

化学水浴法制备 ZnS 薄膜的结构与性能*

李仲¹, 黄赛濠², 洪瑞江²

(1. 青海民族大学物理与电子信息科学学院, 青海 西宁 810007;
2. 中山大学物理学院//广东省光伏技术重点实验室, 广东 广州 510006)

摘要: 采用化学水浴法制备了 ZnS 薄膜, 并从沉积 ZnS 薄膜的化学反应原理出发, 对其结构和性能进行了综合研究。结果表明: 随着沉积时间的增加, ZnS 薄膜厚度增加, 其光学透过率降低, 薄膜的禁带宽度也随之变小, 最小值为 3.74 eV; 而薄膜的粗糙度变化不大, 其值在 6~9 nm 之间。随着反应物浓度的增加, 薄膜的光学透过率先增加后减小的变化, 当反应物浓度过低或过高时, 沉积反应都会向同质反应偏移, 在薄膜表面生成杂质, 导致薄膜不均匀。当沉积时间为 120 min, ZnSO₄、SC(NH₂)₂ 和 NH₃·H₂O 的浓度分别为 0.03、0.4 和 4.0 mol/L 时, 沉积的 ZnS 薄膜呈均匀致密结构, 成分为单一 ZnS 相, 其光学透过率在 450~900 nm 波段高于 70%。

关键词: 硫化锌; 化学水浴法; 铜铟镓硒; 薄膜太阳能电池; 缓冲层

中图分类号: TM914.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2017) 03-0078-07

The structure and properties of ZnS films prepared by chemical bath deposition

LI Zhong¹, HUANG Saihao², HONG Ruijiang²

(1. College of Physics and Electronic Information Engineering, Qinghai Nationalities University, Xining 810007, China;

2. School of Physics//Guangdong Provincial Key Laboratory of Photovoltaic Technology, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510006, China)

Abstract: ZnS thin buffer layers were prepared by chemical bath deposition (CBD) process. The structures and optical properties of the films were studied systematically based on the chemical reaction principle. The results demonstrated that the thickness of ZnS film increased with the increase of deposition time, while the optical transmittance and the band gap decreased. The minimum E_g was determined to be 3.74 eV. The surface roughness of the as-deposited films remained a low level, of which value remained between 6~9 nm. As the concentration of the reactant increased, the optical transmittance increased first and then decreased. When the concentration of the reactants were too high or too low, the deposition reaction shifted to homogeneous reactions and impurities emerged on the surface of the films, resulting in inhomogeneous films. The optimized concentrations of ZnSO₄, SC(NH₂)₂ and NH₃·H₂O were 0.03, 0.4, 4.0 mol/L, respectively. The single-phased ZnS films were homogeneous and compact with the optical transmittance over 70% at the wavelength of 450~900 nm.

Key words: ZnS; chemical bath deposition (CBD); CIGS; thin film solar cell; buffer layer

* 收稿日期: 2017-03-06

基金项目: 青海省应用基础研究计划资助项目 (2014-ZJ-725); 广东省教育厅资助项目 (2013CXZDA002)

作者简介: 李仲 (1964年生), 女; 研究方向: 材料物理; E-mail: m13709736484@163.com

通信作者: 洪瑞江 (1966年生), 男, 教授; 研究方向: 薄膜材料与光伏技术; E-mail: hongruij@mail.sysu.edu.cn

铜铟镓硒 (CIGS) 薄膜太阳能电池近年来发展迅速, 其实实验室最高转换效率已达到 22.6%^[1]。高效 CIGS 薄膜太阳能电池在吸收层 CIGS 与窗口层 ZnO 之间会引入一层缓冲层, 以减小 CIGS 与 ZnO 的能带和晶格失配, 调整带边失调, 提高 p-n 结质量^[2]。目前最高效率 CIGS 薄膜太阳能电池的缓冲层采用的是 II-VI 化合物半导体 CdS 薄膜。由于制备工艺不同, CdS 薄膜具有闪锌矿结构和纤锌矿结构, 两种结构都与 CIGS 之间有良好的匹配。CdS 层还可以防止溅射 ZnO 时, 工艺过程对 CIGS 吸收层的损害, 并且 S 可以钝化 CIGS 表面缺陷, Cd 可以在 CIGS 表面形成 Cd_{cu} 施主, 使薄膜表面反型^[3]。然而, Cd 是一种有毒的元素, 工艺过程中的 Cd 废液以及废旧电池中 Cd 的流失可能会造成环境的污染。同时, 由于 CdS 的带隙较低, 为 2.4 eV, 会导致材料对短波长光子的寄生性吸收, 使短路电流 J_{sc} 损失大约 2 mA/cm²^[4]。因此研究采用无 Cd 材料作为缓冲层是近些年来研究热点之一, 无 Cd 缓冲层材料需要具有和 CdS 相似的性能且对环境无污染等特性。近年来所使用的材料有 ZnSe、ZnS、ZnO 等^[5]。

由于 Cd、Zn 同属 IIB 族元素, 其化学性质相似, 因此其硫化物 ZnS 和 CdS 的性质也极为相似。硫化锌 (ZnS) 属于 II-VI 族直接带隙半导体化合物, 其禁带宽度为 3.6 ~ 3.8 eV, 兼具环境友好、可耐高温沉积、原料丰富等特性, 是理想的无镉缓冲层材料^[6-7]。本文在传统化学水浴法工艺的基础上, 研究了不同沉积工艺 (如氨水 (NH₃ · H₂O)、硫脲 (SC(NH₂)₂)、硫酸锌 (ZnSO₄) 的不同浓度以及沉积时间等) 对 ZnS 薄膜生长及性质 (如光学性能、结构、形貌等) 的影响, 探讨薄膜的生长机制, 优化出制备 ZnS 薄膜的工艺条件。

1 实验方法

选取尺寸为 25 mm × 75 mm × 1 mm 的钠钙玻璃载玻片为沉积衬底, 先用洗洁精对其进行清洗, 然后依顺序在稀盐酸、丙酮、无水乙醇、去离子水中, 分别超声清洗 15 min。采用化学水浴法 (CBD) 在衬底上沉积 ZnS 薄膜, 所用化学药品皆为分析纯。反应溶液的配制过程如下: 取 500 mL 的烧杯, 先将 ZnSO₄ 配成 200 mL 的基液, 置于水浴加热和磁力搅拌的环境中, 再配 70 mL SC(NH₂)₂ 溶液, 30 mL NH₃ · H₂O 溶液备用。待基液的温度升至 80 °C 时, 将 SC(NH₂)₂ 和 NH₃ · H₂O 同时倒入。再将载玻片用夹具固定, 竖直放入溶

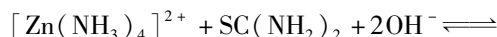
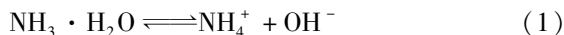
液, 通过调节反应物配比和反应时间来调控薄膜生长。沉积完毕后烘干, 进行进一步测试。

实验中, 采用 DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器, 由郑州长城科工贸有限公司生产, 其水槽容量为 250 ~ 2 000 mL, 加热功率为 300 W, 电机功率 25 W, 转速 0 ~ 1 250 r/min; 120 W 超声波清洗器, 容量 238 mm × 138 mm × 100 mm, 由瑞德公司生产; DHG-9076A 电热恒温鼓风干燥箱, 由上海浦东荣丰科学仪器有限公司生产; TP-214 电子天平, 精度为 0.1 mg, 由丹佛北京有限公司生产。

采用椭偏仪 (Sentech SpectraRay/3 型) 测定薄膜的折射率与厚度, 光学 3D 轮廓仪 (Veeco NT9100 型) 测量薄膜的表面粗糙度, X 射线衍射仪 (XRD) (PANalytical Empyrean 型) 分析薄膜的结晶性, 冷场发射扫描电子显微镜 (SEM) (JSM-6330F 型) 观察薄膜的微观形貌, 紫外/可见/近红外分光光度计 (Hitachi-U4100 型) 测量薄膜的光学透过率。

2 结果与讨论

实验中, 采用氨水体系沉积 ZnS 薄膜, 其反应原理式如式 (1) - (6) 所示。首先, NH₃ · H₂O 的水解达到电离平衡; ZnSO₄ 在溶液中溶解, 生成 Zn²⁺; 同时, Zn²⁺ 与 NH₃ · H₂O 发生络合反应, 生成 [Zn(NH₃)₄]²⁺; [Zn(NH₃)₄]²⁺ 被衬底的表面所吸附, SC(NH₂)₂ 水解所生成的 S²⁻ 接近 [Zn(NH₃)₄]²⁺ 时会导致锌氨络合键产生松弛, 最后 S²⁻ 置换氨配位体生成了 ZnS 薄膜。



其中 SC(NH₂)₂ 在碱性溶液进行水解反应, 释放出 S²⁻ 的反应式如下:



在 CBD 沉积过程中, 不同的反应物浓度与反应时间, 极大地影响沉积薄膜的成分及性能。实验中, 分别通过调整 ZnSO₄、SC(NH₂)₂、NH₃ · H₂O 的浓度以及反应时间来控制 ZnS 薄膜的生长。为了控制反应为氨水体系下的异质反应^[8], 通过进行正交实验分析后, 初步得出薄膜的沉积工艺为: 水浴

温度为 80 °C、磁转子的转速为 300 r/min, 而反应物 ZnSO_4 、 $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的浓度范围应分别控制在 0.015 ~ 0.030、0.2 ~ 0.5 和 2 ~ 5 mol/L 之间, 使成膜的质量较好。在该参数范围内, 继续探究各实验参数对薄膜沉积的影响。

2.1 沉积时间对沉积薄膜的影响

图 1 是在 ZnSO_4 、 $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的浓度分别为 0.025、0.4 和 4.0 mol/L 时, 不同沉积时间制备的 ZnS 薄膜的光透过率图谱。可以看出, 采用化学水浴法制备的 ZnS 的平均光透过率大于 75%, 薄膜具有吸收短波 (300 ~ 400 nm) 而透过长波 (>400 nm) 的特性, 这是由于 ZnS 薄膜的光学带隙为 3.7 eV, 其对应波长为 335 nm 左右, 即在理论上, ZnS 薄膜能吸收波长小于 335 nm 的光子, 而选择透过波长大于 335 nm 的光子。此外, 随着沉积时间的增加, ZnS 薄膜的透过率降低, 这主要是由于薄膜厚度随沉积时间增加而增大所引起的。同时, 薄膜的致密度增加也是光透过率下降的重要原因。

ZnS 薄膜为直接带隙材料, 其禁带宽度 E_g 与吸收系数 a 存在以下关系:

$$ah\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (7)$$

式中, h 为普朗克常数, ν 为入射光频率, A 为常数。以 $h\nu$ 为横坐标, $(ah\nu)^2$ 为纵坐标作图, 以曲线中的线性部分作直线, 直线与横坐标的截距就是薄膜的禁带宽度。由此可以得出: 沉积时间为 80、100、120 及 140 min 所制备的薄膜, 分别具有 3.80、3.80、3.76 及 3.74 eV 的禁带宽度。即随着沉积时间的增加, 薄膜的禁带宽度有下降趋势, 并接近 3.7 eV 的理论值。相对于理论值, 薄膜的禁带宽度均出现了蓝移, 这将有利于短波光子的透过, 有利于 CIGS 薄膜太阳能电池效率的提高。

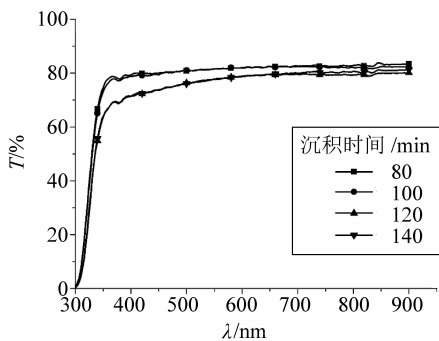
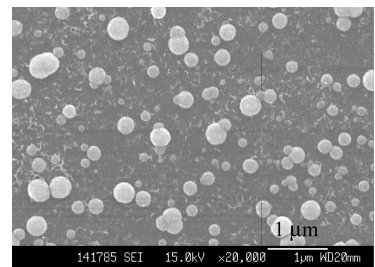


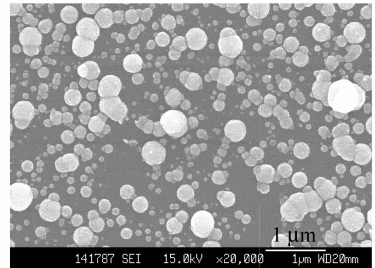
图 1 沉积时间对 ZnS 薄膜的光透过率的影响

Fig. 1 Dependence of the optical transmittance of ZnS films on deposition time

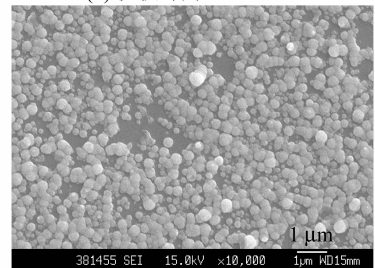
图 2 给出了沉积薄膜的 SEM 形貌图。从 SEM 形貌可以看出, 沉积时间为 80 min 和 100 min 时, 玻璃衬底上并没有形成薄膜, 只有 ZnS 颗粒; 当沉积时间增加到 120 min 时, ZnS 薄膜逐渐形成。这是由于在沉积初期, 属于预沉积阶段, 薄膜的生长还处于形核阶段, 当沉积时间达到 120 min 以后, 由于在衬底上的形核点增多, 其不断吸附新的 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 和 $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 粒子, 因此其沉积速率大大提升, 在衬底上形成连续 ZnS 薄膜。随着时间的继续增加, 薄膜表面形貌并无明显变化。经 3D 轮廓仪测量, 薄膜的粗糙度分别为 3.67、6.19、5.85、8.62 nm, 变化幅度不大。



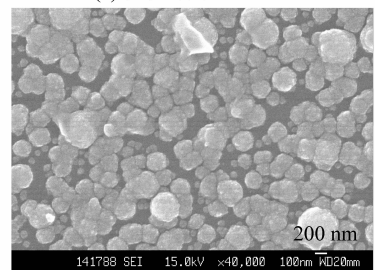
(a) 沉积时间 80 min



(b) 沉积时间 100 min



(c) 沉积时间 120 min



(d) 沉积时间 140 min

图 2 不同沉积时间制备的 ZnS 薄膜 SEM 形貌图

Fig. 2 SEM images of ZnS films prepared at different deposition times

2.2 ZnSO₄ 浓度对薄膜性能的影响

图3是在沉积时间120 min, SC(NH₂)₂和NH₃·H₂O的浓度分别为0.4和4.0 mol/L时,不同ZnSO₄浓度制备的ZnS薄膜的光透过率图谱。由图可以看出,在波长大于450 nm的波段,薄膜的光学透过率都在70%以上。当ZnSO₄的浓度较低(0.015 mol/L)时,薄膜在大于450 nm波段的光学透过率为最低,这是因为Zn²⁺的浓度过低,导致Zn/S的比值过小,以致薄膜过于疏松,使光在其表面散射。当Zn²⁺浓度的增加到0.020 mol/L时,薄膜的透过率得到大幅度提升(平均提升幅度约为8%),这说明衬底上形成了连续的薄膜。而当Zn²⁺的浓度进一步提高时,薄膜的光透过率出现了部分下降,这是薄膜厚度增加的结果。

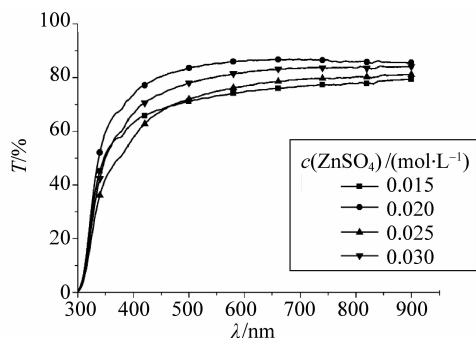


图3 不同ZnSO₄浓度制备的ZnS薄膜的光透过率图谱

Fig. 3 Optical transmittance of ZnS films prepared at different ZnSO₄ concentrations

图4给出了上述工艺制备的ZnS薄膜的SEM形貌。由图可以看出,当ZnSO₄处于较低浓度时(0.015 mol/L),ZnS呈颗粒状,薄膜并不能覆盖整个衬底,这是由于Zn源不足,使薄膜无法继续生长。随着Zn²⁺浓度的增加,沉积的ZnS薄膜越来越致密,当ZnSO₄的浓度为0.03 mol/L时,薄膜在衬底上连续分布,完整地覆盖衬底。表面上的白色颗粒为附着在薄膜表面的ZnS颗粒,可以通过去离子水冲洗去除。

2.3 SC(NH₂)₂浓度对薄膜的影响

图5给出了不同SC(NH₂)₂浓度制备的ZnS薄膜的光学透过率图谱,其它制备参数如下:时间为120 min,ZnSO₄和NH₃·H₂O的浓度分别为0.030和4.0 mol/L。由图5可知,薄膜的光学透过率在波长大于400 nm的波段范围均大于70%。随着SC(NH₂)₂浓度的增加,ZnS薄膜的光学透率先增加再降低。当SC(NH₂)₂浓度为0.3 mol/L时,

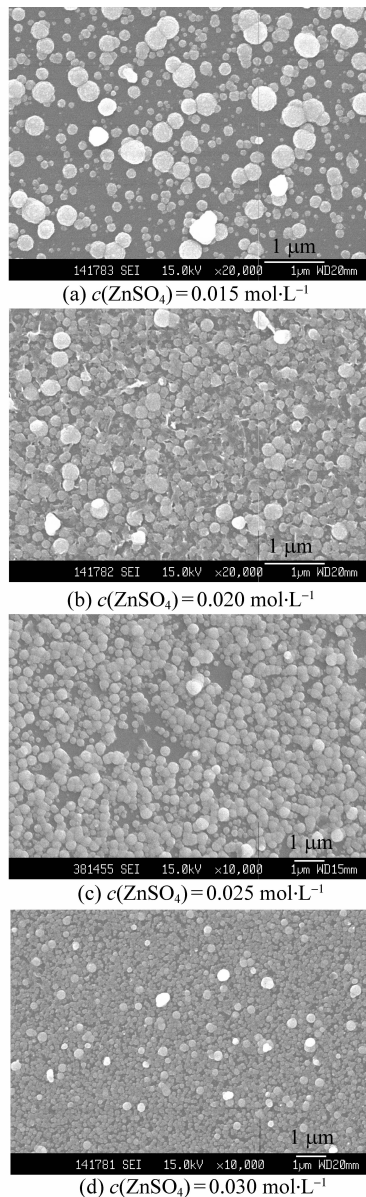


图4 不同ZnSO₄浓度制备的ZnS薄膜的SEM形貌图

Fig. 4 SEM images of ZnS films prepared at various ZnSO₄ concentrations (a) 0.015 mol/L;

(b) 0.020 mol/L; (c) 0.025 mol/L and (d) 0.030 mol/L

薄膜的光透过率达到最大,平均值为81.7%。当SC(NH₂)₂浓度继续提高时,所产生的Zn(OH)₂与ZnS大颗粒沉积在薄膜表面,导致薄膜的光学透过率反而下降。

图6给出了不同SC(NH₂)₂浓度制备的ZnS薄膜的SEM形貌图。从(a)图可以看出,薄膜的颗粒较少,即薄膜没有足够的形核点。这是因为在低浓度的SC(NH₂)₂情况下,由于S²⁻的浓度不足,导致其取代[Zn(NH₃)₄]²⁺锌氨络合键的能力下降,最终导致形核点数量不足,不能形成完整的薄膜。从(b)图和(c)图可以看出,随着SC(NH₂)₂浓

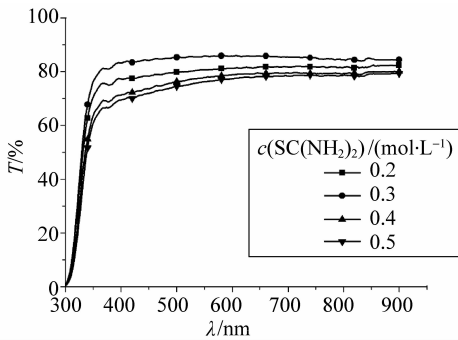


图 5 不同 $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 浓度制备的 ZnS 薄膜光透过率图谱

Fig. 5 Optical transmittance of ZnS films prepared at different $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ concentrations

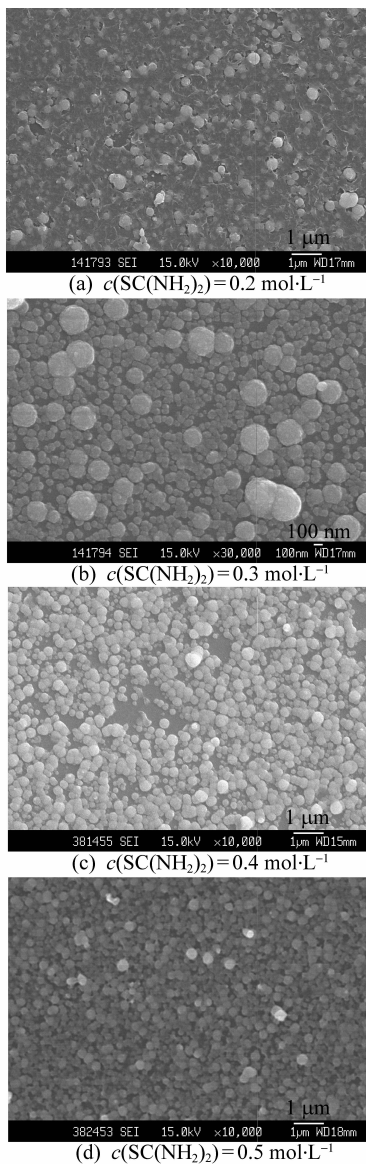


图 6 不同 $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 浓度制备的 ZnS 薄膜的 SEM 形貌

Fig. 6 SEM images of ZnS films prepared at various $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ concentrations

度的增加, ZnS 薄膜的形核点增加, 薄膜逐渐连续生长, 并在 $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 浓度为 0.4 mol/L 时, 形成致密连续的 ZnS 薄膜。当 $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 浓度达到 0.5 mol/L 时, 溶液中 S^{2-} 浓度增加, 导致 ZnS 胶粒增多, 最终导致薄膜表面的 ZnS 颗粒大量附着, 不利于后续工艺的沉积。因此, 结合薄膜的光透过率测试, 为了提高薄膜的性能和质量, 应避免选用过低或过高的 $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 浓度, 在本研究中确定为 0.4 mol/L 较为合适。

2.4 氨水浓度对薄膜生长的影响

$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 浓度对沉积薄膜的性能也有较大的影响, 它不仅起着使 $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 水解、控制 PH 值的作用, 它还是重要的络合剂, 其络合作用有效地控制了反应溶液中自由 Zn^{2+} 的浓度, 抑制了同质反应。图 7 给出了样品的光透过率比较, 样品的制备参数是: 时间为 120 min , ZnSO_4 浓度为 0.030 mol/L , $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 浓度为 0.4 mol/L 时。从光学透过率曲线可以看出, 随着 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 浓度的增大, 在波长小于 400 nm 的曲线出现了红移, 光透过率逐渐减小。在波长大于 400 nm 的波段, 光透过率先增大后减小, 在浓度为 4.0 mol/L 时, 光透过率性能达到最佳大, 平均值为 72.4% 。当 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 浓度过高时, 薄膜的光透过率出现明显下降。因此, 从光透过率的角度看, 在其他参数不变的情况下, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 浓度应为 4.0 mol/L , 这将有利于提升薄膜的性能。

图 8 是薄膜的 SEM 形貌图。当 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 浓度为 2.0 mol/L 时, 由于其浓度过低, 导致其络合 Zn^{2+} 的能力下降, 导致杂质的产生加剧, 生成了大量 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 与 ZnS 胶粒, 并附着在衬底上。同时由于 OH^- 浓度低, 导致 $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 水解降低, 使 S^{2-} 浓度不足, 致使薄膜不连续。当 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 浓度增加到 3.0 mol/L 时, 杂质的生成得到了抑制, 并且薄膜表面出现更多形核点。随着 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 浓度提高至 4.0 mol/L , 薄膜的致密度进一步提高, 在衬底上形成连续致密的 ZnS 薄膜, 通过 3D 光学轮廓仪对其进行表面粗糙度测试, 沉积的 ZnS 薄膜的表面糙度小于 10 nm , 说明薄膜表面均匀。然而, 当 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 浓度继续增加至 5.0 mol/L 时, 薄膜表面出现大量杂质颗粒。这是因为随着 OH^- 离子的浓度的提升, $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 的水解得到加快, 导致溶液中的 S^{2-} 离子浓度偏高, 溶液中产生大量 ZnS 胶粒所致。

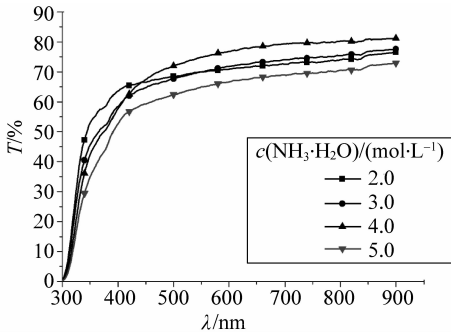
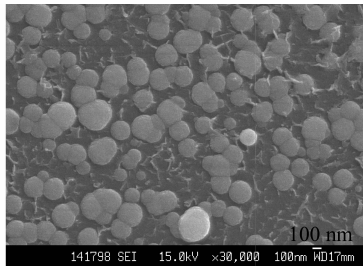
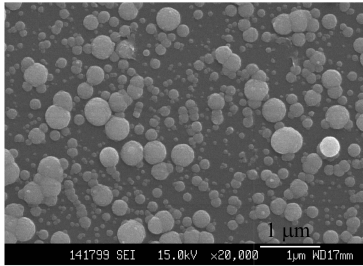


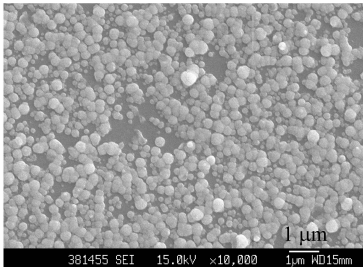
图 7 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 浓度对 ZnS 薄膜光透过率的影响
Fig. 7 Optical transmittance of ZnS films prepared at different $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ concentrations



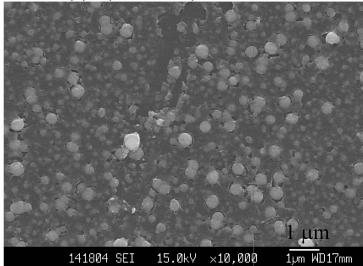
(a) $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$



(b) $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 3.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$



(c) $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 4.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$



(d) $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 5.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

图 8 不同 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 浓度条件下制备的 ZnS 薄膜的 SEM 形貌图

Fig. 8 SEM images of ZnS films prepared at different $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ concentrations

为了了解 ZnS 薄膜与 CdS 薄膜之间的性能差异，实验中也通过化学水浴法制备了 CdS 薄膜，并与 ZnS 进行了对比分析，发现：在同厚度的情况下，采用化学水浴法制备的 ZnS 薄膜无论在长波波段还是短波波段的光透过率均要优于 CdS 薄膜，其在短波波段的差异更为明显。

2.5 ZnS 薄膜的结构特征

综合上述 ZnS 薄膜的光学透过率与微观形貌分析，在水浴温度为 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ ，磁转子的转速为 300 r/min ，沉积时间为 120 min ， ZnSO_4 、 $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的浓度分别为 0.03 、 0.4 和 4.0 mol/L 的优化工艺条件下，可以制备出性能优良的 ZnS 薄膜，满足作为 CIGS 薄膜太阳能电池缓冲层的要求。以上述工艺条件，在本征抛光硅片上沉积 ZnS 薄膜，采用椭偏仪测量薄膜厚度，为 60 nm ，并对其进行 XRD 分析，图 9 是其分析结果。从图 9 中看出：薄膜中除了 ZnS 相和 Si 相，并没有其它杂相，位于 29° 衍射峰对应于 ZnS 的 (111) 晶面。作为对比，我们同时对以玻璃为衬底所沉积的 ZnS 薄膜样品也进行了 XRD 测试，结果没有发现图谱中有衍射峰（文中没有给出该图谱），这说明薄膜的结晶性能不好。采用化学水浴法所制备的 ZnS 薄膜多为非晶态，这已经被很多文献所报道。

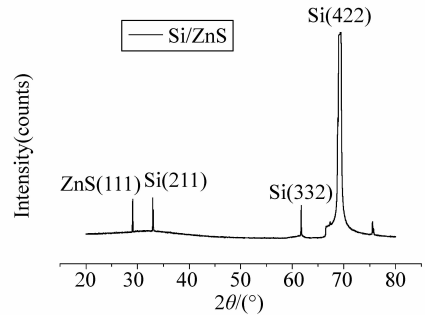


图 9 ZnS 薄膜的 XRD 图谱

Fig. 9 XRD pattern of ZnS thin film deposited on polished silicon wafer

沉积衬底对 ZnS 薄膜的生长有较大的影响，为此，实验中分别研究了 ZnS 薄膜在玻璃、Si 片、Mo 片以及 CIGS 薄膜等衬底上的薄膜生长情况。在 Mo 基体上沉积的 ZnS 颗粒依然为球形，并且薄膜表面非常平整均匀，薄膜的致密性非常高，薄膜表面只有少量的大颗粒杂质。图 10 给出的是在 CIGS 薄膜衬底上沉积 ZnS 薄膜的 SEM 形貌，图中显示：该 ZnS 薄膜的晶粒呈条状生长，这与其它衬底的生长模式是不同的。沉积的 ZnS 薄膜均匀致

密, 完全覆盖在 CIGS 表面上, 可以有效的防止分流, 说明在此工艺下沉积的 ZnS 薄膜是作为 CIGS 薄膜太阳能电池缓冲层的良好材料。

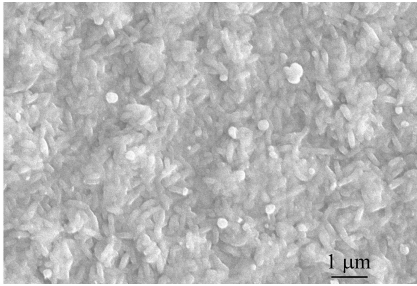


图 10 CIGS 上沉积的 ZnS 薄膜的形貌图

Fig. 10 SEM image of the surface of ZnS thin film deposited on CIGS layer

3 结 论

采用化学水浴法制备了 ZnS 薄膜, 其生长方式、结构及性能与沉积时间、反应物浓度以及沉积衬底等工艺参数密切相关。

1) 随着沉积时间的增加, ZnS 薄膜的厚度不断增大, 但其增长速率为先增大后减小; 薄膜的粗糙度会先增大后减小, 然后再增大, 但所制备的薄膜的粗糙度均较低, 符合 CIGS 薄膜太阳能电池的要求。

2) 随着反应物浓度的提高, 薄膜光透率先增加后降低; 由不同浓度制备的 ZnS 薄膜的光学禁带宽度为 3.7 ~ 3.8 eV, 比理论值略高, 有利于短波光子进入 CIGS 吸收层。

3) 通过对工艺参数的优化, 结合薄膜光学透过率和 SEM 形貌分析, 得到了制备 ZnS 薄膜的优化工艺参数, ZnS 薄膜为单相结构, 在 450 ~ 900 nm 波长范围具有高于 70% 的光学透过率。采用上述参数, 在 CIGS 上沉积的 ZnS 薄膜, 具有均匀致密的结构, 可以完整覆盖 CIGS 表面, 满足制备 CIGS 薄膜太阳能电池的要求。

参考文献:

- [1] MARTIN A G, KEITH E, YOSHIHIRO H, et al. Solar cell efficiency tables (version 49) [J]. Prog Photovolt: Res Appl, 2017, 25:3 - 13.
- [2] BHATTACHARYA R N, RAMANATHAN K. Cu (In, Ga) Se₂ thin film solar cells with buffer layer alternative to CdS [J]. Solar Energy, 2004, 77(6):679 - 83.
- [3] KESSLER J, VELTHAUS K O, RUCKH M, et al. Chemical bath deposition of CdS on CIS, etching effects and growth kinetics [M]. 6th Int Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC - 6), 1992: 1005 - 1010.
- [4] SCHEER R, SCHOCK H W. Chalcogenide photovoltaics [M]. Wiley-VCH Verlag & Co KGaA: Weinheim, Germany, 2011: 270.
- [5] MORADIA M, TEIMOURIA R, SAADATA M, et al. Buffer layer replacement: A method for increasing the conversion efficiency of CIGS thin film solar cells [J]. Optik-International Journal for Light and Electron Optics, 2017, 136: 222 - 227.
- [6] 白鹏, 张弓, 庄大明, 等. 水浴温度对化学水浴法沉积 CdS 和 ZnS 薄膜性能的影响 [J]. 太阳能学报, 2014, 35(3): 481 - 485.
BAI P, ZHANG G, ZHUANG D M, et al. Effects of bath temperature on the properties of CdS and ZnS thin films deposited by chemical bath deposition [J]. Acta Energetica Solaris Sinica, 2014, 35(3): 481 - 485.
- [7] CONTRERAS M A, NAKADA T, HONGO M, et al. ZnO/ZnS(O, OH)/Cu (In, Ga) Se₂/Mo solar cell with 18.6% efficiency [C] // Proceeding 3rd World Conference of Photovoltaic Energy Conversion. Osaka, Japan, 2003, 1: 570 - 573.
- [8] 戴松元. 薄膜太阳能电池关键科学和技术 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2013.