

# 共蒸发三步法制备 CIGS 薄膜的性质\*

敖建平<sup>†</sup> 孙 云 王晓玲 李凤岩 何 青 孙国忠 周志强 李长健

(南开大学光电子薄膜器件与技术天津市重点实验室, 光电信息技术重点实验室(南开大学, 天津大学), 天津 300071)

**摘要:** 采用 PID 温度控制器控制共蒸发设备中蒸发源及衬底加热的温度, 以三步法工艺制备 CIGS (Cu (In, Ga) Se<sub>2</sub>) 薄膜, 通过恒功率加热衬底测试温度的变化, 可实现在线组分监测, 得到 CIGS 薄膜的组成重现性很好. CIGS 薄膜的表面光洁, 粗糙度多数小于 10nm. 但是组成相同的 CIGS 薄膜, 其结晶择优取向可能不同, 主要有 (112) 和 (220) / (204) 两种; 其结晶形貌也有很大的不同, 晶粒粗大且成柱状的薄膜电池效率高, 虽然从 Cu / (In + Ga) < 1 的组成可以认为 CIGS 薄膜为贫 Cu 结构, 但 Hall 测试多数 CIGS 薄膜呈 p 型, 少数呈 n 型.

**关键词:** 共蒸发; Cu (In, Ga) Se<sub>2</sub> (CIGS); 三步法工艺; 薄膜太阳能电池

**PACC:** 7340L; 7360F; 7360L

**中图分类号:** TM914. 4

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4177(2006)08-1406-06

## 1 前言

Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> (简称 CIGS) 化合物半导体材料具有直接带隙结构, 吸收系数高、稳定性好, 是制备高效薄膜太阳能电池最有前途的材料之一. 用真空蒸发沉积 (PVD) 的 CIGS 基薄膜太阳能电池的光电转换效率已达到了 19.5%<sup>[1]</sup>, 是所有薄膜太阳能电池中最高的. 制备 CIGS 薄膜的方法很多, 目前使用较多的是共蒸发法和后硒化法. 共蒸发法是在真空室内用四个以上的独立蒸发源同时向衬底蒸发 Cu, In, Ga 和 Se, 反应沉积 CIGS 薄膜. 蒸发过程的控制是制备 CIGS 薄膜的关键, 一般可通过控制蒸发源的温度或蒸发速率来实现. 蒸发速率的控制通常采用原子吸收法或荧光光谱法, 这些方法精确可靠、重现性好, 但是设备造价高; 蒸发源温度的控制比较简单, 设备成本低, 但是可靠性和重现性差. 1994 年, 美国 Nrel 发明了共蒸发三步法制备 CIGS 薄膜工艺, 将共蒸发过程的反应机制与工艺过程结合, 提高了过程工艺的可控性, 有效地拓宽了太阳能电池适用的 CIGS 成分范围<sup>[2]</sup>. 1995 年, 日本松下公司研究发现, 在三步法共蒸发过程中, 其中第二步和第三步采用恒功率加热衬底的方法可实现 CIGS 成分的实时监控, 大大提高了温度控制法制备 CIGS 薄膜的质量和重现性<sup>[3]</sup>.

2001 年, 南开大学采用共蒸发制备 CIGS 薄膜, 蒸发法制备 CdS 薄膜, 电池效率最好达到 9.13%<sup>[4]</sup>. 2003 年底, 采用共蒸发三步法制备 CIGS

薄膜, 化学水浴法制备 CdS 薄膜, 电池效率最高达到 12.10%<sup>[5,6]</sup>. 但是, 共蒸发制备 CIGS 设备的可控性和重现性差.

本文在前期研究的基础上, 进一步改进了蒸发源及衬底加热装置的结构, 利用 PID 温度控制仪控制各蒸发源和衬底加热器, 使 CIGS 共蒸发过程的温度可以精确控制. 以共蒸发三步法制备的 CIGS 薄膜, 其中第二步和第三步采用恒功率加热衬底, 使设备的可控性及重现性大大提高. 同时, 研究了工艺参数对 CIGS 薄膜的性质和电池输出特性的影响.

## 2 实验

制备 CIGS 薄膜的真空系统为 DM-450A 型真空镀膜机, 本底极限真空度为  $2 \times 10^{-4}$  Pa. 在真空室内安装自行设计加工的 Cu, In, Ga 和 Se 独立蒸发源、衬底支架和衬底加热器. 蒸发源由陶瓷圆柱型坩锅、缠绕在坩锅外的 Mo 丝加热器以及坩锅底部的热电偶组成, 采用 PID 自动温度控制仪控温. Cu, In 和 Ga 源成品字形排列, 均倾斜一个微小的角度, 将蒸发口对准衬底中心, 衬底距离蒸发源 280mm. 硒蒸发源安装的位置高于 Cu, In 和 Ga 蒸发源, 如图 1 所示. 在蒸发过程中, 硒源的蒸发温度较低、蒸发速率较大, 容易受其他蒸发源及衬底加热器的影响, 为此将真空室内各加热器的功率设计到最小, 各蒸发源及衬底加热器的工作功率及运行过程中的最大功率如表 1 所示.

\* 国家高技术研究发展计划 (批准号: 2004AA513021) 和南开大学基金 (批准号: P02011, P02010) 资助项目

<sup>†</sup> 通信作者. Email: aojp@nankai.edu.cn

2005-11-12 收到, 2006-03-29 定稿

©2006 中国电子学会

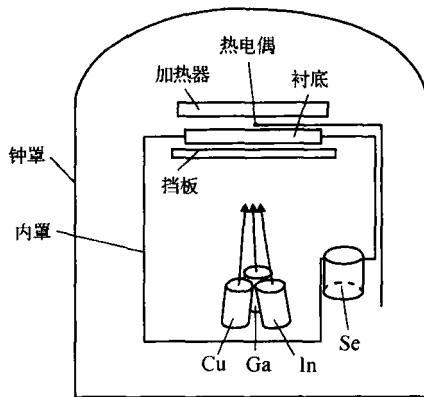


图 1 CIGS 真空蒸发系统结构示意图

Fig. 1 Schematic of CIGS thermal co-evaporation system

表 1 蒸发源及衬底加热器的典型工作条件

Table 1 Typical operating conditions of effusion heaters and substrate heater

蒸发源	工作状态			最大运行功率状态		
	电流/A	电压/V	功率/W	电流/A	电压/V	功率/W
铜	18.6	7.3	135.8	27.2	13.2	359.0
镓	13.6	4.5	61.2	18.5	6.0	111.0
铟	15.2	5.1	77.5	20.8	6.0	124.8
硒	2.7	1.2	3.2	4.4	1.4	6.2
衬底	29.1	12.4	360.8	34.9	14.3	499.1

实验制备的 CIGS 太阳能电池的结构为：玻璃/Mo/ GIGS/ CdS/ i- ZnO/ ZnO Al/ Ni- Al. 用普通钠钙玻璃作为衬底，直流溅射法沉积 1 $\mu$ m 的 Mo 导电层作为背电极。CIGS 薄膜采用三步法制备<sup>[2]</sup>，厚度约为 2 $\mu$ m。CdS 缓冲层用化学水浴法制备，厚度为 30 ~ 50nm，水浴的组成如下：1mM 的 Cd (CH<sub>3</sub>-COO)<sub>2</sub>，5mM 的 NH<sub>2</sub>CSNH<sub>2</sub>，6mM 的 CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> 和 0.4M 的 NH<sub>4</sub>OH。水浴温度从室温到 85，大约沉积 15min，厚度为 50 ~ 80nm。制备本征 ZnO 膜采用高纯度 ZnO 靶材，使用交流磁控溅射，低阻 ZnO Al 厚度为 200 ~ 300nm，采用掺杂 2% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 ZnO 靶进行直流磁控溅射制备，最后真空蒸镀 Ni/ Al 栅电极。

三步法的流程为：

第一步：共蒸发沉积 In，Ga 和 Se，衬底温度保持在 350，沉积 17min。

第二步：共蒸发 Cu 和 Se。衬底温度从 350 5min 升至 550，改为恒功率加热衬底。当衬底温度快速下降时结束第二步，形成富 Cu 的 CIGS 薄膜。

第三步：再蒸发沉积 In，Ga 和 Se，约 3min，使表面形成轻微富 In 层。

利用美国 Ambios 公司的 XP-2 型台阶仪、日本日立公司的 S-3500N 型 SEM、英国 Accent 公司的

HL5550 型霍尔测试仪以及荷兰 Panalytical 公司的 PW2403 型 X 荧光光谱仪 (XRF) 和 X 'Pert Pro 型 X 射线衍射仪 (XRD)，对吸收层 CIGS 薄膜的表面粗糙度、电学性质 (电阻率、载流子浓度等) 以及成分比例和晶相进行了测量。CIGS 薄膜电池均在室温、标准光谱为 AM1.5、辐照强度为 1000W/ m<sup>2</sup> 的条件下进行测试。

### 3 结果与分析

采用三步法共蒸发制备 CIGS 薄膜时，若第二步和第三步采用恒功率加热衬底，衬底的温度随沉积时间变化，其典型的变化曲线如图 2 所示。图中的第二步衬底温度从 480 开始，沉积时间达到 7min 时，衬底温度稳定在 558，在 17.4min 时衬底温度急剧下降，终止第二步，衬底温度继续下降；等待 In，Ga 源升温，开始第三步沉积。第二步终止到第三步开始的时间约 7min，衬底温度随着第三步的时间而上升。

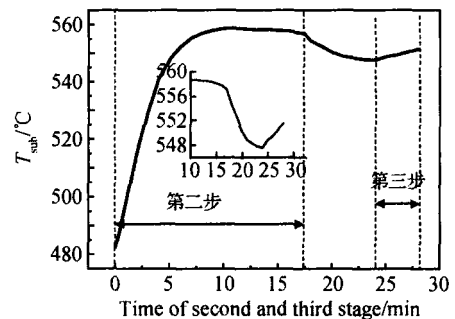


图 2 恒功率加热时，CIGS 薄膜生长的第二步和第三步的衬底温度变化的典型曲线

Fig. 2 Typical variation of the substrate temperature of the growing film during a part of the second and the third stages under constant heating power

当第二步的衬底温度急剧下降时，结束第二步，可以较精确地控制 CIGS 薄膜中 Cu 的原子百分比。同样条件下连续制备 50 批的 CIGS 薄膜，经 XRF 分析表明，其原子百分比最大偏差为 Cu：1.40%，Se：1.00%，In：1.68%，Ga：1.55%，表明经改造的设备在这种工艺条件下具有较好的可控性和重现性。但是第二步的沉积时间有较大的差别，表 2 列出这 50 批试样中几个典型的 CIGS 参数。从表中可以看出，CIGS 薄膜中含 Cu 的原子百分比在 23.23% ~ 24.07% 范围内，Cu/ (In + Ga) 比的范围为 0.89 ~ 0.94；但是第二步的沉积时间从 15min 到 19min，变化很大。这是因为监测控制的只是蒸发源坩锅底部的温度，而不是蒸发材料的表面温度，蒸发速率与蒸发材料表面温度直接相关，在工作过程中由于热胀冷缩坩锅底部热偶的位置可能会产生微小的变化，

使测试温度与蒸发材料表面的实际温度之间的关系发生变化. 因此, 尽管蒸发源的温度控制不变, 蒸发速率也可能发生变化, 导致沉积时间不同.

表 2 CIGS 薄膜的组成及第二步沉积结束的时间

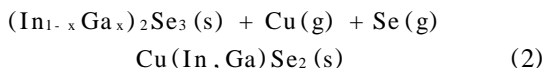
Table 2 Composition of CIGS thin films and the time of second stage ended

试样 编号	XRF 分析的成分/ %				厚度 /μm	Cu/ (In + Ga)	Ga/ (In + Ga)	第二步结束 时间/ min
	Cu	In	Ga	Se				
5211	23.93	18.41	7.59	50.07	2.29	0.92	0.292	15
5231	23.68	18.99	6.99	50.33	1.87	0.911	0.269	16
5232	23.23	18.7	7.39	50.68	2.31	0.89	0.283	19
5241	24.07	17.69	7.98	50.27	2.39	0.938	0.311	17.4

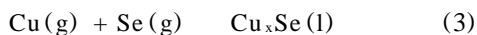
在三步法共蒸发制备 CIGS 薄膜的过程中, 第一步在衬底温度为 350 时沉积 In, Ga 和 Se, 生成  $(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{Se}_3$  预置层, 其反应如下<sup>[7]</sup>:



第二步将衬底温度从 350 升为 550, 然后改为恒功率控制衬底加热. 此时, 衬底的吸热与放热基本达到平衡, 使衬底温度保持恒定. 蒸发沉积 Cu 和 Se, 与  $(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{Se}_3$  预置层发生反应形成 CIGS, 其反应如下:



反应开始后, 衬底上的物质逐渐从  $(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{Se}_3$  变为 CIGS, 这两种组分的物质导热系数都比较小, 所以衬底可以维持恒温状态. 当 Cu 和 Se 含量达到反应式 (2) 所需要的量时, 继续沉积 Cu 和 Se, 则 (2) 式的反应终止, 生成新的  $\text{Cu}_x\text{Se}$  液相:



一旦  $\text{Cu}_x\text{Se}$  生成, 就表明 Cu 的含量开始过剩. 由于  $\text{Cu}_x\text{Se}$  是导电性的低熔点物质, 与 CIGS 相及  $(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{Se}_3$  相比较, 具有较强的热辐射性, 使衬底的热辐射大于吸收, 导致衬底温度快速下降<sup>[3]</sup>. 因此可以将衬底快速降温点作为反应式 (2) 结束的终点, 此时结束第二步沉积, 薄膜中组分基本恒定, 含 Cu 的原子百分比约为 25%, 是一种含有少量的  $\text{Cu}_x\text{Se}$  富 Cu 的 CIGS 薄膜, 因此, 可以根据快速降温点来判断 CIGS 薄膜中 Cu 的原子百分比. 在成膜过程中, 液相的  $\text{Cu}_x\text{Se}$  可以促进 CIGS 晶粒生长, 形成柱状大颗粒的结晶结构, 是三步法能够改进 CIGS 薄膜结构的关键因素之一. 但是, 多余的  $\text{Cu}_x\text{Se}$  能破坏 CIGS 薄膜的光电性能, 导致太阳能电池出现短路点.

为了消除第二步中产生的多余的  $\text{Cu}_x\text{Se}$ , 第三步再沉积 10% ~ 20% 的 In, Ga, Se, 将  $\text{Cu}_x\text{Se}$  反应成 CIGS, 并形成富 In 的光滑的 CIGS 表面.

对上述 50 批样品的 XRD, SEM 及 Hall 分析表明, 虽然 CIGS 薄膜的成分基本可以控制, 但是其结晶结构的择优生长取向、形貌以及电性能有较大的不同.

XRD 分析表明, 上述条件下制备的 CIGS 薄膜主要是  $\text{Cu} (\text{In}_{0.7}, \text{Ga}_{0.3}) \text{Se}_2$  相, 有两种择优取向, 一种是 (220) / (204) 晶向, 另一种是 (112) 晶向, 大部分是 (112) 择优取向. 多数 CIGS 薄膜都存在一至二种杂相, 其中一类杂相的特征峰为: 25.69°, 31.1°, 70.15°, 76.4° 和 80.5°, 大部分是富 In 相, 如  $\text{Cu}_{0.94} (\text{In}, \text{Ga}) \text{Se}_2$ ,  $\text{Cu}_{0.93} (\text{In}, \text{Ga}) \text{Se}_2$ ,  $\text{Cu}_{0.84} (\text{In}, \text{Ga}) \text{Se}_2$  以及  $\text{Cu} (\text{In}, \text{Ga})_2\text{Se}_3$ ; 另一种杂相的特征峰在 24.20°, 可能是 Se 单质.

从这 50 批试样中, 选择了 3 个试样, 取其结晶择优取向和杂相峰、SEM 形貌、电性能及电池参数都有代表性的试样来进行分析. 图 3 是所选试样的 CIGS 薄膜的 XRD 曲线, 从图中可以看出, 1014 试样是 (220) / (204) 衍射峰高, 而另两个试样是 (112) 的衍射峰高. 将 (112) 和 (220) 衍射峰的相对强度与  $\text{Cu} (\text{In}_{0.7}, \text{Ga}_{0.3}) \text{Se}_2$  单粉末衍射卡 PDF00-035-1102 的数据进行比较, 可知 1014 试样具有较强的 (220) 择优取向, 而 2524 和 1112 试样是 (112) 择优取向, 但后者的强度更大. 影响 CIGS 薄膜择优取向的因素很多, 主要有衬底的种类、Mo 层结构性质、Cu/In 比、第一步的 Se 与 In, Ga 蒸发速率之比. 在第一步中 Se 的速率大, 有利于形成 (220) 择优取向. Cu/In < 1 时有利于形成 (220) 择优取向, 但是如果富 Cu, 则有利于形成 (112) 择优取向生长<sup>[8]</sup>. 这可能是由于制备薄膜过程中, 蒸发源速率发生微小变化, 使薄膜中化学计量比出现波动造成择优取向、结晶形貌不同, 出现不同杂相.

XRD 数据表明, 1014 中只有  $\text{Cu} (\text{In}_{0.7}, \text{Ga}_{0.3}) \text{Se}_2$  单相; 2524 还有  $\text{Cu}_{0.94} (\text{In}, \text{Ga}) \text{Se}_2$  相; 而 1112 中则有  $\text{Cu}_{0.94} (\text{In}, \text{Ga}) \text{Se}_2$  和单质 Se. 这表明虽然 CIGS 薄膜的制备条件相同, 但结晶的择优取向不同, 且存在少量的富 In 相和杂相, 其结果与有关研究是一致的<sup>[9,10]</sup>. 表 3 列出了这三种典型的 CIGS 薄膜的成分及电池的 F-V 特性, 从表中可以看出, 三种 CIGS 薄膜成分基本相同, 但制备的电池效率有一定的差别.

表 3 CIGS 薄膜典型的原子百分比及其制备的电池特性

Table 3 Typical composition of CIGS thin films and the characteristics of cells

试样编号	Cu/ %	In/ %	Ga/ %	Se/ %	D/ μm	Cu/ (In + Ga)	Ga/ (In + Ga)	效率/ %	FF	$V_{oc}/ \text{V}$	$J_{sc}/ (\text{mA}/\text{cm}^2)$	$R_s/$	$R_h/$
1014	23.82	19.06	6.88	50.24	1.89	0.92	0.27	12.05	0.61	0.54	36.57	3.32	716.64
2524	23.04	19.22	7.24	50.50	1.86	0.87	0.27	11.62	0.62	0.54	34.78	3.52	644.76
1112	23.19	19.24	7.31	50.26	1.87	0.87	0.28	10.86	0.61	0.54	32.90	3.62	917.51

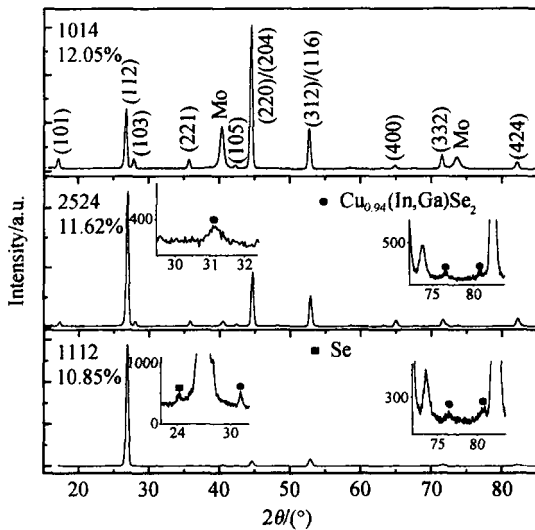


图 3 表 3 中所示 CIGS 薄膜的 XRD 谱线

Fig. 3 XRD pattern of three CIGS thin films shown in Table 3

有研究表明,在三步法制备 CIS 时,对于 Mo/SLG 衬底,沉积 Cu 的衬底温度为 400 ~ 500 时,得到的 CIS 薄膜始终是 (220)/(204) 择优取向;而衬底温度  $T_{sub} > 500$  时,薄膜开始呈现出任意取向,随着衬底温度的增加 (112) 择优的可能性增加.但是为什么会出现这种情况?原因还不是很清楚. CIGS 薄膜结晶的择优取向对电池性能的影响也有完全不同的观点,有人认为 CIGS 薄膜的晶格按 (112) 晶向择优生长时,与 CdS 具有较好的匹配性.也有人认为 CIGS 薄膜按 (220) 晶向择优生长更好,因为这时 CIGS 薄膜表面为 {220} 或 {204} 晶面,这种晶面有最大的二维空间(单位晶胞),而且,晶面上的正、负离子数相等,是所有的晶面中极性最小的<sup>[11]</sup>.

对上述样品进行 SEM 分析的结果表明, CIGS 晶粒大小也有很大的不同,如图 4 所示.从图中可以明显地看出,1014 和 2542 试样的 CIGS 结晶晶粒粗大,而且呈柱状,符合制备高效率电池的特点.但是后者的表面更为致密,晶粒也更为粗大些,而前者表面呈织构状,形貌较为疏松.图 4 中 1112 的晶粒明显小于前两者,表面也更为疏松,从表 3 中可以看出其  $J_{sc}$  也相应要小.2542 和 1112 试样的 CIGS 薄膜具有几乎完全一样的成分,制备工艺过程也完全相同,但是其 SEM 形貌却相差较大.1112 电池的效率最低,可能是由于晶粒太小使晶界复合增加,导致短路电流下降的原因.所以,进一步研究 CIGS 结晶的规律,从而找到控制 CIGS 薄膜按柱状大晶粒结晶生长的关键参数是提高电池效率的重要内容.

另外, Hall 及台阶仪测试结果表明,用恒功率加热衬底法制备的 CIGS 薄膜表面粗糙度都较小,

一般都小于 10nm.载流子浓度也有很大的不同,2524 试样为 n 型半导体,载流子浓度为  $-1.56 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ;而另两个试样为 p 型半导体,载流子浓度为  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ,两者相差较大.上述 50 批样品的 Hall 测试结果表明,多数 CIGS 薄膜成 p 型,少数成 n 型.这可能是由于 Hall 仪测试的是薄膜表面一定厚度范围内的平均值,当富 In 层足够厚时呈 n 型.也就是说 2524 试样 CIGS 薄膜表面形成的富 In 层可能比其他两个试样厚得多,图 3 中 2524 样品的 XRD 曲线中检测到了富 In 相  $\text{Cu}_{0.94}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$  的存在,但无法确定这种相的厚度.大量研究表明,富 In 的 CIGS 薄膜是 n 型的,在 CIGS 表面形成一层几十纳米的富 In 缺陷态  $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})_2\text{Se}_3$ ,这对于制备高效电池是有利的<sup>[12]</sup>.此外,研究还表明,富 In 层能够提高 CIGS 薄膜的表面光洁度,从图 4 及表 2 也可以看出这种效果,2524 的表面 SEM 图像比其他两个试样致密,且粗糙度也小<sup>[7]</sup>.粗糙度对电池的性能也有影响,一般认为粗糙度应该在 30 ~ 60nm 最适合制备电池,粗糙度太大, p-n 结界面缺陷态增加,造成界面复合增加,从而增加电池的反向饱和电流.但是粗糙度太小,则由于反光使光吸收效率下降<sup>[2]</sup>.如果按此标准,我们制备的 CIGS 薄膜表面粗糙度太小,这也可能是影响电池效率的原因.

表 4 典型的 CIGS 薄膜的光电特性

Table 4 Photoelectric characteristics of typical CIGS thin films

试样编号	电阻率 / ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	迁移率 / ( $\text{cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$ )	载流子浓度 / $\text{cm}^{-3}$	粗糙度 / nm
1014	35.87	7.78	$2.2 \times 10^{16}$	5.8
2524	13.54	0.30	$-1.56 \times 10^{18}$ *	4.2
1112	29	6.7	$3.21 \times 10^{16}$	6.1

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

1014 和 2524 电池的量子效率测试结果如图 5 所示.一般认为可以将量子效率曲线分为三个区,分别由 CdS 层、空间电荷层和 CIGS 的中性层决定.在波长小于 510nm 的范围内,电池的量子效率取决于 CdS 和窗口层 ZnO,当 CdS 厚度太大时,由于吸收了短波长的光,量子效率就会下降.在 510 ~ 900nm 的范围内,是 CdS/ CIGS 界面的空间电荷层对量子效率产生影响,这主要是由于光生载流子在界面空穴复合引起的<sup>[13]</sup>.从图中可以看出, CdS 对两种电池的量子效率影响相似,但是在空间电荷层和中性层中,2524 电池的量子效率较低,可能是由于 2524 试样的 CIGS 薄膜表面富 In 层太厚,导致吸收层的并联电阻减小而串联电阻增加,从而降低了电池的效率.

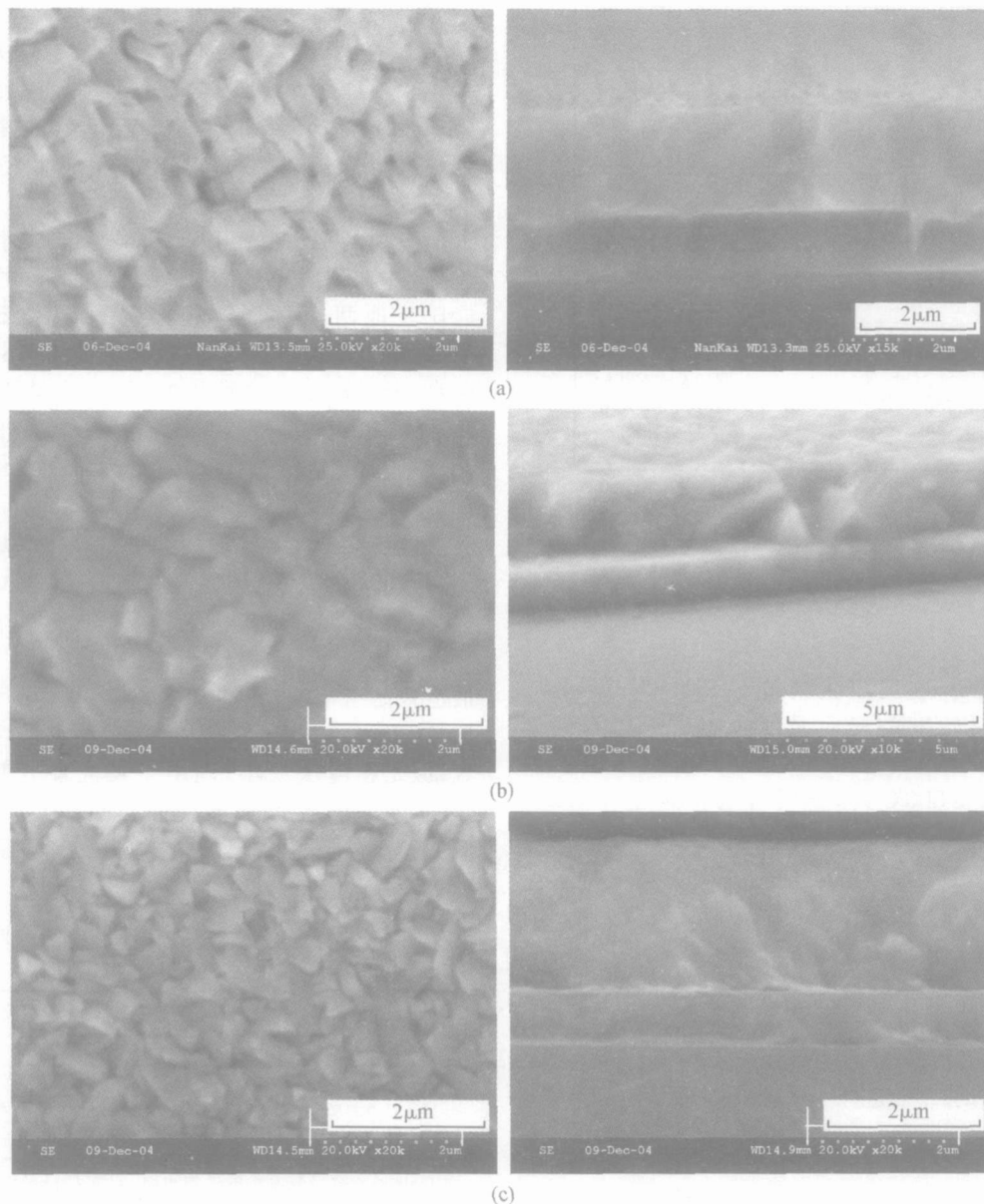


图 4 表 3 中所列 CIGS 薄膜的表面和断面 SEM 形貌 (a) 1014; (b) 2425; (c) 1112

Fig. 4 SEM surface morphologies and cross-sections of CIGS thin-film samples shown in Table 3 (a) 1014; (b) 2425; (c) 1112

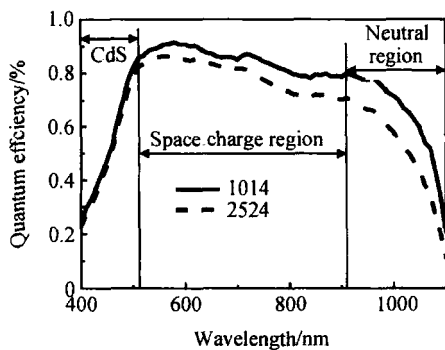


图 5 CIGS 薄膜太阳能电池的量子效率曲线

Fig. 5 QE curves of CIGS thin film solar cells

## 4 结论

采用简单的 PID 控制仪控制共蒸发三步法制备 CIGS 薄膜时,通过恒功率加热衬底并监测其温度变化可以实现在线组分监测,得到组成几乎完全相同的 CIGS 薄膜,其表面光洁,多数薄膜的粗糙度小于 10nm,大大提高了共蒸发制备的重现性.但是组成相同的 CIGS 薄膜,其结晶择优取向可能不同,主要有(112)和(220)/(204)两种;其结晶形貌也有很大的不同,晶粒粗大且成柱状的薄膜电池效率高.虽然从  $Cu/(In + Ga) < 1$  的组成可以认为 CIGS 薄

膜为贫 Cu 结构,但 Hall 测试表明,多数 CIGS 薄膜成 p 型,少数成 n 型. 进一步提高电池的效率还需要研究影响 CIGS 薄膜的结晶结构的因素,同时要对 CdS 和 ZnO 等薄膜及各层薄膜界面的结构进行研究.

## 参考文献

- [ 1 ] Contreras M A, Ramanathan K, Abushama J, et al. Diode characteristics in state-of-the-art ZnO/ CdS/ Cu (In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2005, 13:209
- [ 2 ] Gabor A M, Tuttle J R, Albin D S, et al. High - efficiency CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> solar cells made from (In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> precursor films. *Appl Phys Lett*, 1994, 65(2) :198
- [ 3 ] Kohara N, Negami T, Nishitani M, et al. Preparation of device-quality Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films deposited by coevaporation with composition monitor. *Jpn J Appl Phys*, 1995, 34(9A) :L1141
- [ 4 ] Sun Yun, Wang Junqing, Du Zhaofeng, et al. Research on CIS and CIGS thin film solar cells. *Acta Energiæ Solaris Sinica*, 2001, 22(2) :192 (in Chinese) [孙云, 王俊清, 杜兆峰, 等. CIS 和 CIGS 薄膜太阳能电池的研究. *太阳能学报*, 2001, 22(2) :192]
- [ 5 ] He Qing, Sun Yun, Li Fengyan, et al. A 12.1% efficient Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin-film solar cell. *Acta Energiæ Solaris Sinica*, 2004, 25(6) :782 (in Chinese) [何青, 孙云, 李凤岩, 等. 效率为 12.1% 的 Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> 薄膜太阳能电池. *太阳能学报*, 2004, 25(6) :782]
- [ 6 ] Ao Jianping, He Qing, Sun Guozhong, et al. Crystal structure and properties of chemical bath deposited CdS thin films. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2005, 26(7) :95 (in Chinese) [敖建平, 何青, 孙国忠, 等. 化学水浴沉积 CdS 薄膜晶相结构及性质. *半导体学报*, 2005, 26(7) :95]
- [ 7 ] Contreras M A, Tuttle J, Tennant A, et al. High efficiency graded bandgap thin-film polycrystalline Cu (In, Ga) Se<sub>2</sub>-based solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 1996, 41/42:231
- [ 8 ] Chaisitsak S, Yamada A, Konagai M. Preferred orientation control of Cu(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub> (x = 0.28) thin films and its influence on solar cell characteristics. *Jpn J Appl Phys*, 2002, 41(2A) :507
- [ 9 ] Contreras M A, Egaas B, King D, et al. Texture manipulation of CuInSe<sub>2</sub> thin films. *Thin Solid Films*, 2000, 361/362:167
- [10] Xu Chuanming, Xu Xiaoliang, Min Haijun, et al. Structure study of periodic sequentially-evaporated thin films of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2003, 24(10) :1057 (in Chinese) [徐传明, 许小亮, 闵海军, 等. 周期顺序蒸发工艺生长的 Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> 薄膜结构. *半导体学报*, 2003, 24(10) :1057]
- [11] Contreras M A, Egaas B, Ramanathan K, et al. Progress toward 20% efficiency in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> polycrystalline thin film solar cells. *Prog Photovolt: Res Appl*, 1999, 7:311
- [12] Tanaka T, Tanahashi N, Yamaguchi T, et al. Characterization of Cu(In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>Se<sub>3.5</sub> thin films prepared by rf sputtering. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1998, 50:13
- [13] Parisi J, Hilbrger D, Schmitt M, et al. Quantum efficiency and admittance spectroscopy on Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1998, 50:79

## Properties of CIGS Thin-Films Prepared by a Three-Stage of Co-Evaporation Process<sup>\*</sup>

Ao Jianping<sup>†</sup>, Sun Yun, Wang Xiaoling, Li Fengyan, He Qing, Sun Guozhong, Zhou Zhiqiang, and Li Changjian

(Key Laboratory of Photo-Electronic Thin Film Devices and Technologies, Institute of Photo-Electronic Thin Film Devices and Techniques, Nankai University, Tianjin 300071, China)

**Abstract:** CIGS thin films are deposited in a three-stage coevaporation process by using a simple PID controller. The composition of the CIGS thin films can be controlled on-line by monitoring the temperature change of the substrates while using constant power to heat the substrates. These methods can greatly improve the controllability and reproducibility of depositing CIGS thin films. The surfaces of the CIGS films are smooth, with a roughness less than 10nm. However, the preferential orientations of the CIGS thin films with the same component are different, though most of them are (112). Moreover, the grain sizes of the CIGS thin films are also very different. Although the CIGS films have Cu-poor compositions, Cu/(In + Ga) < 1, most of them are p-type semiconductors, and a few are n-type, as determined by Hall measurement.

**Key words:** coevaporation; Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub>; three-stage process; thin film solar cells

**PACC:** 7340L; 7360F; 7360L

**Article ID:** 0253-4177(2006)08-1406-06

<sup>\*</sup> Project supported by the National High Technology Research and Development Program of China (No. 2004AA513021) and the Foundation of Nankai University (Nos. P02011, P02010)

<sup>†</sup> Corresponding author. Email: aojp@nankai.edu.cn

Received 12 November 2005, revised manuscript received 29 March 2006

©2006 Chinese Institute of Electronics