



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101632154 B

(45) 授权公告日 2011. 11. 02

(21) 申请号 200880007682. 1

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2008. 02. 22

H01L 21/205 (2006. 01)

(30) 优先权数据

10-2007-0024682 2007. 03. 13 KR

(56) 对比文件

CN 1826697 A, 2006. 08. 30,

US 6992202 B1, 2006. 01. 31,

EP 1836733 A1, 2007. 09. 26,

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 09. 09

审查员 刘斌

(86) PCT申请的申请数据

PCT/KR2008/001041 2008. 02. 22

(87) PCT申请的公布数据

W02008/111738 EN 2008. 09. 18

(73) 专利权人 银太阳科技发展公司

地址 韩国首尔

(72) 发明人 崔寅焕

(74) 专利代理机构 北京润平知识产权代理有限公司

公司 11283

代理人 周建秋 王凤桐

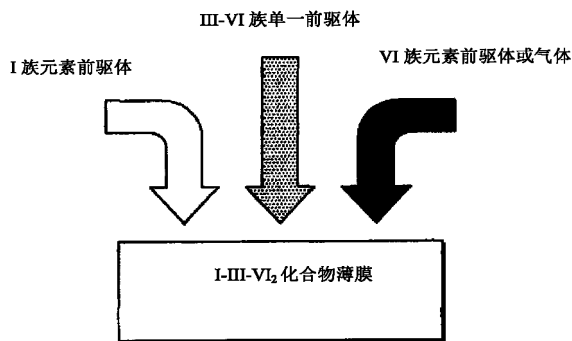
权利要求书 3 页 说明书 12 页 附图 9 页

(54) 发明名称

利用一步金属有机化学气相沉积工艺制备
I - III - VI₂ 化合物薄膜的方法

(57) 摘要

在此公开了一种通过一步金属有机化学气相沉积 (MOCVD) 工艺在基底上制备 I-III-VI₂ 化合物薄膜的方法, 其中, 将含有 III 族元素和 VI 族元素的单一前驱体、含有 I 族金属的前驱体、以及含有 VI 族元素的前驱体或含有 VI 族元素的气体同时供应给基底并且进行 MOCVD, 以在所述基底上形成 I-III-VI₂ 化合物薄膜。本发明的方法采用一步沉积工艺来形成薄膜, 从而与常规方法相比, 提供了一种更经济且简化的方法。因此, 本发明的方法能够制备表面均匀、且几乎没有或没有孔的薄膜, 因此有利地用于太阳能电池用光吸收层。



1. 一种通过一步金属有机化学气相沉积工艺在基底上制备 I-III-VI₂ 化合物薄膜的方法,

其中,将含有 III 族元素和 VI 族元素的单一前驱体、含有 I 族金属的前驱体、以及含有 VI 族元素的前驱体或含有 VI 族元素的气体同时供应给基底并进行金属有机化学气相沉积,以在所述基底上形成 I-III-VI₂ 化合物薄膜。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述含有 III 族元素和 VI 族元素的单一前驱体的结构式为 $[R_2M(\mu-ER')]_2$,其中 M 为选自 In、Ga 和 Al 的 III 族金属元素;R 和 R' 各自独立地为 C₁-C₆ 烷基;E 为选自 S、Se 和 Te 的 VI 族硫属元素;以及 μ 表示所述 VI 族元素和所述 III 族元素之间的双键。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述含有 I 族金属的前驱体为一价铜前驱体,该一价铜前驱体的结构式为 (hfac)I(DMB),其中 hfac 为六氟乙酰丙酮的缩写,并且 DMB 为 3,3-二甲基-1-丁烯的缩写。

4. 根据权利要求 3 所述的方法,其中,所述含有 VI 族元素的前驱体的结构式为 R₂E,其中 E 为选自 S、Se 和 Te 的 VI 族硫属元素;以及 R 为 C₁-C₆ 烷基。

5. 根据权利要求 3 所述的方法,其中,所述含有 VI 族元素的气体的结构式为 H₂E,其中 E 为选自 Se、S 和 Te 的 VI 族硫属元素。

6. 一种通过一步金属有机化学气相沉积工艺在基底上制备 I-III-VI₂ 化合物薄膜的方法,

其中,将含有 III 族元素和 VI 族元素的单一前驱体、含有 I 族金属的前驱体、以及含有 VI 族元素的前驱体或含有 VI 族元素的气体同时供应给基底并进行金属有机化学气相沉积,以在所述基底上形成 I-III-VI₂ 化合物薄膜,

其中,所述 I-III-VI₂ 化合物薄膜为 I-III_{1-x}III'_x-VI₂ 化合物薄膜,且该 I-III_{1-x}III'_x-VI₂ 化合物薄膜是通过在该薄膜的形成过程中将含有与所述 III 族元素不同的 III' 族元素的前驱体供应并沉积到得到的薄膜上而形成的。

7. 根据权利要求 6 所述的方法,其中,所述含有 III' 族元素的前驱体的结构式为 R₃M,其中 R 为 C₁-C₆ 烷基,并且 M 为选自 Al、In 和 Ga 的 III 族金属元素。

8. 根据权利要求 6 所述的方法,其中,所述含有 III' 族元素的前驱体为含有 III' 族元素和 VI 族元素的单一前驱体,并且该单一前驱体的结构式为 $[R_2M(\mu-ER')]_2$,其中 M 为选自 In、Ga 和 Al 的 III 族金属元素;R 和 R' 各自独立地为 C₁-C₆ 烷基;E 为选自 S、Se 和 Te 的 VI 族硫属元素;以及 μ 表示所述 VI 族元素和所述 III 族元素之间的双键。

9. 根据权利要求 6 所述的方法,其中,所述含有 III 族元素和 VI 族元素的单一前驱体的结构式为 $[R_2M(\mu-ER')]_2$,其中 M 为选自 In、Ga 和 Al 的 III 族金属元素;R 和 R' 各自独立地为 C₁-C₆ 烷基;E 为选自 S、Se 和 Te 的 VI 族硫属元素;以及 μ 表示所述 VI 族元素和所述 III 族元素之间的双键。

10. 根据权利要求 6 所述的方法,其中,所述含有 I 族金属的前驱体为一价铜前驱体,该一价铜前驱体的结构式为 (hfac)I(DMB),其中 hfac 为六氟乙酰丙酮的缩写,并且 DMB 为 3,3-二甲基-1-丁烯的缩写。

11. 根据权利要求 10 所述的方法,其中,所述含有 VI 族元素的前驱体的结构式为 R₂E,其中 E 为选自 S、Se 和 Te 的 VI 族硫属元素;以及 R 为 C₁-C₆ 烷基。

12. 根据权利要求 10 所述的方法,其中,所述含有 VI 族元素的气体的结构式为 H_2E ,其中 E 为选自 Se、S 和 Te 的 VI 族硫属元素。

13. 一种通过一步金属有机化学气相沉积工艺在基底上制备 I-III-VI₂ 化合物薄膜的方法,

其中,将含有 III 族元素和 VI 族元素的单一前驱体、含有 I 族金属的前驱体、以及含有 VI 族元素的前驱体或含有 VI 族元素的气体同时供应给基底并进行金属有机化学气相沉积,以在所述基底上形成 I-III-VI₂ 化合物薄膜,

其中,所述 I-III-VI₂ 化合物薄膜为 I-III-(VI_{1-y}-VI'_y)₂ 化合物薄膜,并且该 I-III-(VI_{1-y}-VI'_y)₂ 化合物薄膜是通过在该薄膜的形成过程中将含有与所述 VI 族元素不同的 VI' 族元素的前驱体或含有 VI' 族元素的气体供应并沉积到得到的薄膜上而形成的。

14. 根据权利要求 13 所述的方法,其中,所述含有 VI' 族元素的前驱体的结构式为 R₂E,其中 E 为选自 S、Se 和 Te 的 VI 族硫属元素;以及 R 为 C₁-C₆ 烷基。

15. 根据权利要求 13 所述的方法,其中,所述含有 VI' 族元素的前驱体为含有 III 族元素和 VI' 族元素的单一前驱体,并且该单一前驱体的结构式为 [R₂M(μ-ER')]₂,其中 M 为选自 In、Ga 和 Al 的 III 族金属元素;R 和 R' 各自独立地为 C₁-C₆ 烷基;E 为选自 S、Se 和 Te 的 VI 族硫属元素;以及 μ 表示所述 VI 族元素和所述 III 族元素之间的双键。

16. 根据权利要求 13 所述的方法,其中,所述含有 VI' 族元素的气体的结构式为 H₂E,其中 E 为选自 Se、S 和 Te 的 VI 族硫属元素。

17. 根据权利要求 13 所述的方法,其中,所述含有 III 族元素和 VI 族元素的前驱体为单一前驱体,并且该单一前驱体的结构式为 [R₂M(μ-ER')]₂,其中 M 为选自 In、Ga 和 Al 的 III 族金属元素;R 和 R' 各自独立地为 C₁-C₆ 烷基;E 为选自 S、Se 和 Te 的 VI 族硫属元素;以及 μ 表示所述 VI 族元素和所述 III 族元素之间的双键。

18. 根据权利要求 13 所述的方法,其中,所述含有 I 族金属的前驱体为一价铜前驱体,并且该一价铜前驱体的结构式为 (hfac)I(DMB),其中 hfac 为六氟乙酰丙酮的缩写,并且 DMB 为 3,3-二甲基-1-丁烯的缩写。

19. 根据权利要求 18 所述的方法,其中,所述含有 VI 族元素的前驱体的结构式为 R₂E,其中 E 为选自 S、Se 和 Te 的 VI 族硫属元素;以及 R 为 C₁-C₆ 烷基。

20. 根据权利要求 19 所述的方法,其中,所述含有 VI 族元素的气体的结构式为 H₂E,其中 E 为选自 Se、S 和 Te 的 VI 族硫属元素。

21. 一种通过一步金属有机化学气相沉积工艺在基底上制备 I-III-VI₂ 化合物薄膜的方法,

其中,将含有 III 族元素和 VI 族元素的单一前驱体、含有 I 族金属的前驱体、以及含有 VI 族元素的前驱体或含有 VI 族元素的气体同时供应给基底并进行金属有机化学气相沉积,以在所述基底上形成 I-III-VI₂ 化合物薄膜,

其中,所述 I-III-VI₂ 化合物薄膜为 I-III_{1-x}III'_x-(VI_{1-y}-VI'_y)₂ 化合物薄膜,并且该 I-III_{1-x}III'_x-(VI_{1-y}-VI'_y)₂ 化合物薄膜是通过在该薄膜的形成过程中将含有与所述 III 族元素不同的 III' 族元素的前驱体以及含有与所述 VI 族元素不同的 VI' 族元素的前驱体或含有 VI' 族元素的气体供应并沉积到得到的薄膜上而形成的。

22. 根据权利要求 21 所述的方法,其中,所述含有 III' 族元素的前驱体的结构式为

R_3M , 其中 R 为 C_1-C_6 烷基, 并且 M 为选自 Al、In 和 Ga 的 III 族金属元素。

23. 根据权利要求 21 所述的方法, 其中, 所述含有 III' 族元素的前驱体为含有 III' 族元素和 VI 族元素的单一前驱体、或者含有 III' 族元素和 VI' 族元素的单一前驱体, 并且该单一前驱体的结构式为 $[R_2M(\mu-ER')]_2$, 其中 M 为选自 In、Ga 和 Al 的 III 族金属元素; R 和 R' 各自独立地为 C_1-C_6 烷基; E 为选自 S、Se 和 Te 的 VI 族硫属元素; 以及 μ 表示所述 VI 族元素和所述 III 族元素之间的双键。

24. 根据权利要求 21 所述的方法, 其中, 所述含有 VI' 族元素的前驱体的结构式为 R_2E , 其中 E 为选自 S、Se 和 Te 的 VI 族硫属元素; 以及 R 为 C_1-C_6 烷基。

25. 根据权利要求 21 所述的方法, 其中, 所述含有 VI' 族元素的前驱体为含有 III 族元素和 VI' 族元素的单一前驱体、或者含有 III' 族元素和 VI' 族元素的单一前驱体, 并且该单一前驱体的结构式为 $[R_2M(\mu-ER')]_2$, 其中 M 为选自 In、Ga 和 Al 的 III 族金属元素; R 和 R' 各自独立地为 C_1-C_6 烷基; E 为选自 S、Se 和 Te 的 VI 族硫属元素; 以及 μ 表示所述 VI 族元素和所述 III 族元素之间的双键。

26. 根据权利要求 21 所述的方法, 其中, 所述含有 VI' 族元素的气体的结构式为 H_2E , 其中 E 为选自 Se、S 和 Te 的 VI 族硫属元素。

27. 根据权利要求 21 所述的方法, 其中, 所述含有 III 族元素和 VI 族元素的单一前驱体的结构式为 $[R_2M(\mu-ER')]_2$, 其中 M 为选自 In、Ga 和 Al 的 III 族金属元素; R 和 R' 各自独立地为 C_1-C_6 烷基; E 为选自 S、Se 和 Te 的 VI 族硫属元素; 以及 μ 表示所述 VI 族元素和所述 III 族元素之间的双键。

28. 根据权利要求 27 所述的方法, 其中, 所述含有 I 族金属的前驱体为一价铜前驱体, 并且该一价铜前驱体的结构式为 $(\text{hfac})I(\text{DMB})$, 其中 hfac 为六氟乙酰丙酮的缩写, 并且 DMB 为 3,3-二甲基-1-丁烯的缩写。

29. 根据权利要求 28 所述的方法, 其中, 所述含有 VI 族元素的前驱体的结构式为 R_2E , 其中 E 为选自 S、Se 和 Te 的 VI 族硫属元素; 以及 R 为 C_1-C_6 烷基。

30. 根据权利要求 28 所述的方法, 其中, 所述含有 VI 族元素的气体的结构式为 H_2E , 其中 E 为选自 Se、S 和 Te 的 VI 族硫属元素。

利用一步金属有机化学气相沉积工艺制备 I-III-VI₂ 化合物薄膜的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及利用一步金属有机化学气相沉积 (Metal Organic Chemical Vapor Deposition, MOCVD) 工艺来制备 I-III-VI₂ 化合物薄膜 (compound thin film) 的方法。更具体地, 本发明涉及制备 I-III-VI₂ 化合物薄膜的方法, 其中利用一步 MOCVD 工艺, 可以在基底 (substrate) 上形成表面均匀的高质量 I-III-VI₂ 化合物薄膜, 并且通过缩短制造时间, 可以提高生产效率。

背景技术

[0002] 一般地, I-III-VI₂ 族化合物半导体 (compound semiconductor) (I 族: Ag、Cu; III 族: Al、Ga、In; 以及 VI 族: S、Se 和 Te) 在常温常压下具有黄铜矿结构。由于通过改变构成原子可以使 I-III-VI₂ 化合物半导体的性质发生多种变化, 因此 I-III-VI₂ 化合物半导体被广泛用于多种应用中。

[0003] 自从 I-III-VI₂ 族化合物半导体由 Hahn 等人于 1953 年首次合成, 并且由 Goodman 等人提出它们作为半导体的潜在用途以来, I-III-VI₂ 化合物半导体已经被用于多种应用中, 包括远红外检测器 (CuInSe₂、CuInS₂)、发光二极管 (CuInSe₂、CuGaS₂)、非线性光学设备 (AgGaS₂、AgGaSe₂)、太阳能电池 [CuInSe₂ (以下称作“CIS”) 或 CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ (以下称作“CIGS”)] 等。

[0004] 用于非线性光学设备的 AgGaS₂ 化合物半导体在低温 (2K) 下的能带隙 (energy band gap) 为 2.72eV, 双折射量级比其它半导体高, 在 0.45–13 μm 的宽泛的波长范围内具有高的透射率, 并且适于在 1.8–11 μm 的波长范围内产生二阶谐波。

[0005] 由于用于发光二极管的 CuGaS₂ 化合物半导体在低温 (2K) 下的能带隙为 2.53eV, 并且仅表现出 p 型传导性, 因此将 CuGaS₂ 化合物半导体与仅表现出 n 型传导性的 CdS 组合, 以产生异质结, 从而制得高效的发光二极管。

[0006] 由于用于太阳能电池的 CIS 化合物半导体在常温下的能带隙为约 1eV, 并且线性光吸收系数为其它半导体的 10–100 倍, 因此 CIS 化合物半导体作为太阳能电池用吸收体引起了人们的极大的关注。

[0007] 特别地, 与常规的晶体硅太阳能电池不同, CIS 薄膜太阳能电池可以以低于 10 微米的厚度制造, 并且在长期使用过程中表现稳定。此外, 由于在通常使用的薄膜型太阳能电池中, CIS 薄膜太阳能电池的能量转换效率最高 (即, 19.5%), 因此 CIS 薄膜太阳能电池因其低成本和高效率而著称, 并且被广泛地商业化应用, 从而能够代替常规的晶体硅太阳能电池。

[0008] 同时, 尽管可能广泛地用于各种应用, 但是实际上, I-III-VI₂ 族化合物不能被广泛使用, 原因在于难以制造高质量且经济的薄膜。

[0009] 形成 I-III-VI₂ 族化合物单晶的方法有熔融法、利用碘的化学气相输运法等。迄今, 这些方法已经完整地进行了实验, 由此获得的晶体也将商业化。

[0010] 至今已经提出了几种制备 I-III-VI₂ 族化合物半导体薄膜的方法。特别地,已经公开了制备基于 CIS 的薄膜的方法。例如,美国专利 4,523,051 公开了一种通过同时对原子进行真空蒸发而将原子沉积在基底上的方法。但是,不利的是,该方法不能制造大尺寸的薄膜并且难以实现大批量生产,因此该方法不经济。

[0011] 作为另外一个实例,美国专利 4,798,660 提出了一种通过硒化 (selenization) 来制备 Cu-In 金属薄膜的方法,该方法包括:通过溅射来沉积 Cu-In 金属薄膜,并在含硒气体(例如:H₂Se)的气氛中对所述薄膜进行加热。该方法能够大规模地生产大面积的薄膜,因此现在就可以商业利用。但是,该方法的问题在于不能生产高质量的薄膜和多层薄膜。

[0012] 其它方法包括电沉积和分子束外延 (molecular beam epitaxy, MBE)。这些方法的问题在于,由于不能获得高质量的薄膜或者获得高质量的薄膜的经济效率非常低,因此这些方法不适于商业应用。

[0013] 因此,在试图大规模地制造高质量的 I-III-VI₂ 族化合物(包括 CIS 在内)半导体时,正在使用通常用于常规的半导体工艺的金属有机化学气相沉积(以下称作“MOCVD”)。

[0014] 在这方面,授予本申请人的韩国专利 495,924 和 495,925 公开了一种使用合适的前驱体通过 MOCVD 来制备具有所需的当量比的 I-III-VI₂ 化合物(例如:CuInSe₂)薄膜的方法。该方法包括:使用 In-Se 前驱体在钼 (Mo) 基底上形成 InSe 薄膜;在该 InSe 薄膜上沉积铜 (Cu),以将该 InSe 薄膜转变为 Cu₂Se 薄膜;以及将 InSe 源再供应给所述 Cu₂Se 薄膜,以获得 CuInSe₂ 薄膜。利用该方法,可以通过比较简单的工艺而容易地制备组成基本上等于化学计量比的高质量薄膜。但是,不利的是,该方法需要大量的高价的 III 族元素(例如:硒)。

[0015] 为了解决上述问题,本申请人提交了韩国专利申请 2006-0055064,公开了一种在基底上制备 I-III-VI₂ 化合物薄膜的方法,该方法包括:通过金属有机化学气相沉积 (MOCVD) 将含有 III 族元素和 VI 族元素的单一前驱体沉积到基底上,以形成 III-VI 或 III₂-VI₃ 化合物薄膜;通过 MOCVD 将含有 I 族元素的前驱体沉积在所述 III-VI 或 III₂-VI₃ 化合物薄膜上,以形成 I-III-VI 化合物薄膜;以及在含 VI 族元素的气体的气氛中对所述 I-III-VI 化合物薄膜进行加热,或者通过 MOCVD 将含有 VI 族元素的前驱体沉积在所述 I-III-VI 化合物薄膜上,以形成 I-III-VI₂ 化合物薄膜。

[0016] 该方法能够制备组成基本上等于化学计量比的高质量 I-III-VI₂ 化合物薄膜,而不会不必要地浪费昂贵的 III 族元素,所以该方法是经济且高效的。因此,该方法非常适用于制备用作太阳能电池用光吸收层的 CIS 薄膜。

[0017] 但是,利用多步工艺来形成最终的薄膜的方法遭遇到的问题是:总的制备时间长、表面不均匀、以及在成膜过程中形成内孔。下面更详细地描述形成不均匀的 CIGS 薄膜的原因。在用于形成 CIS 或 CIGS 薄膜的第一步骤中,在初始状态下,III-VI 族薄膜形成为随机排列的条状,并且随着时间的推移,薄膜逐渐形成为随机排列的六边形薄板状。第二步骤和第三步骤之后,薄膜转变成 I-III-VI₂ 晶体颗粒。最终的 I-III-VI₂ 化合物薄膜具有不均匀的表面和内孔。薄膜的表面形态变化如图 1 所示。

[0018] 据知,太阳能电池的制备方法包括:在作为吸收层的 CIGS 上沉积厚度为 50nm 的 CdS 作为缓冲层,然后在其上沉积 ZnO 和 Al 掺杂的 ZnO 作为窗口层 (window layer),以形成 p-i-n 结。因此,当由表面不均匀的 CIGS 薄膜制备太阳能电池时,所述缓冲层和窗口层

就不能均匀地被施用于该 CIGS 吸收层,从而无法形成均匀的结。在这种情况下,由于出现内部短路,因此无法制备具有高的能量转换效率的太阳能电池。

[0019] 由于上述原因,本申请的发明人对制备表面均匀的 CIGS 薄膜的方法进行了透彻的研究,结果发现,与用于制备薄膜的常规方法的多步工艺相反,当通过一步法来制备 CIGS 薄膜时,最终的 CIGS 薄膜具有均匀的表面,并且可以通过缩短制造时间来提高生产效率。因此,本申请是基于该发现的。

发明内容

[0020] 因此,考虑到现有技术的上述问题而完成了本申请,本申请的一个方面是提供一种利用一步金属有机化学气相沉积 (MOCVD) 工艺在基底上制备 I-III-VI₂ 化合物薄膜的方法,其中利用一步 MOCVD 工艺,可以在基底上形成表面均匀的高质量的 I-III-VI₂ 化合物薄膜,并且通过缩短制造时间,可以提高生产效率。

[0021] 本申请的另一个方面是提供一种用于太阳能电池的吸收层,该吸收层包括由本申请的方法制得的 I-III-VI₂ 化合物薄膜。

[0022] 根据本申请的一个方面,为了实现上述目的,本申请提供了一种通过一步金属有机化学气相沉积 (MOCVD) 工艺在基底上制备 I-III-VI₂ 化合物薄膜的方法,其中,将含有 III 族元素和 VI 族元素的单一前驱体、含有 I 族金属的前驱体、以及含有 VI 族元素的前驱体或含有 VI 族元素的气体同时供应给基底并进行金属有机化学气相沉积,以在所述基底上形成 I-III-VI₂ 化合物薄膜。

[0023] 根据本申请的另一个方面,本申请提供了一种用于太阳能电池的吸收层,该吸收层包括由本申请的方法制得的 I-III-VI₂ 化合物薄膜。

附图说明

[0024] 通过以下结合附图的详细描述,可以更清楚地理解本申请的上述和其它目的、特点和其它优点,其中:

[0025] 图 1 是表示在根据常规方法制备 CuInSe₂ 或 CuInGaSe₂ 薄膜时,在第一过程中 InSe 薄膜随时间的形态变化以及由 Cu 沉积所形成的 CIS 薄膜的示意图;

[0026] 图 2 是表示根据本申请的第一种实施方式的 I-III-VI₂ 化合物薄膜的制备方法的示意图;

[0027] 图 3 是表示根据本申请的第一种实施方式的 CuInSe₂ 化合物薄膜的一个制备实例的示意图;

[0028] 图 4 是表示根据本申请的第二种实施方式的 I-III_{1-x}III'_x-VI₂ 化合物薄膜的制备方法的示意图;

[0029] 图 5 是表示根据本申请的第二种实施方式的 CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ 化合物薄膜的一个制备实例的示意图;

[0030] 图 6 是表示根据本申请的第二种实施方式的 CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ 化合物薄膜的另一制备实例的示意图;

[0031] 图 7 是表示根据本申请的第三种实施方式的 I-III-(VI_{1-y}-VI'_y)₂ 化合物薄膜的制备方法的示意图;

[0032] 图 8 是表示根据本发明的第三种实施方式的 $\text{CuIn}(\text{Se}_{1-y}\text{S}_y)_2$ 化合物薄膜的一个制备实例的示意图；

[0033] 图 9 是表示根据本发明的第四种实施方式的 $\text{I-III}_{1-x}\text{III}'_x-(\text{VI}_{1-y}\text{VI}'_y)_2$ 化合物薄膜的制备方法的示意图；

[0034] 图 10 是表示根据本发明的第四种实施方式的 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{Se}_{1-y}\text{S}_y)_2$ 化合物薄膜的制备实例的示意图；

[0035] 图 11 和图 12 分别是薄膜制备实施例 1 中制得的 CuInSe_2 薄膜的扫描电镜 (SEM) 表面图像和横截面图像；

[0036] 图 13 和图 14 分别是根据常规方法的薄膜制备对比例 1 中制得的 CuInSe_2 薄膜的 SEM 表面图像和横截面图像；

[0037] 图 15 是本发明的薄膜制备实施例 1 和 2 中制得的 CuInSe_2 薄膜和 $\text{CuIn}_{0.65}\text{Ga}_{0.35}\text{Se}_2$ ($x = 0.35$) 薄膜的 X 射线衍射 (XRD) 图谱；以及

[0038] 图 16 是本发明的薄膜制备实施例 1 和 2 中制得的 CuInSe_2 薄膜和 $\text{CuIn}_{0.65}\text{Ga}_{0.35}\text{Se}_2$ ($x = 0.35$) 薄膜的拉曼 (Raman) 光谱。

具体实施方式

[0039] 现在将更详细地描述本发明。

[0040] 图 2 是表示根据本发明的第一种实施方式的 I-III-VI_2 化合物薄膜的制备方法的示意图。

[0041] 如图 2 所示,根据本发明的第一种实施方式,将含有 III 族元素和 VI 族元素的单一前驱体、含有 I 族金属的前驱体、以及含有 VI 族元素的前驱体或含有 VI 族元素的气体同时供应给基底并进行金属有机化学气相沉积,以通过一步 MOCVD 工艺来形成 I-III-VI_2 化合物薄膜。

[0042] 也就是说,本发明与现有技术的区别在于,本发明利用一步法来形成最终的薄膜,而现有技术利用多步法来形成最终的薄膜。本发明所用的术语“同时供应前驱体和气体”是指通过同步开放或相继开放含有前驱体的鼓泡器 (bubbler) 和气体供应器而同时地或相继地供应各种前驱体和气体。即,在初始的薄膜形成阶段,基本上同时将形成目标薄膜所需的所有前驱体和气体供应给所述基底。

[0043] 本发明所用的 I 族元素包括铜 (Cu) 或银 (Ag),并且囊括元素周期表中的所有 I 族元素。本发明所用的 III 族元素包括铝 (Al)、镓 (Ga) 或铟 (In),并且囊括元素周期表中的所有 III 族元素。本发明所用的 VI 族元素包括硒 (Se)、硫 (S) 或碲 (Te),并且囊括元素周期表中的所有 VI 族元素。优选地,所述 I 族元素为 Cu 或 Ag,所述 III 族元素选自 In、Ga 和 Al,所述 VI 族元素选自 Se、Te 和 S。

[0044] 本发明利用了一般用于在基底上形成薄膜的 MOCVD。在本发明中,通过在低压 MOCVD 系统中设置多个单独的含有前驱体的鼓泡器,并同时地或相继地使所述鼓泡器工作,而由一步 MOCVD 工艺形成 I-III-VI_2 化合物薄膜。

[0045] 可以用于本发明的基底的例子包括其中将金属钼 (Mo) 沉积在通常使用的钠玻璃 (soda glass) 基底上的基底、以及其中将金属钼沉积在由薄的柔性不锈钢或高耐热性聚合物化合物 (例如:Kapton 或聚酰亚胺) 形成的膜上的基底。如果需要,可以使用各种已知

的基底。

[0046] 所述含有 III 族元素和 VI 族元素的单一前驱体可以为本领域通常使用的单一前驱体。例如,所述单一前驱体可以选自具有结构式 $[R_2M(\mu-ER')]_2$ 的单一前驱体,其中 M 为选自 In、Ga 和 Al 的 III 族金属元素;R 和 R' 各自独立地为 C_1-C_6 烷基;E 为选自 S、Se 和 Te 的 VI 族硫属元素;以及 μ 表示所述 VI 族元素和所述 III 族元素之间的双键。

[0047] $[R_2M(\mu-ER')]_2$ 的具体例子包括: $[Me_2In(\mu-SeMe)]_2$ 、 $[Me_2Ga(\mu-SeMe)]_2$ 、 $[Me_2In(\mu-SMe)]_2$ 、 $[Me_2Ga(\mu-SMe)]_2$ 、 $[Me_2In(\mu-TeMe)]_2$ 、 $[Me_2Ga(\mu-TeMe)]_2$ 、 $[Et_2In(\mu-SeEt)]_2$ 、 $[Et_2Ga(\mu-SeEt)]_2$ 、 $[Et_2In(\mu-TeEt)]_2$ 和 $[Et_2In(\mu-SEt)]_2$ 。在这些式子中,Me 为甲基,Et 为乙基。此外,所述单一前驱体并不必局限于此,本领域技术人员能够理解到的是可以使用各种其它的单一前驱体。

[0048] 所述含有 I 族金属的前驱体可以选自本领域通常使用的含有 I 族金属的前驱体。例如,所述含有 I 族金属的前驱体可以为一价铜前驱体,该一价铜前驱体的结构式为 $(hfac)I(DMB)$ 。在该式中,hfac 为六氟乙酰丙酮(hexafluoroacetylaceto)的缩写,并且 DMB 为 3,3-二甲基-1-丁烯的缩写。此外,所述含有 I 族金属的前驱体并不必局限于此,本领域技术人员能够理解到的是可以使用各种其它的单一前驱体。

[0049] 所述含有 VI 族元素的前驱体的结构式可以为 R_2E (其中,E 为选自 S、Se 和 Te 的 VI 族硫属元素;以及 R 为 C_1-C_6 烷基)。 R_2E 前驱体的例子包括: $(C_2H_5)_2Se$ 、 $(CH_3)_2Se$ 、 $(C_2H_5)_2S$ 、 $(CH_3)_2S$ 、 $(C_2H_5)_2Te$ 和 $(CH_3)_2Te$,本领域技术人员能够理解到的是可以使用各种其它的单一前驱体。

[0050] 可以使用所述含有 VI 族元素的气体来代替所述含有 VI 族元素的前驱体,所述含有 VI 族元素的气体包括结构式为 H_2E 的含有 VI 族元素的气体(其中,E 为选自 Se、S 和 Te 的 VI 族硫属元素)。具体地,所述含有 VI 族元素的气体选自 H_2S 、 H_2Se 和 H_2Te 。例如,必须使用 H_2Se 气体来形成硒(Se)化合物(例如: $CuInSe_2$)。

[0051] 如上所述,将含有 III 族元素和 VI 族元素的单一前驱体、含有 I 族金属的前驱体、以及含有 VI 族元素的前驱体或含有 VI 族元素的气体同时供应给基底并进行 MOCVD,以形成 I-III-VI₂ 化合物薄膜。此时,优选地,所述含有 III 族元素和 VI 族元素的单一前驱体首先到达所述基底,以提高所述薄膜和所述基底之间的结合力。

[0052] 对根据第一种实施方式的方法与本申请人在本申请之前递交的专利申请(称作“现有技术”)的方法进行比较,现有技术采用多步沉积法来形成最终的 I-III-VI₂ 化合物薄膜,而本发明通过一步法即可容易地形成最终的 I-III-VI₂ 化合物薄膜,从而简化制造过程并缩短制造时间,并且实现低成本的大规模生产。此外,由于在早期形成阶段以 I-III-VI₂ 单晶的形式开始形成薄膜,因此薄膜最终具有高的质量、几乎没有内孔并且具有均匀的表面。

[0053] 由此制得的 I-III-VI₂ 化合物薄膜可以根据该薄膜的性质而用于各种应用,包括太阳能电池用吸收层。与用于制备薄膜以获得太阳能电池用 CIS 型吸收层的常规方法相比,本发明利用一步沉积法来低成本地形成薄膜。此外,由该方法获得的薄膜的表面均匀并且没有内孔,从而非常适合用作高效的太阳能电池吸收体。

[0054] 由此形成的 I-III-VI₂ 化合物薄膜的例子包括: $CuAlSe_2$ 、 $CuGaSe_2$ 、 $CuInSe_2$ 、 $AgAlSe_2$ 、 $AgGaSe_2$ 、 $AgInSe_2$ 、 $CuAlS_2$ 、 $CuGaS_2$ 、 $CuInS_2$ 、 $AgAlS_2$ 、 $AgGaS_2$ 、 $AgInS_2$ 、 $CuAlTe_2$ 、 $CuGaTe_2$ 、

CuInTe₂、AgAlTe₂、AgGaTe₂ 和 AgInTe₂。本领域技术人员能够理解的是其它各种化合物薄膜是可能的。简而言之,原因在于元素周期表中的同族元素具有相似的化学性质。

[0055] 图 3 是表示根据本发明的第一种实施方式的 CuInSe₂ 化合物薄膜的一个制备实例的示意图。

[0056] 如图 3 所示,将含 In 和 Se 的单一前驱体、一价铜 (Cu) 前驱体、以及含有 Se 的前驱体或含有 Se 的气体同时供应给基底并进行 MOCVD,以通过一步法来形成 CuInSe₂ 化合物薄膜。

[0057] 不同于现有技术,本发明的制备太阳能电池吸收层的方法可以在早期形成阶段以薄膜的形式开始形成 CIS 化合物,从而可以获得表面均匀的 CIS 化合物薄膜。

[0058] 可以通过将三元化合物中的一种组成元素部分地替换成元素周期表中同族的另一种元素,来改变所述化合物的能带隙。例如,由于 CIS 的光吸收系数高于其它半导体化合物,因此, CIS 在太阳能电池的吸收层中具有潜在的应用。然而,由于 CIS 的能带隙较低(约 1eV),因此由 CIS 制得的太阳能电池难以实现最大效率,原因在于短路电流 (I_{sc}) 大且开路电压 (V_{oc}) 低。为了使效率最大化,需要能带隙较高且保持高的光吸收系数的半导体。为了获得这样的半导体,可以通过将半导体的组成元素部分地替换成选自元素周期表中同一族的且原子半径较小的元素,而根据替换比例来改变所述半导体的能带隙。这种关系由以下式子表示。例如,当所述 III 族元素部分地被 III' 元素取代时,三元化合物由式 “I-III_{1-x}III' _x-VI₂” 表示。当所述 VI 族元素部分地被 VI' 元素取代时,三元化合物由式 “I-III-(VI_{1-y}VI' _y)₂” 表示。当所述 III 族元素和所述 VI 族元素分别部分地被 III' 元素和 VI' 元素取代时,三元化合物由式 I-III_{1-x}III' _x-(VI_{1-y}VI' _y)₂ 表示。在这些式子中,x 和 y 各自独立地在 0-1 的范围内。这样的化合物称作三元化合物的“固溶体”。这些化合物可以根据本发明范围内的下述实施方式而容易地制得。

[0059] 图 4 是表示根据本发明的第二种实施方式的 I-III_{1-x}III' _x-VI₂ 化合物薄膜的制备方法的示意图。

[0060] 如图 4 所示,根据本发明的第二种实施方式,在使用含有 III 族元素和 VI 族元素的单一前驱体、含有 I 族金属的前驱体、以及含有 VI 族元素的前驱体或含有 VI 族元素的气体通过一步 MOCVD 工艺在基底上形成 I-III-VI₂ 化合物薄膜的过程中,还向基底供应并沉积与所述 III 族元素不同的 III' 族元素,从而通过一步 MOCVD 工艺来形成 I-III_{1-x}III' _x-VI₂ 化合物薄膜。

[0061] 在此,所述含有 III 族元素和 VI 族元素的单一前驱体、所述含有 I 族金属的前驱体、以及所述含有 VI 族元素的前驱体或所述含有 VI 族元素的气体的定义与上述第一种实施方式相同。因此,省略了对其详细的解释。

[0062] 第二种实施方式与第一种实施方式的区别在于还使用了含有 III' 族元素的前驱体。所述 III' 族元素与上述 III 族元素属于元素周期表的同一族,但是它们的原子数不同。

[0063] 含有 III' 族元素的前驱体可以选自本领域通常使用的结构式为 R₃M 的前驱体(其中,R 为 C₁-C₆ 烷基,M 为选自 Al、In 和 Ga 的 III 族金属元素)。例如,R₃M 前驱体选自:(C₂H₅)₃Al(即,TEtAl)、(CH₃)₃Al(即,TMeAl)、(C₂H₅)₃In(即,TEtIn)、(CH₃)₃In(即,TMeIn)、(C₂H₅)₃Ga(即,TEtGa) 和 (CH₃)₃Ga(即,TMeGa),其中 TMe 为三甲基,TEt 为三乙基。

[0064] 所述含有 III' 族元素的前驱体可以为含有 III' 族元素和 VI 族元素的单一前驱

体。该单一前驱体可以选自结构式为 $[R_2M(\mu-ER')]_2$ 的前驱体,其中 M 为选自 In、Ga 和 Al 的 III 族金属元素;R 和 R' 各自独立地为 C_1-C_6 烷基;E 为选自 S、Se 和 Te 的 VI 族硫属元素;以及 μ 表示所述 VI 族元素和所述 III 族元素之间的双键。

[0065] 因此,当所述含有 III' 族元素的前驱体用于形成薄膜时,I-III-VI₂ 化合物薄膜中的 III 族元素部分地被所述 III' 族元素取代,以形成 I-III_{1-x}III'_x-VI₂ ($0 \leq x \leq 1$) 化合物薄膜。

[0066] 如第一种实施方式中所述,本发明的第二种实施方式也能够低成本地大批量生产,并且从早期形成阶段就开始以单晶的形式形成 I-III_{1-x}III'_x-VI₂ 化合物薄膜。此外,可以获得几乎没有内孔且表面均匀的高质量的最终 I-III_{1-x}III'_x-VI₂ 化合物薄膜。

[0067] 由此形成的 I-III_{1-x}III'_x-VI₂ 化合物薄膜的例子包括:CuIn_{1-x}Ga_xSe₂、CuIn_{1-x}Al_xSe₂、CuGa_{1-x}Al_xSe₂、AgIn_{1-x}Ga_xSe₂、AgIn_{1-x}Al_xSe₂、AgIn_{1-x}Ga_xS₂、CuIn_{1-x}Ga_xS₂、CuIn_{1-x}Al_xS₂、CuGa_{1-x}Al_xS₂、AgIn_{1-x}Ga_xS₂、AgIn_{1-x}Al_xS₂、AgIn_{1-x}Ga_xTe₂、CuIn_{1-x}Ga_xTe₂、CuIn_{1-x}Al_xTe₂、CuGa_{1-x}Al_xTe₂、AgIn_{1-x}Ga_xTe₂、AgIn_{1-x}Al_xTe₂、AgIn_{1-x}Ga_xTe₂ 等。本领域技术人员能够理解的是其它各种化合物薄膜是可能的。简而言之,原因在于元素周期表中的同族元素具有相似的化学性质。

[0068] 图 5 是表示根据本发明的第二种实施方式的 CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ 化合物薄膜的一个制备实例的示意图。如图 5 所示,在将含有铟 (In) 和硒 (Se) 的单一前驱体、一价铜 (Cu) 前驱体和含有 Se 的前驱体或含有 Se 的气体同时供应给基底并进行 MOCVD 而在基底上形成 CIS 薄膜的过程中,还向所述基底供应并在所述基底上沉积含有 Ga 的前驱体,从而获得 CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ ($0 \leq x \leq 1$) 化合物薄膜。

[0069] 图 6 是表示根据本发明的第二种实施方式的 CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ 化合物薄膜的另一制备实例的示意图。如图 6 所示,在通过 MOCVD 而在基底上形成 CIS 薄膜的过程中,将含有铟 (In) 和硒 (Se) 的单一前驱体、一价铜 (Cu) 前驱体和含有 Se 的前驱体或含有 Se 的气体同时供应给基底并进行 MOCVD,还向所述基底供应并在所述基底上沉积含有 Ga 和 Se 的前驱体,从而获得 CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ ($0 \leq x \leq 1$) 化合物薄膜。

[0070] 图 7 是表示根据本发明的第三种实施方式的 I-III-(VI_{1-y}-VI'_y)₂ 化合物薄膜的制备方法的示意图。

[0071] 如图 7 所示,根据本发明的第三种实施方式,在利用含有 III 族元素和 VI 族元素的单一前驱体、含有 I 族金属的前驱体、以及含有 VI 族元素的前驱体或含有 VI 族元素的气体通过 MOCVD 在基底上形成 I-III-VI₂ 化合物薄膜的过程中,还向所述基底供应并在所述基底上沉积含有与所述 VI 族元素不同的 VI' 族元素的前驱体或含有 VI' 族元素的气体,从而通过一步 MOCVD 工艺形成 I-III-(VI_{1-y}-VI'_y)₂ 化合物薄膜。

[0072] 在此,所述含有 III 族元素和 VI 族元素的单一前驱体、所述含有 I 族金属的前驱体、以及所述含有 VI 族元素的前驱体或所述含有 VI 族元素的气体的定义与上述的第一种实施方式相同。因此,省略了对其详细的解释。

[0073] 第三种实施方式与第一种实施方式的区别在于还使用了含有 VI' 族元素的前驱体或气体。所述 VI' 族元素与上述 VI 族元素属于元素周期表的同一族,但是它们的原子数不同。

[0074] 所述含有 VI' 族元素的前驱体可以选自结构式为 R₂E 的前驱体 (其中,R 为 C_1-C_6 烷

基, E 为选自 S、Se 和 Te 的 VI 族硫属元素)。该 R_2E 前驱体的例子包括: $(C_2H_5)_2Se$ 、 $(CH_3)_2Se$ 、 $(C_2H_5)_2S$ 、 $(CH_3)_2S$ 、 $(C_2H_5)_2Te$ 和 $(CH_3)_2Te$ 。本领域技术人员能够理解的是可以使用其它单一前驱体。

[0075] 所述含有 VI' 族元素的前驱体可以为含有 III 族元素和 VI' 族元素的单一前驱体。该单一前驱体可以选自结构式为 $[R_2M(\mu-ER')]_2$ 的前驱体, 其中 M 为选自 In、Ga 和 Al 的 III 族金属元素; R 和 R' 各自独立地为 C_1-C_6 烷基; E 为选自 S、Se 和 Te 的 VI 族硫属元素; 以及 μ 表示所述 VI 族元素和所述 III 族元素之间的双键。

[0076] 所述含有 VI' 族元素的气体可以选自结构式为 H_2E 的气体 (其中, E 为选自 Se、S 和 Te 的 VI 族硫属元素)。具体地, 所述含有 VI' 族元素的气体选自 H_2S 、 H_2Se 和 H_2Te 。

[0077] 如上所述, 将含有 III 族元素和 VI 族元素的单一前驱体、含有 I 族金属的前驱体、含有 VI 族元素的前驱体或含有 VI 族元素的气体、以及含有与所述 VI 族元素不同的 VI' 族元素的前驱体或气体同时供应给基底并进行 MOCVD 时, I-III-VI₂ 化合物薄膜的所述 VI 族元素部分地被所述 VI' 族元素取代, 以形成 I-III-(VI_{1-y}VI'_y)₂ ($0 \leq y \leq 1$) 化合物薄膜。

[0078] 如第一种实施方式中所述, 本发明的第三种实施方式也能够低成本地大批量生产, 并且在早期形成阶段就以单晶的形式形成 I-III-(VI_{1-y}VI'_y)₂ 化合物薄膜。此外, 可以获得几乎没有孔且表面均匀的高质量的最终的 I-III-(VI_{1-y}VI'_y)₂ 化合物薄膜。

[0079] 所述 I-III-(VI_{1-y}VI'_y)₂ 化合物薄膜的例子包括: $CuIn(Se_{1-y}S_y)_2$ 、 $CuAl(Se_{1-y}S_y)_2$ 、 $CuGa(Se_{1-y}S_y)_2$ 、 $AgIn(Se_{1-y}S_y)_2$ 、 $AgAl(Se_{1-y}S_y)_2$ 、 $AgGa(Se_{1-y}S_y)_2$ 、 $CuIn(Se_{1-y}Te_y)_2$ 、 $CuAl(Se_{1-y}Te_y)_2$ 、 $CuGa(Se_{1-y}Te_y)_2$ 、 $AgIn(Se_{1-y}Te_y)_2$ 、 $AgAl(Se_{1-y}Te_y)_2$ 、 $AgGa(Se_{1-y}Te_y)_2$ 、 $CuIn(S_{1-y}Te_y)_2$ 、 $CuAl(S_{1-y}Te_y)_2$ 、 $CuGa(S_{1-y}Te_y)_2$ 、 $AgIn(S_{1-y}Te_y)_2$ 、 $AgAl(S_{1-y}Te_y)_2$ 、 $AgGa(S_{1-y}Te_y)_2$ 等。本领域技术人员能够理解的是其它各种化合物薄膜是可能的。简而言之, 原因在于元素周期表的同族元素具有相似的化学性质。

[0080] 图 8 是表示根据本发明的第三种实施方式的 $CuIn(Se_{1-y}S_y)_2$ 化合物薄膜的一个制备实例的示意图。如图 8 所示, 在通过 MOCVD 而在基底上形成 CIS 薄膜的过程中, 将含有铟 (In) 和硒 (Se) 的单一前驱体、一价铜 (Cu) 前驱体和含有 Se 的前驱体或含有 Se 的气体同时供应给基底并进行 MOCVD, 还向该基底供应并在该基底上沉积含有 In 和 S 的前驱体, 从而获得 $CuIn(Se_{1-y}S_y)_2$ ($0 \leq y \leq 1$) 化合物薄膜。

[0081] 图 9 是表示根据本发明的第四种实施方式的 I-III_{1-x}III'_x-(VI_{1-y}VI'_y)₂ 化合物薄膜的制备方法的示意图。

[0082] 如图 9 所示, 根据第四种实施方式, 在通过一步 MOCVD 工艺在基底上形成 I-III-VI₂ 化合物薄膜的过程中, 将含有 III 族元素和 VI 族元素的单一前驱体、含有 I 族金属的前驱体、以及含有 VI 族元素的前驱体或含有 VI 族元素的气体同时供应给基底并进行 MOCVD, 还向所述基底供应并在所述基底上沉积含有 III' 族元素的前驱体和含有 VI' 族元素的前驱体或气体, 从而形成 I-III_{1-x}III'_x-(VI_{1-y}VI'_y)₂ 化合物薄膜。

[0083] 在此, 所述含有 III 族元素和 VI 族元素的单一前驱体、所述含有 I 族金属的前驱体、以及所述含有 VI 族元素的前驱体或所述含有 VI 族元素的气体的定义与上述的第一种实施方式相同。因此, 省略了对其详细的解释。

[0084] 第四种实施方式与第一种实施方式的区别在于: 还使用了含有 III' 族元素的前驱体和含有 VI' 族元素的前驱体或气体。所述 III' 族元素和所述 VI' 族元素分别与上述

III 族元素和 VI 族元素属于元素周期表的同一族,但是它们的原子数不同。

[0085] 所述含有 III' 族元素的前驱体可以选自本领域通常使用的结构式为 R_3M 的前驱体(其中, R 为 C_1-C_6 烷基, M 为选自 Al、In 和 Ga 的 III 族金属元素)。例如, R_3M 前驱体选自: $(C_2H_5)_3Al$ (即 TEtAl)、 $(CH_3)_3Al$ (即 TMeAl)、 $(C_2H_5)_3In$ (即 TEtIn)、 $(CH_3)_3In$ (即 TMeIn)、 $(C_2H_5)_3Ga$ (即 TEtGa) 和 $(CH_3)_3Ga$ (即 TMeGa), 其中 TMe 为三甲基, TEt 为三乙基。

[0086] 所述含有 III' 族元素的前驱体可以为含有 III' 族元素和 VI 族元素的单一前驱体、或含有 III' 族元素和 VI' 族元素的单一前驱体。该单一前驱体可以选自结构式为 $[R_2M(\mu-ER')]_2$ 的前驱体, 其中, M 为选自 In、Ga 和 Al 的 III 族金属元素; R 和 R' 各自独立地为 C_1-C_6 烷基; E 为选自 S、Se 和 Te 的 VI 族硫属元素; 以及 μ 表示所述 VI 族元素和所述 III 族元素之间的双键。

[0087] 所述含有 VI' 族元素的前驱体的结构式可以为 R_2E (其中, E 为选自 S、Se 和 Te 的 VI 族硫属元素, 且 R 为 C_1-C_6 烷基)。 R_2E 前驱体的例子包括: $(C_2H_5)_2Se$ 、 $(CH_3)_2Se$ 、 $(C_2H_5)_2S$ 、 $(CH_3)_2S$ 、 $(C_2H_5)_2Te$ 和 $(CH_3)_2Te$ 。本领域技术人员能够理解的是可以使用其它单一前驱体。

[0088] 所述含有 VI' 族元素的前驱体可以为含有 III' 族元素和 VI 族元素的单一前驱体、或含有 III' 族元素和 VI' 族元素的单一前驱体。该单一前驱体可以选自结构式为 $[R_2M(\mu-ER')]_2$ 的前驱体, 其中, M 为选自 In、Ga 和 Al 的 III 族金属元素; R 和 R' 各自独立地为 C_1-C_6 烷基; E 为选自 S、Se 和 Te 的 VI 族硫属元素; 以及 μ 表示所述 VI 族元素和所述 III 族元素之间的双键。

[0089] 所述含有 VI' 族元素的气体可以选自结构式为 H_2E 的含有 VI' 族元素的气体(其中, E 为选自 Se、S 和 Te 的 VI 族硫属元素)。具体地, 所述含有 VI' 族元素的气体选自 H_2S 、 H_2Se 和 H_2Te 。

[0090] 如上所述, 在通过一步 MOCVD 工艺在基底上形成 I-III-VI₂ 化合物薄膜的过程中, 将含有 III 族元素和 VI 族元素的单一前驱体、含有 I 族金属的前驱体、以及含有 VI 族元素的前驱体或含有 VI 族元素的气体同时供应给基底并进行 MOCVD, 还向所述基底供应并在所述基底上沉积含有 III' 族元素的前驱体和含有 VI' 族元素的前驱体或气体。结果, I-III-VI₂ 化合物薄膜的所述 III 族元素和 VI 族元素部分地被所述 III' 族元素和 VI' 族元素取代, 以形成 $I-II_{1-x}III'_x-(VI_{1-y}VI'_y)_2$ ($0 \leq x, y \leq 1$) 化合物薄膜。

[0091] 如第一种实施方式中所述, 本发明的第四种实施方式也能够低成本地大批量生产, 并且在早期形成阶段就以单晶的形式形成 $I-III_{1-x}III'_x-(VI_{1-y}VI'_y)_2$ 薄膜。此外, 可以获得几乎没有孔且表面均匀的高质量的最终的 $I-III_{1-x}III'_x-(VI_{1-y}VI'_y)_2$ 化合物薄膜。

[0092] 由此获得的 $I-III_{1-x}III'_x-(VI_{1-y}VI'_y)_2$ 化合物薄膜的例子包括: $CuIn_{1-x}Ga_x(Se_{1-y}S_y)_2$ 、 $CuIn_{1-x}Al_x(Se_{1-y}S_y)_2$ 、 $CuGa_{1-x}Al_x(Se_{1-y}S_y)_2$ 、 $AgIn_{1-x}Ga_x(Se_{1-y}S_y)_2$ 、 $AgIn_{1-x}Al_x(Se_{1-y}S_y)_2$ 、 $AgIn_{1-x}Ga_x(Se_{1-y}Te_y)_2$ 、 $CuIn_{1-x}Ga_x(Se_{1-y}Te_y)_2$ 、 $CuIn_{1-x}Al_x(Se_{1-y}Te_y)_2$ 、 $CuGa_{1-x}Al_x(Se_{1-y}Te_y)_2$ 、 $AgIn_{1-x}Ga_x(Se_{1-y}Te_y)_2$ 、 $AgIn_{1-x}Al_x(Se_{1-y}Te_y)_2$ 、 $AgIn_{1-x}Ga_x(S_{1-y}Te_y)_2$ 、 $CuIn_{1-x}Ga_x(S_{1-y}Te_y)_2$ 、 $CuIn_{1-x}Al_x(S_{1-y}Te_y)_2$ 、 $CuGa_{1-x}Al_x(S_{1-y}Te_y)_2$ 、 $AgIn_{1-x}Ga_x(S_{1-y}Te_y)_2$ 、 $AgIn_{1-x}Al_x(S_{1-y}Te_y)_2$ 、 $AgIn_{1-x}Ga_x(S_{1-y}Te_y)_2$ 等。本领域技术人员能够理解的是其它各种化合物薄膜是可能的。简而言之, 原因在于元素周期表中的同族元素具有彼此相似的化学性质。

[0093] 图 10 是表示根据本发明的第四种实施方式的 $CuIn_{1-x}Ga_x(Se_{1-y}S_y)_2$ 化合物薄膜的一个制备实例的示意图。如图 10 所示, 将含有铟(In)和硒(Se)的单一前驱体、一价铜(Cu)

前驱体、含有 Se 的气体、含有 Ga 的前驱体和含有 S 的前驱体同时供应给基底并进行 MOCVD, 以制得 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{Se}_{1-y}\text{S}_y)_2$ ($0 \leq x, y \leq 1$) 化合物薄膜。

[0094] 由此获得的 I-III-VI₂ 化合物薄膜可以根据薄膜的性质而广泛地用于各种应用, 包括太阳能电池用吸收层。本发明的方法的优点在于, 由于简化了薄膜的沉积过程, 从而提高了经济和生产效率。

[0095] 下面将参考以下实施例对本发明进行更详细的解释。但是, 这些实施例仅是为了说明而给出的, 不能将其理解为对本发明范围的限定。

[0096] 实施例

[0097] < 薄膜制备实施例 1 >

[0098] 准备低压 MOCVD 系统, 该系统包括两个鼓泡器和用于供应硒 (Se) 的 H_2Se 气体供应器, 所述两个鼓泡器分别含有 $[\text{Me}_2\text{In}(\mu-\text{SeMe})]_2$ 作为铟-硒 (In-Se) 单一前驱体和 (hfac) Cu (DMB) 作为一价铜 (Cu) 前驱体。通过使所述鼓泡器和气体供应器按照以下过程工作, 来制得 CuInSe_2 化合物薄膜。

[0099] 在 450℃ 下, 将 $[\text{Me}_2\text{In}(\mu-\text{SeMe})]_2$ 、 H_2Se 气体和 (hfac) Cu (DMB) 基本上同时引导到设置有钼 (Mo) 电极的钠玻璃基底上, 以形成 CuInSe_2 化合物薄膜。以 $[\text{Me}_2\text{In}(\mu-\text{SeMe})]_2$ 、 H_2Se 和 (hfac) Cu (DMB) 的顺序, 基本上同时供应所述前驱体和气体。

[0100] < 薄膜制备实施例 2 >

[0101] 准备低压 MOCVD 系统, 该系统包括三个鼓泡器和用于供应硒 (Se) 的 H_2Se 气体供应器, 所述三个鼓泡器分别含有 $[\text{Me}_2\text{In}(\mu-\text{SeMe})]_2$ 作为铟-硒 (In-Se) 单一前驱体、(hfac) Cu (DMB) 作为一价铜 (Cu) 前驱体和 $\text{TMGa}((\text{CH}_3)_3\text{Ga})$ 作为镓 (Ga) 前驱体。通过使所述鼓泡器和气体供应器按照以下过程工作, 来制得 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ 化合物薄膜。

[0102] 在 450℃ 下, 将 $[\text{Me}_2\text{In}(\mu-\text{SeMe})]_2$ 、 H_2Se 气体和 (hfac) Cu (DMB) 基本上同时引导到设置有钼 (Mo) 电极的钠玻璃基底上, 然后向该基底供应 $\text{TMGa}((\text{CH}_3)_3\text{Ga})$, 以形成 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ 化合物薄膜。以 $[\text{Me}_2\text{In}(\mu-\text{SeMe})]_2$ 、 H_2Se 、(hfac) Cu (DMB) 和 $\text{TMGa}((\text{CH}_3)_3\text{Ga})$ 的顺序, 基本上同时供应所述前驱体和气体。

[0103] < 薄膜制备对比例 >

[0104] 准备低压 MOCVD 系统, 该系统包括两个鼓泡器和用于供应硒 (Se) 的 H_2Se 气体供应器, 所述两个鼓泡器分别含有 $[\text{Me}_2\text{In}(\mu-\text{SeMe})]_2$ 作为铟-硒 (In-Se) 单一前驱体和 (hfac) Cu (DMB) 作为一价铜 (Cu) 前驱体。通过使所述鼓泡器和气体供应器按照以下过程工作, 来制得 CuInSe_2 化合物薄膜。

[0105] 在 320℃ 下, 通过低压 MOCVD 利用 $[\text{Me}_2\text{In}(\mu-\text{SeMe})]_2$ 作为铟-硒 (In-Se) 单一前驱体, 将铟 (In) 和硒 (Se) 沉积在钠玻璃基底上 (该钠玻璃基底已经沉积有钼 (Mo) 作为背电极 (rear electrode)), 以形成 InSe 薄膜; 在 150℃ 下, 通过低压 MOCVD 利用 (hfac) Cu (DMB) 作为一价铜 (Cu) 前驱体, 将铜 (Cu) 沉积在所述 InSe 薄膜上, 以形成 Cu-In-Se 化合物薄膜; 以及将所述 Cu-In-Se 薄膜在 450℃ 下于 H_2Se 气体气氛中加热, 以形成 CuInSe_2 化合物薄膜。

[0106] < 实验例 1 >

[0107] 利用扫描电子显微镜 (SEM) 观察薄膜制备实施例 1 和薄膜制备对比例中制得的 CuInSe_2 薄膜的表面和横截面。薄膜制备实施例 1 中制得的 CuInSe_2 薄膜的 SEM 表面和横

截面图像分别如图 11 和图 12 所示。薄膜制备对比例中制得的 CuInSe_2 薄膜的 SEM 表面和横截面图像分别如图 13 和图 14 所示。

[0108] 从图 11 至图 14 可以看出,本发明制得的薄膜的 SEM 图像表明:该 CuInSe_2 薄膜的表面均匀、没有孔并且很好地形成了晶体结构,相反,虽然由常规方法获得的薄膜的 SEM 图像表明:该 CuInSe_2 薄膜很好地形成了晶体结构,但是具有内孔并且表面不均匀。

[0109] < 实验例 2>

[0110] 薄膜制备实施例 1 和 2 中制得的 CuInSe_2 和 $\text{CuIn}_{0.65}\text{Ga}_{0.35}\text{Se}_2$ ($x = 0.35$) 薄膜的 XRD 图谱和拉曼光谱如图 15 和图 16 所示。

[0111] 图 15 中所示的形成的 CuInSe_2 薄膜的 XRD 图谱与通常所知的 CuInSe_2 单晶的 XRD 图谱相对应。这个结果表明形成的薄膜具有四方单晶结构。该 CuInSe_2 薄膜的晶格常数为 $a=5.76 \text{ \AA}$ 和 $c=11.46 \text{ \AA}$,与之前报道的结果一致。在该 CuInSe_2 薄膜的 XRD 图谱中, $2\theta = 26.77^\circ$ 和 35.74° 处的峰分别与面 (112) 和 (211) 相对应, $2\theta = 44.42^\circ$ 处的峰与面 (220/204) 相对应。

[0112] 此外,通过 X 射线荧光法 (XRF) 来分析构成薄膜制备实施例 2 中制得的 CIGS 薄膜的铟 (In) 和镓 (Ga) 的组成。结果, $[\text{Ga}]/[\text{In}+\text{Ga}]$ 的比值为 0.35。随着 III 族元素的组成 (即, $[\text{Ga}]/[\text{In}+\text{Ga}]$ 的值) 的增大,用来标示 XRD 图谱中归属于面 (112) 的峰的位置的 2θ 逐渐向右移动 (即,逐渐增大)。原因在于,随着取代 In 原子的 Ga 原子比例的增加,由于 Ga 原子的尺寸较小,从而降低了晶格常数。随着 $[\text{Ga}]/[\text{In}+\text{Ga}]$ 的组成增大,晶格常数 $2a$ 和 c 线性减小。此外,所述 $\text{CuIn}_{0.65}\text{Ga}_{0.35}\text{Se}_2$ 薄膜的晶格常数为 $a=5.612 \text{ \AA}$ 和 $c=10.953 \text{ \AA}$,由该晶格常数得到的 $[\text{Ga}]/[\text{In}+\text{Ga}]$ 的组成比值为 0.32,该比值处于标准偏差的范围内,与 XRF 分析结果一致。

[0113] 在所述 $\text{CuIn}_{0.65}\text{Ga}_{0.35}\text{Se}_2$ 薄膜的 XRD 图谱中, $2\theta = 27.05^\circ$ 和 36.07° 处的峰分别与面 (112) 和 (211) 相对应, $2\theta = 44.97^\circ$ 处的峰与面 (220/204) 相对应。由于 Mo 基底,因此所有 XRD 图谱都在 $2\theta = 44.49^\circ$ 处观察到了峰。

[0114] 如图 16 所示,根据 Tanino 等,在 CuInSe_2 的拉曼光谱中, 175cm^{-1} 和 214cm^{-1} 处的峰分别为 A_1 模式和最高的 $B_2(\text{TO})$ 模式。在所述 $\text{CuIn}_{0.65}\text{Ga}_{0.35}\text{Se}_2$ 薄膜的拉曼光谱中, 179cm^{-1} 和 217cm^{-1} 处的峰分别是 A_1 模式和最高的 $B_2(\text{TO})$ 模式。与所述 CuInSe_2 薄膜相比,这些声子能量移向更高的值。原因在于,尺寸较小的镓 (Ga) 原子部分取代铟 (In) 原子,从而增大了相应的晶格振动模式的振动能。

[0115] 已经参考优选的实施方式详细地描述了本发明。但是,不能将这些实施方式理解为本发明的原理的范围的限定。更具体地,虽然给出由 CuInSe_2 和 $\text{CuIn}_{0.65}\text{Ga}_{0.35}\text{Se}_2$ 化合物组成的薄膜的制备过程,作为代表性的实施方式,但是,在此给出这些化合物只是为了描述选自元素周期表中的 I 族、III 族和 VI 族元素的 I-III-VI₂ 化合物,而不是为了限制本发明的范围。

[0116] 从以上描述中可以清楚地看出,本发明的制备 I-III-VI₂ 化合物薄膜的方法采用一步沉积法来形成最终的薄膜,从而与常规方法相比,提供了一种经济且简化的方法。另外,本发明的方法能够制成表面均匀且几乎没有或没有内孔的薄膜,因此有利地用于太阳能电池用光吸收层。

[0117] 尽管为了说明的目的已经公开了本发明的优选的实施方式,但是本领域技术人员

能够理解的是,在不脱离随附权利要求书公开的本发明的范围和主旨的情况下,各种改变、添加和替代都是可能的。

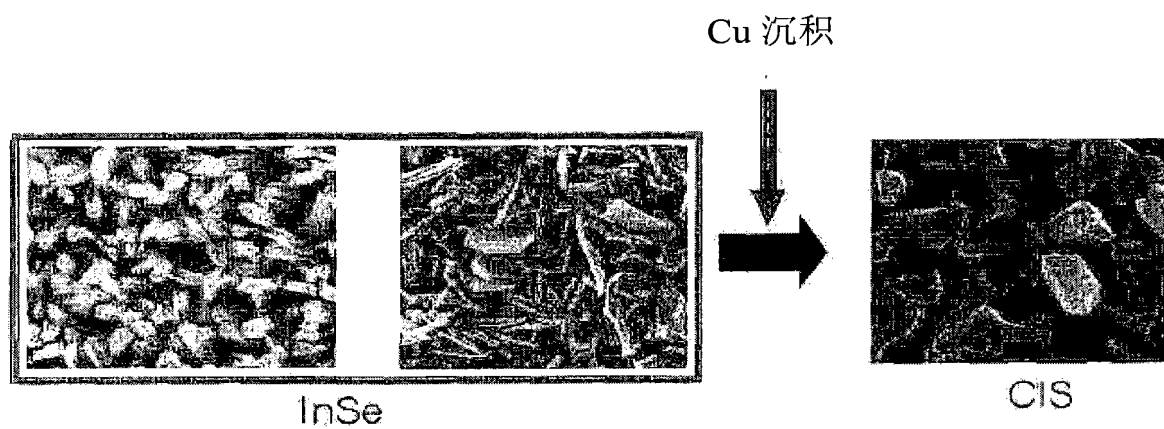


图 1

III-VI 族单一前驱体

I 族元素前驱体

VI 族元素前驱体或气体

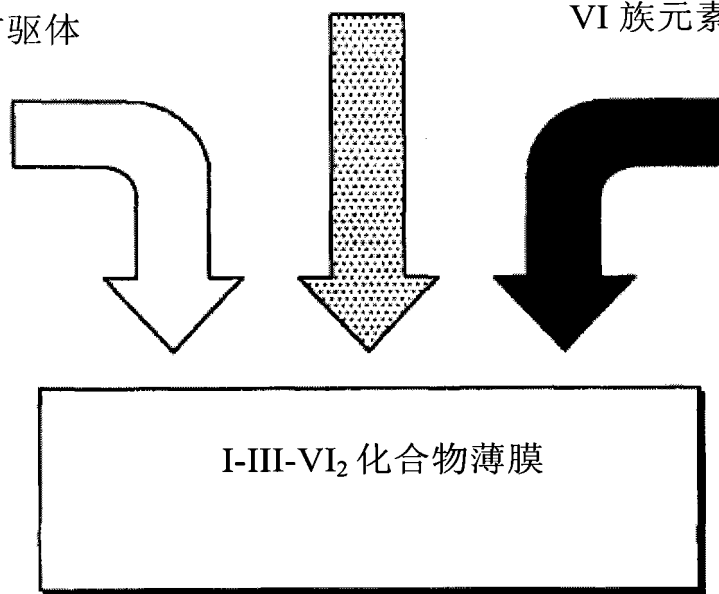


图 2

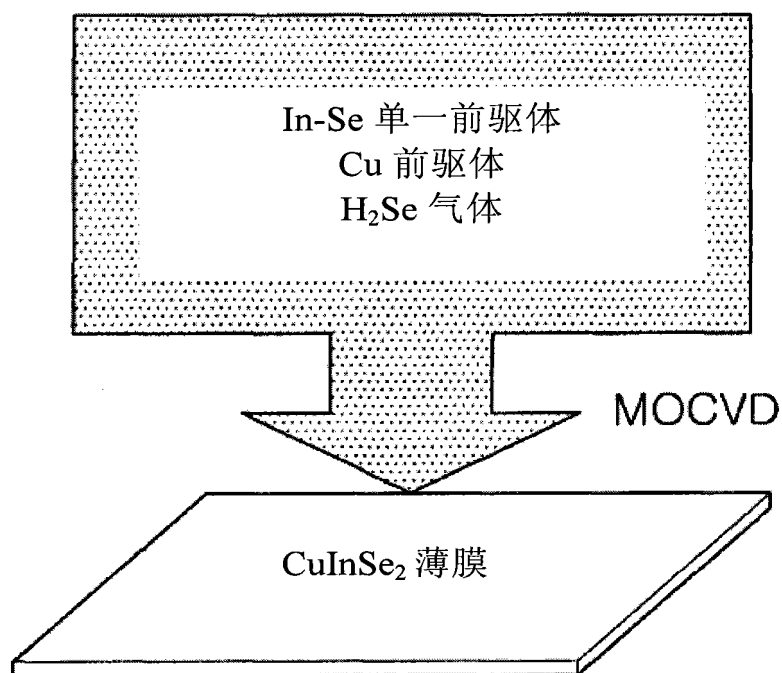


图 3

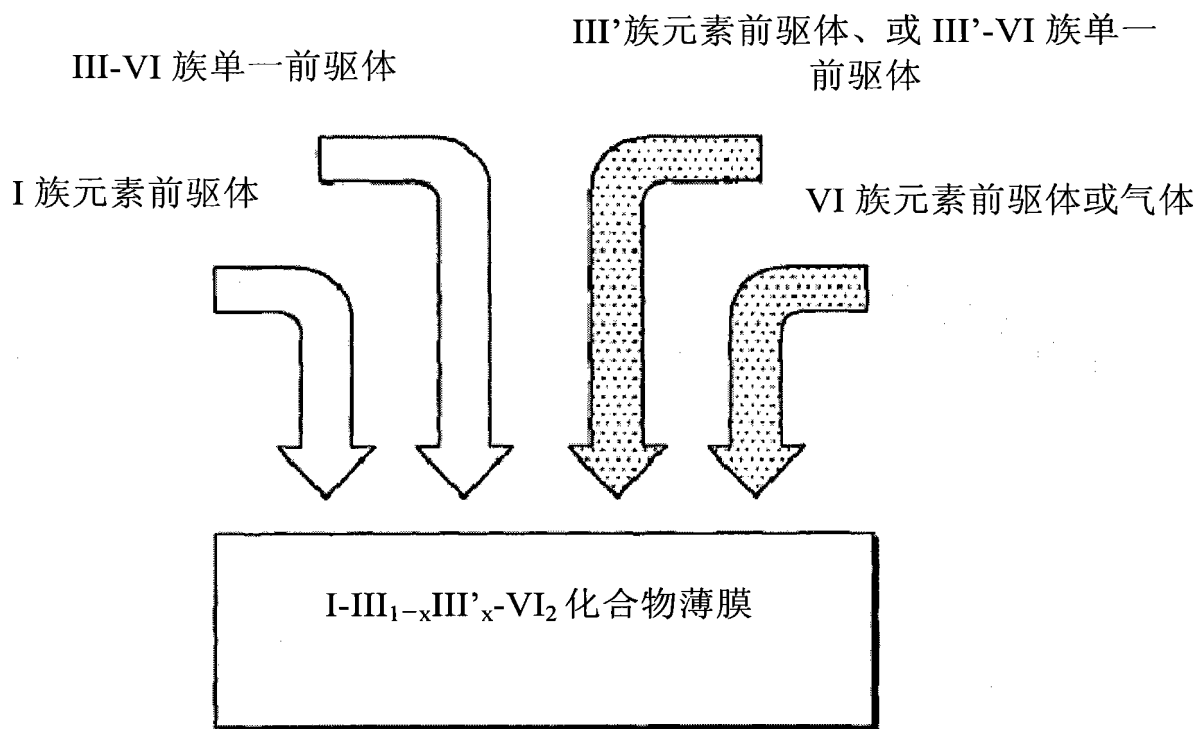


图 4

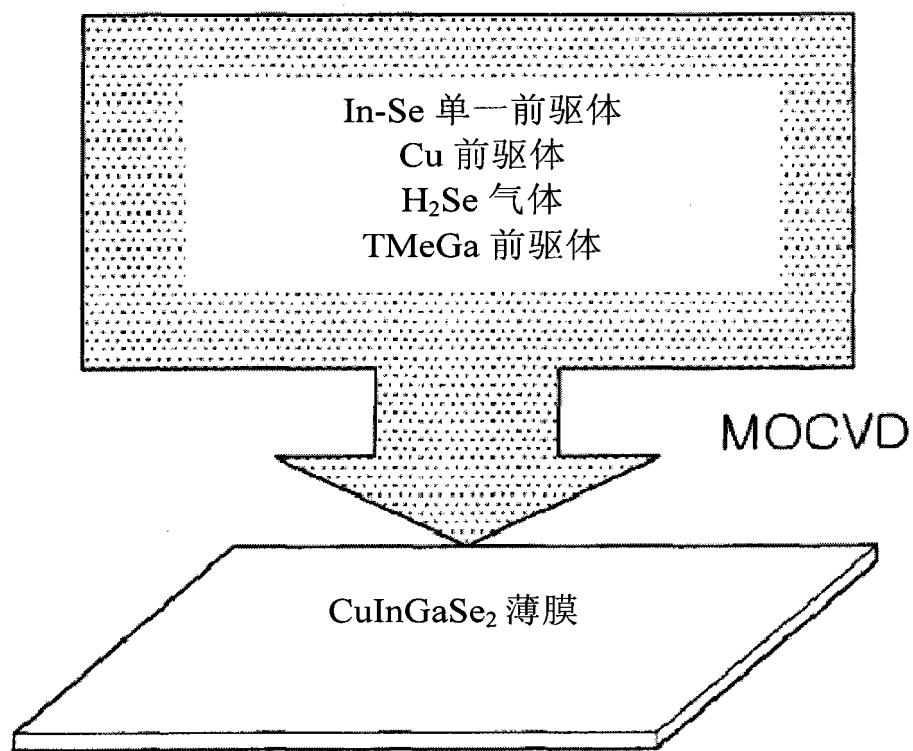


图 5

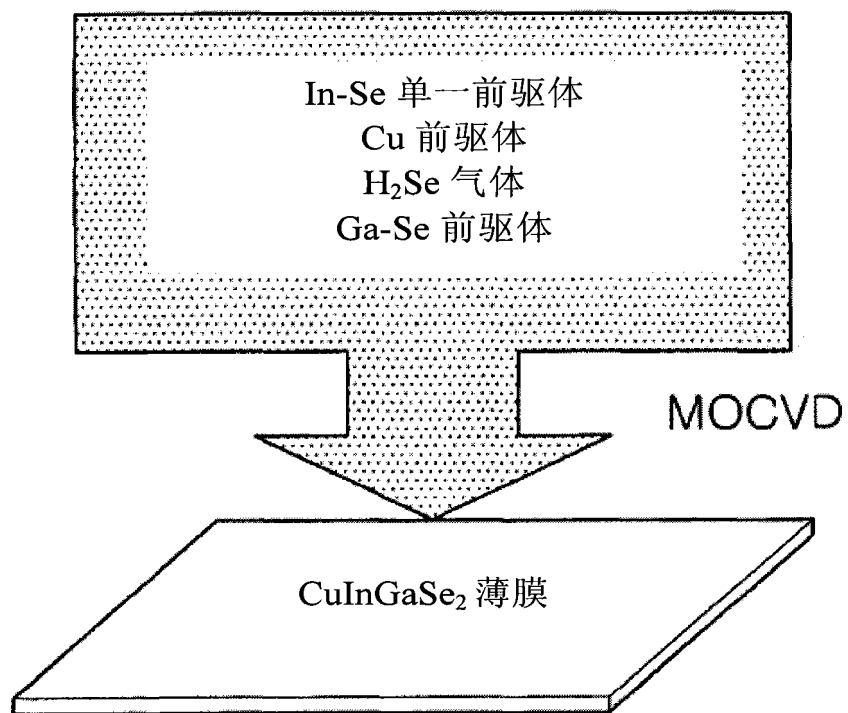


图 6

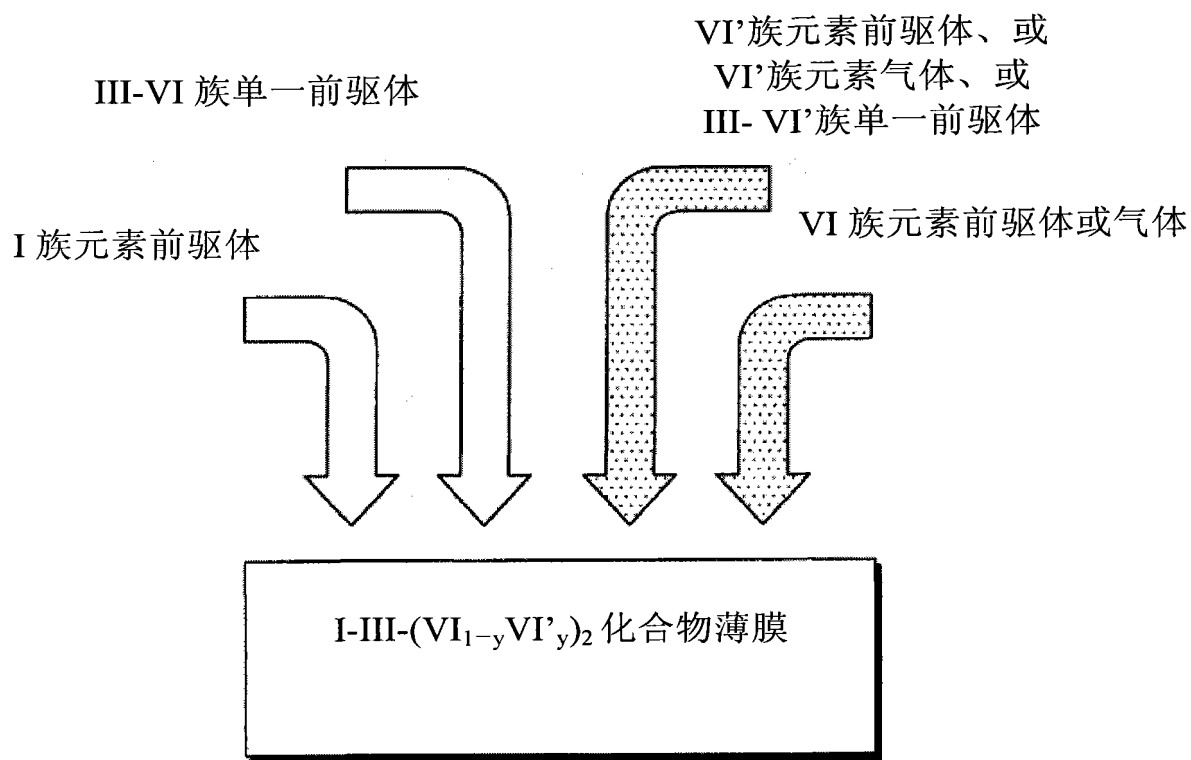


图 7

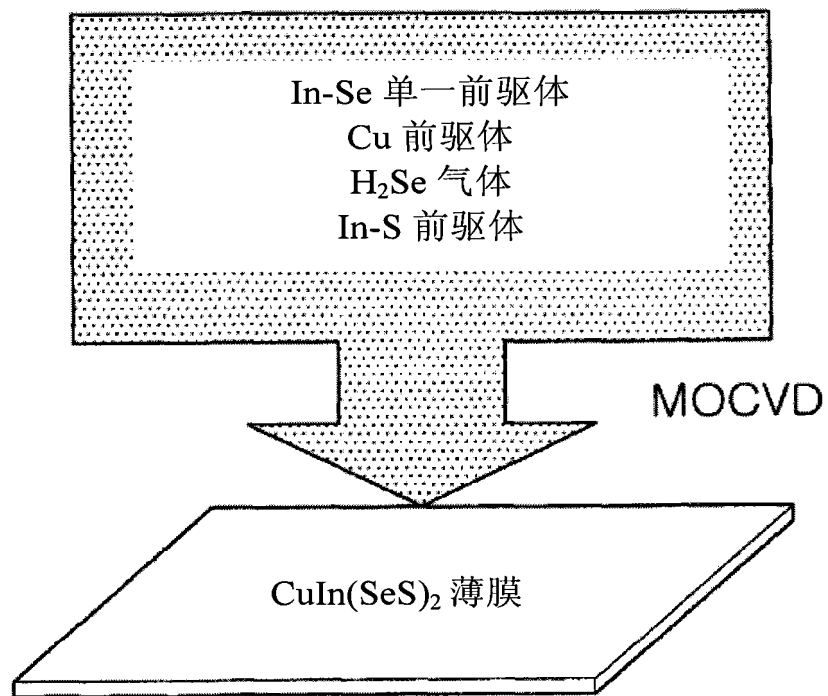


图 8

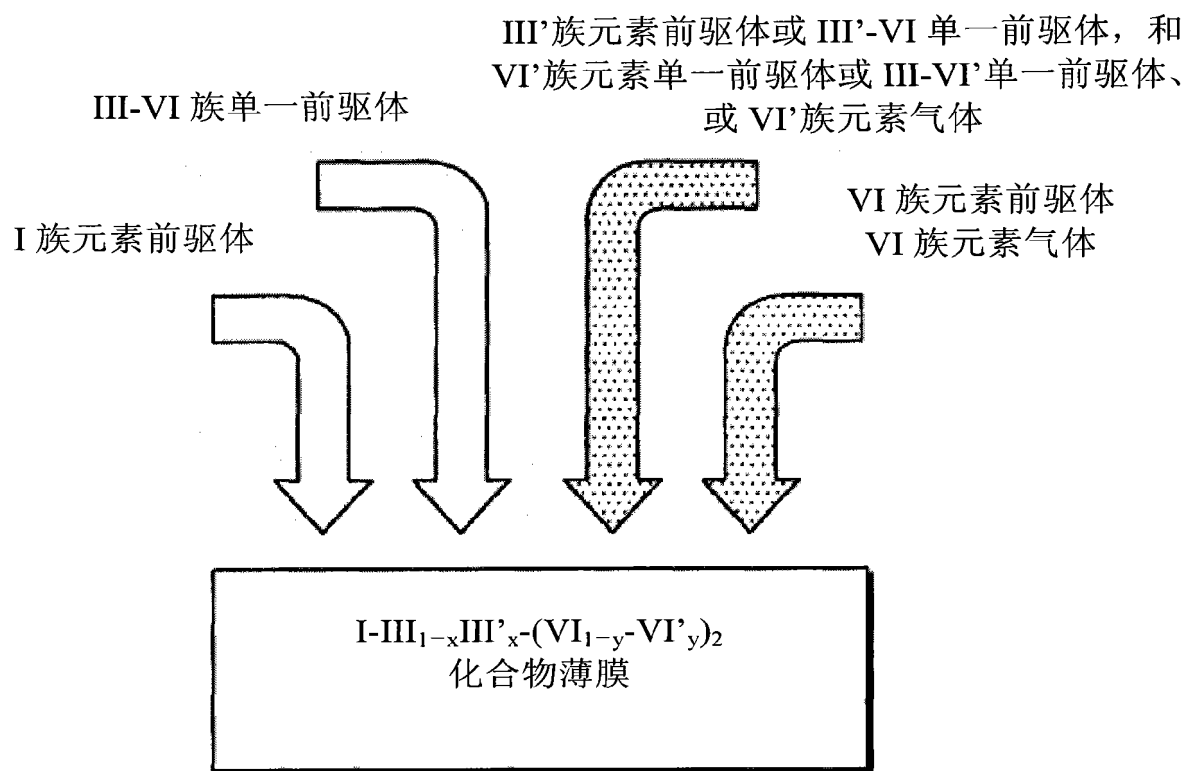


图 9

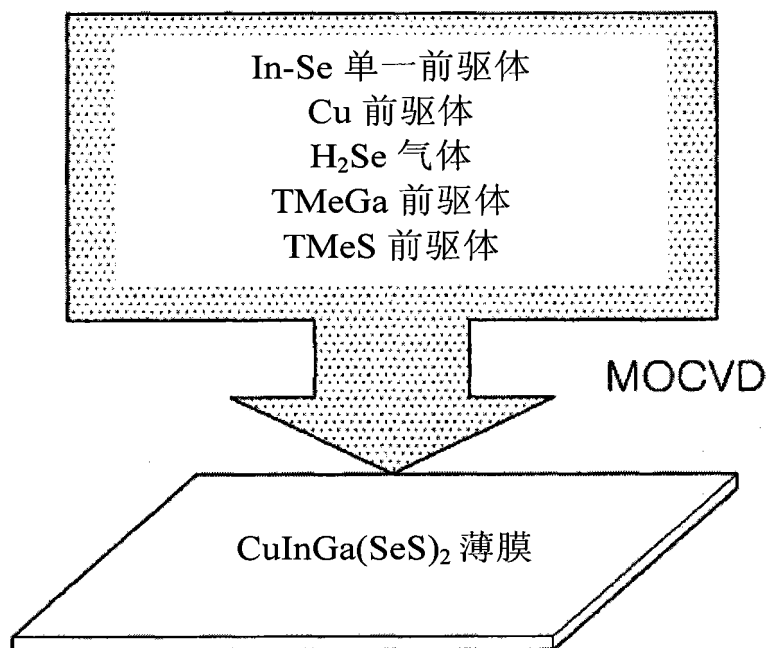


图 10



图 11

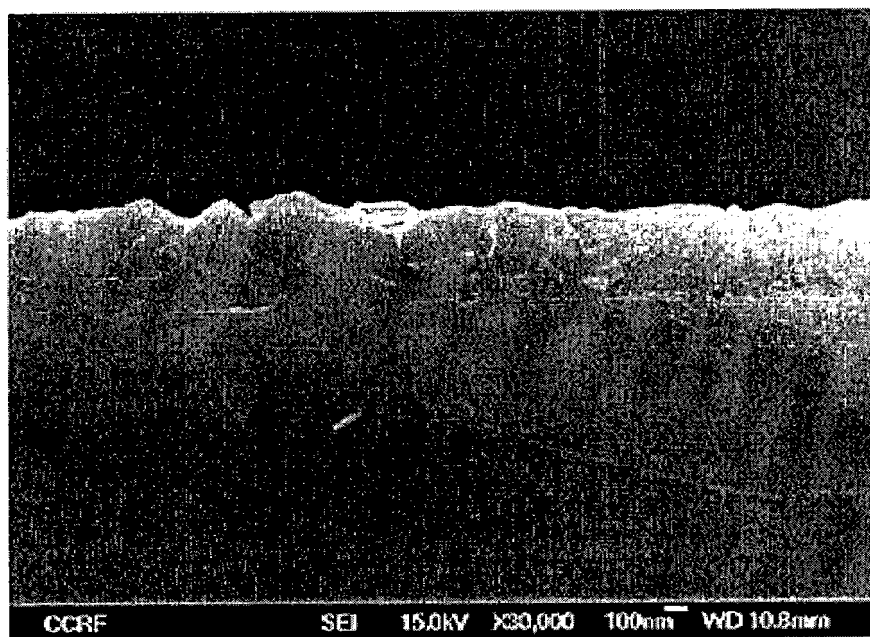


图 12

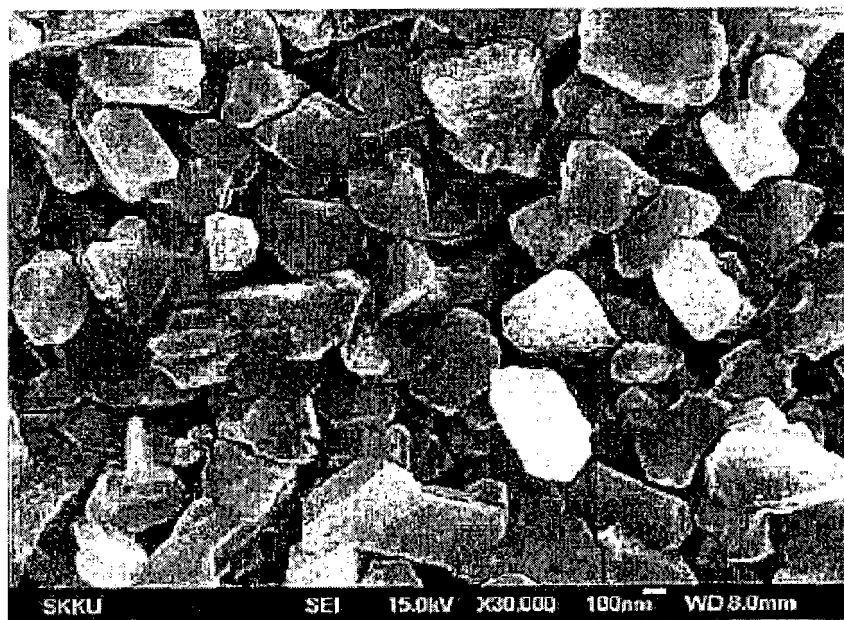


图 13

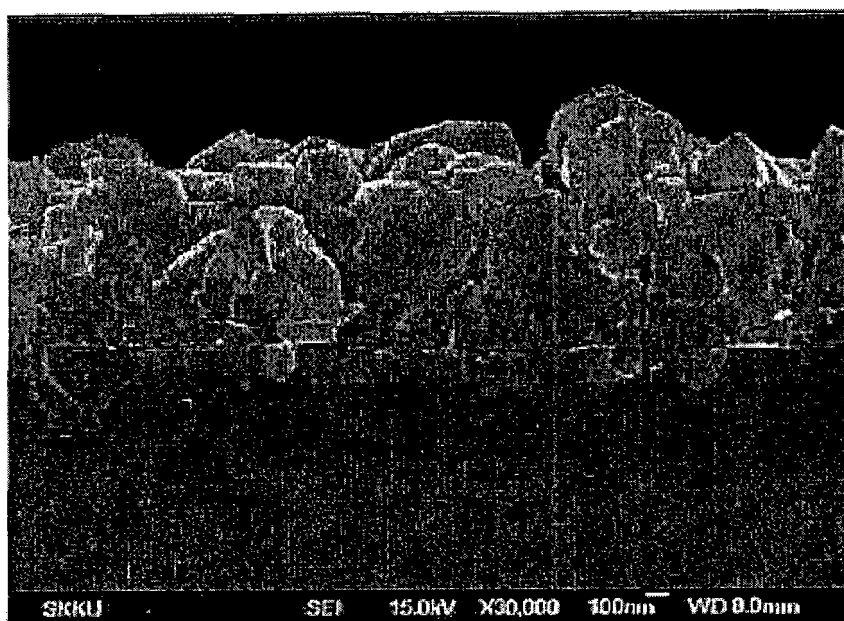


图 14

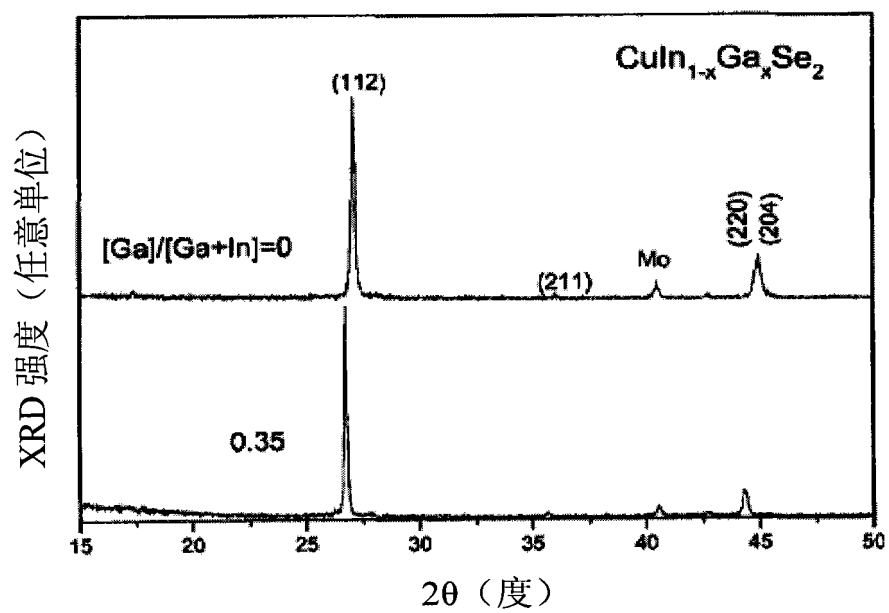


图 15

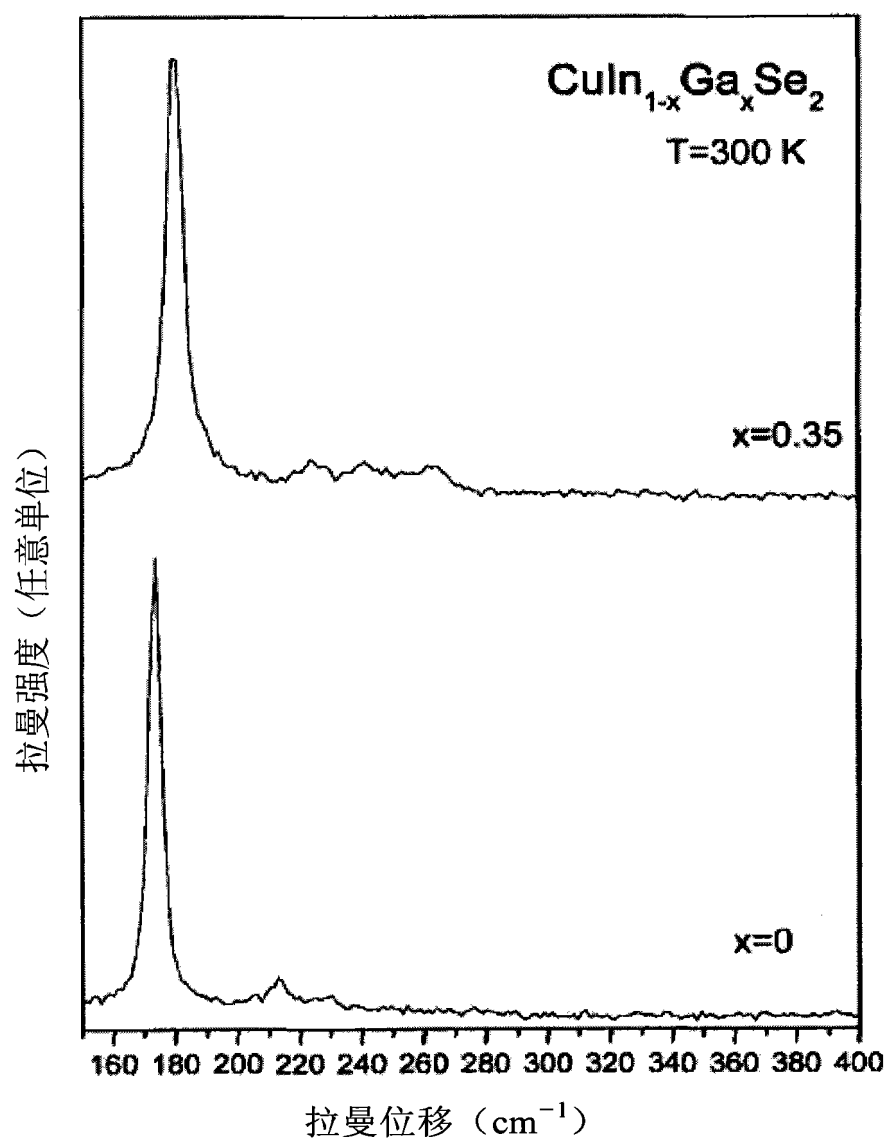


图 16