

化學水浴法製備太陽能電池緩衝層 ZnS 薄膜與性質研究

Characterizations of Zinc Sulfide Buffer Layer for Thin Film Solar Cells Prepared by Chemical Bath Deposition

傅彥培¹ 陳建智²

Yen-Pei Fu¹, Jian-Jih Chen²

摘 要

本研究以化學水浴沉積法製備硫化鋅薄膜，找出適合 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ 薄膜太陽能電池應用的緩衝層。利用硫酸鋅與硫脲分別提供鋅與硫之來源，以氨水控制反應溶液 pH 值為 10，再加入聯胺作為錯合劑，均勻混合後，於持溫 80°C 中進行水浴沉積硫化鋅薄膜。本研究根據沉積時間及聯胺濃度的不同作為變更參數。結構特性分析以 X 光繞射光譜儀分析得知其薄膜結構為閃鋅礦，利用能量分散光譜儀掃描試片表層得到 Zn:S 組成比例接近 1:1 之理想化學劑量比。掃描式電子顯微鏡觀測表面形貌，隨著沉積時間增加，薄膜表層之均質成核與異質成核兩者會同時生成；再利用表面輪廓儀測量薄膜表面形態與厚度，結果顯示隨著沉積時間的增加，薄膜厚度會由初期的線性成長逐漸達到飽和成長。同時根據薄膜厚度與穿透率的關係式，計算得到其能隙約為 3.03~3.59 eV；根據其分析結果，發現當聯胺與氨水比例 (H/A) 為 0.18 時其最佳沉積時間約為 60 分鐘及 H/A=0.54 時最佳沉積時間約為 90 分鐘，沉積得到的硫化鋅薄膜較適合應用於 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ 薄膜太陽能電池之緩衝層材料。

關鍵詞：化學水浴法，硫化鋅薄膜，太陽能電池。

Abstract

In the study, zinc sulfide thin films are prepared by chemical bath deposition that we can find out the useful parameters applying to $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ thin film solar cell. Use the zinc sulfate and thiourea to be the sources of zinc ions and sulfur ions, respectively. Control the pH value to be about 10 in the reactive solution by adding ammonia, and the complex agent of Hydrazine solution are added and well mixed. The growth of zinc sulfide films in reaction solutions is taken place at 80°C . In this study, the deposition times and different Hydrazine concentrations are controlled. The thin film structure is sphalerite structure, which is determined by X-ray diffraction spectrometer (XRD), and the energy dispersive spectrometer (EDS) is used and measured that indicating the surface have an ideal stoichiometric ratio 1:1. Scanning electron microscopy (SEM)

99 年 12 月 23 日收件 100 年 2 月 25 日受理

國立東華材料科學與工程學系¹教授²碩士班研究生 (¹ Professor, ² Graduate student, Department of Materials Science and Engineering, National Dong Hwa University)。

is used as the observation of surface morphology. With the increase of deposition time, the surface of the film is observed that the heterogeneous nucleation and homogenous nucleation happen in the same time. Then measurement of the morphology and thickness by using the alpha-step spectrometer gain results of the films, which has shown that the linear growth in the beginning alters to the saturated growth gradually with the increasing deposition time. According to UV / visible spectrometer transmittance measurements and the relationship between the incident wavelengths, it can be converted to the energy gaps (E_g), which are about 3.03 to 3.59eV. Based on the all analytic results, when the Hydrazine/Ammonia ratio(H/A) equals 0.18, the best deposition time is 60 minutes and H/A equals 0.54 is 90 minutes. In this condition the ZnS films which is more suitable for the applications of buffer layer material for the CIGS thin film solar cell.

Key words: Chemical bath deposition, Zinc sulfide thin film, Solar cell.

一、前 言

隨著地球上之石化能源日漸減少，能源的取得將會是未來面臨的最大問題，而太陽光是我們最容易取得且無環境污染的能源，利用製備太陽能電池取得能源，是我們現在主要的研究課題。太陽能電池基本運作原理，其結構為P型半導體及N型半導體所組成之二極體結構，當太陽光照射之P-N接面（p-n junction）時，光能量大於半導體能隙（Band gap）時，在空乏區內會產生電子電洞對（electron-hole pair, EHP），電子會因內建電場的影響而向N型區飄移，電洞也因內建電場的影響而向P型區漂移，而會有光電流（photocurrent）產生，此為太陽能電池之發電基本原理（Streetman et al., 2006）。

本實驗所製備緩衝層（buffer layer）可用來降低窗層ZnO（n型半導體）與主吸收層 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ （p型半導體）間之能帶的不連續性（band discontinuity）。緩衝層ZnS在 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ 薄膜太陽能電池中主要特性為高透光率，透過有效地控制薄膜厚度，使光線可進入吸收層激發電子電洞對。緩衝層過厚會使光電子無法穿透到達兩側電極，太薄則無法阻隔吸收層與透明導電層而產生電阻，一般緩衝層最佳的厚度約為30~50nm。

目前 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ 薄膜太陽能電池緩衝層，主要為II-VI族硫化物半導體，如硫化鎘（CdS）及硫化鋅（ZnS）薄膜，為寬能隙之直接能隙半導體，其半導體能隙（Energy gap）分別為 E_g （CdS）= 2.26~2.5 eV, E_g （ZnS）> 3.5 eV（Zhai et al., 2005），其大部分使用硫化鎘（CdS）當作緩衝層，目前有文獻指出最高效率可達19.9%（Repins et al., 2005），但是鎘（Cd）毒性極高，在製程與使用上皆有環境污染之虞，故本研究採用與CdS同為II-VI族硫化物半導體ZnS薄膜，亦有文獻指出其效率可達到18.6%（Bhattacharya et al., 2004），且ZnS的使用較無毒性，可減低對環境污染之影響。

化學水浴沉積法（chemical bath deposition, CBD）成長硫化鋅（Nakada et al., 2001）薄膜所需成本低，在室溫環境下即可操作，製程容易，而且可大面積的成長均勻的薄膜，適用於沉積非常難溶之化合物，硫化鋅之溶解度積（solubility product, $K_{sp}=10^{-24.7}$ ）很小（Dona et al., 1995），透過化學水浴沉積法，將可製作表面平整及結構均一的奈米級ZnS薄膜緩衝層，如此將協助提升 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ 薄膜太陽能電池發電效率，本研究以製備出均勻之硫化鋅膜薄並探討其特性為主要目標。