

摘要

Cu(In,Ga)Se₂(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%。CIGS 太阳能电池如此优越,没有实现产业化的最大障碍就是制造工艺的重复性达不到工业化的要求。而制备 CIGS 太阳能电池最难最关键的一步是吸收层 CIGS 的沉积。

本论文提出的光硒化法,就是试图探索一条简单、可靠、有重复性的制备 CIGS 薄膜材料的工艺技术。本文首先阐述了光硒化法制备 CIGS 薄膜材料的工艺方法、生长机理和化学反应过程;接着,详细探讨了其制备过程中影响 CIGS 薄膜材料重复性的关键因素,并在大量实验的基础上,通过对 In/Cu 原子配比、衬底温度、硒源温度、光硒化和二次光硒化以及导电层 Mo 与 CIGS 膜之间的 Ga 的作用等关键工艺的详细研究,使 CIGS 材料的制备的工艺重复性得到了改善,膜的性能有了较大提高;最后,对光硒化制备过程中 Ga 的掺入问题进行了详细的探讨,总结出了 Ga 的有效掺入工艺,成功的解决了 Ga 的掺入问题。

关键词: Cu(In,Ga)Se₂, 光硒化, 二次光硒化, 工艺重复性, 掺 Ga

Abstract

Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) solar cell is wishfully expected as the mainstreaming with its low cost, high conversion efficiency and prominent stability. Up to now, Its highest conversion efficiency has reached 18.8%. Despite its so much advantage, its technical reproducibility, which can't meet the industrialized demands, is the greatest obstacle in the realization of industrialization. And its deposition of absorber layer is the most difficult and critical step in CIGS Solar cell preparation.

In this dissertation, the photo-selenization method is put forward to explore one simple, reliable and reproductive technology in CIGS thin film preparation. Firstly, the technological process, the growth mechanism and the chemical reaction in preparing CIGS thin film by the photo-selenization method are set forth. After that, the key factor in the reproducibility of CIGS thin film is analyzed in detail. Based on a large number of experiments, the technical reproducibility and the performance of the film have been improved, by studying the key technique such as the blending ratio of In/Cu, the substrate temperature, the Selenium temperature, the photo-selenization and the secondary Photo-Selenium, and the effect of Ga between the conductor layer Mo and CIGS film. At last, the dope of Ga is discussed at length and has been solved successfully by concluding the effective Ga-doped technique.

Key words: Cu(In,Ga)Se₂, Photo-Selenization, Secondary Photo-Selenization, Technical reproducibility, Ga-doped

第一章 绪论

1.1 本论文研究的背景

开发新能源和可再生清洁能源是二十一世纪世界经济发展中最具决定性影响的五项技术领域之一。充分开发利用太阳能是世界各国政府可持续发展的能源战略决策,其中阳光发电则最受瞩目。由于它独具许多优点,如安全可靠,无噪声,无污染,能量随处可得,不受地域限制,无需消耗燃料,故障率低,维护简便,可以无人值守,建设周期短,规模大小随意,无需架设输电线路,可以方便地与建筑物相结合等。这些优点都是常规发电和其它发电方式所不及的。

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%^[1]。

降低光伏发电成本是这一领域发展的关键,廉价、高效、稳定的太阳能电池是未来光伏器件的发展方向。目前以玻璃为基底的CIGS薄膜太阳能电池转换效率为18.8%(0.4cm²面积),组件效率为11.1%(3665cm²面积),输出功率为40.6Wp,已接近多晶体硅电池的世界纪录,而成本却只是它的1/3。正是由于CIGS薄膜太阳能电池的这种低成本、高效率、无衰退等优点,很有希望成为新一代太阳能电池的主流产品。而CIGS薄膜太阳能电池正因为具有上述优点而成为目前国际上研究的热点。

CIGS太阳能电池性能如此优越,没有实现产业化的最大障碍就是制造工艺的重复性达不到工业化的要求。制备CIGS太阳能电池最难最关键的是吸收

层 CIGS 的沉积, 主要原因是 CIGS 多晶半导体薄膜的元素成份较多, 结构比较复杂, 制备过程难以控制, 并且对 CIGS 薄膜材料基本特性及晶化状况还没有完全弄清楚。采用蒸发法制备 CIGS 薄膜材料, 虽然可以制备出高效电池, 但它的各种工艺条件是相互影响的。几乎每一个参量的不稳定都会影响到其它各参量的控制。电池性能由原子配比和晶格匹配不当而产生的结构缺陷而过于敏感, 导致高效电池的良品率偏低。因此很多国家加强了基础性研究, 主要针对 CIGS 薄膜的生长机理和半导体分析, 意图通过对 CIGS 材料的研究, 优化吸收层的工艺技术, 探索出简单、可靠、具有重复性且适于工业化的 CIGS 太阳电池的制备技术。

1.2 本论文研究的目的和意义

目前, CIGS 薄膜制备工艺方法有许多种, 如共蒸发法、分步蒸发硒化法、后硒化法等。其中后硒化法又包括 H_2Se 硒化法和固态源硒化法。当前, 国际上比较流行“三步蒸发硒化法”制备 CIGS 薄膜材料。我们用这种方法制备的 CdS/CIGS 电池效率已超过了 9%, 虽然是目前我实验室的最好水平, 但是长期困扰我们的工艺重复性的问题依然没有得到很好的解决。

事实上, 在我们实验室现有条件下, 用蒸发法生长 CIGS 薄膜没法精密控制主要的半导体工艺参数, 而且我们对各元素蒸发过程中的沉积速率控制是极其粗糙的。我们制备 CIGS 电池中对重复性影响最大而又最难解决的问题是各元素蒸发过程中的不可控因素, 因而, 为了使 CIGS 材料的制备工艺获得更好的重复性, 就必须加大对 Cu、In、Ga、Se 四种元素的控制精度。在这方面, 溅射法比蒸发法有明显的优势。用溅射法制薄膜时, 到达基片的溅射粒子的能量比蒸发法的要大得多(比蒸发法高 1~2 个数量级)^[2], 因此溅射法可使膜与基片的附着力增加, 还会由于高能粒子轰击薄膜表面使其温度上升而改变薄膜的结构, 制备出的膜结实致密。同时溅射法还能很好的控制膜的生长速率, 由此而控制元素配比更为有效, 并且节省材料成本。本

论文对金属元素沉积就是由蒸发工艺改为磁控溅射。

在制备 CIGS 薄膜方法中, 由于 Cu/In/Ga 叠层结构再硒化的技术路线重复性较好, 有的国家已将其作为工业化生产的技术方案。国外已有人采用各元素先后成膜, 用 H_2Se 气体为硒化源, 虽然薄膜生长较为均匀, 但 H_2Se 剧毒, 价格昂贵, 而且对设备要求非常严格, 对工业化生产不是最好的方案。我们曾经采用固态源后 Se 化工艺: 将固态 Se 蒸发为饱和蒸汽, 通过控制衬底温度和蒸汽压强, 来实现硒化过程, 由此可降低成本, 而且无毒, 工艺的重复性也有很大的提高。缺点是 Cu、In、Ga 容易与 Se 的大分子团反应, 薄膜体积膨胀且附着性变差, 因此需再度改进。

本课题提出的光硒化法, 是在固态源后硒化法的基础上, 用特定波长和强度的光照, 使 Se 的大分子团分解并使 Se 原子激活从而使硒化过程易于控制。同时, 通过一定强度的光照, 达到在硒化过程中快速升高衬底温度的目的。光硒化法制备 CIGS 薄膜材料的意义在于避免 H_2Se 硒化法的剧毒, 克服了固态源硒化法反应不充分等缺点, 同时保留了后硒化法本身易于控制组份比的优点, 有望成为 CIGS 太阳能电池产业化中的关键工艺。

1.3 本论文的主要内容

本文首先阐述了光硒化法制备 CIGS 薄膜材料的工艺方法、生长机理和化学反应过程; 详细探讨了其制备过程中影响 CIGS 薄膜材料重复性的关键因素, 并在大量实验的基础上, 通过对 In/Cu 原子配比、衬底温度、硒源温度和光硒化及二次光硒化以及 Mo 导电层与 CIGS 膜之间 Ga 的作用等关键工艺的详细研究; 最后, 对光硒化制备过程中 Ga 的掺入问题进行了详细的探讨, 总结出了 Ga 的有效掺入工艺, 成功的解决了 Ga 的掺入问题, 使 CIGS 材料的制备的工艺重复性得到了改善, 膜的性能有了较大提高。

第二章 光硒化法制备 CIGS 薄膜材料工艺过程

2.1 工艺过程

光硒化法是在后硒化法的基础上，在玻璃 Mo 衬底上，Cu、In 层的沉积采用溅射法，Ga 层采用蒸发的方法混合成膜，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。制备出满足化学配比的 CIGS 薄膜材料。

2.2 光硒化法的工艺流程

光硒化法制备 GIGS 薄膜的工艺流程如图 2.1 所示：

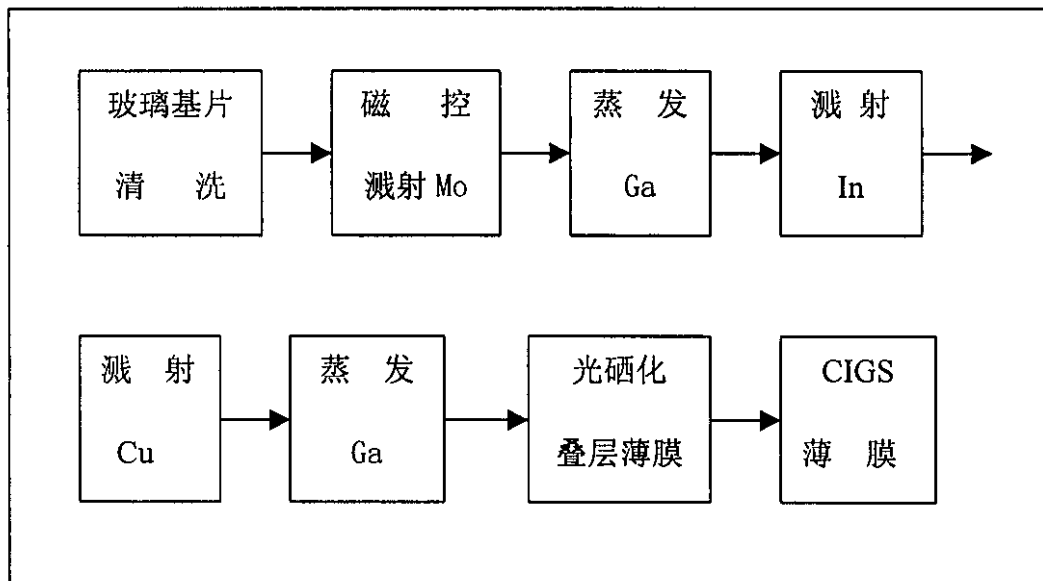


图 2.1. 光硒化法工艺流程图

2.3 光硒化工艺的设备结构

我们采用蒸发和溅射混合成膜工艺制备 Cu、In、Ga 叠层膜，而后再光硒化制备 CIGS 薄膜的设备构造如图 2.2 所示：

真空室中有 A、B、C、D 四个源。其中 A 为 Ga 蒸发源，B 为 Cu 溅射靶，C 为 In 溅射靶，D 为 Se 蒸发源。

a) 为了防止 Ga 与 Mo 在高温下反应形成 Mo 和 Ga 的化合物，改变被蒸发物的组分 Ga 舟采用的是石英舟材料，将其镶嵌在 Mo 舟内，由 Mo 舟导电将石英舟加热。同时舟体具有一定的深度，以免高以免高温下融熔的 Ga 爬出舟体。

b) Cu、In 都是金属靶，采用直流磁控溅射。

c) Se 舟舟体呈梯形，上方张口较大。里面可盛较多量的 Se，以保证 Se 的蒸发量。舟体上方盖有二层网孔板，使 Se 蒸气从网孔出来，保证蒸发的均匀性。更重要的是，在 Se 舟的上方有一个光源，以便对金属叠层膜进行光硒化。

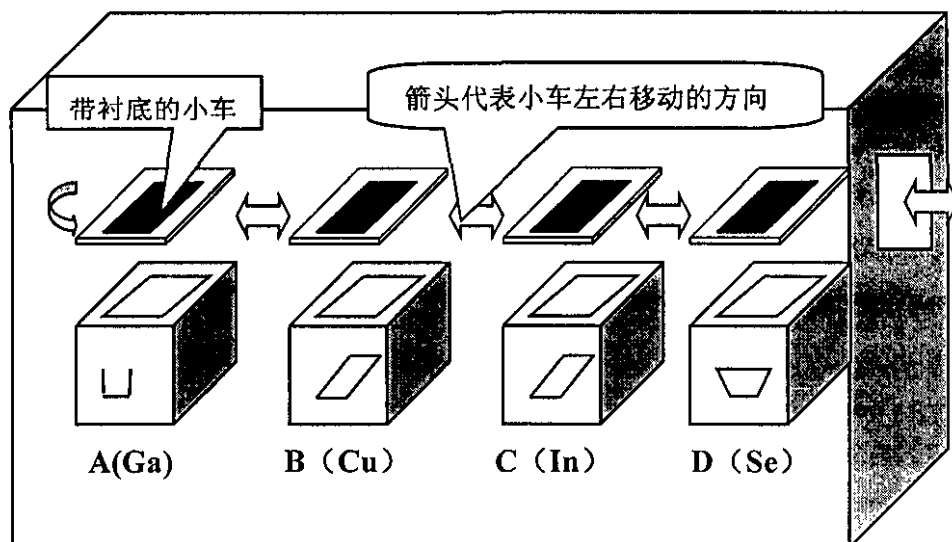


图 2.2 光硒化工艺的设备构造

2.4 光硒化法制备 CIGS 薄膜工艺步骤

用光硒化法制备 CIGS 薄膜材料的具体步骤为：

- (1) 预抽真空度到 8×10^{-4} Pa, 移动携带衬底（玻璃+Mo 层）的小车到正对 Ga 舟位置, 衬底升温到 500°C 左右, 稳定 2~3 分钟, 同时缓慢加热 Ga 舟至发红透亮且 Ga 呈熔融态, 温度在 700°C 以上开始蒸发 Ga, 时间大约为 8 分钟, Ga 层厚度在 100nm 左右。这时 Ga 会扩散到 Mo 中形成 $\text{Mo}_6\text{Ga}_{31}$, 以提高膜的附着性^[3]。
- (2) 在 Ar 气压强为 3.0Pa 左右, 衬底温度 100°C 条件下, 调节溅射功率。在一定的功率下待辉光稳定后, 在 In 靶位置移动小车, 来回扫描 22 次, 溅射 400nm 左右的 In。然后在 Cu 靶位置来回扫描 6 次, 溅射 180nm 左右的 Cu, Cu/In 原子比约为 1.0。
- (3) 将小车移动到 Ga 舟位置, 衬底温度升高到 150°C 左右, 再一次蒸发 100nm 左右的 Ga。蒸发时间在 10 分钟左右。
- (4) 移动小车到 Se 源位置, 加热 Se 源使温度到 165°C 左右时, Se 开始蒸发。衬底加热, 同时打开光照, Se 源温度保持在 200°C 左右, 衬底温度快速升高到 $460 \sim 500^{\circ}\text{C}$, Se 化 15 分钟。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。
- (5) 如果再进行第二次硒化, 则以 CuInSe_2 膜为衬底, 在 200°C 的衬底温度条件下, 再次溅射 30nm 左右的 Cu 和蒸发 100nm 左右的 Ga。
- (6) 在衬底温度为 510°C 的条件下, 重复步骤 (4), 再一次进行光硒化。即可获得晶粒排列紧密的 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ 薄膜。

第三章 光硒化法制备 CIGS 薄膜材料的生长机理

3.1 物理过程

由薄膜物理学^[4]，我们知道，薄膜生长各参数（即源温、衬底温度、蒸汽压等）决定薄膜的微结构、表面形貌及有关性能。对于 Se 这种 VI 族元素，在常温常压下，其熔点是 221.3°C ^[5]。固态 Se 表现出的是一种六方角结构，Se 在蒸发时表现出复杂的状态。质谱分析法表明，硒的分子表现形式是从单分子体到 Se_{10} ，以 Se_3 、 Se_6 、 Se_8 等大分子团形式存在较多^[6]。因此，在 Se 的蒸发沉积过程中，由于 Se 的这些大分子团的存在，对化合物薄膜的成核、生长、结晶必然会产生较大的影响。而硒化过程的实质是 Cu、In、Ga、Se 四种组分发生化学反应的过程，Cu、In、Ga 在与 Se 的大分子团反应时比单质 Se 更复杂，反应速率更慢。因此，在固态源 Se 化沉积过程中，活化 Se 分子，分解 Se 的大分子团就显得尤为重要。

我们在对叠层薄膜后 Se 化时增加辅助光源光照，以较高光子能量入射到基底表面。在光能和热能的共同作用下，导致薄膜成核和某些生长特征的改变。如果这些能量与化合物的结合能相近，则必然会键促进薄膜的化学反应，明显地影响薄膜的结构和特性^[7]。

下面将从三个方面来阐述光硒化 Cu、In、Ga 叠层金属膜辅助光照的作用：

3.1.1 光照可打开 Se 的大分子团

在高真空条件下，当 Se 源的温度上升到 165°C 左右开始有少量 Se 蒸气（从真空度我们能判断），这时衬底温度加热到 200°C 左右，在单一的热能下，被蒸发 Se 原子与 Cu、In 等金属原子化学反应的结合能相比，能量要低得多，在沉积过程中所起的作用较小^[7]。尤其是对于 Se 的大分子团仅靠单一热能的作用不容易分解，通过增加辅助光照在热能和光子能量的共同作用下，以

提高入射到衬底表面的粒子能量。增加光照，作为辅助的激发手段可以发挥两方面的作用：一是热作用；二是光活化作用^[7]。由于我们现在用的是可见光光源（卤钨灯作光源，长波较多，热作用明显），光子的能量不是很高，起的主要是热作用。如果用我们用光子波长小于 250nm 紫外波段的光源，那么这种高能量光子可以直接促进反应物气体分子的分解。入射光子的能量与 Se 的大分子团的晶格结合能相近，因此入射光子扰动了 Se 的大分子结合的化学键，这样必然使 Se 的大分子团分解更加容易进行，将 Se 原子激活。

3.1.2 光热可使衬底快速升温

后硒化处理效果除了与 Se 源本身的蒸发温度及衬底温度高低有关，还与衬底温度的变化速率有着直接的联系。国外文献报导^[3]，当衬底温度为 400℃左右时，硒化过程中材料本身容易发生损耗，即在这个临界温度下，In 会发生损失，这时 Cu/In 原子配比会发生较大幅度变化。其主要原因是在低温下生成不稳定 In_xSe ($x>1$)，在 400℃这个温度下容易被反蒸发掉^[8]。由于稳定的 Cu/In 原子配比是制备优质 CIGS 薄膜的关键。在后硒化过程中增加辅助光照，在光与热的共同作用使衬底温度快速跳过 400℃这一临界温度，这样可抑制或者消除临界温度下 In 的流失，避免 Cu/In 原子配比发生变化，将极大地改善其工艺重复性。

3.1.3 光照可提高薄膜表面的附着力

通过在对叠层金属薄膜进行后硒化过程中增加辅助光照，使衬底两面受热，提高了沉积的基片温度，并且通过一定能量光子对衬底的轰击，有利于薄膜和基片间原子的相互扩散，而且会促使薄膜内部的化学反应，增强化学退火的作用，形成有效的界面键合，从而有利于形成扩散附着和化学键力附着，提高界面的附着力^[9]。

3.2 化学反应过程

光硒化法制备 CIGS 吸收层是在光和热的作用下 Cu、In、Ga、Se 四种

元素进行化学反应的过程。化学过程本身是由参加反应的分子的内部化合键的特性决定的，而且在不同的工艺条件下（特别是温度条件）反应的进程会有所不同，生成的中间化合物的成分也不一样。

3.2.1 不同温度下生成的化合物不同

各元素可进行的化学反应^[10]如下：

①Ga 与 Se 的反应： 在高真空中加热 $2\text{Ga}+\text{Se}\rightarrow\text{Ga}_2\text{Se}$ ，但在 300℃ 以上的温度条件下， Ga_2Se 容易被再次蒸发

将 Se 蒸气通过加热至 1200℃-1300℃ 的金属 Ga $2\text{Ga}+3\text{Se}\rightarrow\text{Ga}_2\text{Se}_3$
（熔点 1020℃）

在 1100℃ 加热 $\text{Ga}+\text{Se}\rightarrow\text{GaSe}$ （熔点 960℃）

②In 与 Se 的反应：

在高度真空中加热 $2\text{In}+\text{Se}\rightarrow\text{In}_2\text{Se}$ （相当软的黑色物质），容易被再次蒸发

加热 $2\text{In}+3\text{Se}\rightarrow\text{In}_2\text{Se}_3$ （熔点 890℃）

高温加热 $\text{In}+\text{Se}\rightarrow\text{InSe}$ （熔点 660℃）

③Cu 和 Se 的反应：

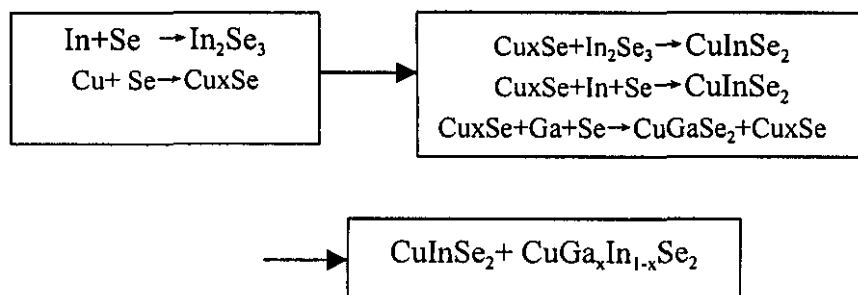
在真空中加热 $\text{Cu}+\text{Se}\rightarrow\text{Cu}_x\text{Se}$ （有色）

我们可以看到，Cu、In、Ga 与 Se 的反应在低温下和高温下反应生成的化合物不一样，In 与 Ga 在不同的温度条件下与 Se 反应生成的产物均不止一种，而且有些在低温下生成的物质在温度升高时会被反蒸发（如 Ga_2Se 和 In_2Se ）。因此，我们在光硒化阶段可选择适当的温度条件来调制反应朝着我们所预期的方向发生，使反应尽可能生成理想的产物。同时可使得一些在较低温度条件下生成的，我们不希望某些中间产物（如 In_2Se 和 Ga_2Se ）在某一衬底温度范围被反蒸发掉。

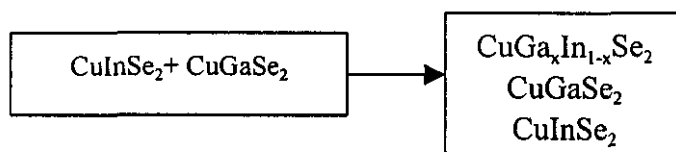
3.2.2 光硒化合成 CIGS 薄膜的化学反应过程

$\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ 是一种黄铜矿结构的四元化合物半导体材料，它实际上是两个三元化合物^[13] ($\text{CuInSe}_2 + \text{CuGaSe}_2$) 的固溶体。因此我们在用光硒化法制备 CIGS 薄膜的过程中，通过不同的工艺条件，先合成两个三元化合物 CuInSe_2 和 CuGaSe_2 ，再在一定的条件下合成 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ 。因此，在光硒化法制备 CIGS 薄膜过程中，我们可以通过二次光硒化合成更加优质的 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ 薄膜。

(1) 在较精确控制 Cu/In/Ga 配比的基础上，选择 $460^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ 的衬底温度下对 Ga/In/Cu 叠层膜进行一次光硒化，我们可以得到以 CuInSe_2 为主， $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ 为辅的复合材料。其发生的化学反应为：



(2) 二次光硒化是以 CuInSe_2 为衬底，在 510°C 的衬底温度下对 $\text{CuInSe}_2/\text{Cu}/\text{Ga}$ 叠层膜进行第二次硒化处理。生成 $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ 为主， CuGaSe_2 ， CuInSe_2 为辅的复合材料。其化学反应式为：



如果 Se 化条件合适即可生成单一的 $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ 化合物。

第四章 光硒化法制备 CIGS 薄膜材料的关键工艺探讨

本章利用通过金相显微镜、XRD 衍射谱、SEM 等仪器的观察,分析薄膜材料的晶相成分及表面形貌,研究 Cu/In 配比、衬底温度、Se 源温度、Mo 导电层与 CIGS 膜间 Ga 层的作用,辅助光照以及二次光硒化对薄膜的结晶状况以及化合物组分的影响,以期探明制备具有良好光电特性的 CIGS 薄膜的规律性。

下面就此作一个较详细的讨论。

4.1 In/Cu 对比对 CIGS 薄膜形成的影响

精确控制 Cu/In 配比是制备优质 CIGS 薄膜极为关键的一个因素。以前我们用“三步蒸发法”制备 CIGS 薄膜材料,Cu/In 配比是通过 Cu/In 投入量来控制的,由于我们无法精确控制 Cu、In 的蒸发速率,因而对 Cu/In 配比的调节是极其粗糙的。叠层膜采用溅射法来沉积叠层薄膜,可得到较精确的 Cu/In 配比。

将 In/Cu 不同配比的叠层膜(其他条件都相同)分成若干组,在不同的硒化条件下生成的化合物薄膜材料,经过 XRD 衍射谱测试分析结果如表 4.1。根据此表而分析:

4.1.1 几种相同的 In/Cu 对比,不同的硒化条件生成的硒化物

1) In/Cu 原子比为 1.0 的样品(032102-1*和 032202-2*)在不同的硒化条件下进行处理,其衬底温度、硒化温度都不一样,特别是一个样品进行了光硒化,另一个样品硒化时没有加上辅助光照,其生成的化合物是同一种材料 CuInSe_2 ,这表明在 In/Cu 原子对比接近 1.0 的条件下,硒化过程中衬底温度在 $455\sim 465^\circ\text{C}$ 范围内和硒原子浓度在一定范围变化以及是否光照对硒化物的生成影响不大^[11]。

表 4.1 几种同一条件的基片衬底, 不同的硒化条件生成的硒化物

In/Cu 原子比	样品号	衬底温度 ($^{\circ}\text{C}$)	光照时间 (min)	Se 蒸发温 度 ($^{\circ}\text{C}$)	硒化物 成分
1.0	032102-1	465 ± 10	20	210 ± 5	CuInSe_2
	032202-2	455 ± 10	0	200 ± 5	CuInSe_2
0.959	032202-1	465 ± 10	20	210 ± 5	$\text{CuInSe}_2 + \text{CuIn}_2\text{Se}_{3.5}$
	031602-1	455 ± 10	0	200 ± 5	$\text{CuInSe}_2 + \text{CuIn}_2\text{Se}_{3.5}$
1.409	010326-1	500 ± 10	15	205 ± 5	$\text{CuIn}_2\text{Se}_{3.5} + \text{CuInSe}_2$ $+ \text{CuGa}_{0.3}\text{In}_{0.7}\text{Se}_2$
	010326-4	500 ± 5	15	200 ± 5	$\text{CuIn}_2\text{Se}_{3.5} + \text{CuInSe}_2$ $+ \text{CuGa}_{0.3}\text{In}_{0.7}\text{Se}_2$
	040601-4	465 ± 10	0	200 ± 5	$\text{CuIn}_2\text{Se}_{3.5} + \text{CuInSe}_2$
1.727	032802-1	455 ± 10	15	205 ± 5	$\text{CuIn}_2\text{Se}_{3.5} + \text{CuInSe}_2$
	032802-4	500 ± 10	15	200 ± 5	$\text{CuIn}_2\text{Se}_{3.5} + \text{CuInSe}_2$ $+ \text{CuGa}_{0.3}\text{In}_{0.7}\text{Se}_2$

注: $\text{CuInSe}_2 + \text{CuIn}_2\text{Se}_{3.5}$ 或 $\text{CuIn}_2\text{Se}_{3.5} + \text{CuInSe}_2$ 表示两种硒化物的混合, “+” 左侧为主要
硒化物, 其他类推。

2) In/Cu 原子比为 0.959, Se 化条件不同 (样品号 032202-1* 和 031602-1*),
这种情况下生成的硒化物是以 CuInSe_2 为主, 还辅有 $\text{CuIn}_2\text{Se}_{3.5}$ 成分, 这
表明衬底温度在 $455 \sim 465^{\circ}\text{C}$ 范围内, 硒原子浓度和是否进行光照对生成

硒化物成分的影响并不敏感。说明 In/Cu 叠层薄膜制备工艺的偏差或元素配比的误差对硒化物的合成和结晶有较大的影响。

- 3) In/Cu 原子比为 1.409 或是 1.727 (In/Cu 原子配比偏差很大) 在不同的工艺条件下进行硒化处理, 生成的硒化物组分中, $\text{CuIn}_2\text{Se}_{3.5}$ 这种成分明显增多。这与国外许多文献中报导的掺 In 多的 CIS 膜中 $\text{CuIn}_2\text{Se}_{3.5}$ 成分较多相一致, 而且还存在 CuIn_3Se_5 和 CuIn_5Se_8 ^[12], 然而这两种化合物在 XRD 光谱中找不到。这些成分的存在会导致 CIS 膜的光电特性的不良, 膜层质量降低。这说明 In/Cu 配比的偏差对硒化物的形成和结晶有很大的影响。
- 4) 上述所有的薄膜中, 金属叠层结构均为 Ga/In/Cu/Ga, 在此基础上进行 Se 化, 我们发现, 衬底温度在 500℃ 以上时 Se 化结果: 即使 In/Cu 配比偏差较大, 都有 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ 这种化合物存在。这是我们后面要重点讨论的问题。

4.1.2 不同的 In/Cu 原子配比, 同一硒化条件生成的硒化物

表 4.2 列举了同一硒化条件, 不同 In/Cu 元素配比的 Ga/In/Cu/Ga 叠层膜硒化处理结果。表明:

在 In/Cu 原子比接近 1.0 时获得的硒化物的成分较单一 (CuInSe_2); 如果 In/Cu 原子配比出现工艺偏差, XRD 衍射谱中则出现 $\text{CuIn}_2\text{Se}_{3.5}$ 成分; 然而在 In/Cu 原子配比偏差较大时, $\text{CuIn}_2\text{Se}_{3.5}$ 成分明显增多, 且以 $\text{CuIn}_2\text{Se}_{3.5}$ 为主; 只有在衬底温度达到 500℃ 左右进行光硒化, XRD 谱线中才有 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ 这种化合物成分存在。

因此, 从表 4.1 和表 4.2 的分析我们可以得出结论: 基底材料的元素对比对最终硒化物的生成起着至关重要的作用, 元素的叠层薄膜制备工艺对硒化物的生成也有一定的影响, 只有严格控制元素的叠层配比, 其工艺的重复

性才可能大大提高。

表 4.2 列出了同一 Se 化条件下, 不同 In/Cu 元素配比的硒化结果:

样品号	衬底温度 ($^{\circ}\text{C}$)	光照时间 (min)	Se 蒸发 度 ($^{\circ}\text{C}$)	In/Cu 原子比	硒化物成分
01031602-1	455 ± 10	0	200 ± 5	0.959	$\text{CuInSe}_2 + \text{CuIn}_2\text{Se}_{3.5}$
01040902-1				1.0	CuInSe_2
01040601-4				1.409	$\text{CuIn}_2\text{Se}_{3.5} + \text{CuInSe}_2$
01032202-1	465 ± 10	20	210 ± 5	0.959	$\text{CuInSe}_2 + \text{CuIn}_2\text{Se}_{3.5}$
01032002-1				1.0	CuInSe_2
01032802-4	500 ± 5	15	205 ± 5	1.727	$\text{CuIn}_2\text{Se}_{3.5} + \text{CuInSe}_2$ $+ \text{CuGa}_{0.3}\text{In}_{0.7}\text{Se}_2$
010326-4				1.409	$\text{CuIn}_2\text{Se}_{3.5} + \text{CuInSe}_2$ $+ \text{CuGa}_{0.3}\text{In}_{0.7}\text{Se}_2$
032802-3				1.0	CuInSe_2 $+ \text{CuGa}_{0.3}\text{In}_{0.7}\text{Se}_2$

注: $\text{CuInSe}_2 + \text{CuIn}_2\text{Se}_{3.5}$ 或 $\text{CuIn}_2\text{Se}_{3.5} + \text{CuInSe}_2$ 表示两种硒化物的混合, “+”左侧为主要硒化物, 其他类推。

4.2 衬底温度的影响

衬底温度是贯穿整个 CIGS 薄膜制备过程中一个极为重要的工艺参量。这是因为不同的衬底温度, 沉积过程有很大的差别, 这必然会直接影响各元素发生的反应, 从而影响结晶的组分; 根据结晶学理论, 晶粒

的取向和大小也与衬底温度紧密相关；同时衬底温度的选择 Ca 的掺入有着非常重要的意义。

4.2.1 衬底温度的选择对硒化物组分的影响

在制备 CIGS 薄膜材料的光硒化过程中，我们是在制备完 Ga/In/Cu/Ga 叠层薄膜以后再进行光硒化，所有的化学反应的过程和反应产物的产生都在光硒化这个阶段中完成。因此，光硒化阶段衬底温度的选择对于最终硒化物的形成有着最直接的影响。

为了观察不同衬底温度条件下光硒化制备的 CIGS 薄膜材料的化合物组分的变化，我们测试了在其他硒化条件相同的条件下(In/Cu 原子比为 1.0, 硒源温度 210°C , 光硒化 15 分钟) 制备的 CIGS 材料的 XRD 衍射谱, 如图 4.1 所示:

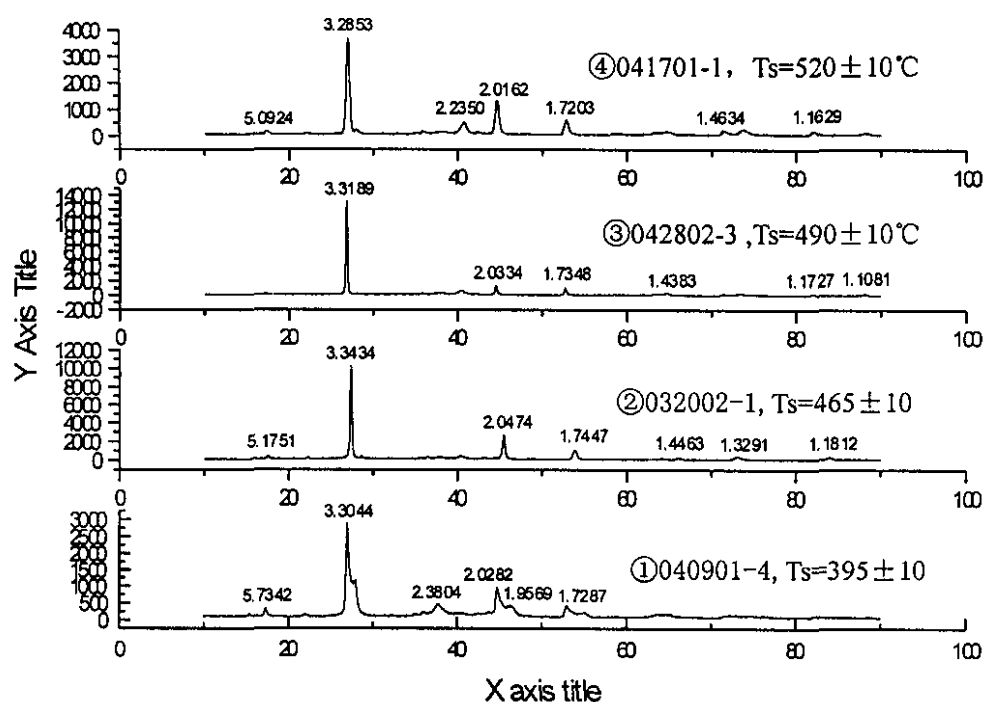


图 4.1 同一工艺条件, 不同衬底温度下 CIGS 膜的衍射谱

通过对不同衬底温度下四片样品的 XRD 谱分析, 我们可得出以下结论:

在同一 In/Cu 原子配比的前提下, 衬底温度较低时 (400℃左右), 制备的膜的特征谱线以 $\text{CuIn}_{2.0}\text{Se}_{3.5}$ 和 CuInSe_2 为主, 另外还含有 In_2Se_3 以及 Cu_{2-x}Se ; 衬底温度达到 465℃左右时, 膜以 CuInSe_2 为主, 而其他化合物的含量很少; 当选取 490℃左右的衬底温度时, 膜主要是 CuInSe_2 和 $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ 成分; 当衬底温度为 530℃以上时, 硒化物的 XRD 特征峰主要是 CuInSe_2 和 $\text{CuIn}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{Se}_2$ 组分。

从测试的结果来看, 我们发现即使 In/Cu 元素配比接近 1.0, 在较低的衬底温度下进行光硒化, 得到的最终硒化物的成分比较多; 当衬底温度有了进一步提高时, Ga/In/Cu/Ga 叠层薄膜光硒化的最终产物比较单一; 在低于 500℃的衬底温度下进行叠层薄膜的光硒化, 硒化产物的 XRD 衍射谱中没有发现 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ 这种化合物存在, 只有在衬底温度达到 500℃的条件下进行光硒化, 硒化物 XRD 特征峰才含有 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ 这种化合物成分。这主要是由于在较低的衬底温度下, Ga 很难与 Se 直接化合生成 Ga_2Se_3 , 而且与 Cu_xSe 化合也不能进行彻底。而当温度过高时, $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ 的含量又会减少, XRD 衍射谱特征峰代之以 $\text{CuIn}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{Se}_2$ 为主。说明 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ 固溶体中 CuGaSe_2 成分更多; 更能说明衬底温度越高, Ga 的掺入更为有效。在对 Ga/In/Cu/Ga 进行光硒化时, 衬底温度为 500℃左右, 生成的 CIGS 膜成份为比较单一的 $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$, 这正是我们所需要的。因此进行 Ga 的掺入虽然要有较高的衬底温度, 但为了 CIGS 膜能够更好的生成 $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ 这种有效成分, 衬底温度也不能过高。

适宜的衬底温度制备的 CIGS 材料化合物种类较少, 而且以 $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ 等有效成份为主, 这对于提高电池的工艺重复性具有很重要的意义。至于衬底温度的选择对 Ga 的掺入的重要意义, 我们在下一章还要详细讨论。

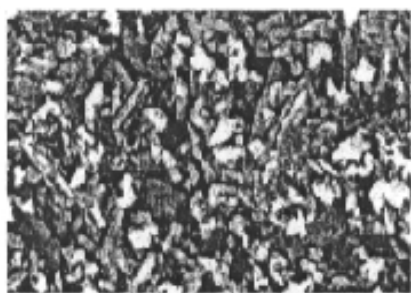
4.2.2 衬底温度对硒化物结晶状况和表面形貌的影响

衬底温度是薄膜生长的一个非常重要的参量, 衬底温度对膜的形态和结

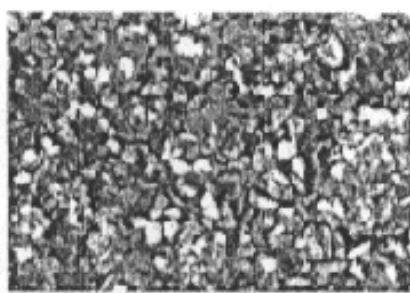
晶状况起着决定作用。根据晶体学理论^[13]，一般来说，在较低的衬底温度下，生长出的晶粒数量较多而尺寸较小，这时就容易形成不规则的粒状集合体。这对于无论是提高电池效率还是 CIGS 薄膜材料的制备工艺都是有害的。在较高的衬底温度下，得到的晶粒尺寸较大，膜表面更平整，膜的致密性、硬度都更高。

通过金相显微镜观察以及 XRD 和 SEM 测试分析发现，在较低的衬底温度下（400℃以下），得到的膜结合较紧密，晶粒较小；并且当衬底温度为 400℃左右时，结果得到的是晶粒尺寸不但小，而且形态更不均匀。其成分中有 Cu 的 Se 化物存在。在 400℃这一衬底温度下，CIGS 薄膜的不规则生长行为在许多文献中都有报导^[8]，其原因可以解释为：在衬底温度为 400℃这一临界温度下，由于在缓慢升温过程中生成的不稳定的 In_xSe ($x > 1$)^[8]，在 400℃被反蒸发掉了，因而导致 Cu 的含量增加，Cu/In 原子配比发生较大幅度变化。但是当衬底温度快速升高到 450℃以上时，膜的结晶状况又发生了较大改进，SEM 测试表明：这些膜有良好的结构特性，平均晶粒大小为 $1\mu\text{m}$ 。另一方面，如果衬底温度快速升高到 450℃以上，富 Cu 现象及膜生长的不均匀性将得到有效消除或抑制。这里要强调的是，这种结果可以重复，并且当衬底温度快速升高到 460℃，500℃，530℃时，得到的膜表面形态，结晶状况都较好。这是提高重复性的关键。

下面是同一工艺条件，不同衬底温度下光硒化所形成膜的 SEM 图象：



① 01040901-1 $T_s=395 \pm 10$



②01032002-1 $T_s=455 \pm 10^\circ\text{C}$

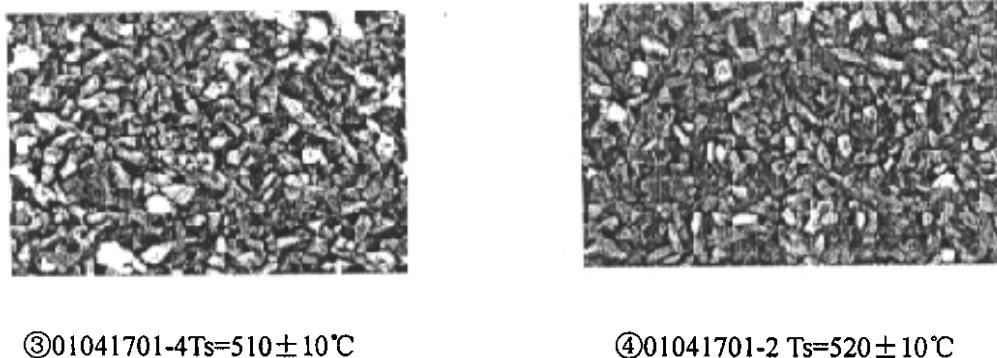


图 4.2 同一工艺条件, 不同衬底温度下 CIGS 膜 SEM 图像

从上面的 SEM 图像可以看出, 在较低的衬底温度下对 Cu、In、Ga 叠层薄膜进行光硒化, 得到的硒化物膜晶粒尺寸较小, 容易形成不规则的粒状集合体。这一点在 400℃左右的衬底温度下进行光硒化结晶表现就更加明显。而且在较低的衬底温度下进行光硒化结晶得到的膜空洞较多, 膜质比较疏松。当衬底温度超过 500℃时, 得到的膜晶粒明显更大, 膜更致密更结实。

因而, 我们在制备 CIGS 薄膜过程的光硒化阶段, 必须选择较高的衬底温度。而且在有硒蒸气的情况下尽可能快速地升高衬底温度 (最好几秒之内)。我们在硒化时用卤钨灯作光源 (长波较多) 进行光硒化可使衬底温度迅速上升, 而且衬底两面同时快速升温, 不易炸裂, 可用于大面积玻璃衬底制备工艺。实际上, 国外在制备 CIGS 薄膜材料过程中采用的衬底温度大多在 550℃以上。然而, 我们制备 CIGS 薄膜的衬底温度都在 500℃附近, 未继续提高衬底温度的原因是: 加热到 520℃以上时, 玻璃出现弯曲变形。这时表现出来的玻璃应力不均匀必然会影响膜的生长。在光硒化过程中, 有时衬底温度还没有达到 500℃, 这时虽然玻璃没有弯曲变形, 但从背面看, Mo 层已出现明显的裂纹, 这会对电池产生不良影响。以前我们只重视在玻璃不发生弯曲变形的前提下尽可能提高衬底温度, 但并没有注意到 Mo 层有一个明显的温度上限。在光硒化阶段, 要解决反应所需的较高的衬底温度与 Mo 层

及衬底玻璃限制的温度上限这一矛盾,就必须在加热时注意受热均匀和在光硒化结束后缓慢地降温。

通过以上的讨论我们可以看出,在光硒化法制备 CIGS 多晶薄膜材料的工艺过程中,精确的控制衬底温度无论对于硒化物的组分还是硒化物的结晶状况都是至关重要的。尤其对于 Ga 的掺入,衬底温度的选择及升温的速率具有决定性的意义。

4.3 Se 源温度的影响

在光硒化法制备 CIGS 薄膜材料的过程中,几乎所有的化学反应都与 Se 有关。因此 Se 的蒸发总量及其蒸发速率对于 Cu,In,Ga 的化合有着重要而复杂的影响,而且通过 Se 的控制,还可以形成对 Cu、In、Ga 反应的调节,如果 Se 的蒸发速率控制不好必然会导致 In/Cu 原子配比发生变化^[15],从而使得制备工艺的重复性大大降低。以前制备 CIGS 多晶材料时,认为只要保证硒舟温度在 240~260℃之间就可保证有足量的 Se 与 Cu、In、Ga 化合形成 CIGS 薄膜。显然要保证获得理想化学配比的 CIGS 膜,在我们对 Ga/In/Cu/Ga 叠层薄膜进行光硒化时,Se 的蒸发控制不然仅仅用“足量”来作为标准。我们在实验中发现硒的蒸发温度直接影响成膜质量。在一定的衬底温度下,提高 Se 蒸发源的温度,使 Se 的蒸发速率增加,导致 Se 的大分子团堆积在衬底上,多余的 Se 还会从膜中析出造成膜的结构疏松而且均匀性变差。而且当硒源温度较高时,说明 Se 的过量使 CIGS 薄膜容易出现强 n 或强 p。实际上,当真空度达到 $2.66 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 时,Se 的蒸发所需的最低温度为 135℃。我们以前在实验中选取的 Se 的蒸发温度为 240~260℃,是基于常压下 Se 的蒸发温度为 217℃的概念得出的。很明显这一蒸发温度远远超过了真空条件下 Se 所需的最低蒸发温度。实验中我们发现,Se 的蒸发温度达到 215℃左右时,硒化后的膜颜色就成深灰色,并且出现小面积不均匀现象;当硒的蒸发温度达到 230℃时,硒化后膜的颜色就变成灰黑色,并且出现较大面积的不均匀,有

的膜还针孔密布；显然这是由于 Se 的 Se 的过量而引起的。但在 Se 的蒸发温度过低时，许多区域缺 Se，反应不充分，不能生成 CIGS 材料。我们在实验中硒的蒸发温度控制在 200℃ 以内，用光硒化法制备的 GIGS 薄膜比较容易获得较好的形态，这时膜层表面看上去比较均匀、平整且无针孔，CIGS 材料 np 型主要呈弱 p。这是我们所需要的。

当我们把硒化温度控制 180~200℃ 之间，硒化后膜的颜色呈银灰色，表面看上去比较均匀。就光硒化工艺而言，降低硒化温度有利于提高 CIGS 材料制备的工艺重复性。在光硒化时，我们的 Se 舟装满固态硒，Se 舟上盖了二层有许多小孔的网孔，使得 Se 蒸气从有双层小孔的网孔“冒”出来，这可使得蒸发出得硒蒸气比较均匀，防止大量的 Se 分子从 Se 源中喷溅出来，造成局部硒化的不均匀。在开始进行光硒化时，由于经验不足，当 Se 源温度加热到 180℃ 时，打开光照 15 分钟，这时即使 Se 舟不加加热电流，硒化结束后 Se 源的温度也将达到 220℃ 以上，这种情况下得到的硒化物明显呈灰黑色，且不均匀；当我们 Se 源温度加热到 165℃ 左右时，打开光照 15 分钟，这时 Se 舟不加加热电流，硒化温度就比较容易控制在 200℃ 以内，获得好的硒化效果。

另外，我们前面提到的是指在光硒化的条件下，硒源温度控制在 190℃ 左右时，硒化效果较好；当我们在硒化 Ga/In/Cu/Ga 叠层薄膜时不打开光照，Se 源温度稳定在 220℃ 左右才能保证有足量的 Se 来满足硒化要求，而且硒化时间一般在 30 分钟以上才反应充分。这也正说明光硒化 Cu、In、Ga 叠层薄膜，可以降低硒化温度，缩短硒化时间。

为了获得更好的光硒化效果，还有一个值得注意的问题就是在硒化结束后，立即移开衬底小车，同时缓慢降低衬底温度。这是由于光硒化结束以后，Se 源的温度还维持在 200℃ 左右较长一段时间，这时仍然有 Se 蒸气，如果不移开衬底小车同时降低衬底温度的话，这时就会出现在较低的衬底温度下

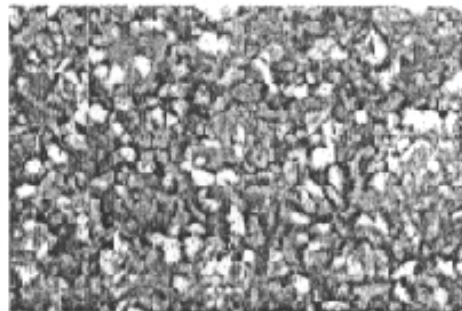
过度硒化的问题，影响光硒化效果。还有如果衬底温度降的太快，已制备好的 CIGS 膜也容易出现爆皮。

4.4 光硒化及二次光硒化的影响

(1) 从表 3.1、表 3.2 我们还可以看出，在同样的衬底温度下进行硒化，一个样片有光照，另一个无光照（图 4.3），从 XRD 谱分析，其硒化物的成分基本相同。但我们通过扫描电镜观察样片 01031901-1#和 01032002-1#的表面形貌和结晶状况，虽然 In/Cu 原子配比、硒源温度、衬底温度都一样，但是 01032002-1#作了光照处理，而 01031901-1#在硒化时未开光照。结果发现 01031901-1#样片膜的表面有许多分子堆积在一起形成团状集合体，而且表面较空洞；而样片 01032002-1#膜的表面，分子排列较紧密，膜更致密。



①01031901-1 没有光照的 SEM 图像



②01032002-1 作有光照的 SEM 图像

图 4.3 同一工艺条件的样片有光照和无光照处理的 SEM 图像

(2) 对 Ga/In/Cu/Ga 叠层薄膜进行一次光硒化，即使是在 500℃ 以上的衬底温度下，所得硒化物中只是含有 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ 这种组分，但不是主要成分，这说明对叠层薄膜进行一次光硒化，只有少量 Ga 掺入到 CIS 膜中去。其原因是在衬底温度为 500℃ 的条件下，Ga 容易扩散到 Mo 层中形成 $\text{Mo}_6\text{Ga}_{31}$ ，这种成分在 XRD 谱中探测不到，这一点在国外文献中已有报导^[4]。当我们以 CuInSe_2 为衬底，经过再一次溅射 300nm 左右的 Cu 和蒸发 100nm 左右的 Ga，

然后在 500℃左右的衬底温度下进行二次光硒化,通过 XRD 衍射谱分析发现, $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ 和 CuGaSe_2 是二次光硒化产物的最主要的成分,使 Ga 的掺入更为有效。

图 4.4 是进行二次光硒化的样品 S01040901-2#和 S01041701-4#的 XRD 衍射谱。

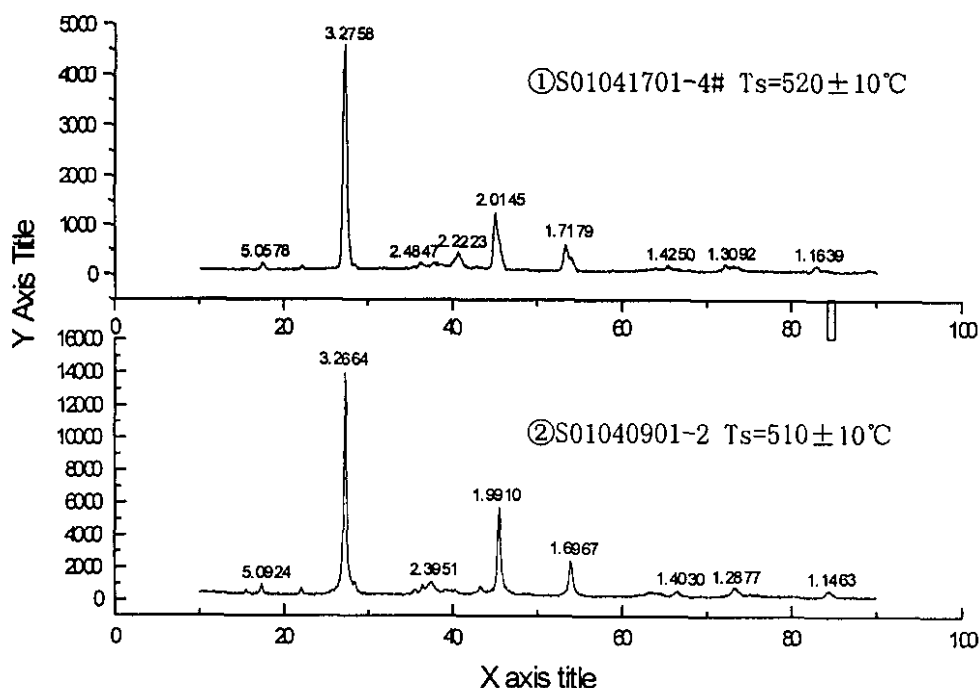
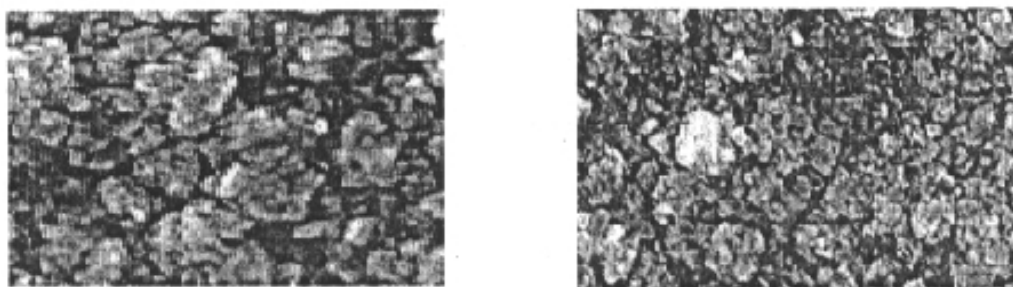


图 4.4 二次光硒化处理的样片的 XRD 衍射谱

从 XRD 衍射谱的特征峰来看, S01040901-2#样片的主要成分是 $\text{CuIn}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{Se}_2$ 和 CuGaSe_2 ; 样片 S01041701-4#的主要也是 $\text{CuIn}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{Se}_2$ 和 CuGaSe_2 这两种成分。

(3) 通过二次光硒化,膜的结晶状况和膜的结构有较大改善。图 4.5 是通过 SEM 观察到的同一样品 01032802-1#一次光硒化和二次光硒化的表面形貌图:



①01032802-1 一次光硒化 SEM 图像

②01032802-1 二次光硒化 SEM 图像

图 4.5 同一样片二次光硒化和一次光硒化 SEM 图像对照

一次光硒化从 SEM 图像来看，硒化物的晶粒较大，但膜质疏松；二次光硒化后晶粒结构更加致密。

4.5 Mo 导电层与 CIGS 薄膜之间 Ga 的影响

CIGS 膜与 Mo 导电层附着力较差是人们长期研究的一个问题。当掺入部分 Ga 以形成 CIGS 膜时，发现很多 Ga 跑到 Mo 层中去形成 $\text{Mo}_6\text{Ga}_{31}$ ，使得 CIGS 中 Ga 的成分很少，采用先由 Ga 与 Mo 化合形成 $\text{Mo}_6\text{Ga}_{31}$ ，然后再做 CIGS 膜，既可改善 Mo 与 CIGS 膜的附着力，又可以使 $\text{Mo}_6\text{Ga}_{31}$ 阻挡 Ga 继续向 Mo 层中扩散^[14]，从而使得 CIS 掺 Ga 更为有效。这是国际上目前采用的普遍方法，我们也同样采用了这一工艺。

在 Mo 导电层上以 500℃ 衬底温度蒸发 100nm 的 Ga，Ga 扩散到 Mo 层中形成 $\text{Mo}_6\text{Ga}_{31}$ ，这种衬底与由元素层硒化而得的 CIGS 膜确实有很好的粘附性。在光硒化之前对叠层薄膜进行第二次蒸发 100 nm 左右的 Ga，光硒化过程中也确实有更多的 Ga 掺入到 CIS 膜中，从而验证了这一机理。

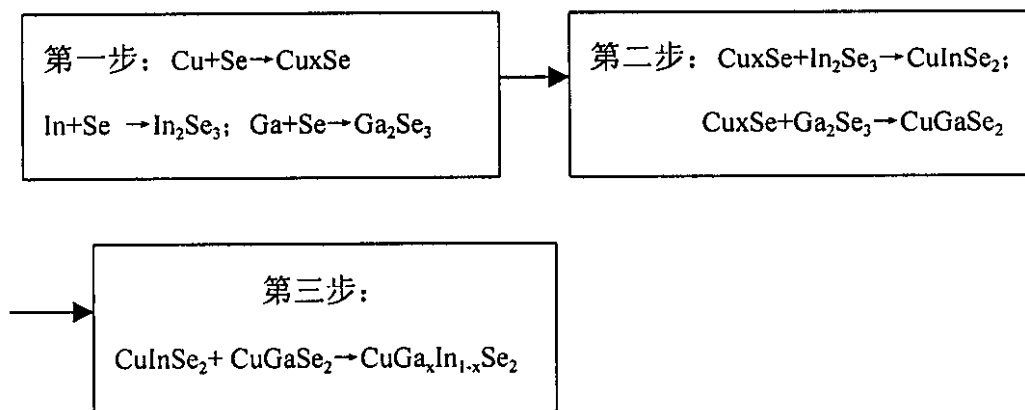
第五章 Ga 的掺入工艺探讨

5.1 原有工艺路线掺 Ga 的困难

从制备工艺上来说，现阶段遇到的问题是真正掺入到 CIS 中去的 Ga 的含量很少，或者根本没有掺进 Ga。以前我们用“三步蒸发法”做出的膜其主要成分是 CuInSe_2 和少许 $\text{CuIn}_2\text{Se}_{3.5}$ ，这不是我们所希望的 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ 组分。于刚论文所描述的^[15]，“三步法”制备的 CIGS 膜，往往不含 Ga 或者含有少量 Ga。

“三步法”制备 CIGS 薄膜过程，实质上 Cu, In, Ga, Se 四种单质在一定温度条件下发生化学反应的过程。从 Cu、In、Ga 与 Se 发生反应的难易程度来看，Cu 与 Se 的反应最容易进行，In 与 Se 的反应次之，而单质 Ga 与 Se 的反应最难以发生。

我们原先简单的认为 CIGS 膜的形成过程是^[16]：



从上面的反应式可以看到，第一步是要在 300℃左右的低温下同时蒸发 In, Ga 和 Se。In 与 Se 的反应比较容易进行，而低温条件下 Ga 和 Se 很难发生反应生成 Ga₂Se₃。在 400℃左右的衬底温度下，我们对 01040901-4 和 01040902-3 两片样品做 XRD 衍射谱，其特征谱线中发现了 In₂Se₃ 和 Cu_{2-x}Se

这两种化合物，而没有发现 Ga 与 Se 的化合物成在，也没有发现 $(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{Se}_3$ 成分（如图 5.1 所示）。这说明在较低的衬底温度下，Ga 和 Se 不发生反应生成 Ga_2Se_3 ，Ga 与 In_2Se_3 也不发生反应形成 $(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{Se}_3$ 。而只有在很高的温度下，Ga 与 Se 才发生反应形成 Ga_2Se_3 。

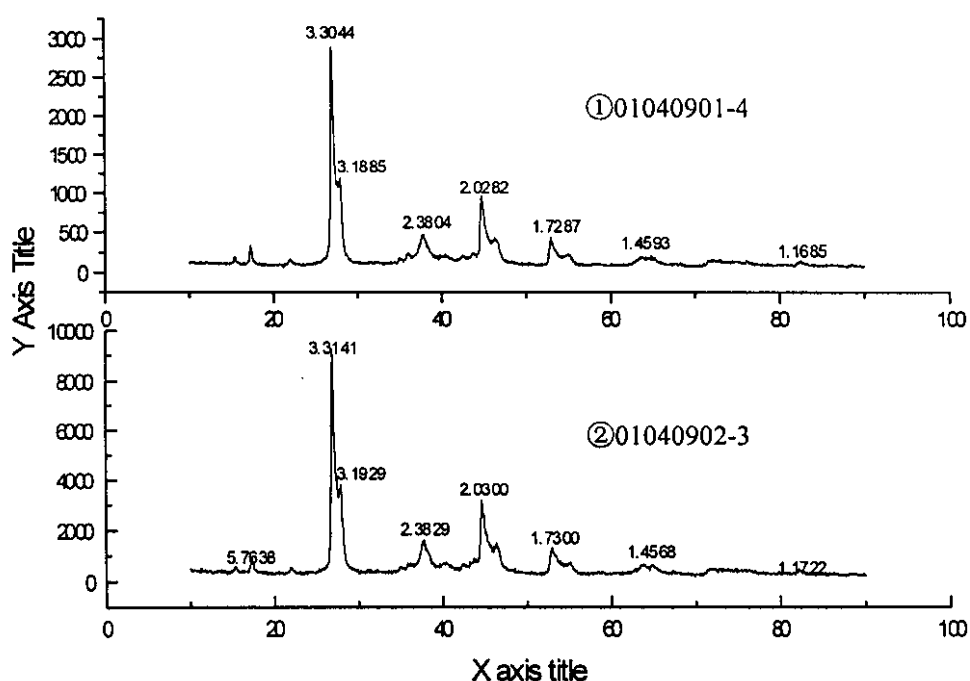


图 5.1 400℃衬底温度下样片的 XRD 衍射谱

5.2 Ga 的有效掺入工艺

下面将从四个方面探讨 Ga 的有效掺入工艺：

5.2.1 提高衬底温度是有效掺 Ga 的基本条件

前面我们已经讨论过，光硒化阶段衬底温度的选择对 Ga 的正确掺入有着最直接的影响。我们先看看不同衬底温度下，对 In/Cu 原子配比接近 1.0 的一批样品进行硒化处理的结果如表 5.1 所示：

从表 5.1 我们可以看出，在进行光硒化时，我们的衬底温度要达到 490

℃（在开光照的条件下，由于衬底两面受热，实际的衬底温度在 500℃左右）以上，硒化产物才出现 $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ 化合物。而在硒化时没有开光照的条件下，衬底温度要达到 500℃左右进行硒化，硒化产物的 XRD 特征峰才出现 $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ 化合物成分；而在相对较低的衬底温度下，我们对 Ga/In/Cu/Ga 叠层膜进行光硒化，还没有发现 Ga 的化合物成分。因此，为了使 Ga 正确有效地掺入到 CIS 膜中去，光硒化时，衬底温度必须达到 500℃左右。当然温度再进一步提高，玻璃会出现严重弯曲变形，Mo 层也会出现裂纹，这就限制了衬底温度的进一步提高。

图 5.1 不同衬底温度的硒化结果

样品号	In/Cu 原子比	衬底温度 (℃)	光照时间 (min)	硒化温 度 (℃)	硒化物成分
040901-4	1.0	395 ± 10	15	210 ± 5	$\text{CuIn}_{2.0}\text{Se}_{3.5} + \text{CuInSe}_2 + \text{In}_2\text{Se}_3 + \text{Cu}_{2-x}\text{Se}$
040902-3	1.0	395 ± 10	15	210 ± 5	$\text{CuIn}_{2.0}\text{Se}_{3.5} + \text{CuInSe}_2 + \text{In}_2\text{Se}_3 + \text{Cu}_{2-x}\text{Se}$
032102-1	1.0	455 ± 10	20	210 ± 5	CuInSe_2
032002-1	1.0	455 ± 10	20	210 ± 5	CuInSe_2
040902-1	1.0	465 ± 10	0	200 ± 5	CuInSe_2
031602-2	1.0	475 ± 10	15	200 ± 5	CuInSe_2
042802-3	1.0	485 ± 10	20	190 ± 5	$\text{CuInSe}_2 + \text{CuGa}_{0.3}\text{In}_{0.7}\text{Se}_2$
042702-3	1.0	485 ± 10	20	190 ± 5	$\text{CuInSe}_2 + \text{CuGa}_{0.3}\text{In}_{0.7}\text{Se}_2$
040901-3	1.0	495 ± 10	15	210 ± 5	$\text{CuInSe}_2 + \text{CuGa}_{0.3}\text{In}_{0.7}\text{Se}_2$
042401-1	1.0	505 ± 10	0	210 ± 5	$\text{CuInSe}_2 + \text{CuGa}_{0.3}\text{In}_{0.7}\text{Se}_2$
042401-2	1.0	505 ± 10	0	210 ± 5	$\text{CuInSe}_2 + \text{CuGa}_{0.3}\text{In}_{0.7}\text{Se}_2$
041701-1	1.0	520 ± 10	15	210 ± 5	$\text{CuGa}_{0.6}\text{In}_{0.4}\text{Se}_2 + \text{CuInSe}_2$
041701-2	1.0	520 ± 10	15	210 ± 5	$\text{CuGa}_{0.6}\text{In}_{0.4}\text{Se}_2 + \text{CuInSe}_2$ $\text{CuGa}_{0.3}\text{In}_{0.7}\text{Se}_2$

注： $\text{CuInSe}_2 + \text{CuGa}_{0.3}\text{In}_{0.7}\text{Se}_2$ 表示两种硒化物的混合，“+”左侧为主要硒化物，类推。

5.2.2 在 Mo 与 GIGS 膜界面的 $\text{Mo}_6\text{Ga}_{31}$ 可有效阻止 Ga 的流失

我们在 500°C 左右的衬底温度下对 Ga/In/Cu 叠层膜进行光硒化, 发现 Ga 的硒化物很少, 而在同样的衬底温度下对 Ga/In/Cu/Ga 叠层膜 Se 化, 所得的 Ga 的化合物成分明显增多。原因是先蒸发的 Ga 扩散到 Mo 中形成 $\text{Mo}_6\text{Ga}_{31}$, 由此可以阻挡 CIGS 膜中的 Ga 继续向 Mo 中扩散, 从而提高掺 Ga 的效率。

5.3.3 二次光硒化可以很容易地合成 $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ 薄膜, 掺 Ga 最为有效

如果我们以 CuInSe_2 为前置层, 对 $\text{CuInSe}_2/\text{Cu}/\text{Ga}$ 叠层膜再在一定的条件下二次光硒化, 此时 Ga 若要向 Mo 中扩散, 必须经过 $\text{Cu}_x\text{Se} + \text{CuInSe}_2$ 两种化合物后才能与 Mo 结合, 在这个过程中, Ga 早已被捕获而形成 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ 。因而, 二次光硒化使 Ga 的有效掺入显得更为容易。

我们连续对 8 片二次光硒化样片作 XRD 衍射谱分析, 从其特征峰来看, 这 8 片样品都明显含有 $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ 这种化合物。这说明二次光硒化对形成 Ga 的化合物重复性较好。二次光硒化样品①S01040601-3#和②S01041701-3#的衍射谱如图 5.2 所示:

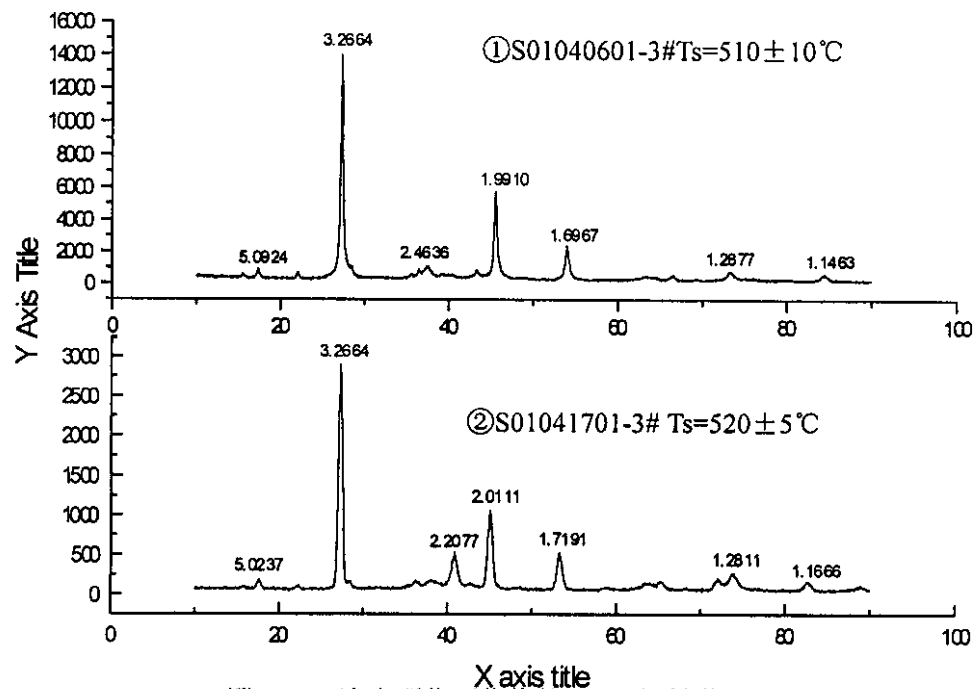


图 5.2 二次光硒化硒化物的 XRD 衍射谱

从图中二次光硒化产物①S01040601-3 和②S01041701-3 的衍射谱分析, 它们最明显的谱线成分都与 $\text{CuGa}_{0.6}\text{In}_{0.4}\text{Se}_2$ 的特征谱线相吻合, 另外, 它们的谱线成分中还有 CuGaSe_2 。

再来看看不同硒化条件下, 8 片样品二次光硒化处理结果见表 5.2:

从表 5.2 的结果来看, 尽管我们所选取的 8 片样品 In/Cu 原子配比相差很大, 而且在不同的硒化条件下对它们进行二次光硒化, 其结果发现他们的 XRD 特征峰都是以 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ 为主, 另外有 CuGaSe_2 成分, 而其它成分只占很少一部分。

如果对 Ga/In/Cu/Ga 叠层膜进行一次光硒化, 当 In/Cu 原子比为 1.0 时, 硒化物只为单一的 CuInSe_2 成分; 即使把衬底温度提高到 500°C 以上, XRD 谱显示的主要成分依然是 CuInSe_2 , 只有少许有 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ 成分, 见图 5.3

表 5.2 二次光硒化处理结果

样品号	二次光硒化				
	In/Cu 原子比	衬底温度 ($^\circ\text{C}$)	光照时 间 (min)	硒化温度 ($^\circ\text{C}$)	硒化物成分
S010326-1	1.409	515 ± 10	15	205 ± 5	$\text{CuGa}_{0.6}\text{In}_{0.4}\text{Se}_2 + \text{CuGaSe}_2 + \text{CuIn}_2\text{Se}_{3.5}$
S010326-4	1.409	515 ± 10	15	205 ± 5	$\text{CuGa}_{0.6}\text{In}_{0.4}\text{Se}_2 + \text{CuGaSe}_2 + \text{CuIn}_2\text{Se}_{3.5}$
S01032802-1	1.727	510 ± 10	15	205 ± 5	$\text{CuGa}_{0.6}\text{In}_{0.4}\text{Se}_2 + \text{CuGaSe}_2 + \text{CuIn}_2\text{Se}_{3.5}$
S01032802-4	1.727	510 ± 10	15	205 ± 5	$\text{CuGa}_{0.6}\text{In}_{0.4}\text{Se}_2 + \text{CuGaSe}_2 + \text{CuIn}_2\text{Se}_{3.5} + \text{CuGa}_{0.3}\text{In}_{0.7}\text{Se}_2$
S01040901-2	1.0	490 ± 10	15	210 ± 5	$\text{CuGa}_{0.6}\text{In}_{0.4}\text{Se}_2 + \text{CuGaSe}_2$
S01040901-3	1.0	490 ± 10	15	210 ± 5	$\text{CuGa}_{0.3}\text{In}_{0.7}\text{Se}_2 + \text{CuGaSe}_2$
S01040601-1	1.409	520 ± 10	15	210 ± 5	$\text{CuGa}_{0.6}\text{In}_{0.4}\text{Se}_2 + \text{CuGaSe}_2 + \text{CuIn}_2\text{Se}_{3.5}$
S01040601-3	1.409	520 ± 10	15	210 ± 5	$\text{CuGa}_{0.6}\text{In}_{0.4}\text{Se}_2 + \text{CuGaSe}_2 + \text{CuIn}_2\text{Se}_{3.5}$

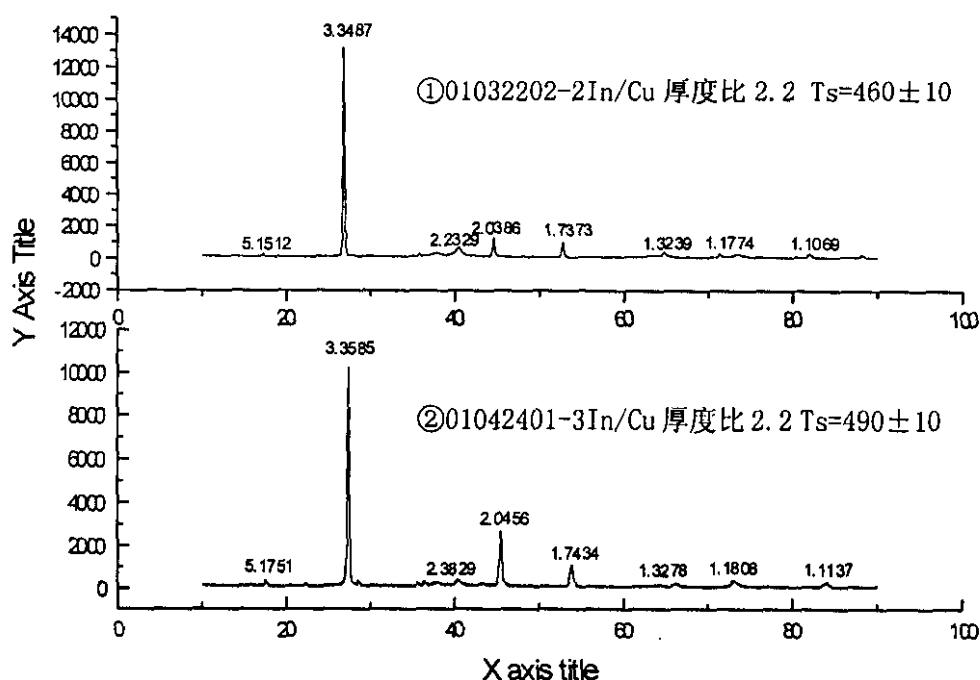


图 5.3 一次光硒化硒化物 XRD 衍射谱

从 01042401-3#和 01032202-2#号样品的 XRD 衍射谱可以知道, 图中的特征峰 (最长峰) 分析表明, 其主要成分是 CuInSe_2 , 但 2 号样品的次级峰表明其成分中又含有 $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ 这种成分; 而 1 号样品最明显的几个峰都与 CuInSe_2 的标准谱线相吻合。

通过实验, 我们可以得出这样的结论: 为使 Ga 有效地掺入到 CuInSe_2 膜中, 必须进行第二次光硒化。即使其他条件有较大的波动, 当进行二次光硒化处理, Ga 也能正常掺入形成有效的化合物成分, 且重复性很好 (见表 5.2)。而且, 经过二次光硒化所形成膜的结晶状况都较好, 晶粒排列紧密。

5.2.4 蒸发源由 Mo 舟改为石英舟, 可有效地防止 $\text{Mo}_6\text{Ga}_{31}$ 被直接掺入 CIGS 膜中

我们开始用的 Ga 舟为 Mo 舟, 当 Mo 舟加热到 500°C 的以上时, Ga 和 Mo 发生反应形成 $\text{Mo}_6\text{Ga}_{31}$ 。这使得蒸发到衬底上的膜并非全是 Ga, $\text{Mo}_6\text{Ga}_{31}$ 却占

有很大的成分，这就使得 CIGS 中 Ga 的掺入效果大打折扣。用石英舟做蒸发源，Ga 与之不反应，可使 CIS 提供纯正的 Ga 原子参加反应，这也是提高 Ga 对 CIS 有效掺杂的有力措施之一。

结 束 语

从我们实验室设备条件及实际情况出发,我们对制备吸收层 CIGS 的工艺路线作了较大调整,为使 CIGS 材料的制备工艺获得更好的重复性,我们对 Cu、In 元素的沉积采用了溅射法,以期提高我们在制备 CIGS 薄膜材料过程中各工艺参数的可控性。更重要的是,我们在固态源硒化的基础上增加特定强度和波长的光照,使 Se 的大分子团分解并使 Se 原子激活,从而使硒化过程更容易控制。同时,利用一定强度的光照,达到在硒化过程中快速升温的目的。在此基础上,探索了光硒化法制备 CIGS 薄膜的生长机理和化学反应过程。并在大量实验的基础上,通过对光硒化制备工艺过程中,In/Cu 原子配比、衬底温度、硒化温度、Mo 导电层与 CIGS 膜之间 Ga 的作用、光硒化及二次光硒化等关键因素的研究,使 CIGS 材料的制备的工艺重复性得到了改善,膜的性能有了较大提高。并利用光硒化法工艺成功的解决了 CIGS 材料中 Ga 的掺入的问题。

综上所述,金属叠层采用磁控溅射与蒸发混合成膜,然后进行光热化合后硒化制备 CIGS 薄膜,使我们的材料研究产生重大进展,表明这一新的工艺路线是可行的,并且有相应的理论基础。为了进一步深入研究,还要有一些新的改进:

- (1) 改进光硒化光源,在叠层薄膜后硒化过程引入激光或波长小于 250nm 的紫外光来分解 Se 的大分子团,活化 Se 分子,硒化效果会更好。
- (2) 改造衬底小车的控制系统,使衬底小车移动更平稳、速率更均匀。这样可使得生长到衬底上的叠层膜更均匀,Cu/In/Ga 原子配比控制更精确。
- (3) 从制备工艺上来说,还可以尝试第三次或更多次光硒化,试图寻找制备优质膜的最佳方案。
- (4) 还要加强对 CIGS 材料的测试和分析,不应仅局限于用冷热探针法测量

导电类型、四探针测电阻率和用高倍光学显微镜和扫描电镜观察膜表面形貌、通过 XRD 衍射谱分析膜的组分；应采用先进的测试手段来分析材料的内部结构，这对指导实验方案的改进是非常重要的。

从国外研究的动态来看，在 CIGS 电池取得了薄膜电池的创记录转换效率后，人们把研究的焦点放在探索出一条重复性好、低成本和简单且适于规模化生产的工艺路线，并消除 CdS 层，使电池达到较高的转换效率。另外一个研究方向应该是柔性衬底及无 Cd 电池。并开始产业化方面的研究。

NREL 在制备 CIGS 电池时采用了金属薄片（如 Mo、不锈钢）作为衬底材料，消除了衬底受温度极限的影响，并取得了明显的效果，用 Mo 金属片和覆盖着 Mo 的不锈钢片作衬底已制备出效率分别为 10.2% 和 13.2% 的 CIGS 电池^[17]。采用柔性衬底将扩大 CIGS 太阳电池的适用范围，对促进 CIGS 产业化具有重大的意义。

为了减少重金属 Cd 的污染，无 Cd 电池的研究也在人们的积极筹划中。Uppsala U/IPE 采用 CBD 法制备 In(OH, S) 缓冲层的 CIGS 电池的最高效率已达到 15.4%；Tokyo Inst. of Technology 用 EV 工艺制备 ZnInSe 缓冲层的 CIGS 电池的最高效率达到了 15.1%^[18]。

瑞典一所大学研究人员认为^[19]，利用铜、铟镓硒（CIGS）材料制成的新型太阳电池，在十年后能与普通发电厂发电在价格上一争高下。CIGS 太阳电池其光电转换效率若达到 16.6%，在十年内其发电成本将为每千瓦小时 0.032 美元，这价格已与目前的火力发电不相上下，这预示着美好的发展前景。要实现这一目标，CIGS 薄膜制备的重复性是首先要解决的关键科学与技术问题，相信不久将来必将取得重大的突破。

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, 2000
- [2] [美]沃森等著, 刘光治译, 薄膜加工工艺, 机械工业出版社, 1987
- [3] N.Romeo, et al., "A three stage selenization process for the preparation of high efficiency $\text{Cu(In,Ga)Se}_2/\text{CdS}$ thin film solar cells", 14th Europe Photovoltaic Solar Energy Conference, Vol.1(6), 1997, pp.1224~1225
- [4] 薛增泉, 吴全德等, 薄膜物理, 电子工业出版社, 1991
- [5] 王季陶, 刘明登, 半导体材料, 高等教育出版社, 1990
- [6] V. Alberts, et al., "Material properties and growth kinetics of CuInSe_2 and its alloys prepared by various selenization processes", 2nd World conference and exhibition on photovoltaic solar energy conversion, July 1998, Austria, pp.41~48
- [7] 唐伟忠, 薄膜材料制备原理、技术及应用, 冶金工业出版社, 1998
- [8] S.Chichibu, T.shioda, et al., "Improved optical properties of CuInSe_2 thin film prepared by alternate-feeding physical vapor deposition", Journal of Applied Physics, Vol.84, No.1, July 1998, pp.522~525
- [9] 王力衡等, 薄膜技术, 清华大学出版社, 1991
- [10] 姚守拙, 朱元保等, 元素化学反应手册, 湖南教育出版社, 1998
- [11] 孙云等, 固态源后硒化法制备 CIS 薄膜的研究, 金属功能材料, 2001
- [12] S.Chichibu, T.Mizutani, et al., "Band gap energies of bulk, thin film, and epitaxial layers of CuInSe_2 and CuGaSe_2 ", Journal of Applied Physics, Vol.83, No.7, Apr. 1998, pp.3678~3689
- [13] 翁臻培等, 结晶学, 中国建筑工业出版社, 1986

- [14] S.Nakagawa, et al., " Development of Cu(In,Ga)Se₂Thin Film Solar Cells by Encapsulated Selenization", 14th Europe Photovoltaic Solar Energy Conference, Vol.1(6), 1997, pp.1216~1219
- [15] 于刚, 南开大学硕士论文, 2000
- [16] 朱践知, 硕士毕业论文, 1996
- [17] C.H.Chang, et al., " Thermodynamic assessment of the Cu-In-Se system and application to thin film photovoltaics", 25th PVSC, May 13-17, 1996
- [18] T.negami, et al., "Effect Of Absorber Thickness On Performance Of Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cell", 2nd World Conference And Exhibition On photovoltaic Solar Energy Conversion ,1998
- [19] 光伏通讯, 第九期, 2000

致 谢

本篇论文是在导师孙云副教授的悉心指导和严格要求下完成的。三年来,孙老师严谨而求实的治学态度、不畏困难的科研作风、忘我的工作热情为我树立了一个优秀科研工作者的榜样。本人在学识经验及技能和思想上的进步无不浸透着孙老师的心血,这对我以后的工作和生活将会产生积极的影响,在此对导师的培养、教诲、支持与帮助表示由衷地感谢。

同时,我也向李长健教授致以深深的谢意。李先生严谨的治学态度、渊博的知识和开放式的教学思想,给了我很深的影响,将使我终生受益。感谢李先生在实验和论文中给我的指导;还有李先生三年中给我的多方关心和照顾也使我深受感动。

感谢所内赵颖博士、耿新华教授、孙仲林教授、徐温元教授、熊绍珍教授、王宗畔教授、王庆章副教授、耿卫东副教授等老师对我三年来工作、学习和生活上的关心与支持。

本人还要特别感谢周祯华、陆靖谷和孙健三位工程师对我论文工作的大力帮助。

感谢龚小波和薛玉明同学在实验中给予的配合和帮助,尤其是龚小波帮我作了大量的工作。我还要对师兄张家友、刘志钢、杜兆峰、于刚、任立儒、谢伟良、贾嵩、葛蕙春、师姐李桂华致以深深的谢意,感谢他们在学习上和生活中给我的帮助。

感谢三年来给予我很多帮助的夏敏、于英敏、王宁娟、胡科森四位同学,在共同的学习过程中从他们身上学到了很多知识。

最后谨以此文献给我远方的亲人和身边的恋人,感谢亲人们多年来给与我的关心、爱护和支持。我的每一点进步都饱含他们的付出,在此送上我衷心地谢意和祝福。