

南开大学

---

硕士学位论文

---

CIGS薄膜及其工艺重复性探讨

---

姓名：于刚

---

申请学位级别：硕士

---

专业：微电子学与固体电子学

---

指导教师：李长健

---

2000. 5. 1

## 摘 要

Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>/CdS 太阳电池以其高效率、高稳定性成为光伏界公认的最有前景的薄膜太阳电池之一。目前其最高效率已经达到 18.8%。它的产业化问题已经开始提到议事日程上来。Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> 太阳电池作为一种多晶化合物异质结,由于其晶体组成多,晶粒结构比较复杂,其工艺重复性一直是当前面临的重大课题。特别是作为吸收层的 Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> 材料,它的制备受到各种工艺参数的影响。

本论文是在大量实验的基础上,通过分析“三步工艺法”所存在的问题,并结合电池内部反应机理,成功的解决了 Ga 的掺入问题。并在此基础上,通过对衬底温度、Se 化蒸发条件等关键工艺参量进行分析对比,改善了 Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> 材料在化合成份及材料的 n,p 型等性能参数的工艺重复性,为 Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>/CdS 太阳电池整个工艺制备重复性的最终解决做出了探索性研究。

关键词: Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Ga 的掺入 衬底温度 Se 化条件 工艺重复性

## Abstract

Due to its prominent stability and high conversion efficiency, Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>/CdS solar cell is recognized as one of the most favorable developing prosperity. Its conversion efficiency has reached 18.8% and is ready to industrialization. Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cell is a polycrystal chemical compound heterojunction. Its reproducibility is a magnitude problem, especially for its absorber layer which fabrication is affected by many process parameters.

This thesis is finished basing on a lot of experiments. We analyzed the problem in "three-step" technology and succeeded in solving the dope of Ga. Different underlay temperature and selenylation condition are contrasted to improve the reproducibility in chemical combine elements and n,p type of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> material.

Key words: Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>    underlay temperature    selenylation condition  
                  dope Ga    reproducibility

## 引言

随着我国国民经济的飞速发展和人民生活水平的日益提高,各种新型工作和生活用设备也越来越广泛的得到应用。与此同时,人均消费所需能源也在急剧增加。而我国的石油储量已经不能满足目前的消耗而不得不大量进口;煤炭的应用又容易对环境保护造成极大破坏。正因为这些常规能源有着其先天的致命问题,因而新型环保能源成为当前研究的重点和热点。

太阳能电池作为一种清洁、高效、无污染的“绿色”新型能源越来越受到人们的普遍重视。其中半导体层只需几微米至几十微米的薄膜太阳能电池,因其功率重量比大、节省原材料、成本低而受到光伏界的高度重视。

当前薄膜太阳能电池中最有前途的三种是: CIS(CIGS)、CdTe、非晶硅。而 CIGS 更是以其效率高、性能稳定、不衰退等独特的优点引起专家们的关注。

然而,即使面临着能源危机和环境恶化的双重危机,作为最具有发展前景和潜力的太阳能电池却也并没有如人们所料想的那样能够快速发展并得到大规模应用。一方面,人们在呼唤着新型的能源,另一方面,太阳能电池又在总体上裹足不前,实在是值得人们思考的问题。

事实上,正如专家们所指出的那样,太阳能电池的确有着巨大的优越性,然而,目前的光伏产业也有着致命的弱点——即造价太高,相比于常规能源,还缺乏竞争力。作为光伏器件中重要的一员——CIS 薄膜电池也同样面临着这个问题。虽然 CIGS 电池最高效率已经达到了 18.8%,但最关键的问题是其极低的重复性限制了它产业化的进程。

当前国际上的有关研究人员已经开始从单纯追求高效率 CIGS/CdS 电池的研究转向针对 CIGS 电池产业化进程中出现的各种问题的探索。这是世界性的课题,各国都在寻找新的突破点。在各方面的共同努力下,已经获得了可喜的成果。据报道<sup>[1]</sup>,日本 Showa shell Sekiyu 公司将于 2001 年 4 月开始有限地制造 CIS 电池组件,到 2003 年将大量地商业化生产,公司投资将从 \$ 1480 万元增到 \$ 3700 万元。而 98 年世界光伏市场已有 0.2kw CIS 电池作为商品销售。德国 ZSW 公司 CIGS 组件尚未商品化,但实验生产线已在计划范围。产品尺寸为 60X120cm<sup>2</sup>。以上种种迹象表明,CIGS/CdS 电池正在向着产业化的方向迈进。

CIGS/CdS 电池属于薄膜电池,原本应该具有生产成本低的优势,但同时作为吸收层的 CIGS 薄膜又是一种多元化合物半导体材料,其原子配比及晶格匹配往往依赖于制作工艺过程中对各参数的精密控制,不同的条件产生的薄膜结构往往是大相径庭。吸收层的变差必然直接导致电池效率的下降。也正是由

于 CIGS 薄膜这种对其结构过于灵敏，重复性难以提高而导致制备 CIGS/CdS 太阳电池所能达到的高效率产品的良品率过低，这也是国际上 CIGS 电池至今尚未大规模实现产业化的根本原因。要想提高高效率 CIGS/CdS 电池的重复性，其中的关键问题也就是 CIGS 材料制备工艺过程中重复性的提高。

我们实验室长期以来一直从事 CIS(CIGS)薄膜太阳电池的研究，先后承担了国家“八五”“九五”科技攻关项目。在资金少，设备陈旧的情况下，先后在  $1\text{cm}^2$  面积上制备了转换效率为 8.57% 的 CIS 电池和 9.13% 的 CIGS 电池。但是，我实验室制备的电池填充因子差，开路电压偏低，重复性不好的问题一直没有得到有效的解决。我的这篇论文就是针对这些问题，对 CIGS 吸收层的材料性能及其工艺制备条件进行了初步的系统研究，试图从中找出影响 CIGS 材料构成及电池工艺重复性的主要因素。此外，还对 Ga 的掺入和 Se 化问题进行了探索性研究，进一步完善了我实验室的 CIGS 电池制备工艺理论体系，为今后的工艺重复性的提高奠定了基础。

## 第一章 CIGS 薄膜制备工艺面临的问题

CIS 材料不论是膜的具体结构还是成膜的化学反应过程都比较复杂,因而 CIGS 的制备工艺必须控制的参数较多,有些参数之间还互相影响,这直接影响了 CIGS 电池的重复性;但也正是由于这种复杂性,才使得 CIGS 电池的工艺具有更大的灵活性<sup>[2]</sup>。当前各个国家不同研究机构所采用的工艺方法多种多样,而且都获得了较高的效率。如表 1-1 所示:

表 1-1 Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> 太阳电池 (产业)

| 公司          | 工艺过程                 | 小电池   | 小型组件                       | 组件                           |
|-------------|----------------------|-------|----------------------------|------------------------------|
| EPV         | 连续 Se(In,Ga)         |       |                            | 7.7%<br>3100cm <sup>2</sup>  |
| ISET        | 连续 H <sub>2</sub> Se |       |                            | 7%<br>900cm <sup>2</sup>     |
| Lockheed    | 连续硒化                 | 9.9%  |                            |                              |
| Matsushita  | 蒸发法                  | 17.6% |                            |                              |
| NSE         | 蒸发法                  |       | 12.4%<br>15cm <sup>2</sup> |                              |
| ShowaShell  | 连续 H <sub>2</sub> Se |       | 14.2%<br>52cm <sup>2</sup> |                              |
| Siemens(US) | 连续 H <sub>2</sub> Se |       | 13.6%<br>50cm <sup>2</sup> | 11.2%<br>3830cm <sup>2</sup> |
| Siemens(D)  | 连续 RTP               |       | 11.8%<br>52cm <sup>2</sup> |                              |
| Solarex     |                      |       | 13%<br>40cm <sup>2</sup>   |                              |
| ZSW         | 蒸发法                  | 16.1% | 13.9%<br>90cm <sup>2</sup> | 11.5%<br>900cm <sup>2</sup>  |

从我实验室设备条件及实际情况出发,我们也就几种不同的蒸发工艺进行了实验,CIS 电池的转换效率一度达到 8.57%。后来根据国外的有关资料,我实验室又进行了 CIGS 电池的制备,并对原先的工艺路线作了较大的调整,采用了国际上比较流行的“三步法”制备 CIGS 薄膜材料。所制备的 CIGS/CdS 电池效率超过了 9%,这也是目前我实验室的最好成绩。

然而,令人遗憾的是,在单体电池效率取得了突破性进展的同时,长期困扰我们的电池填充因子差,工艺重复性极低的问题并没有得到有效的解决。也就是说,从目前的状况来看,采用现有的工艺方案,即使单体电池效率仍然具有进一步提高的可能,最终还是不能解决工艺重复性差的问题,而重复性较低的工艺路线(即使可以做出较高效率的电池)也是难以实现产业化的。因而,我

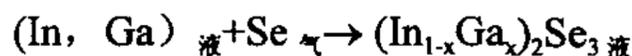
们当前迫切需要解决的重点就是对现有工艺路线进行分析,找出工艺过程中存在的问题,对电池制备过程中的最为关键的因素进行更多的调节,以期获得具有较高重复性的工艺路线,从而使 CIGS 电池制备具有一定的重复性,这对于无论是单体电池各项性能的研究和提高效率还是将来的初步产业化都将是大有裨益的。

下面,首先来分析一下我们针对掺 Ga 的 CIS 薄膜而采用的“三步法”工艺的基本原理、方法和我们在试验中遇到的问题。

“三步法”工艺具体步骤是<sup>[3]</sup>:

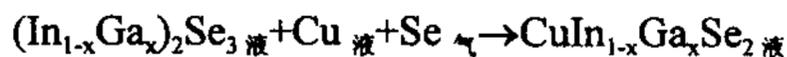
①预抽真空度在  $10^{-5}$  托以上, Ar 气辉光 6~10 分钟,这一过程是通过高速粒子流冲击 Mo 层衬底表面,以提高 Mo 膜与 CIGS 膜的附着力。

②反应的第一阶段:衬底温度升至  $300^{\circ}\text{C}\sim 330^{\circ}\text{C}$ ,同时调节 Se 源的温度加热至  $220^{\circ}\text{C}\sim 260^{\circ}\text{C}$ 。然后缓慢加热 In 和 Ga 舟,在硒蒸气气氛下蒸发 In 和 Ga,这一阶段预期的反应为:



此过程反应时间约 20 分钟,预期有 80~90% 的 In 和 Ga 参加反应。

③第二阶段:调节电压为 108V,使衬底温度缓慢升至  $460^{\circ}\text{C}$ ,然后进行 Cu 蒸发,直至 Cu 蒸光为止。此阶段预期的反应过程为:



④第三阶段:保持衬底温度不变,将剩余的 In 和 Ga 完全蒸发。

⑤最后硒化 20 分钟,这段时间内衬底温度由  $460^{\circ}\text{C}$  缓慢降至  $330^{\circ}\text{C}$ ;由此即得到 CIGS 多晶薄膜。

经过大量的实验,我们发现,此种工艺方法所制备出的 CIGS 薄膜的优缺点是:

优点:由此工艺制得的  $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$  膜,其晶粒均匀且排列紧密,表面光滑且有较小的表面积;表面是形成结的有效区,这部分的起伏的减小有利于减少器件的暗电流,以及吸收层和窗口层间界面态密度<sup>[4]</sup>,这对提高电池性能来说是有利的。实践上也有较好的效果,我们的 9% 的电池就是用三步法的工艺制得的。

但是,“三步法”制备出的 CIGS 膜,其晶粒往往比较细小,这对于减少复合,提高短路电流都很不利。

此外,“三步法”中对工艺重复性影响最大的问题是 Ga 的掺入比较困难。此法制备的 CIGS 膜的 XRD 谱如图 1 所示:

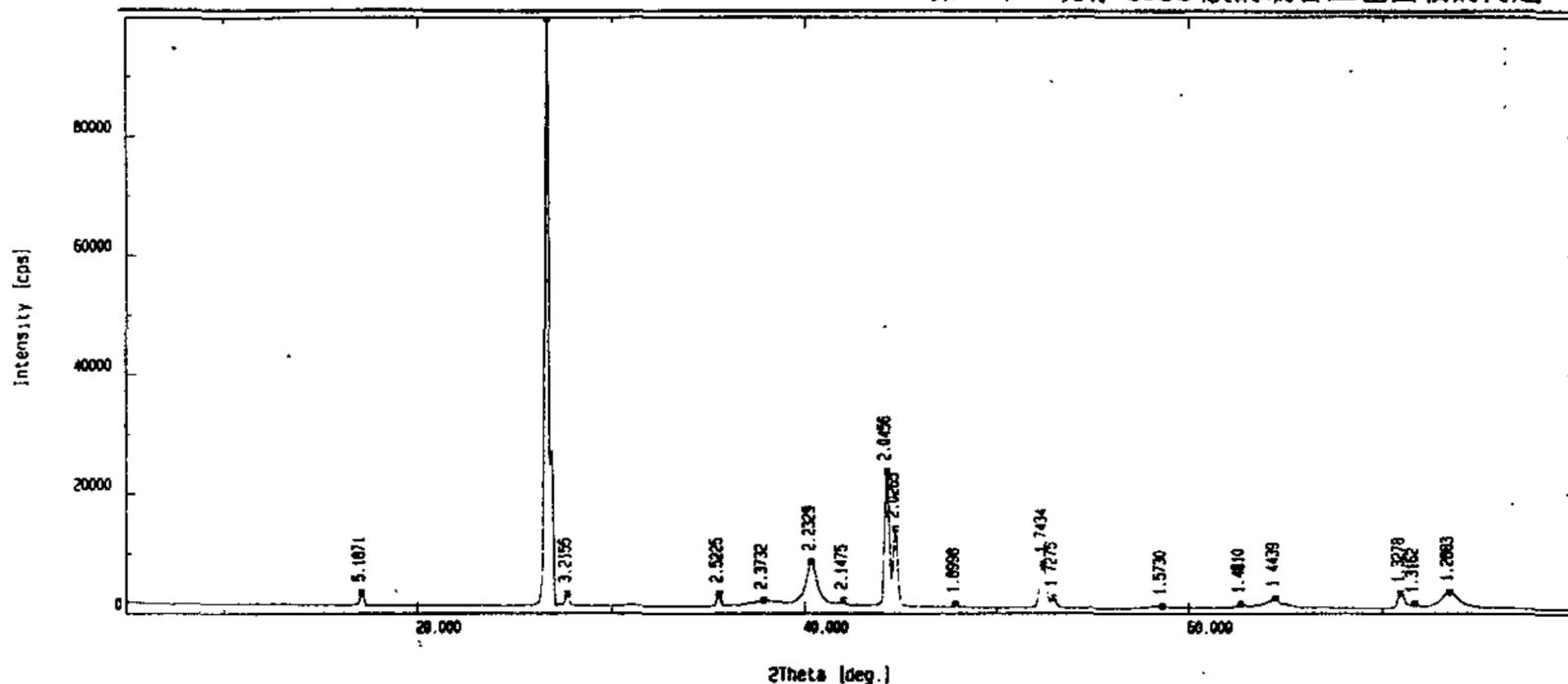


图 1-1 “三步法”工艺典型的 XRD 谱

经过分析我们可以看到，“三步法”制备的 CIGS 膜，往往不含 Ga 或者含有少量 Ga，主要化合物还是  $\text{CuInSe}_2$ ，而且不是以  $\text{CuInGaSe}_2$  的有效形式出现，而是包括了 Ga 的各种形式的化合物，如  $\text{GaSe}$ 、 $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  甚至是 Ga 单质等等形式存在。显然这时 Ga 不能有效地起到提高电池开路电压的作用。

为了解决 Ga 的掺入问题，国际上出现了改进的工艺方案<sup>[5]</sup>，即首先在 Mo 层上沉积一层 0.2 $\mu\text{m}$  的  $\text{CuGaSe}$ ，衬底温度为 450 $^\circ\text{C}$ （注意：这较之“三步法”中第一步 In、Ga 共蒸的衬底温度提高了 100 多度）然后再在此前置层上进行三步蒸发法，即首先降温至 300 $^\circ\text{C}$  进行 In、Ga、Se 共蒸，然后升温至 500 $^\circ\text{C}$  以上蒸发 Cu 和 Se，最后再次进行 In、Ga、Se 共蒸。我们可以看出，这种工艺过于复杂，需要两次升温 and 一次降温。整个过程约需要三个小时（我们的设备升降温度太慢），而这么长的时间里 Se 早已经蒸光。而且由于我们是采用蒸发法而不是溅射法，第一次 Cu 熔化后进行冷却时将与 Mo 舟共同构成导电层，致使电阻降低；当再次加热蒸发时，需加超过 250A 的电流才能使 Cu 熔化。很显然，这种工艺对我们采用的蒸发法及控制并不精确的设备来说是不容易实现的。

综合起来，影响 CIGS 材料制备的工艺重复性的几个关键问题是：

- ① 并不是只要投入一定量的 Ga，就可以很容易的构成 CIGS 材料。工艺条件对 Ga 的掺入有着重要的作用。Ga 掺入问题的不稳定性直接影响了整个电池制备的工艺重复性。
- ② 不同的工艺方法常常会采用不同的衬底温度，而不同的衬底温度下所制得的 CIGS 材料也不相同。衬底温度的波动对工艺重复性的影响也是应该研究的问题。
- ③ 作为一种多元化合物，不同配比的投入量所获得的 CIGS 材料也是不同的。而由于各种因素的影响导致 Cu、In、Ga、Se 四种元素参加反应的量发生变化，

对吸收层制备的工艺重复性也会有一定的影响。

④Mo 层结晶状况及其他因素对工艺重复性的影响。

我们将针对以上几种因素对电池制备的工艺重复性的影响进行研究，找出其作用机理并试图获得重复性良好的工艺路线。

还有一种简单可靠的制备方法是固态源硒化法。它是在不加衬底温度的情况下进行 Cu、In、Ga 蒸发，然后在硒化炉内进行充分的硒化。这种工艺方法由于排除了衬底温度的变化带来的不稳定因素，因而具有较好的重复性。但是由此制备的 CIGS 膜比较粗糙，目前还没有用于制备 CIGS/CdS 电池。但它对于研究 CIGS 膜的性质有很大的益处。

## 第二章 CIGS/CdS 太阳电池的工作机理

### § 1 物理原理的描述

CIGS/CdS 太阳电池实际上是一个异质 p-n 结。其中 CIGS 层为弱 p 型，而 CdS 层为 n 型。当两者接触时，由于载流子存在浓度梯度分布而发生空穴从 CIGS 层向 CdS 层扩散同时电子从 CdS 层向 CIGS 层扩散的运动。这种扩散的结果是形成了空间电荷区。在空间电荷区内，平衡状态下的载流子被耗尽，同时产生自建电场。当入射光线照射到电池表面的时候，光子将透过禁带宽度较宽的 CdS 层进入到 CIGS 层，能量足够大的光子 ( $h\nu > E_g$ ) 就可激发产生电子-空穴对。由于 CIGS 为弱 p 型，故空间电荷区在此侧较宽。较多的光子在空间电荷区就被吸收而产生的电子-空穴对，并在内建电场的作用下迅速分离并漂移至异质结边缘从而形成光电流。由于空间电荷区为耗尽区，因而在 CIGS 一侧的空间电荷区内光生载流子基本上没有损耗，它是太阳电池的最主要的工作区。此外，一部分光子还可能透过空间电荷区而进入到 CIGS 层内部。此时光子激发产生的电子-空穴对很快被复合掉，只有距离空间电荷区小于载流子扩散长度的区域产生的电子-空穴对才能扩散到空间电荷区而被收集形成光电流<sup>[6]</sup>。

通过上面对太阳电池光电效应的简单描述，我们可以看到，对于效率较高的电池，必须具有以下特点：

①为了使光生载流子更多的被收集，必须保证空间电荷区内具有较少的缺陷态密度和悬挂键。这就需要使形成异质结的 CIGS 膜与 CdS 膜相接触的表面的界面态尽可能的减少。

②为了使照射进入的光子能够被最大限度的吸收，同时吸收产生的电子-空穴对能够尽可能多的扩散到空间电荷区而形成有效光电流，在 CIGS 层足够厚的情况下就必须增大载流子的扩散长度，即提高载流子寿命及其迁移率。这就需要降低 CIGS 膜体内的缺陷态密度，减少复合中心杂质。

为了尽量满足这些要求，就必须注意到以下几点：

首先，空间电荷区必然包括弱 p 型 CIGS 层与 n 型 CdS 层形成 p-n 结区的界面部分。作为异质结，由于两者之间的晶格匹配的偏差，其界面必然存在大量的悬挂键和界面态。除此之外，从我们实验室的实际工艺操作来看，制备 CIGS 层与制备 CdS 层是两个分开的工艺过程，在此期间，已制备的 CIGS 层会被暴露在空气中，不但有可能形成不该存在的氧化物，而且不可避免的有吸附空气中的水分子和微小颗粒杂质的危险。这就加剧了本来就并不理想的 CIGS 表面

的非理想化,使得两种材料之间的接触变得更差。这不但使得界面态密度加大,而且增加了两者之间的串联电阻。

其次,作为吸收层的 CIGS 材料,是一种多晶材料,可看作是由一些微小的晶粒组成。相邻的晶粒之间存在着晶粒间界。每个晶粒内部的原子是有规则的排列的,晶粒间界的结构比较复杂,通常可以看作是原子无规则排列形成的无序网络。由于相邻的晶粒的结晶取向及排列方向不同,所以晶界实际上是晶粒之间的过渡层。载流子在其输运过程中受到晶界的重要影响。

根据缺陷模型<sup>[7]</sup>:

晶粒间界处存在着大量的不饱和悬挂键,这些悬挂键起着陷阱的作用,即它们可以俘获载流子使之不能参与导电。这些缺陷态俘获载流子后即带上了电荷—俘获电子带负电,俘获空穴带正电。不论是带负电还是正电,均使晶界处形成势垒,阻碍自由载流子从一个晶粒向另一个晶粒的移动,从而使自由载流子的迁移率减小。

除此之外,在上一章的论述中我们还可以看到,CIGS 层的形成过程本身,还会产生其他多种不同的化合物,如  $\text{Cu}_x\text{Se}$ ,  $\text{In}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{GaSe}$ ,  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  等等。也就是说,在所谓的“同一种”  $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$  材料中,其实也包含着不同类型的晶粒。这些不同种类的晶粒之间的接触实际上如同许多微小的异质结,也同样形成了悬挂键,也同样存在着晶格匹配等问题。当俘获载流子后,同样会形成势垒阻碍载流子的运动。

从以上阐述的物理机理可以发现,影响 CIGS 太阳能电池效率的关键问题就在于作为多晶材料及异质结构成的电池本身的性质。由于它本身容易产生较多的缺陷机制,从而造成了电池效率不容易提高。而且,这些缺陷具有很大的不确定性。当不恰当的工艺条件使得吸收层具有多种化合物时,那么在何时、生成多少量的何种产物,这本身就是具有较大的随机性,而这这种随机性又不可避免的造成了电池制备工艺的重复性差。因而,为了提高电池效率,就要尽可能的使吸收层的化合物成分以  $\text{CuInGaSe}_2$  为主,这样才可以减少不同成分的晶粒之间产生的不必要的悬挂键以及晶格匹配偏差造成的大量缺陷态密度。与此同时,优化工艺条件,使得 CIGS 电池材料具有较高的纯度,也就避免了缺陷机制的随机性,电池制备的工艺重复性也就得以提高。也就是说,能够获得较单一成份的 CIGS 材料的工艺条件,对提高 CIGS 电池的工艺重复性具有重要意义。当然,在保证 CIGS 材料成份更单一的情况下,尽量增大晶粒尺寸也是减少光生电流不必要损耗从而提高电池效率的有效手段。

## § 2 化学反应机理

为了获得较单一成分的 CIGS 膜，就必须从分子水平来考虑 CIGS 材料制备工艺的有关问题。

虽然 CIGS 电池的制备过程从表面上控制的都是物理参量，比如蒸发各元素的温度、蒸发电流、外加电压等等，均是对不同的物理量进行控制。同时，作为电池的工作原理也同样利用的是物理效应。然而，事实上，我们不能不重视这样一个基本的过程，即 CIGS 吸收层的制备过程归根到底还是一个极其复杂的化学反应过程。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，而且在不同的外界因素下反应的进程会有所不同。

从我们的实验来看，CIGS 膜的化学成份及各元素比例的确与制备 CIGS 材料时的工艺条件有关。工艺条件之所以能够影响乃至决定 CIGS 膜的化学成分是因为作为一种比较复杂的化学反应，Cu,In,Ga,Se 四种元素之间的化学反应不是单向的，而是有着几种不同的可能。此外，在反应过程中生成的中间产物在不同的条件下还可能发生几种不同的反应。因而最终究竟哪种物质占有主要成份，是由不同的工艺条件所决定的。本论文第三章将比较详细的讨论各工艺条件对 CIGS 膜的制备有着什么样的影响。

各元素可能进行的化学反应<sup>[8]</sup>如下：

### ①Ga 的反应：

与空气反应  $4\text{Ga}+3\text{O}_2\rightarrow 2\text{Ga}_2\text{O}_3$  (为白色小粒三角晶体)

$2\text{Ga}+\text{N}_2\rightarrow 2\text{GaN}$ . (为淡灰色细微结晶，性能很稳定，800℃不分解)

$2\text{Ga}+6\text{H}_2\text{O}\rightarrow 2\text{Ga}(\text{OH})_3+3\text{H}_2$  在室温下反应缓慢

Ga 与 Se 的反应： 在高度真空中加热  $2\text{Ga}+\text{Se}\rightarrow \text{Ga}_2\text{Se}$  黑色

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

(紧密块状时为黑色，粉末则呈红色，相当硬而且脆，晶体结构为闪锌矿结构，熔点 1020℃)

在 1100℃加热  $\text{Ga}+\text{Se}\rightarrow \text{GaSe}$

(为暗红褐色有光泽的小片结晶，有六方形与菱形两种变体，熔点 960℃).

### ②In 的反应

与空气的反应  $4\text{In}+3\text{O}_2\rightarrow 2\text{In}_2\text{O}_3$  在高温熔融时反应

In 与水基本不反应

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)

加热  $2\text{In}+3\text{Se}\rightarrow \text{In}_2\text{Se}_3$  (相当软的黑色物质，熔点 890℃)

高温加热  $\text{In}+\text{Se}\rightarrow\text{InSe}$  （黑色，有暗淡光泽，易碎，熔点  $660^{\circ}\text{C}$ ）

③Se 的反应：

室温时 Se 在空气中稳定且不与  $\text{H}_2\text{O}$  反应

④Cu 的反应：

在正常情况下，Cu 与空气中的水和氧气反应缓慢

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

我们可以看到，Cu,In,Ga,Se 四种元素与可能接触到的空气和水的反应都较难进行。说明试验一般不会引入其他杂质，关键是这四种元素自身化合的结果。其次，In 与 Ga 在不同的条件下与 Se 反应生成的产物均不止一种，这也就是要求我们要注意选取合适的工艺条件。

### 第三章 CIGS 材料及其工艺重复性

随着单体电池效率的不断提高, CIGS 太阳能电池的产业化问题已经开始提到议事日程上来。当前很多国家正在或者已经开始进行中试生产性试验, 特别是有关重复性问题研究。从这个趋势上讲, 没有重复性的工艺制备方法终将被逐步淘汰。因而, 我们目前对 CIGS 太阳能电池的研究的重点也应该放在工艺的重复性方面。

在制备 CIGS 膜的过程中, 我们常常发现, 理论上的分析和真正的试验结果不能得到一致。究其原因, 一方面是因为组成异质结的两种晶格常数不同的半导体材料生长为同一块材料时, 晶格的周期性在界面上发生畸变, 形成具有极大的随机性的位错和缺陷。除了这种由材料及异质结性质决定的缺陷以外, 生长工艺的不完善, 两种材料界面态的存在, 还会引入更多的附加缺陷。这些界面上的位错缺陷将成为少数载流子的复合中心。对电池的短路电流和转换效率都有影响。

因此, 改善 CIGS 制备工艺的重复性也必须注重 CIGS 材料的内部构成。事实上, 正如我们前面已经分析的, 作为一种复杂的化学反应, 要想控制它能够具有较好的重复性, 主要就在于保证反应物的数量比例稳定以及与反应相关的条件的可重复性。能够获得较稳定成份的 CIGS 材料的工艺条件, 就必然具有较高的工艺重复性。

下面我们来具体讨论各种工艺条件下所得到的 CIGS 材料结构性能及其波动对工艺重复性的影响。

#### §1 工艺顺序对 CIS 膜制备重复性的影响

从第二章列举的 Cu, In, Ga, Se 四种单质可能进行的化学反应中可以看到, 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。

我们原先曾经简单的认为 CIGS 膜的形成过程是:



第三步  $\text{Cu}_x\text{Se} + \text{In}_2\text{Se}_3 \rightarrow \text{CuInSe}_2$ ;  $\text{Cu}_x\text{Se} + \text{Ga}_2\text{Se}_3 \rightarrow \text{CuGaSe}_2$

第四步  $\text{CuInSe}_2 + \text{CuGaSe}_2 \rightarrow \text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$

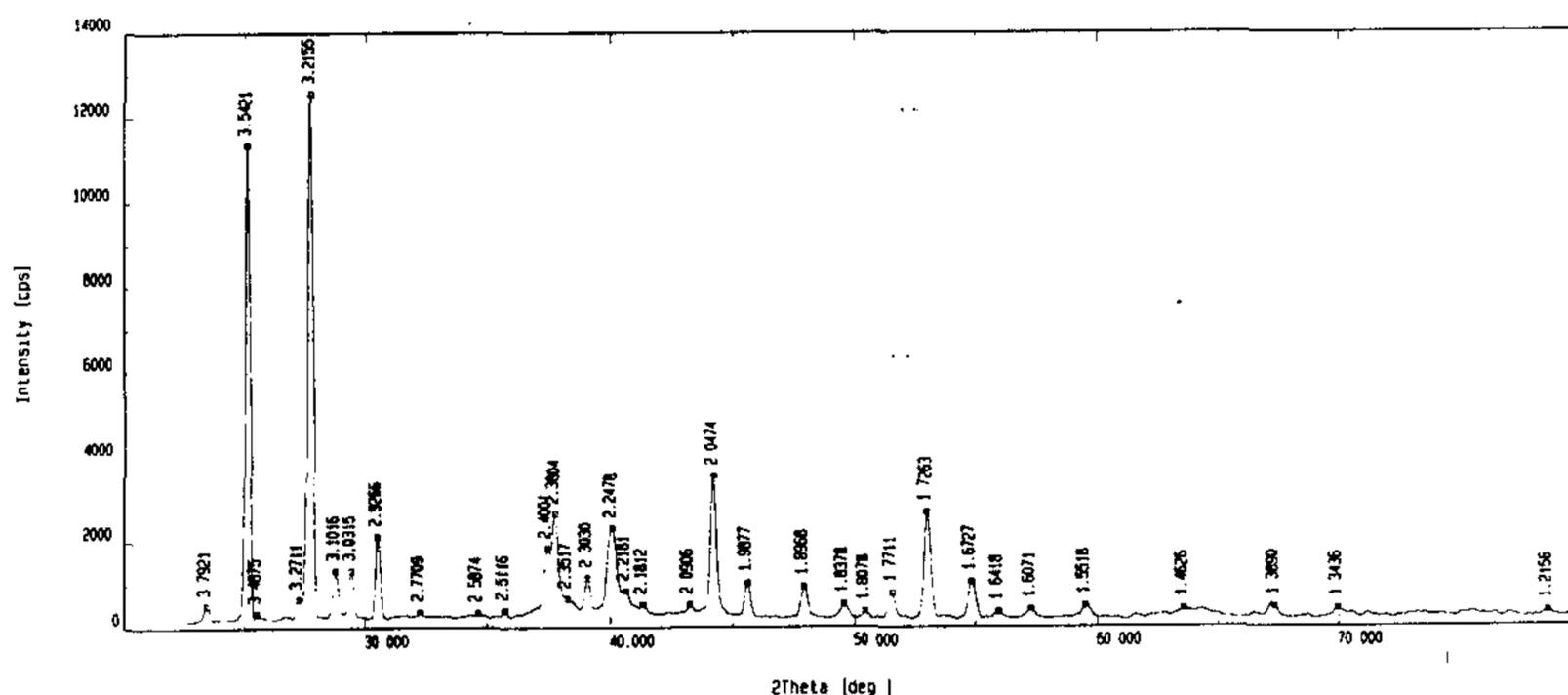
现在看来最不易于控制的就是  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  的生成。从上面的反应式可以看到，在“三步法”制备工艺中，第一步是要在  $300^\circ\text{C}$  左右的低温下同时蒸发  $\text{In}$ ,  $\text{Ga}$  和  $\text{Se}$ 。 $\text{In}$  与  $\text{Se}$  的反应比较容易进行，而低温条件下  $\text{Ga}$  则更多的是以  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  的形式存在，当进行  $\text{Cu}$  的蒸发时，由于衬底温度的提高，而  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  的熔点又很低，因而很容易使沉积在  $\text{Mo}$  片上的  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  被反蒸发。这样，不但  $\text{Ga}$  的掺入与投入量不成比例，甚至出现根本没有  $\text{Ga}$  或者  $\text{Ga}$  以单质形式存在。而且由于  $\text{Ga}$  的流失造成各元素比例改变，使  $\text{Cu}$  相对过剩，导致 CIGS 电池中包含了其他类型的化合物而影响载流子的产生和输运进而影响电池效率。这样，电池的开路电压就不能有效的得到提高。而开路电压偏低一直是我们长期困扰的问题。

那么，CIGS 电池中  $\text{Ga}$  的掺入的问题该如何解决呢？我们进行了一系列试验，分析到底  $\text{Ga}$  的掺入与哪项工艺条件有关。

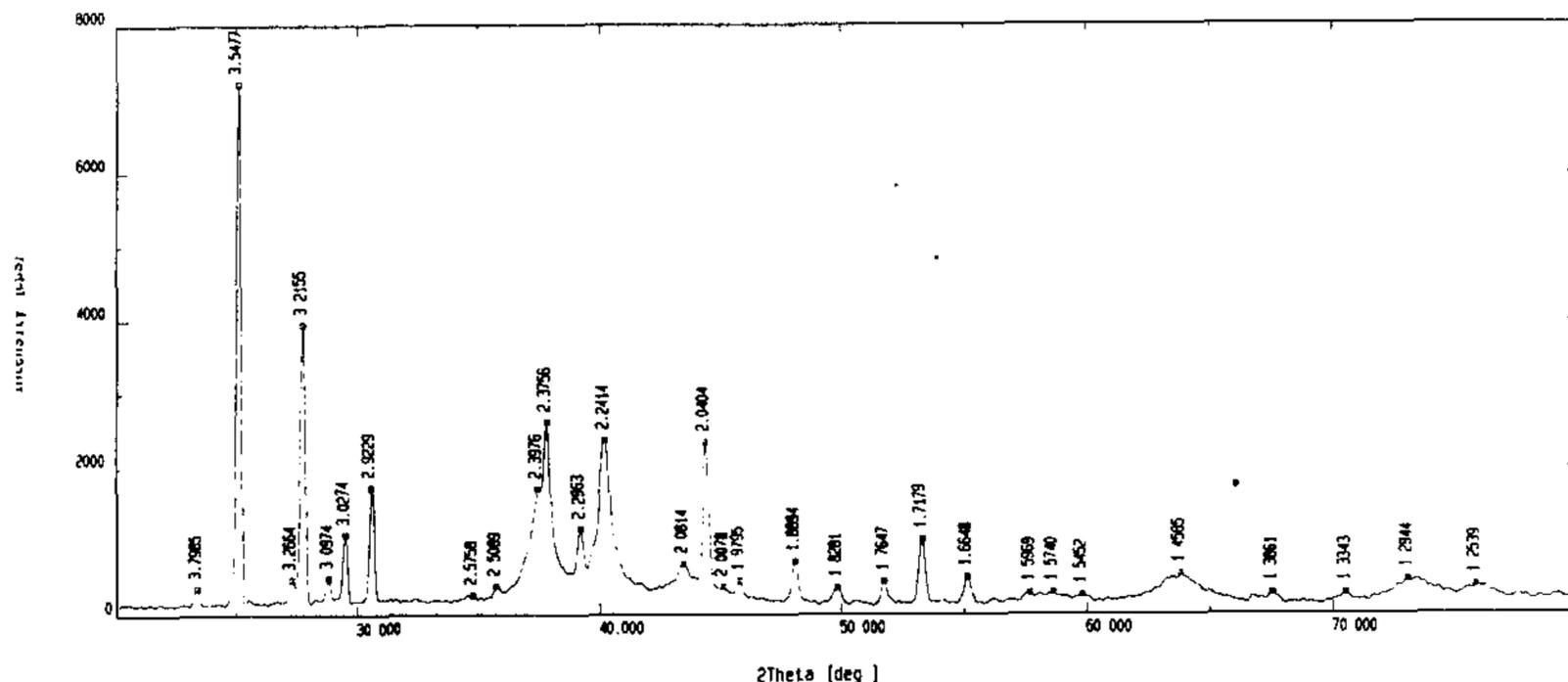
一种可能的原因是过高的衬底温度使得沉积在上面的  $\text{Ga}$  被反蒸，但通过验证实验，在高温下进行单质  $\text{Ga}$  的蒸发，发现衬底上有  $\text{Ga}$ ，说明高温不能将  $\text{Ga}$  完全反蒸。

我们在不加  $\text{Cu}$  的情况下，保持衬底温度及其他工艺条件不变的情况下，改变  $\text{Ga}$  的投入量，观察  $\text{Ga}$  的掺入是否有所变化。

所得 XRD 谱如图 3-1 所示：



① 99110901Cu=0, In=600, Ga=125, Ts=530/118



② 99111102Cu=0, In=600, Ga=250, Ts=530/118

图 3-1 不同 Ga 投入量所得的 XRD 谱

结果分析：不同的 Ga 的投入量条件下都形成  $\text{In}_2\text{Se}_3$ ，但只有少量的 Ga，一部分为游离态，另有少量化合。即使提高了 Ga 的投入量（从 125mg 增大至 250mg），仍然几乎没有 Ga 的化合物。

通过上述试验，我们可以看出 Ga 的掺入问题并不能简单的通过提高 Ga 的投入量来增大。

我们联想到在进行 CIS 膜的制备过程中，当 Cu 与 In 共蒸时，由于 Cu 与 Se 反应较快，因而 In 实际上是与  $\text{Cu}_x\text{Se}$  反应直接生成  $\text{CuInSe}_2$ ，而没有经过 In 与 Se 反应生成  $\text{In}_2\text{Se}_3$  这一中间产物<sup>[9]</sup>。在 CIGS 材料制备工艺中，如果先进行 In 与 Ga 的共蒸，同样会因为 In 与 Se 反应较快而生成  $\text{In}_2\text{Se}_3$ ，但是 Ga 却不能够与  $\text{In}_2\text{Se}_3$  化合。而且低温下 Ga 与 Se 直接化合生成  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  比较困难（从第二章可以看到，Ga 与 Se 在  $1200^\circ\text{C}$ - $1300^\circ\text{C}$  才能直接化合生成  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ ）。如果让 Cu 与 Se 先化合生成  $\text{Cu}_x\text{Se}$ ，然后再与 Ga 单质发生反应生成  $\text{CuGaSe}_2$ ，可能会更稳定的获得 Ga 的化合物。

为了验证上述想法，我们进行了以下实验：在各种工艺条件（衬底温度及 Ga 的投入量）不变的前提下，仅改变工艺顺序，即 Cu、Ga 先共蒸，然后蒸 In。目的就是先生成  $\text{Cu}_x\text{Se}$ ，观察  $\text{Cu}_x\text{Se}$  能否把 Ga 固定。

XRD 谱如图 3-2 所示

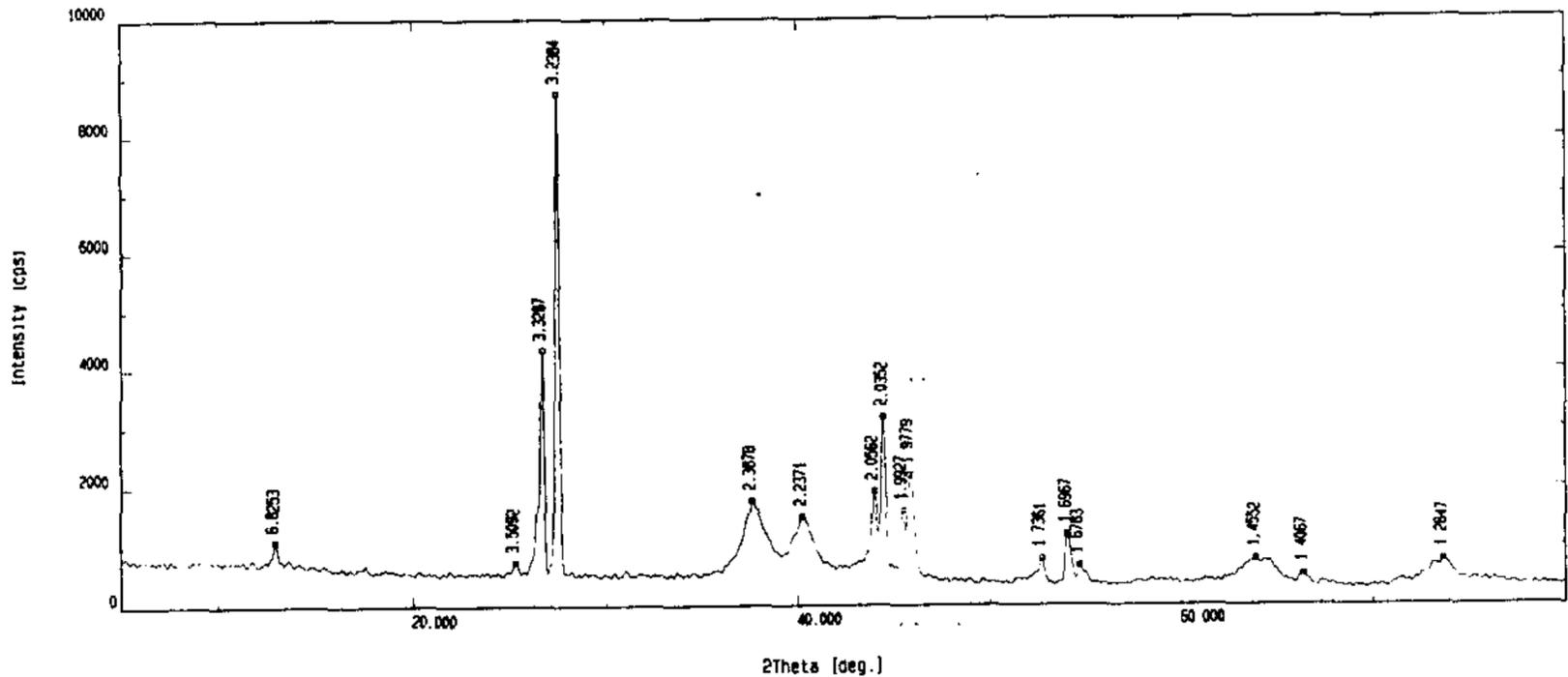


图 3-2 改变工艺顺序所得的 XRD 衍射谱 20022501-1

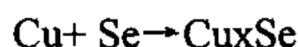
结果分析：从试验 20022501-1 的 XRD 谱发现含有  $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ ，另有  $\text{CuInSe}_2$ ，此外还有铜硒化合物。而它的工艺条件的变化只是工艺顺序的改变，因而我们可以认为：要想使 Ga 有效的化合生成 CIGS 材料，就必须在有 Cu 的环境下沉积 Ga。否则会因为：

- 1) Ga 和 Se 直接化合生成  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  比较困难
- 2) 低温下容易生成的  $\text{Ga}_2\text{Se}$  在高温下比较容易被反蒸发造成 Ga 溢出而导致最终 Ga 的掺入困难。

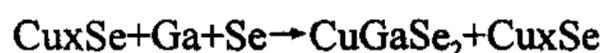
此外，通过实验还发现  $\text{CuGaInSe}_2$  化合物中 Ga 与 In 的分子量之比并非与投入量成比例，即无论 Ga 与 In 投入量为多少，总是只形成  $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ ，多余的 Ga 或 In 再与 CuSe 化合形成  $\text{CuInSe}_2$  或  $\text{CuGaSe}$ ，再多余的就相应以  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ 、 $\text{Ga}_2\text{Se}$ 、 $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  或  $\text{In}_2\text{Se}_3$  的形式存在。由于 Ga 比较难与 Se 化合，因此还会有一部分以游离态形式存在。

虽然 Ga 与 Se 直接化合比较困难且容易损失，可是如果 Ga 在 Cu 存在的时候，比较容易与之共同和 Se 化合形成  $\text{CuGaSe}_2$ ，因而我们可以得出 Ga 的掺入过程机理如下：

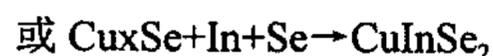
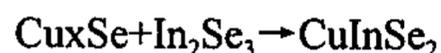
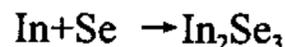
1 Cu 与 Se 的反应较 Ga 的反应更快也更容易发生，因而最先发生的反应为：



2  $\text{CuGaSe}_2$  主要是在过剩的  $\text{Cu}_x\text{Se}$  环境中形成的，发生的反应主要为：



3 在随后的 In 的蒸发过程中，发生的反应为：



4. 最终生成  $\text{CuInGaSe}_2$  的反应式为：



通过上述试验，我们发现，使 Ga 能够有效的掺入 CIS 膜并起作用的关键问题是工艺顺序的调整。采用改进的工艺顺序我们连续制作了 7 片 CIGS 膜，除了一片不含  $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ ，其他 6 片都明显含有 Ga 的化合态。可以认为当其他工艺条件波动不大时，改变工艺顺序后 Ga 的掺入具有很高的可重复性。

现在我们来看一下这种工艺顺序的调整对整个膜的性质有什么样的影响。

用冷蒸发制备，然后在硒化炉内硒化，这样就排除了其他条件的干扰，

顺序为：①Cu/In/Ga ②Cu/Ga/In ③In/Ga/Cu

从显微镜下观察，发现顺序为②的片子所得的结晶状况最好，即晶粒细密，np 型也接近于中性。

因而，适合 Ga 掺入的工艺顺序不但不会影响膜的质量，而且对膜的质量还有积极的作用。这是因为，当 Ga 正常掺入形成化合物的时候，膜的化学成分皆为有效成分，从物理上来说也就是没有了不必要的杂质，膜的性质自然就有一定的提高。

通过上述试验我们也可以看出，不同工艺顺序对膜制备产生的影响可以看成是由于不同的中间产物与其他化学成分化合形成的产物不同。工艺次序的不同也就相当于使最先投入的反应物不同，化学反应过程及生成物也就自然不同。而后期投入的反应物只能和前期参加反应生成的中间产物来反应，而不是同前期投入的化学元素单质本身反应。只有合适的中间产物才能最终生成理想的最终化学成分从而构成理想的 CIGS 膜。

## §2 衬底温度对工艺重复性的影响

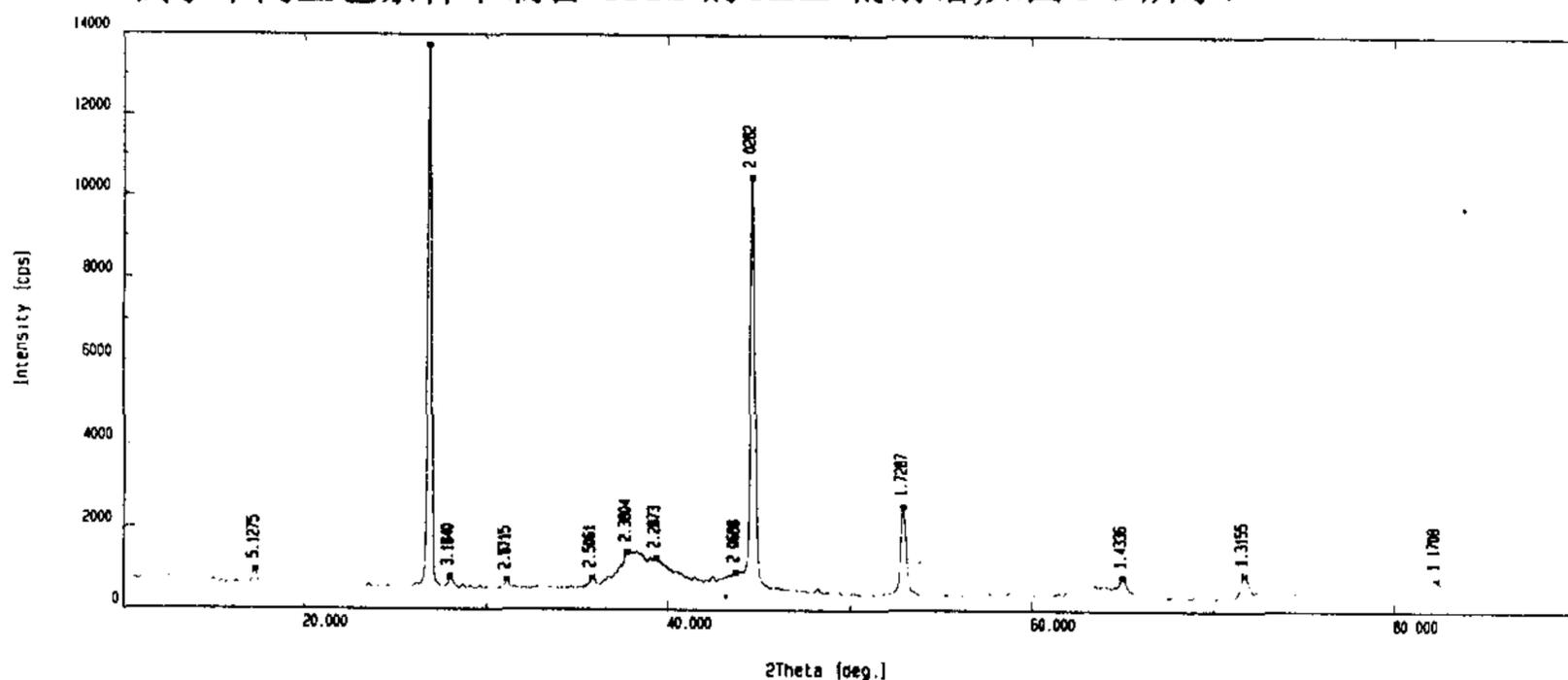
衬底温度是一个很重要的工艺参量。它不但直接影响各元素可能发生的反应，而且在一定程度上影响反应物的数量以及晶粒的形成。

### 1 衬底温度对于 CIGS 膜化学成分的影响

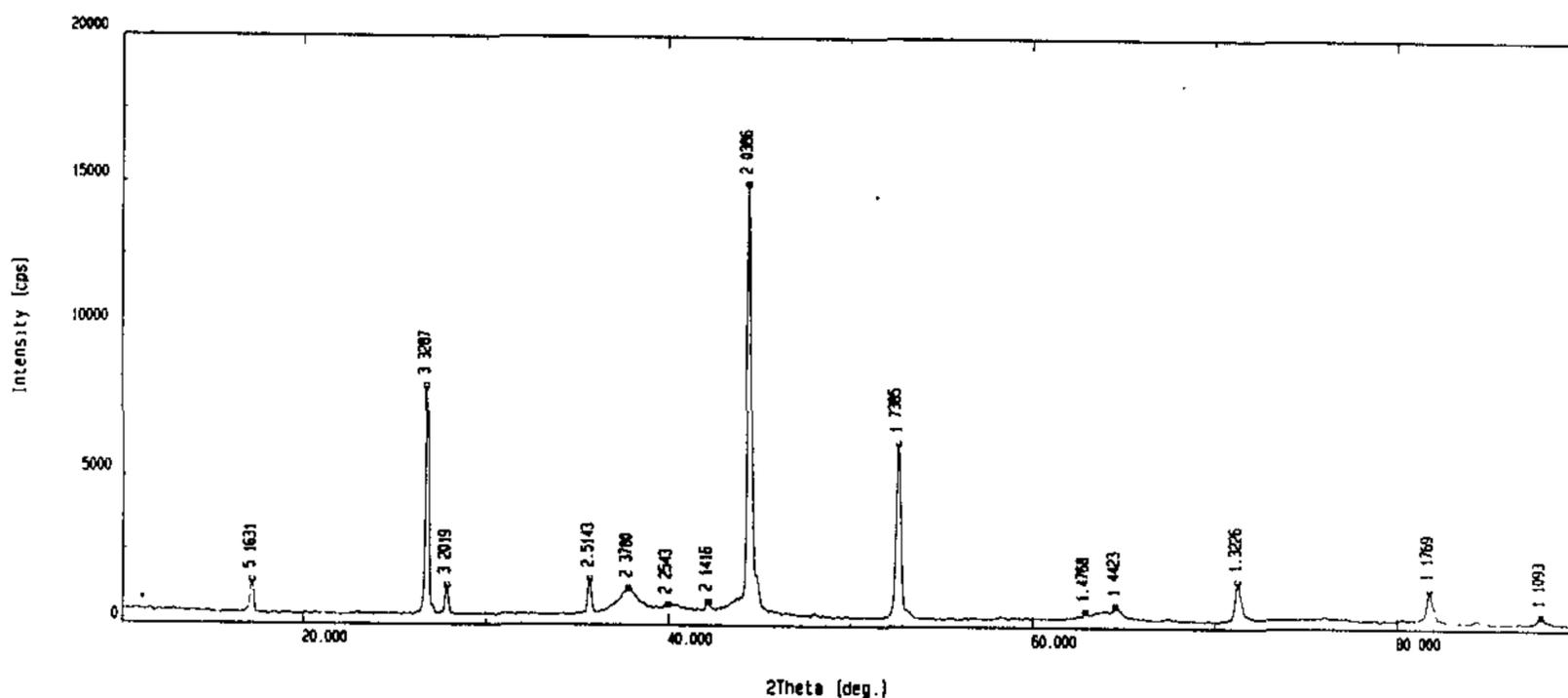
我们观察到,衬底温度对于反应过程,反应产物的影响在有些时候是具有决定性的关键因素。为了得到预期的反应过程和反应产物,在不同的工艺阶段下,应控制的衬底温度也要有所不同.而并不是无论什么条件,什么工艺阶段下,衬底温度都是越高越好。

根据第二章所列的化学反应式, Ga, In 与 Se 的反应在低温与高温时是很不同的。低温下, Ga 容易生成  $Ga_2Se$ ,而 In 生成  $In_2Se_3$ ;较高温度下, Ga 容易生成  $Ga_2Se_3$  而 In 会生成  $InSe$ 。但我们需要的中间产物是  $Ga_2Se_3$  和  $In_2Se_3$ , 因而制备 CIGS 膜过程中, Ga 蒸发时应为高温而 In 蒸发时为低温。

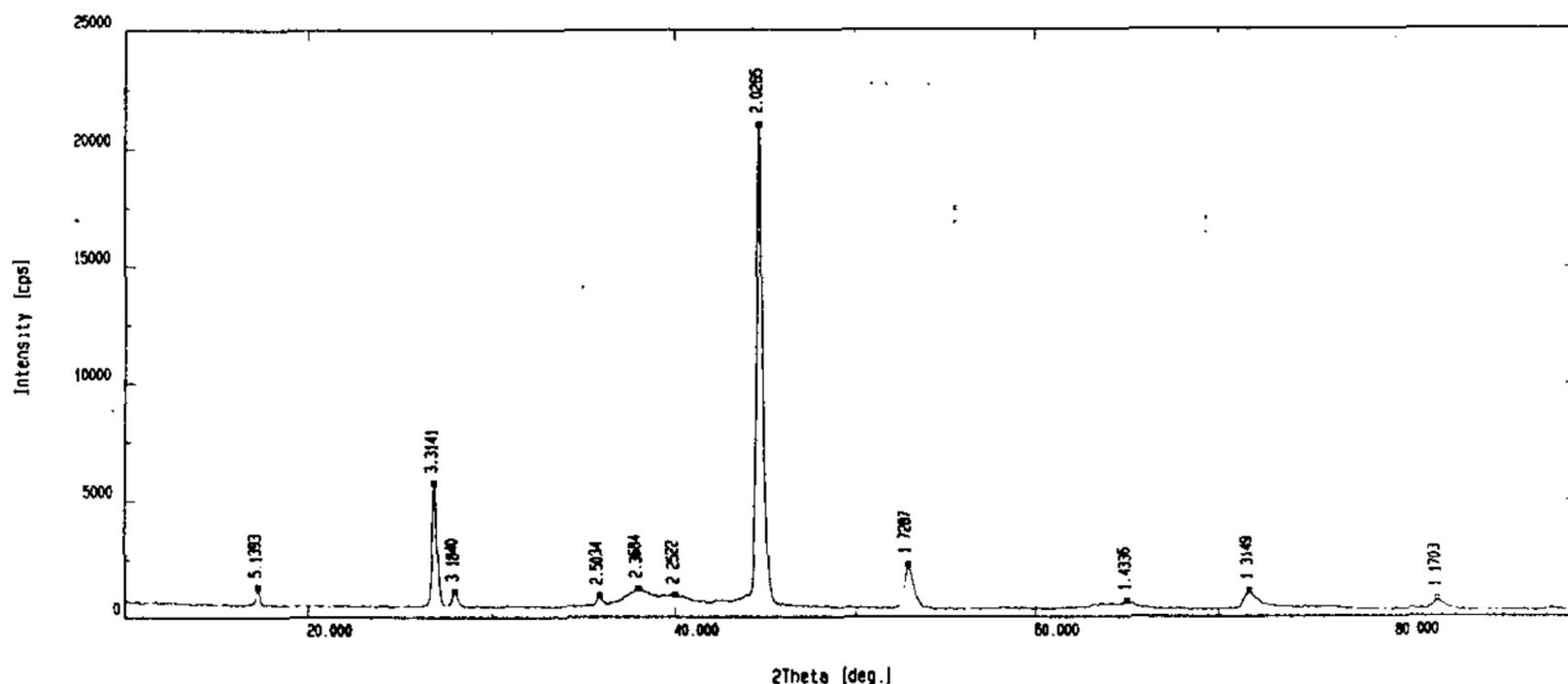
为了观察不同衬底温度下制备的 CIGS 材料的化合物组成的变化, 我们测试了不同工艺条件下制备 CIGS 的 XRD 衍射谱,如图 3-3 所示:



①99062301, 工艺条件: Cu:In:Ga 为 445: 600: 120,  $T_s=370^{\circ}C$



②99070601, 工艺条件: Cu:In:Ga 为 460: 600:125,  $T_s=560^{\circ}C$



③99062901, 工艺条件: Cu:In:Ga 为 445:600:120,  $T_s=510^\circ\text{C}$

图 3-3 不同衬底温度下 CIGS 膜的 XRD 谱

从 XRD 谱中分析可得到以下结论: 当衬底温度较低时 ( $370^\circ\text{C}$ ), 制备的 CIGS 膜含有  $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ , 但还包括游离的单质 Ga 及其它化合物。衬底温度超过  $560^\circ\text{C}$  时, CIGS 膜以  $\text{CuIn}_{2.0}\text{Se}_{3.5}$  为主, 而  $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$  的含量较少。当选取  $510^\circ\text{C}$  衬底温度时, CIGS 膜成份主要是  $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ , 从图中可以看到最明显的峰只有三个, 而且都与  $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$  材料的特征峰相吻合。

从测试的结果来看, 可以认为在较低温度下, Ga 不但很难与 Se 直接化合成  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ , 而且与  $\text{Cu}_x\text{Se}$  化合也不能进行彻底。所以总有一部分会以  $\text{Ga}_2\text{Se}$  和单质 Ga 的形式存在。这必然会造成 CIGS 材料产生内部缺陷和悬挂键。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, 代之以  $\text{CuIn}_{2.0}\text{Se}_{3.5}$  为主。这应该是各种 Ga 的化合物在高温下被反蒸发的原因。当衬底温度为  $510^\circ\text{C}$  时, 生成的 CIGS 膜成份为比较单一的  $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ 。因此进行 Ga 的掺入虽然要有一定的温度, 但为了 CIGS 膜能够更好的生成  $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$  而不至于在高温下流失, 衬底温度也不能太高。

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。

## 2 衬底温度对于 Cu,In,Ga 三元素沉积的影响

由于衬底温度的不同, 各元素沉积在衬底表面的量也不同, 如图 3-4 所示<sup>[10]</sup>。从图中可以看出, 衬底温度对 In,Ga 的沉积影响并不大, 但对于 Cu 的沉积具有较大的影响。低温下, 较多的 Cu 会损失, 而高温 ( $500^\circ\text{C}-600^\circ\text{C}$ ) 下,

Cu 会比较正常的沉积。

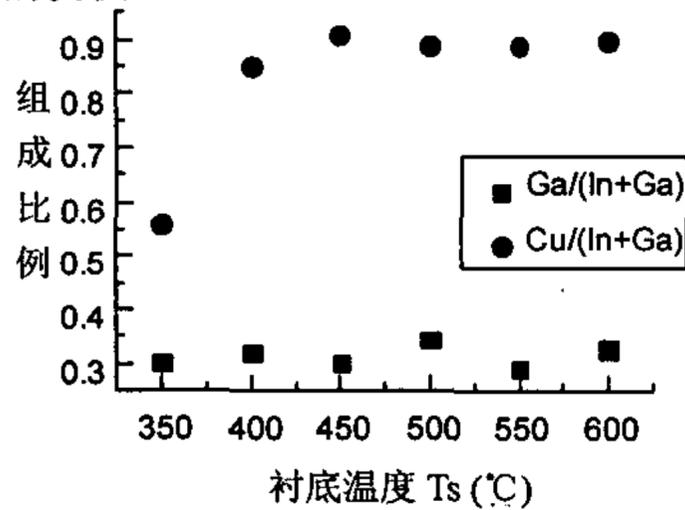


图 3-4 衬底温度对元素比例的影响

因而，Cu 蒸发期间衬底温度应保持较高温度才能使沉积到 Mo 片上的 Cu 与投入量相一致。

### 3 衬底温度对膜的生长速率及晶粒尺寸和致密度的影响

根据晶体学理论<sup>[11]</sup>，从熔体中发生结晶的温度必须低于晶体的熔点。只有处于过冷却状态下的熔体才能发生结晶。此外，晶体生长速率与晶核形成速率随温度的变化都是呈类抛物线变化，即具有一个使晶体生长速率和晶核形成速率获得最大值的温度。而且，这两个温度并不相同，一般来说，使晶体生长速率获得最大值的温度要高于使晶核形成速率获得最大值的温度。在较低的温度下，成核过程受“表面感应晶化 (SIC)”机制的控制，温度愈高，晶粒尺寸越小。当温度较高时，成核过程主要受“体感应晶化(BIC)”机制的影响，此时随着温度的升高，成核速率仍然是增大的，但由于在较高的温度下，晶界的移动造成了较小的晶粒被较大的晶粒所“吞并”，使平均的晶粒尺寸增大<sup>[12]</sup>。

成核速率越大，所得晶粒就越多；晶体生长速率越快，晶粒尺寸就越小。如果生长出的晶粒数量较多而尺寸较小，就会形成不规则的粒状集合体。这对于无论是电池效率还是 CIGS 膜制备的工艺重复性都是有害的。因而，我们必须选择具有较高的衬底温度（可以远离使晶核形成速率获得最大值的温度而又不过分靠近使晶体生长速率获得最大值的温度）。而且，由于 CIGS 多晶的形成很大一部分是在 Se 化之后的冷却过程中进行的，所以冷却过程要保持长时间具有较高的温度，也就是要缓慢降温。

此外，在试验中发现，当温度升高到一定程度的时候，虽然玻璃并没有弯曲变形，但从背面看，Mo 层已经出现明显的裂纹，毫无疑问，这对于串联电阻的影响是

比较大的。以前我们只重视在玻璃不弯曲的限制下尽量提高衬底温度,但并没有注意到 Mo 层也有一个明显的温度上限。要解决反应所需高温(尤其在掺入 Ga 以后)与 Mo 层及衬底玻璃限制的温度上限这一矛盾,也必须在升温和降温过程中,注意尽量均匀和缓慢升降温度。

通过以上讨论我们可以看出,在 CIGS 多晶材料的制备工艺当中,衬底温度对工艺重复性的影响是多方面的并且始终存在。所以,要想提高 CIGS 材料制备的工艺重复性,就必须精确的控制衬底温度,这其中也包括冷却过程中的衬底温度。

### §3 Cu 与 In, Ga 的实际比例对工艺重复性的影响

前面我们已经讲过,为了提高 CIGS 膜的工艺重复性,我们必须尽量使 CIGS 膜的成分单一。但在我们的试验中发现,Cu 与 In, Ga 的实际比例并不是简单的同它的投入量呈正比。除了由于工艺顺序及衬底温度影响 CIGS 膜中 Cu 与 In, Ga 的实际比例之外,真空室的机械结构对这一比例也是有影响的。为了获得较好的化合比,我们在保证工艺顺序及衬底温度都适宜的情况下,通过调整三种元素的投入比希望获得 CIS 和 CIGS 混晶结构,使其不存在  $Cu_xSe$  和  $In_2Se_3$ ,以提高晶体质量并减小内部复合电流。下表列出了不同投入量比例下各片的性质。

表 3-1 不同 Cu/In/Ga 对电池性能的影响

| Cu/In/Ga 比例                     | CIGS 膜的 np 型 <sup>*1</sup> 及电阻 <sup>*2</sup> | CIGS 结晶状态 | 电池电压电流      |
|---------------------------------|--|-----------|-------------|
| 445/560/145<br>(1:0.7:0.3)      | 3n~5n, 1uA                                   | 晶粒细密均匀    | 273.4/3.11  |
| 430/645/100<br>(0.96:0.8:0.2)   | 2n~11n, 高阻                                   | 晶粒细密均匀    | 309.2/10.02 |
| 460/595/125<br>(1.03:0.74:0.26) | 1n~8p, 0.3uA                                 | 晶粒细密均匀    | 346.6/8.59  |
| 425/525/110<br>(1.08:0.74:0.26) | 2p 左右, 高阻                                    | 晶粒细密均匀    | 367/3.73    |
| 425/560/145<br>(0.95/0.7:0.3)   | 中性, 4~5uA                                    | 晶粒细密均匀    | 321.7/10.84 |
| 385/525/110<br>(0.86/0.74/0.26) | 12n, 1.3mA                                   | 晶粒细密均匀    | 279.4/1.74  |

注\*1: 表中数据的 n, p 指材料的 n,p 型, 其中前面的数字以  $1.5 \times 10^{-9}A$  为单位

注\*2: 此处电阻是加 835.4mv 电压下用四探针测得的电流

注: 试验数据的选取方式是每种比例中性能最好的一片作为实验数据

从上表中可以看出，不同投入量比例所得到的电池性能的确有所差别，但并不是如文献中报道的那样敏感。基本上偏差不大的投入量都可以制出具有一定性能的电池。这其中的原因应该是因为 Cu, In, Ga 三者化合比例所受到的影响因素的多样性决定的。此外，这也与我们选取数据的原则有关。应该注意的是，不同投入比例下能够制得优质电池的几率是不同的。也就是说，各元素投入比例的不同影响着获得高性能电池的比率。

此外，我们在试验中还发现，即使是在投入量相同的情况下，所制备的 CIGS 膜的性质也并不是不变的。这也是我们电池工艺重复性的一个很大的障碍。我们已经说过，作为一个复杂的化合反应，Cu, In, Ga 三元素的比例具有决定性作用。那么，是什么原因使得固定的工艺得不到固定的产物呢？

我们来看一下 Cu 舟电阻变化图

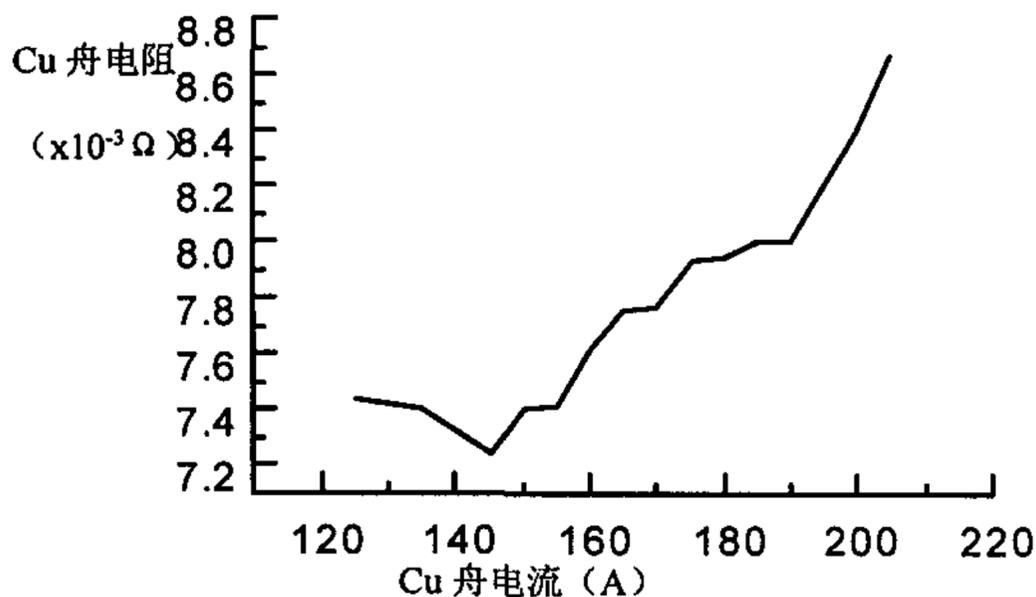


图 3-5 Cu 舟电阻随蒸发电流的变化

从上图可以看出，随着电流的升高，Cu 舟电阻会不断变化。尤其当电流上升到大于 200A 时，电阻急剧上升。而 200A 以上的电流正是我们进行 Cu 蒸发时的工作电流。这样，不但会使 Cu 舟的实际蒸发功率发生变化。而且，由于电阻的不断变化，反过来又导致电流产生波动，从而造成 Cu 蒸发过程的不稳定。事实上，In, Ga 舟也同样存在着类似的问题。只是不如 Cu 舟这么明显。各元素蒸发速率的变化，会直接导致在各个不同时刻沉积到 CIGS 膜上的 Cu, In, Ga 三者比例发生变化。而由于反应是与三元素的沉积同时进行的，这样，在不同的时刻，由于不同的瞬间配比，就会产生不同的化学过程。结果就是：虽然我们投入的量比较理想，但实际上还是发生了不应有的反应，造成 CIGS 膜的化学

成分太杂，降低了电池的转换效率。

所以，为了保证 CIGS 膜工艺的重复性，不但要注意最初的各元素的投入量的比例，还应该注意在蒸发过程中尽量保持稳定的蒸发速率。建议采用自动调控电压以跟踪电阻变化从而保证电流的相对稳定性。此外，还应该加大舟的体积，这样可以使它的电阻相对变化减小。我们在试验中发现的另外还有一个重要的问题，就是蒸发的 Cu 片的几何形状对重复性的影响。由于不规则的外形，往往导致 Cu 片有时候只有很小的面积与 Mo 舟接触，而当这些角被熔化掉后，大面积的 Cu 片才接触到 Mo 舟而被加热蒸发。因而，最好采用小颗粒的 Cu 或者 Cu 粉将更有利于 Cu 的均匀加热和蒸发。

为了获得更高效率的电池，Cu,In,Ga 的蒸发量并不是在试验过程中保持不变，而应随着蒸发时间变化而依照下列公式<sup>[13]</sup>变化：

当蒸发时间在 0~15 分钟时：

$$\text{Cu 的蒸发量} = k_1 \cdot 13^2 / [13^2 + (t-16)^2]^2$$

$$\text{Ga 的蒸发量} = k_2 \cdot 13^2 / [13^2 + (t-18)^2]^2$$

In 的蒸发量为 0

当蒸发时间为 15~36 分钟时：

$$\text{Cu 的蒸发量} = k_1 \cdot 13^2 / [13^2 + (t-16)^2]^2$$

$$\text{Ga 的蒸发量} = k_2 \cdot 13^2 / \{ [13^2 + (t-18)^2]^2 \}^2 \cdot [(36-t)/21]$$

$$\text{In 的蒸发量} = k_2 \cdot 13^2 / \{ [13^2 + (t-18)^2]^2 \}^2 \cdot [(t-15)/21]$$

（其中  $k_1, k_2$  是与蒸发总量相关的常数）。

从上式也可以看出，要想制备高性能 CIGS 电池，不同时刻要有不同的蒸发速率。而我实验室甚至不能保证稳定量蒸发，更难以符合较优的蒸发速率曲线。因而，我实验室高效率电池的重复性一直很差。所以，要想获得较高的重复性，同时又能保证电池的高效率，就必须加大对 Cu,In,Ga,Se 四种元素的控制精度和有效度。在这方面，溅射法较蒸发法有着明显的优势。

#### §4 减薄膜的厚度以提高工艺重复性

我们以前制备的 CIS 膜常常会出现大量明显的针孔，而且 CIS 膜的表面起伏也很大。为了解决这些问题，我们制作的 CIS 膜一般都比较厚。这种多量的

投入方式一直延续到现在的 CIGS 膜的制备。然而，过厚的 CIGS 膜不但影响整个电池的填充因子，而且容易发生爆皮。事实上，我们制备的 CIGS 膜基本上没有针孔，表面的平整度也要好于 CIS 膜。因而，我们的 CIGS 膜完全具有减薄的可能。

从文献中我们看到，CIGS 膜的厚度与电池的各项性能关系如图 3-6 所示<sup>[4]</sup>：

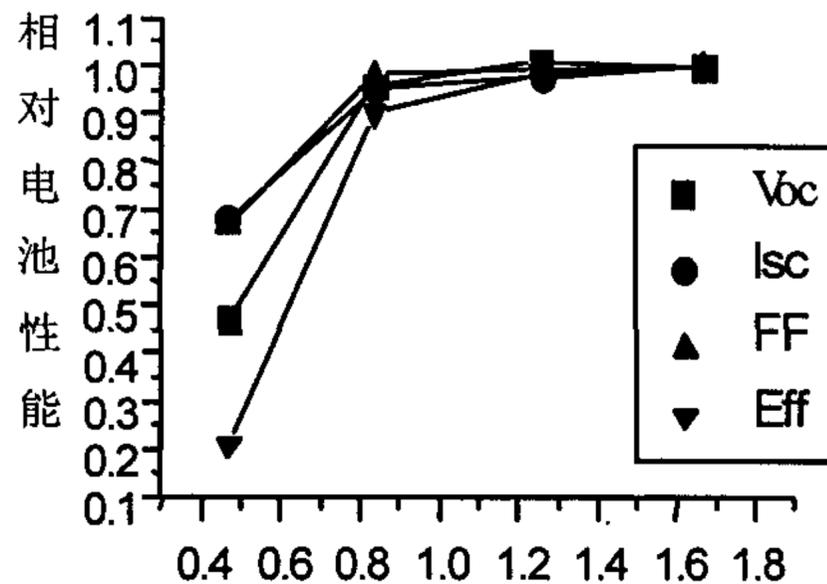


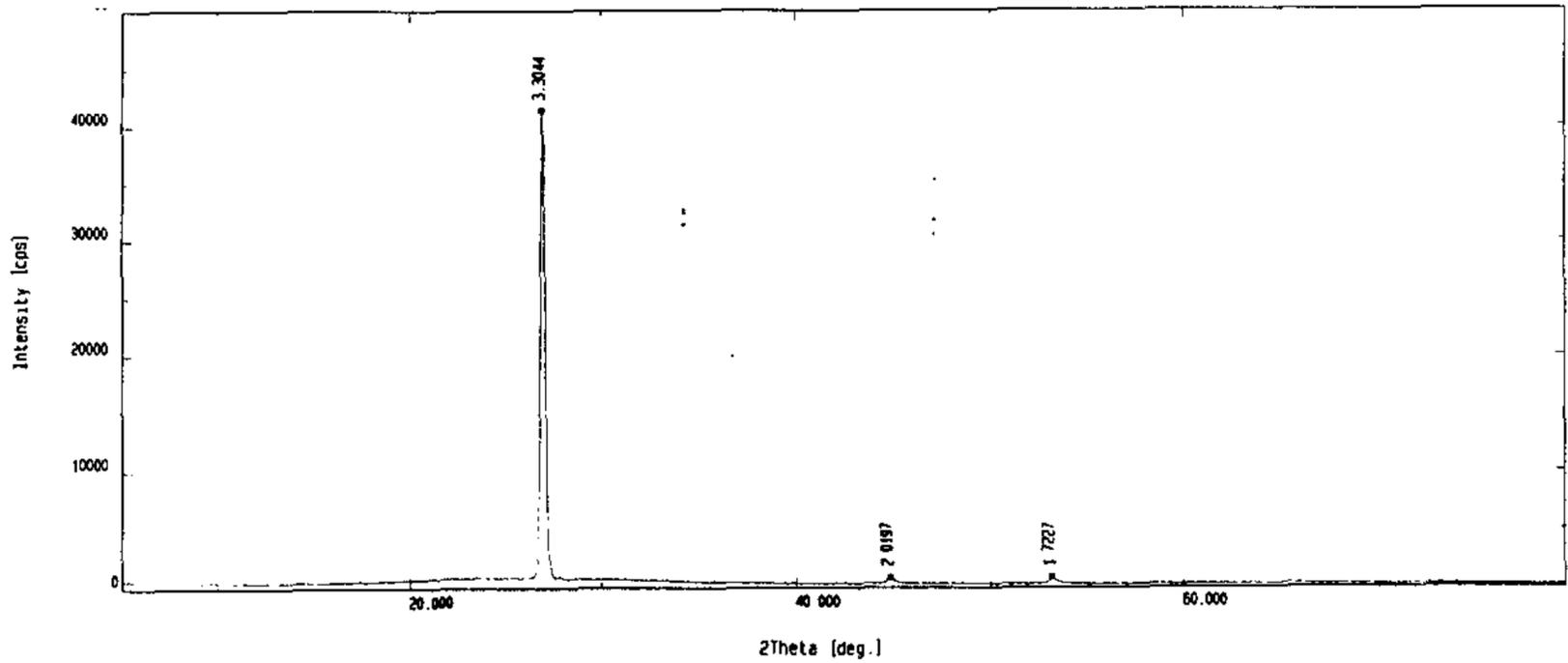
图 3-6 CIGS 膜电池厚度 (μm)

从图中我们可以清晰的看到，以 1.67μm 厚的 CIGS 膜作为标准，当膜厚减薄到 0.86μm 厚时，电池的各项性能参数都没有较大的衰减。而且，在 1.26μm 厚度下的电池的开路电压还大于标准厚度的电池。我想这第一是因为 CIGS 材料具有较高的吸收系数 ( $>10^5\text{cm}^{-1}$ )，完全吸收入射光所需的长度很短；第二个原因是 CIGS 材料只要在很薄的情况下就可以与 CdS 形成比较完整的异质结。如果减薄了厚度，那么 CIGS 膜的制备时间就可以大大缩短，这不但可以提高电池的生产效率，而且较短的时间也会减少制备过程中的工艺条件的波动，对工艺的重复性也会有所改善。

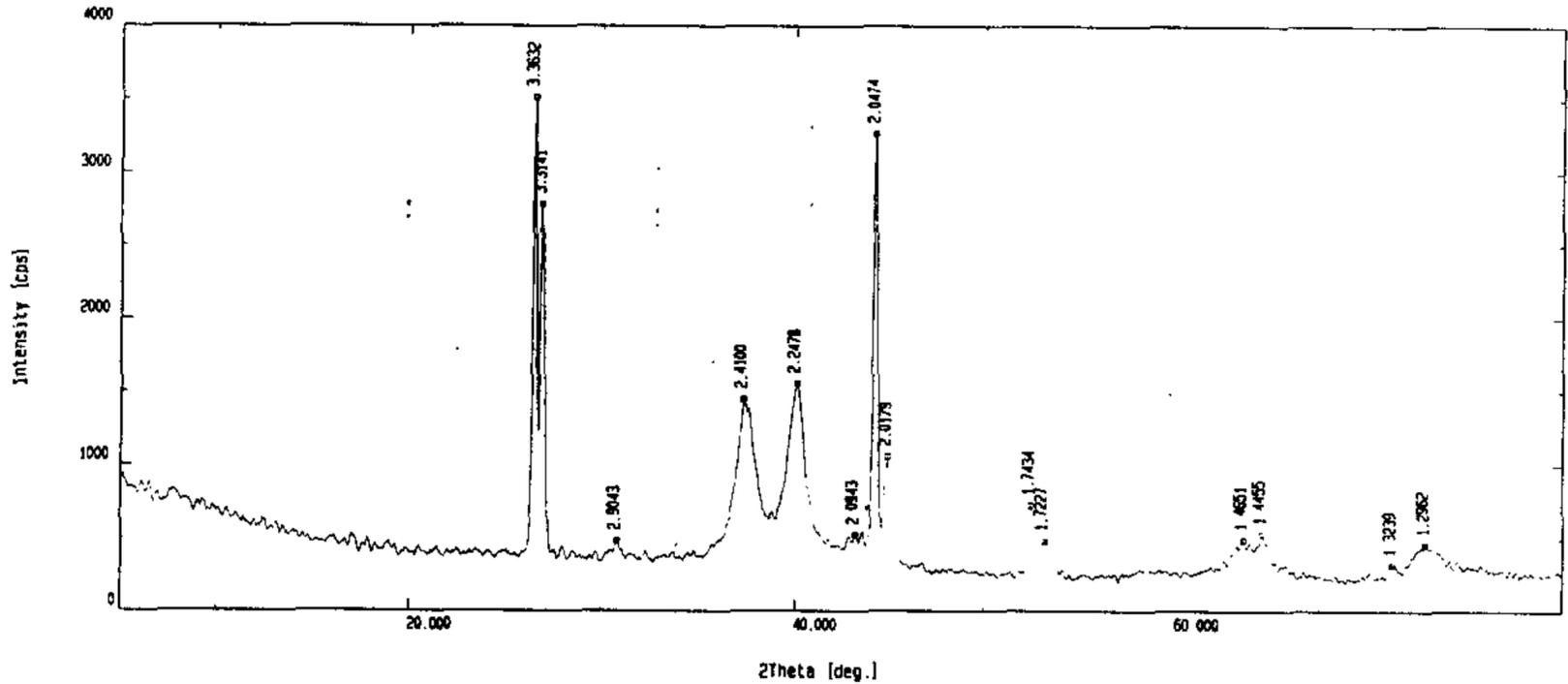
### §5 Mo 层结晶状况对工艺重复性的影响

从结晶学的角度来讲，在具有一定结构的晶体上进行其他晶体的生长时，后者形成的晶粒大小，几何形状和结晶方向及表面形貌都会受到作为基片的晶体的结晶状况的影响。在我们的 CIGS 电池制备中，Mo 片不但是一层具有导电能力的衬底，而且同时也在扮演着基片晶体的作用。我们曾经在同一炉内在玻璃片与 Mo 片上蒸发制备 CIGS 膜，结果是令人惊异的。不但两者的外在形貌和 np 型完全不同，而且从 XRD 衍射谱我们发现，两者的化学成分也是根本不

一样的。如图 3-7 所示：



①玻璃衬底上 CIGS 膜的 XRD 谱



②Mo 衬底上 CIGS 膜的 XRD 谱

图 3-7 不同衬底上 CIGS 膜的 XRD 谱

从这种结晶的巨大差异可看出 Mo 层结晶状况好坏对吸收层起着有时甚至是决定性的影响。换句话说，要想改善 CIGS 膜制备的工艺重复性，还要注意到 Mo 膜的结晶状态也应该具有良好的重复性。

### §6 Se 的蒸发对工艺重复性的影响

作为反应物之一，Se 的蒸发总量及其在各阶段的蒸发速率对于 Cu,In,Ga 的化合有着重要而复杂的影响。因而保证在整个蒸发过程中 Se 舟电流的稳定和可重复性对提高整个电池的工艺重复性都是很有益处的。

除此而外，我们前面已经提到过为了使 CIGS 结晶尺寸增大，应该在冷却的时候尽量缓慢的降温。而这里面包含的一个问题就是：长时间较高的衬底温度带来的 Se 的反蒸发会造成整个 CIGS 膜大量缺 Se。如果在较长的冷却过程中，一直保持过量的 Se 蒸气，又会出现过度硒化问题。应该注意到，冷却时的后硒化所需的 Se 蒸气的量要远小于 CIGS 膜制备过程中的 Se 化量。关于 Se 化问题的更具体的讨论我们将在下一章进行。

## 第四章 硒化问题

从第二章我们已经看到，几乎所有的反应都与 Se 有关。然而长期以来，我们一直没有重视 Se 化条件对电池的影响。认为只要保持 Se 舟温度在 240℃-260℃ 之间即可保证有足量的 Se 与 Cu, In, Ga 化合形成 CIGS 膜。而且国外的文献资料中，谈到 Se 化问题的也比较少。一般要保证同一时刻的 Se 的蒸发量应该为 Cu, In, Ga 三种元素蒸发量的 3 倍。

我们在 CIGS 膜的制备过程中，只能保证 Se 以一个相对稳定的量进行蒸发。显然这个量不能仅仅以“足量”来作为标准。我们在前几章已经几次提到了保证理想的化学配比对 CIGS 膜的影响。而 Se 作为构成 CIGS 膜的一种重要元素，自然也应该获得我们足够的重视。

下面我们来看一下 Se 的饱和蒸气压曲线图：

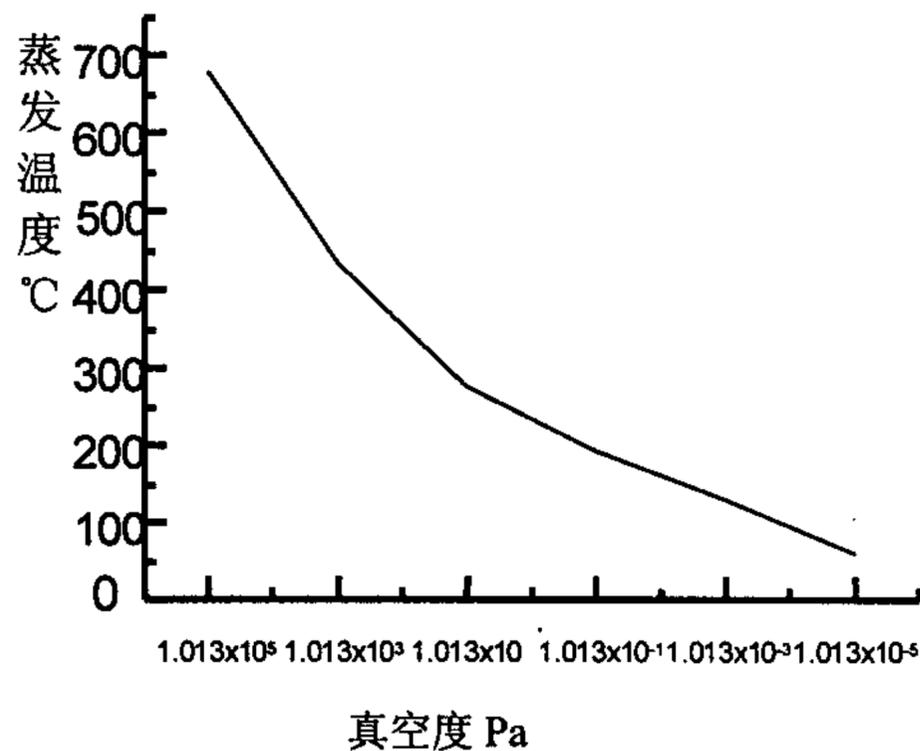


图 4-1 Se 的饱和蒸气压曲线图

从图中看出，当压强降低的时候，获得 Se 的饱和蒸气压所需要的温度也在逐步降低。当真空度达到  $2.66 \times 10^{-3}$  Pa 时，Se 蒸发所需要的温度为 135℃。我们以前的试验中选取的 Se 舟蒸发温度为 240℃-260℃，是基于常压下的 Se 蒸发温度超过 200℃ 的概念得来的。显然这一蒸发温度已经远远超出了真空条件下 Se 的蒸发温度。因而 Se 化温度是可以降低的，至于降低到什么程度，还需要通过实验来探索。

通过大量的试验我们得到了不同硒化温度和硒化时间对 CIGS 膜乃至整个电池的性能影响的一些数据，如下表 4-1 所示：

表 4-1 硒化时间及硒化温度的影响

| 硒化时间  | 硒化温度 | CIGS 膜的 NP 型   | CIGS 膜导电状况   | CIGS 表面形貌    |
|-------|------|----------------|--------------|--------------|
| 10 分钟 | 170℃ | 10n 以上         | <3mA         | 表面带青绿色       |
|       | 220℃ | 5n~8p          | <50uA, 有时为高阻 | 表面银灰色        |
|       | 250℃ | 3n~7p          | 3~5uA, 有时为高阻 | 带点灰色         |
|       | 280℃ | 6n~30p         | <10mA        | 银灰或灰黑色       |
| 20 分钟 | 170℃ | 15n 以上         | <1mA         | 银灰或灰色        |
|       | 220℃ | 5n~3p          | <10uA, 有时为高阻 | 银灰或灰色        |
|       | 250℃ | 5n~30p         | <3mA, 有时超过   | 银灰带浅绿色       |
|       | 280℃ | 30p 以上, 有时为强 n | 低阻或极低阻       | 表面呈粉状, 有时显黑色 |
| 30 分钟 | 170℃ | 6n~8p          | <50uA, 有时为高阻 | 浅绿或银灰色       |
|       | 220℃ | 10p 以内         | <1mA, 有时为高阻  | 银灰色,         |
|       | 250℃ | 30n 以上         | 低阻           | 灰黑色, 粉状      |
|       | 280℃ | 强 n 或强 p       | 极低阻          | 表面发黑, 粉状     |

注: 见 P19 注\*1 及注\*2

从上面的数据我们可以得出以下几个定性的结论:

① CIGS 膜的性质对 Se 化时间的敏感程度比较低, 当 Se 化时间变动量小于 5 分钟时, 基本上看不出对 CIGS 膜的性质有什么明显的影响。我想这是因为三个原因造成的。首先是由于在一定的条件下, CIGS 膜中的各化学成分基本不变, 即各元素之间的化合比一定。在此情况下, Se 已经饱和, 故增大时间并不能使 Se 的含量发生较大的变化, 因此 CIGS 膜的性质也就变化不大。其次, 由于我们的工艺条件的限制, 每次蒸发 Cu, In, Ga 三元素的时间并不是固定的, 而在蒸发它们的时候 Se 同时蒸发, 因而在最后的硒化时间并不是整个试验过程中的 Se 蒸气作用时间, 它应该随着试验过程的变化进行相应的调整才能找到合适的硒化时间。此外还有一个原因就是随着硒化时间的增加, Se 的反蒸发量也在逐渐增大, 这也在一定程度上抵消了硒化效果。

② Se 舟温度对 Se 化的最终效果具有较大的影响。通过实验, 我们发现, Se 舟温度可以降低并且最终稳定于 220 度仍可保证有足量的 Se (之所以认为它是足量的是通过结晶的形貌来判断的)。而且在试验中发现当 Se 蒸发温度较低时 CIGS 膜的结晶状态比较容易获得较好的形态, 就 Se 化而言工艺的重复性较好, 而当 Se 蒸发温度较高时, 容易出现强 n 或强 p。也就是说, Se 蒸发温度的降低有利于提高 CIGS 材料制备的工艺重复性。至于 Se 蒸发温度对 CIGS 膜的性质的影响的机理, 一方面不同的 Se 蒸发温度使得蒸发的 Se 分子获得的能量不同, 引起 Se 的化学键能有所改变, 当它与其他元素反应时, 反应过程会有所区别;

另一方面，当 Se 舟温度过高时，由于过快的蒸发速率，Se 蒸气会以大的分子团的形式出现，这些大分子的 Se 会带来比较复杂化学反应，这在许多文献中都已经提到过<sup>[15]</sup>。而我们的试验发现当温度较高时，即便减少硒化时间以保持 Se 的蒸发总量不变，Se 化效果也一般不是很好，也恰恰验证了这种结论。

此外，通过实验我们得到的另外一个重要的信息就是 Se 化效果除了与 Se 舟本身的蒸发温度及蒸发时间、蒸发速率有关，还与衬底温度的变化有着直接的联系。原因是衬底温度的不同会影响到 CIGS 膜制备过程中的化学反应过程，而硒化过程实质上就是 Se 元素参与反应的过程，当然要受到衬底温度的影响。此外，CIGS 膜中所含的 Se 的化合物会在一定的温度条件下分解或者挥发，对 Se 化效果也有一定的影响。利用专用的硒化炉，我们进行了相关的研究。实验结果如图 4-1 所示。

从图中可以看出，在较高衬底温度和较低的 Se 化温度的区域，所呈的晶粒为块状晶，比较理想。而当衬底温度过高或硒化温度过高的区域，晶粒往往并不理想。不过，由于硒化炉与我们制备 CIGS 真空室的机械结构有所不同，从硒化炉中得到的比较理想的具体数据并不能完全适用于共蒸发法制备 CIGS 膜过程中的硒化过程。一般来说，在 CIGS 膜的制备过程中，采用的 Se 舟的温度要比硒化炉的温度略高一些。但是，从硒化炉中进行的试验所得到的定性的规律是完全适用于 CIGS 膜的制备工艺的。

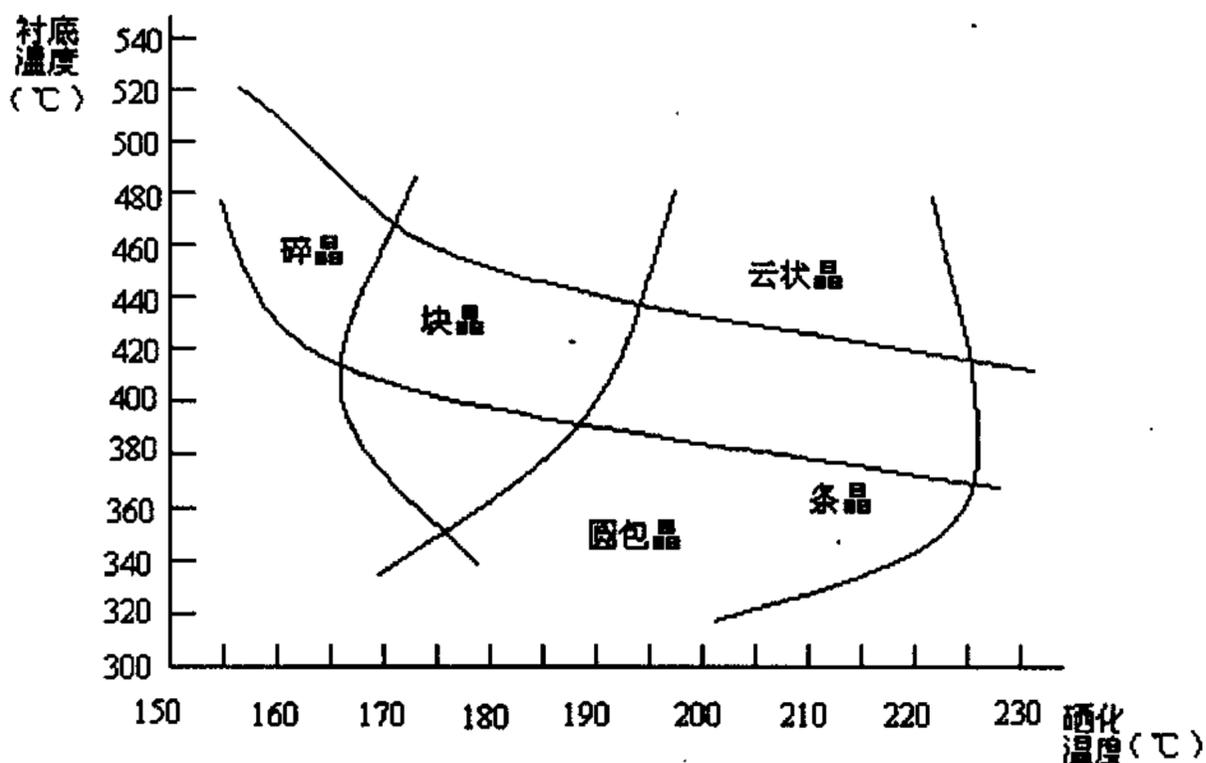


图4-2 不同工艺条件下的硒化结果

Se 蒸发温度及 Se 化时的衬底温度的选择对 CIGS 材料制备的影响是比较大的。这两个工艺参量的选择还会直接影响到 CIGS 材料的工艺重复性。以 CIGS 膜的 np 型为例，当其他工艺参量不变的情况下，选择较低的 Se 蒸发温度及较

高的衬底温度可获得较好的重复性。如图 4-3 所示：

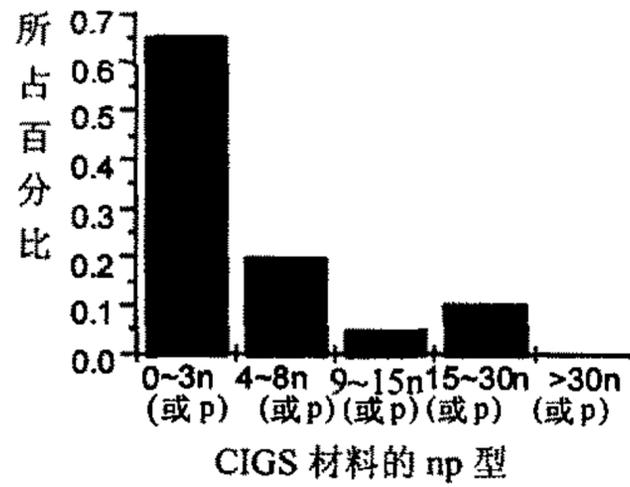


图 4-3 优化 Se 化条件下 CIGS 材料 np 型分布

从图中可以看出，在高衬底温度及低 Se 蒸发温度条件下，CIGS 材料 np 型主要为弱 n 或弱 p，这说明当 Se 化条件选择适当的条件下，CIGS 材料的 np 型具有较好的可重复性。

硒化过程中除了考虑上述因素以外，为了防止最后的硒化过程中出现的 Se 的反蒸发而导致 Se 含量不足而呈现 n 型，一般在硒化的同时要伴随着衬底温度的冷却。但应该注意到后硒化的冷却速率不能太快，否则会导致已经制备好的 CIGS 膜出现爆皮。

## 结 束 语

经过大量的实验工作，我们对于 CIGS/CdS 太阳电池，尤其是 CIGS 吸收层的研究逐步深入。我们已经初步解决了 CIGS 材料中 Ga 的掺入的问题。同时通过对不同衬底温度及其它几种因素的研究，减少了 CIGS 材料中不必要的化合物种类。并提出了 CIGS 成膜过程中的化学反应可能进行的过程。使 CIGS 材料的制备的工艺重复性得到了改善和提高。此外，对于 Se 化过程中几个关键工艺参数的研究也使我们的工艺更趋于完善。

根据我们的研究结果，我们提出了改进的工艺方法。具体步骤为：

- ①首先预抽真空并辉光，然后将衬底温度升至 510°C 左右，将 Se 舟温度升至 220°C 并进行 Cu 的蒸发。
- ② Cu 蒸发 5 分钟后，衬底上已经产生了  $Cu_xSe$ ，这时可以开始 Ga 的蒸发。此过程反应时间约 30 分钟。此时由于蒸发舟的烘烤，要注意保持 Se 的蒸发温度不超过 230°C。
- ③降低衬底温度至 330°C~370°C，开始蒸发 In，直至蒸光为止。
- ④最后硒化 25~30 分钟，这段时间内衬底温度需升至 440 °C 以上，然后缓慢降至 330 °C；由此即得到 CIGS 多晶薄膜。

然而，CIGS 电池的工艺重复性问题的解决是一个极其复杂的过程。它所涉及的工艺参数远远不是通过我们所提到的几个参量所能够控制和描述的。尤其是采用蒸发法制备 CIGS 薄膜材料，它的各种工艺条件往往是相互影响的。几乎每一个参量的不稳定都会影响到其他各参量的控制，这给我们的制备和研究带来了很大的困难。而且，各种参量的影响最终都归结为对 Cu,In,Ga,Se 四种元素的化合比例的影响。而事实上，我们对各元素蒸发过程中的速率控制是极其粗糙的。可以说，目前对我们的 CIGS 电池重复性影响最大而又最难解决的就是各元素蒸发过程的不可控因素，因而，要想使 CIGS 材料的制备工艺获得更好的稳定性，就应该采用可较精确控制各元素投入量的溅射法<sup>[16]</sup>。此外，鉴于 Se 蒸发温度比较低的情况，可以将 Se 单独放在一个加热炉内，将其蒸气通过热的导管直接通到反应室中。这样，我们就可以通过直接控制 Se 蒸气的流量而不是靠控制 Se 舟电流来间接调制参加反应

的 Se 的量了。我想这对于改善 CIGS 电池的工艺重复性将会有所帮助。

从 CIGS 电池的研究趋势来看,除了它的工艺重复性问题,另外一个研究方向应该是柔性衬底及无 Cd 电池。

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<sup>[15]</sup>;此外还有在 Cu 衬底上生长 CIS 膜的报道<sup>[16]</sup>。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。下表列出了 CdS 缓冲层的替代物质及其目前的效率。

表 无 Cd 缓冲层 CIGS 电池

| 效率    | 材料           | 工艺  | 研究部门                        |
|-------|--------------|-----|-----------------------------|
| 15.4% | In(OH,S)     | CBD | Uppsala U/IPE               |
| 15.1% | ZnInSe       | EV  | Tokyo Inst.of<br>Technology |
| 14.2% | Zn(O,OH,S)   | CBD | Showa Shell                 |
| 13.9% | ZnO          | CVD | NREL/WSU                    |
| 13.7% | ZnSe         | CBD | SSI/HMI                     |
| 13.1% | confidential |     | NREL                        |

## 参考文献

- [1] 光伏通讯 第9期 1998年3月
- [2] Ken Zweibel, "Thin Films: Past, Present, Future", NREL/TP-413-7486, 1995.
- [3] 杜兆峰, 硕士论文
- [4] Andrew M. Gabor, John R. Tuttle et al., "High efficiency polycrystalline Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-based solar cells" 1994 American Institute of Physics ;
- [5] Yasutoshi OHTAKE, Mitsuru ICHIKAWA, Tamotsu OKAMOTO, et al., "Cu(InGa)Se<sub>2</sub> THIN-FILM SOLAR CELLS WITH CONTINUOUSLY EVAPORATED Cd-FREE BUFFER LAYERS", 25<sup>th</sup> PVSC: May 13-17, 1996
- [6] 李长健等著 半导体器件物理 科学出版社;
- [7] J.Y. Seto, J. Appl. phys., Vol. 46(12), 1975, P5247
- [8] 元素化学反应手册, 姚守拙, 朱元保, 何双娥, 聂利华, 湖南教育出版社
- [9] 朱践知, 硕士毕业论文
- [10] W.N. Shafarman, R.W. Sirkmire, S. Marudachalam " EFFECT OF REDUCED DEPOSITION TEMPERATURE, TIME, AND THICKNESS ON Cu(InGa)Se<sub>2</sub> FILMS AND DEVICES" , 26<sup>th</sup> PVSC , 1997
- [11] 翁臻培, 周志朝, 李中和 《结晶学》
- [12] 于振瑞, 博士毕业论文, 南开大学, 1993
- [13] Miguel Contreras, John Tuttle, Dahong Du, "Graded band-gap Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin-film solar cell absorber with enhanced open-circuit voltage", Appl. Phys. Lett., Vol. 63, No. 13, 1993
- [14] Takayuki NEGAMI, shiro NISHIWAKI, Yasuhiro HASHIMOTO , Naoki KOHA-RA, "EFFECT OF ABSORBER THICKNESS ON PERFORMANCE OF Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> SOLAR CELL" , 2<sup>nd</sup> WORLD CONFERENCE AND EXHIBITION ON PHOTOVOLTAIC SOLAR ENERGY CONVERSION , 1998, VIENNA
- [15] 王俊清, 硕士毕业论文
- [16] Miguel A. Contreras, et al., "Fabrication methods of Polycrystalline materials and devices currently under development at the National Renewable energy Laboratory ." 14th European photovoltaic energy Conference;

## 致 谢

本篇论文是在导师李长健教授的直接指导下完成的。三年来，李长健老师在学习和工作中对我的帮助和教诲使我受益匪浅。李老师对实验细节上的敏锐，对理论基础的透彻理解以及在在工作中时时体现出的抓住重点，排除细枝末节干扰的能力都对我无论是现在还是将来的工作都具有深远的影响。在此向李老师表示深深地谢意。

我还要感谢孙云老师。孙老师认真负责、吃苦耐劳的工作态度以及对待科学的严谨和热情都在深深地感染着我。在生活中上也给我以无私的帮助。我的论文也受到孙老师的多方帮助。除了表示感谢之外，也祝愿孙老师工作顺利，取得更多的科技成果。

感谢所内赵颖博士、熊绍珍教授、王庆章高级工程师、耿新华教授、孙仲林教授、王宗畔教授、李洪波老师、徐温元先生等老师对我的工作的关心与支持。

本人还要特别感谢周祯华、孙健和陆靖谷三位工程师在电极制备及材料分析过程中给予的帮助。

感谢龚小波和温国忠同学在实验中给予的配合和帮助，尤其是温国忠对我帮助很大。我还要对师兄杜兆峰、刘恩峰、舒保健、邹启儒以及师姐王俊清致以深深的谢意，感谢他们在学习上和工作中给予我的帮助。

最后还要感谢三年来给予我很多帮助的贾嵩、葛慧春、谢伟良、程红娟、任立儒、刘志钢等同学。在共同的学习过程中从他们身上学到了很多知识。