

目 录

摘 要

Abstract

1. 引言	1
2. CIS/CdS电池的结构及化学反应机理	2
3. CIS/CdS太阳电池的制备	4
4. 电池制备过程中的关键技术环节讨论	5
5. 材料测试和分析	10
6. 电池的测试和分析	12
7. CIGS电池的初步尝试	21
8. 新电池结构的尝试	28
9. 结束篇	29
参考文献	31

致 谢

摘 要

CuInSe_2 (CIS) 薄膜太阳电池以其突出的稳定性和创纪录的高效率成为薄膜电池的有力的竞争者, 具有良好的发展前景。目前, 如何更有效地制备出高效率的CIS电池以及提高大面积电池的成功率是一个重要的课题。本论文重点对影响CIS电池效率的因素进行了分析; 结合电池内部的结构机理, 并以蒸发及固态源硒化法制备CIS膜为基础, 提出了适合现有条件的一系列工艺改进方法; 对制备出的CIS电池作了性能测试及深入分析, 并给出对我们工艺方法的评价。经过努力, 我们的电池达到了 0.1cm^2 面积上效率7.62%、面积 1cm^2 效率7.28%以及 $5\times 6\text{cm}^2$ 面积上平均效率6.67%的国内领先水平。

为了寻找其他提高效率的途径, 本文还对在CIS材料中掺Ga的工艺作了初步探索, 对 CuInGaSe_2 (CIGS) 电池从工艺到电池性能分析进行了全面的尝试并取得了一定的成果, 肯定了这种方法是今后主要的发展方向。

对于以ZnO为窗口材料的CIS/CdS/ZnO结构的新型电池做了理论上和工艺上的准备, 为今后深入发展这种电池打下了基础。

本文最后结合我国国情, 分析了CIS电池的现状和未来, 对今后这种电池发展的技术路线给出自己的预测和评价。

关 键 词 CuInSe_2 (CIS) CuInGaSe_2 (CIGS) 硒化 高效

Abstract

Due to its prominent stability and high conversion efficiency, CuInSe_2 (CIS) thin film solar cell is becoming a powerful competitor in the field of thin film solar cells, having a faithfully developing prosperity. At present, how to prepare out high efficiency CIS cells more efficiently and how to enhance the rate of product in larger area are important tasks. In this thesis, the facts influencing the efficiency of the CIS cells were mainly analyzed; combined with the knowledge of the cell's intrinsic structure and principles, and based on the method of evaporation and element Selenization in preparing CIS thin film, series improvement of technique was given out; the properties of the prepared CIS cells were tested and deeply analyzed, and the evaluation on the technique methods was presented. Through a period of effort, our cells have reached the efficiency of 7.62% on 0.1cm^2 area, 7.28% on 1cm^2 and average 6.67% on $5 \times 6\text{cm}^2$ area, being on the top level in the country.

To search for other ways to enhance the cell's efficiency, the technique of doping Ga into CIS film was practiced, and the properties of the CuInGaSe_2 (CIGS) solar cell was analyzed, some results were given out, and the advantage of this method was affirmed.

For the new structure cell -- CIS/CdS/ZnO (ZnO as the window layer), some preparation was done, the fundament of further research on this kind of cells was set up.

Finally, the present situation and future development of the CIS solar cells was discussed, and considering the condition of our country, a suitable technology method was predicted.

Keywords: CuInSe_2 (CIS), CuInGaSe_2 (CIGS), Selenization, High efficiency

1. 引言

随着世界上对开发廉价光伏能源材料的重视, 各种新型薄膜太阳电池的研制日益成为各国光伏界的热点。除工艺已相当成熟的非晶硅(a-Si) 太阳电池外, CdTe、薄膜 Si 和 $\text{CuIn}(\text{Ga})\text{Se}_2/\text{CdS}$ (CI(G)S/CdS) 成为最有希望的几种薄膜太阳电池, 而由于材料特性各异, 又具有各自的优势和弱点。CIS/CdS 电池以其突出的稳定性受到相当的重视。1995年1月, 美国国家再生能源实验室(NREL) 公开报导了转换效率17.1%的CIS电池,^[2] 这个效率已十分接近多晶硅电池的世界记录即17.8%,^[1] 不仅使薄膜电池界看到了一个光明的前景, 也证明了CIS电池的巨大潜力。

然而, 象其它薄膜电池一样, CIS 电池由于特殊的材料特性也存在着一些缺陷, 主要是 CIS材料不论膜的结构还是成膜过程都比较复杂, 使其制备工艺不易掌握, 重复性不好, 影响了成品率, 这是目前一个世界范围的问题, 直接影响了CIS电池的产业化进程。值得欣慰的是, 正是复杂性才使它有高效率的可能, 也有了不断优化的潜力, 在工艺上更带来了很大的灵活性^[1]。当前各国采用的工艺路线多种多样, 主要是真空系统下的各种薄膜沉积方法, 虽然这一类的方法制备周期较长, 不利于大批量的制备, 但非真空下的制备方法还没有突出的成功例子。而真空下多元共蒸发法以及在此基础上发展起来的蒸发加硒化法历史最长, 也比较成功, 前面提到的 NREL 报导的就是这种方法。在80年代一直处于CIS电池研究前列的美国波音(Boeing) 公司首创在 CuInSe_2 中掺Ga以提高禁带宽度的方法, 使电池的开路电压有较大提高, 电池效率随之提高。当今世界上制出的最好的CIS电池多采用掺Ga的 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ (简称CIGS) 材料。因此, 在工艺研究的同时, 对材料机理的研究也推动着电池发展。

我国 CIS 电池的研制起步较晚, 受条件限制, 现在只处于跟踪世界发展的状况。我们实验室从三元蒸发法开始, 经过几年的摸索, 发展成基于蒸发方法的固态源硒化法, 到95年底, 已分别制备出 0.1cm^2 面积效率为7.62%、 1cm^2 面积效率7.28%和 $5\times 6\text{cm}^2$ 面积上平均效率6.67%的CIS电池, 处于国内领先水平。同时我们对新的工艺手段也进行了初步探索, 在某些方面如CIS 材料掺Ga的研究、化学方法制备CdZnS 膜以及电池新结构的尝试方面均取得了一定的经验。

本论文着重讨论CIS电池制备工艺中关键技术环节, 对高效电池的特性

及影响效率的因素作了较细致的分析, 在较大面积电池的工艺方面总结了实践中的经验。为了寻找更有效的提高电池效率的方法, 对CIS材料中掺Ga的机理、工艺作了初步的探索并对本实验室制备的CIGS电池性能作了分析。对CIS电池的其他新工艺作了一定的探索, 力求为以后更深入的研究打下基础。

2. CIS/CdS电池的结构及化学反应机理

2.1. 电池结构

CIS电池是一种半导体异质结薄膜太阳电池, 主要由光伏特性较好的 CuInSe_2 作光吸收层, 再由禁带宽度较大的材料如CdS作窗口材料, 二者构成异质结, 光线透过窗口到达异质结界面, 主要在吸收层产生光伏效应。世界上经过近二十年的研究, 发展出多种不同的电池结构, 主要差别在于窗口材料的选择。最早都采用CdS作窗口材料, 后来随着对ZnO特性的认识, 用ZnO代替CdS作为窗口材料逐渐成为一种趋势, 而CdS仅用来做一层很薄的窗口缓冲层; 也有仍用CdS作窗口而掺入一定量的Zn。另外, 上电极的制备材料及工艺也有不同。有的研究者为了提高光吸收率, 还在最上面做一层减反射膜如 MgF_2 。[8]

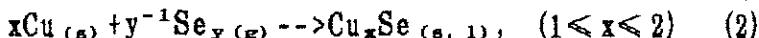
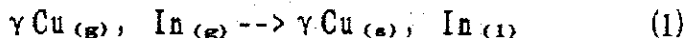
根据设备条件, 我们的电池采用传统的CIS/CdS结构, 即CdS作窗口层, CIS作吸收层, 加上上下电极, 总的结构为 $\text{glass/Mo/CIS/CdS/Al}$, 其中, CIS膜是核心层, 对电池的性能起决定性作用, 也是我们研究的重点。我们就主要讨论CIS膜的成膜机理。

2.2. 成膜化学

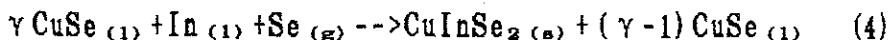
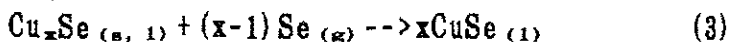
CIS电池的复杂性主要表现在 CuInSe_2 膜的复杂性上, 这主要是因为Cu、In、Se三种元素相互之间的化学反应比较复杂, 而且在不同的反应温度段可以形成各种相对稳定的相, 使最后的成膜可能形成复杂的纵向和横向的分布, 对电池的性能产生微妙的影响。从另一方面说, 这种复杂性又使我们可以 在一个较宽的范围内尝试不同的反应过程, 从而有可能找到最佳的反应路线, 得到满意的膜, 这样也就带来了工艺上的灵活性。我们由于工艺条件的限制, 采取了先蒸发Cu和Se, 再蒸发In和Se然后再硒化的过程, 相对来说好掌握一些, 因为我们保证每次投放的Cu和In都蒸发完, 从一定程度上保证了膜配比的稳定性。

NREL的Tuttle等人从分析不同反应时的相图入手, 提出了 CuInSe_2 膜的生长模型, 得到各个反应的反应式。[8] 他们的反应式的特点是不仅给出化学反应关系, 还给出了反应时各元素所处的相, 指导性较强。反应式如下:

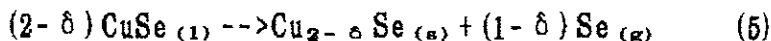
衬底温度 $450^{\circ}\text{C} < T_s < 500^{\circ}\text{C}$,



衬底温度 $T_s \geq 500^{\circ}\text{C}$,



冷却时,



$$(0 \leq \delta \leq 0.25)$$

其中角标g代表气态, s代表固态, l代表液态; γ 为Cu与In的蒸发流量比即 $\text{Cu}:\text{In} > 1$; δ 代表一个特殊的相; x, y 均是比例系数。

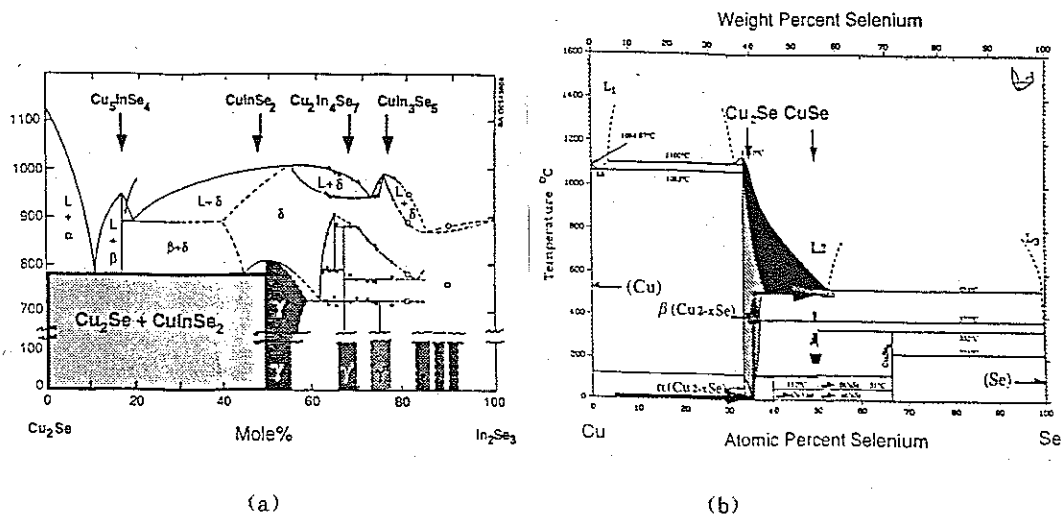


图1. (a) $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$ 伪二元相图 (b) $\text{Cu}-\text{Se}$ 二元相图

图1的(a)图是 $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$ 的伪二元相图, 由该图可看出在我们实验的温度段 ($T < 600^{\circ}\text{C}$), 当 Cu_2Se 比例较大时容易生成 $\text{Cu}_2\text{Se} + \text{CuInSe}_2$ 的相, 而 In_2Se_3 的成分偏多时生成的相就复杂得多。(b)图是 $\text{Cu}-\text{Se}$ 的二元相图, 也可看到随 Cu/Se 的值以及温度的不同, 也会生成各种复杂的相。

以前在制备过程中总认为金属Cu和In会依次与Se反应生成 Cu_xSe 和 In_xSe , 这两种生成物再化合成 CuInSe_2 ; 最近的研究表明, Cu与Se的反应要比In与Se的反应快得多, 因此, 三元化合物 CuInSe_2 主要是在过剩的液相 Cu_xSe 环境中形成的, 而 In_xSe 的相对含量就较少, 这样, 在最后硒化时的主要反应就

如方程(4)所描述。当然, 这种情况在 Cu 和 In 同时先蒸发形成金属基层 (precursor层) 时是比较准确的。对于我们实验室采用的工艺过程即先蒸发 Cu和Se再蒸发In和Se然后再硒化, 则 Cu_xSe 的量会占更大的比例, 我们在实验中有时会在冷却后的CIS膜表面发现黑色的粉末, 经分析是冷却析出的 Se 粉, 正好可用方程(6)说明。

3. CIS/CdS 太阳电池的制备

3.1. 主要设备

两台经过改装的DM-450型真空镀膜机

DWT-702 自动温度控制器

3.2. 总的工艺流程



3.3. Mo衬底的制备

用真空溅射的方法在普通Soda lime玻璃上制备一层 Mo, 厚约 $0.6 \mu m$, 作为电池的底电极。

3.4. CIS 膜的制备

CIS 太阳电池的质量很大程度上取决于CIS膜的质量。CIS膜是一种黄铜矿结构的多晶三元化合物, 其中三种元素的原子配比是 $Cu/In/Se = 1/1/2$ 。

$CuInSe_2$ 膜用蒸发硒

化方法生长。生长

CIS膜时真空度在 5×10^{-6} 托以上, 衬底置于 Cu 和 In 舟垂直平分线上以使膜中的 Cu和In 分布均匀。Cu舟和In舟均用Mo金属片做成。Cu舟采用浅碗形,

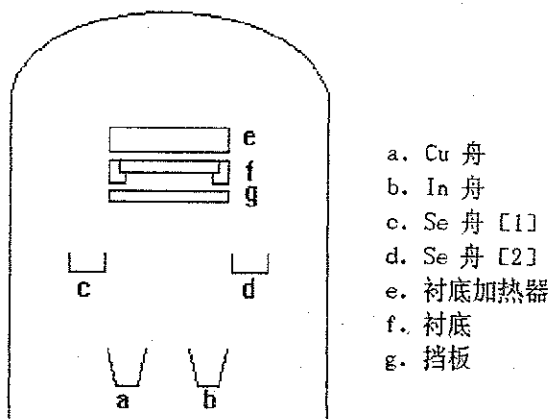


图2 CIS膜蒸发室

以便形成均匀的蒸发圆面；In 舟做成 'V' 形，有一定张角。Se 舟置于 Cu 舟和 In 舟左右稍上一点的位置上。为使硒量充足，本实验用两个串联加热的硒舟(见图2)。蒸发硒化步骤是：

1) 衬底温度 T_s 加到 460°C ，Se 源温度加到 240°C ，开始蒸 Cu，将 Cu 的温度控制在其熔点附近(1084°C)。经过 10-15 分钟，便得一层含 Se 的 Cu 层。

2) Cu 即将蒸完时，开始蒸 In，将 In 的温度控制在 720°C ，这时 Se 温度稍高，保持在 $255-260^{\circ}\text{C}$ 。20 分钟后便在原 Cu 层上生长一层含 Se 的 In 层。

3) 将衬底温度升高到 550°C 左右进行硒化，这时 Se 源温度降到 $245-250^{\circ}\text{C}$ ，使之以较低的速率蒸发到片子上以提供使 Cu 和 In 硒化所需之 Se，以及由于反蒸发造成的游离态 Se 损失。此过程约进行 30-40 分钟。

4) 在保持 Se 气氛下衬底逐渐降温，约 10 分钟衬底降到 300°C 时停止蒸发 Se，结束制备过程。

整个 CIS 制作过程约 70 分钟。这样生长的 CIS 膜为高阻 p 型层。

3.5. CdS 膜的制备

在 p 型 CIS 膜上，用真空蒸发方法生长 n 型 CdS 层。这时衬底温度保持在 200°C ，在真空度高于 1×10^{-4} 托时给 CdS 坩锅加热至 $500-550^{\circ}\text{C}$ ，开始蒸发；总共蒸发 12 分钟，其中前 3 分钟不掺杂，从第四分钟开始掺入 In，使 CdS 变为低阻 n 型层。此低阻层电阻在 $60 \Omega/\square$ 以下，以便易于与其上的 Al 电极形成良好的欧姆接触。实验中调整 In 的蒸发温度使 CdS 中 In 含量在 3% 左右。

3.6. Al 栅上电极的制备

CdS 上的 Al 栅上电极是用真空蒸发方法获得。为减少串联电阻，同时又不太影响光吸收，Al 栅的间距要适当。

3.7. 退火处理

上述工艺制成的 p-CIS/n-CdS 异质结薄膜太阳电池，再经过空气中 200°C 以下退火处理，便得到具有一定光电转换效率的太阳电池。

4. 电池制备过程中的关键技术环节讨论

4.1. 衬底材料的选择

衬底材料对膜质量的影响有时是意想不到的，不同的衬底上生长出的膜的形貌会有较大差异，而衬底材料中所含的某些成分或微量元素也会影响膜

的质量。

瑞典皇家工学院和德国Stuttgart大学的研究人员对Soda lime玻璃和硼硅玻璃做衬底的CIS膜作了比较,^[10]发现在几个方面都有明显不同: 在同样的生长条件下, Soda lime玻璃上生长的CIS膜表面较平整, 有比较大的且排列紧密的晶粒, 晶粒取向较清晰, 膜的附着力也较好; 相比之下, 硼硅玻璃上生长的CIS膜在高温下的生长情况就不太理想, 晶粒较细碎, 由于膨胀系数的差异, 膜的附着力不如Soda lime玻璃上的膜, 比Soda lime玻璃上的膜有更多的断裂或缺陷。另外, Soda lime玻璃中所含的Na 对多晶膜的成膜也有积极的影响, 虽然具体的原因还不清楚, 但经比较及x射线谱分析, Na 对晶粒取向及膜的成形有重要作用。因此, 可以看出使用Soda lime 玻璃的优越性。

我们实验室目前主要采用的就是Soda lime玻璃, 效果比较好。有一段时间由于衬底温度高于550℃时玻璃容易变形, 尤其当玻璃稍厚一些则导热和耐高温性都不好, 影响膜的均匀性, 我们尝试过用金属Mo片和陶瓷片作衬底材料。用金属Mo直接做衬底及下电极, 导热性虽然解决, 但表面难以做平整, 附着不好, 容易出现爆皮, 因此很快就放弃了。而采用薄陶瓷片代替玻璃, 导热较好, 而且长成的膜非常致密, 附着力比Soda lime 玻璃上的膜还强一些, 晶粒也比较大, 由此做出的电池短路电流较大, 电池性能较好。我们认为是陶瓷表面的浸润性比玻璃好而提高了膜的附着力, 也有利于晶粒的生长, 加上良好的导热性能, 使陶瓷片成为衬底材料的上佳选择。只是我们实验室的陶瓷片数量少, 成本高, 才没有作为主要材料。我们现在使用薄的Soda lime玻璃, 在导热和耐热上都基本满足要求。

4.2. Mo衬底的质量

Mo衬底的质量直接影响膜的附着力和电池的串联电阻。因此, 在制备前要注意基片的清洗; 制备过程中保持较高的真空度和清洁度, 尽量减少针孔, 提高表面平整度, 还要防止氧的掺入而损害导电性。制备时间尽量长一些, 从而达到一定的厚度, 减小电阻率。理想的厚度应为 $1\mu\text{m}$ 以上, 表面电阻为 $0.1\Omega/\square$,^[6, 8, 7] 而我们由于条件所限, 目前只能做出厚度 $0.4-0.6\mu\text{m}$, 表面电阻 $3\Omega/\square$, 这从一定程度影响了我们电池的性能。

4.3. 附着力问题

CIS膜与衬底之间的附着问题是CIS电池的一个不容忽视的问题。CIS 膜是在衬底冷却过程中真正形成的, 冷却是从液相到固相, 而且还有不同温度下的化学反应, 产生各种应力是必然的, 因此, 对蒸发过程的合适掌握, 以

及衬底材料的选择都很重要。

首先是衬底表面的清洗，制CIS膜前用高纯去离子水仔细清洗Mo表面，保证没有粘污。其次，制成的高质量CIS膜都比较致密，附着较好，而缺Cu或缺In的膜均比较疏松，附着较差。对于总的配比相近的膜，不同的制备过程也会带来不同的附着力，如果前置层(precursor)先蒸发In后蒸发Cu，则得到的膜附着就较好，这是因为In与Mo的浸润很好，但先蒸In又会影响大晶粒的生长，不利于电池的电流特性，我们现在只能选择先蒸Cu的路线，这样对于衬底的升温就不能太快，而且要保持比较充分的Se的蒸发量，形成液态的 Cu_xSe ，尽量减少游离的Cu。在最后衬底降温冷却时，特别注意要缓慢降温，此时正是成膜的关键时候，膜会产生横向的收缩或膨胀应力，过于剧烈的温度变化会引起膜爆皮现象。

掺Ga不仅可以提高电池的开路电压，对CIS膜的附着力也有积极作用，尤其当所掺的Ga靠近衬底的Mo层时，文献中对此都做了充分的肯定。^[11, 14]在我们实验室做的掺Ga实验中，可以观察到掺Ga后的CIS膜表面较光亮，晶粒排列非常致密，附着确实较好。文献中还报导过在Mo层中掺入Te可提高Mo与CIS膜的附着，原理也是改变Mo表面的浸润。

衬底材料在选择时要考虑导热性及热膨胀系数与CIS膜的匹配。在膜冷却成膜时，受到收缩应力自然会得到紧密生长的膜，而如果相反，受到扩张应力膜的生长质量就不会太好，这就要求衬底材料的热膨胀系数至少不能小于CIS膜。好的CIS膜的热膨胀系数一般为8ppm/K左右，前文提到的Soda lime玻璃热膨胀系数为10ppm/K以上，高于CIS，而硼硅玻璃为4.5ppm/K，比CIS低^[10]，可见，用Soda lime玻璃作衬底在成膜时会产生有益的收缩应力，生成高质量的附着好的CIS膜，而用硼硅玻璃则会产生相反的应力，成膜远不如在Soda lime玻璃上。另外，根据我们的实践分析，陶瓷片衬底的热膨胀系数比Soda lime玻璃还要高，因此，在陶瓷片上生长的CIS膜附着还要好一些。

4.4. 均匀性

较大面积电池对均匀性要求较高，而这主要由CIS膜的均匀性决定。因此，CIS膜的制备条件至关重要。我们在现有设备条件下，主要注意了以下几点：

4.4.1. 蒸发源配置

我们把Cu舟和In舟放在中间，相距很近，而将衬底放于两舟的中垂线上，距离25cm，这个距离可达到一定的蒸发张角。这样，首先保证Cu、In蒸发的

均匀性。在Cu、In舟的两边同时放置两个Se舟，Se也能较均匀地到达衬底。

由于Cu的蒸发温度高，又与Mo(舟材料)浸润差，以前的“V”形舟难以控制蒸发进程和蒸发液面，我们将Cu舟改为浅碗形，使每次Cu熔化后都能形成相同的圆形液面，使蒸发更便于控制，重复性也有提高。

另外，将制备CIS膜的模具小栅格去掉，消除了蒸发死角，对均匀性也有提高。

4.4.2. 衬底加热

我们曾经设想对衬底加旋转装置以提高均匀性，但由于蒸发室空间狭小，难以解决旋转的同时加热的问题，只能放弃这一想法。而且我们认为对于目前要求的最大基片面积即 $5 \times 6 \text{ cm}^2$ ，蒸发张角足够，在所述蒸发源配置下，可以达到较好的均匀度。如果以后要做更大面积的电池，则需要更换整套蒸发系统。

现在，衬底加热是否均匀就成为关键，因为衬底基片上不同区域的温度差异会直接导致化合程度的不同。如何使衬底的热场分布均匀是个不太容易解决的问题，国外的文献中也对此有不少论述，如Boeing公司的研究人员用卤钨灯加热，^[6, 18]由于灯与衬底不同区域的距离不同，温度也就不同，衬底中间区域的温度高，得到膜晶粒比别的区域大，电池的电流特性较好，而周围区域电池性能就相对稍差，后来他们采用局部屏蔽的方法将衬底中心区域屏蔽掉部分热量，得到了比较均匀的热场。我们实验室是用电炉直接加热，难以采用热屏蔽，我们的方法是加大加热电炉片的面积，使其大于衬底基片很多且尽量保证接触良好，这样就有一个较大的热场，其中心区域能够基本覆盖基片区，使加热均匀性良好。

4.4.3. 制备时间

在我们制备过程中，当蒸完Cu蒸In时，难免出现In在基片上分布的不均匀。在随后的硒化过程中，In与Se化合生成InSe后就不会反蒸发出来，但多余的In来不及化合仍会逃逸。随着制备时间的延长，多余的In会越来越少，而膜的均匀性也就会越来越好。这一现象与文献中报导的完全一致。^[17]因此，我们现在的制备时间为70分钟，可以达到要求的均匀度，又不至于因Se的反蒸发而缺Se。

4.5. Se量的控制

CIS膜的质量主要由Cu、In、Se三元素的配比决定，理想原子比约为1:1:2，其中In的量稍多一些。有很长一段时间我们把控制配比的注意力放在Cu和In的蒸发控制上，从投料到温度控制蒸发速率都尽量按照配比严格进行，

而认为Se的量较稳定。这样也取得了一定的效果，但重复性不够理想。近期的实验发现，Se的量与In的蒸发有密切关系，直接影响膜的导电类型和结晶情况，是不可忽视的因素。

由于Se和In都是低熔点材料 (Se 217°C , In 156°C)，而镀膜时衬底温度为 450°C - 550°C ，远高于熔点，因此如何防止它们的反蒸发就显得很重要。由化学反应机理可知，In与少量的Se反应生成 In_2Se ， In_2Se 再与Se反应生成 InSe ，在高温下， InSe 又与Se化合生成 In_2Se_3 。 In_2Se 很不稳定，极易受热分解蒸发，而 InSe 则稳定得多。所以，硒化时从始至终保持充足的Se量可以有效地阻止In的损失，即生成较多的 InSe ，还可以补充Se本身的反蒸发。但这个量也要适度，少了会导致In不足，形成低阻p型，太多又会造成过量的In，形成低阻n型，均损害成膜质量。以前有一段时间将二者的关系理解失误，而在蒸发量调整中总是找不到正确的控制方向，导致做不出高性能的电池，经过重新分析，得出如前述的结论后，在实验中都得了验证。通过对Se蒸发量的严格控制配合以前的方法，我们得到了重复性较好的高质量高阻p型膜。

4.6. 蒸发次序、温度与结晶情况

CIS膜是多晶薄膜，结晶的好坏对界面态和载流子迁移率均有影响。CIS如果成膜质量好，晶粒取向多为 $\langle 112 \rangle$ 晶向，^[16]晶粒应较大且排列紧密，表面也较平整；晶粒大则晶粒间界就会减少，而晶粒间界是界面复合以及载流子势垒的主要区域，如果太多势必会影响载流子的迁移，降低光生电流，增大串联电阻。可见，大的晶粒有利于提高光生电流，降低串联电阻，改善电池的性能。平整的表面可以与CdS膜形成良好的界面匹配，提高异质结特性。

Cu和In在制膜时的蒸发次序对晶粒的大小有一定的影响，文献中报导，^[16]如果先蒸发Cu，则成膜晶粒较大，电流特性好；反之，如果先蒸In，虽然增加了附着力，但成膜的晶粒相对较小，而且在制膜过程中还可能要通过一些不确定的结晶相使膜性质复杂化。我们在实践中也对两种方法都加以尝试，最后还是确立了先蒸Cu的路线，效果较好。

由薄膜物理知，^[21, 22]成膜时温度越高，时间越长，得到的晶粒就越大，膜表面也越平整。对于CIS膜，衬底温度的变化对结晶的影响是十分显著的，Boeing公司的研究者比较了在 500°C 和 530°C 的衬底温度下生长的CIS膜，^[18]发现在 530°C 下生长的CIS膜平均晶粒尺寸为 $6\mu\text{m}$ ，而 500°C 下的膜平均晶粒尺寸为 $1\mu\text{m}$ ，仅仅相差 30°C ，就有如此大的差异，当然这也是由于CIS膜在 500°C -- 550°C 对温度比较敏感。我们在显微镜下观察比较了 510°C 下

和550℃下生长的CIS膜，也看到550℃下的膜晶粒比500℃下的膜晶粒大，虽然不如Boeing公司观察到的差异大，也足以说明问题，因此，在适当的范围内，提高衬底温度可以明显改善成膜质量。我们近来在硒化时将衬底温度提高到550℃，并做40分钟左右，温度高了，时间也长了，得到的电池短路电流明显提高，填充因子也有改善。将这样得到的CIS膜放在显微镜下观察，可看到表面是排列紧致的较大晶粒，证实了以上结论。另外，在硒化结束时我们注意到衬底降温不能过快，否则会导致晶粒收缩太快而引起较大的晶粒间隙，从而影响电流特性。

4.7. CdS掺In的量

在CdS中掺In是为了降低电阻率，但掺过量也达不到目的，而且还会影响CdS的光透过率。实验证明In含量为3%时电阻率达到极小，而透光率损失得也不大。实验中通过调整In的蒸发温度来调整In的量。

5. 材料测试和分析

5.1. CIS膜的测试:

CIS材料质量好是做好CIS/CdS太阳电池的关键。理想的 CuInSe_2 原子配比为1:1:2，与化学计量比的微小差别可导致材料是n型或p型。对于CIS太阳电池而言，希望CIS膜是弱p型；因此，希望是稍稍富In的膜，这种偏离最好在±2%以内，也有人认为此偏离可在±10%左右。

5.1.1. 常规测试

1) 用冷热探针法测导电类型，结果应为弱p型，电流值在 $1 \times 10^{-9}\text{A}$ 至 $5 \times 10^{-8}\text{A}$ 之间较为理想。

2) 用四探针测电阻率，应为高阻，以电流读数小至普通万用表测不出为好。

3) 用手术刀在片子一角上轻划一下，能感觉到较脆，CIS膜如鱼鳞状片片剥落者，说明CIS与Mo的结合较好，晶粒生长理想。

4) 在高倍光学显微镜下观察膜表面，应看到排列紧致、大小均匀的晶粒结构，晶粒间界清晰但没有宽的间隙。如果晶粒联结成片说明表面In过多；而表面高低不平多是缺In或Cu过多造成的；晶粒之间间隙较宽往往是因为膜冷却过快。

5.1.2 结构测试

1) SEM (扫描电镜) 及XDS (x射线吸收谱分析) 测试:

用扫描电镜观察CIS膜表面，可以看到更清晰的晶粒结构，图3即是分别

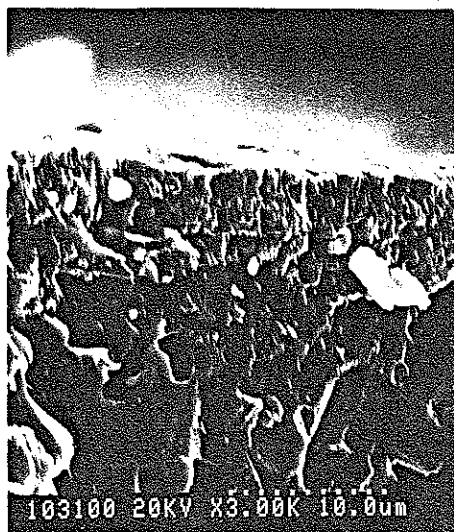


(a) Soda lime 玻璃衬底上生长的CIS膜

CIS膜

Mo

Soda lime 玻璃



(b) 陶瓷衬底上生长的CIS膜

CIS膜

Mo

陶瓷

图3. SEM测得CIS膜剖面形貌

在玻璃和陶瓷衬底上制备的CIS膜侧面电镜相片。用x射线吸收谱分析膜表面 $1\mu\text{m}$ 深度的材料原子配比，测得的数据如表1。

表 1. SEM 测得CIS膜表面原子配比

样品号	Cu (%)	In (%)	Se (%)	膜性质
937	30.2	18.1	51.7	强 p 低阻
330	13.9	40.0	46.1	n 型高阻
106	21.2	33.1	45.7	弱 p 高阻

从数据上看出，强 p 型的膜反映在配比上就是Cu过多，而 n 型膜则是In 过量，合格的弱 p 高阻膜在配比上Cu和In就较接近，但我们的CIS 膜至少在表面处是富In的，这容易带来表面处的缺陷，也是电池需要通过退火改善的原因之一。

2) 激活能测试

通过测量CIS膜在不同温度下的暗电导，可以估算出材料的激活能。这种方法要求电导随温度变化明显一些；对于配比正确的CIS材料，暗电导随温度的变化几乎可以忽略，只有配比偏离时如缺Cu或Se时，电导才会有较明显的温度依赖性。[19, 20]

图4 给出我们的几片CIS膜样品暗电导随温度变化曲线，可以看出，除图(b)所示的一片有一定的变化率外，其他基本呈水平，说明我们的CIS膜在总的配比上还是比较接近正确的化学计量比的，这样的膜很难测出正确的激活能值。经过退火后没有明显的变化。有变化的那片经分析是由于真空中退火引起Se的反蒸发造成的。

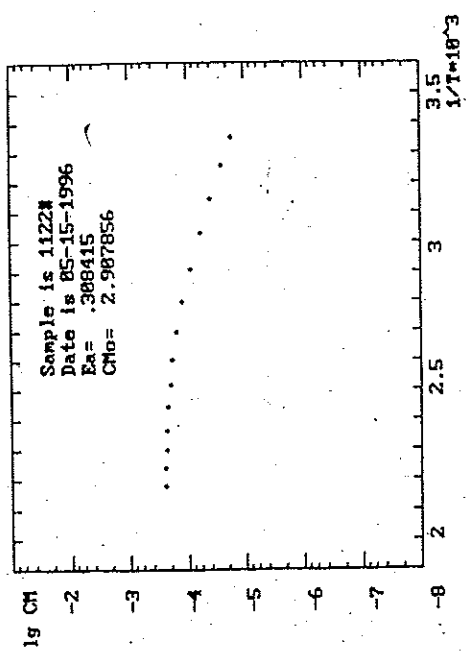
5.2. CdS 膜的测试:

制作时用一小块玻璃作陪片。制成后先观察陪片的表面，应均匀而无明显的针孔，再用四探针测陪片电阻，应为低阻，电阻率在 $20\sim 60\Omega/\square$ 为好。用冷热探针测膜的导电类型，应为 n 型，电流值在 $5\times 10^{-7}\text{A}$ 以上。

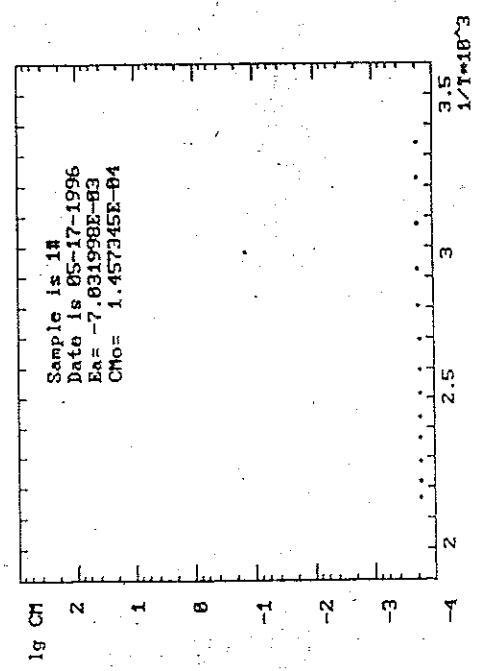
6. 电池的测试和分析:

6.1. 测试

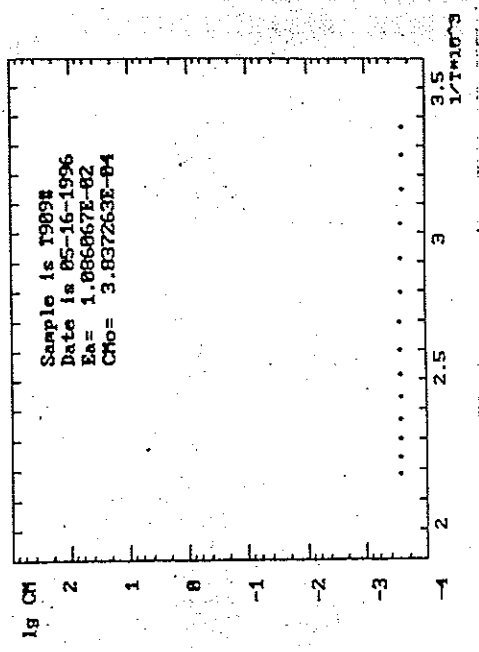
电池的精确测试用太阳模拟器和X-Y记录仪进行。测试是在模拟 AM1.5 阳光下进行的，以单晶标准电池作为测试标准。由于 CIS 电池的 V_{oc} 对温



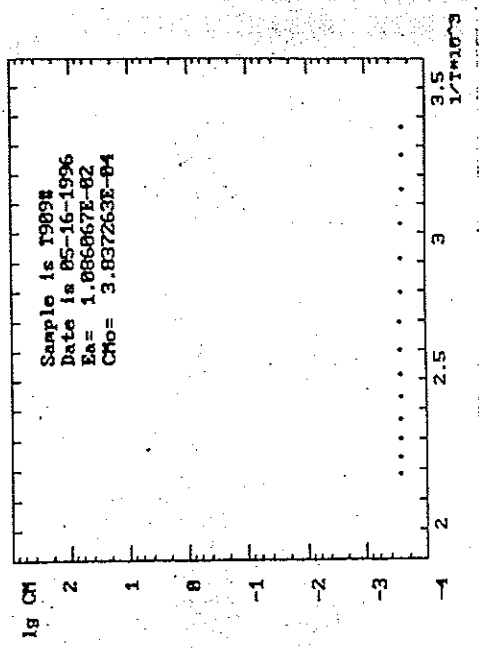
(a)



(b)



(c)



(d)

图4. CIS膜暗电导随温度变化曲线

度很敏感, 温度上升 10°C , V_{oc} 损失约 30mV , 因而要在测试过程中保持恒温 $[25^{\circ}\text{C}]$ 。为了避免接触电阻对电压的影响。测量时用四根导线, 两根通电流, 两根取电压, 以保证电压信号不受到接触电阻上压降的损失。

表2 给出1134号电池参数, 这是我们目前在 $5\times 6\text{cm}^2$ 上的最好电池。其中 1134-5号电池的特性曲线由图5 (b) 给出, 此电池是我们目前 1cm^2 达到的最好水平。图5 (a) 的1136号电池在我们的CIS电池中 V_{oc} 最高。

表 2. 1134号电池测试结果

电池编号	子电池号	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF (%)	η (%)
1134	1	375.0	26.7	52.9	7.00
	2	370.0	29.0	51.0	7.20
	3	352.5	32.6	44.0	6.65
	4	370.0	27.7	52.3	7.05
	5	348.8	31.6	50.3	7.28
	6	315.0	34.4	43.7	6.23
	7	350.0	33.2	38.9	5.92
	8	368.0	28.8	49.5	6.91
	9	355.0	27.4	44.8	5.73
	平均值	355.9	30.2	47.5	6.67

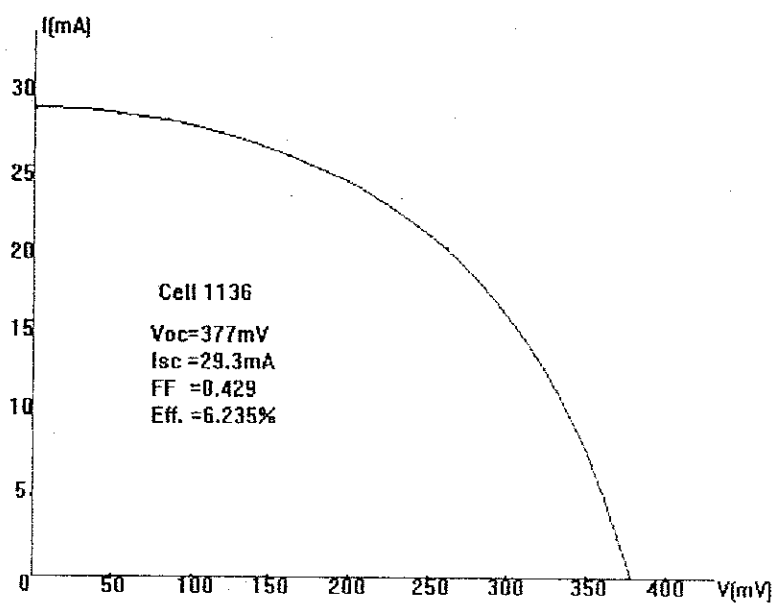
注: 子电池有效面积: 0.76cm^2

6.2. 特性分析

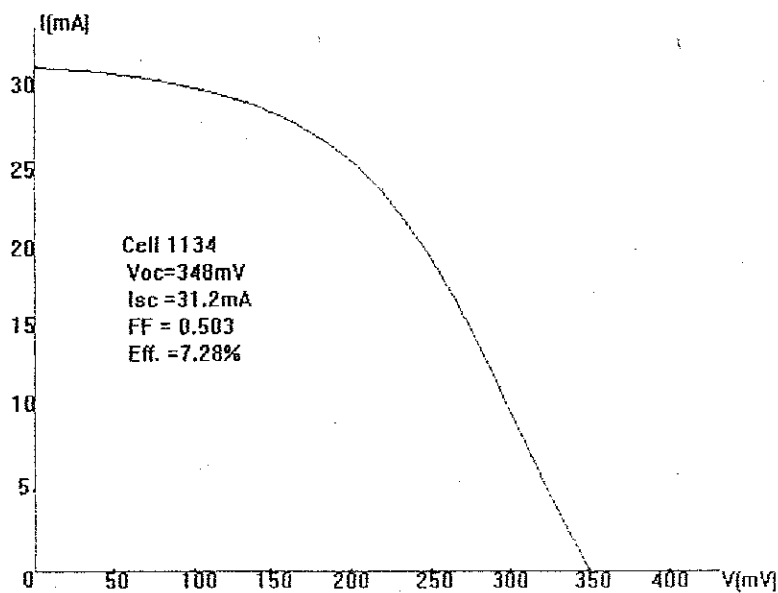
6.2.1 I-V特性

从I-V曲线上看, 我们的电池的开路电压约为 350mV 左右, 有一些偏低, 国外报导的CIS电池 V_{oc} 一般在 400mV 以上^[8, 9]; 这一方面是因为我们的 CIS 吸收层的禁带宽度不够高, 仅为 1eV 左右, 甚至不到 1eV , 另一方面是异质结特性不好, 这从退火前的二极管特性不好就可看出。这可以通过CIS中掺 Ga 加以改善, 关于掺Ga的问题后文将专门讨论。

影响电流特性的因素主要是晶粒结构和结特性, 串联及并联电阻。晶粒越大, 晶粒间界就越少, 有利于载流子的输运, 我们通过提高衬底温度和延长制膜时间提高了晶粒尺寸, 在这方面得到了一定的改善。但由于Mo电极的



(a)



(b)

图5. CIS电池I-V曲线

电阻率偏高，串联电阻总是不够小；而电池还有局部短路的现象，造成并联电阻偏小，这是因为我们的膜表面有少量针孔，蒸发上电极时Al渗入针孔引起短路，好在Al的渗入不严重，电流损失不是很大。但是在我们用铜浆粘接外电极引线时，经常损坏原来较好的电池，这说明Cu渗入膜内部造成较严重的短路。因此，改善制备条件，提高膜表面性能十分必要。

6.2.2 光谱响应

太阳电池的光谱响应对认识电池性能有重要意义，我们对CIS电池的相对光谱响应做了认真的测试。单色光由反射式单色仪产生，我们的单色仪产生的单色光谱宽为 $0.02\mu\text{m}$ ，单色性较好，电池的短路电流信号由锁相放大器采集处理，测量的光谱范围为 $0.40\mu\text{m}$ 到 $1.10\mu\text{m}$ ，不加偏置光。标准电池为已知相对光谱响应的单晶硅电池，待测电池相对光谱响应有以下公式：

$$S_r(\lambda) = S_r'(\lambda) \times J_{sc}(\lambda) / J_{sc}'(\lambda)$$

$S_r(\lambda)$ -- 待测电池相对光谱响应；

$S_r'(\lambda)$ -- 标准电池相对光谱响应；

$J_{sc}(\lambda)$ -- 待测电池在给定辐照度下的短路电流密度；

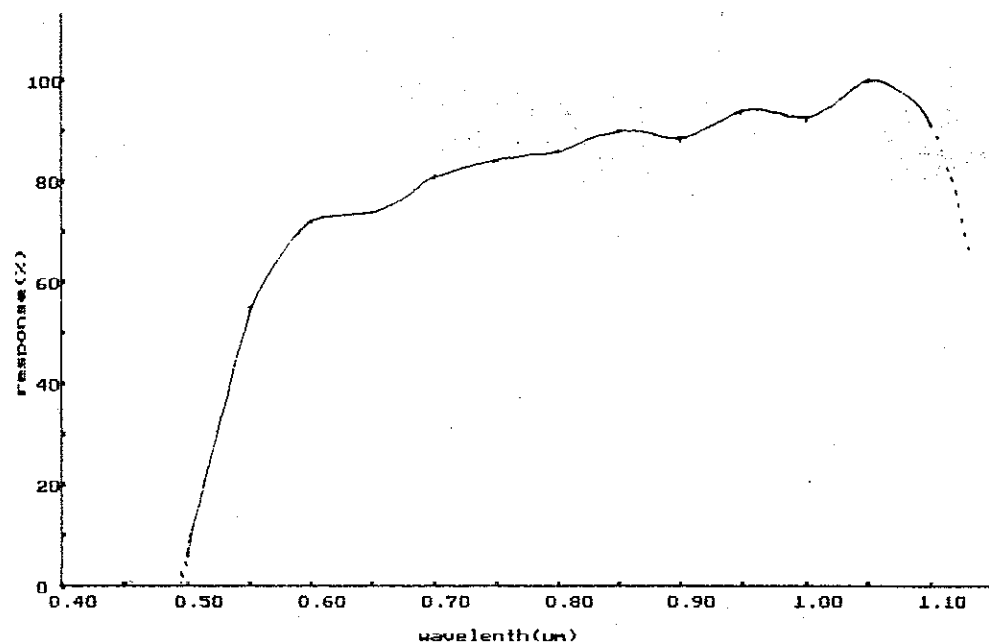
$J_{sc}'(\lambda)$ -- 标准电池在给定辐照度下的短路电流密度。

$S_r(\lambda)$ 再经过归一化处理，便得到由百分数表示的电池的相对光谱响应。

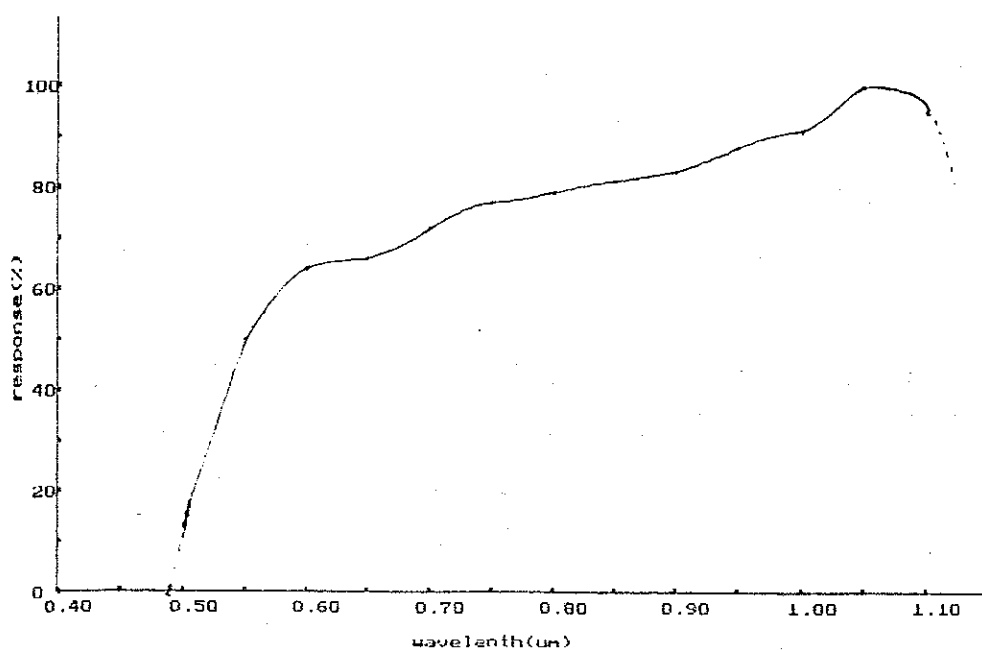
表3 是单晶标准电池和我们的4片电池相对光谱响应值，图6 是我们测得的两片I-V特性较好的电池1124和923的相对光谱响应曲线。

表 3. CIS电池相对光谱响应

波长 (μm)		0.40	0.45	0.50	0.55	0.60	0.65	0.70	0.75	0.80
响 应 %	标准	22	40	54	62	72	78	89	94	96
	1124	0	0	6	55	72	74	81	84	86
	923	0	0	11	50	64	66	72	77	79
	1136	0	0	0	49	61	66	77	79	78
	402	0	0	5	54	63	64	71	70	72



(a) Spectral response of cell 1124



(b) Spectral response of cell 923

图8. CIS电池光谱相对响应曲线

表 3. (续)

波长 (μm)		0.85	0.90	0.95	1.00	1.05	1.10
响应 %	标准	98	100	94	73	43	17
	1124	90	88	94	92	100	91
	923	81	83	88	91	100	95
	1136	84	83	89	92	100	94
	402	76	78	85	89	97	100

由表3及图6可明显看出, 我们的 CIS电池在红光及近红外区的响应很好, 而在短波区响应变小, 尤其是 $0.6\mu\text{m}$ 以下衰减的很快, 到 $0.5\mu\text{m}$ 基本为0。由于测试仪器的限制, 只能精确测到 $1.1\mu\text{m}$ 的波长, 但我们可以通过简单外推而知响应可一直到将近 $1.3\mu\text{m}$ 。

与国外相比, 我们的电池在 $0.6\mu\text{m}$ 的波长以上的响应和他们的高效 CIS电池非常相似, 只是 $0.6\mu\text{m}$ 以下衰减得比他们的电池快, 国外的电池通常在 $0.4\mu\text{m}$ 仍有一定的响应。^[8, 6, 6, 7, 8, 9]说明我们的CIS电池短波响应区间太窄, 强光的利用率不高; 究其原因, 一可能是CdS 窗口带宽不够使较高能量的光子不能到达吸收层, 二则是CIS吸收层表面特性不好, 使较高能量的光子即使到达吸收层产生光生载流子也会由于表面复合作用而无法被有效利用。另外, 制CIS膜时Cu、In前置层的合金化程度也影响光谱响应, 文献中报导,^[18]Cu和In的合金程度越高, 吸收层的量子产生率就越高, 使光谱响应在近红外增加而在蓝光区减少, 我们的CIS膜由于制膜时间较长, Cu和In的合金程度势必较高, 因此在红外区响应较宽。

CIS的光谱响应特性使其可以在弱光领域得到较好的应用, 因为弱光中的红光及红外光成分较多, 可以被CIS电池充分地利用。

6.2.3 电池的退火处理及分析

我们的电池刚制成时一般只有几个 mV 的开路电压和 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 的短路电流, 光电转换效率几近于零, 将电池拿到晶体管图示仪下观测, 看到的基本是一条短路的直线而不是二极管特性曲线。经 1到 2 小时左右在空气中以 200°C 退火后 V_{oc} , J_{sc} 都极大地提高, 二极管特性也变得很好。这种现象是我们电池的特殊工艺条件造成的。(退火前后比较见表4)

表 4. 退火前后电池性能比较 (Voc与Isc均为台灯下所测值)

电池号	退 火 前			退 火 后			退火时间 (200℃)
	Voc (mV)	Isc (mA)	Eff (%)	Voc (mV)	Isc (mA)	Eff (%)	
1134	12	3	<< 1	340	22	7.2	1 小时
1136	5	2.5	<< 1	330	22	6.2	1 小时
1124	0	0	0	300	20	5.8	3 小时
920	1	0.2	~ 0	300	23	5.0	2 小时

由薄膜物理知, $^{[21]}$ CuInSe₂ 多晶膜与它的单晶在光学和电学特性上有很大差异, 虽然折射系数差异很小, 但光子吸收系数有明显不同。薄膜材料具有这种材料最高的吸收系数即 α 超过 $5 \times 10^5/\text{cm}$ 。

从 $\alpha - h\nu$ (吸收系数-- 光子能量) 曲线上看, 薄膜的跃迁带隙约 1.02eV, 而单晶是 0.96eV 左右, 这个差异是由于多晶薄膜中粒子边界电场引起的。如图 7 所示, 薄膜经过退火处理以后, $\alpha - h\nu$ 特性曲线一般要向单晶方向移动。通常, 热处理倾向于使薄膜结构更均匀, 即在晶粒间界处的缺陷减少, 而晶粒之间的成分通过热扩散而在膜内的分布趋向于更均匀, 光电特性也趋向于单晶材料。

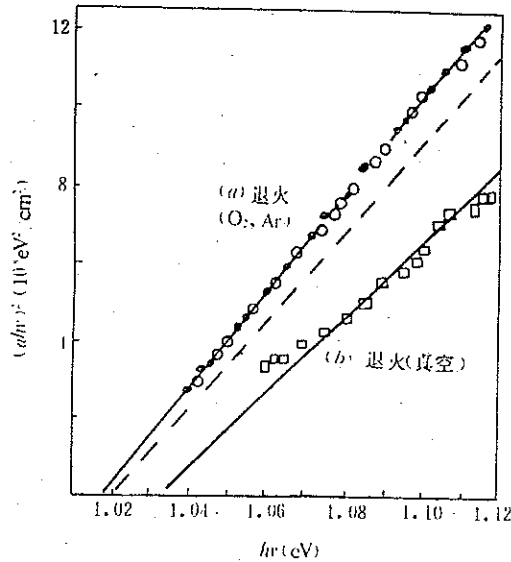


图 7. 退火对 CuInSe₂ 薄膜的影响^[21]

(a) Ar、O₂ (200℃); (b) 高真空 (220℃); 虚线为未退火薄膜

我们制备 CIS 膜时由于要求做成高阻弱 p 型膜, 需要膜是稍富 In 的, 而制备过程是先蒸发 Cu 再蒸发 In, 因此在近表面处总难免有过剩的 In 存在, 这些 In 或是以填隙原子的形式存在, 或是占据 Cu 空位的 In_{Cu}, 再就是晶粒间界之间游离的 In 原子。

对于 In_{Cu} ，前人的论文已有较详尽的论述，^[28]简言之就是CIS中的缺陷以 In_{Cu} （In原子代替Cu原子位置）的形成能最低，因此在富In的CIS中势必存在较多的 In_{Cu} 缺陷。在黄铜矿结构中，每个Se原子要与三个In原子和一个Cu原子成键，即In提供三个价电子（ $5s^2 5p^1$ ）；而在 In_{Cu} 缺陷处，只需一个价电子便饱和，多余的两个价电子成为自由电子。这表明 In_{Cu} 是施主态。 In_{Cu} 的存在使材料n型化。空气中退火的作用是氧与 In_{Cu} 的三个价电子反应形成 In_2O_3 ，而在CIS中形成具有受主作用的Cu空位 V_{Cu} 。也就是说，空气中退火使CIS材料p型性质得到加强。

填隙原子对这种多晶薄膜数量不会太多，影响也就不太重要。而我们认为游离的In是造成电池做成时短路的重要因素，也同时造成异质结界面的匹配性下降，经过在空气中退火，这些游离的In或是从膜表面逸出，或是被 O_2 氧化形成不导电的 In_2O_3 ，当这样的过程进行得比较充分时，短路的现象就会基本消除，结界面的接触也会好一些。

多晶膜中经常会有一种缺陷即点缺陷，^[21, 22]在电子显微镜下很难观察到，但却对膜的电特性有一定影响。我们的CIS膜主要应该在冷却过程中成膜，这就很容易造成点缺陷如Cu的空位，以及其他的原子空穴。由薄膜物理知，当点缺陷达到一定浓度时，热处理引起的扩散会导致电阻率不可逆地减小，也就会改善电池的电流特性，这又是退火的一个作用。

退火的时间也要掌握好。以我们的经验，在晶体管图示仪下观察电池的暗态I-V曲线，如果正向二极管特性好而反向电流趋于零即反向曲线变平，就认为退火的改善已到极限，不能再退了。过退火会引起短路电流下降，这可能是Se的损失造成的，也可能是过多的In或其他成分扩散到结区，造成结特性下降，影响了光伏效率。

6.4. 稳定性

为了作电池性能稳定性研究，我们选了几片有代表性的电池如3012、116、420等在经过半年后重新测试，未发现有任何明显衰退。由于我们的电池没有外封装及引线，经过多次测量后有时可能会损坏蒸镀的Al栅电极或划伤CdS表面而影响重新测试出来的效率。另外，我们用于测光谱响应的1101、923、1124等电池是用铜浆在Al栅电极上焊接外引线，电池效率稍有衰减，这主要是因为铜浆中的Cu进入了异质结区，影响了光伏特性，还有可能造成短路，而不是电池本身的问题。对于电极没有损坏的电池，未发现效率有明显的衰退，说明这种电池本身的性能是比较稳定的。今后如搞好封装工艺则能解决衰退问题。稳定性也是世界公认CIS电池的最大优势。^[1]

7. CIGS电池的初步尝试

7.1. 原理

对于太阳电池, 在适当的范围内改变吸收层材料的禁带宽度可以有效地提高电池的开路电压 V_{oc} 。CIS材料的禁带宽度为1.04eV左右, 相对于可利用的太阳光谱不是很大, 因此可以将禁带宽度提高一些以提高电池的 V_{oc} 。由于Ga与In同处于Ⅲ主族, 化学性质有许多近似之处, 且Ga在化合物半导体领域一直扮演着重要的角色, 所以, 人们很自然想到在CIS中掺Ga以提高禁带宽度。于是, 由美国Boeing公司首创在CIS膜中掺入一定量的Ga,^[7]在提高CIS电池的开路电压上取得了明显的效果, 电池效率也随之提高。同时, 人们还发现掺Ga后的CIGS膜附着力也明显提高,^[11]可以说一举两得。此后, 掺Ga的CIGS材料逐步有取代CIS成为高效CIS电池的主流, 这样的电池又称为CIGS电池, 吸收层即 $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ 。

以上所说的掺Ga并非通常意义的掺杂, 由化合物半导体特性知,^[26]两种晶体结构相同的化合物半导体可以经过混溶得到混溶晶体(固溶体), 混溶晶体最重要的特点是其性质能通过改变晶体的组分而近似线性地变化。对于混溶晶体的晶格常数的变化有Vegard定律描述如下:

$$a(A_{1-x}B_xC) = (1-x)a(AC) + xa(BC) \quad (7.1)$$

其中 a 是晶格常数, x 是组分比, A, B, C是组分元素名;

类似地, 对于禁带宽度 E_g 随组分的变化规律有如下公式描述:

$$E_g(A_{1-x}B_xC) = (1-x)E_g(AC) + x[E_g(BC) - b] + bx^2 \quad (7.2)$$

其中, b 是弯曲参数, 标志偏离Vegard定律的大小。

$CuInGaSe_2$ 实际上可看作宽带隙的 $CuGaSe_2$ ($E_g=1.7\text{eV}$) 与窄带隙的 $CuInSe_2$ 相混而成的固溶体, $CuGaSe_2$ 与 $CuInSe_2$ 同为黄铜矿结构, 因此 $CuInGaSe_2$ 的禁带宽度可随Ga的含量变化按公式(7.2)的规律而近似线性地变化, 所以, 我们可以在一定的范围内提高原来CIS的禁带宽度。实验证明, 当Ga:In=1:3时, 禁带提高0.14eV, 当Ga/(Ga+In)>27%时, 载流子的收集效率会减小,^[10]

由于空间电荷区变小和Ga扩散到表面还会引起产生率的损失, 尤其在近红外及短波区。^[12]对于太阳电池的吸收层, 禁带宽度的理想值为1.4eV, 因为这个值对AM1.5下的太阳光谱有最好的吸收利用效率。因此, 可以在禁带宽度接近理想值同时载流子的收集效率又不会有太大损失的范围内选择Ga的含量。我们还知道, 微掺杂的Ga可以延缓本征缺陷的形成, 实践中应根据以上因素综合考虑掺Ga的量。

在CIGS膜制备时, 一般Ga与Cu先蒸发,^[6]与Se化合生成 $CuGaSe_2$,

CuGaSe_2 的禁带宽度为1.7eV, 这种宽禁带材料与背电极相接, 可以减少背面复合, 限制载流子的正向注入。随后再蒸发In、Cu与Se, 在一定的扩散作用下, CuGaSe_2 与 CuInSe_2 形成固溶体, 使原来的 CuInSe_2 禁带变大, 因而电池的 V_{oc} 会有提高。

7.2 CIGS电池的制备工艺

我们实验室制备的CIGS电池只是在CIGS膜的制备上与CIS电池不同, 其他部分与CIS电池完全一样, 因此, 我们仅讨论CIGS膜的制备工艺。

在国外文献报导中, [6, 8, 18] CIGS的制备也是分两层, 前2/3是富Cu层, 后1/3是富In层, Ga在纵向上没有明显的分布梯度。从总的投料原子比看, Ga/In 约为1/3, $(\text{Ga}+\text{In})/\text{Cu}$ 约为1或略大于1。在蒸发室中, Cu、In、Ga、Se四种元素各有蒸发装置, 在控制时比较复杂。另外, 衬底温度也要比CIS膜制备时高一些。他们制出的CIGS膜测得禁带宽度为1.16eV。

本实验室由于设备所限, 没有单独的Ga的蒸发装置, 考虑到Ga和In都是低熔点金属 ($\text{Ga}30^\circ\text{C}$, $\text{In}157^\circ\text{C}$), 就将Ga和In放于同一加热舟内, 基本上同步蒸发。投料原子比 Ga/In 为1/8到1/5左右, 而 $(\text{Ga}+\text{In})/\text{Cu}$ 略高于1。

我们的CIGS膜的制备过程为: 仍然是先蒸发Cu, 但仅2到3分钟后In和Ga就开始蒸发, 比CIS膜要早, 这是因为Ga的熔点太低, 蒸Cu的辐射热就足以使其蒸发, 这会降低Ga控制的可靠性, 而且, Ga的成分靠近底电极有利于膜的附着, 也有利于减少背面复合。开始的衬底温度为 500°C , 15分钟后升到 550°C , 进行硒化, 当然, 从一开始就要保持Se量的充足, 文献中报导Se的蒸发流量始终是所有同时蒸发元素流量和的三倍^[8], 我们虽然没有精确测试流量的仪器, 但可以通过调整蒸发温度达到合适的量。整个过程进行45-60分钟。

国外还有一种方法是先在较低温度($250-300^\circ\text{C}$)下蒸In、Ga和Se作前置层, 然后再在高温($500-550^\circ\text{C}$)下蒸Cu和Se形成CIGS。这种方法工艺相对简化一些, 也利于达到合适的配比, 但成膜的晶粒尺寸较小, 影响电池的电流特性, 对于我们的效率还不高的电池来说得不偿失。我们尝试过这种方法, 得到的电池短路电流都不高, 以后就不再采用。

制成的CIGS膜与CIS膜各方面性质都很近似, 为深灰色高阻弱p型膜, 晶粒结构也很象CIS膜, 晶粒排列更紧密一些; 只是表面比较发亮, 用刀片轻划, 感觉较脆, 而附着力略强于CIS膜。表5列出了我们的两片CIGS膜样品的原子配比, 并有Boeing的一片CIGS膜样品做比较, 均测到表面 $1\mu\text{m}$ 深。从表上看出, 我们的CIGS膜内的Ga含量比之Boeing的要少得多, $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga}) \approx$

1:9, 而Boeing的这个比约为1:3, 同时, 我们的CIGS膜的 $(\text{In}+\text{Ga})/\text{Cu}$ 比我们的CIS膜中 In/Cu 更接近1, 也就是更接近正确配比。

表 5. SEM 测的CIGS膜表面原子配比

样品号	Cu (%)	In (%)	Ga (%)	Se (%)	膜性质
Boeing 1#	23.1	14.5	7.3	55.1	弱 p 高阻
927	21.1	20.1	2.6	56.2	弱 p 高阻
420	23.1	27.4	2.1	47.4	弱 p 高阻

CIGS膜制好后, 再蒸发上CdS膜和Al栅上电极, 整个电池就制备完毕。

7.3 CIGS电池性能

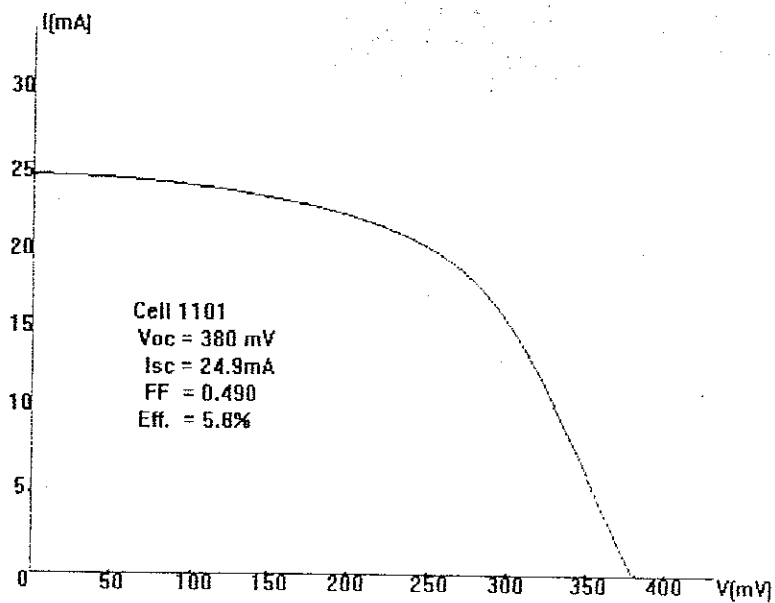
7.3.1 J-V 特性

刚制成的CIGS电池性能也很不好, 必须经过退火, 但退火前的 V_{oc} 和 J_{sc} 都要比CIS电池高, V_{oc} 有几十mV, J_{sc} 有几个 mA/cm^2 , 而且退火的时间也比CIS电池的短。这是因为掺Ga以后, 原来由In引起的缺陷少了, 而Ga 参与的反应生成物又比较稳定。

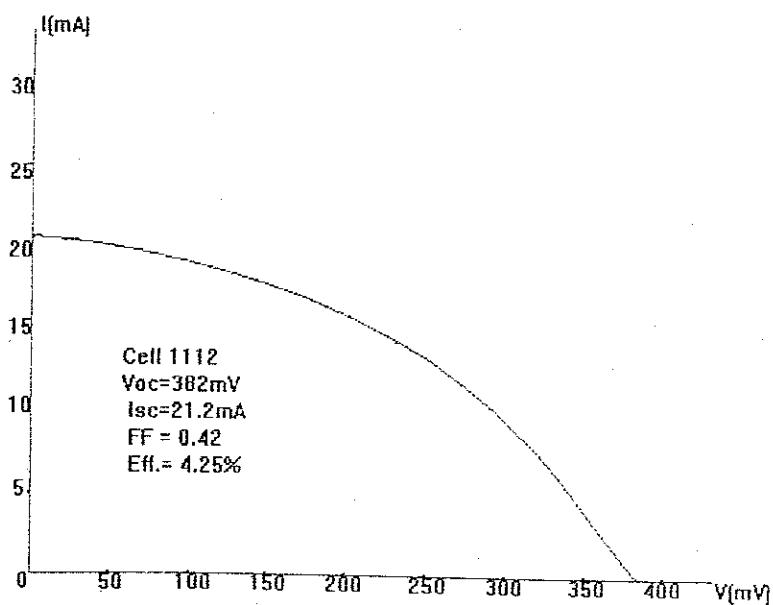
CIGS的精确测量条件与CIS电池相同, 表6列出了我们的CIS电池与CIGS电池性能比较, 图8 是测得的两片CIGS电池的I-V曲线。图9 是两片CIS电池的I-V曲线以便比较。

表 6. CIS电池与CIGS电池性能比较

电池号		Voc (mV)	Isc (mA)	FF	Eff (%)
CIS	1122	340.0	32.6	0.470	6.51
	1124	325.0	32.2	0.443	5.79
	923	300.0	32.2	0.380	4.58
CIGS	1101	380.0	24.9	0.490	5.80
	1001	370.0	21.5	0.492	4.89
	1112	400.0	21.0	0.380	4.00

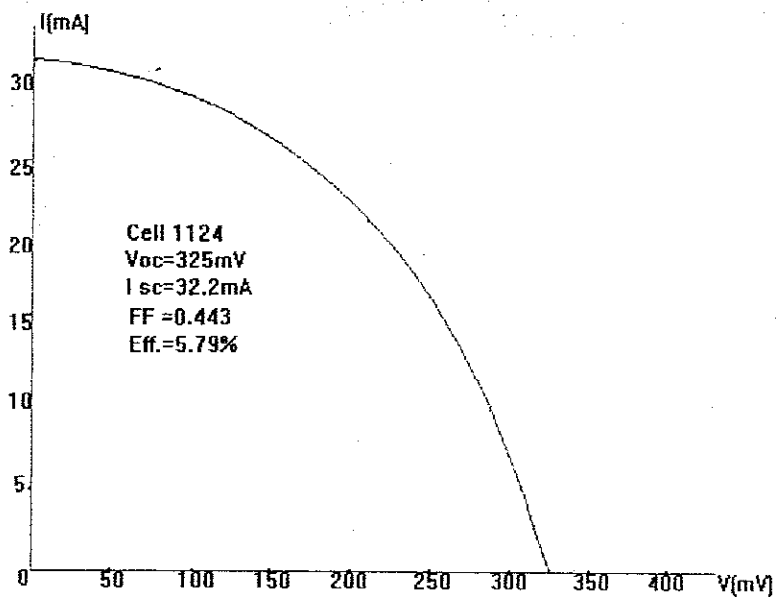


(a)

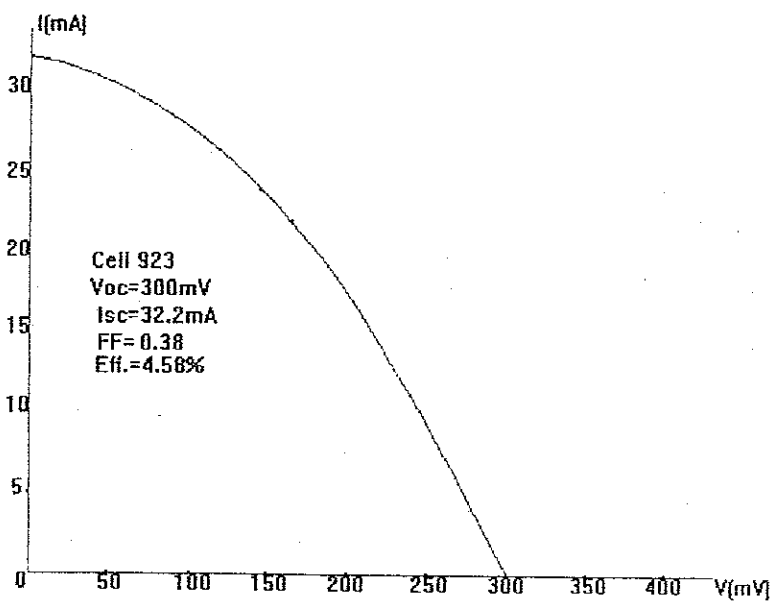


(b)

图8. CIGS电池I-V曲线



(a)



(b)

图9. CIS电池I-V曲线 (作CIGS电池参照)

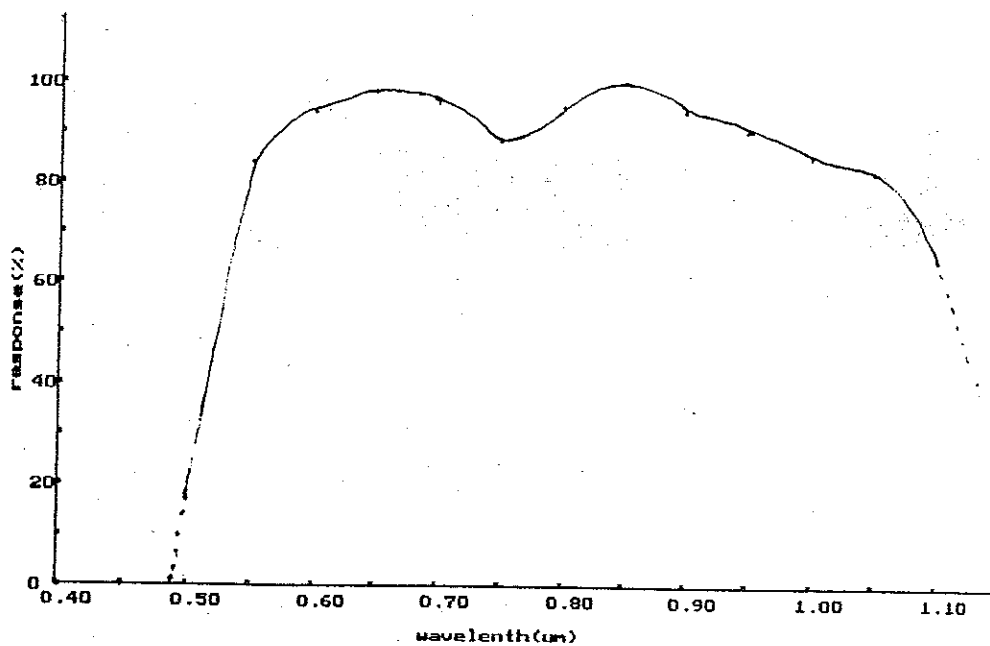
由表6及图上可看出, CIGS电池的 V_{oc} 比CIS电池有明显提高, 填充因子FF也因 V_{oc} 的提高而有所提高, 掺Ga取得了效果。但 J_{sc} 却有些下降, 文献中也提到CIGS电池的短路电流比CIS电池的低一些, 主要是由于Ga影响了电流收集效率, 但相差很小, 而我们的这个差却很明显。从后面的光谱响应分析可知如此明显的差异不会都是由光谱响应的差异引起的, 经过对制膜过程的分析, 我们认为这是我们工艺的特殊性造成的。

由于条件所限, 我们制CIGS膜时Ga和In是放在同一舟中蒸发的, 这就不可能单独控制Ga的蒸发速率。我们知道, Ga的熔点非常低, 仅29℃左右, 而In则有157℃, 蒸发时为了保证In的蒸发速率, 而使蒸发温度相对于Ga来说非常地高, 这样, Ga将在开始蒸发后很短的一段时间内全部蒸完, 导致膜上Ga的纵向分布很不均匀, 即在很窄的区域内Ga的浓度较高; 虽然成膜的过程中Ga还会有一定的扩散, 但大的分布不会有根本的改变。因为Ga含量高的区域禁带宽, 如此不均匀的变化会产生附加的而又分布不均的势垒, 阻碍载流子的传输尤其是透射率较大的光子产生的光生载流子; 而且, 这种过快的蒸发还会产生结构上的缺陷如空位或填隙原子等, 使载流子的输运更复杂, 本来正如前面提到的, Ga的浓度过高会降低载流子的收集效率, 加上上述的几个因素, 自然影响到我们的CIGS电池的电流特性, 使短路电流值降低。根本的解决办法是单独控制Ga的蒸发。

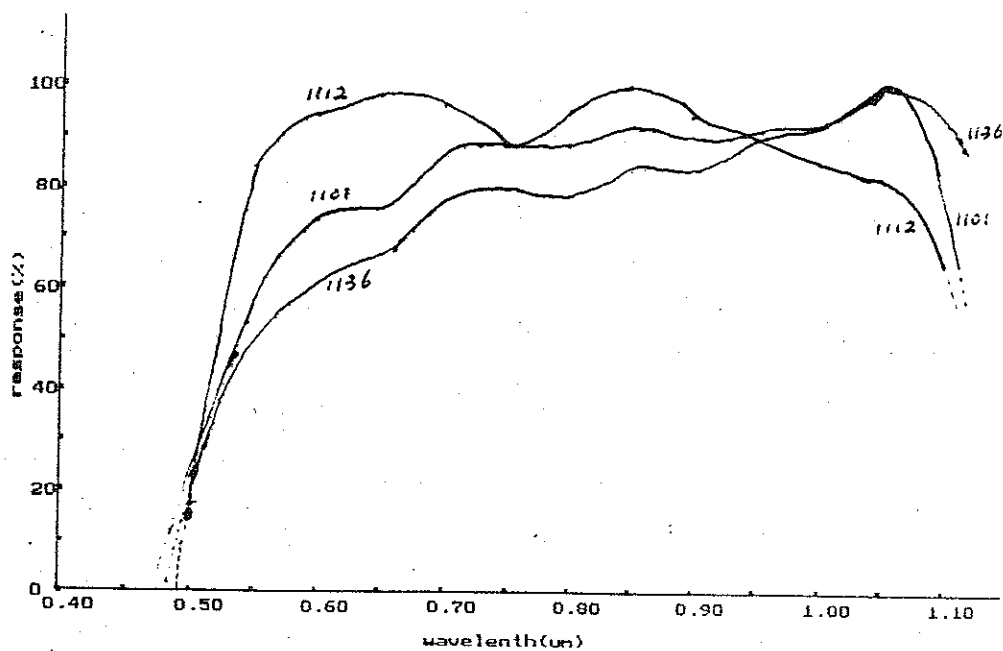
7.3.2 光谱响应

CIGS电池的光谱响应测试条件及方法与CIS电池相同, 测的响应曲线见图10, 由(a)图1112电池的光谱响应可看出, 掺Ga后的电池在短波段相对于长波段响应比较高。(b)图是掺Ga的1112、1101号电池和未掺Ga的1136号电池的光谱响应的比较图, 可以直观地看出, CIGS电池在短波响应区间比CIS响应提高一些, 而长波方向即近红外区衰减得快些而且长波区间也比CIS电池窄, 这与文献报导比较一致^[8, 6]。长波响应变差是禁带变宽而低能量光子吸收率降低的必然结果。由于长波响应变差, 对于相对光谱响应而言短波响应就好一些; 另外, 因为能量高的光子主要在吸收层表面被吸收而产生光生载流子, 吸收层的表面复合对短波响应的影响就较大, 掺Ga后的吸收层会形成一定的禁带梯度, 相当于一个背电场, 能使载流子尽快通过结区从而减少了表面复合, 因而也就提高了短波响应。

1112电池是典型的CIGS电池, 光谱响应完全符合掺Ga的规律; 1101电池是我们实验室做出的效率最高的CIGS电池, 但其光谱响应更接近CIS电池, 虽然短波区响应也有提高, 长波响应依然是最高的。与1112电池相比, 1101



(a) Spectral response of cell 1112



(b)

图10. CIGS电池光谱相对响应曲线

电池的Ga和In在制膜过程中蒸发更早一些，Ga比较靠近底电极，相对来说，距异质结稍远一些，则结区附近材料的禁带仍和CIS相似，而背电极附近禁带宽度变大。因为电池的主要性质由异质结决定，所以1101电池的光谱响应与CIS电池有相似之处，不过毕竟掺的Ga改变了CIS膜的性质，短波响应仍然有提高，开路电压也有所提高；同时，背电极附近的材料禁带较宽还可以有效地阻止背面复合和多数载流子注入，电流特性比其他CIGS电池好一些，因而电池效率相对较高。

7.4 结论

掺Ga制备CIGS电池是我们为了提高CIS电池的效率所作的尝试，由于设备所限，没有能够单独控制Ga的蒸发，但仍然取得了明显的效果，即做出的电池开路电压确实有较大的提高，而且光谱响应也向短波方向移动，虽然我们的电池由于电流特性不好而效率不高，但这只是由于工艺问题造成的，今后只要能够单独控制Ga，加上其他工艺条件的改进，这种方法大有可为。

8. 新电池结构的尝试

为了提高窗口材料的性能，增加光谱吸收宽度，采用更宽禁带的ZnO代替CdS作窗口层是CI(G)S电池的一种发展趋势。由于ZnO的禁带宽度与CI(G)S差异较大，为了减少异质结界面的失配，在ZnO与CIS膜之间加上一层薄的CdZnS层作为缓冲层。这样，再加上上下电极，通常仍是Mo与Al栅，就构成了glass/Mo/CI(G)S/CdZnS/ZnO/Al栅的新的电池结构。图11是这种电池的一个完整结构图。

这种结构的CIS层的工艺与传统结构相同，厚度为 $2-3\mu\text{m}$ ，而CdS膜则采用化学方法制备，厚度很薄，约30nm左右，ZnO膜也分为高阻和低阻两层，用磁控溅射的方法制备。我们对这两层膜的工艺作了初步的探索，以为今后

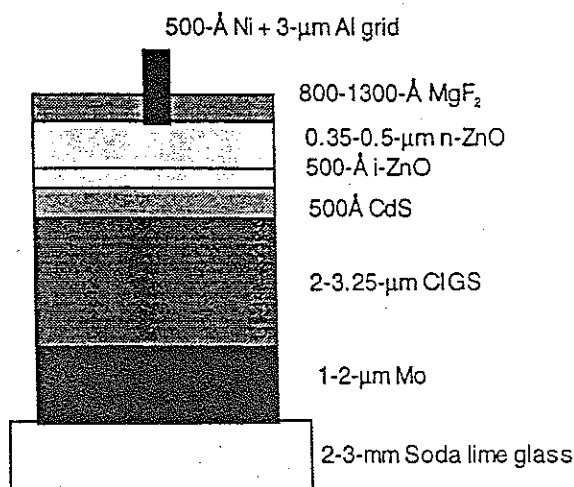


图11. ZnO作窗口层的CI(G)S电池结构

的发展积累一定的经验。

化学方法制备CdZnS是将做好CIS膜的基片浸入反应液中，反应溶液的配方为： 0.01M ($\text{CdCl}_2 + \text{ZnCl}_2$) + 0.026M NH_4Cl + 0.083M 硫尿，加热到 84°C ，滴入 0.26M NH_4OH ，同时加以强烈的搅拌。^[6] 我们基片固定在一个自制的托架上立于反应的烧杯的侧面，放于磁力加热搅拌器托盘上经过约30分钟的反应，会在CIS膜的表面生成一层发亮的薄而致密的CdZnS膜。这个反应成功的关键在于胺水滴入的时机、速度和量要掌握得很好，还必须保证剧烈的搅拌

其中Zn的含量可以通过调整 ZnCl_2 的量来改变，CdZnS膜的质量取决于Zn的含量和膜的厚度。在反应结束后，能观察到烧杯壁上有一层黄色发亮的膜则说明在基片上已生成符合要求的CdZnS膜，测试证明是n型高阻膜。

ZnO膜采用磁控溅射法制备，用掺2%的 Al_2O_3 的ZnO作靶，在真空室中通入 O_2 和Ar气，通过改变 O_2/Ar 的比值来控制ZnO膜的电阻率，也同时改变光学和电学特性。先在含 O_2 较高的气氛下 ($\text{O}_2/\text{Ar}=1/10$) 溅射一层高阻ZnO，再在无 O_2 气氛下溅射一层低阻ZnO以便与上电极形成良好的电接触。制备ZnO膜关键在于ZnO靶的质量，我们尝试几次都因为靶在制备过程中损坏而没能成功。

由于ZnO做窗口材料有较大的优越性，而且制备中又可在一定范围内很方便地调整光学和电学特性，发展这种新结构CIS电池是今后努力的方向，在具备足够的制备条件时，就应进行专门的研究。

9. 结束篇

9.1 我们经过几年的研究认为，CIS电池大有前途，它的最大优点是成本低和稳定性好。但是以我们目前的设备条件，想取得更大的进展是非常困难的，必须彻底改造设备，采用先进的控制和测试系统，才会有质的飞跃。今后需要重点进行的改进措施：

a. 增加蒸发速率的精确控制装置，如测膜厚的晶体振荡器，及电子发射反馈系统测蒸发流量。

b. 改用大的蒸发室，加上衬底旋转装置，用碘钨灯加热衬底，提高制膜的均匀性。

c. 深入研究CIGS电池，单独控制Ga的蒸发。

d. 完善ZnO制备装置，逐步用ZnO代替CdS作窗口材料。

9.2 CIS电池的现在与未来

CIS电池在世界上经过近二十年的研究，发展出多种多样的工艺手段，

从三元蒸发制备CIS膜到磁控溅射加 H_2Se 硒化再到固态Se源硒化, 以及其他如MOCVD, 快速热处理等方法; 电池结构也不断改进, 从CIS/CdS到CIGS/CdS再到CIGS/CdS/ ZnO 以及其他的如在CIGS中再掺S而成CIGSS, 在CdS中掺入Zn成 CdZnS 等, 而目前公认的比较有效的电池结构就是前文提到的CIGS/CdS/ ZnO 结构, 工艺上出于环境考虑, 固态源硒化法正在受到重视。17.1%的效率和突出的效率稳定性使其成为薄膜电池的有力竞争者。^[11]

任何太阳电池的最终目标是产业化, 因而大面积, 高效率就成为追求的目标。但CIS(G)S电池工艺的重复性差的问题仍没有很好地解决, 是大规模产业化的最大障碍。当今世界合作研制CIGS电池越来越成为趋势, 如在美国以能源部和NREL为核心的数家公司和研究单位投入较大的人力物力进行高效CIGS电池的研究, 欧洲跨国的EUROCIS集团也是这方面的典范, 由于面临共同的难题, 今后的国际合作还会越来越多。

大面积电池尝试的不少, 但都面临效率上不去的问题, 现在世界大面积(1ft^2 以上)的CIS电池最高效率仍在11%左右徘徊,^[11]要想很快提高的困难还比较大。直接在大面积基片上沉积薄膜制成电池由于对设备要求过高, 而且难以解决电流收集问题而可行性较差, 现在一般所指的大面积电池是指集成型电池, 即通过某些方式将小面积电池连接成较大面积从而增加输出功率。纵向集成即叠层电池, 严格地说叠层电池还不是真正的集成型电池, 而是利用CIGS电池的光谱特性配合其他种类的电池做成叠层, 最大限度地利用光能, 如本实验室曾经研制的四端叠层电池就是利用CIS电池红光及红外区响应好的特点与短波响应好的非晶硅电池组成叠层; 横向集成即多组串联或并联, 目前已有较成功的例子, 如美国ARCO公司1989年就报导的利用三次激光光刻制成的串联型的集成型CIS电池, 面积达 0.39m^2 , 输出功率35W左右,^[16]是一个振奋人心的尝试, 而最新又报导了Solarex Fredick公司13%的CIGS电池小组合板, 成为薄膜电池的又一项世界纪录。^[24]因此, 集成型电池是CIS电池未来发展的一种重要模式。

我国在CIS电池的研究方面虽然起步晚, 经验少, 但通过借鉴国外的经验可以少走许多弯路, 尽快地追赶世界水平。目前由于条件限制, 我们还不可能采用过于复杂的工艺手段, 可以采用工艺相对容易掌握而又成本低廉的路线。我们认为, 基于真空蒸发法的固态源硒化法是值得在目前采纳的制备CIS膜的方法。对电池结构的研究, 先从传统的CIS/CdS入手, 只要有条件, 就要发展CI(G)S/CdS/ ZnO 结构, 对于大面积电池, 集成型是发展的方向, 应当优先考虑。在积累了一定经验后, 还有机会发展出独特的工艺手段。

参 考 文 献

1. Ken Zweibel, "Thin Films: Past, Present, Future", NREL/TP-413-7486, 1995.
2. NREL World Record Thin-Film Cell Efficiency, U.S.DOE/NREL Thin Film PV Partnership.
3. Miguel A. Contreras et al., "High Efficiency Cu(In,Ga)Se₂-Based Solar Cells: Processing of Novel Absorber Structures", First WCPEC, 1994.
4. Miguel A. Contreras et al., "Validation of An In-Line Evaporation Process for Large-Scale Production of CuInSe₂-Based Solar Cells", First WCPEC, 1994.
5. Wen S. Chen, John M. Stewart et al., "Research on Polycrystalline Thin Film CuGaInSe₂ Solar Cells", Final Report, Boeing, 1993.
6. Billy J. Stanbery, Wen S. Chen et al., "Research on Polycrystalline Thin Film CuGaInSe₂ Solar Cells", Progress Report, Boeing, 1992.
7. B.J. Stanbery et al., "Manufacturing Technology Development for CuInGaSe₂ Solar Cell Modules", Final Report, Boeing, 1991.
8. Walter E. Devaney et al., "High Efficiency CuInSe₂ and CuInGaSe₂ Based Cells and Materials Research", Final Report, Boeing, 1990.
9. W.E. Devaney et al., "Cadmium Sulfide/Copper Ternary Heterojunction Cell Research", Final Report, Boeing, 1987.
10. Jonas Hedstrom, Marika Bodegard, Dimitri Hariskos et al. "ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se₂ Thin Film Solar Cells With Improved Performance", The Conference Record of the 23rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 1993.
11. D. Tarrant and J. Ermer, "I-III-VI₂ Multinary Solar Cells Based on CuInSe₂", The Conference Record of the 23rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 1993.
12. John R. Tuttle et al., "High Efficiency Thin-Film Cu(In,Ga)Se₂-Based Photovoltaic Devices: Progress Towards a Universal

- Approach to Absorber Fabrication", NERL, The Conference Record of the 23rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 1993.
13. Wen S.Chen et al., "Thin Film CuInGaSe_2 Cell Development", The Conference Record of the 23rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 1993.
 14. Cynthia L. Jensen et al., "The Role of Gallium in CuInSe_2 Solar Cells Fabricated by a Two-stage Method", The Conference Record of the 23rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 1993.
 15. Andrew M.Gabor et al., "High Efficiency Polycrystalline Cu(In, Ga)Se_2 -Based Solar Cells", 1994 American Institute of Physics.
 16. J.Ermer, C.Fredric et al. "Recent Progress in Large Area CuInSe_2 Submodules", PVSEC-4, 1989.
 17. B. Dimmler et al., "Properties of Cu(In,Ga)Se_2 Thin Film Surfaces and Their Relation to Device Performance", PVSEC-6, 1992.
 18. J.R.Tuttle et al., "The Design and Fabrication of Polycrystalline Thin-Film CuInSe_2 and Cu(In,Ga)Se_2 -Based Photovoltaic Materials and Devices", PVSEC-6, 1992.
 19. D.Haneman, "Properties and Applications of Copper Indium Diselenide", the CRC Critical Reviews in Solid State and Materials Science, Vol.14, 1988.
 20. R.Noufi et al., "The Role of Oxygen in CuInSe_2 Thin Film and CdS/CuInSe_2 Devices", Solar Cells, 16(1986).
 21. 薛增泉 吴全德 李洁, 薄膜物理
 22. 金原粲 藤原英夫, 薄膜
 23. 谢小健 硕士论文
 24. 电源信息报 1996.4
 25. 徐毓龙 氧化物与化合物半导体基础