

Cu(In,Ga)Se₂ 太阳能电池缓冲层 ZnS 薄膜性质及应用*

刘 琪^{1,†} 冒国兵¹ 敖建平²

(1 安徽工程科技学院机械工程系, 芜湖 241000)
(2 南开大学光电子薄膜器件与技术研究所, 天津 300071)

摘要: 在含有 ZnSO₄, SC(NH₂)₂, NH₄OH 的水溶液中采用 CBD 法沉积 ZnS 薄膜, XRF 和热处理前后的 XRD 测试表明, ZnS 沉积薄膜为立方相结构, 薄膜含有非晶态的 Zn(OH)₂. 光学透射谱测试表明, 制备的薄膜透过率($\lambda > 500\text{nm}$)约为 90%, 薄膜的禁带宽度约为 3.51eV. ZnS 薄膜沉积时间对 Cu(In,Ga)Se₂ 太阳能电池影响显著, 当薄膜沉积时间在 25~35min 时, 电池的综合性能最好. 对比了不同缓冲层的电池性能, 采用 CBD-CdS 为缓冲层的电池转换效率、填充因子、开路电压稍高于 CBD-ZnS 为缓冲层的无镉电池, 但无镉电池的短路电流密度高于前者, 两者转换效率相差 2% 左右. ZnS 可以作为 CIGS 电池的缓冲层, 替代 CdS, 实现电池的无镉化.

关键词: 化学水浴沉积; ZnS 薄膜; CIGS 太阳能电池

PACC: 7280E; 7340L; 7360F

中图分类号: TK511+.4

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2007)05-0726-05

1 前言

Cu(In,Ga)Se₂ (简称 CIGS) 薄膜太阳能电池是 20 世纪 80 年代后期开发出来的新型太阳能电池, 典型结构为如下的多层膜结构: Al 电极/MgF₂ 减反射膜/ZnO:Al 透明电极/高阻 ZnO 窗口层/缓冲层/CIGS 光吸收层/Mo 背电极/钠钙玻璃. 其中, 缓冲层多采用化学水浴法(CBD)沉积的 CdS 薄膜. 以 CBD-CdS 为缓冲层的 CIGS 电池光电转换效率已达到 19.5%^[1], 中试线生产 30cm×30cm 电池组件效率超过 13%, 连续化生产的电池组件平均转换效率达 11.62%^[2].

由于 Cd 属于重金属, 对环境保护不利, 开发无 Cd 的 CIGS 太阳能电池已成为全球此类电池研究的热点. 同时 CdS 薄膜禁带宽度只有 2.4eV, 对电池吸收层短波响应有一定影响^[3,4]. 无镉缓冲层种类很多, 但主要可以分为 Zn 的硫化物、硒化物或氧化物, In 的硫化物或硒化物两大类, 制备的方法主要是化学水浴法. 已经能够用于生产大面积 CIGS 的无镉缓冲层的方法有化学水浴法制备的 ZnS 和原子层化学气相沉积的 In₂S₃^[5,6].

以 ZnS 薄膜作为电池的缓冲层, 不但消除了

Cd 污染, 而且可增加吸收层短波响应. CBD 法制备的 ZnS 与 CIGS 太阳能电池窗口层 ZnO 材料类似, 有利于 p-n 结的形成^[7]. 目前日本国家能源发展组织(NEDO)采用化学水浴法制备的 Zn(O,S,OH) 为缓冲层的 CIGS 薄膜太阳能电池转换效率已达 18.6%^[8]. 国内, 南开大学研制的 CIGS/CdS 太阳能电池转换效率超过 12%^[9], 无镉 CIGS 电池还未见报道.

本文采用化学水浴法制备了 ZnS 薄膜, 研究了其晶相结构、光学性能和表面形貌. 制备了 CIGS/ZnS 薄膜太阳能电池, 研究了 ZnS 薄膜化学水浴沉积时间对电池性能的影响, 比较了 CIGS/CdS 电池和 CIGS/ZnS 电池性能的差异.

2 实验

2.1 实验原理

由于 ZnS 的溶度积 ($K_{sp} = 10^{-24.7}$) 很小^[10], 若让 Zn²⁺ 和 S²⁻ 直接反应, 极易生成沉淀 ($\text{Zn}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{ZnS} \downarrow$), 膜厚难以控制, 且膜的质量难以保证. 因此, 必须严格控制溶液中 Zn²⁺ 和 S²⁻ 的浓度. 本实验采用氨水作为络合剂, 溶液中 Zn 主要是以

* 国家高技术研究发展计划(批准号:2004AA513021), 安徽省高等学校青年教师科研基金(批准号:2006jq1151)和安徽省教育厅自然科学基金(批准号:KJ2007B062)资助项目

† 通信作者. Email: modieer_67@163.com

2006-11-04 收到, 2006-12-21 定稿

Zn-NH₃ 络合离子存在. 在碱性条件下, 溶液中有大量 Zn(OH)₂ 沉淀生成 (Zn(OH)₂, $K_{sp} = 10^{-15.3}$), 消耗 Zn²⁺, 使薄膜生长困难. 所以, 控制溶液中的 Zn 的氢氧化物的生成至关重要, 为了得到 ZnS 就必须将溶液中生成的 Zn(OH)₂ 最小化.

CBD ZnS 溶液中薄膜的沉积过程与 CBD CdS 相似, 一般认为发生如下 3 个过程^[11]:

首先各种 Zn-络合离子分解, 产生游离态的 Zn²⁺, 即 $[Zn(NH_3)_n]^{2+} \rightleftharpoons Zn^{2+} + nNH_3$

硫脲在碱性条件下分解, 得到游离态的 S²⁻, 即 $SC(NH_2)_2 + OH^- \rightleftharpoons SH^- + CN_2H_2 + H_2O$

$SH^- + OH^- \rightleftharpoons S^{2-} + H_2O$

游离态的 Zn²⁺ 和游离态的 S²⁻ 反应就生成 ZnS, 即 $Zn^{2+} + S^{2-} \rightarrow ZnS(S)$

氨水做络合剂时, Zn-氨根络合离子主要是以 $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ 的形式存在, 其稳定系数 k 为 10^{8.9}, CBD CdS 时, 氨水作络合剂, 溶液中 Cd²⁺ 主要是以 $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$ 的形式存在, 其稳定系数 $k = 10^{6.9}$. 从这两个数据可以看出, 与 CBD CdS 相比, ZnS 化学水浴沉积困难, 反应速度慢.

2.2 实验过程

衬底为玻璃衬底和镀钼玻璃衬底, 首先在清洗液中超声振荡 30min, 然后用去离子水冲洗, 最后用高纯 N₂ 气干燥备用.

所用药品均为分析纯试剂, 采用二次去离子水配制, 溶液组成为 ZnSO₄: 0.01 ~ 0.10M, SC(NH₂)₂: 0.07~0.37M, NH₄OH: 0.90 ~ 4M. 将配置好的溶液放入 82℃ 的恒温水浴槽中, 搅拌开始沉积 ZnS 薄膜.

利用美国 Ambios 公司的 XP-2 型台阶仪测定沉积薄膜的厚度. 采用日立公司的 S-3500N 扫描电镜分析薄膜的表面形貌. 晶相结构采用荷兰 Panalytical 公司 X'Pert Pro 型 X 射线衍射仪 (XRD) 分析确定, 扫描范围为 20°~70°, 扫描速度为 0.08°/s, CuK_α 辐射 ($\lambda \approx 0.154178\text{nm}$). 其光学性质用紫外-可见透射谱来测量.

3 结果与讨论

3.1 ZnS 薄膜的晶相结构

图 1 是 CBD 制备的 ZnS 薄膜的典型 XRD 衍射图谱, 其中曲线 a 的衬底为镀 Mo 玻璃衬底, 曲线 b 的衬底为玻璃. 从图中可以发现, 曲线 a 除了出现了两个 Mo 的衍射峰外, 几乎与曲线 b 类似. 两种衬底上沉积的薄膜在 29.6°, 49.5°, 58.7° 位置附近有 3 个 ZnS 的衍射峰, 对应的晶面分别为 (111),

(220) 和 (311), 其晶面间距分别为 0.304705, 0.186416, 0.160170nm, 和立方相 (JCPDS 79-0043) 的 ZnS 相符, 可以确定为立方相. 衍射峰不尖锐, 说明薄膜的结晶不好, 这与国外研究的状况是一致的, 即 CBD 沉积的 ZnS 薄膜结晶较差^[12~14]. 到目前为止, 未见有明显衍射峰值的 CBD ZnS 的报道. 在这两种衬底上, 沉积的薄膜都为立方相 ZnS, 镀 Mo 玻璃衬底上结晶稍好于玻璃衬底, 衍射峰稍有偏移.

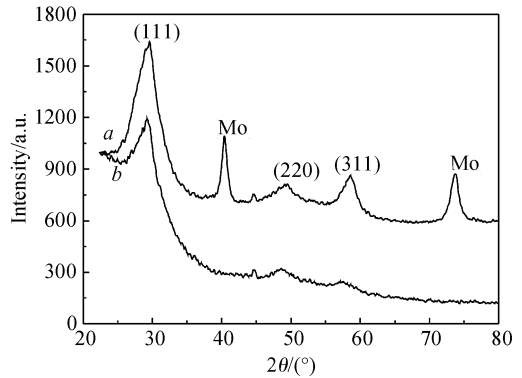


图 1 不同衬底上沉积的 ZnS 薄膜的 XRD 谱
Fig.1 X-ray diffraction spectra of ZnS thin films on different substrates

对 Mo 片上沉积的薄膜进行 XRF 检测, 得到 O : S : Zn 为 46.5 : 25.4 : 28.1 (原子比), 沉积的薄膜中 O 的含量很高. 对玻璃衬底上的薄膜在空气中进行 250℃ 退火 4h 的热处理, 热处理后薄膜的 XRD 谱如图 2 所示.

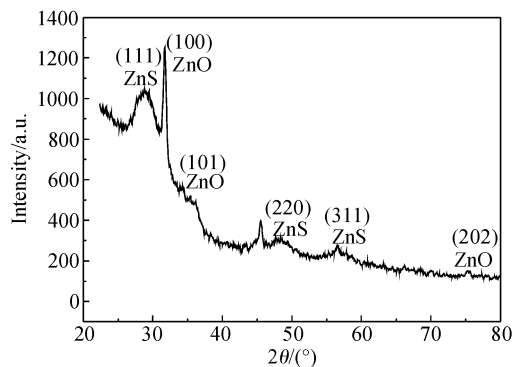


图 2 玻璃衬底上沉积的 ZnS 薄膜热处理后的 XRD 谱
Fig.2 X-ray diffraction spectrum of ZnS thin film after annealing on glass substrate

从 2 图中可以看出, 热处理后的薄膜不仅有上述三个 ZnS 的峰, 还在 31.6°, 34.3° 和 75.5° 位置附近出现三个 ZnO 的衍射峰, 所对应的晶面分别为 (100), (101), (202), 其晶面间距分别为 0.282075,

0.248446 和 0.125925nm. 与标准卡片对比可知, 热处理后出现的 ZnO 晶面间距和立方相(JCPDS 75-1533)的 ZnO 标准值相符. 由于热处理后薄膜中出现 ZnO 的衍射峰而热处理前却没有, 可以认为沉积的薄膜中含有 $Zn(OH)_2$ 水合物, 在热处理过程中脱水形成了 ZnO 结晶, 这也与 XRF 检测到薄膜中存在大量的 O 结果是一致的. Bhattacharya 等人^[16]采用 CBD 方法对沉积的 ZnS 薄膜进行 XPS 分析发现, 薄膜中有 O^{2-} 和 OH^- 存在, 这与我们 XRD 测试结果是一致的. 沉积 ZnS 缓冲层是在碱性条件下进行的, 溶液中的 OH^- 易于与 Zn^{2+} 结合生成 $Zn(OH)_2$.

另外, 图 1 和图 2 三条 XRD 曲线在 45° 左右都出现了一个较小但很明显的衍射峰, 且热处理后此衍射峰强度增加. 这可能是某些与 ZnS 共存的化学物质, 但目前还未证明其为哪种物质.

3.2 ZnS 薄膜的光学性能

图 3 是玻璃衬底上 CBD 沉积的 ZnS 薄膜(厚度约为 80nm)的光透射率谱和 $(\alpha hv)^2 - hv$ 的关系图. 从图中可以看出, 曲线的吸收边陡直, 表明 ZnS 薄膜的光透过性良好. 波长大于 470nm, ZnS 薄膜的透过率大于 90%, 能够作为 CIGS 太阳电池的缓冲层.

由于 ZnS 是直接带隙半导体材料, 其吸收系数和禁带宽度的关系是:

$$\alpha = (hv - E_g)^{1/2}$$

其中 α 为吸收系数; E_g 为禁带宽度; hv 为光子的能量. 为了计算 E_g , 对 $(\alpha hv)^2 - hv$ 做曲线, 然后做曲线的切线, 切线与 hv 轴的交点所对应的能量就是薄膜的禁带宽度. 从图中可以看出, 制备的 ZnS 薄膜的禁带宽度 $E_g = 3.51eV$.

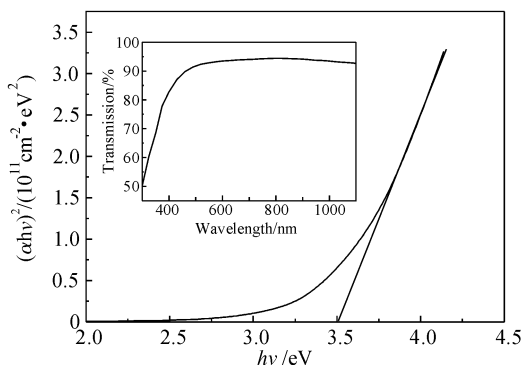


图 3 ZnS 薄膜的透射光谱图和 $(\alpha hv)^2 - hv$ 的关系曲线
Fig.3 Optical transmission spectrum of ZnS thin film and relationship between $(\alpha hv)^2$ and hv

3.3 ZnS 薄膜的表面形貌

图 4 是图 3 中 ZnS 试样的表面形貌图, 从图中可以看出, ZnS 表面结晶细致, 晶粒较小. 由于 CBD 过程总是同时存在溶液中的同相沉积过程和衬底上的异相沉积过程, 前者导致溶液中生成沉淀, 后者使衬底上生长薄膜, 所以 CBD 制备的 ZnS 薄膜表面会附着少量的颗粒.

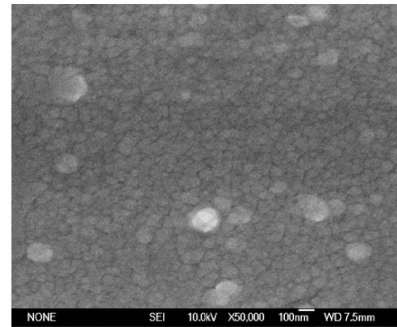


图 4 典型的 ZnS SEM 照片

Fig.4 Typical SEM photo graph of ZnS thin films

3.4 ZnS 薄膜在 CIGS 太阳电池中的应用

在普通钠钙玻璃上用直流溅射法沉积 $1\mu m$ 的 Mo 导电层, 三步法真空蒸发沉积约 $2\mu m$ 厚的 CIGS 薄膜, 采用不同沉积时间制备 ZnS 薄膜, 直流磁控溅射沉积约 800nm 厚的低阻 ZnO:Al, 最后真空蒸镀 Al 电极.

图 5 是 CBD-ZnS 薄膜沉积时间对 CIGS 太阳电池性能的影响(其中沉积时间为 0 是指 CIGS 电池没有沉积 ZnS 缓冲层, 直接溅射低阻 ZnO).

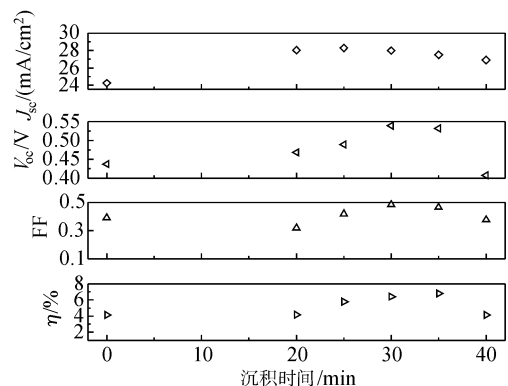


图 5 CIGS 太阳电池性能与 CBD-ZnS 沉积时间的关系
Fig.5 Basic cell parameters of the CIGS solar cells as a function of the ZnS deposition time

从图 5 中可以看出, ZnS 缓冲层沉积时间对

CIGS 电池性能的影响很显著:随着薄膜沉积时间的增加,薄膜厚度增加,电池的转换效率(η)、填充因子(FF)、开路电压(V_{oc})和短路电流密度(J_{sc})都呈上升趋势,但并不是一直增加的,当薄膜沉积时间为40min时,薄膜的各项性能指标又有所下降.这是由于 CBD-ZnS 缓冲层电阻很高,当缓冲层的厚度超过一定值后,电池的串联电阻增加,从而使得电池性能下降.可见 ZnS 薄膜的最佳沉积时间为 25~35min.

图6是采用 CBD-ZnS 和 CBD-CdS 作为缓冲层的 CIGS 太阳能电池的 J - V 特性曲线对比图. Al/ZnO:Al/ZnO(70nm)/CBD-CdS(50nm)/CIGS/Mo/SLG 结构的电池转换效率为 7.71%,其中 $V_{oc} = 0.436V$, $J_{sc} = 32.24mA/cm^2$, $FF = 0.548$. 另一方面,结构为 Al/ZnO:Al/CBD-ZnS(100nm)/CIGS/Mo/SLG 的电池转换效率为 5.95%,其中 $V_{oc} = 0.380V$, $J_{sc} = 35.06mA/cm^2$, $FF = 0.447$. 两者相比,ZnS 作为缓冲层的电池短路电流较大,而 CdS 作为缓冲层的电池开路电压较高.缓冲层为 ZnS 的电池串联电阻 R_s 高,而并联电阻 R_{sh} 小,这使得这类电池的填充因子比 CIGS/CdS 电池低.由于采用的 CIGS 薄膜 Ga 含量较低,所以电池的开路电压都不高.以上数据表明,采用无镉的 ZnS 缓冲层也能制备出较高转换效率的太阳能电池.

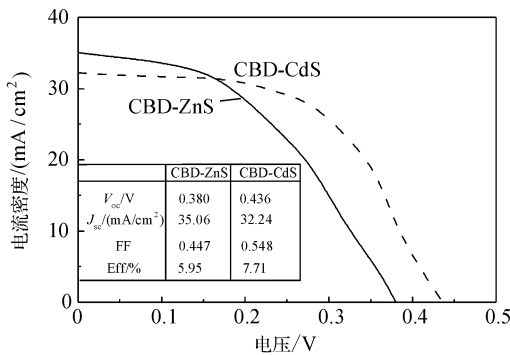


图6 CBD-ZnS 和 CBD-CdS CIGS 太阳能电池的 J - V 特性曲线
Fig.6 Comparison of the J - V characteristics of CIGS thin-film solar cells fabricated using CBD-ZnS or CBD-CdS buffer layers

图7是图6所示的 CIGS 电池的量子效率对比图.从图7中可以看出,在短波区,缓冲层为 ZnS 的 CIGS 太阳能电池光响应强于 CBD-CdS/CIGS 太阳能电池,这与 CBD-ZnS 的禁带宽度值(理论值 3.8eV)大于 CBD-CdS(理论值 2.4eV)是一致的.由于制备的 ZnS 薄膜缺陷较多,使得电池在长波区的光谱响应明显弱于缓冲层为 CdS 的 CIGS 电池.

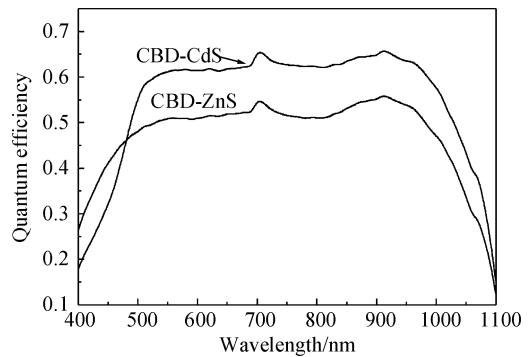


图7 图6中的 CIGS 电池的量子效率对比图
Fig.7 Spectral response curves for the same CIGS solar cells shown in Fig.6

4 结论

(1)从含有 $ZnSO_4$, $SC(NH_2)_2$, NH_4OH 的水溶液中采用 CBD 法沉积了 ZnS 薄膜.XRD 测试结果表明,CBD 制备的 ZnS 薄膜为立方相结构;XRF 测试发现薄膜中氧的含量非常高;对玻璃衬底上沉积的 ZnS 热处理后,其 XRD 曲线出现三个立方相的 ZnO 衍射峰,据认为 CBD 沉积的 ZnS 薄膜中存在大量的 $Zn(OH)_2$ 水合物.制备的 ZnS 薄膜透过率($\lambda > 500nm$)约为 90%,薄膜的禁带宽度约为 3.51eV;SEM 测试表明,ZnS 表面结晶细致,晶粒较小,表面有少量附着颗粒.

(2)制备了 CIGS/ZnS 电池,并研究了 ZnS 薄膜沉积时间对电池性能的影响.结果表明,随着 ZnS 薄膜沉积时间的增加,电池的 η , FF, V_{oc} 和 J_{sc} 总体上都呈上升趋势,但并不是一直增加的,当薄膜沉积时间为 40min 时,薄膜的各项性能指标又有所下降.因此,ZnS 薄膜化学水浴沉积时间控制在 25~35min 时,电池的综合性能最好.

(3)对比了 CIGS/ZnS 和 CIGS/CdS 电池,发现有镉电池的转换效率、填充因子、开路电压均高于无镉电池,但短路电流密度小于无镉电池.两者转换效率相差 2% 左右,这与国外的研究结果是一致的.所以,ZnS 可以作为 CIGS 电池的缓冲层,替代 CdS,实现电池的无镉化.

参考文献

- [1] Green M A, Emery K, King D L, et al. Solar cell efficiency tables. Version 25. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 2005, 13: 49
- [2] Powalla M, Dimmler B. Development of large area CIGS modules. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2003, 75: 27
- [3] Oladeji I O, Chow L, Liu J R, et al. Comparative study of

- CdS thin films deposited by single, continuous, and multiple dip chemical processes. *Thin Solid Films*, 2000, 359:154
- [4] Zhang H, Ma X Y, Xu J, et al. Directional CdS nanowires fabricated by chemical bath deposition. *J Cryst Growth*, 2002, 246:108
- [5] Siebentritt S. Alternative buffers for chalcopyrite solar cells. *Solar Energy*, 2004, 77:767
- [6] Spiering S, Hariskos D, Powalla M, et al. Cd-free Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells modules with In₂S₃ buffer layer by ALCVD. *Thin Solid Films*, 2003, 359:431
- [7] Negami T, Aoyagi T, Satoh T, et al. Cd-free CIGS solar cells fabricated by dry process. *Proceeding of the 29th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, New Orleans, American, 2002:656
- [8] Contreras M A, Nakada T, Hongo M, et al. ZnO/ZnS(O,OH)/Cu(In,Ga)Se₂/Mo solar cell with 18.6% efficiency. *Proceeding 3rd World Conference of Photovoltaic Energy Conversion*, Osaka, Japan, 2003:216
- [9] Ao Jianping, He Qing, Sun Guozhong, et al. Crystal structure and properties of chemical bath deposited CdS thin films. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2005, 7:1347 (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, 7:1347]
- [10] Dona J M, Herrero J. Chemical bath codeposited CdS-ZnS film characterization. *Thin Solid Film*, 1995, 268:5
- [11] Vidal J, Vigil O, De Melo O, et al. Influence of NH₃ concentration and annealing in the properties of chemical bath deposited ZnS films. *Materials Chemistry and Physics*, 1999, 61:139
- [12] Cheng Jie, Fan Dongbo, Wang Hao, et al. Chemical bath deposition of crystalline ZnS thin film. *Electronic Journals*, 2003, 18(7):67
- [13] Kushiya K. Development of Cu(InGa)Se₂-based thin-film PV modules with a Zn(O,S,OH)_x buffer layer. *Solar Energy*, 2004, 77:717
- [14] Dona J M, Herrero J. Process and film characterization of chemical-bath-deposited ZnS thin films. *J Electrochem Soc*, 1994, 141(1):205
- [15] Oladeji I O, Chow L. A study of the effects of ammonium salts on chemical bath deposited zinc sulfide thin films. *Thin Solide Films*, 1999, 339:148
- [16] Battacharya R N, Ramanathan K. Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells with buffer layer alternative to CdS. *Solar Energy*, 2004, 77:679

Properties and Applications of ZnS Buffer Layers for Cu(In,Ga)Se₂ Thin Film Solar Cells*

Liu Qi^{1,†}, Mao Guobing¹, and Ao Jianping²

(1 *Department of Mechanical Engineering, Anhui University of Technology and Science, Wuhu 241000, China*)

(2 *Institute of Photo-Electronic Thin Film Devices and Technology, Nankai University, Tianjin 300071, China*)

Abstract: We report the deposition and structural characterization of zinc sulfide (ZnS) thin films by chemical bath deposition (CBD) from a bath containing thiourea, ZnSO₄, and ammonia in aqueous solution. The XRF and XRD analysis of as-deposited and annealed films show that the films have cubic ZnS structure with Zn(OH)₂. Transmission measurements show that the optical transmittance is about 90% when the wavelength is over 500nm. The band gap (E_g) value of the deposited film is about 3.51eV. The effect of the ZnS buffer layer deposition time on device performance is studied. The result shows that the cell performance with a CBD-ZnS buffer layer deposited for 25~35min is best. The performance of CIGS solar cells with different buffer layers is compared. These results suggest that CBD-ZnS thin film can alternate CBD-CdS thin film as the buffer layer of CIGS solar cells.

Key words: chemical bath deposition; ZnS thin films; Cu(In,Ga)Se₂ solar cells

PACC: 7280E; 7340L; 7360F

Article ID: 0253-4177(2007)05-0726-05

* Project supported by the National High Technology Research and Development Program of China (No. 2004AA513021), the Academic Young Teacher Fund Project of Anhui Province (No. 2006jq1151), and the Natural Science Foundation of the Department of Education of Anhui Province (No. KJ2007B062)

† Corresponding author. Email: modieer_67@163.com

Received 4 November 2006, revised manuscript received 21 December 2006

©2007 Chinese Institute of Electronics