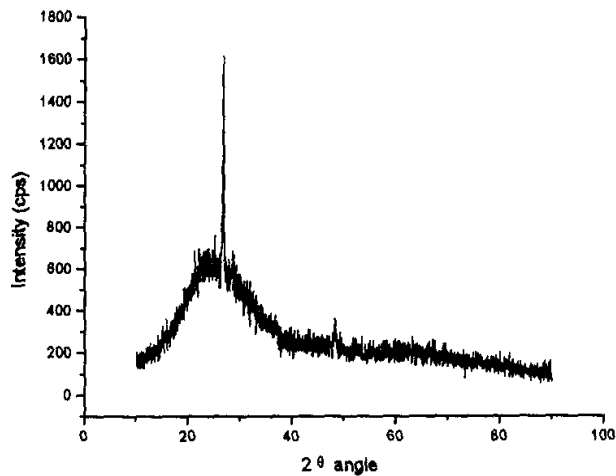


图 3.4 CBD 法制备 CdS 薄膜的 XRD 衍射图样

测试结果表明，虽然 CdS 薄膜很薄（约 80nm），在非晶态玻璃的衍射波峰

基础上，CdS 衍射峰很窄，说明结晶状态非常好。

SEM 测试如下：

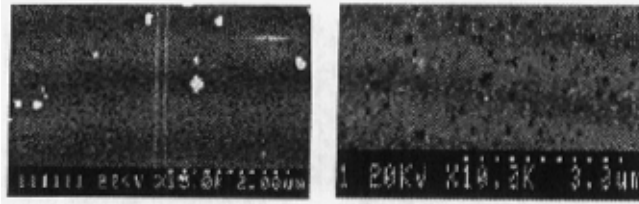


图 3.5 CBD 法制备 CdS 薄膜(左)与蒸发法制备的 CdS 薄膜(右)的 SEM 图样比较

由图 3.5 可以看出，在放大 15,000 倍的 SEM 下，CBD 法制备的 CdS 薄膜的晶粒都显得比放大 10,000 倍蒸发法制备的 CdS 薄膜要致密许多，晶粒在十几纳米左右。图中的白点，可能是测试时薄膜表面上的灰尘。

CBD 法与蒸发法制备的 CdS 薄膜的透过率测试和对比如下：

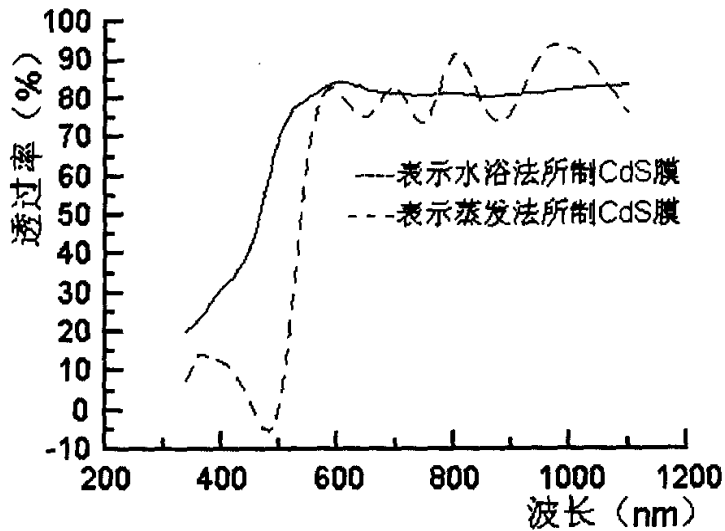


图 3.6 CdS 膜的透过率曲线

为了便于分析和比较，表 3.2 中给出了化学水浴法和蒸发法制得的 CdS 膜

的基本性能参数。

表 3.2 几种 CdS 膜的性能参数比较

		水浴法	蒸发法
厚度 (Å)		860	5500
透 过 率 (%)	波长 (Å)	-----	-----
	3400	20	7.5
	3600	23	14.1
	3800	27	13.2
	4000	31	12.3
	4500	42	2
	5000	70.5	1.5
	5500	80	66.5
	6000	84	81.5
	6500	82	75
	7000	81	82.5
	7500	80.5	73.5
	8000	81	91
	8500	80	77.5
	9000	80.5	76.5
9500	81	91	
10000	82	92.5	
11000	83	75.5	
禁带宽度 (eV)		约 2.53	约 2.36

## 第四章 CIGS 太阳能电池窗口层 ZnO 薄膜材料工艺研究

### 4.1 引言

ZnO 是一种六方晶系纤锌矿结构的氧化物, 化学键型处于离子键与共价键的中间状态。ZnO 的这种晶体的晶格常数为:  $a=0.3249\text{nm}$ ;  $c=0.5207\text{nm}$ ;  $c/a=1.6$ 。每个离子周围并非严格对称。ZnO 的晶体的密度  $5.68\text{g/cm}^3$ ; 晶格能为  $4040\text{J/mol}$ ; 为直接带隙半导体材料, 室温时禁带宽度为  $3.2\text{eV}$ , 电子迁移率为  $1.8 \times 10^{-2}\text{m}^2/\text{v} \cdot \text{s}^{[4]}$ , 氧不足时为 N 型材料, 折射率为 2.2, 熔点为  $1975^\circ\text{C}^{[21]}$ 。可用气相反应、射频反应溅射等方法制备。

ZnO 在整个太阳光谱里具有较高的透过率。用于 CIGS 电池异质结的 N 型层和高电导的窗口层。以前由于设备条件的限制, 这方面的工作没有开展, “多元化合物成膜系统”正式运行以后才开展这方面的研究, 本章主要研究了金属 Zn/Al 合金靶和陶瓷 ZnO(Al) 靶的溅射工艺, 取得较大的进展。

### 4.2 制备 ZnO(Al) 薄膜的工艺探索研究

#### 4.2.1 反应溅射金属 Zn/Al 合金靶制备 ZnO(Al) 薄膜的研究

为了降低成本, 更接近于产业化的考虑, 我们起先选用的是射频反应溅射 Zn/Al 合金靶的方法来制备 ZnO。Zn 金属靶内掺杂有大约为 3% 的金属 Al。

在实验的过程中, 对影响 ZnO(Al) 薄膜电导率的两个主要因素做了大量的研究:

##### a. Ar:O<sub>2</sub> 比对 ZnO(Al) 薄膜 R<sub>□</sub> 的影响

表 4.1 Ar:O<sub>2</sub> 比对 ZnO(Al) 薄膜 R<sub>□</sub> 的影响

样品号	Ar:O <sub>2</sub>	R <sub>□</sub> (Ω)	透过率(λ=550nm)
Zn02001041702	20:1	∞	96%
Zn02001041801	25:1	3400	95%

Zn02001041802	27.5:1	1500	95%
Zn02001041803	30:1	205	86%
Zn02001041901	32.5:1	<20	<20%
Zn02001041902	35:1	<10	<10%

以上样品均在  $P=1.5\text{Pa}$ ，衬底温度  $100^\circ\text{C}$  条件下制备。

根据表 4.1 所示，方块电阻  $R_{\square}$  对  $\text{Ar}:\text{O}_2$  比较的敏感，当  $\text{O}_2$  的含量比例较大时，溅射的薄膜中氧的含量比较高， $R_{\square}$  很大，同时透过率也高，大多都能达到 90% 以上，甚至 95%。而随着  $\text{O}_2$  的含量比例逐渐的减小， $R_{\square}$  下降，但是同时也损失了一部分的透过率为代价。尤其是  $\text{Ar}:\text{O}_2$  比从 30:1 调整到 32.5:1 的时候， $R_{\square}$  忽然就下降到了  $20\ \Omega$  左右，透过率骤然也下降到 20% 以下，衬底上生长的薄膜非常黑，可能溅射了一部分的金属 Zn。

这表明当溅射气压和衬底温度一定时，随着氧原子在反应气体中的比例不断下降， $\text{ZnO}(\text{Al})$  薄膜由富氧结构逐步成为缺氧结构，氧空位不断增加，填隙 Zn 原子也增加，N 型电导逐渐变强，电导率逐步上升，透过率缓慢下降。继续减少氧的含量，出现一个阈值，透过率急剧下降， $R_{\square}$  也下降很快。这表明大量的没有参与反应的金属粒子沉积在衬底上，导致填隙 Zn 原子急剧增加。由表 4.1 可以看出， $\text{Ar}:\text{O}_2$  比大约在 30:1~32.5:1 范围内有一个阈值，由于设备中的流量计是 100sccm 的，不能做更细致的微量掺氧试验。

#### b. 衬底温度对 $\text{ZnO}(\text{Al})$ 薄膜电导率的影响

以下样品均在  $P=1.5\text{Pa}$ ， $\text{Ar}:\text{O}_2$  比为 30:1 条件下制备。

表 4.2 衬底温度对  $\text{ZnO}(\text{Al})$  薄膜  $R_{\square}$  的影响

样品号	衬底温度 ( $^\circ\text{C}$ )	$R_{\square}(\Omega)$	透过率 ( $\lambda=550\text{nm}$ )
Zn02001042501	27	230	85%
Zn02001042502	100	210	85%

ZnO2001042601	150	205	85%
ZnO2001042602	210	198	86%
ZnO2001042701	250	197	87%
ZnO2001042702	310	195	87%

由表 4.2 可以看出, 衬底温度对  $R_{\square}$  有少许影响, 但是对透过率基本没有什么影响。 $R_{\square}$  随着衬底温度的升高缓慢的减小, 变化不是非常的明显。透过率虽然也随着衬底温度的升高有所增加, 但是增加量不大。考虑到如果衬底温度太高, 若用于太阳能电池窗口层, 会对电池性能的影响的增大, 最终选定衬底温度的范围为  $100^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 。

### c. 射频反应溅射金属靶制备的 ZnO(A1) 薄膜的结构测试

#### 1) XRD 测试:

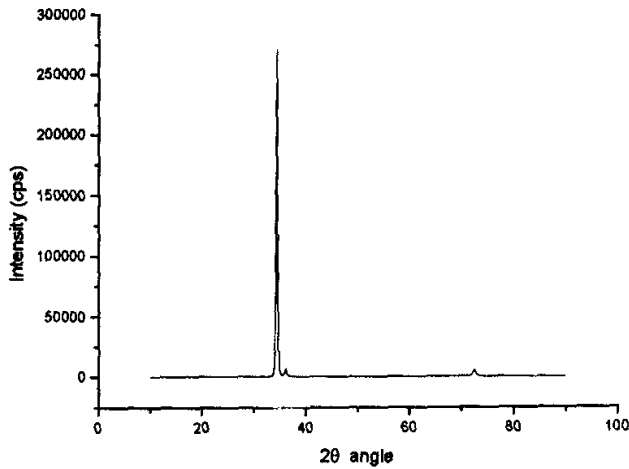


图 4.1 金属靶制备的 ZnO(A1) 薄膜的 XRD 图样

在  $P=1.5\text{Pa}$ ,  $\text{Ar}:\text{O}_2$  比为 30:1, 衬底温度为  $100^{\circ}\text{C}$  条件下制备的样品(样品

号 Zn02001042502) 的 XRD 测试结果如图 4.1 所示。由测试结果来看, 结构为 ZnO, 其衍射峰很窄, 表明结晶状态很好。

## 2) SEM 测试

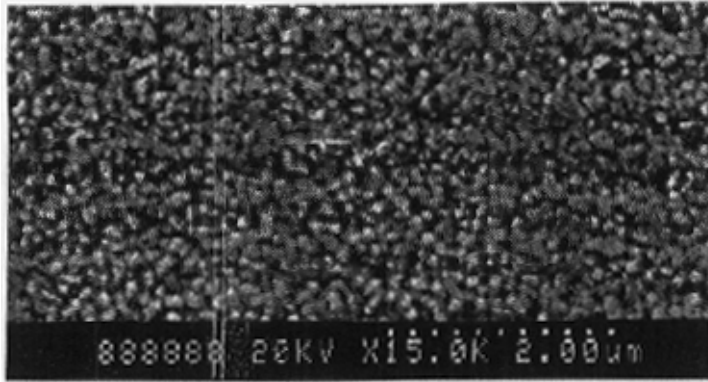


图 4.2 金属靶制备 ZnO(A1) 薄膜的 SEM 图样

SEM 测试结果如图 4.2 所示。由表面形貌来看, 晶粒分布均匀, 晶粒尺寸大约为几十到一百纳米左右。但致密性略差, 仍有一些缺陷。

### 4.2.2 溅射 ZnO(A1) 陶瓷靶制备 ZnO(A1) 薄膜材料的研究:

#### a. 溅射 ZnO(A1) 陶瓷靶制备 ZnO(A1) 薄膜的工艺研究

虽然溅射金属 Zn/Al 合金靶制备 ZnO(A1) 的过程中, 得到了较好的结果, 但是由于其可控性不强, 重复性并不是很好, 偶尔会出现一些偏差。出于这个考虑, 改用了 ZnO(A1) 陶瓷靶来制备 ZnO(A1) 薄膜。溅射高电导率的陶瓷靶就可以直接制备高电导率的 ZnO(A1) 薄膜, 若制备高电阻率 ZnO 薄膜的时候才通入一定的  $O_2$ 。衬底温度仍然选用  $100^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$  的温度范围。

起初, 采用射频溅射 ZnO(A1) 薄膜, 由于射频对衬底的轰击较大, 对电池结构和性能不利。所以后期改换了直流电源来溅射 ZnO(A1) 薄膜。实验证明, 换了直流电源之后, 溅射功率减小了许多,  $R_0$  也可以做得很低, 透过率也仍然

保持在 85% 以上。对比结果见表 4.3。

以下样品均在  $P=1.5\text{Pa}$ 、 $\text{Ar}:\text{O}_2$  比为 30:1、衬底温度为  $100^\circ\text{C}$  条件下制备。

表 4.3 射频电源和直流电源的比较

样品号	电源模式	功率 (w)	$R_{\square}$ ( $\Omega$ )	透过率 ( $\lambda=550\text{nm}$ )
202601	射频	224	460	87%
202602	射频	333	130	85%
202701	射频	323	60	85%
203011	射频	289	460	86%
203152	直流	50	37.5	85%
203161	直流	30	46	86%
203162	直流	30	49	86%
203181	直流	30	40	85%

由表 4.3 可以看出, 更换了直流电源之后, 随着溅射功率的下降, 在保证高透过率的基础上,  $R_{\square}$  可以做到几十  $\Omega$ , 这样对电池极为有利。

#### b. ZnO(Al) 薄膜材料结构的测试分析

##### 1) XRD 测试

在  $P=1.5\text{Pa}$ 、 $\text{Ar}:\text{O}_2$  比为 30:1、衬底温度为  $100^\circ\text{C}$  条件下直流溅射制备的 203181 号样品的 XRD 测试结果如图 4.3 所示。203181 的  $R_{\square}$  为  $40\ \Omega$ , 在  $\lambda=550\text{nm}$  下的透过率为 85%。由 XRD 测试结果来看, 结构为 ZnO, 衍射峰很窄, 表明结晶状态很好。

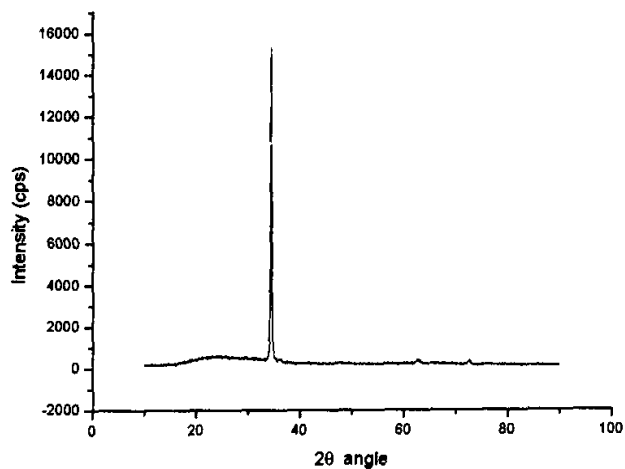


图 4.3 陶瓷靶制备的 ZnO(A1) 薄膜的 XRD 图样

## 2) SEM 测试

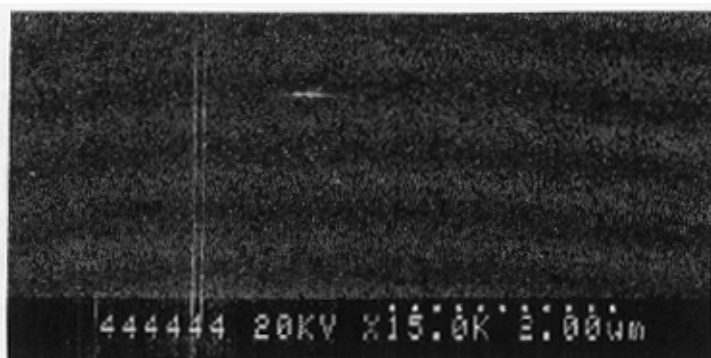


图 4.4 陶瓷靶制备 ZnO(A1) 薄膜的 SEM 图样

样品 203181 的 SEM 测试结果如图 4.4 所示。由表面形貌来看，晶粒排列非常紧密，没有缺陷，晶粒尺寸在十几纳米量级。

### 4.2.3 ZnO(A1) 陶瓷靶和金属靶溅射成膜的比较分析

ZnO(Al)陶瓷靶和金属靶溅射成膜的比较分析如表 4.4 所示。

表 4.4 陶瓷靶和金属靶溅射成膜的比较

靶材	溅射电源	溅射功率(w)	$R_{\square}$ ( $\Omega$ )	透过率	薄膜致密性	晶粒尺寸(nm)	工艺重复性
金属靶	射频	200~300	200 左右	>85%	有缺陷	几十~一百	较差
陶瓷靶	射频	200~300	60~400	>85%			较好
	直流	30~50	30~40	>85%	好	十几	好

#### 4.2.4 结论

由直流溅射 ZnO(Al)陶瓷靶制备的 ZnO(Al)薄膜可以低功率溅射，而且晶粒结构，薄膜性能以及工艺的重复性都明显好于金属靶和射频溅射。在纳米量级上结晶状态如此好，这是以前没有估计到的，因而此工艺路线比较适合于薄膜太阳能电池的窗口层的制备，在保持光的高透过率的基础上，将电阻率继续降至  $10^{-4}$  量级（表现为 400nm 膜厚， $R_{\square}$  达到  $\Omega$  量级），还需要继续研究。

## 第五章 CIS 太阳电池的试制探索

根据三种材料的优化工艺, 我们进行了 Glass/Mo/CIS/CdS/ZnO/Al 结构的 CIS 太阳电池的试制探索。

### 5.1 电池的制备工艺

玻璃用电子清洗液清洗后, 磁控溅射 Mo 作为衬底。高温蒸发 Ga, 然后分别直流磁控溅射 10 趟 In、4 趟 Cu 和 20 趟 In.Cu 靶溅射电流为 0.3A, 电压为 320V; In 靶溅射电流为 0.2A, 电压为 360V。衬底加热电流为 25A, 硒化温度在 500°C~510°C 之间, 硒化 30 分钟。缓慢降温后得到 CIGS 薄膜材料。

取 30ml CdCl<sub>2</sub> 溶液、50 ml NH<sub>4</sub>Cl 溶液和 700 ml 水配制成反应溶液, 放置在加热容器中, 加热容器的温度设定为 96°C, 将 CIS 薄膜放入反应溶液中, 反应溶液的最终温度为 87°C~88°C。当恒定在设定温度时, 开始准备分别滴定稀释后的硫脲及氨水。硫脲的滴定速率为 5~7.5 ml/分, 氨水溶液的滴加速率为 7.5~10 ml/分。硫脲滴定的量为 40 ml 左右, 而氨水滴定的量为 40~50 ml 左右。水浴溶液的 PH 值为 8~9 之间。

反应后样品经过清洗脱水风干, 在压强 1.5Pa, Ar:O<sub>2</sub> 比 30:1, 衬底温度 100°C 条件下, 直流溅射 ZnO(Al) 薄膜, 功率为 35w。

Al 栅使用钨丝蒸发法制备。

### 5.2 电池的测试结果

经标准电池校准的 AM1.5 太阳光模拟器的测试。其结果如表 5.1 所示。其中 20524231 样片的 I-V 曲线如图 5.1 所示。

表 5.1 电池测试结果

样品号	Voc (mV)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	效率
20523231	300	9.33	25%	0.70%

20523232	340	8.33	25%	0.71%
20524231	355	13.56	25%	1.20%
20524232	335	9.89	25%	0.83%
20524231	280	10.44	25%	0.73%
20524232	305	11.78	25%	0.90%

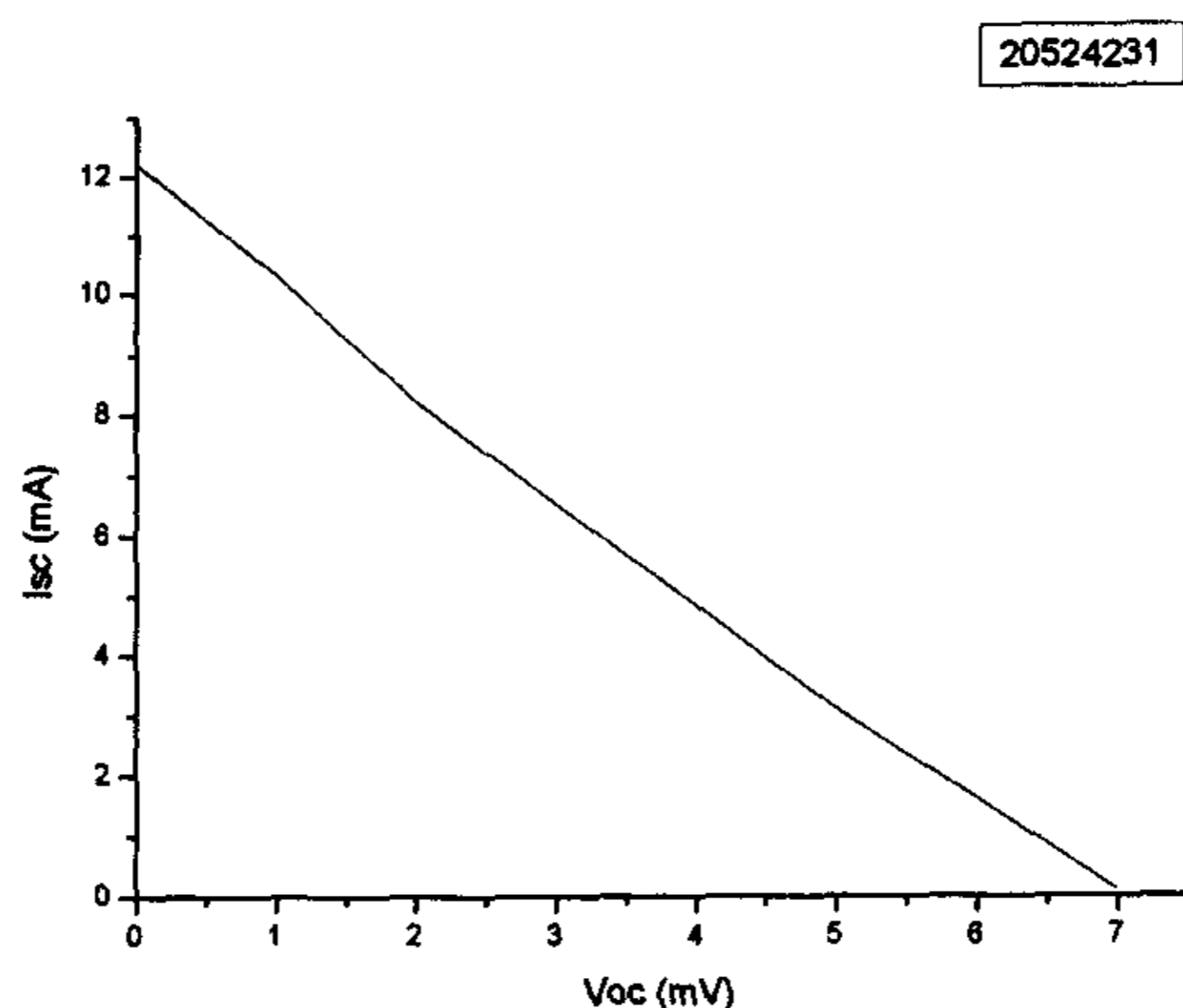


图 5.1 20524231 号电池的 I-V 曲线

### 5.3 测试结果讨论

1). 电池的开路电压最好为 350mV, 表明电池的异质结已经建立, 但距 CIS 电池的开路电压 (380mV) 和 CIGS 的开路电压 (700mV) 还有很大的距离, 这表明异质结结构和 CIGS 材料中 Ga 的掺杂还存在一些问题。

2). 电池的短路电流密度低, 表明吸收层内部还有大量的缺陷态, 可能有晶格缺陷, 没有成为 CIS 结构的二元杂相等, 成为光生载流子的复合中心。同时 CIS 薄膜比较薄, 这批电池吸收层厚度估计不到 1 $\mu$ m, 而按要求应达到 1.5~2 $\mu$ m

才能将绝大部分的光吸收完。另外，窗口层 ZnO 及过渡层 CdS 的厚度还应再进行调整，以减少光损失。

### 3). 电池的填充因子太小有多种原因

①吸收层 CIS 薄膜估计还有一些低阻的二元相存在，如  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  等，使得异质结漏电严重；

②过渡层 CdS 薄膜缺少 200~300°C 在  $\text{N}_2$  气氛中进行热处理，这时薄膜中还存在 S 的单斜相。Cd 和 S 还没有发生充分的固相反应，还没有得到结晶完好的六方相 CdS 薄膜。因而这些都作为异质结内部的缺陷态，影响着电池填充因子；

③电池的各层界面不匹配直接导致串联电阻过大，在这方面还需要很好地研究。

## 结 束 语

虽然电池效率仅有 1.2%，而且填充因子很差，但它的意义在于：

- 1) 这是我们采用 ZnO(A1) 薄膜作为窗口层, CdS 薄膜作为过渡层的第一块电池;
- 2) 这是我们采用金属预置层光硒化法制备的第一批 CIS 电池, 表明新的技术路线得到贯通;
- 3) 虽然这批 CIS 电池转换效率从 0.7%~1.2%, 这不是偶然的一片电池, 这表明各层材料的制备技术在这个层次上具有很好的重复性。

为了进一步深入研究, 还有一些新的改进建议:

- 1) Se 源的改进
  - a. Se 源升温结构的改进

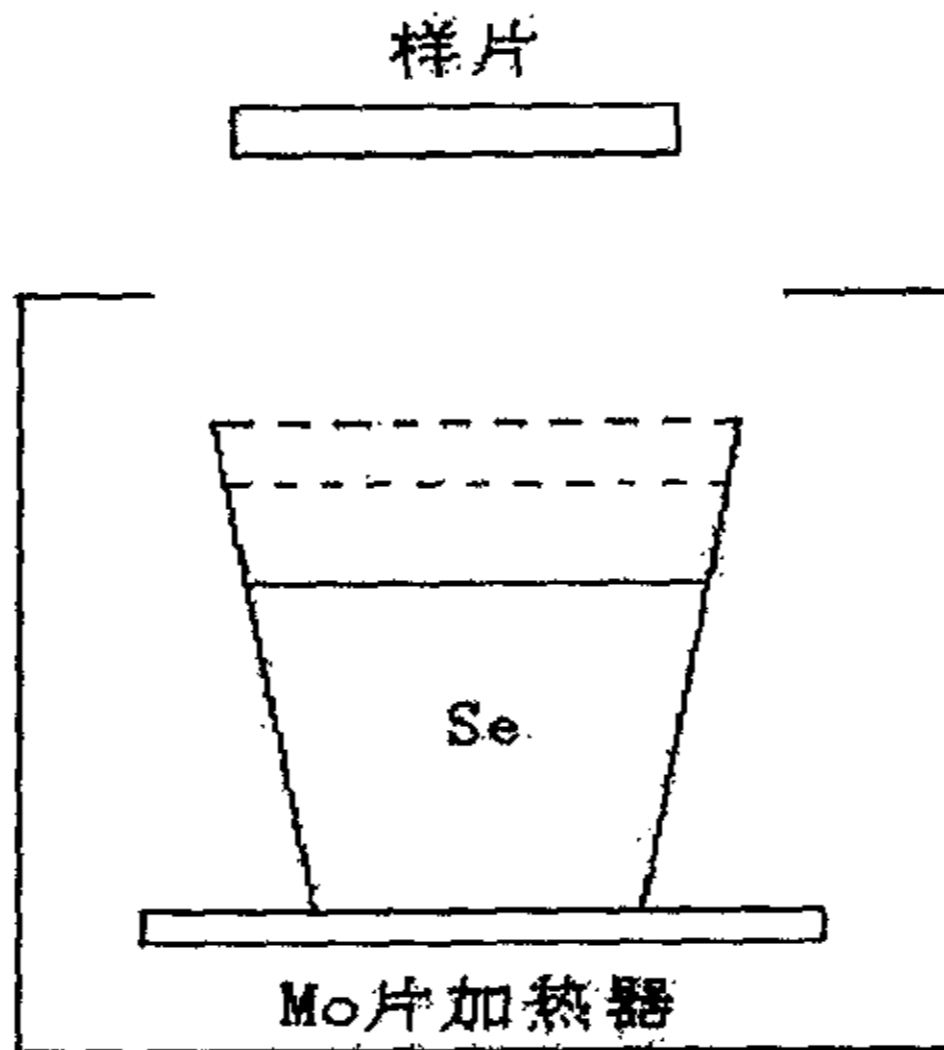


图 1 下加热式 Se 源结构图

原先硒化系统采用的是下加热式的 Se 源结构, 如图 1 所示。Se 源的下方为一 Mo 片加热器。

下加热式 Se 源存在不少的问题, 例如 Se 源的热容量很大, 而 Mo 片加热器的功率虽然不小, 可是加热的速度很慢。而且加热速度慢, 降温速度也慢, 导

致实验周期加长。

经过改进的 Se 源结构图如图 2 所示

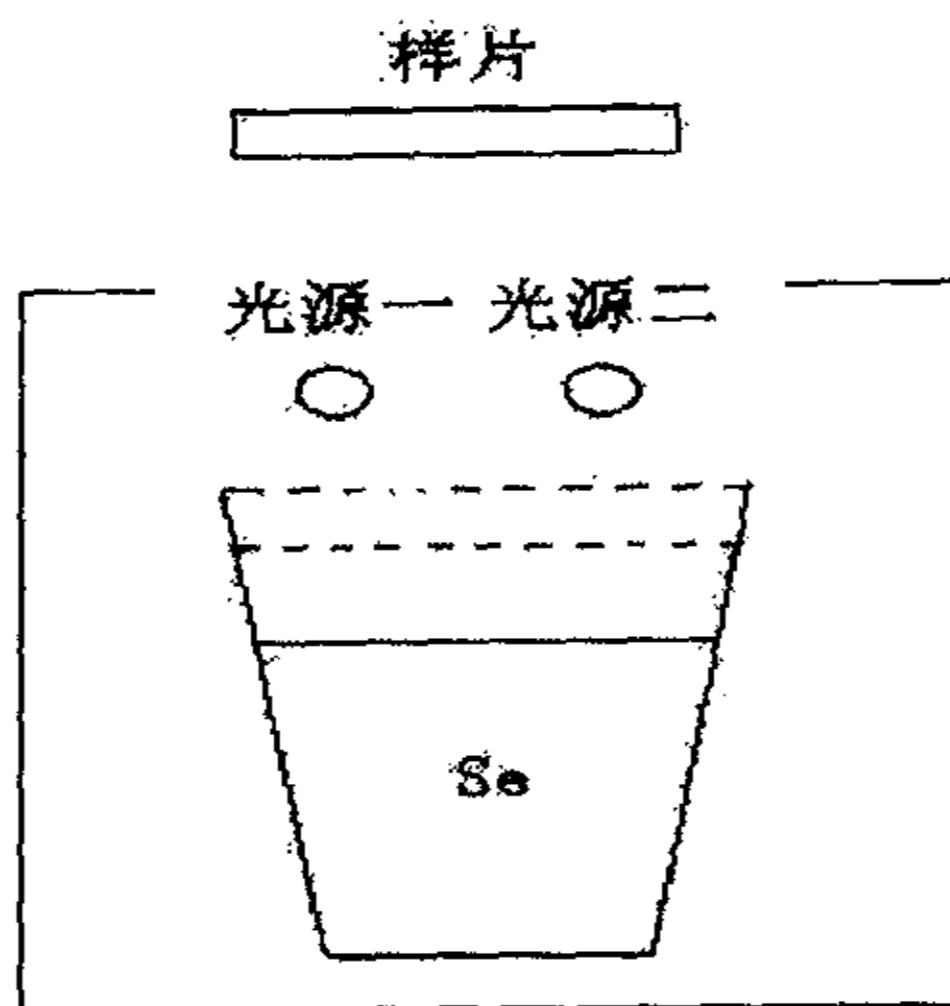


图 2 光加热式 Se 源结构图

光加热式 Se 源结构如图 2 所示。光加热式 Se 源是将原来的 Mo 片加热器改成用 Se 源上方的光源光照 Se 源，来使得 Se 源升温。用大功率光源光照 Se 源后，Se 源的温度升高的很快，降温速度也快了許多。而且光照对打开 Se 大分子团的作用时间加长。

#### b. Se 源位置的改进

由于现有的设备条件，溅射 Cu、In 的靶材，蒸发 Ga 的舟和 Se 源在同一真空室，容易对靶材和 Ga 舟产生 Se 的污染。应该设计一个新的小真空室，将 Se 源与靶材和 Ga 舟隔离开，使 Se 蒸汽无法产生污染。

#### 2) 改进光硒化光源，

尝试在叠层薄膜后硒化过程引入光子能量更大的激光或波长小于 250nm 的紫外光来分解 Se 的大分子团，活化 Se 分子，硒化效果可能会更好。

### 3) 溅射法替代蒸发法沉积金属 Ga

在制备 Cu、In、Ga 金属预置层的过程中，对 Ga 的制备采用的是蒸发的方法。由于设备的缘故，无法精确的控制 Ga 的蒸发量，而且将来产业化会带来诸如大面积均匀性、生产过程中如何装料等问题的解决难度较大，所以研制了新的 Cu+Ga 靶靠溅射来替代蒸发法制备 Ga。新的 Cu+Ga 靶中，Cu 和 Ga 的原子比为 1:1，可以通过控制溅射电流和时间来控制溅射 Ga 的量，使得 Ga 的蒸发变的可控，从而使制备 CIGS 薄膜更具重复性。

### 4) 与化学水浴法相关的改进

由于在 CBD 法制备 CdS 薄膜反应过程中反应液的温度较高，会有不少水分被蒸发，导致反应液的浓度变大，反应速率加快。如果在烧杯上方加一个盖，可以阻挡水蒸气的散失，同时还可以防止在反应过程中有灰尘杂质进入溶液中，对薄膜产生影响。

可以改造水浴设备，用更精密的温控设备替代现有的用温度计控制加热设备；用精密的加热设备替代热得快。

综上所述，对光硒化法制备 CIGS 薄膜材料、CBD 法制备 CdS 材料、溅射陶瓷靶法制备 ZnO(Al) 材料研究的明显进展，为高效的 Glass/Mo/CIGS/CdS/ZnO/Al 结构 CIGS 太阳能电池的研究奠定了基础。可以相信，只要再进行足够的电池制备方面的探索，在配备必要的实验条件下，获得高效 Glass/Mo/CIGS/CdS/ZnO/Al 结构的 CIGS 太阳能电池在不远的将来是完全可以实现的。

## 参 考 文 献

- [1] 太阳能学报, 国内外电池和光伏发电的进展与前景
- [2] N. Romeo, et al., "A Three Stage Selenization Process for the Preparation of high efficiency Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub>/CdS Thin Film Solar Cells", *14<sup>th</sup> Europe Photovoltaic Solar Energy Conference*, Vol. 1(6), 1997
- [3] Wen S. Chen, John M. Stewart, Reid A. Mickelsen, Walter E. Devaney, Billy J. Stanbery, *Research on Polycrystalline Thin Film CuGaInSe<sub>2</sub> Solar Cells*, June 1993
- [4] 季秉厚, 王万录, "多晶薄膜与薄膜太阳电池", *太阳能学报*, 1999, (特刊)
- [5] A. Rockett, "Fundamental Studies of the Effect of Crystal Defects on CuInSe<sub>2</sub>/CdS Heterojunction Behavior", June 1998
- [6] A. Rockett, A. Agarwal, L. Chung Yang, et al., "Deposition of CuInSe<sub>2</sub> by the Hybrid Sputtering and Evaporation Method"
- [7] A. Rockett, T. C. Lommasson, L. C. Yang, et al., "Deposition of CuInSe<sub>2</sub> by the Hybrid Sputtering and Evaporation Method"
- [8] Kiely, C. J., Pond, R. C., Kenshole, G. and Rockett, A. "A TEM Study of the Crystallography and Defect Structures of Single Crystal and Polycrystalline Copper Indium Diselenide," *Phil. Mag. A*, 63(6), 1991.
- [9] F. O. Adurodija, et al., "Growth of CuInSe<sub>2</sub> Thin Films by High Vapour Se Treatment of Co-sputtered Cu-In Alloy in a Graphite Container", *Thin Solid Films*, 1999, 338, 13-19
- [10] J. R. Tuttle, et al., "Performance of CuInGaSe Based Solar Cells in Conventional and Concentrator Application", *Proceedings of the 1996 Spring MRS Meeting*, San Fran, CA 8-12 April, pp. 143-151
- [11] Kirk A. David, et al., "Quantitative Investigation of Reactions in Copper-indium-gallium Multiplayer Thin Films", *25<sup>th</sup> IEEE PV Specialists Conf.*, Washington D. C., May 12-15, p946-952
- [12] Sang Deok Kim, et al., "Effect of Selenization Pressure on CuInSe<sub>2</sub> Thin Films Selenized Using Co-sputtered Cu-In Precursors", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2000, 62, 357-386
- [13] 温国忠, 硕士毕业论文
- [14] S. Chichibu, T. shioda, et al., "Improved optical Properties of CuInSe<sub>2</sub> Thin Film Prepared by Alternate-feeding Physical Vapor Deposition",

- Journal of Applied Physics*, Vol. 84, No. 1, Jul. 1998
- [15] Hiroaki Matsushita, Saburo Endo, Taizo Irie, "Raman-scattering Properties of I-III-VI<sub>2</sub> Group Chalcopyrite Compounds", *Japanese Journal of Application Physics*, 1992, 31, 18-22
- [16] Neumann H., "Lattice Vibrations in A<sup>I</sup>B<sup>III</sup>C<sup>VI</sup><sub>2</sub> Chalcopyrite Compounds". *Helvetica Physica Acta*, 1985, 58, 337-346
- [17] Yamanaka et al. "Raman Scattering Study of CuInSe<sub>2</sub> Films Prepared by Three Source Rf-sputtering and by Selenization of Cu/In/Se Stacked Layers", *21<sup>st</sup> IEEE photovoltaic Specialists Conference*, 1990, 487-492
- [18] 李长健, 朱践知等, "蒸发硒化法制备 CIS/CdS 太阳电池研究", *太阳能学报*, 1996, 17(4)
- [19] 赵凯, 学士毕业论文
- [20] 傅华新, 林鸿权, "无机镉化合物的开发与应用", *湖南化工*, Vol. 25, 1995
- [21] 李标荣等著, *半导体陶瓷及其敏感元件*, P120
- [22] 刘恩科, 朱秉升, 罗晋生等著, *半导体物理学*, 国防工业出版社, 1994
- [23] 黄书万编著, *光电材料*, 上海科学技术出版社
- [24] 赵学春, 硕士毕业论文
- [25] 孙云, 王俊清, 杜兆峰等, "CIS 和 CIGS 薄膜太阳电池的研究", *太阳能学报*, Vol. 22, No. 2, Apr. 2001
- [26] 孙云, 龚晓波等, "固态源后硒化制备 CIS 薄膜的研究", *金属功能材料*, 2001, 8, 112-115
- [27] 孙云, 龚晓波等, "固态源硒化法制备铜铟镓硒薄膜的研究", *功能材料*, 2001, 32, 855-858

## 致 谢

本文是在孙云教授的亲切关怀和悉心指导下完成的。孙老师渊深广博的知识、孜孜不倦的奉献精神、一丝不苟的治学精神、达观的生活态度对我教益颇深。三年来，孙老师在学业上谆谆教导、在工作中提供了宽松的环境，遇到困难时，又给予热情的鼓励和悉心的帮助。在此向孙老师表示最诚挚的敬意和感谢！他的言传身教、关心爱护，将永远铭刻在我心中。

同时，我也向李长健教授、刘维一博士、李凤岩高工和周志强工程师致以深深的谢意。李先生严谨的治学态度和深厚的知识基础以及刘老师灵活多变的思路和开放式的教学思想，给了我很深的影响，将使我终生受益。刘老师、李凤岩高工和周志强工程师对我实验和论文的指导做了大量的工作，提供了大量的实验数据。在此，我表示深深的谢意！

感谢薛俊明博士、李洪波老师、及周祯华、陆靖谷和孙健三位工程师对我论文工作的大力帮助。在此，对所内其他师长们对我的教育和培养也都表示衷心的感谢。

已毕业师兄温国忠为本课题的开展做了许多前期工作；张佳友师兄和薛玉明同学也为本论文做了许多研究工作，帮我解决了工作中的许多问题。同时特别感谢朴英美、黄菲和杨慧颖等同学对论文工作给予的多方面支持与帮助，我永远不会忘记大家一起合作的愉快。

特别感谢于德月同学对我的论文的支持和帮助！

感谢所有关心和帮助过我的老师和同学们！

最后深深的感谢我的父母和亲友，他们的支持和期望是我前进的力量！