

南开大学

硕士学位论文

CBD-ZnS缓冲层的制备及在CIGS电池中的应用

姓名：王彩娜

申请学位级别：硕士

专业：微电子学与固体电子学

指导教师：敖建平

20070501

摘要

近年来, CIGS 太阳能电池以其转换效率高、抗辐射能力强等优点, 成为最有发展潜力的太阳能电池之一。CIGS 太阳能电池多采用 CBD-CdS 作缓冲层, 但 Cd 有毒, 污染环境, 且 CdS 带隙窄 (2.4eV) 在短波处的光吸收损失大。因此, 开发无镉缓冲层材料成为 CIGS 太阳能电池研究的热点, 其中 ZnS 具有无毒、廉价、带隙宽 (3.7eV) 等优点。所以, 本文采用 CBD-ZnS 作为 CIGS 电池的无镉缓冲层, 对 CBD-ZnS 工艺、ZnS/CIGS 界面特性以及电池进行研究, 得到以下结论:

化学水浴法制备 ZnS 薄膜的工艺是在碱性溶液中进行的, 反应溶液由 ZnSO_4 、 NH_4OH 和 $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 组成。溶液组分、水浴温度、沉积时间等工艺条件对 ZnS 薄膜的附着力、透过率、结晶状况以及表面形貌等都有影响。研究表明: 三种反应物中 NH_4OH 浓度的变化对薄膜质量影响最大, $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 浓度的变化对薄膜影响最小, ZnSO_4 浓度增加时薄膜生长速率加快, 溶液中形成胶体颗粒的速率也加快, 水浴温度在 80°C 时得到的薄膜质量最好。经过工艺研究后得到制备 ZnS 薄膜的最佳条件为: ZnSO_4 0.025M、 NH_4OH 2.9M、 $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 0.27M、 80°C 水浴温度。在此条件下制备的 ZnS 薄膜基本呈非晶态、 $\lambda > 500\text{nm}$ 处的透过率都在 80% 以上。低温下 ($< 300^\circ\text{C}$) 对薄膜进行空气退火, 薄膜的结晶并未改善, 400°C 空气退火后薄膜的组分发生变化, XRD 测试有 ZnO 衍射峰出现。

分析了 ZnS/CIGS 异质结界面的特性, 包括能带图、晶格失配、界面组分等。通过 XPS 测试 ZnS/CIGS 价带能谱计算出 ZnS 与 CIGS 的导带偏移量 (CBO) 为 1.16eV, 价带偏移量 (VBO) 为 1.35eV, 画出了 ZnS/OVC/CIGS 各层能带之间的关系; 对 ZnS/CIGS 进行 200°C 空气退火, 促使 Zn 向 CIGS 内部扩散; PE 处理过程中有 Cd^{2+} 扩散进 CIGS 吸收层, 替代 Cu^+ 的空位形成 n 掺杂, 使 CIGS 导电性由强 p 型向弱 p 型转变。

在电池制备过程中, 对电池进行 200°C 空气退火、PE 处理、蒸镀 MgF_2 减反射膜。实验结果表明空气退火和 PE 处理都能在 CIGS 内部形成 n 型掺杂, 改善异质结的性能, 提高电池效率; 蒸镀减反射膜后电池的短路电流增加。

最后得到的 ZnS/CIGS 电池稳定效率为 11%, 为国内最高效率, 且具有良好的重复性。

关键词: 太阳能电池 CBD-ZnS CIGS PE 处理 空气退火

Abstract

Cu (In,Ga)Se₂(CIGS)-based thin film solar cell is one of the most potential development solar cells, because of its high efficiency, strong anti-radiation. These CIGS solar cells were typically fabricated using a cadmium sulfide (CdS) buffer layer by chemical bath deposition (CBD). There are, however, toxic hazards with respect to the production and the use of the CdS layer, the quantum efficiency of a CdS/CIGS solar cell drops at short wavelength due to optical absorption losses from CdS layer. These issues have promoted much research in developing Cd-free buffer layers. Zinc sulfide (ZnS) is an important semiconducting material, non-toxic, wide band gap. In this dissertation, the CBD-ZnS processing, interface of ZnS/CIGS heterojunction and the solar cells are studied.

ZnS depositions were carried out in an aqueous bath of ZnSO₄, thiourea, ammonia. The deposition parameters including composition, bath temperature, and deposition time etc. have an impact on the adhesive, transmission, structure and surface morphology of the ZnS film. From the experimental phenomena, we came to a conclusion: NH₄OH had the greatest effect on the deposition while thiourea had the least. Increasing the concentration of ZnSO₄, yielded thicker films, but resulted in an early start of colloidal growth. And the optimal concentrations of ZnSO₄, thiourea, ammonia were 0.025M, 0.27M, 2.9M, respectively, with deposition at 80°C. CBD-ZnS films got from this technics is amorphous, high transmission. After air-annealing under 300°C, the peaks unchanged, but when the annealing temperature increased to 400°C, ZnO peaks appeared, this maybe the compositions changed under higher temperature.

Also, we had studied the characters of ZnS/CIGS heterojunction, including band-gap, crystal lattice, interfacial compositions et al. From the XPS, we got the CBO, VBO of the ZnS/CIGS heterojunction. They are 1.16eV and 1.35eV, respectively. After air-annealing at 200°C, more Zn diffused into CIGS layer, and during the PE treatment, Cd diffused into CIGS layer, too. Both of them improve the performance of ZnS/CIGS heterojunction.

Air-annealing at 200 °C and PE treatment have a positive effect on solar cells, both of them can make n-type doping in CIGS layer, and MgF₂ anti-reflection increases the J_{sc} of the solar cell.

Key Words: solar cells CBD-ZnS CIGS PE treatment air annealing

南开大学学位论文版权使用授权书

本人完全了解南开大学关于收集、保存、使用学位论文的规定，同意如下各项内容：按照学校要求提交学位论文的印刷本和电子版；学校有权保留学位论文的印刷本和电子版，并采用影印、缩印、扫描、数字化或其它手段保存论文；学校有权提供目录检索以及提供本学位论文全文或者部分的阅览服务；学校有权按有关规定向国家有关部门或者机构送交论文的复印件和电子版；在不以赢利为目的的前提下，学校可以适当复制论文的部分或全部内容用于学术活动。

学位论文作者签名：王新娜

2007年5月25日

经指导教师同意，本学位论文属于保密，在 年解密后适用本授权书。

指导教师签名：		学位论文作者签名：	
解 密 时 间：		年	月 日

各密级的最长保密年限及书写格式规定如下：

内部 5年（最长5年，可少于5年）

秘密★10年（最长10年，可少于10年）

机密★20年（最长20年，可少于20年）

南开大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师指导下，进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本学位论文的研究成果不包含任何他人创作的、已公开发表或者没有公开发表的作品的内容。对本论文所涉及的研究工作做出贡献的其他个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本学位论文原创性声明的法律责任由本人承担。

学位论文作者签名：王丽娜

2007年5月25日

第一章 引言

1.1 太阳电池的研究背景

目前，人类使用的能源主要是不可再生能源，如石油、天然气、煤炭和裂变核燃料等。据预测，全世界石油储量只够开采 30~40 年，天然气约 60 年，核燃料也仅 70 年左右。为了缓解随之而来的能源危机，开发新能源迫在眉睫，以太阳能为代表的新一代可再生能源如风能、核能、海洋能、地热能、可燃冰、氢能等迅速发展。

“万物生长靠太阳”。作为地球生命之源的太阳能是人类最重要的基本能源，是太阳内部连续不断的核聚变反应过程产生的能量。太阳每秒钟照射到地球上的能量就相当于 500 万吨煤。太阳内部的核聚变反应可以维持几十亿至几百亿年，相对于人类的有限生存时间而言，太阳能可以说是取之不尽，用之不竭的。并且太阳能清洁、无污染，是真正的绿色能源！

太阳电池是一种通过光生伏特效应将太阳光能直接转化为电能的器件。世界上第一块实用型的半导体太阳电池是美国贝尔实验室于 1954 年研制的，经过 50 多年的努力，太阳电池的研究、开发与产业化已取得巨大进步。目前，太阳电池已成为空间卫星的基本电源和地面无电、少电地区及某些特殊领域的重要电源。随着太阳电池制造成本的不断降低，太阳能光伏发电逐步地部分地代替常规发电。太阳电池种类很多，包括单晶硅太阳电池、多晶硅太阳电池、微晶硅太阳电池、非晶硅太阳电池、化合物半导体太阳电池和叠层太阳能电池等。其中铜铟镓硒（CIGS）化合物薄膜太阳电池以其转换效率高、长期稳定性好、抗辐射能力强等优点成为光伏界研究的热点。

CIGS 太阳电池由几层薄膜组成，从下到上依次是钠碱玻璃衬底、Mo 金属背电极、CIGS 吸收层、缓冲层、i-ZnO 高阻层、ZnO:Al 窗口层、Al 电极，如图 1.1 所示。

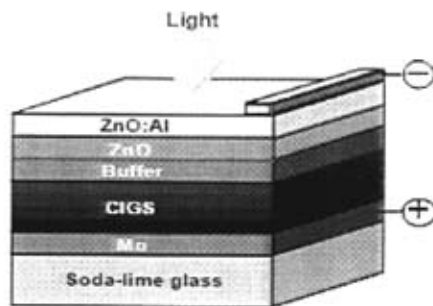


图 1.1 典型 CIGS 太阳能电池结构

CIGS 吸收层是 CIGS 太阳能电池中最重要的一层、属于直接带隙半导体材料，可见光吸收系数达 10^5cm^{-1} 量级，禁带宽度约为 1.5eV ，可以通过调节 Ga 的含量来改变带隙在 $(1.02 \sim 1.68) \text{eV}$ 范围内变化，是目前已知的吸收光性能最好的半导体材料。其多晶薄膜具有优良的光电特性， $0.5 \mu\text{m}$ 厚的吸收层足以吸收 90% 的太阳光子，理论推算 CIGS 多晶太阳能电池的转换效率可达 25%~30%。

缓冲层是介于吸收层和窗口层之间的一层薄膜，由于 CIGS 薄膜与 ZnO 薄膜在禁带宽度及晶格结构上都存在比较大的差异。如果 ZnO 薄膜直接与 CIGS 层构成异质结，其晶格匹配不好，而且禁带宽度相差太大导致异质结界面失配，使导带底偏移量 $\Delta E_c < 0$ ，引起反向饱和电流增大等一系列负面效应。而且 ZnO 薄膜的制备采用溅射方法，离子的轰击会损害 CIGS 薄膜的表面。在 CIGS 薄膜与 ZnO 薄膜之间增加缓冲层是解决这一问题最好的方法。目前在 CIGS 电池中多采用化学水浴法 (CBD) 制备的 CdS 薄膜作缓冲层，主要有以下几点作用：

- 解决晶格、能带匹配问题^[1]
- 保护吸收层表面，避免在溅射 ZnO 薄膜时损伤 CIGS 薄膜，
- 增加电池耗尽区的宽度，减少隧道效应，提高接触势垒^[2]，
- 覆盖 CIGS 薄膜表面，减少界面态^[2]，
- 减少光线反射损失^[3]。

采用 CdS 作缓冲层制备的电池性能稳定、效率高，小面积最高效率达到 19.5%^[4]，美中不足的是 Cd 有毒，污染环境，并且 CdS 带隙窄 (2.4eV) 在短波区的光吸收损失大，不利于电池短路电流的提高。在人们的环保意识日益提高的今天，开发无镉缓冲层材料成为 CIGS 太阳能电池研究的热点。国际上的实验小

组对无镉材料研究较多的是 $\text{In}(\text{S},\text{OH})_x$ 、 $\text{In}(\text{OH})_2$ 、 ZnO 、 In_2S_3 、 ZnS 、 ZnSe 等，其中 CBD-ZnS 作缓冲层电池的效率最高，最高纪录达 18.6%^[5]。本论文的主要研究内容就是 CIGS 太阳电池 CBD-ZnS 缓冲层。

ZnS 是一种重要的直接带隙半导体材料，具有闪锌矿（立方）和纤锌矿（六方）两种结构。立方结构的晶格常数为 5.410Å，在 295K 时的禁带宽度约为 3.68eV。六方结构的晶格常数为 $a=3.822\text{Å}$ ， $c=6.260\text{Å}$ ，在 300K 时的禁带宽度为 3.74~3.87eV^[6]，密度为 4.30g/cm³，熔点为 1050℃。可通过掺入卤族元素 Cl、Br、I 或 III 族元素 Ga、In 形成 n 型材料，掺入 I 族元素 Cu、Ag 等形成 p 型材料，是作光致发光和电致发光器件的很好的材料。CIGS 电池中 n 型窗口层一般用 ZnO:Al 或 ZnO:B，采用 ZnS 作缓冲层，和窗口层材料相似，有利于 pn 结的形成，降低晶面缺陷态密度。另外，采用 CBD-ZnS 作缓冲层还有以下优点：

·无毒，无污染，可重复利用，适合产业化生产，成本低，

·ZnS 带隙宽，在短波处的光吸收损失小，提高了电池短路电流，

·ZnS/CIGS 比 CdS/CIGS 电池耐高温，CdS/CIGS 电池在 320℃时电池性能已经恶化，ZnS /CIGS 电池在 360℃时还保持良好的稳定性。

在 CIGS 太阳电池中多采用 MgF₂ 作减反射膜来提高光的吸收率。

MgF₂ 是无色透明的块状晶体（晶粒尺寸约 1~3mm）、无味、无毒，室温时不溶于水、不溶于乙醇、溶于硝酸。摩尔质量为 62.32、密度为 3.13g/cm³、堆积密度约为 1.0g/cm³、熔点 1263℃、沸点 2227℃，折射率为 1.38 是很好的减反射膜材料。

1.2 太阳电池的工作原理及等效电路

1.2.1 太阳电池工作原理

太阳电池的作用就是把太阳能转换为电能。制作太阳池的材料一般为半导体材料，其能量转换的基本原理是利用半导体的光生伏特效应。普通的太阳电池是由两种不同导电类型的半导体（n—电子型，p—空穴型）构成，当它们接触时，便在接触面即 pn 结附近形成内建电场。在光的照射下，半导体中的原子因吸收光子能量而受到激发，如果光子能量大于禁带宽度，在 pn 结及其附近就可能产生电子—空穴对，这些非平衡载流子只要运动到 pn 结的边界便马上被强

大的内建电场所分离，非平衡空穴被拉向 p 区，非平衡电子被拉向 n 区，结果在 n 区边界将积累非平衡电子，p 区边界将积累非平衡空穴，产生一个与平衡 pn 结内建电场方向相反的光生电场，于是在 p 区和 n 区间建立了光生电动势^{[7][8][9][10]}，如图 1.2 所示。对于 CIGS 薄膜太阳能电池而言，p 区是 CIGS 薄膜，n 区是 ZnO 薄膜，工作原理和普通太阳能电池的是一样的。

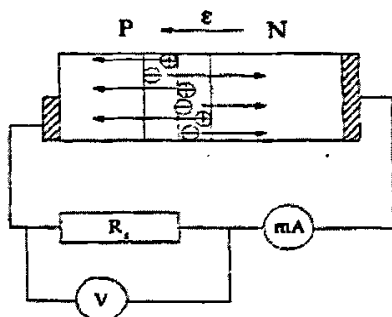


图 1.2. 光伏效应原理图

1.2.2 太阳电池的等效电路

一般情况下，pn 结材料和引线总有一定的电阻，用 R_s 表示这种等效串联电阻，由二极管的泄漏电流引起的电阻叫并联电阻，用 R_{sh} 表示，图 1.3 所示的是太阳电池的等效电路图。

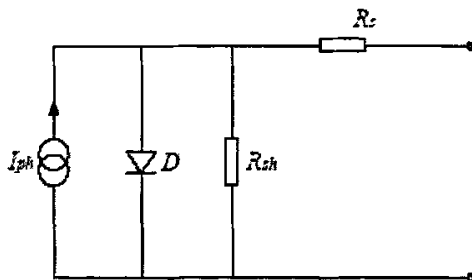


图 1.3 太阳电池的等效电路

当光照射到太阳电池上时，将产生一个 n 区到 p 区的光生电流 I_{ph} ，同时，由于 pn 结二极管的特性，存在正向二极管电流 I_D ，此电流方向从 p 区向 n 区，与光生电流相反，因此，实际获得的电流 I 为

$$I = I_{ph} - I_D = I_{ph} - I_0 [\exp(\frac{qV_D}{nk_B T}) - 1] \quad (1.1)$$

其中 V_D 为结电压, I_0 为二极管的反向饱和电流, I_{ph} 为与入射光的强度成正比的光生电流, 其比例系数是由太阳电池的结构和材料特性决定的, n 称为理想系数, 是表示 pn 结特性的参数, 通常在 1~2 之间, q 为电子电荷, k_B 为波尔茨曼常数, T 为温度。如果忽略太阳电池的串联电阻 R_s , V_D 即为太阳电池的端电压 V , 则 1.1 可写为

$$I = I_{ph} - I_0 [\exp(\frac{qV}{nk_B T}) - 1] \quad (1.2)$$

当太阳电池的输出端短路时 $V=0$, 由 1.2 可得到短路电流

$$I_{sc} = I_{ph} \quad (1.3)$$

即太阳电池的短路电流等于光生电流, 与入射光的强度成正比, 当太阳电池的输出端开路时 $I=0$, 由 1.2、1.3 可得开路电压

$$V_{oc} = \frac{nk_B T}{q} \ln(\frac{I_{sc}}{I_0} + 1) \quad (1.4)$$

当电池接上负载 R 时, 所得的负载伏—安特性曲线如图 1.4 所示

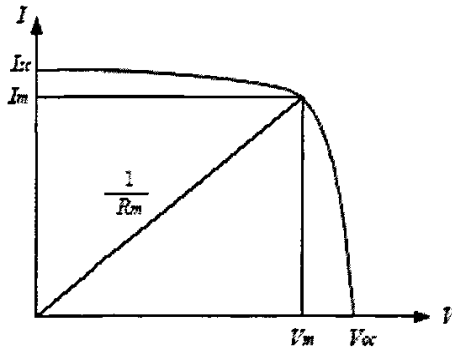


图 1.4 太阳电池的伏—安特性曲线

负载 R 可以从零到无穷大, 当负载 R_m 使太阳电池的功率输出为最大时, 它对应的最大功率 P_m 为

$$P_m = I_m V_m \quad (1.5)$$

其中 I_m 、 V_m 分别为最佳工作电流和最佳工作电压, 将最大功率 P_m 和 V_{oc} 与 I_{sc}

的乘积之比定义为填充因子 FF, 则

$$FF = \frac{P_m}{V_{oc} I_{sc}} = \frac{V_m I_m}{V_{oc} I_{sc}} \quad (1.6)$$

FF 为太阳能电池的重要表征参数, FF 越大则输出的功率越高, FF 取决于光强、材料的禁带宽度、理想系数、串联电阻和并联电阻等。

1.3 CIGS 太阳能电池国内外发展状况

1.3.1 CIGS 太阳能电池国外发展状况

第一块 CIS 电池是 1973 年由美国贝尔实验室的 S.Wagner 和他的合作者研制的, 是单晶 CIS 材料, 转换效率达到 12%^[11]。进入二十世纪 80 年代后, 美国波音公司在 CIGS 电池的研究方面取得重大进展, 采用共蒸发法, 在 CIS 薄膜中掺入镓提高电池的开路电压, 并达到 10% 以上的转换效率^[12]。1987 年 ARCO 采用 H₂Se 硒化法制备出效率达到 14.1% 的 CIS 电池, 并多年保持世界纪录。现在的 CIGS 电池最高转换效率为 19.5% 是 2004 年美国国家可再生能源实验室 (NREL) 采用蒸发法制备的。CIS 电池的商业化生产首先由德国西门子公司在 20 世纪 90 年代初实现^[13], 即采用溅射法先顺序沉积 Cu、Ga、In, 然后在 Se 和 S 气氛中进行后硒化, 上面所提及的电池都是采用 CdS 作缓冲层。在 CIGS 太阳能电池中, 缓冲层是比较重要的一层, 不同的缓冲层材料对电池的效率影响很大, 图 1.5 所示的即为不同缓冲层 CIGS 电池的发展状况。从图中可以看出, 2006 年以前, CdS 作缓冲层的 CIGS 电池效率一直处于领先地位; ZnS 缓冲层 CIGS 太阳能电池效率起初虽然较低, 但发展较快。截止到目前, ZnS 缓冲层 CIGS 电池效率是仅次于 CdS 缓冲层 CIGS 电池的, 其它缓冲层 CIGS 电池效率在近几年里也有较大的提高。

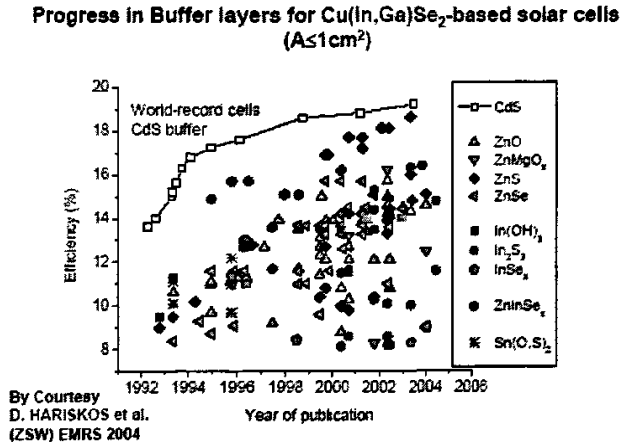


图 1.5 CIGS 太阳能电池发展状况

1.3.2 无镉 CIGS 太阳能电池的国外发展状况

为了避免 Cd 带来的污染问题，国际上的实验小组都投入大量的资金开发研究无毒、无污染的缓冲层材料。在 2003 年，美国国家可再生能源实验室 (NREL) 与日本“新能源和工业技术开发机构 (NEDO)”合作采用三层 CBD-ZnS 作缓冲层制备的 CIGS 电池效率达 18.6% ($V_{oc}=0.6607V$, $J_{sc}=36.1mA/cm^2$, $FF=78.16\%$)。NREL 在 2004 年采用单层的 Zn (S, O, OH) 也制备出效率为 17.4% 的高效无镉电池。

表 1.1 所示即为目前常用的无镉材料的种类、制备方法、电池效率及它们的研究单位。表中所示的众多无镉缓冲层材料中，概括起来讲有两大类，即 Zn 的 S 化物和 Se 化物及 In 的 S 化物和 Se 化物。制备方法也有多种，包括 CBD、有机化学气相沉积 (MOCVD)、原子层沉积 (ALD)、原子层化学气相沉积 (ALCVD) 等。其中 CBD-ZnS 作缓冲层的太阳能电池小面积效率最高，大面积也达到 14.2%，且材料来源广、成本低、有利于产业化发展，是很好的窗口层材料。ALCVD-In₂S₃ 作缓冲层 CIGS 太阳能电池的效率小面积达到 14.9%，714cm² 大面积电池效率也达到 12.9%，但 In 属于稀有金属、价格昂贵、成本高、不利于大面积生产。所以，CBD-ZnS 是最有潜力的缓冲层材料，也是目前研究最多的一种。

表 1.1 无镉 CIGS 太阳能电池的发展状况

缓冲层的种类	制备方法	最高效率电池		研究单位
		面积 cm^2	效率	
ZnS ^[5]	CBD	0.408	18.6%	NREL&Aoyama Gakuin
Zn(O,S,OH)	CDB	30×30	14.2%	日本 Showa Shell Sekiyu K.K.
Zn(Se,OH)	CBD ^[23]	1.08	15.7%	德国 Siemens & Shell Solar
	MOCVD ^[24]	0.55	11.0%	德国 Hahn-Meitner-Institu
In(OH) ₃ :Zn ²⁺	CBD ^[25]	0.2	14.0%	Tokyo Institute of Technology
In(OH,S)	CBD ^[26]	0.38	15.7%	德国 Stuttgart 大学
ZnIn ₂ Se ₄	PVD ^[27]	0.19	15.1%	Tokyo Institute of Technology
Zn _{1-x} Mg _x O ^[19]	Co-sputtered	0.96	16.2%	日本松下
ZnO	ALD	0.19	14.6	Tokyo Institute of Technology
In ₂ S ₃	ALCVD	714	12.9	ZSW & Wuerth Solar
	ALCVD ^[20]	0.5	14.9	同上

图 1.6 所示的是 ZnS 缓冲层太阳能电池近十几年的发展状况, ZnS 薄膜的制备方法有很多种, 如化学气相沉积 (CVD)、真空蒸发、溅射法、CBD、ALCVD、有机金属化学气相沉积 (MOCVD) 等。在众多的制备方法中 CBD 法具有工艺简单、易于操作、成本低廉、不要求真空系统沉积温度较低^{[30][31][32][33]}、且薄膜无针孔、结构致密、对晶界有修复作用、碱性溶液可除去 CIGS 表面的氧化物杂质, 制备的 CIGS 太阳能电池效率高等优点成为制备 CIGS 太阳能电池缓冲层的首选方法。

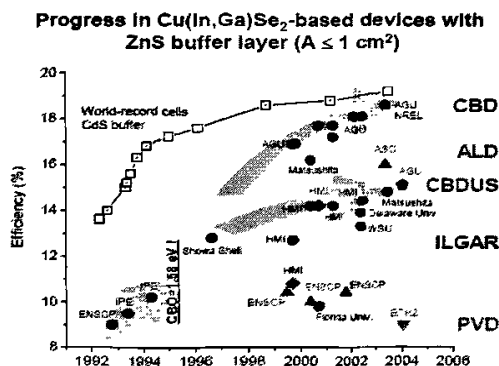


图 1.6 ZnS 缓冲层太阳能电池的发展状况

CBD 法制备 ZnS 薄膜的溶液组成一般有以下几种:

·ZnSO₄ 或 ZnCl₂ 或 Zn(CH₃COOH)₂、SC(NH₂)₂、NH₄OH (氨体系)^[34]

·ZnSO₄ 或 ZnCl₂ 或 Zn(CH₃COOH)₂、SC(NH₂)₂、NH₄OH、N₂H₂ (联氨体系)^[35]

·氨体系+硫酸氨/联氨体系+pH 值调节剂^{[36][37][38]}

·氨体系——HONH₃Cl+磁场/氨体系+三乙醇氨^{[39][40][41]}

·柠檬酸钠体系—氨体系+柠檬酸钠^[42]

氨水体系沉积ZnS缓冲层制备CIGS电池具有代表性的有以下两种:

1. 沉积条件为: ZnSO₄(0.1~0.3M), CS(NH₂)₂ (0.4~0.8M), NH₄OH(5~8M) 80 °C水浴, 15min。可重复利用, 重复利用的次数由溶液的透明度决定, 下面是三个有溶液的烧杯, 第一个是刚配好的溶液, 透明度为 100%, 反应一段时间后, 溶液变浑浊, 当达到 60%的时候已经不能使用了, 如图 1.7 所示:

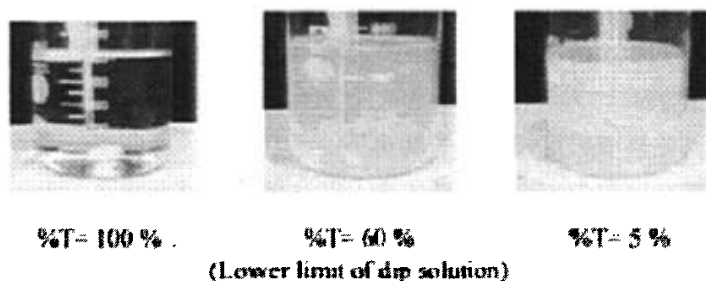


图 1.7 反应溶液的透过率变化情况

日本 Aoyama Gakuin 大学采用这种溶液配比, 重复沉积三次在 NREL 的 CIGS 上制备的电池最高效率达 18.6%, 是目前国际上最高效率。NREL 采用沉积一次的方法制备的电池最高效率是 17.4%。Showa Shell 在 30×30cm² 样品上达到 14.2%的效率, 级联组件有效面积 3459cm² 也已达到 13.4%。这种工艺适合大面积生产, 具有很好的商业前景, 但需要连续沉积三次, 成本相对较高。并且由于溶液浓度较大, 反应速率相对较快, 不太容易控制反应过程。

2. 沉积条件: ZnSO₄ (1.7~28.6) mM, SC(NH₂)₂ (0.14~0.4) M, NH₄OH(1.1~4.2) M 在 80 °C水浴沉积。美国 Delaware 大学采用此工艺制备的小面积 (0.47cm²) 电池效率达到 13.9%^[27]。

这种工艺成本相对较低, 但由于反应速率较慢, 需要较长时间的沉积以得

到较厚的薄膜。

由于氨体系中，沉积速率较慢，薄膜结晶不好。有研究者在反应物质中加入联氨作第二络合剂，并得到一些有用的结论。Ortega、Dona和Herrero等认为联氨的加入对ZnS薄膜的沉积不是必须的，但它能提高ZnS薄膜的均匀性和结晶状况，尤其是能显著提高沉积速率；Mokilli等认为联氨加速了硫脲的水解，从而提高沉积速率。A. Ennaoui等人采用联氨体系在CIGS上制备ZnS薄膜，得到的电池效率为15.7% (1cm^2)，所用的溶液组成为：

A 溶液： ZnSO_4 ， $(\text{NH}_2)_2$ ， NH_3 在搅拌条件下加热到反应温度

B 溶液：碱性溶液中溶解 $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 或 $\text{Se}(\text{NH}_2)_2$

把 CIGSS 衬底在 A 溶液中浸泡几分钟，然后把 B 溶液加入 A 溶液中，就形成 $\text{Zn}(\text{S},\text{OH})$ 或 $\text{Zn}(\text{Se},\text{OH})$ 薄膜。

氨或联氨体系制备的ZnS薄膜透过率及结晶状况不是很好，为了改善薄膜质量，有研究者在反应物中加入柠檬酸钠光亮剂，并得到均匀透亮的薄膜。把制备的薄膜应用在CIGS电池中得到的电池效率不高，可能是柠檬酸钠的加入对电池产生不利的影响^[44]。

在CIGS电池中应用较多的是氨体系、联氨体系、柠檬酸钠体系，其它的制备方法在CIGS电池中应用的不是很多，这里就不详细介绍了。针对以上所介绍的几种体系制备CIGS电池缓冲层时，效率最高的是氨体系、联氨体系次之、柠檬酸钠体系的最低，薄膜质量情况则反之。为了制备无镉CIGS太阳电池的缓冲层，本文主要针对氨体系的两种沉积工艺进行研究。

1.3.3 国内发展状况

国内CIGS太阳电池起步较晚，80年代后期，有内蒙古大学、云南师范大学和南开大学等单位开始研究，由于经费少难度大，最后只有南开大学在天津市自然科学基金、国家“八五”、“九五”攻关计划少量经费资助下坚持下来，十年经费累计不足35万元人民币。采用蒸发法制备吸收层CIS薄膜，n型层CdS与窗口低阻层CdS:In薄膜，92年研制CIS电池与a-Si电池构成的四端叠层太阳电池， 1cm^2 面积其转换效率为7.44%，95年研制CIS电池转换效率为7.28% (1.0cm^2 面积)，99年研制 (1cm^2 面积) 的CIS电池效率为8.83%，CIGS电池效率为9.13%。由于设备条件简陋，测试条件几乎为空白，工艺重复性很差。99年得到教育部“211”工程

资助使薄膜沉积条件稍有改善,开始研究金属预置层后硒化制备CIGS薄膜,CBD法制备过渡层CdS薄膜,溅射本征ZnO、ZnO:Al薄膜等工艺技术。尤其是2002年得到国家“863”计划的重点投入,使薄膜制备和测试分析条件大为改观,完善了共蒸发与溅射后硒化设备,提高了控制精度和工艺稳定性,装备了一批世界先进水平的薄膜材料与光伏器件测试仪器与手段,具备了材料的平均成分比例、晶相结构、纳米尺度薄膜厚度、电学参数、光学参数、大尺度表面形貌等测试功能,建立了CIGS薄膜电池 $10\times 10\text{ cm}^2$ 面积组件的研究平台,为中国发展CIGS薄膜太阳能电池以及化合物电子薄膜与器件奠定了基础。

在2004年,南开大学共蒸发法制备的CIGS太阳能电池转换效率为14.06% (1.0 cm^2),组件效率(100 cm^2)为7.2%,溅射后硒化法制备的电池转换效率在2007年也达到12% (1.0 cm^2)。国内对无镉缓冲层CIGS太阳能电池的研究也只是在近几年内才开始,2004年南开大学采用CBD-ZnS作缓冲层CIGS太阳能电池的转换效率也达到8.54%。

我们对CIS薄膜太阳能电池各单层的制备已经达到器件要求,电池转换效率也逐步提高,共蒸发制备的小面积电池转换效率稳定在12%。但各层薄膜之间的界面却存在着许多问题,所制备的电池FF和 V_{oc} 不高,这大大制约了高效率电池、工艺重复性和电池产业化发展,国内对于无镉的研究还比较少,目前处在一个起步阶段。

1.4 研究内容

缓冲层是CIGS太阳能电池的较为关键的一层,它对电池的效率及性能有着直接的影响。国内对无镉缓冲层的研究还处在起始阶段,对无镉缓冲层的各种性质及对电池的影响还在探索中。本实验室采用CBD-ZnS作缓冲层制备CIGS太阳能电池也是刚刚起步,制备的薄膜还存在很多问题,如附着力不好、透过率不高,这些都是导致电池效率不能进一步提高的原因。另外,由于ZnS和CdS性质差别较大,在相同的CIGS上采用这两种不同的缓冲层制备电池时,效率差距较大,ZnS缓冲层CIGS太阳能电池效率过低。本论文的主要目的就是从根本上找到问题所在,并解决问题,能制备出ZnS缓冲层CIGS太阳能电池,最后达到稳定效率10%的目标。

针对论文最终要达到的目标,展开一系列的实验。论文内容可分为以下几

个方面:

1. 化学水浴法制备 ZnS 的工艺有很多种, 通过实验结合实际实验室条件找到适合自己实验条件的工艺。对所选用的沉积工艺进行实验研究, 寻找出最佳制备条件, 能够制备出附着力好、透过率高、达到作缓冲层要求的薄膜。由于水浴法制备 ZnS 薄膜时, 反应物质的浓度、水浴温度、溶液 pH 值等的变化对制备的薄膜性质有很大的影响, 为了找到最佳的条件, 针对这几个因素进行实验, 分析出对成膜影响较大的因素, 从而可以有效控制沉积条件, 以提高沉积工艺的重现性。这包括:

- 溶液组分对 ZnS 薄膜的影响
- 水浴温度对 ZnS 薄膜的影响
- 沉积时间对 ZnS 薄膜的影响

2. 在制备出符合要求的缓冲层薄膜的基础上, 制备 CIGS 太阳能电池。针对 ZnS 电池性能比 CdS 电池性能差的问题, 进行一些补救措施, 以提高电池效率, 达到最终制备出高效电池的目标。所采用的方法包括:

- 空气退火对 CBD-ZnS 薄膜及电池的影响
- PE 处理在电池中的应用
- 制备 MgF_2 减反射膜, 以提高电池短路电流

3. 分析 ZnS/CIGS 异质结的界面特性, 包括: 能带匹配情况、晶格失陪、界面组分分布等, 为分析电池性能及制备高效电池奠定理论基础。

4. 最后对电池进行测试分析, 并对两种不同缓冲层的电池进行比较, 找出差距, 分析原因所在, 以进一步提高 ZnS/CIGS 太阳电池效率。

第二章 实验原理及方法

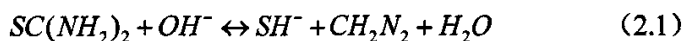
2.1 实验原理

2.1.1 CBD-ZnS 的反应机理

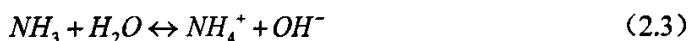
关于 CBD-ZnS 的反应机理有较多的人研究,目前较为认可的反应过程如下:

碱性溶液中沉积 ZnS 薄膜存在两种反应过程。一种是在溶液内部形成 ZnS、Zn(OH)₂ 沉淀的过程,即所谓的同质反应。另一种是在衬底上形成 ZnS 薄膜的反应过程,即异质反应。

当 Zn²⁺和 S²⁻浓度积大于它们的溶度积时就形成 ZnS 沉淀,由于 ZnS 的溶度积比较小 ($K_{sp} = 10^{-24.7}$) [45], 很容易形成沉淀。因此,有必要采用合适的络合剂控制 Zn²⁺的浓度,使其慢慢的释放 Zn²⁺。在本论文的实验中均采用 NH₃ 为络合剂,Zn 盐和 SC(NH₂)₂ 在碱性溶液中水解分别提供 Zn²⁺和 S²⁻。SC(NH₂)₂ 水解出 S²⁻的过程如下式所示:



NH₃ 水解生成 OH⁻的过程如下:



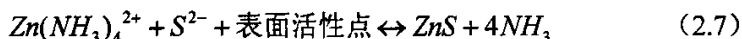
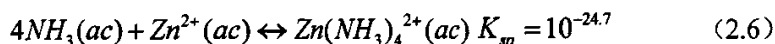
形成 ZnS 沉淀的过程如式 2.4



形成 Zn(OH)₂ 沉淀的反应过程,如式 2.5



溶液中两种反应过程共同存在、互相竞争。异质反应是 Zn²⁺与 NH₃ 形成络合离子(记为 Zn(L))扩散到衬底表面并被吸附后,S²⁻接近 Zn(L)络合离子,造成 Zn-L 络合键的松弛,最后 S²⁻取代 L 配位体形成 ZnS,反应式如下:



表面活性点起着成核中心的作用,在薄膜生长的初期起着十分重要的作用。当表面活性点足够大时,就会在衬底表面形成非晶薄膜。否则由溶液中游离的

Zn^{2+} 和 S^{2-} 先形成 ZnS 胶体颗粒，吸附在衬底上形成薄膜，这种薄膜呈现出较好的结晶性。

S^{2-} 取代 L 配位体形成 ZnS 的过程如图 2.1 所示^[46]：

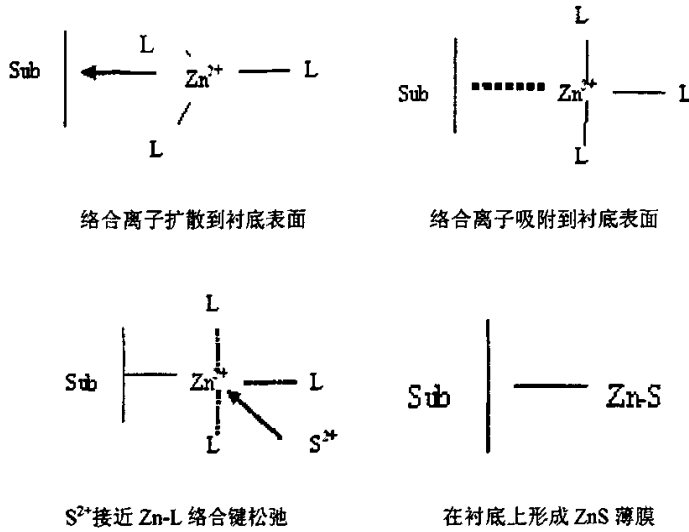


图 2.1 衬底上 ZnS 薄膜形成过程

2.1.2 减反射膜工作原理

半导体太阳电池的转换效率定义为最大输出功率与总入射功率之比，对于一种确定材料的太阳电池（带隙一定），在入射光谱和功率一定的情况下，可被利用的光子数也就确定了，因而也就确定了效率上限。对于太阳电池，其表面对入射太阳光有较强的反射损失，因此减少入射光的反射，增加进入半导体内部的光子数，有利于提高光生电流，并提高电池转换效率^[47]。

减少光的反射常用的方法是制作减反射膜，这对于提高各种材料太阳电池光生电流都是有效的。减反射膜的基本原理是利用光波在减反射膜上下表面反射所产生的光程差，使得两束反射光干涉相消，从而减弱反射，增加透射。如图 2.2 所示，其中 n_0 、 n 、 n_s 分别是空气、减反射膜、半导体材料的折射率，一般满足 $n_0 < n < n_s$ 时，减反射效果最好。 r_1 、 r_2 是光线在两个面上反射的光的路线，当光程差 δ 满足式 2.8 时可以达到减反射的效果。

$$\delta = r_1 - r_2 = \frac{j}{2} \lambda \quad (j \text{ 为奇数}) \quad (2.8)$$

在太阳能电池材料和入射光谱确定的情况下，减反射的效果取决于减反射膜的折射率及厚度^[5]，减反射膜厚度由式 2.9 计算得到

$$2nd = \frac{1}{2}j\lambda \quad (j \text{ 为奇数}) \quad (2.9)$$

其中 n 是减反射膜的折射率为 1.38， λ 为太阳光谱的波长，一般取可见光中对人眼最敏感的黄绿光波长 550nm， d 即为所求的膜厚。采用 MgF_2 作 CIGS 太阳能电池的减反射膜时， MgF_2 膜厚和底层 ZnO 的特性及厚度有关，一般膜厚控制在 (80~120) nm 范围内。

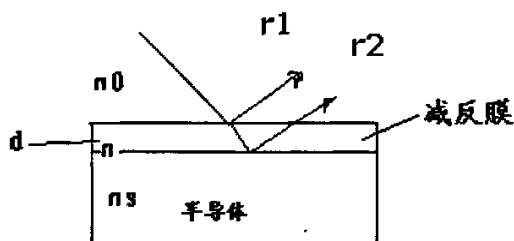


图 2.2 减反射膜工作原理

2.2 实验部分

2.2.1 CBD-ZnS 的实验装置及制备流程

制备 CBD-ZnS 缓冲层所采用的实验装置如图 2.3 所示，所用的物品有：烧杯、量筒、电子天平、电子清洗剂、水浴加热器、聚四氟玻璃样品架、聚四氟玻璃搅拌器、温度控制器、玻璃搅拌棒、温度计、电动搅拌器(Wh8402-50 型多功能电动搅拌器,天津市威华实验仪器厂)、pH 计(Dyna Probe II pH Sensor USA)等。

所用实验原料包括：

硫酸锌	天津市化学试剂三厂	分析纯
氨水	天津市化学试剂三厂	分析纯
硫脲	天津市化学试剂三厂	分析纯

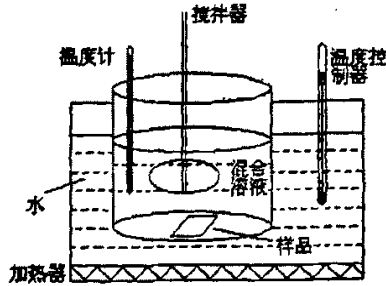


图 2.3 CBD 实验装置

在制备薄膜之前试样需要清洗，所采用的试样有三种，分别是：钠碱玻璃、Mo/glass、CIGS/Mo/glass。进行薄膜材料研究的目的是为了制备 CIGS 电池的缓冲层，因此采用钠碱（soda lime）玻璃，国外很多报道的也是用 soda lime 玻璃。在这种玻璃上沉积的 CIS 薄膜无针孔、颗粒大、呈<112>择优取向，器件性能高。另外 soda lime 玻璃与 CIS 的膨胀系数匹配，玻璃中 Na 的扩散对 CIS 晶粒的增长、薄膜的形貌和电阻等都有有利的影响^[48]。

在沉积薄膜之前需对 soda lime 玻璃及 Mo/glass 试样进行严格的清洗，先在含有清洗液的 70°C 水中超声波清洗 30min，再用去离子水冲洗干净，然后用 N₂ 吹干备用。

薄膜制备过程：把一定量的氨水和新配的硫酸锌溶液混合于 500ml 的烧杯中，搅拌均匀后加入一定量的新鲜硫脲溶液，然后把试样放入乘有反应溶液的烧杯中，最后把烧杯一块放入已设定温度的恒温槽，搅拌、沉积一定时间后取出试样，用去离子水冲洗，再用 N₂ 吹干，然后测试分析，薄膜完整的制备流程如图 2.4 所示：

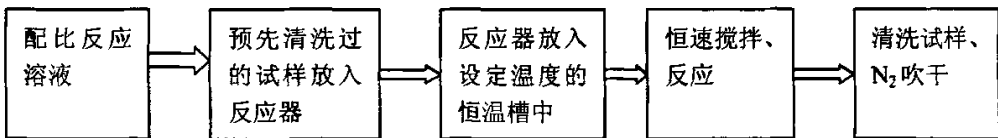


图 2.4 工艺流程

2.2.2 减反射膜制备工艺

采用真空蒸发的方法制备 MgF₂ 减反射膜，通过控制加热电流改变氮化硼舟

温度,从而控制蒸发速率,通过控制蒸发时间和蒸发源的温度,得到不同厚度的薄膜。在制备电池减反射膜时所采用的制备工艺为:预抽真空到 $<20\text{Pa}$ 时,开闸板阀抽高真空到 1.0×10^{-3} ,然后开始加热原料,当温度升高到约为 1050°C 时,打开挡板阀蒸发约 9min ,关闭挡板阀降温,取试样。

2.3 太阳电池的制备工艺

两种不同缓冲层电池的制备工艺流程如下:

玻璃清洗→溅射 Mo 层→共蒸发法制备 CIGS 薄膜→CBD-CdS→溅射 i-ZnO→溅射低阻 ZnO→蒸 Al 电极 (CdS/CIGS 太阳电池)

玻璃清洗→溅射 Mo 层→共蒸发法制备 CIGS 薄膜→CBD-ZnS→溅射低阻 ZnO→蒸 Al 电极 (ZnS/CIGS 太阳电池)

2.3.1 Mo 金属背电极制备

Mo 薄膜是电池的背电极,其电阻率、粗糙度、附着力等对电池有非常重要的影响,工艺上要求 Mo 与 CIGS 的附着力好、电阻尽可能小。实验室采用直流磁控溅射系统沉积 Mo,经过多次实验总结,最后溅射制备 Mo 的工艺为:预抽真空到 $3\times 10^{-3}\text{Pa}$,功率为 250W ,Ar 气流量 20sccm ,衬底温度为 100°C 。分两步沉积,第一步是高压下磁控溅射,工作气压为 10mTorr ,沉积时间 8min ;第二步是低压磁控溅射,工作气压 4mTorr ,沉积时间 44min 。

2.3.2 CIGS 吸收层的制备及实验装置

在本论文的实验中,CIGS 吸收层的制备是采用共蒸发法三步法,所用的实验装置如图 2.5 所示。

三步法的理论依据是,CIGS 薄膜的生长温度随 Cu/(In+Ga) 比值的变化而变化,因此可以通过监控薄膜的温度而达到控制薄膜组分的目的,在三步法中很容易实现这个目的^[17]。

第一步:衬底温度为 350°C 时蒸发 In、Ga、Se 约 17min ,形成 $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$ 预制层。

第二步:衬底温度为 550°C 时,在 $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$ 预制层基础上蒸发 Cu、Se

形成 CIGS 化合物, 在这个过程中, CIGS 化合物的组分逐渐变成富 Cu ($\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga}) > 1$) 状态, 以达到形成高质量的大颗粒柱状晶体的薄膜, 这是由于在富 Cu 状态下的 CIGS 薄膜中的 Cu_xSe 液相晶体有利于 CIGS 晶粒的生长。

第三步: 在第二步的基础上再蒸发少量的 In、Ga、Se 使 CIGS 薄膜由富 Cu ($\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga}) > 1$) 态转变为富 In (Ga) ($\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga}) < 1$) 态, 因为由液相 Cu_xSe 形成半金属状态的 Cu_{2-x}Se 对制备高效率的电池是很关键的, 因此, 第二步和第三部之间的过渡是很重要的。通过第二步时的恒功率加热衬底, 当衬底温度出现降温点时结束第二步并开始第三步的沉积。

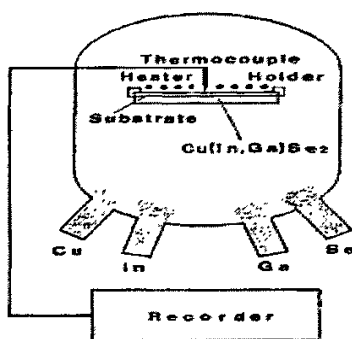


图 2.5 共蒸发实验装置示意图

2.3.3 ZnO 窗口层的制备

ZnO 是一种六方晶系纤锌矿结构的氧化物, 化学键处于离子键与共价键的中间状态。ZnO 在整个太阳光谱里具有较高的透过率, 掺 Al 的 ZnO 用于 CIGS 电池异质结的窗口层, 要求透过率好、电阻率小。

高阻 ZnO 的制备过程: 采用溅射的方法, 使用本征氧化锌对靶, 在氩气环境中溅射, 溅射气压在 $0.5 \sim 1.0\text{Pa}$ 之间, 溅射时真空腔内 Ar、 O_2 气流量比为 50:0.6。为得到好的可见光透过率和合适的电阻率, 在溅射过程中加入一定的氧气, 实验结果表明氧气含量在 $1.0 \sim 1.5\%$ 之间, i-ZnO 薄膜表面电阻在 $10^7 \Omega/\text{sq}$ 量级上, 光透过率在 85% 以上。目前制备的 i-ZnO 薄膜的厚度一般为 $500\text{\AA} \sim 750\text{\AA}$ 。

ZnO:Al 的制备流程: 采用对靶溅射制备 ZnO:Al, 在真空度约为 1×10^{-3} 时, 通入 Ar 气, 通过调节 Ar 气流量来调节真空室内压强为 0.7Pa , 稳定 2min 后开

始溅射，溅射时间约 30min。

2.3.4 Al 电极的制备

CIGS 太阳能电池通常采用 Al 作为电池的顶电极收集电流,为了使电极与窗口层之间形成良好的欧姆接触,常在蒸 Al 之前先蒸一层 Ni,以改善界面性能,并且能阻挡 Al 的扩散。

Al 电极采用蒸镀法,工艺条件为:真空 1×10^{-3} Pa,先蒸 Ni,缓慢将电压加到 175V 时,开挡板,蒸镀 40 秒,换电极蒸镀 Al,缓慢加电压到 175V 时,开挡板,蒸镀时间为 2min 左右,由于高温下电池的性能有可能会受到损害,因此蒸镀时间应尽量短。

2.4 测试分析手段

2.4.1 薄膜表征的手段

薄膜的厚度用美国 Ambios 公司的 XP-2 型台阶仪测量;光学透过率由紫外-近红外分光光度计(UPS-Battery)测试仪测得,测量范围为 175~3300nm;ZnS 薄膜的结构采用荷兰 Panalytical 公司 X'Pert Pro 型 X 射线衍射仪(XRD)分析确定,扫描范围为 $20^{\circ}\sim 70^{\circ}$,扫描速度为 $0.08^{\circ}/\text{秒}$,Cu-K α 辐射($\lambda\approx 0.154178\text{nm}$);组分荷兰 Panalytical 公司的 PW2403 型 X 荧光光谱仪(XRF)获得;表面形貌采用日本 OLYMPUS 公司的光学显微镜观察;英国 Accent 公司的 HL5550 型霍尔测试仪器测试薄膜的电学参数。

2.4.2 太阳能电池的测试条件及仪器

电池的 I-V 曲线测试条件:室温下(25°C),AM1.5 太阳光模拟器(经过标准电池校准),测试电池面积为 0.842cm^2 。

光谱响应测试条件:室温下(25°C),仪器为北京卓立汉光公司的 SBP300 单色仪组合的测试仪,光源经标准电池校准。

第三章 工艺条件对 ZnS 薄膜的影响

本章主要对化学水浴法(CBD)沉积 ZnS 薄膜的工艺进行研究。由于 CBD-ZnS 薄膜具有廉价、无毒等优点,是替代 CdS 作为缓冲层的主要途径。日本 Aoyama Gakuin 大学采用 ZnSO_4 0.16M、 $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ 0.6M、 NH_4OH 7.5M 的溶液配比,重复沉积三次在 NREL 的 CIGS 上制备的电池最高效率达 18.6%,是无镉电池的最高效率。为此,先就这种工艺进行了研究,希望能够借鉴他们的经验用于制备无镉 CIGS 太阳电池。

3.1 日本 CBD-ZnS 薄膜工艺的实验

日本制备 ZnS 薄膜的溶液配比范围为: ZnSO_4 (0.1~0.3) M、 $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ (0.4~0.8) M、 NH_4OH (5~8) M、80 °C 水浴、溶液 pH (10.5~11.0)、沉积 15min。用于制备 18.6%效率电池的溶液配比选取 ZnSO_4 0.16M、 $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ 0.6M、 NH_4OH 7.5M 的溶液组成,将 CIGS 薄膜在溶液中反复沉积三次,每次沉积时间为 15min,得到 ZnS 薄膜厚度约 120nm。

因此,在本论文的实验中,也选取溶液的配比为: ZnSO_4 0.16M、 $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ 0.6M、 NH_4OH 7.5M。结果发现,在室温下测得溶液的 pH 值为 11.98,且得不到薄膜,这一点与日本的工艺条件有很大的区别。对此进行了一系列的实验,希望找到沉积不出薄膜的原因。

3.1.1 工艺条件对 ZnS 薄膜的影响

按照日本的沉积工艺制备 ZnS 薄膜时,在玻璃衬底上有大量的白色絮状物沉淀生成,附着力很差,一擦即掉。延长沉积时间,可以得到薄膜,但薄膜上有大量的白色块状物。图 3.1 中 a、b 分别为沉积 15min 和 20min 的薄膜的光学显微镜照片 (100X),可以清楚地看到表面沉积的絮状物薄膜。

在溶液配比保持不变,沉积时间为 40min 的条件下,改变搅拌速度,得到的薄膜情况,如表 3.1 所示。从表中结果看,搅拌速度对薄膜形貌影响不大,在高速搅拌或未搅拌的情况下得到的薄膜情况是一样的,都未改善薄膜形貌。

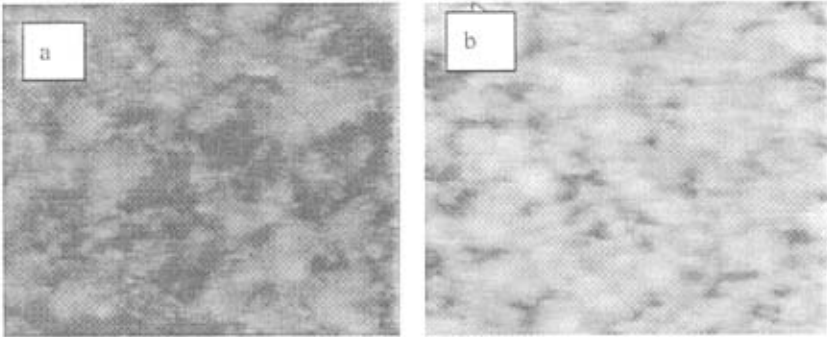


图 3.1 沉积不同时间 ZnS 的显微镜照片

表 3.1 搅拌速度对 CBD-ZnS 薄膜的影响

搅拌速度 (档)	薄膜情况
0	膜不匀、有白块
1.5	膜不匀、有白块
4	膜不匀、有白块

改变试样放置的位置，由垂直放置改为平放，重新进行上述实验，但仍然得不到质量好的薄膜。为此，开始尝试下面的改变溶液 pH 值及组分的实验。

3.1.2 pH 值对薄膜的影响

由于本实验所用的溶液 pH 值比日本的高很多，怀疑是 pH 值的原因使得 ZnS 薄膜难以沉积。因此，有必要将溶液的 pH 值控制在 10.5~11.0 之间。溶液的 pH 值与温度有关，如式 3.1 所示。从式子中可以看出，随着温度上升，pH 值下降。降低溶液 pH 值的途径有两种：一是提高溶液的温度，二是加入 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 缓冲剂。

$$\text{pH} = 9.318 + 4.1 \exp\left(\frac{-\theta}{94.1}\right) + 0.075 \exp\left(\frac{-\theta}{19.9}\right) \quad (3.1)$$

其中 $25 < \theta < 80 \text{ } ^\circ\text{C}$

在保持溶液配比不变，搅拌速度为 1.5 档，沉积时间为 40min 的条件下，改变放入试样时反应溶液的温度，测得溶液的初始 pH 值及薄膜情况如表 3.2 所示。从表中看出，当溶液温度升高时，溶液 pH 值降低，温度越高，pH 值越低；在高的 pH 值下面几乎得不到薄膜，当 pH 值降低时可以得到薄膜，但是膜较厚，

透过率不高。由此可见，通过提高放入试样时反应溶液温度的方法是行不通的。因为，当溶液升高到一定温度时需要一段加热时间，在这个过程中，溶液内部也在进行着同质反应，会有大量的胶体沉淀形成，这些胶体附着在衬底上导致形成疏松的膜。

表 3.2 初始溶液温度对 ZnS 薄膜沉积的影响

温度 (°C)	溶液 pH 值	薄膜情况
室温	11.98	几乎无膜
44	11.67	膜不匀、有白块
70	10.29	膜很厚、有白块、透过率不高

保持溶液配比不变，搅拌速度为 1.5 档，沉积时间为 40min，在反应溶液中加入 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 缓冲剂后，室温下测得的溶液 pH 值及得到的薄膜情况如表 3.3 所示。从表中看出，加入 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 后，溶液 pH 下降，加入量越多，pH 值下降越多，且溶液中有大量白色沉淀生成，几乎得不到薄膜。原因可能是溶液 pH 值过低时，形成四氨合锌络合离子的反应向左移动，如式 2.6。因此，形成 ZnS 薄膜的反应也向左移动，如式 2.7。

表 3.3 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 对薄膜状况的影响

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 浓度	溶液 pH	薄膜情况
0.02 M	10.6	无膜、白色沉淀
0.04	10.54	无膜、白色沉淀
0.06	10.27	无膜、白色沉淀
0.08	10.29	无膜、白色沉淀

3.1.3 溶液组分对薄膜的影响

上述实验中改变各种工艺条件，都未改善薄膜质量。另外，沉积 15min 时反应溶液仍清澈透明，没有薄膜形成，只有延长才能得到薄膜。因此，以下改变溶液组分进行实验，沉积时间都选择 45min。

表 3.4 所示的是 NH_4OH 浓度变化时的实验结果。实验条件为：固定 ZnSO_4 0.16M、 $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ 0.6M 及搅拌速率不变， NH_4OH 的浓度在 3~7M 范围内变化，

80℃水浴沉积。从表中结果看，随着 NH₄OH 浓度增加，溶液 pH 逐渐升高，得到的薄膜质量都不好。

表 3.4 NH₄OH 浓度变化对 ZnS 薄膜的影响

NH ₄ OH (M)	溶液 pH 值	薄膜情况
3	10.98	大量的白块
4	11.21	有花纹、不匀
5	11.37	不匀
7	11.52	不均匀、有花纹

表 3.5 所示的是 ZnSO₄ 浓度变化时的实验结果。实验条件为：固定 NH₄OH 7M、CS(NH₂)₂ 0.6M 及搅拌速率不变，ZnSO₄ 的浓度在 0.1~0.3M 范围内变化，80℃水浴沉积。从表中结果看，随着 ZnSO₄ 浓度增加，溶液 pH 值降低，能得到薄膜，但薄膜上有白块。

表 3.5 ZnSO₄ 浓度对薄膜的影响

ZnSO ₄ (M)	溶液 pH 值	薄膜情况
0.1	11.64	透明、不匀
0.13	11.59	白色、透明
0.2	11.56	透明、不匀
0.25	11.50	不匀、有白块

表 3.6 所示的是 CS(NH₂)₂ 浓度变化时的实验结果。实验条件为：固定 NH₄OH 5M、ZnSO₄ 0.16M 及搅拌速率不变，CS(NH₂)₂ 的浓度在 0.4~0.8M 范围内变化，80℃水浴。从表中结果看，CS(NH₂)₂ 的浓度的变化对溶液 pH 值影响不大，随着 CS(NH₂)₂ 的浓度的增加，溶液 pH 值有少许的下降；得到的薄膜上有白色胶体沉淀。

表 3.6 CS(NH₂)₂ 浓度对薄膜的影响

CS(NH ₂) ₂ (M)	溶液 pH 值	薄膜情况
0.4	11.34	不匀、透明
0.5	11.31	有白块
0.6	11.30	不匀
0.7	11.29	白色、不匀

经过上面改变各种工艺条件的实验后，得到的薄膜情况仍然不理想，用来作缓冲层制备 CIGS 太阳电池的最高效率为 4.3%。实验结果表明，采用日本的沉积工艺在本实验室条件下制备不出好的薄膜，得到的电池效率极低。因此，开始尝试其它的制备 ZnS 薄膜的工艺方法。

3.2 制备 ZnS 薄膜的基本工艺过程

美国 Delare 大学采用沉积 ZnS 薄膜的溶液配比范围为： ZnSO_4 (0.1~28.6) mM, $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ (0.14~0.4) M, NH_4OH (1.1~4.2) M，80℃水浴沉积。选取溶液配比为： ZnSO_4 0.025M、 $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ 0.27M、 NH_4OH 2.9M，80℃水浴沉积，得到的 ZnS 缓冲层 CIGS 太阳电池效率为 13.9%^[27]。此工艺需要溶液配比较小，且只需沉积一次，成本相对较低，为此，对该工艺进行实验。

图 3.2 所示的是溶液组成为： ZnSO_4 0.025M、 $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ 0.27M、 NH_4OH 2.9M 的沉积条件下制备薄膜的过程中溶液温度及 pH 值变化情况。从图中看出反应溶液的温度随沉积时间的增加而升高，到 68℃左右保持恒温，pH 随反应时间的增加而减小。这是由于在反应过程中有一部分 NH_3 被蒸发掉，导致碱性减弱。另外，pH 值自身是温度的减函数，如式 3.1 所示。

在室温（初始 pH 值~11.4）时放入试样，得到的薄膜光滑透亮、附着力好、透过率高，图 3.3 所示即为采用此工艺制备的 ZnS 薄膜的光学显微镜照片（100X）。

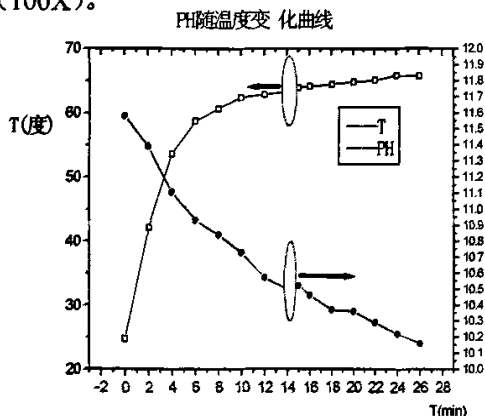


图 3.2 温度及 pH 值变化情况

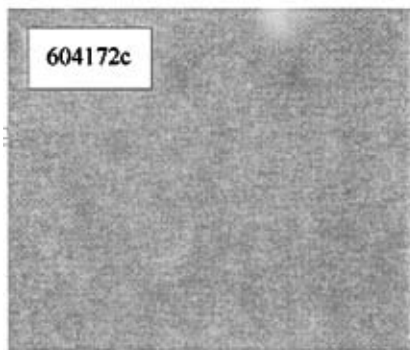


图 3.3 ZnS 薄膜的显微镜照片

3.3 溶液组分对薄膜沉积的影响

通过第二章中对 CBD-ZnS 沉积机理的分析知,碱性溶液沉积 ZnS 薄膜比较困难,且 CBD-ZnS 对沉积工艺参数较敏感,如反应物组分、溶液 pH 值、水浴温度、反应时间、搅拌速度等。为了找到更合适的溶液配比,进一步优化制备工艺提高薄膜质量,对沉积条件为: ZnSO_4 (0.1~28.6)mM, $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ (0.14~0.4) M, NH_4OH (1.1~4.2) M, 80℃水浴沉积的工艺进行实验。

3.3.1 氨水浓度的变化对 ZnS 薄膜的影响

表 3.7 所示的是氨水浓度变化时的实验结果。实验条件为:固定 ZnSO_4 0.025M、 $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ 0.27M、水浴温度 80℃、搅拌速度不变,只改变氨的浓度,反应时间为 30min (氨浓度变化对溶液影响较大,反应时间过长会产生大量的沉淀)。

从表中结果看出,氨水浓度的变化直接影响着溶液的 pH 值,随着其浓度的增加,溶液的 pH 值逐渐升高,薄膜的厚度则逐渐减小。图 3.4 所示的是在不同 NH_3 浓度下沉积薄膜的 XRD,从图中看出,当 NH_3 浓度小时(曲线 A、B)有五个很明显的 XRD 峰,经分析是 ZnO 的峰,分别是 31.7° (100)、 34.38° (002)、 36.18° (101)、 47.46° (102)、 56.46° (110);当 NH_3 浓度增大时,测出来的是很弱的 ZnS 峰,呈非晶状态。主要原因是氨浓度较小时,成膜速率快,形成的薄膜中含有大量的 Zn 的氧化物和氢氧化物,因此测出来的衍射峰都是 ZnO 的峰。氨浓度增加使得溶液中的 pH 值升高,反应式 2.6 向右移,使 Zn^{2+} 充分络合形成四氨合锌离子,导致自由 Zn^{2+} 下降。降低了 ZnO 或 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 形成的速率,成膜主要以式 2.7 进行。由于 Zn 络离子更加稳定,难以分解形成 ZnS,导致 ZnS 薄膜生长的速率下降。

由于溶液的 pH 值影响着 Zn^{2+} 的存在状态、对薄膜的生长速率、成分等都有很大的影响。溶液的 pH 值足够大才能生成 ZnS 薄膜,ZnS 是一种固体粒子元素,溶解度较小 ($K_{\text{sp}}=10^{-24.7}$),很容易沉淀。因此,控制氨的浓度在一个合适的范围是很关键的^[45]。

图 3.5 所示的是在 NH_3 的浓度不同时得到薄膜的透过率曲线,从图中看到,膜的透过率都比较好,在长波处透过率 $T>80\%$,但随着 NH_3 浓度减小透过率下降。这主要是由于 NH_3 浓度小时形成的膜较厚,膜内空洞多,薄膜不致密^[50]。

因此，为了得到质量好的薄膜 NH_3 的浓度应该控制在合适的范围内，在目前实验条件下氨浓度控制在 2~3M 较好。

表 3.7 氨水浓度变化对薄膜的影响

NH_3 (M)	溶液 PH 值	膜厚 (Å)	表面形貌
1	10.62	750	均匀透亮
2	11.33	310	均匀透亮
3	11.55	215	均匀透亮
3.5	11.61	100	不匀

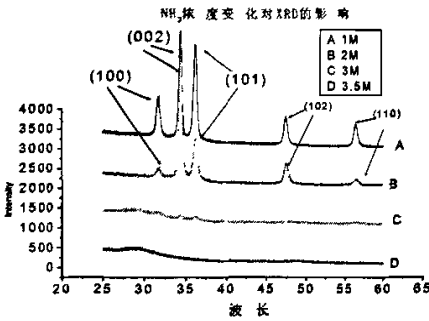


图 3.4 氨浓度的变化对薄膜 XRD 的影响

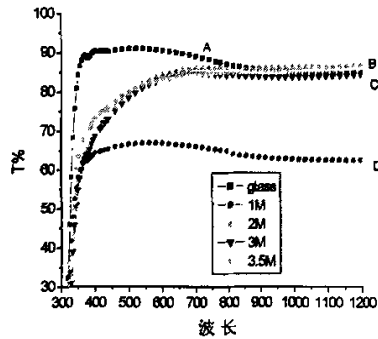


图 3.5 氨浓度变化对薄膜透过率的影响

3.3.2 $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ 浓度的变化对 ZnS 薄膜的影响

表 3.8 所示的是 $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ 浓度变化时的实验。实验条件为：固定 ZnSO_4 0.025M、 NH_3 2.9M、水浴 80°C 、搅拌速度不变，只改变 $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ 浓度。图 3.6、3.7 分别是在不同 $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ 浓度沉积条件下得到的薄膜 XRD 及透过率图。

从表 3.8 的结果看： $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ 浓度的变化对薄膜的表面形貌及溶液的 pH 值影响不大，随着其浓度的增大，膜厚度增加，薄膜都光滑透亮；从图 3.6 中所示的 ZnS 薄膜 XRD 看到：ZnS 薄膜有三个峰，分别是 (111)、(220)、(311)，随着 $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ 浓度增大这三个峰都明显增强；图 3.7 所示的是对应图 3.6 中薄膜的透过率，当波长 $>400\text{nm}$ 时，薄膜的透过率都在 80% 以上，随着硫脲浓度的增加，透过率稍微下降。

$\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ 浓度增大会提供更多的 S^{2-} ，如式 2.1、2.2 所示，因此，形成沉淀

和薄膜的速率都加快。一般厚度大的薄膜显示出的 XRD 衍射峰较强，但薄膜的透过率低。从实验结果看 $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ 浓度太小时，形成的 ZnS 膜很薄、不致密、有花纹。为了得到质量好的薄膜，从实验结果看 $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ 浓度控制在 0.2~0.35M 之间较好。

表 3.8 $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ 对 ZnS 薄膜的影响

$\text{CS}(\text{NH}_2)_2(\text{M})$	PH 值	厚度 (Å)	表面形貌
0.1	11.53	150	很薄不匀
0.2	11.53	900	均匀透亮
0.25	11.52	960	均匀透亮
0.3	11.52	990	均匀透亮
0.35	11.51	1060	均匀透亮

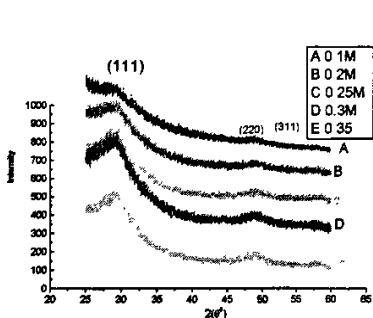


图 3.6 硫脲浓度变化对薄膜 XRD 的影响

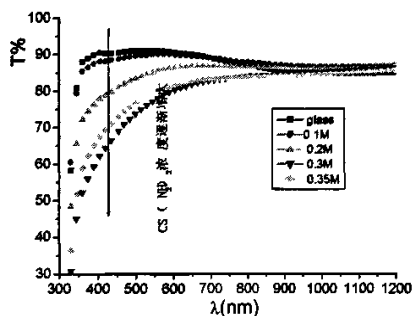


图 3.7 硫脲浓度变化对薄膜透过率的影响

3.3.3 ZnSO_4 浓度的变化对 CBD-ZnS 薄膜的影响

表 3.9 所示的是 ZnSO_4 浓度变化时的实验结果，实验条件为：固定 $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ 0.27M、 NH_4OH 2.9M，水浴 80℃、搅拌速度不变，改变 ZnSO_4 浓度。图 3.8、3.9 分别是在不同 ZnSO_4 浓度沉积条件下得到的薄膜 XRD 及透过率图。

从表 3.9 中结果看，溶液的 pH 值随 ZnSO_4 浓度的增加而减小，薄膜厚度随 ZnSO_4 浓度的增加而增加，薄膜的形貌开始不匀、然后变均匀透亮、随后变差；图 3.8 所示的 A、B、C、D、E 五条曲线分别是 ZnSO_4 浓度为 0.01M、0.015M、

0.02M、0.025M、0.03M 时的 XRD 图，当 ZnSO₄ 浓度较小时，形成非晶态的 ZnS 薄膜，当浓度增大时有 ZnO 衍射峰出现，这和氨浓度减小时薄膜中出现 ZnO 衍射峰的原因是一样的；从图 3.9 中所示的薄膜透过率图谱中看出，随着 ZnSO₄ 浓度的增加，薄膜的透过率下降。这是由于 ZnSO₄ 在反应中提供 Zn²⁺，当其浓度增大时，溶液中自由 Zn²⁺ 浓度增加，使形成沉淀和薄膜的反应都向右移动，如 (2.4)、(2.5)、(2.7) 式，形成的薄膜厚度增加，透过率下降。

ZnSO₄ 对反应的影响较大，当其浓度增大，反应速率加快，生成的薄膜厚，浓度小时，在短时间内几乎 (<30min) 得不到薄膜。经过大量的实验验证后，得到 ZnSO₄ 浓度在 0.015~0.025M 之间时形成的薄膜质量较好。

表 3.9 ZnSO₄ 浓度变化对 CBD-ZnS 薄膜的影响

ZnSO ₄ (M)	PH 值	厚度 (Å)	表面形貌
0.01	11.62	798	不匀
0.015	11.60	830	均匀透亮
0.02	11.56	950	均匀透亮
0.025	11.48	1000	有花纹
0.03	11.44	1158	不匀有白块

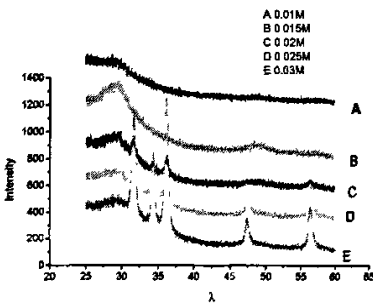


图 3.8 ZnSO₄ 浓度变化对 XRD 的影响

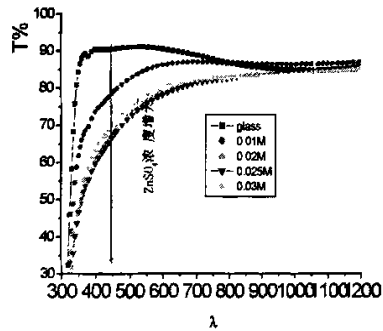


图 3.9 ZnSO₄ 浓度变化对透过率的影响

3.3.4 溶液组分的确定

表 3.10 所示的结果是对第三节中实验的总结，由实验得知，在三种反应物

质中硫酸锌的浓度变化对反应影响最大，当其浓度小时反应速率小，浓度大时很快就形成胶状物；硫脲浓度的变化影响最小；氨浓度的变化对反应速率的影响也较大，其浓度小时很快就形成大量的白色颗粒沉淀，溶液变浑浊，形成的膜透过率差。当其浓度大时，成膜速率慢。最后确定最佳溶液组成为：ZnSO₄ 0.025M、NH₄OH 2.9M、SC(NH₂)₂ 0.27M。

表 3.10 各个组分变化对反应的影响

	参数变化			结 论
	ZnSO ₄ (M)	NH ₄ OH (M)	SC(NH ₂) ₂ (M)	
A	0.01~0.03	2.9	0.27	ZnSO ₄ 浓度增加形成胶体的速率加快，形成的膜厚度增大，浓度约为 0.025M 时较好
B	0.025	1~4	0.27	氨浓度增大时成膜速率下降，浓度减小时形成胶体的速率加快，浓度在 3M 左右较好
C	0.025	2.9	0.1~0.4	影响不大，浓度增大时，膜厚增加，形成胶体的速率加快

3.4 水浴温度及沉积时间对薄膜的影响

3.4.1 水浴温度对 ZnS 薄膜的影响

由于水浴温度的变化对薄膜的形成也有较大的影响^[18]，为了找到最佳的水浴温度，对水浴温度的变化也进行了一系列的实验。

图 3.10 所示的是在不同水浴温度中沉积得到的 ZnS 薄膜的光学显微镜照片 (100X)，A、B、C 分别是水浴温度为 70℃、80℃、90℃时得到薄膜的照片。从图中看出，70℃水浴温度沉积的薄膜表面光滑、致密，80℃沉积的薄膜表面光滑有很小的白点，90℃沉积的薄膜有大量的白块。通过实验得知水浴温度控制在 80℃左右较好，因为水浴温度太低时，反应慢，需要较长时间沉积以得到

厚的膜；水浴温度高时，反应快，形成的薄膜质量不好，容易形成白块。

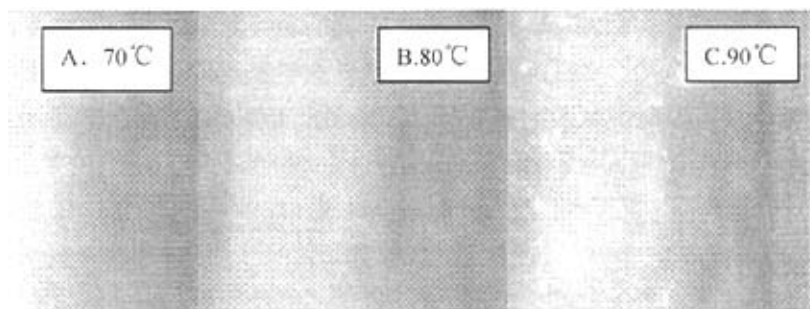


图 3.10 水浴温度对薄膜的影响

3.4.2 沉积时间对薄膜的影响

图 3.11 中是采用最佳溶液配比，80°C 水浴温度，沉积不同时间得到的薄膜透过率情况，从图中可以看出 CBD-ZnS 薄膜的透过率随着沉积时间的增加而下降，但基本都在 80% 以上，适合作 n 型窗口层。图 3.10 所示的是沉积 40min 的 ZnS 薄膜的 SEM 图，从图中看出在薄膜的表面附着一层球状的颗粒，主要是由于反应时表面活性点足够大，反应的初期在表面形成非晶的 ZnS 薄膜，反应的后期有少量的 ZnS 胶体颗粒附着在薄膜上。

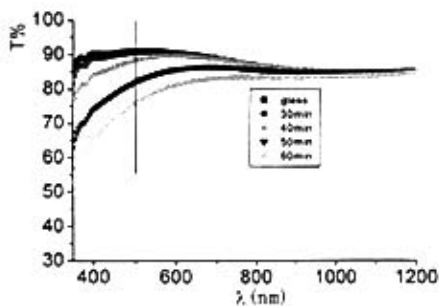


图 3.11 不同沉积时间薄膜的透过率

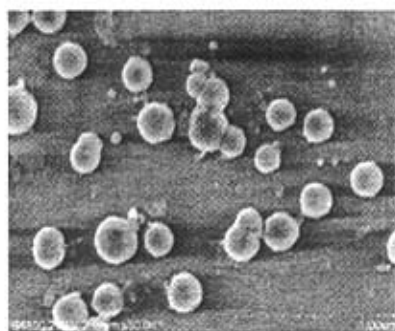


图 3.12 ZnS 的 SEM 形貌

经过上面实验，确定最佳沉积工艺为：ZnSO₄ 0.025M、NH₄OH 2.9M、SC(NH₂)₂ 0.27M、水浴 82°C、沉积 40min。为了得到较厚的薄膜，可以重复沉积。

采用最佳沉积工艺在玻璃衬底上得到的 ZnS 一般是非晶态的，而在沉积了

一层 ZnS 薄膜的基础上重复沉积时，一般会得到结晶态较好的薄膜。为了分析薄膜的结构，重复沉积得到比较厚的膜，如图 3.13 所示，是沉积了一次和两次的 ZnS 薄膜的 XRD 曲线。从图中可以看出沉积一次的 CBD-ZnS 呈非晶态，沉积两次的薄膜有三个明显的峰，根据 01-079-0043 ZnS 标准卡片分析知 ZnS 峰值是立方结构，有三个衍射峰，分别是 (111)、(220)、(311)，峰位分别为：29.06°、48.37°、57.42°，和前面分析的结果一致。由于沉积两次得到的薄膜透过率不好，在制备电池缓冲层时选择沉积一次的薄膜。

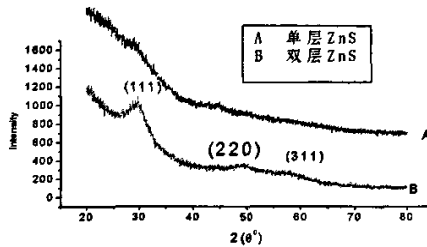


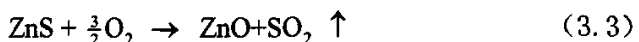
图 3.13 不同厚度 ZnS 的 XRD 图

3.5 热处理对 ZnS 薄膜的影响

制备 ZnS 缓冲层 CIGS 太阳能电池时，选取沉积 ZnS 的最佳工艺条件，并在沉积完 ZnS 缓冲层后，立即进行空气退火，为了深入了解退火对电池性能的影响，在这里就退火对 CBD-ZnS 薄膜材料性能的影响进行研究。

图 3.14 中所示的是退火前后玻璃衬底上 ZnS 表面的 SEM 图，从图中看出，薄膜表面附着的球状颗粒经过空气退火后尺寸增大。

图 3.15 所示是对玻璃衬底上的 ZnS 进行不同温度空气退火后的 XRD，从图中看出在低温 (<300°C) 下退火，ZnS 薄膜的结构没发生变化，当温度达到 400 °C 时有 ZnO 峰出现。这可能是由于空气退火改变了薄膜的成分，使一部分 Zn(OH)₂ 和 ZnS 分解，转化为 ZnO^[51]，反应式如下



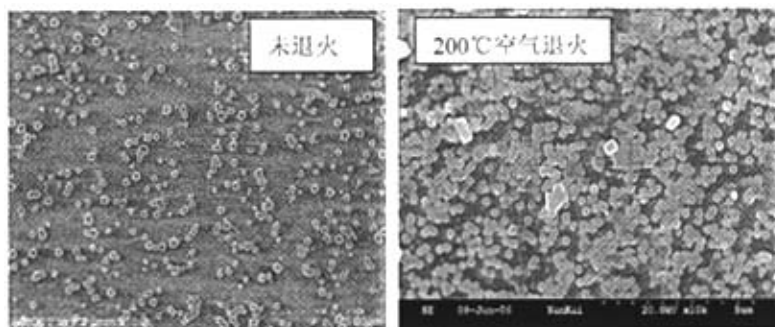


图 3.14 退火前后 ZnS 的 SEM 图

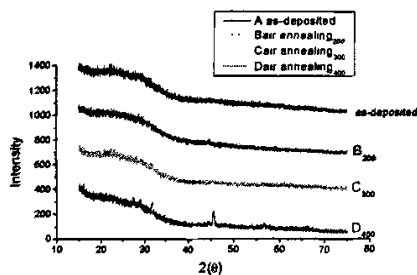


图 3.15 空气退火 1h 对 ZnS 结晶的影响

图 3.16 所示的是不同退火温度对玻璃衬底上 ZnS 薄膜的透过率及吸收的影响， ZnS 薄膜厚度为 120nm。从图中看出，低温空气退火（200℃）薄膜的透过率增加，高温空气退火（400℃）薄膜透过率下降。根据固体能带理论^{[52][53]}，校准后的透过率及吸收系数的表达式可分别表示为：

$$T_{corr} \% = 100 \frac{T\%}{100 - R\%} \quad (3.4)$$

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{100}{T_{corr} \%} \quad (3.5)$$

根据 3.4 式和 3.5 式画出 $\alpha - (h\nu)$ 关系曲线，如图 3.16 所示。图中两条曲线分别是未退火和经过 400℃ 空气退火 1h 后的 $\alpha - (h\nu)$ 曲线。从图中看出薄膜的禁带宽度约为 3.7eV，有关的文献都报道：经过退火后薄膜的禁带宽度减小，温度

越高变化越大^[54]，在本论文的实验中经空气退火后，ZnS 薄膜材料的禁带宽度变化不大，短波处的吸收边和玻璃重合，可能原因是 ZnS 膜比较薄。

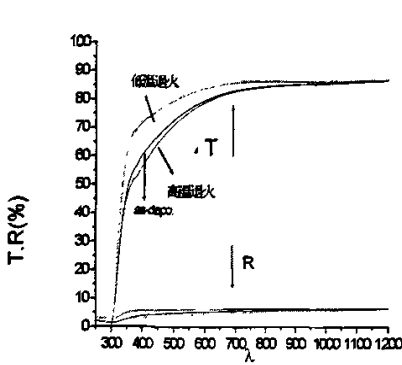


图 3.16 退火对薄膜透过及吸收的影响

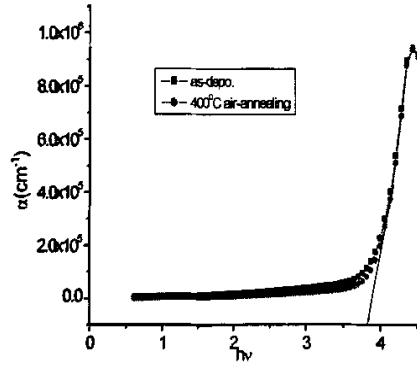


图 3.17 退火前后 $\alpha - (1/\lambda)$ 关系式

小结

本章对水浴法制备 ZnS 薄膜的工艺进行了研究，确定适合本实验室沉积条件的最佳工艺为: ZnSO₄ 0.025M、NH₄OH 2.9M、SC(NH₂)₂ 0.27M、80°C 水浴、沉积 40min。研究表明,在这三种反应物质中,硫酸锌浓度的变化对反应影响最大,当其浓度小时,反应速率小,浓度大时,很快就形成胶状物;硫脲浓度的变化影响最小;氨浓度的变化对反应速率的影响也较大,其浓度小时很快就形成大量的白色颗粒沉淀,溶液变浑浊,形成的膜透过率差。当其浓度大时,成膜速率慢。对制备的薄膜进行空气退火发现,退火后 ZnS 晶粒增大;低温退火使薄膜的透过升高,高温退火透过率下降。

第四章 ZnS/CIGS 界面特性

水浴法沉积 ZnS 缓冲层过程中, Zn^{2+} 不容易向 CIGS 表面及体内扩散, 制备电池的 FF、 V_{oc} 很低, R_s 大, R_{sh} 小。为促使 Zn^{2+} 的扩散, 在沉积 ZnS 缓冲层后, 立即对试样进行 200℃ 空气退火, 这样可以氧化其表面, 钝化 Se 的悬挂键, 减少晶粒边界的复合, 增加 CIGS 中空穴的净掺杂浓度, 有利于晶粒间元素的相互运输。同时, 采用 200℃ 空气退火可以使 CIGS 表面 Cu 的浓度减小, 并向体内扩散, 使 CIGS 吸收层体内空间电荷密度减少^[55]。ZnS/CIGS 界面特性也会发生变化, 随后的内容将对 ZnS/CIGS 异质结界面情况进行分析。

4.1 空气退火对 ZnS/CIGS 的影响

图 4.1 中四条曲线分别是同一个 CIGS 试样分成四份, 然后进行不同处理后的 XRD 衍射峰。其中 A 是 CIGS 薄膜未经任何处理时的 XRD 曲线, 共有五个衍射峰, 分别是 (112)、(220)、(312)、(400)、(332), B 是沉积一层 ZnS 薄膜后测得的薄膜的 XRD 曲线, C、D 分别是对 B 中试样分别进行 200℃、300℃ 空气退火 1h 后的曲线。从图中可以看出, 沉积 ZnS 薄膜后, CIGS 衍射峰明显减弱, 但未测出 ZnS 峰; 对 ZnS/CIGS 进行退火, 随着退火温度的升高, 衍射峰减弱越明显。但是, 所有曲线的衍射峰数量不变。从第三章的研究中, 我们知道 CBD-ZnS 基本上呈非晶态, 所以, 在 ZnS/CIGS 的 XRD 曲线上看不到 ZnS 的衍射峰; ZnS 薄膜的厚度减弱了 CIGS 的衍射信号, 使 ZnS/CIGS 峰强度有所下降; 为了分析退火后 ZnS/CIGS 衍射峰减弱的原因, 对以上几个试样分别进行 SEM 测试, 如图 4.2 所示。I、II、III、IV 分别是 CIGS、ZnS/CIGS、ZnS/CIGS₂₀₀、ZnS/CIGS₃₀₀ 表面及断面, 图中 a 所示的是断面, b 所示的是表面。

从图 4.2 看出, CIGS 是大颗粒晶体, 晶粒尺寸约为 1.5 μ m, 表面有较多的空洞和缝隙; 沉积 ZnS 后, CIGS 晶粒间的缝隙被 ZnS 颗粒填充, 但还有空洞存在, 表面附着白色的颗粒, 可能是溶液中形成的 ZnS、 $Zn(OH)_2$ 胶体; 经 200℃ 退火后, 表面的白色颗粒增多, 并有少量聚集现象, 其它变化不大; 当退火温度达 300℃ 时, 这种聚集现象更明显, 形成大颗粒。从图中也可以看出经高温 (300℃) 退火后表面变粗糙, 可能是由于 S 的损失造成的, 但仍有大颗粒的 CIGS

晶粒存在, 这表明退火并未破坏 CIGS 的晶粒, 导致其衍射峰减弱的原因可能是退火促使 Zn、S 向 CIGS 体内扩散导致内部缺陷增多造成的, 或者是退火后晶粒细化了。在高温 ($>250^{\circ}\text{C}$) 条件下退火易使 ZnS 薄膜脱水转换成 ZnO, 这样会使电池性能恶化, 因此在对电池进行退火时, 选取较低温度, 一般为 200°C [56][57]。

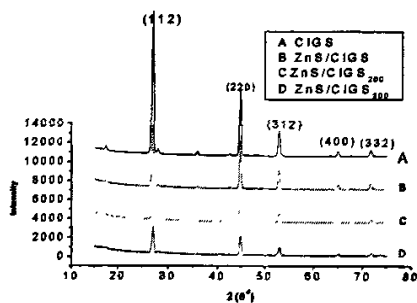
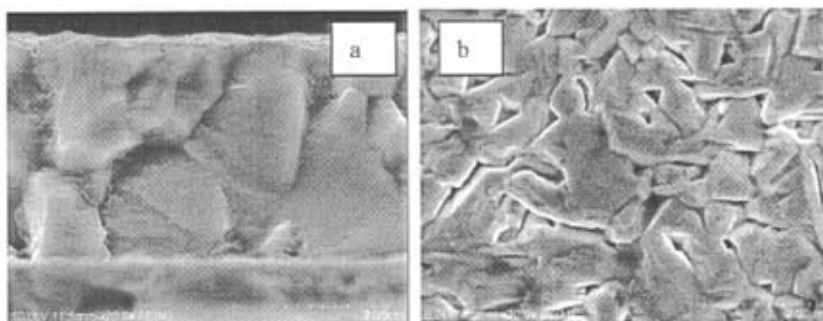
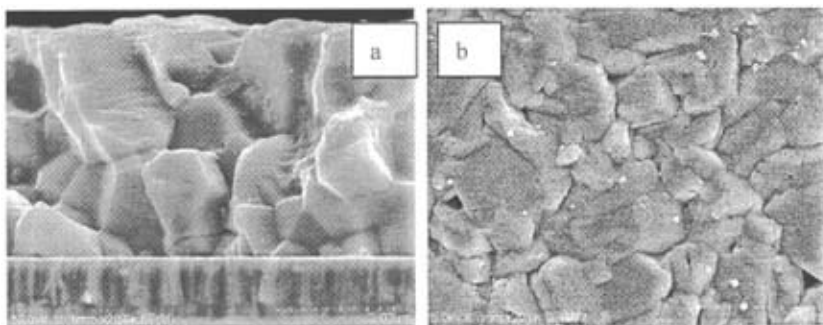


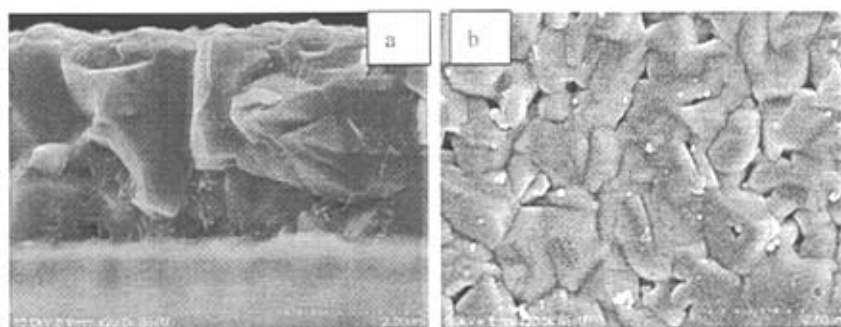
图 4.1 退火对 ZnS/CIGS 的结晶的影响



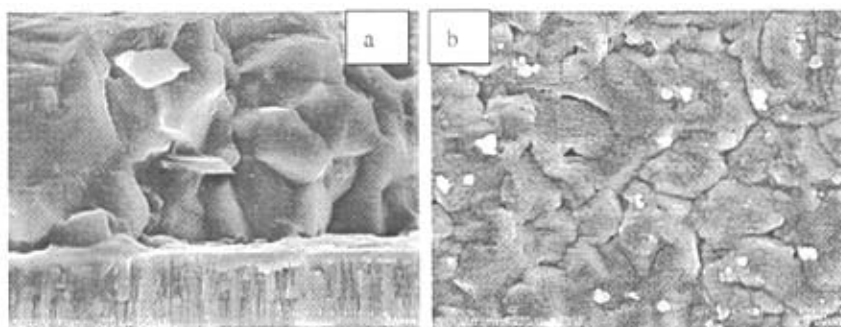
I CIGS 薄膜的断面及表面



II ZnS/CIGS 的断面及表面



III 经 200°C 空气退火 1h 后的 ZnS/CIGS 薄膜的断面及表面



IV 经 300°C 空气退火 1h 后的 ZnS/CIGS 薄膜的断面及表面

图 4.2 退火对 ZnS/CIGS 表面及断面的影响

4.2 PE 处理对 ZnS/CIGS 的影响

PE 处理就是把 CIGS 试样在 NH_4OH 和 CdSO_4 的混合溶液中进行浸泡处理。与化学水浴沉积 CdS 相比，反应溶液中缺少了硫脲，因此称之为部分电解液 (partial electrolyte 简称为 PE) 处理，也称之为 PE 处理^[59]。在本论文的实验中，相同的 CIGS 吸收层上制备的 ZnS/CIGS 太阳能电池比 CdS/CIGS 太阳能电池效率低很多，为了提高 ZnS/CIGS 太阳能电池效率，在沉积 ZnS 缓冲层前，把试样进行 PE 处理，这种方法尽管还含有一定量的 Cd，但比 CdS 缓冲层中的 Cd 少得多，且这种溶液可以重复利用，对环境污染的程度及成本都下降很多。

图 4.3 所示的是 PE 溶液的温度及 pH 值随反应时间的变化曲线。固定初始 NH_4OH 浓度 1.5mM， CdSO_4 的浓度在 (0~12) mM 之间变化，水浴温度为 80

℃，用 pH 值测试仪及温度计对反应过程中溶液的 pH 值和温度进行实时测量。

从图中看出：随着沉积时间的增加溶液温度逐渐升高，当反应时间为 18min 时，温度达到 72℃左右就不再升高；溶液的 pH 值随反应时间的增加逐渐下降；从图中还可以看到随着 CdSO_4 浓度的增加，溶液的 pH 值下降的更明显，其原因是当 CdSO_4 浓度大时，电离出的 Cd^{2+} 浓度也增大，形成的 Cd 的络合物也增多，导致 OH 浓度减小，碱性降低，pH 值下降。

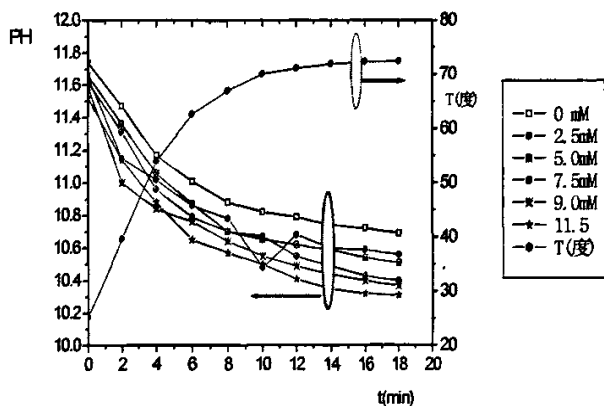


图 4.3 PE 处理模型

对试样进行 PE 处理时，随着 Cd 盐浓度的不同，有可能会形成 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 膜层^[59]。为了进行 Cd 掺杂，而不沉积上 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 薄膜，Cd 盐浓度需要在一个合适的浓度范围内，在这里选取 PE 处理的条件为： NH_4OH 浓度为 1.5mM、 CdSO_4 的浓度为 0.015M、80℃水浴、10min。

为了分析经过 PE 处理前后的 CIGS 表面特性的变化，对试样进行热探针测试，测试结果如表 4.1 所示。热探针测试原理：这种方法需要冷热两根探针，热探针的温度一般比冷探针高几十度，所以在热探针周围将产生更多的电子空穴对，由于金属探针和半导体之间存在一个接触势垒，少子将流向探针，这样热探针附近的半导体比冷探针附近的半导体剩余更多的多子，两个探针之间就形成一个电动势，接上检流计就有电流通过，电流的方向由半导体的导电类型决定。

表 4.1 中所列举的是其中一个试样的测试结果，其它样品也具有相似的现象。从测试结果看，未经 PE 处理的 CIGS 属于 p 型半导体，经过处理后导电类

型未变, 但 p 型减弱。这可能是由于 PE 过程中 Cd^{2+} 扩散进 CIGS 吸收层中, 形成 n 掺杂, 抵消了一部份孔穴, 使其 p 型导电性减弱。为了验证是否有 Cd^{2+} 扩散进 CIGS 吸收层, 对试样进行 XPS 测试薄膜成分, 测试结果如表 4.2 所示。

表 4.1 PE 处理对 CIGS 导电性的影响

	PE 前	PE 后
电流 (nA)	90	20
导电类型	p	p

从表 4.2 的测试结果看, PE 处理前 XRF 测试中没有 Cd 元素, PE 处理后 Cu 含量明显减少, Cd 含量增加, 并且 Cu+Cd 的含量和处理前 Cu 含量相近。这表明在 PE 过程中 Cd^{2+} 取代 Cu^+ 的空位而扩散进吸收层, 这也是 CIGS 表面 p 型大大减弱的主要原因, 也有研究认为 Cd^{2+} 扩散会将 CIGS 表面转变成 n 型, 形成浅埋结^[60]。图 4.4 所示的是经过 PE 处理后 CIGS 吸收层的 XPS 峰。从图中看出有 Se、In、Ga、Cu 的峰, 它们的强度比没经过 PE 处理时弱了, 并且有 Cd2p 峰存在, 再次证明了 PE 处理过程中有 Cd^{2+} 扩散进 CIGS 表面及内部。

表 4.2 PE 处理前后成分变化

原子比(%)	Cu	In	Ga	Se	Cd	Cu+Cd
XRF 测平均	24.23	17.12	7.91	50.72		
XPS 测表面	9.20	11.80	10.36	52.18	16.45	25.65

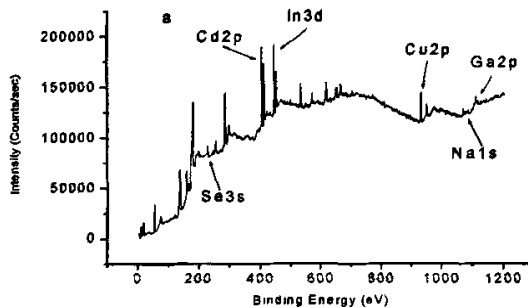


图 4.4 PE 处理后 XPS 测试结果

4.3 ZnS/CIGS 界面成分分布

碱性溶液沉积缓冲层, 可以去除 CIGS 表面氧化物, 清洁吸收层的表面。在

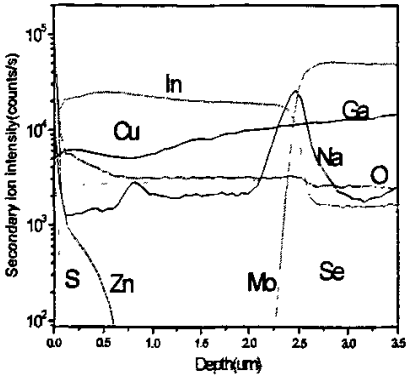
CBD-ZnS 过程中, CIGS 薄膜的表面会发生一些化学反应, 这对 CIGS 薄膜的光电特性会产生一定的影响。这里采用热探针测试法对沉积 ZnS 前后及不同沉积时间后 CIGS 的导电性进行测试, 测试结果如表 4.3 所示。从表中可以看出, 沉积 ZnS 后, CIGS 由强 p 型向弱 p 型转化, 并且随着沉积时间的增加, 这种转化趋势越明显, 但整个过程中 CIGS 都显 p 性。CBD-ZnS 是电阻率很高的 n 型半导体, 载流子浓度低, 冷热探针测试单层 ZnS 薄膜时电流接近零, 现在测得 ZnS/CIGS 仍然呈弱 p 型, 可能是因为检流计中电流太小, 测试结果受到 CIGS 导电性的影响。

为了分析 CBD-ZnS 对 CIGS 表面及异质界面的影响, 对经过 200℃ 空气退火 1h 的 ZnS/CIGS 薄膜进行 SIMS 测试。由于测试费用比较贵, 对未沉积 ZnS 薄膜前的试样没有测试。所测试样的原子百分比为: Cu:In:Ga:Se=23.58:18.71:6.99:50.72, $Ga/(In+Ga)=0.28$, $Cu/(In+Ga)=0.92$, 厚度为 2.5 μm , 台阶仪测得 ZnS 薄膜的厚度为 110nm, 经 200℃ 热处理 1 小时后制备的 CIGS 薄膜电池效率为 10.8%, 测试结果如图 4.5 所示。其中 a 是 ZnS/CIGS 试样经过 200℃ 热处理 1 小时后的 SIMS, b、c 分别是根据 SIMS 测试结果计算出的 $Ga/(In+Ga)$ 与 $Cu/(In+Ga)$ 随测试深度的变化曲线。从图 4.5 中 a 的测试结果看, 在 CIGS 内部有 Zn、S 元素存在, 并且 Zn 比 S 扩散的更深些, 在距界面 0.5~0.6 μm 处还有 Zn 存在, 这主要是由于空气退火促使 Zn 的扩散, 另外, CIGS 表面及内部大量的缝隙和空洞使 Zn 扩散进去的比较多比较深; Mo 背电极中的 Na 扩散进 CIGS 层中, 在 CIGS 表面及 CIGS/Mo 的界面处的含量较高, 在距 CIGS 表面约 1.0 μm 处 Na 逐渐减小, 随后又上升, 其原因可能是在 CBD-ZnS 过程中, CIGS 表面的 Na 被溶解掉了; CIGS 表面 O 含量比较高, 随着界面处 Zn、S 元素含量的迅速下降, O 含量也迅速下降, 其原因是碱性溶液沉积缓冲层过程中把 CIGS 表面的氧化物清洗掉了, 这也是采用碱性溶液水浴法沉积缓冲层的优点之一。

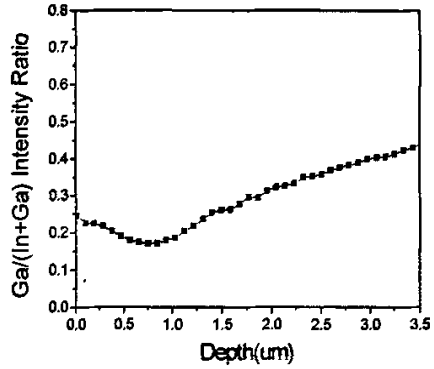
4.5 中 b 所示是 $Ga/(Ga+In)$ 随测试深度的变化情况, 从图中看出, Ga 在 CIGS 内部呈马鞍状分布, 背电极处 Ga 含量逐渐升高, Ga 的这种分布有利于减小反向饱和电流, 而且在一定程度上抑制了 Cu_{2-x}Se 的生成^[59]; c 中所示的是 $Cu/(In+Ga)$ 随测试深度的变化情况, 在 ZnS/CIGS 界面处 Cu 含量有所下降, 主要是 Zn 的扩散取代 Cu 的缘故, 在 CIGS/Mo 界面及 Mo 薄膜内部 $Cu/(In+Ga)$ 迅速上升, 主要原因是由于 Cu 在 Mo 薄膜中的扩散速率比 $(In+Ga)$ 的扩散速率大。

表 4.3 CBD-ZnS 对 CIGS 导电性的影响

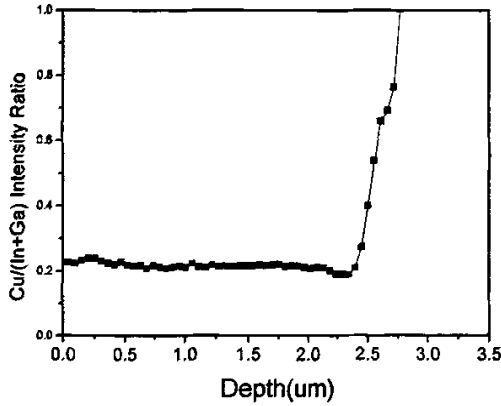
	ZnS 前	ZnS 后	沉积时间
电流 (nA)	400	25	20min
	430	2	40min
导电类型	p	p	



a ZnS/CIGS 的 SIMS 测试结果



b Ga/ (In+Ga) 随测试深度的变化



c Cu/ (In+Ga) 随测试深度的变化

图 4.5 SIMS 测试结果

由于 SIMS 测试结果显示的是各组分在 ZnS/CIGS/Mo 整个膜层中的分布, 为了更清楚地分析 ZnS 界面处各组分的分布, 并对比 CdS/CIGS 异质结的组分分布情况, 对 ZnS/CIGS、CdS/CIGS 试样进行 XPS 测试。

测试条件: XPS 剖面分析采用清华大学分析中心最近从日本 ULVAC-PHI 公司进口的 PHI Quantera 扫描成像 X 射线光电子能谱仪进行测试, 使用单钒 Al Ka(1486.7eV) X-射线源 (功率为 25W, 电压为 15kV) 真空度为 1.0×10^{-7} Pa, XPS 系统装有磁聚焦透镜以增加光电子收集率, 可以用于测试价带能谱。该仪器具有高灵敏度的微小区域 ($>9\mu\text{m}$) 光谱分析能力, 并有高效能组成深度分析能力。结合能的校对由溅射 Ag 表面的峰 Ag3d5/2($368.3 \pm 0.1\text{eV}$) 进行。Ar 离子束溅射刻蚀是以 1keV, 45deg 入射, 溅射速度 9.1nm/min(对 SiO₂), 真空度为 7×10^{-6} Pa 下进行。

图 4.6、4.7 分别是 ZnS/CIGS、CdS/CIGS 异质结 XPS 测试结果。从图 4.6 中可看出, 在接近 CIGS 的界面处, O 的原子百分含量增加, S 的含量减少, 在 CIGS 表面层内部有少量的 O 和 S, 且 O 的含量高于 S 的含量, 可能是因为在沉积 CdS 薄膜的起始阶段 O 比 S 活泼。在 CdS/CIGS 界面处呈贫 Cu 状态, 这说明在水浴法制备 CdS 缓冲层的过程中, 有部分 Cd²⁺替代 Cu⁺形成掺杂。图 4.7 所示的是 ZnS/CIGS 异质结界面的特性, 和 CdS/CIGS 的不同之处在于: O 和 S 在 ZnS/CIGS 内部的扩散长度比在 CdS/CIGS 中的长; ZnS/CIGS 表面处 O 的含量超过 S 的含量, 且在靠近 CIGS 界面处 O 含量下降, S 的含量增加, 这和 CdS/CIGS 刚好相反。分析其原因, 可能是在制备 ZnS/CIGS 电池时, CIGS 吸收层暴露在空气中时间过长, 导致 CIGS 表面被氧化。

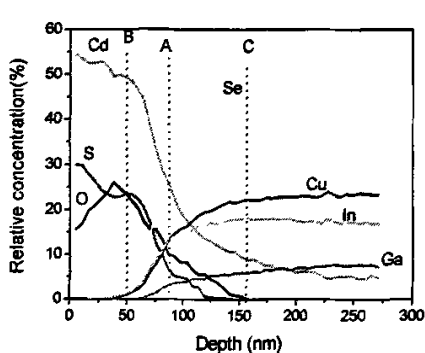
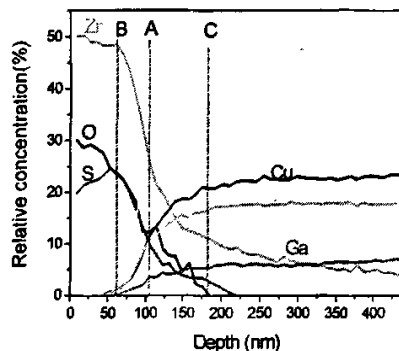


图 4.6 CdS/CIGS 的 XPS 测试结果图



4.7 ZnS/CIGS 的 XPS 测试结果

4.4 ZnS/CIGS 异质结特点

4.4.1 ZnS/CIGS 能带图

半导体异质结的能带图是分析异质结结构特性的重要基础，价带和导带偏移量是表征异质结性能的重要参数。CIGS 与 ZnS 两种不同导电类型的半导体结合形成异质结时也存在价带偏移 (VBO) 和导带偏移 (CBO)，它们是影响 CIGS 薄膜太阳能电池性能的重要参数之一。为了分析 ZnS/CIGS 异质结的能带及 VBO、CBO 情况，对试样进行 XPS 能谱测试，测试结果如图 4.8 所示。

图 4.8 所示的是 ZnS/CIGS 中 CIGS 的 In4d 峰、CBD-ZnS 的 Zn4d 峰及两层薄膜的价带结构能谱图随着剖析深度的变化曲线。图中所示的多条谱线是测试的不同刻蚀深度处的谱线，共 51 条；图中溅射次数是指 Ar⁺刻蚀进程中测试的次数，每次测试得到一条谱线，测试的位置可以通过测试时刻蚀的时间与刻蚀速率相乘再经台阶仪校对确定，因此图中的溅射次数可以对应于刻蚀的深度。从图中可以清楚地看出 CBD-ZnS 和 CIGS 两层薄膜价带最大值 (VBM) 的不同，为了更准确地确定 ZnS 薄膜和 CIGS 薄膜的 VBM，取第 5、6 次和第 49、50 次测试的能谱曲线另作图进行详细分析，如图 4.9 所示。第 5、6 次相当于 ZnS 薄膜 35~45nm 处的价带能谱，第 49、50 次相当于刻蚀深度 420~430nm 处的价带能谱。

由图 4.9 中 a、b 显示结果得出，ZnS 薄膜的 VBM 为 1.60eV，CIGS 薄膜的 VBM 为 0.25eV，ZnS/CIGS 异质结的 VBO ($VBO = \Delta E_V = VBM_{CIGS} - VBM_{ZnS}$) 为 1.35eV。

CIGS 的禁带宽度可由式 4.1 计算得到 (薄膜中 Cu (In_{1-x}, Ga_x) Se₂ 相较多)：

$$E_{gCu(In_{1-x}Ga_x)Se_2} = 1.02 + 0.56x + 0.11x^2 \quad (4.1)$$

CIGS 表面存在 OVC 层的禁带宽度，OVC 层中多以 Cu (In_{1-x}, Ga_x)₃Se₅ 相存在，根据式 4.2 计算得到 OVC 的禁带宽度：

$$E_{g(OVC)} = 1.19 + 0.415x + 0.2240x^2 \quad (4.2)$$

其中 χ 为 Ga 的含量，这里取 $\chi = 0.28$ ，并代入式 4.1 和 4.2 中，得 $E_{gCIGS} = 1.19\text{eV}$ ， $E_{g(OVC)} = 1.33\text{eV}$ 。

导带偏移量可由式 4.3 算得：

$$CBO(\Delta E_c) = E_{gZnS} - E_{gCIGS} - \Delta E_v \quad (4.3)$$

把 $E_{gCIGS}=1.19\text{eV}$ 、 $E_{gZnS}=3.7\text{eV}$ 、 $\Delta E_v=1.35\text{eV}$ 代入 4.3, 得 $CBO(\Delta E_c)=1.16\text{eV}$ 。由上面的分析可得到 CBD-ZnS/OVC-CIGS/CIGS 的能带排列, 如图 4.10 所示。

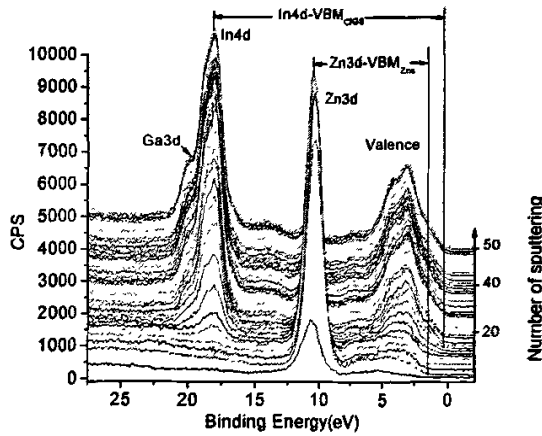


图 4.8 CIGS 的 In4d 峰和 ZnS 的 Zn4d 峰

及两种薄膜价带能谱随剖析深度的变化情况

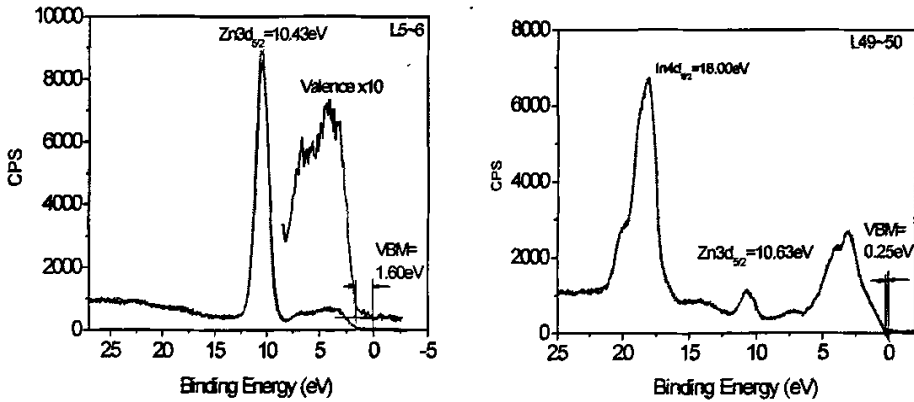


图 4.9 图 4.8 中 ZnS 薄膜(a)和 CIGS 薄膜(b)的价带电子能谱

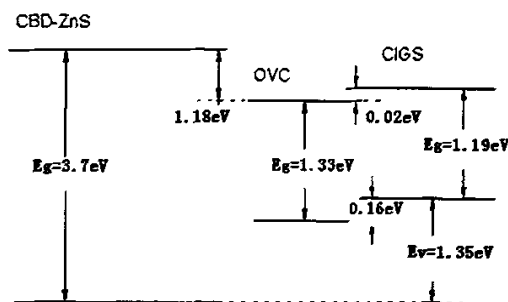


图 4.10 ZnS/OVC/CIGS 能带排列图

4.4.2 晶格失配

异质结晶格失配情况是分析异质结特性的一个重要参数，也是影响 ZnS/CIGS 异质结太阳能电池的重要参数之一。不同材料的半导体形成异质结时，晶格会有差别，我们用“晶格失配”这个量来描述组成异质结的两种材料的晶格常数的差别，它的定义为^[60]

$$\frac{a_2 - a_1}{\frac{1}{2}(a_1 + a_2)} = \frac{\Delta a}{a} \quad (4.4)$$

式中 a_1 和 a_2 分别为两种材料晶格常数（设 $a_2 > a_1$ ）， a 为两种材料晶格常数的平均值。一般情况下，两种半导体材料组成异质结时，会在其界面处形成悬挂键，由悬挂键形成的界面态将起到载流子复合中心的作用，使异质结器件的特性变坏。为了得到性能好的异质结器件，需要两种材料的晶格尽可能匹配，或晶格失配尽量小。减少界面态，降低在这些缺陷或非辐射复合中心的不利作用，实验和理论分析都表明，晶格失配应当满足：

$$\frac{\Delta a}{a} = < 10^{-3} \quad (4.5)$$

即当两种材料的晶格失配小于 0.1% 时才有可能制备出高质量的光电器件来。

影响晶格失配的因素有：多元化合物组分、表面态、禁带宽度、热膨胀系数等。为了获得优质的异质结器件：需要选择合适的半导体材料异质结；多元化合物半导体材料要注意调整组分关系；两种半导体材料禁带宽度相差过大时，采取增加过渡层措施以及优化制备工艺等，从而减小晶格失配率，降低异质结

内部的缺陷态密度。

表 4.4 中所示的是 CIGS 吸收层中几种化合物及 ZnS、CdS 两种不同缓冲层材料的晶格常数值, 根据式 (4.4) 可计算出吸收层和两种缓冲层的晶格失配比的值, 计算结果如表 4.5 所示。从计算结果看, 掺 Ga 后的化合物与 CdS、ZnS 构成的异质对的晶格失配都比不掺 Ga 的小, 即掺 Ga 的吸收层与 CdS 及 ZnS 之间的晶格更匹配。其中 $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2/\text{CdS}$ 界面的晶格失配最小, 而 ZnS 和这几种化合物所形成的异质结的晶格失配值都比 CdS 的大, 这可能是造成 ZnS/CIGS 电池的性能普遍比 CdS/CIGS 电池差的原因之一。为了提高器件性能应该尽可能减少晶格失配, 可以通过提高 CIGS 吸收层中 Ga 含量来缩小晶格失配, 这对于以后制备高效电池具有理论指导意义。

表 4.4 异质结材料的晶格常数

名称	CuInSe_2	$\text{CuIn}_2\text{Se}_{3.5}$	CuIn_3Se_5	$\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$	CdS	ZnS
晶格常数 (Å)	5.782	5.762	5.759	5.736	5.5818	5.4093

表 4.5 几种异质结的晶格失配情况

异质对名称	晶格失配 (%)	
	CdS	ZnS
$\text{CuInSe}_2/$	3.5	6.66
$\text{CuIn}_2\text{Se}_{3.5}/$	3.18	6.31
$\text{CuIn}_3\text{Se}_5/$	3.66	6.26
$\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2/$	2.72	5.86

小结

本章分析了 ZnS/CIGS 异质结界面的特性, 包括能带图、晶格失配、界面组分等。对 ZnS/CIGS 薄膜进行 200℃ 空气退火, 促使 Zn 向 CIGS 内部扩散; PE 处理中有 Cd^{2+} 扩散进入 CIGS 吸收层, 替代 Cu^+ 的空位形成 n 掺杂, 使 CIGS 导

电性有强 p 型向弱 p 型转变；通过 XPS 测试 ZnS/CIGS 价带能谱计算出 ZnS 与 CIGS 的导带偏移量 (CBO) 为 1.16eV,价带偏移量 (VBO) 为 1.35eV,画出了 ZnS/OVC/CIGS 各层能带之间的关系。

第五章 CIGS 太阳能电池材料性能及电池结果分析

ZnS/CIGS 电池各层薄膜的特性对电池的性能都有影响, 为了分析 ZnS 缓冲层的变化对电池的影响, 稳定其它各层薄膜的制备工艺不变, 只改变缓冲层的工艺。本章第一节的内容, 介绍目前实验室制备电池时, 测得的各层薄膜的光电参数, 后面的内容将对电池情况进行介绍。

5.1 CIGS 太阳能电池材料性能

5.1.1 Mo 金属背电极

目前所制备的 Mo 厚度在 $1\mu\text{m}$ 左右, 方块电阻 ~ 0.3 欧姆, 基本接近国际水平, 适合作 CIGS 电池的背电极。图 5.1 所示的是典型 Mo 的 XRD 图, 呈 (110) 择优取向。图 5.2 所示的是 Mo 的 SEM 断面, 呈柱状生长, 分两层是由于在两种不同的气压下溅射方向不同而引起的。

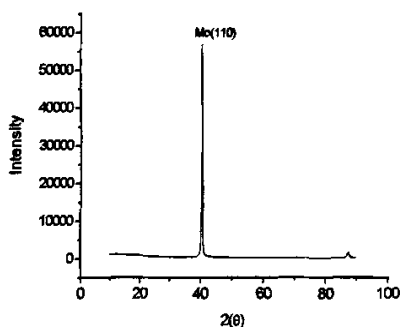


图 5.1 典型的 Mo 的 XRD 图

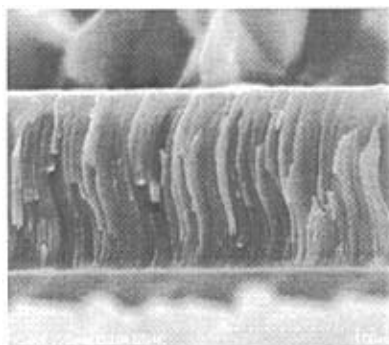


图 5.2 Mo 背电极断面 SEM 图

5.1.2 CIGS 吸收层材料的性质

典型 CIGS 材料的成分及光电参数如表 5.1 和 5.2 所示。图 5.3 所示的是典型 CIGS 的 SEM 表面及断面图, 从图中可以看到 CIGS 是大颗粒的柱状晶体, 这是制备工艺条件较好, 制备出高效电池必要条件。

表 5.1 典型的 CIGS 材料原子组分参数

样品号	厚度(μ)	Cu/III	In/III	Ga/III	Se/III	Ga/(In+Ga)
5112811m	1.7295	24.026	17.111	8.8068	50.056	34.95

表 5.2 CIGS 材料的光电参数

样品号	厚度(μ m)	粗糙度(\AA)	方块电阻(Ω/sq)	迁移率($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)	载流子浓度($/\text{cm}^3$)	霍耳系数(m^3/C)
5111811G	2.07	69	3.04E+04	6.03	6.86E+15	144

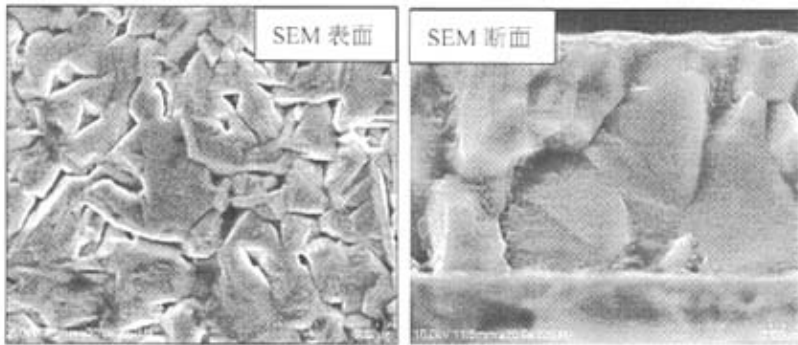


图 5.3 CIGS 表面及断面 SEM 图

5.1.3 窗口层 ZnO 的特性

制备电池时所用 i-ZnO 薄膜的厚度一般为 (50~75) nm。图 5.4、5.5 分别是在目前制备工艺条件下得到的 ZnO 薄膜的 XRD 和透过率。从图中可以看出 ZnO 有很明显的衍射峰，属六方结构，透过率比较好。

ZnO:Al 的厚度为 (700~1000) nm，图 5.6 是 ZnO:Al 的 XRD 图，有一个很强的 (002) 峰，(004) 峰很弱，ZnO:Al 薄膜具有择优取向，即呈 (002) 择优。图 5.7 所示的 ZnO:Al 透过率图谱，从图中可以看出有明显的干涉条纹，这表明采用溅射法制备的 ZnO:Al 薄膜均匀性较好，透过率 >70% 基本可以做 n 型窗口层。

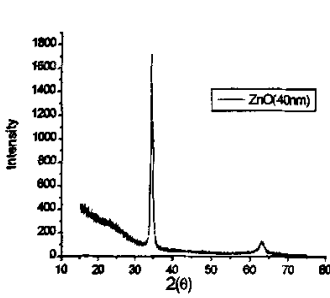


图 5.4 典型 ZnO 的 XRD

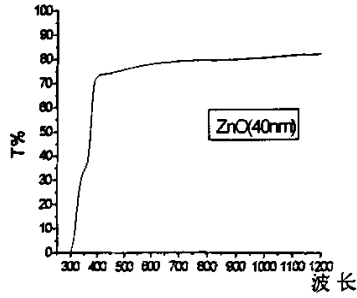


图 5.5 ZnO 透过率

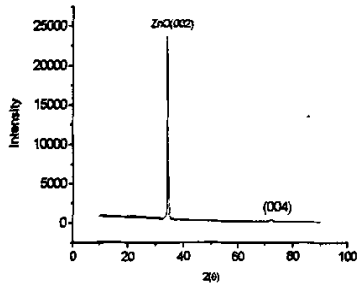


图 5.6 典型的 ZnO:Al 的 XRD

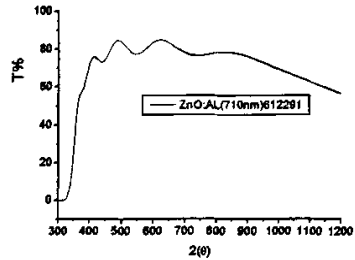


图 5.7 典型 ZnO:Al 的透过率

5.2 MgF₂ 减反射膜的特性

为了提高电池的光吸收率，减少反射损失，在制备 ZnS/CIGS 太阳能电池后采用真空蒸发的方法镀一层 MgF₂ 减反射膜。表 5.3 所示的是蒸发源温度稳定在 1050℃，只改变蒸发时间得到的薄膜厚度情况。

表 5.3 不同蒸发时间对 MgF₂ 厚度的影响

蒸发源温度 1050℃					
时间 (min)	9	10	11	12	13
厚度 (Å)	1009	1019	1026	1130	1380

通过紫外-可见-近红外分光光度计 (UPS-Battery) 测试仪测得，MgF₂ 透过率会随着厚度的增加而减小；由 XRD 测试得知，厚度的变化不影响 MgF₂ 的结晶

状态。根据式 2.9 计算出作 CIGS 太阳电池的减反射膜时, MgF_2 最佳厚度约为 $0.1\mu m$ 。5.8 所示的是典型 MgF_2 的 XRD 图, 膜厚为 1009\AA , 粗糙度 $R_a=29\text{\AA}$ 。用卡号为 01-072-2231 的 XRD 标准卡片分析得知, MgF_2 是四方结构的晶体, 有五个比较强的衍射峰, 分别为: 27.21° (110)、 40.42° (111)、 43.77° (210)、 53.51° (211)、 56.26° (220), 呈 (110) 择优, 晶格常数为: $a(\text{\AA})=4.621$ 、 $b(\text{\AA})=4.621$ 、 $c(\text{\AA})=3.05$ 。图 5.9 所示的是 MgF_2 的透过率, 在 $\lambda > 400nm$ 处的透过率基本都在 80% 以上。

图 5.10 所示的是测得的 MgF_2 薄膜的 n 、 k 值。其中 n 是折射率, 主要与材料的电磁学性质有关, K 是消光系数, 一般情况下具有吸收的材料 (如金属) 的 K 都是大于 0 的。从图中可以看出 MgF_2 的 n 约为 1.38, 和标准晶体 MgF_2 的参数相同, 在可见光范围内消光系数 k 值比较小, 说明采用蒸发法制备的 MgF_2 薄膜可以做 CIGS 太阳能电池的减反射膜。

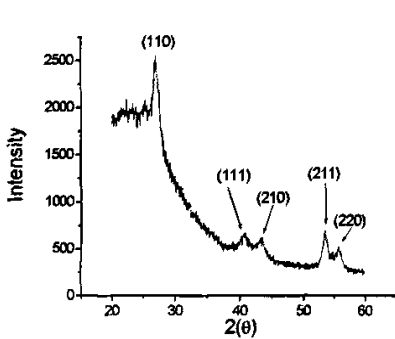


图 5.8 MgF_2 薄膜的 XRD

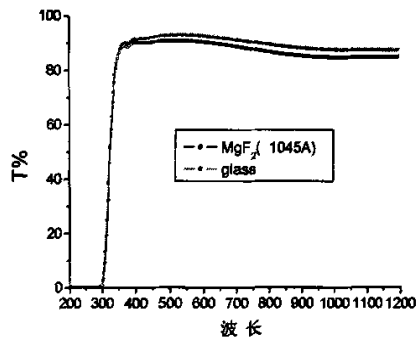


图 5.9 MgF_2 透过率

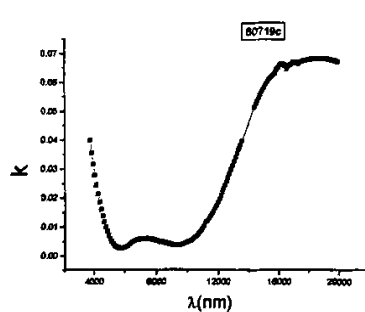
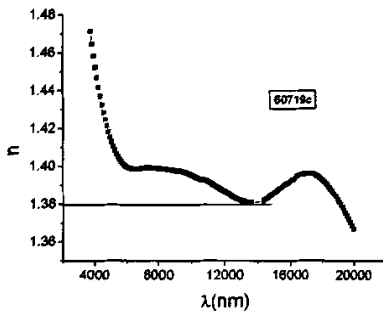


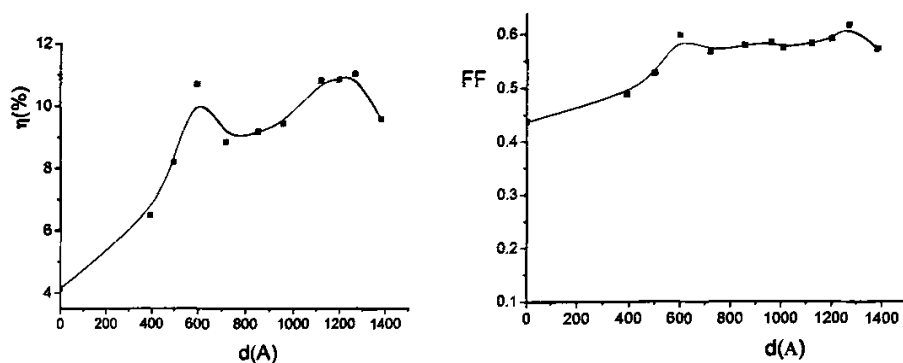
图 5.10 典型 MgF_2 的 n 、 k 值测试

5.3 电池的测试分析

ZnS/CIGS 电池其它各层材料制备工艺不变的条件下, 只对缓冲层的工艺进行变化, 分析其电池的结果变化情况。

5.3.1 CBD-ZnS 厚度对 CIGS 太阳能电池的影响

图 5.11 所示的是 CBD-ZnS/CIGS 太阳能电池的参数随 ZnS 薄膜厚度变化情况。从图中可以看出, 电池的效率随 ZnS 缓冲层厚度的变化而变化, 在没有沉积缓冲层或其厚度 $<40\text{nm}$ 时, 效率比较低, 当厚度 $>130\text{nm}$ 时, 电池效率明显下降; 从 ZnS 的厚度对 V_{oc} 、 J_{sc} 的影响来看, 随着 ZnS 厚度的增加, V_{oc} 和 J_{sc} 逐渐增加, 当厚度达到 $\sim 120\text{nm}$ 时基本达到最大值, 厚度再增加时这两个参数开始下降。主要是由于厚度过大导致串联电阻增加^{[14][24]}, 并且 ZnS 厚度过大时 ZnS/CIGS 异质结处易形成阻碍电子输运的势垒; FF 受 ZnS 厚度的影响不是很大, 这和 CdS/CIGS 电池中缓冲层的厚度对电池的影响是相似的, CdS 的厚度对电池有控制作用, 较厚的 CdS($60\sim 80\text{nm}$)可获得较高的 V_{oc} 和 FF, 而当厚度较小或无 CdS 薄膜时, FF、 V_{oc} 、 J_{sc} 、电池效率和光谱响应都下降。主要原因是 CIGS 电池的效率受空间电荷区的复合限制^[2], 当缓冲层较厚时空间电荷区的复合减少, 因此可以获得较高的 FF、 V_{oc} 、 J_{sc} 。总得来说 ZnS 厚度对电池的性能影响较大, 控制缓冲层的厚度是一个关键因素, 从实验结果看, ZnS 厚度在 $\sim 120\text{nm}$ 较好。



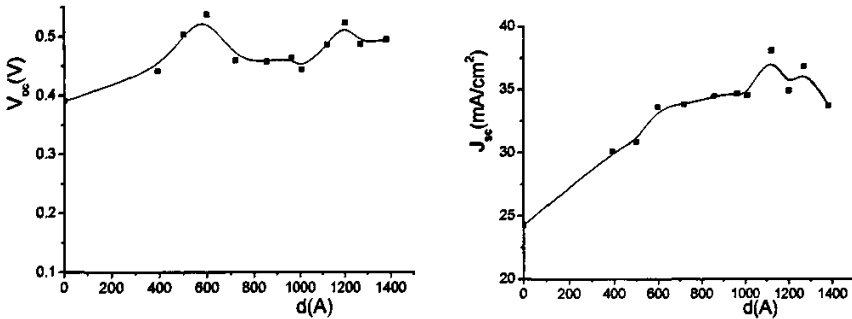


图 5.11 ZnS 的厚度对电池的影响

5.3.2 空气退火和 PE 处理对电池的影响

为了改善 ZnS/CIGS 异质结特性,提高 ZnS/CIGS 电池的效率,在沉积缓冲层前进行 PE 处理或沉积完缓冲层后进行空气退火。表 5.4 所示的是经过不同处理后的 ZnS/CIGS 电池情况。从表中结果看,经过空气退火或 PE 处理后的电池的各个性能参数都有提高,尤其是 FF 提高很多,两种处理方式得到的电池效率相差不大,把两种处理方式同时运用到电池中时效果最好。空气退火促进 Zn^{2+} 扩散进吸收层,在吸收层内部形成 n 型掺杂;PE 处理过程中 Cd^{2+} 替代 Cu^+ 空位扩散到吸收层中,这两种方法都不同程度上改善了异质结的特性。

有大量的研究表明,化学水浴沉积 CdS 或 PE 处理过程中能够清洁吸收层表面并改善其性能^{[61][62]}、在吸收层表面形成 Cd 的化合物如: $CdSe$ 、 $Cd(OH)_2$ 、 $CdIn_xSe_y$ 等^[63],这样 Cd 会通过扩散或化学方式的离子交换机制进入 CIGS 吸收层中^{[64][65][66]},形成 Cd^{2+} 的掺杂。在水浴法制备缓冲层的过程中,由于 Zn^{2+} 或 Cd^{2+} 的掺杂使 CIGS 吸收层由 p 型向 n 型转变,而 200℃ 空气退火可以减少这种转变,能使表面的 Cu 减少,因此空气退火对提高 ZnS/CIGS 电池的效率是很关键的。

图 5.12 所示的是经过不同处理后, ZnS/CIGS 太阳电池的 J_{sc} -V 曲线,其中 A 是未经过任何处理的, B 是经过 200℃ 空气退火 1h 的, C 是经过退火和 PE 处理的, D 是经过 PE 处理的。从图中看出,经过空气退火或 PE 处理后,电池的 J_{sc} -V 明显比未经过任何处理电池的 J_{sc} -V 曲线更接近矩形,经过处理后电池的 FF 增加了。没经过任何处理的 ZnS/CIGS 电池, R_s 较大, R_{sh} 偏小,漏电现象严重,经过 PE 处理或空气退火后,电池的 R_s 减小, R_{sh} 增大, FF 增大,漏电现象

减小。由于实验的重复性不是很好，所选取样品不是同批的，可能会有差异，但整体变化趋势是一直的。

表 5.4 不同处理条件电池的情况

样品号	退火条件	PE 条件	最高 (%)	FF	Voc	Jsc
6051122	无	无	7.1	0.409	0.527	32.9
5102022	无	无	8.2	0.529	0.503	30.85
6060922	200°C 1h	10min	9.6	0.602	0.469	34.2
6071722	同上	无	10.8	0.59	0.522	34.9
6071922	同上	无	10.7	0.57	0.482	38.6
6071812	无	10min	10.3	0.572	0.469	38.6
6072222	无	10min	11	0.618	0.486	36.8
6071822	200°C 1h	10min	10.7	0.629	0.45	37.8
6072212	同上	同上	11.4	0.634	0.476	37.7

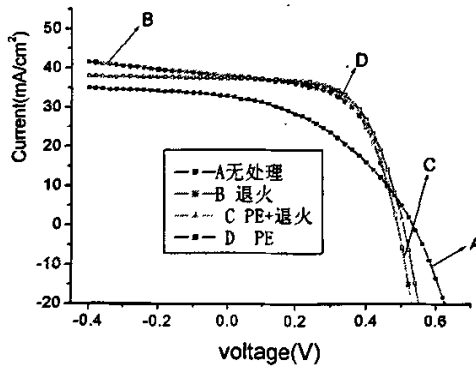


图 5.12 PE 处理和空气退火对 J_{sc} -V 曲线的影响

5.3.3 MgF₂ 减反射膜对电池的影响

最简单的单层减反射膜是利用光在减反射膜两个界面处反射光存在相位差的干涉原理，若相位差为 π ，则两束光在空气中干涉相消，达到减反射目的。一般情况下，单层减反射膜只对一个波长有反射极小。因此，要想获得较好的减反射效果，需要制备双层或多层减反射膜^{[47][67]}。由于实验条件限制，本论文的实验

中只制备单层 MgF_2 减反射膜。

制备减反射膜的目的,是为了提高太阳能电池的光生电流,因此可以通过电池短路电流和效率的增加来衡量。表 5.5 所示的是蒸镀减反射膜前后电池的性能变化情况,效率增加 1~2%,短路电流增加的并不是很多。由于实验时间比较紧张,只是制备出 MgF_2 薄膜,在电池上的应用研究的不多,还没有弄清楚电流增加不多的原因。蒸镀 MgF_2 减反射膜时对遮挡电极的模版要求比较严格,若电极上被蒸镀上 MgF_2 虽然能起到减少光反射损失的作用,电极表面厚的 MgF_2 相当于电池串联了一个大的电阻,导致串连电阻增加,电池效率下降。因此,设计一个合适的遮挡电极的模版是制备减反射膜的很必要的工作。

表 5.5 蒸镀减反射膜前后电池性能变化

试样 1

参数	镀膜前	镀膜后	增加率 (%)
短路电流 (mA/cm^2)	34.43	34.57	0.41
效率 (%)	9.31	11.04	18.58

试样 2

参数	镀膜前	镀膜后	增加率 (%)
短路电流 (mA/cm^2)	33.16	33.49	0.99
效率 (%)	10.79	11.87	10

5.4 ZnS/CIGS 与 CdS/CIGS 太阳能电池的比较

本论文在制备研究 ZnS/CIGS 电池性能的过程中,为了更清楚的分析 ZnS/CIGS 电池的特点,对比了 CdS/CIGS 电池的一些性能。两种缓冲层电池除了所采用的缓冲层材料不同外,在结构上也有差异,如图 5.13 所示的是两种电池的断面示意图,其中 a 是 ZnS/CIGS 太阳能电池的断面结构,b 是 CdS/CIGS 太阳能电池的断面结构^[68]。

从图 5.13 中可以看出 ZnS/CIGS 电池比 CdS/CIGS 电池少了高阻 ZnO 层,

结构上的不同会对电池的性能产生影响,表 5.6 所示的即为目前实验室制备两种缓冲层电池的比较。从表中看出 CdS/CIGS 电池缓冲层的厚度一般在 50~80nm, ZnS/CIGS 电池缓冲层的厚度在 120nm 左右; 后者的效率比前者的低一些, 主要是 FF、 V_{oc} 低。主要原因是 CdS 对 CIGS 的包覆性比 ZnS 强, 很薄的 CdS 层(~50nm) 就能很好的保护吸收层免受溅射 ZnO 带来的损害, 高阻 ZnO 层的保护可以使很薄的 CdS 也可以避免 CIGS 吸收层中的空隙引起的窗口层和背电极的直接接触而导致的短路; CBD-CdS 过程中, Cd^{2+} 很容易扩散到吸收层形成浅埋结, 且 CdS 与 CIGS 的晶格匹配较好, 界面缺陷少, 而 CBD-ZnS 过程中, Zn^{2+} 很难扩散, 虽然通过空气退火促使一部分 Zn^{2+} 扩散进吸收层, 但是形成的 pn 结性能还是比 CdS/CIGS 差一些; 另外, 由于 ZnS 对 CIGS 的包覆性没 CdS 好, 在溅射 ZnO: Al 可能对吸收层有一定的损害; 缺少高阻 ZnO 层也是 ZnS/CIGS 电池比 CdS/CIGS 电池 V_{oc} 低的一个重要原因。

图 5.14 所示是两种不同缓冲层电池的 QE 和 J_{sc} -V 曲线, 其中 a 是两种电池 QE 曲线, b 是两者的 J_{sc} -V 曲线。从 QE 图中可以看出在短波处 CdS/CIGS 电池的 QE 低于 ZnS/CIGS, 在长波处高于后者, 主要原因是 ZnS 的带隙 (~3.7eV) 高于 CdS(2.4eV)的带隙, 提高了短波处的光吸收。在长波处, 由于 ZnS/CIGS 异质结在吸收层形成的内建电场比 CdS/CIGS 的小, 因此 ZnS 缓冲层电池的漂移场弱, 使得在长波处光吸收损失比 CdS 的大。在 J_{sc} -V 曲线的比较中可以看出 ZnS/CIGS 电池的电流比 CdS/CIGS 电池的高, 但前者的电压比后者小。原因有以下几个方面: 其一, ZnS 与 CIGS 的界面缺陷较多, 其二, 不同批次的 CIGS 层可能 Ga 含量会有差别, 对于宽带隙的 ZnS 来说, 高 Ga 的吸收层能更好的和缓冲层匹配, 形成有利于电子运输的能带结构, 更有助于高效电池的制备。其三, ZnS 缓冲层电池没高阻层, 也可能是导致开路电压低的原因。因此, 可以通过控制 CIGS 层的工艺参数, 或寻找一种合适的制备高阻 ZnO 的方法提高 ZnS 电池的开路电压来缩短两种缓冲层电池的差距。

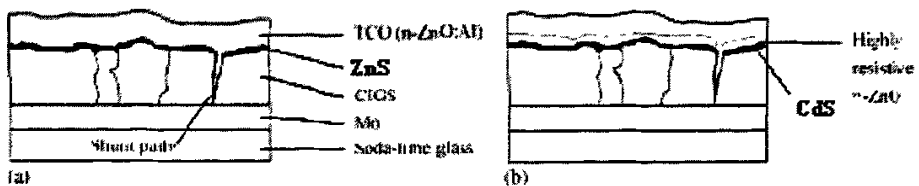


图 5.13 两种缓冲层电池的断面

表 5.6 不同缓冲层 CIGS 太阳电池情况

缓冲层	缓冲层厚	效率(%)	FF	V_{oc}	J_{sc}	R_s	R_{sh}
CdS	82nm	12.84	0.644	0.579	34.4	2.29	299.8
CdS	65nm	11.57	0.665	0.521	33.38	2.3	850
CdS	78nm	11.75	0.672	0.528	33.08	2.42	896
ZnS	120nm	10.8	0.592	0.522	34.96	2.93	219.1
ZnS	127nm	11.08	0.614	0.483	37.32	2.16	863.9
ZnS	127nm	11.4	0.606	0.502	37.44	2.7	1129.1

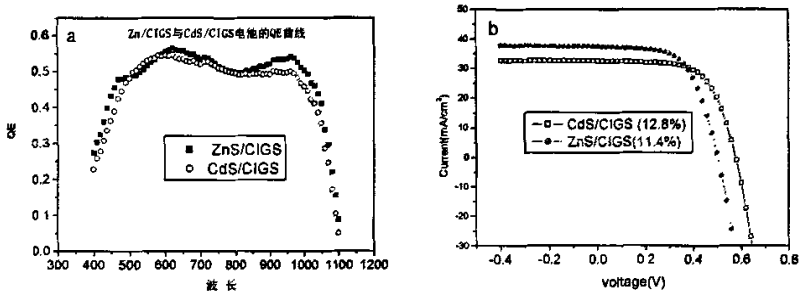


图 5.14 ZnS/CIGS 与 CdS/CIGS 电池的 QE 和 J_{sc} -V 曲线

5.5 国内外 CIGS 太阳电池的比较

5.5.1 国内外最高纪录的比较

表 5.7 所示的是两种缓冲层电池国内外最高效率情况，从上表可以对比我们的最高效率电池与国际纪录的差距。

表 5.7 国内与国际最高纪录电池比较

试样号	缓冲层	面积 (cm^2)	η (%)	FF (%)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)	R_s (Ω/cm^2)	R_{sh} (Ω/cm^2)
5112813	CdS	0.842	13.3	0.69	0.624	31.16		
6072923	CdS	0.842	12.8	0.64	0.579	34.4	2.29	
6072212	ZnS	0.842	11.4	0.6	0.502	37.44	2.7	1129
6072222	ZnS	0.842	11	0.61	0.483	37.32	2.16	863.9
国际纪录	CdS	0.41	19.5	0.79	0.693	35.7		
国际纪录	ZnS	0.408	18.6	0.78	0.66	36.1		

注：国内两种缓冲层太阳电池都没减反射膜，国际纪录都是加了减反射膜后的

5.5.2 开路电压

CdS/CIGS 太阳能电池的开路电压与国际最高水平相差将近 70mV, 即相差将近 10%。这主要由两方面的原因造成, 其一是 Ga 的含量和分布的控制不够理想。若单纯的提高 Ga 含量, 虽然能提高 V_{oc} , 但是 J_{sc} 下降, 导致电池效率下降。理想的含量是 $Ga/(In+Ga)$ 在 25% 左右, 更重要的是 Ga 的纵向分布, 应使其在靠近背电极处有稍高的比例, 以形成背电场。其二是结界面复合较大, 使异质结质量因子较大, 这也是由于 Ga 的含量较多引起的。

ZnS/CIGS 太阳能电池的开路电压与国际最高水平相差 158mV, 相差将近 24%, 除了 ZnS 薄膜与 CIGS 界面缺陷多, 晶格匹配不好等原因外, 两种不同缓冲材料对吸收层特性的要求也会有差别的, 宽带隙的 CIGS 层更适合做出高效的 ZnS 电池, 另外 ZnS/CIGS 没有高阻 ZnO 也是电压低的一个原因, 同时 CIGS 吸收层材料也有许多需要改进的地方, 因此进一步优化吸收层和缓冲层的工艺对提高 V_{oc} 是很必要的。

5.5.3 短路电流

本实验室制备的 CdS/CIGS 电池的短路电流密度与国际水平相差 1~2mA/cm²。这个差距是由两个原因造成的, 第一是吸收层 (CIGS) 的缺陷态较多, 迁移率较低 (0.833cm²/V·s), 这与工艺的控制有关; 第二是未做减反射涂层, 此层一般可使短路电流有近 10% 的提高, ZnS/CIGS 电池的短路电流已接近国际水平。

5.5.4 填充因子

CdS/CIGS 电池的填充因子比国际水平低 0.1, 差距接近 13%, ZnS/CIGS 电池比国际低 0.18, 差距达 23%, 这也是我们的电池比国际纪录低的主要原因。究其原因可能有四点: 其一, 如上述所说, 界面复合较大, 使异质结反向饱和电流较大; 其二, 串联电阻太大 (高达 2~3Ω/cm²), 而国际水平电池串联电阻只有 0.2~0.3Ω/cm²。造成串联电阻过高的原因大体上有以下几点: 吸收层 CIGS 的体电阻、衬底 Mo 层电阻、低阻 ZnO: Al 层的电阻和各个层界面的接触电阻。其三, 并联电阻太低, 目前制备电池的最大的并联电阻为 3966Ω/cm², 而国际水

平为 $10,000\Omega/\text{cm}^2$ 。并联电阻低表示 pn 结有轻微漏电，根源在于 CIGS 层化合不够充分，有残留的低阻 Cu_{1-x}Se 。当前我们电池的主要问题之一就是电池的并联电阻太小，串联电阻较大，电池漏电现象严重，这些都严重制约了电池转换效率的提高。

5.5.5 串、并联电阻

CIGS 薄膜太阳能电池的串联电阻包括：Mo 底层电阻、低阻 ZnO 顶层电阻，及其各自的接触电阻；各层材料本身的电阻；扩散薄层电阻等。通常要求串联电阻尽可能地小。而我们所制备的 Mo 底层电阻最小为 0.2Ω ，低阻 ZnO 顶层的方块电阻值最小为 2Ω ，已达到国际先进水平。

串联电阻增加时，开路电压没有变化，但短路电流和填充因子都减小；并联电阻减小时，短路电流不受影响，但开路电压和填充因子都减小，如图 5.3(a) 所示。 R_{sh} 降低了 V_{oc} ，而 R_s 则减小了 I_{sc} ，它们都改变了电池的 J_{sc} -V 特性则必然改变了填充因子 FF，因为 R_s 、 R_{sh} 既减小了 V_{oc} 、 I_{sc} ，又降低了 FF，所以也降低了电池的效率。

并联电阻来源于 CIGS 薄膜太阳能电池各层材料本身的各种漏电路径，使部分光电流旁路，不再流经负载。并联电阻由沿电池边缘的表面漏电、沿位错或晶粒界面的扩散支路或是由沿微裂痕、晶粒界面或晶体缺陷例如电极金属化后的堆垛层错等处的细金属桥所引起的。通常要求并联电阻尽可能大。而我们制备的材料中界面态密度比较大，缺陷也比较多，再加上薄膜中的微裂痕，导致并联电阻减小。

小 结

本章重点介绍了两种缓冲层电池的测试分析结果，并对比了国内外电池情况，得到以下几个结论：

(1) ZnS 薄膜的厚度增加，CIGS 太阳能电池的性能提高，当 ZnS 薄膜厚度为 120nm 左右时，电池的性能最佳。

(2) 空气退火或 PE 处理能改善 ZnS/CIGS 异质结界面，提高电池效率，且效果差不多。蒸镀 MgF_2 减反射膜后，电池的光生电流增加，短路电流提高。

(3) ZnS/CIGS 太阳能电池的 QE 曲线在短波处比 CdS/CIGS 的高，而在长波处低于后者，这是 ZnS 带隙比 CdS 宽。

(4) ZnS 缓冲层通常较厚，约为 120nm，而 CdS 只需 50nm，主要是后者对 CIGS 的包覆性比前者强，很薄的一层就能起到很好的保护作用。

(5) 国内的两种不同缓冲层的电池效率相比，ZnS/CIGS 电池比 CdS/CIGS 低 2%左右，主要是 FF 和 V_{oc} 低，这可能和 ZnS/CIGS 异质结界面缺陷太多有关，CBD-ZnS 工艺还有待优化。

(6) 本实验室制备的 CIGS 太阳能电池与国外的相比，主要是 FF 太小、 R_s 太高， R_{sh} 过低电池漏电现象严重，可能原因是吸收层内还存在着低阻的二元相，如 $Cu_{2-x}Se$ 等，使得异质结漏电，另外各层的界面不匹配直接导致串联电阻过大，这些都是以后需要研究的地方。

第六章 工作回顾与展望

6.1 工作回顾

本论文主要讨论了 ZnS 缓冲层 CIGS 太阳能电池的制备,包括以下几个方面的工作:

CBD-ZnS 缓冲层制备工艺的研究,化学水浴法制备 ZnS 薄膜的工艺是在碱性溶液中进行的,反应溶液由 ZnSO_4 、 NH_4OH 和 $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 组成。溶液组分、水浴温度、沉积时间等工艺条件对 ZnS 薄膜的附着力、透过率、结晶结构以及表面形貌等都有影响。通过改变溶液组分的实验得知:三种反应物中 NH_4OH 浓度的变化对薄膜质量影响最大, $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 浓度的变化对薄膜影响最小, ZnSO_4 浓度增加时薄膜生长速率加快,溶液中形成胶体颗粒的速率也加快,水浴温度在 80°C 时得到的薄膜质量最好。经过工艺研究后得到制备 ZnS 薄膜的最佳条件为: ZnSO_4 0.025M、 NH_4OH 2.9M、 $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 0.27M、 80°C 水浴温度。在此条件下制备的 ZnS 薄膜基本呈非晶态、 $\lambda > 500\text{nm}$ 处的透过率都在 80% 以上。低温下 ($< 300^\circ\text{C}$) 对薄膜进行空气退火,薄膜的结晶并未改善, 400°C 空气退火后薄膜的组分发生变化, XRD 测试有 ZnO 衍射峰出现。

分析了 ZnS/CIGS 异质结界面的特性,包括能带图、晶格失配、界面组分等。通过 XPS 测试 ZnS/CIGS 价带能谱计算出 ZnS 与 CIGS 的导带偏移量 (CBO) 为 1.16eV,价带偏移量 (VBO) 为 1.35eV,画出了 ZnS/OVC/CIGS 各层能带之间的关系;对比 ZnS/CIGS、CdS/CIGS 异质结晶格匹配情况发现:前者的晶格失配比后者的大,高 Ga 含量的吸收层与缓冲层之间的晶格失配相对较小;对 ZnS/CIGS 进行 200°C 空气退火,促使 Zn 向 CIGS 内部扩散;PE 处理有 Cd 扩散进 CIGS 吸收层,替代 Cu 的空位形成 n 掺杂,使 CIGS 导电性由强 p 型向弱 p 型转变。

在电池制备过程中,沉积完缓冲层后,立即进行 200°C 空气退火或沉积缓冲层之前进行 PE 处理。实验结果表明空气退火和 PE 处理都能在 CIGS 内部形成 n 型掺杂,改善异质结的性能,提高电池效率;对制备的电池蒸镀 MgF_2 减反射膜后电池的短路电流增加。

最后得到的 ZnS/CIGS 电池稳定效率为 11%，为国内最高效率，且具有良好的重复性。

把本实验室制备的电池和国际最高纪录对比发现：开路电压、填充因子比国际纪录低很多，这说明各层薄膜之间的界面态密度比较大、缺陷比较多，吸收层内还存在着低阻的二元相，如 Cu_{2-x}Se 等，使得异质结漏电，这都是以后在实验中需要改进的地方。

6.2 工作展望

电池转换效率等方面取得了一定的进展，为以后的研究工作提供了宝贵的经验。但是电池性能与国际先进水平还有比较大的差距，稳定性和重复性还不够好。在理论研究和实验技术上都有一些问题急待解决。ZnS 缓冲层 CIGS 电池的研究还处在起始阶段，有很多理论及工艺上的问题都待进一步研究。

1. 机理的研究

本论文只是对碱性溶液化学水浴法沉积 ZnS 的工艺进行了研究，对其沉积机理的探讨还不够深入，需要进一步了解 CBD-ZnS 的沉积机理，以更好的控制沉积过程。更深入地了解 CBD-ZnS 缓冲层对界面 pn 结能带结构的影响以及在光生载流传输过程中的作用。

2. 工艺的研究

采用日本 18.6% 的沉积工艺，几乎得不到薄膜，制备的电池效率最高为 4.3%，这其中的原因还需要以后继续研究；采用碱性溶液沉积 ZnS 薄膜，工艺参数，如溶液组分、沉积时间、搅拌速率、放置位置等对薄膜的特性都有影响，尽管得采用目前的沉积工艺得到的薄膜透过率比较好，也制备出了 11.4% 的 CIGS 太阳电池，还需进一步优化制备工艺，以进一步提高电池效率。

MgF_2 减反射膜的制备中还存在问题，采用蒸发的方法制备 MgF_2 减反射膜，尽管能够制备出致密性和透过率都比较好的薄膜，但是在 CIGS 电池的应用上研究得还不够深入，需要合适的遮挡 Al 电极的模版，否则，AL 电极上若沉积有 MgF_2 薄膜，电池的串联电阻增大。另外 MgF_2 减反射膜的厚度需要和窗口层材料的厚度及特性匹配，这些都是需要继续研究的地方。

致谢

本论文是在敖建平教授的精心指导与大力支持下完成的，在此衷心感谢敖老师对我的谆谆教导。三年来，敖老师言传身教、诲人不倦，在学习、生活乃至人生道路等方面给予我无微不至的关怀，尤其是在实验的指导、论文的修改上，更是孜孜不倦、悉心指导，使我如沐春风、受益匪浅、终身难忘。敖老师严谨的治学态度、渊博的学识、缜密的思维方式和忘我的工作精神给我留下了深刻的影响，无论是现在还是将来都是我学习与工作的楷模。敖老师的教诲我一定会牢牢铭记，以今后的工作中的出色表现来回馈老师的教导之恩。

深深感谢南开大学光电所 CIGS 太阳能电池组的各位老师对我在学习上的帮助和生活上的关怀。真挚感谢孙云教授、李长健教授，何青、李凤岩、孙国忠、李保障、韩金宝、周志强、刘芳芳等老师的教导和支持，他们在生活和学习上为我提供了方便的条件，使我得以顺利安心的完成论文。

感谢何炜瑜、刘玮、李薇等师姐，施成营、张力等师兄及王小玲师傅平时对我的指导、帮助和关照。他们毫无保留的悉心指导和宝贵建议，解决了我在理论学习和论文完成阶段中的诸多疑惑，并且启发了我进一步的思索，使本论文能够顺利完成。

感谢王兴磊、杨小峰、鞠兰、王春靖、李军等同学对本人生活中的关心、友爱，帮助和支持。感谢闫礼、于涛、姜伟龙、姜一、刘戈、赵久成、陈笑雷等师弟妹们的诚挚帮助，亲密的合作和愉快的学习生活令我终身难忘。

在南开的求学生活中，许许多多可敬的老师 and 热心的朋友对我提供了莫大的帮助和指导，对他们的感激之情，只字片语表达不尽。在此仅以一句“真诚感谢”来表示我对各位良师益友发自内心的谢意。

最后还要特别感谢家中的父母多年来对我的哺育和培养，是他们的辛勤劳动和无私奉献，使我能够走入大学深造学习，并完成本论文的研究工作。焉得谖草，言树之背，养育之恩，无以为报，父母的健康快乐是我最大的心愿，他们的支持鼓励永远是我学习和生活的动力。

参考文献

- [1] B. Dimmler, and H. W. Schock. Scalability and Pilot Operation in Solar Cells of CuInSe_2 and their Alloys. *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 6, 193-199 (1998)
- [2] Miguel A. Contreras, Manuel J. Romer et al. Optimization of CBD CdS process in high-efficiency Cu(In,Ga)Se_2 -based solar cells. *Thin Solid Films*, 2002: 403–404, 204–211
- [3] Kay Orgassa, Uwe Rau, Quang Nguyen, et al. Role of the CdS Buffer Layer as an Active Optical Element in Cu(In,Ga)Se_2 Thin-Film Solar Cells, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 2002, 10:457–463
- [4] Martin A. Green, Keith Emery, David L. King, Solar Cell Efficiency Tables *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 2005; 13:49–54
- [5] M.A. Contreras, T. Nakada. $\text{ZnO/ZnS(O,OH)/Cu(In,Ga)Se}_2/\text{Mo}$ solar cell with 18.6% efficiency *Proceedings 3rd world conference of photovoltaic energy conversion VOL.1(2003)570*
- [6] Olga L Arenas, M T S Nair and P K Nair et al. *Semicond. Sci. Technol.*, 1997,12: 1323–1330.
- [7] 刘恩科, 朱秉升, 罗晋升等. 《半导体物理学》. 电子工业出版社, 2003年8月
- [8] 刘晓彦, 贾霖, 康晋峰等 《现代半导体器件物理》
- [9] 孔庆升, 《薄膜电子学》, 电子工业出版社;
- [10] Harold J. Hovel 著, 赵富鑫、李今其译, 太阳电池, 《半导体和半金属》丛书第十一卷;
- [11] S. Wagner, J. L. Shay, et al. $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}$ Heterojunction Photovoltaic Detectors. *Appl. Phys. Lett.*, 25 (1974) 434-435.
- [12] R.A. Mickelsen and W.S. Chen, High photocurrent polycrystalline thin-film CdS/CuInSe_2 solar cell. *Appl. Phys. Lett.* 36 (1980). 371-373
- [13] Francis Brihanu dejene. Optimization of the Ga and S Diffusion Processes in Cu(In,Ga)Se_2 Thin Films. Doctor dissertation, Faculty of Science, Rand Afrikaans University, 2003
- [14] Tokio Nakada, Masayuki Mizutani. 18% efficiency Cd-free Cu(In,Ga)Se_2 thin-film solar cells fabricated using chemical bath deposition (CBD)- ZnS buffer layers. *Jpn.J. Appl. phys.*, 2002, Vol. 41:pp.L165- L167
- [15] Kannan Ramanathan, Miguel A. Contreras, et al. Properties of 19.2% efficiency $\text{ZnO/CdS/CuInGaSe}_2$ thin-film solar cells. *Prog. photovolt: Res. Appl.*, 2003, 11:225-230
- [16] Tokio Nakada, Masashi Hongo, Eiji Hayashi. Band offset of high efficiency CBD- ZnS CIGS thin film solar cells. *The thin solid films*, 2003, 431-432:242-248
- [17] Naoki Kohara, et al. Preparation of Device-Quality Cu(In,Ga)Se_2 Thin films deposited by coevaporation with composition monitor. *Jpn.J. Appl. phys.*, 1995, Vol. 34: L1141-L1144
- [18] A. Ennaoui, S. Siebentritt, M. Ch. Lux-Steiner et al. High-efficiency Cd-free CIGSS thin film solar cells with solution grown zinc compound buffer layers. *Solar Energy materials and Solar cells*, 2001, 67:31-40

- [19] Katsumi Kushiya. Development of Cu(InGa)Se₂-based thin-film PV modules (重复-23) with a Zn(O,S,OH)_x buffer layer. *Solar Energy*, 2004, 77: 717-724
- [20] T. Nakada, M. Mizutani, Y. Hagiwara, et al. High-efficiency Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells with a CBD-ZnS buffer layer. *Solar Energy materials and Solar cells*, 2001, 67: 255-260
- [21] *Jpn. J. Appl. Phys. Vol.*, 2002, 41: pp. L672-674
- [22] Katsumi Kushiya, Muneyori Tachiyuki et al. Progress in large-area Cu(InGa)Se₂-based thin film modules with a Zn(O,S,OH)_x buffer layer. *Solar Energy materials and Solar cells*, 2001, 67: 11-20
- [23] KUSHIYA Katsumi. Development of Cu(InGa)Se₂-based thin-film pv modules with a Zn(O, S, OH)_x buffer layer. *Solar Energy*, 2004, 77: 717-724
- [24] Sambhu Kundu, Larry C. Olsen. Chemical bath deposited zinc sulfide buffer layers for copper indium gallium sulfur-selenide solar cells and device analysis. *Thin Solid Film*, 2005, 471: 298-303
- [25] B.R. Sankapala, S.D. Sartale et al. Chemical synthesis of Cd-free wide band gap materials for solar cells. *Solar Energy materials and Solar cells*, 2004, 83: 447-458
- [26] Kay Orgassa, Uwe Rau, Quang Nguyen, Hans Werner Schock et al. Role of the CdS Buffer Layer as an Active Optical Element in Cu(In,Ga)Se₂ Thin-Film Solar Cells. *Prog. photovolt: Res. Appl.*, 2002, 10: 457-463
- [27] Baosheng Sang, et al. Investigation of chemical-bath-deposition of buffer layers for Cu(InGa)Se₂ thin film solar cells. *Proc. of 17th EUPVSEC*, 2001.
- [28] T. Nakada, M. Mizutani. Improved efficiency of Cu(InGa)Se₂ thin film solar cells with chemically deposited ZnS buffer layers by air annealing formation of homojunction by solid phase diffusion. *Proceeding of the 28th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, pp. 529-534
- [29] Sartale, S.D. Sankapal, B.R. Lux-Steiner, et al. Preparation of nanocrystalline ZnS by a new chemical bath deposition route. *Thin Solid Film*, 2005, 480-481: 168-172
- [30] M. Bal, H.-J. Muffler. ILGAR-ZnO Window Extension Layer and An Adequate Substitution of the Conventional CBD-CdS Buffer in Cu(In,Ga) (S,Se)₂-based Solar Cells with Superior Device Performance. *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 2002, 10: 173-184
- [31] C. Ferekides. European Commission (Ispra, Italy), *Proc. 2nd World Conf. exhibit. Photovolt. Energy Conv.*, Vienna, Austria, 1998, pp. 1085
- [32] O. Savadogo, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 52 (1998) 361
- [33] J.M. Dona, *J. Electrochem. Soc.*, 1995, 142: 764
- [34] T. Nakada, Masashi Hongo, Eiji Hayashi. Band offset of high efficiency CBD-ZnS/CIGS thin film solar cells. *Thin solid film*, 2003, 431-432: 242
- [35] J. Vidal et al. *Mater. Chem & Phys.*, 1999, 61: 139
- [36] J. Vidal, O. de Melo, O. Vigil et al. Influence of magnetic field and type of substrate on the growth of ZnS films by chemical bath. *Thin solid films*, 2002, 419: 118
- [37] J. Lee et al. *Mater. Chem & Phys.* 77(2002) 254
- [38] E.J. Ibanga et al. *Mater. Chem & Phys.* 80(2003) 490

- [39] S.Kundu, L.C.Olsen.Chemical bath deposited zinc sulfide buffer layers for copper indium gallium sulfur-selenide solar cells and device analysis.Thin Solid Films,2005,471:298-303
- [40] L. O. Oladeji, O. L.Chow. A study of the effects of ammonium salts on chemical bath deposited zinc sulfide thin films. Thin Solid Films,1999,339:148
- [41] T. Ben Nasr , N. Kamoun, M. Kanzari,etal. Effect of pH on the properties of ZnS thin films grown by chemical bath deposition. Thin Solid Films,2006, 500:4-8
- [42] 汤会香 严密 张辉等.太阳能学报, 2006 , Vol.27 No.4 : PP.373-376
- [43] Takeshi Sugiyama,et al.Jpn.J.Appl.phys.,2000,VoL.39:pp.L4816- L4819
- [44] 刘琪.CBD-ZnS 及 CBD-CdS 缓冲层的研究: 硕士学位论文.南昌: 南昌航空大学, 2005 年
- [45] J. Vidala, O. Vigila, O. de Meloa, N. LoÁpeza.Inuence of NH₃ concentration and annealing in the properties of chemical bath deposited ZnS films. Materials Chemistry and Physics, 1999, 61: 139-142
- [46] J.M.Dona and J.Herrero. Process and film characterization of chemical-bath-deposition ZnS thin film .J.Electrochem.Soc, Jauary 1994, VO.141, NO.1,
- [47] 袁海容等.太阳能学报,VoL.21, NO.4
- [48] A dissertation presented to the gtuaduateschool of the University of Florida in partlal fulfillment of the requiments for the degree of doctor of Philosophy University of Philosophy 2002
- [49] Kannan Ramanathan, Miguel A. Contreras, Craig L. Perkins. Prog. Photovolt:
- [50] R.N. Bhattacharya, K. Ramanathan Cu (In, Ga)Se₂ thin film solar cells with buffer layer alternative to CdS . Solar Energy, 2004, 77: 679-683
- [51] A. Ennaoui, M. Weber, R. Scheer, H.J. Lewerenz. Chemical-bath ZnO buæer layer for CuInS₂ thin-film solar cells Solar. Energy Materials and Solar Cells, 1998, 54: 277-286
- [52] U. Rau,a) D. Braunger, R. Herberholz, and H. W. Schock. Oxygenation and air-annealing effects on the electronic properties of Cu (In, Ga) Se₂ films and devices. JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, JULY 1999, VOLUME: 86, NUMBER 1 1
- [53] RMaity, K Chattopadhyay. Synthesis and optical characterization of ZnS and ZnS:Mn nanocrystalline thin films by chemical route.Nanotechnology , 2004, 15: 812-816
- [54] Soumitra Kar, Subhajit Biswas and Subhadra Chaudhuri1. Nanometer to micrometre wide ZnS nanoribbons. Nanotechnology ,2005,,16: 3074-3078
- [55] U. Rau,a) D. Braunger, R. Herberholz, H. W. Schock. Oxygenation and air-annealing effects on the electronic properties of Cu (In,Ga)Se₂ films and devices Journal of applied physics 86
- [56] J. Vidal , O. de Melo , O. Vigil , N. Lopez,et al.Influence of magnetic field and type of substrate on the growth of ZnSfilms by chemical bath.The Solid Film ,2002,419:118
- [57] David Cahen. Defect chemical explanation for the effect of air anneal on CdS/CuInGa₂Se solar cell.Appl.phys.lett., 1989 February, 54:6
- [58] L. Weinhardt, Th. Gleim, O. Fuchs, C. Heske, et al. CdS and Cd(OH)₂ formation during Cd

- treatments of Cu(In,Ga)(SSe)₂ thin-film solar cell absorbers. APPLIED PHYSICS LETTERS VOLUME 82, NUMBER 4 27 JANUARY.
- [59] M. Bar, L. Weinhardt. Cd²⁺/NH₃ treatment of Cu(In,Ga)(S,Se)₂ Thin-film Solar Cell Absorbers: A Model for the Performance-enhancing Processes in the Partial Electrolyte. Progress in Photovoltaics: Research and Application 2005; 13: 571-577
- [60] 虞丽生编著 半导体异质结物理 第三章 科技出版社
- [61] Sanbhu Kundu and Larry C. Olsen 2005 IEEE 0-7803-7471-1
- [61] W. A. Kylner. The Role of CdS Buffer Layer in the Cu (In,Ga)Se₂. Thin Film Solar Cell. Uppsala University, 1998, PhD thesis.
- [62] J. Kessler, M. Ruckh, D. Hariskos et al. Proceedings of the 23rd IEEE PVSC, Louisville, KY, USA, 1993, pp 447
- [63] D. Lincot, R. Ortega-Borges, J. V. edel et al. Proceedings of the 11th EC PVSEC, Montreux, Switzerland, 1992, pp 870
- [64] K. Ramanathan, R. Bhattacharya, J. Granata et al. Proceedings of the 26th IEEE PVSC, Anaheim, CA, 1997, pp. 319-322.
- [65] K. Ramanathan, H. Wiesner, S. Asher, D. Niles et al. Proceedings of the 2nd World Conference, PVSEC, Vienna, Austria, 1998, pp. 477-481.
- [66] T. Nakada. Nano-structural investigations on Cd-doping into Cu(In,Ga)Se₂ thin films by chemical bath deposition process. Thin Solid Films, 2000, 361-362: 346-352
- [67] 万刚, 叶得军等 上海交通大学学报 第 32 卷 第 12 期
- [68] Solar Energy Materials & Solar Cells, 2005, 87: 541
- [69] 薛玉明, 半导体学报 第 26 卷 第 2 期

个人简历、在学期间发表的学术论文与研究成果

作者简介：王彩娜（1982—），女，汉族，河南平顶山市叶县人，2004年毕业于河南师范大学电子信息工程专业。现就读于南开大学信息技术科学学院，攻读微电子学与固体电子学专业硕士研究生，导师敖建平教授。

学术论文：

[1]王彩娜，敖建平，何炜瑜等.CBD-ZnS的制备及在CIGS太阳电池中的应用.第九届光伏会议，成都，2006年

参与项目为国家“十五”863重点课题：铜铟硒太阳薄膜电池试验平台与中试线。