文章编号: 1007 - 4252(2021)02 - 0002 - 095

太阳能电池中硫化锌缓冲层研究进展

唐亚文[1,2],陈永亮[2,3],刘　琪[1,*],黄　茜[2,3,*],赵　颖[2,3],张晓丹[2,3]
(1. 安徽工程大学,芜湖 241000;
2. 南开大学光电子薄膜器件与技术研究所,光电子薄膜器件与技术天津市重点实验室,天津 300071;
3. 天津市光电子薄膜器件与技术重点实验室,天津 300071)

摘要: 随着经济的不断发展,人类对能源的需求日益增长。由于传统化石能源面临着能源枯竭和环境污染等问题,太阳能作为可再生能源有着很大的发展前景,其中太阳能电池的研究更是成为研究热点。但制约太阳能电池性能的因素依旧存在,例如:界面问题、稳定性问题等。通过在载流子传输层/电极及载流子传输层/光吸收层之间引入能带结构合适的缓冲层,可有效解决界面间的能带失配、载流子复合、化学反应等问题,进而提高电池中的电荷分离及收集效率,使得界面及稳定性问题得到有效改善。本文总结了硫化锌(ZnS)作为不同太阳能电池中的缓冲层的研究成果,分析了不同方法制备的 ZnS 的区别以及对电池性能的影响,并展望了其在太阳能电池的应用前景。

关键词: 太阳能电池; 缓冲层; 能级失配; 硫化锌; 传输层
中图分类号: TM914.4　　**文献标志码:** A

Research progress of zinc sulfide buffer layer in solar cells

TANG Ya-wen[1,2],CHEN Yong-liang[2,3],LIU Qi[1,*],HUANG Qian[2,3,*],ZHAO Ying[2,3],ZHANG Xiao-dan[2,3]
(1. Anhui University of Technology, Wuhu 241000;
2. Institute of Optoelectronic Thin Film Devices and Technology, Nankai University, Tianjin Key Laboratory of Optoelectronic Thin Film Devices and Technology, Tianjin 300071;
3. Tianjin Key Laboratory of Optoelectronic Thin Film Devices and Technology, Tianjin 300071)

Abstract: With the development of the economy, mankind's demand for energy is increasing. As traditional fossil energy is facing problems such as energy depletion and environmental pollution, solar energy

收稿日期: 2021-03-01;　**修订日期:** 2021-03-17
基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFB1500104);国家自然科学基金(61474066,61674084);天津市自然科学基金(15JCYBJC21200);天津市军民融合项目(18ZXJMTG00220);高等学校学科创新引智计划(B16027);光学信息技术科学教育部重点实验室开放基金(2017KFKT013)以及中央高校基本科研业务费专项资金.
作者简介: 唐亚文(1996-),学士,主要研究方向为薄膜光伏材料与器件(E-mail: 18110457061@163.com).
通信作者: 刘　琪(1980-),博士,教授,主要研究方向为太阳电池和金属表面工程(E-mail: modieer_67@ahpu.edu.cn);
黄　茜(1982-),博士,副研究员,主要研究方向为薄膜光伏材料与器件;第三代太阳电池(E-mail: carolinehq@nankai.edu.cn).

has great development prospects as a renewable energy source, and the research of solar cells has become a research focus. However, the factors that restrict the performance of solar cells still exist, such as interface problems, stability problems, etc. By introducing a buffer layer with a suitable energy band structure between the carrier transport layer/electrode and the carrier transport layer/light absorption layer, it can effectively solve the problem of energy band mismatch between the interface, carrier recombination, chemical reaction, etc. This paper summarized the research results of zinc sulphide (ZnS) as a buffer layer in different solar cells, and analysed different methods to prepared the ZnS. Finally, the difference between ZnS and its impact on battery performance, and its application prospects in solar cells are forecasted.

Key words: Solar Cell; Buffer Layer; Energy Level Mismatch; Zinc Sulfide; Transport Layer

0 引言

在天然气、煤炭、石油等传统化石能源面临能源枯竭及环境污染等问题的背景下，可再生能源有着较好的发展前景。在可再生能源中，太阳能因其自身拥有着资源丰富、清洁、使用方便等特点，成为研究热点[1,2]。利用太阳能的重要途径之一就是制备太阳能电池。第一代太阳能电池为传统硅基太阳能电池，主要分为单晶硅和多晶硅太阳能电池，随着对太阳能电池的研究深入，基于气相沉积法制备的第二代薄膜太阳能电池以及第三代环境友好型太阳能电池诞生。而制约太阳能电池效率的因素有各功能层间的界面问题等，为了解决这一问题，研究人员在各功能层之间加入缓冲层。缓冲层的引入能够有效的促进界面间能带的匹配[3]，促进载流子的传输[4]；并且，在钙钛矿太阳能电池(Perovskite Solar Cell，PSC)中还起到抑制电池氧化分解的作用，从而提高电池的效率[5]。

目前，硫化镉(CdS)作为缓冲层应用较为广泛。CdS 薄膜作为缓冲层能够较大程度改善 p-n 结的质量，从而提高太阳能电池的光电转换效率[6,7]。但是，在制备的过程中，会产生含有镉(Cd)的废水，对环境有较大的污染。针对这一缺点，研究人员试图采用另外一种无毒无害且对环境污染小的材料代替[8,9]。在研究过程中发现，硫化锌(ZnS)是替代 CdS 的理想材料之一。ZnS 是Ⅱ-Ⅵ族化合物，和 CdS 的结构相似，且 ZnS 的带隙(E_g)值为 3.52-3.68 eV，具有高的短波透过率，利于提高短波响应[10]。此外，在生产加工 ZnS 的过程中，不会产生有毒有害物质，不会对环境造成污染。因此采用 ZnS 代替 CdS 作为太阳能电池缓冲层的研究日益深入[11]。目前，制备 ZnS 的方法主要包括化学浴沉积(Chemical Bath Deposition，CBD)[12,13]、磁控溅射法[14]、原子层沉积(Atomic Layer Deposition，ALD)[15]、真空热蒸发法[16]等。本文就 ZnS 作为不同种类太阳能电池中的缓冲层的研究进行总结，介绍了制作 ZnS 薄膜的不同方法，并展望了 ZnS 作为缓冲层的发展前景。

1 ZnS 作为 PSC 缓冲层

PSC 由于其制备工艺简单、制备成本低以及对环境污染小的特点，受到国内外的研究人员的广泛关注。随着钙钛矿材料自身特性的不断完善，能量转换效率(Power Conversion Efficiency，PCE)由 3.8%[17]提升至 25.2%[18]，各功能层之间的界面匹配问题引起了研究人员的注意[19]。一般 PSC 的结构包括透明电极(Indium tin oxide，ITO)、电子传输层(Electron transport layer，ETL)、钙钛矿光吸收层(Perovskite light absorbent layer，Perovskite)、空穴传输层(Hole transport layer，HTL)、金属电极(Au)五个部分，如图 1(a)所示，太阳光由 ITO 照射，使钙钛矿光吸收层受激，产生电子-空穴对，电子-空穴对在界面处分离为电子和空穴，并分别通过 ETL 和 HTL 扩散至电极，完成收集。常规 PSC 各功能层之间的能级图如图 1(b)所示，电子传输的路径为：Perovskite → ETL → ITO，空穴传输的路径为：Perovskite → HTL → Au[1]。由于在钙钛矿光吸收层与载流子传输层、载流子传输层与电极之间存在一定的能级势垒，影响了电荷的高效传输及电池的性能[20]。因此，在各功能层之间引入能级合适的缓冲层，可以降低能级势垒，实现能级适配[21]，提高载流子传输效率，同时还起到钝化界面的缺陷态、保护光

吸收层、抑制水分子及氧气对电池氧化分解的作用。缓冲层的加入可以同步提高光电转换效率与稳定性[22]。

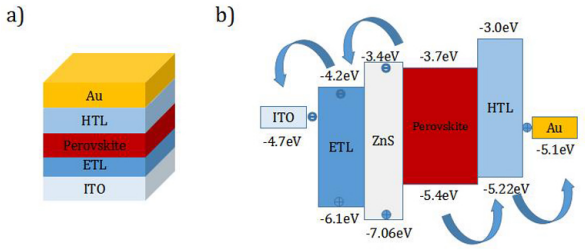

图 1　PSC 的(a) 结构图; (b) 能级图

Fig. 1 (a) Structure and (b) energy band diagram of PSC

2018 年，韩国首尔延世大学材料科学与工程系 Jooho Moon 课题组[23]，采用连续离子层吸附和反应的方法，制备了介孔 TiO_2(mp-TiO_2) 和 $CH_3NH_3PbI_3$ 吸收层之间的 ZnS 缓冲层，并且优化了 ZnS 的厚度，如图 2(c) 所示。由于 ZnS 的宽带隙(E_g = 3.5-3.8 eV) 和比 TiO_2(3.1×10^{-4} m^2/s) 高的电子迁移率(3.6×10^{-4} m^2/ V·s) 的这些特性，在界面处降低了势垒，并提高了电子迁移率，从而导致在界面处形成紧密匹配的能带态，并在 mp-TiO_2-ZnS/$CH_3NH_3PbI_3$ 界面处提高了电子传输速率。研究发现 ZnS 层在界面之间将产生能量阻挡层，并提高了 mp-TiO_2 的导带底位置，mp-TiO_2-ZnS ETL 引起的能带的急剧变化，阻碍了电子从 mp-TiO_2 导带向 $CH_3NH_3PbI_3$ 吸收层的回流，如图 2(a) (b) 所示。有效减少界面电荷的复合并促进电子转移，从而达到提高电池的功率转化效率的目的。如图 2(d) 所示，ZnS 缓冲层的引入使 PSC 的转换效率达到 14.9%，开路电压达到1.02 V，短路电流密度达到 19.05 mA/cm^2，填充系数达到 75.43%[23]。同年，吉林大学物理学院先进电池物理与技术重点实验室田文景课题组，采用旋涂工艺制备了 ZnS 薄膜作为缓冲层[24]，由于 ZnS 导带底(Conduction Band Bottom，CBM) 与 $MAPbI_3$ 的最低分子轨道(Lowest Molecular Orbital，LUMO) 更好地匹配，ZnS 薄膜显著改善了基于 ZnO 的平面 PSC 的界面接触和性能。加入优化过的 ZnO/ZnS 缓冲层，大大提高了光电流密度(J_{SC}) 、填充系数(*FF*) ，获得了转换效率(PCE) 为 13.7% 的 PSC[24]。

2018 年，厦门大学郑南峰课题组[25]，通过乙酸锌((CH_3COO) $_2$Zn) 在掺氟氧化锡(FTO) 导电玻璃

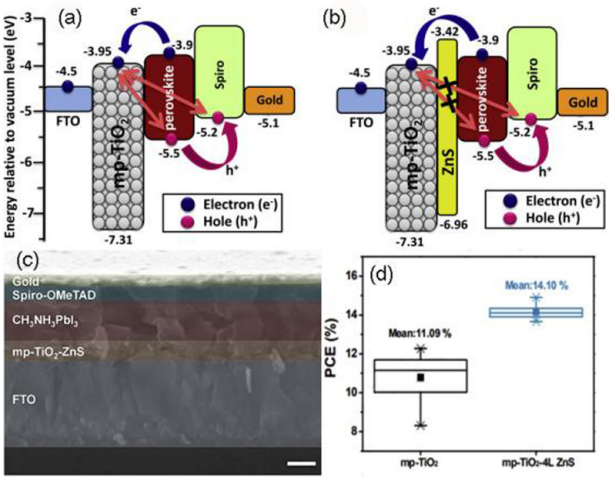

图 2　韩国首尔延世大学 Jooho Moon 课题组制备的 PSC 的结构与性能: (a) (b) 在 mp-TiO_2 上有无 ZnS 界面改性的电池各层的能级示意图; (c) 钙钛矿型太阳能电池器件的截面 FE-SEM 图像(比例尺 = 200 nm) ; (d) 有无 ZnS 缓冲层的 25、50、75 个单独 PSC 的效率分布图[23]

Fig. 2 The structure and performance of the perovskite solar cell prepared by the Jooho Moon research group of Yonsei University in Seoul, South Korea: (a) (b) The energy level diagram of each layer of the cell with or without ZnS interface modification on mp-TiO_2; (c) Cross-sectional FE-SEM image of the perovskite-type solar cell device (scale bar = 200 nm) ; (d) The efficiency distribution diagram of 25, 50, 75 single perovskite solar cells with or without ZnS buffer layer[23]

上的热分解，合成氧化锌(ZnO) 电子传输层，然后将其浸入硫脲的酒精溶液中，最后在高温空气中的马弗炉退火。在原本的 ZnO 电子传输层表面制备出了 ZnO-ZnS 缓冲层。钙钛矿界面上的 ZnS 与钙钛矿中 Pb^{2+}离子牢固结合，可以有效地改善电子传输并减少电子在界面处复合。此外，ZnS 缓冲层钝化了 ZnO 电子传输层的表面态，避免了钙钛矿中质子化有机胺的去质子化，从而提高了器件稳定性。最终获得具有出色的稳定性和可忽略的磁滞效应的高效 PSCs。

此外，通过调节退火温度探究温度对 ZnS 薄膜的影响。结果发现，随着退火温度的升高会降低 ZnO-ZnS 薄膜表面硫(S) 的含量。当退火温度为 400 ℃时，ZnO-ZnS 的功函数为-3.67 eV; 当退火温度升高到 450 ℃ 时，该结构功函数降为-3.94 eV; 当温度达到 500 ℃时，该结构功函数降低到-4.15 eV。研究发现，采用 450 ℃ 的退火温度，可使 ZnO-ZnS 结构的能级位于底层 ZnO(-4.20 eV) 和上层钙

钛矿(-3.80 eV)的中间,具有最佳的功函数匹配特性,能更有效地促进电子转移,并降低了 ETL 和钙钛矿之间电荷复合几率。此时所制备的 PSC 表现出最好的性能,基于 ZnO-ZnS 的器件 J_{SC} 为 24.10 mA/cm^{-2},V_{OC} 为 1.121 V,FF 为 76.66%,总体 PCE 为 20.71%(有效面积为 0.1 cm^2)[26]。

2 ZnS 作为铜铟镓硒太阳能电池缓冲层

$CuInSe_2$(Copper Indium Selenide, CIS)是Ⅰ-Ⅲ-Ⅵ族三元化合物半导体,其晶格结构为四方黄铜矿相,Cu(In,Ga)Se_2(Copper Indium Gallium Selenide, CIGS)是镓(Ga)代替 CIS 中一部分的铟(In)获得的类黄铜矿结构的四元化合物。2019 年,日本 Solar frontier 在玻璃衬底上制备的 CIGS 薄膜太阳能电池光电转换效率的记录为 23.35%[27],CIGS 薄膜太阳能电池具有制作工艺简单,设备不复杂、光电转化效率高、性能稳定等优点,是最有发展前景的新型光伏电池之一,得到人们的广泛关注[28]。

由于 CIGS 是 Ga 代替 CIS 中一部分的 In 获得的类黄铜矿结构的四元化合物,因此可以进行带隙调整。CIGS 的禁带宽度可在 1.02 eV ~ 1.68 eV 范围内调整,该特性使得其在太阳能电池中具有较大的优势。如图 3 所示,典型的 CIGS 薄膜太阳能电池结构由玻璃衬底、底电极 Mo 层、CIGS 吸收层、缓冲层、i-ZnO 和 Al-ZnO 窗口层、减反射层及顶电极共 7 层材料组成[11]。由于窄带隙 CIGS 吸收层与宽带隙窗口层之间存在晶格失配等问题,在 CIGS 层与窗口层之间加入缓冲层作为过渡层,能有效地解决两者之间的带隙与晶格失配问题[11]。

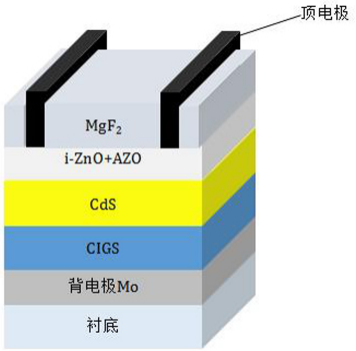

图 3 CIGS 薄膜太阳能电池多层结构示意图

Fig. 3 Schematic diagram of the multilayer structure of CIGS thin-film solar cells

2001 年,青山学院大学 T. Nakada 等人采用化学浴沉积的方法,制备 ZnS 薄膜代替原本 CIGS 薄膜太阳能电池中的 CdS 缓冲层,获得了无镉 CIGS 薄膜太阳能电池[29]。在 CIGS 内部发现有 Zn,如图 4(a)所示,Zn 扩散到 CIGS 中,并在表面形成了 p-n 结,S 扩散到 CIGS 中,表明 CIGS 表面的钝化作用。通过与以 CdS 为缓冲层的 CIGS 薄膜太阳能电池对比,研究了两种缓冲层的差异。如图 4(b)(c)所示,传统的具有 MgF_2/ZnO: Al / ZnO (70 nm) / CBD-CdS(90 nm) / CIGS / Mo / SLG 结构的 CIGS 薄膜太阳能电池的性能为: Voc = 0.668 V,J_{SC} = 33.6 mA/cm^2,FF = 0.749(有效面积为 0.2 cm^2)。当采用 ZnS 替代 CdS 后,结构为 MgF_2/ ZnO: Al / ZnS(100 nm) / CIGS / Mo / SLG,器件的开路电压降低为 V_{OC} = 0.647 V,填充因子略有降低 FF = 0.743,而短路电流得到提升 J_{SC} = 35.2 mA/cm^2,效率由 16.8% 提升至 16.9%。以上结果表明,由于 ZnS 的带隙(3.8 eV)比 CdS 的带隙(2.4 eV)宽,因此减低了短波吸收损失,电池的短波相应改善,J_{SC} 提升。而未掺杂的 ZnO 层的缺失或 CIGS 吸收层中 Ga 含量的差异导致 V_{OC} 由 0.668 V 降低至 0.647 V。如图 4(d)所示,在不使用 Cd 的情况下,采用 ZnS 缓冲层,CIGS 太阳能电池的最佳效率可达17.2%,V_{OC} 为 0.652 V,J_{SC} 为 35.7 mA/cm^2。

2005 年,太平洋西北国家实验室物理气相沉积小组 Sambhu Kundu 等人,采用 CBD 的方法,探究了 ZnS 作为缓冲层时,厚度对器件性能的影响[30]。通过对比 ZnS 缓冲层与 CdS 缓冲层电池的外部量子效率,如图 5(b)所示,以 ZnS 作为缓冲层的 CIGS 电池显示出较好的短波长光响应,主要是因为 ZnS 的带隙相对于 CdS 更大。通过调整沉积厚度来研究 ZnS 厚度对电池的影响,由图 5(a)可以看出,ZnS 缓冲层厚度对电池 FF,V_{OC} 和 J_{SC} 都有比较显著的影响。当 ZnS 厚度小于 120 Å 时,FF,V_{OC} 和 J_{SC} 随 ZnS 厚度增加而增加。但是,当缓冲层的厚度超过 150 Å 时,FF 和 V_{OC} 明显降低。以上结果表明,随着 ZnS 缓冲层厚度的增加,较厚的 ZnS 在界面处形成势垒,并且较厚的 CBD-ZnS 薄膜可能会造成导带偏移,从而限制了短路电流 J_{SC}。在大约 40-50 Å 处进行扫描,结果表明 S 主要以硫化物的形式存在,并且薄膜中确实含有少量的 O,O 主要以 Zn-O 的形式结合。通过优化 ZnS 沉积条件,得到的电池最佳效率为

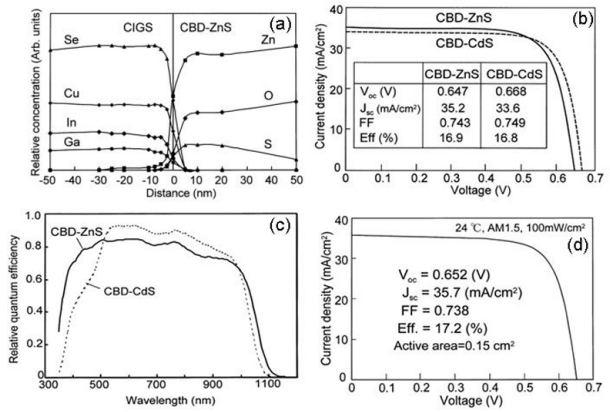

图 4　青山学院大学 T. Nakada 研究组制备的 CIGS 太阳能电池性能:(a) 相对原子浓度与 CBD-ZnS / CIGS 界面距离的关系;(b) 使用 CBD-ZnS 缓冲层和使用 CBD-CdS 缓冲层的 CIGS 太阳能电池的特性比较;(c) 图(b) 所示相同 CIGS 太阳能电池的光谱响应曲线;(d) 具有 CBD-ZnS 缓冲层的最佳 CIGS 太阳能电池的特性 [29]

Fig. 4 The performance of the CIGS solar cell prepared by the T. Nakada research group of Aoyama Gakuin University: (a) The relationship between the relative atomic concentration and the distance of the CBD-ZnS / CIGS interface; (b) Comparison of characteristics of CIGS solar cells using CBD-ZnS buffer layer and CBD-CdS buffer layer; (c) Figure (b) shows the spectral response curve of the same CIGS solar cell; (d) with the best characteristics of the CIGS solar cell with CBD-ZnS buffer layer [29]

13.3%,其 I-V 特性曲线如图 5(c) 所示。

2012 年,青山学院大学 T. Nakada 小组采用 ALD 技术制备具有 Zn(O,S) 缓冲层的宽间隙 Cu($In_{0.4}$,$Ga_{0.6}$) Se_2 太阳能电池 [31]。通过调节 H_2S / (H_2O+H_2S) 脉冲比,可以有效调控 Zn(O,S) 中的 O:S 含量比例,并实现材料光学带隙的改变,如图 6(a) 所示,光学带隙可在 3.20 eV 与 2.81 eV 之间灵活调控。研究表明,S 含量较低的 Zn(O,S) 缓冲层会有导带偏移的陡峭性质,从而导致制备的太阳能电池显示出较低的开路电压 V_{OC}。但是,由于倒带偏移的尖峰特性,S 含量低的 Zn(O,S) 制备的太阳能电池显示出较高的短路电流 J_{SC}。将具有不同带隙的 Zn(O,S) 缓冲层应用于 CIGS 电池中,如图 6(b) 所示,在 H_2S / (H_2O+H_2S) 脉冲比为 0.2(高硫含量) 条件下,所获得的器件具有最高的开路电压 V_{OC},且此时得到最佳器件效率为 11.5% (V_{OC} = 0.729 V,J_{SC} = 26.1 mA/cm^2,FF = 0.603)。

2020 年,韩国新罗大学材料科学与工程系 Donghyun Hwang 教授课题组,采用 ALD 方法制备 Zn(O,S) 薄膜,并通过改变实验参数来改变薄膜厚度,研究其厚度对太阳能电池性能的影响 [15]。实验发现,CIGSSe 太阳能电池的效率主要取决于 Zn(O,S) 的厚度以及 ZnO 与 ZnS 的比例。其中厚度影响电池效率主要是由于,厚度会影响串联电阻的大小,从而导致短路电流发生变化,最终影响电池的效率。而比例影响电池效率的原因主要可能是比例的变化会导致膜层的硫含量改变,如图 7(a) 所示,随着薄膜中的硫含量降低,导致其带隙降低。因此,可以通过改变 ALD 沉积条件,优化膜层中硫含量,以获得带隙值最为合适的 Zn(O,S) 薄膜。其次,ALD 方法在沉积薄膜的过程中,可以有效减少薄膜内部缺陷

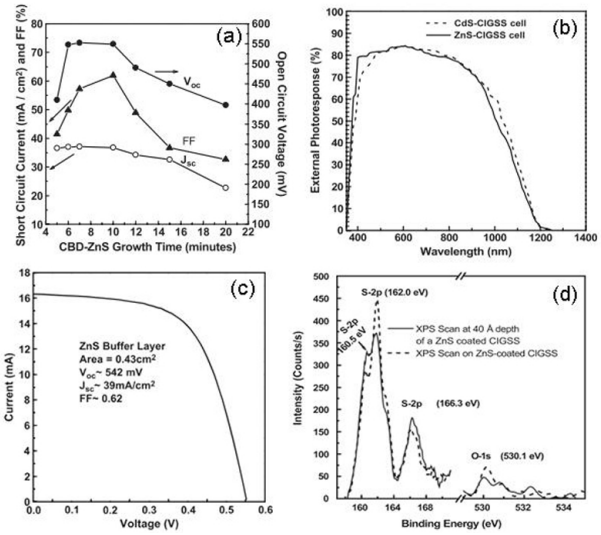

图 5　太平洋西北国家实验室 Sambhu Kundu 物理气相沉积小组制备的 CIGS 太阳电池的性能及能带图:(a) 以 CBD-ZnS 为缓冲层的 CIGS 太阳电池的填充因子,短路电流和开路电压与 CBD-ZnS 生长时间的关系;(b) 以 ZnS 为缓冲层的电池和以 CdS 为缓冲层的电池的外部光响应-波长(nm) 曲线;(c) 具有代表性的以 ZnS 为缓冲层电池的 I - V 特性曲线;(d) CIGSS 表面 ZnS 涂层的硫和氧的 XPS 光谱,以及距 ZnS 表面 40 Å 的硫和氧的 XPS 光谱 [30]

Fig. 5 The performance and energy band diagram of the CIGS solar cell prepared by the Sambhu Kundu Physical Vapor Deposition Group of the Pacific Northwest National Laboratory: (a) The relationship between the fill factor, Jsc and Voc of the CIGS solar cell with CBD-ZnS as the buffer layer and CBD-ZnS growth time; (b) The external light response-wavelength (nm) curve of the battery with ZnS as the buffer layer and the battery with CdS as the buffer layer; (c) I-V characteristic curve of a representative battery with ZnS as the buffer layer; (d) The XPS spectra of sulfur and oxygen of the ZnS coating on the CIGSS surface, and the XPS spectra of sulfur and oxygen at a distance of 40 Å from the ZnS surface [30]

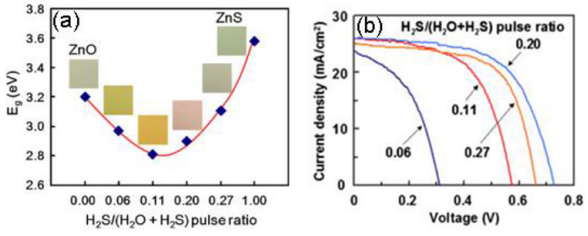

图 6 青山学院大学 T. Nakada 小组制备的 CIGS 太阳电池性能:(a) Zn(O,S) 薄膜的光学带隙和 H_2S / H_2O+H_2S 脉冲比的关系函数;(b) 具有 Zn(O,S) 缓冲层的 CIGS 太阳能电池的 J-V 特性随 H_2S / (H_2O+H_2S) 脉冲比的变化情况[31]

Fig. 6 The performance of the CIGS solar cell prepared by T. Nakada's group at Aoyama Gakuin University: (a) The relationship between the optical band gap of the Zn(O,S) film and the H_2S / H_2O+H_2S pulse ratio; (b) The J-V characteristics of CIGS solar cells with a Zn(O,S) buffer layer vary with the H_2S / (H_2O+H_2S) pulse ratio[31]

的产生,降低缺陷态密度及光生电子在其中的俘获几率,提高短路电流密度。最终,该课题组以混合比例 4:1 的 Zn(O,S),厚度为 30 nm 的缓冲层材料,获得了最佳器件性能为 V_{OC} = 0.64 V,J_{SC} = 39.88 mA/cm^2,FF = 0.6712,电池转换效率为 17.1 %,如图 7(b) 所示[15]。

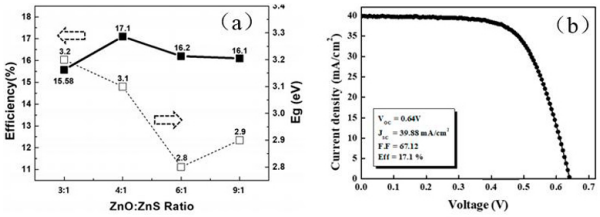

图 7 韩国新罗大学材料科学与工程系 Donghyun Hwang 教授课题组制备的铜铟镓硒太阳电池性能:(a) CIGSSe 太阳能电池的效率和能带隙(E_g) 与 Zn(O,S) 比率的关系;(b) 具有 ALD 生长的 Zn(O,S) 缓冲层的 CIGSSe 太阳能电池的 J-V 曲线(工艺条件:Zn(O,S) 比率 4:1,玻璃温度 120 ℃,厚度 30 nm)[15]

Fig. 7 The performance of copper indium gallium selenide solar cells prepared by Professor Donghyun Hwang's research group from the Department of Materials Science and Engineering, Shilla University, South Korea: (a) The efficiency of CIGSSe solar cells and the relationship between energy band gap (E_g) and Zn(O,S) ratio; (b) J-V curve of CIGSSe solar cell with ALD-grown Zn(O,S) buffer layer. (Process conditions: Zn(O,S) ratio 4:1, glass temperature 120 ℃, thickness 30 nm)[15]

3 ZnS 作为铜锌锡硫太阳能电池缓冲层

从晶体结构上看,铜锌锡硫 Cu_2ZnSnS_4(CZTS) 的晶体结构与 CIGS 类似,CZTS 是一种四元化合物,其晶格为黄锡矿结构。也是直接带隙半导体,其吸收系数大于 10 cm^{-1},带隙为 1.4 eV ~ 1.6 eV,可在 CZTS 中引入 Se 取代部分的 S 来调低其带隙[32],且其原料丰富、无毒、价廉。用 CZTSSe 作吸收层的 CZTSSe 电池器件转换效率高、稳定性好,非常适用于低成本、大规模的商业生产,是极具产业化前景的薄膜太阳能电池之一。以 CZTS 作为吸收层太阳能电池的理论转换效率为 32.2%[33]。CZTSSe 薄膜太阳能电池具有与 CIGS 薄膜太阳能电池一样的堆层结构,包括窗口层和电极/ 缓冲层/ 吸收层/ Mo 层或 ITO 层/ 玻璃衬底,目前转换效率最高的 CZTSSe 太阳能电池(12.6%) 仍沿用 CIGS 太阳能电池一样的 CdS 缓冲层[32]。与高效率的 CdS 基 CIGS 太阳能电池相比,CdS 基 CZTSSe 器件界面的能带匹配特性还有待改善。其中采用与 CdS 性质相似的,且能带匹配更优的 ZnS 用来作为 CZTSSe 中的缓冲层成为其中一条研究路线。

2015 年,新加坡南洋理工大学能源研究所 Mai Nguyen 等人,利用化学浴将 ZnS 层沉积在 CZTSSe 吸收层上,并且分析了 ZnS 缓冲层的化学成分,厚度和形态对器件效率的影响[34]。通过改变沉积的循环次数探究厚度对电池效率的影响,结果发现较厚的 ZnS 层会导致量子效率下降(如图 8(b) 所示),并导致较低的 Jsc,且 FF 在较厚的缓冲层中由 49.1% 降低到 42.7%。这通常与 ZnS 的高串联电阻相关,随着 ZnS 沉积的厚度增长,其串联电阻会变高,从而导致 FF 的下降。实验结果表明,单层的 ZnS 材料足以在 CZTSSe 单颗粒和溅射的 TCO 层之间形成均匀的缓冲层。通过 CBD 工艺沉积 ZnS 缓冲层的单颗粒 ZnS/ CZTSSe 太阳能电池,其效率为 4.50 (±0.16) %,而具有 CdS 缓冲层器件的效率为 4.80 (±0.18) % (如图 8(c)(d))。通过外量子效率 (External Quantum Efficiency,EQE) 测试发现长波区域中(500-800 nm),ZnS 基 CZTSSe 器件的 EQE 降低,表明在该区域载流子收集效率降低,该特性可能来源于 ZnS 缓冲层与 CZTSSe 吸收层界面处存在缺陷,导致载流子复合。

2019 年,云南师范大学王书荣课题组,先通过磁控溅射的方法制备出 ZnO 薄膜,再将 ZnO 薄膜进行硫化,得到 Zn(O,S) 材料。研究发现,Zn(O,S)

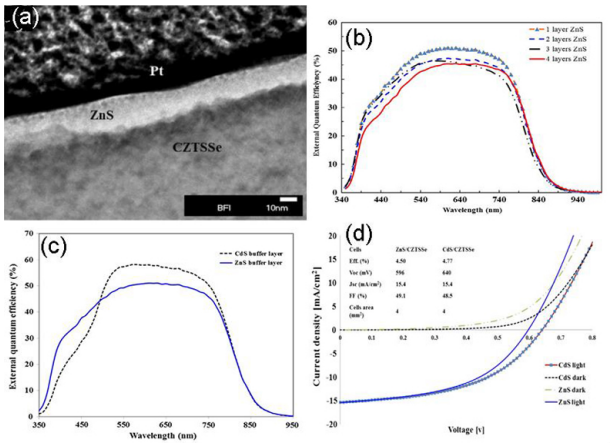

图 8　新加坡南洋理工大学能源研究所 Mai Nguyen 研究组制备的 CZTS 太阳能电池的结构与性能:(a) 以 ZnS 薄膜作为缓冲层的 CZTSSe 太阳能电池的 TEM 截面图;(b) 具有不同个 ZnS 缓冲层的电池的外部量子效率对比;(c) ZnS / CZTSSe 和 CdS / CZTSSe 器件的外部量子效率;(d) 单层 ZnS 缓冲层最好的单晶太阳能电池与以 CdS 为缓冲层的太阳电池的 J-V 曲线对比[34]

Fig. 8 The structure and performance of the copper-zinc-tin-sulfur solar cell prepared by the Mai Nguyen research group of the Energy Research Institute of Nanyang Technological University, Singapore: (a) TEM cross-sectional view of the CZTSSe solar cell with ZnS film as the buffer layer; (b) Comparison of external quantum efficiency of batteries with different numbers of ZnS buffer layers; (c) External quantum efficiency of ZnS / CZTSSe and CdS / CZTSSe devices; (d) Comparison of the J-V curve of the single crystal solar cell with the best single-layer ZnS buffer layer and the solar cell with CdS as the buffer layer [34]

材料的硫含量随着硫化温度的升高而逐渐增加[14]**。先在空气中于 150 ℃退火 30 min，然后在 200 ℃、260 ℃和 320 ℃的温度下分别在 N_2 气氛中使用硫粉进行硫化 50 min，样品分别标记为 Z1，Z2，Z3。同时，将先在 O_2 气氛 150 ℃下预热 30 min，在 N_2 气氛下在 200 ℃、260 ℃和 320 ℃下硫化 50 min 的样品分别命名为 Z4，Z5 和 Z6。由图 9(a) 可以看出 Z5 的电池 PCE 最优，原因可能是硫化温度适当并且在 O_2 气氛下退火可以在结晶过程中减少氧空位损失，同时退火过程可钝化晶界缺陷，使薄膜具有更高质量的结晶过程以及薄膜的表面形貌更致密、更均匀，从而减少缺陷的数量，减少载流子的重新复合并改善载流子的传输。在 260 ℃硫化 50 min，获得最佳性能的 Zn(O，S) 薄膜，最终制备了具有 Zn(O，S) 缓冲层的无镉 Cu_2ZnSnS_4(CZTS) 薄膜太阳能电池效率为 5.11%(V_{OC} = 610 mV，J_{SC} = 21.18 mA/cm^2，*FF* = 39.53%)。与具有 CdS 缓冲层的 CZTS 薄膜太阳能电池相比，基于 Zn(O，S) 的电池的较高 *Voc* 和 *Jsc*，Zn(O，S) 层致密而平坦的表面，也可能是由于通过调节导带偏移而形成了具有合适 CBO 值的“尖峰状”导带对准在 Zn(O，S) / CZTS 界面处，减少了电子-空穴对在界面的重组并增加载流子的传输和收集。由于 Zn(O，S) 薄膜的带隙较宽而减少了短波长的光子损耗，通过减少低波长下的光损耗，可以获得相对较高的效率。**

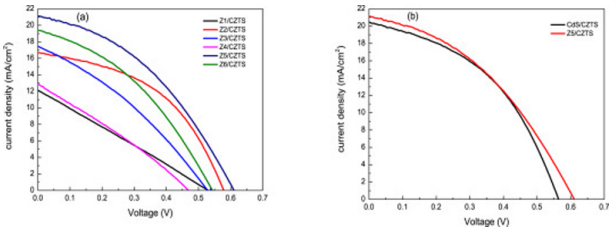

图 9　云南师范大学王书荣课题组制备的 CZTS 太阳能电池性能:(a) 基于不同 Zn(O，S) 缓冲层的无镉 CZTS 太阳能电池的 J-V 特性;(b) 在同一 CZTS 吸收层上分别使用 Zn(O，S) 和 CdS 缓冲层的 CZTS 太阳能电池的 J-V 特性[14]

Fig. 9 Performance of CZTS solar cells prepared by Wang Shurong's research group at Yunnan Normal University: (a) J-V characteristics of cadmium-free CZTS solar cells based on different Zn(O，S) buffer layers; (b) J-V characteristics of CZTS solar cells using Zn(O，S) and CdS buffer layer on the same CZTS absorber layer, respectively [14]

4　总结与展望

太阳能电池通过近几十年的发展，应用的更加广泛，而自身也面临着大大小小的问题。各功能层之间的能级匹配问题，以及各个功能层之间的界面问题等制约着太阳能电池效率的提升。为此，研究人员在各个功能层之间加入缓冲层并对缓冲层表面进行修饰，使其更好地匹配，从而提高太阳能电池的转化效率。

本文主要介绍了 ZnS 作为各类太阳能电池中缓冲层的应用。分析了不同方法制备的 ZnS 的不同性质。利用 ZnS 作为无镉太阳能电池中的缓冲层，主要可以减少对环境的污染，其次由于 ZnS 与 CdS 相比，其带隙更利于提高太阳能电池的短波响应，并且运用 ZnS 作为缓冲层，同时能起到钝化界面缺陷、促进载流子传输，减少复合电流，从而起到提高电池效率的作用，具有良好的应用前景。

为更好的使太阳能电池性能得到提高，更高效的利用太阳能，未来对 ZnS 缓冲层的研究可以考虑

从以下几点出发:

1、可以在原有的方法上进行优化,使制备的 ZnS 的能带能够更好地匹配,且不会形成势垒,从而使太阳能电池性能更优;

2、在制备好的 ZnS 薄膜表面利用不同材料进行表面修饰,通过表面修饰,使 ZnS 表面的缺陷减少,从而减少对载流子运输的干扰,进一步提高电池效率。

3、除了使用有机和无机材料进行表面钝化外,也可以尝试使用氧气,二氧化碳等气体对 ZnS 缓冲层进行表面等离子体处理来调控其表面羟基和功函数。

参考文献:

[1] 姚 鑫,丁艳丽,张晓丹,赵 颖. 钙钛矿太阳电池综述[J]. 物理学报, 2015, 64(03): 145-152.

[2] Rong Y G, Hu Y, Mei A Y, et al. Challenges for commercializing perovskite solar cells [J]. Science, 2018, 361(6408).

[3] Wang F Z, Tan Z A, Li Y F. Solution-processable metal oxides/chelates as electrode buffer layers for efficient and stable polymer solar cells [J]. Energy & Environmental Science, 2015, 8(4): 1059-1091.

[4] Li Y P, Li Y F, Wang J Y, et al. Carrier Transport Mechanism and Band Offsets at the Interface of ZnS/n-Si (111) Heterojunctions Fabricated by Vacuum Thermal Evaporation [J]. Journal of Electronic Materials, 2017, 46(11): 6341-6346.

[5] Chen C L, Zhang S S, Wu S H, et al. Effect of BCP buffer layer on eliminating charge accumulation for high performance of inverted perovskite solar cells [J]. RSC Advances, 2017, 7(57): 35819-35826.

[6] Akcay N, Zaretskaya E P, Ozcelik S. Development of a CZTS solar cell with CdS buffer layer deposited by RF magnetron sputtering [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 772: 782-792.

[7] Cheng T M, Cai C H, Huang W C, et al. Efficiency Enhancement of Cu(In,Ga)(S,Se)$_2$ Solar Cells by Indium-Doped CdS Buffer Layers [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(15): 18157-18164.

[8] Larsen J K, Larsson F, Törndahl T, et al. Cadmium Free Cu_2ZnSnS_4 Solar Cells with 9.7% Efficiency [J]. Advanced Energy Materials, 2019, 9(21): 1900439.

[9] Wang S Y, Jiang Z W, Shen Z, et al. Promising Cd-free double buffer layer in CZTSSe thin film solar cells [J]. Science China-Materials, 2020, 64(2): 288-295.

[10] Park J Y, Chalapathy R B V, Lokhande A C, et al. Fabrication of earth abundant $Cu_2ZnSnSSe_4$ (CZTSSe) thin film solar cells with cadmium free zinc sulfide (ZnS) buffer layers [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 695: 2652-2660.

[11] Sylla A, Touré S, Vilcot J P. Numerical Modeling and Simulation of CIGS-Based Solar Cells with ZnS Buffer Layer [J]. Open Journal of Modelling and Simulation, 2017, 05(04): 218-231.

[12] Lee W J, Yu H J, Wi J H, et al. Behavior of Photocarriers in the Light-Induced Metastable State in the p-n Heterojunction of a Cu(In,Ga)Se_2 Solar Cell with CBD-ZnS Buffer Layer [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(34): 22151-22158.

[13] Hong J, Lim D, Eo Y J, et al. Chemical bath deposited ZnS buffer layer for Cu(In,Ga)Se_2 thin film solar cell [J]. Applied Surface Science, 2018, 432: 250-254.

[14] Yang S, Wang S R, Liao H, et al. Sulfurizing Sputtered-ZnO as buffer layer for cadmium-free Cu_2ZnSnS_4 solar cells [J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2019, 101: 87-94.

[15] Choi W J, Park W W, Kim Y, et al. The Effect of ALD-Zn(O,S) Buffer Layer on the Performance of CIGSSe Thin Film Solar Cells [J]. Energies, 2020, 13(2): 412.

[16] Rahul V. Effect of substrate temperature on ZnS films prepared by thermal evaporation technique [J]. Journal of Theoretical and Applied Physics, 2015, 9(3): 185-192.

[17] Kojima A, Kenjiro T, Shirai Y, et al. Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells [J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(17): 6050-6051.

[18] Park N G. Research Direction toward Scalable, Stable, and High Efficiency Perovskite Solar Cells [J]. Advanced Energy Materials, 2020, 10(13): 1903106.

[19] Chen Y C, Zhang L R, Zhang Y Z, et al. Large-area perovskite solar cells-a review of recent progress and issues [J]. RSC Advances, 2018, 8(19): 10489-10508.

[20] Bella F, Griffini G, Correa-Baena J P, et al. Improving efficiency and stability of perovskite solar cells with photocurable fluoropolymers [J]. Science, 2016, 354(6309): 203-206.

[21] Ke W J, Stoumpos C C, Logsdon J L, et al. TiO_2-ZnS Cascade Electron Transport Layer for Efficient Formamidinium Tin Iodide Perovskite Solar Cells [J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138(45): 14998-

15003.

[22] Wang D, Wang J, Li L L, et al. Ultrathin Anode Buffer Layer for Enhancing Performance of Polymer Solar Cells [J]. International Journal of Photoenergy, 2014: 846581.

[23] Shaikh S F, Kwon H C, Yang W, et al. Performance enhancement of mesoporous TiO_2-based perovskite solar cells by ZnS ultrathin-interfacial modification layer [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 738: 405-414.

[24] Zheng E Q, Wang Y Q, Song J X, et al. ZnO/ZnS core-shell composites for low-temperature-processed perovskite solar cells [J]. Journal of Energy Chemistry, 2018, 27(5): 1461-1467.

[25] Chen R H, Cao J, Duan Y, et al. High-Efficiency, Hysteresis-Less, UV-Stable Perovskite Solar Cells with Cascade ZnO - ZnS Electron Transport Layer [J]. Journal of the American Chemical Society, 2018, 141(1): 541-547.

[26] Azmi R, Hadmojo W T, Sinaga S, et al. High-Efficiency Low-Temperature ZnO Based Perovskite Solar Cells Based on Highly Polar, Nonwetting Self-Assembled Molecular Layers [J]. Advanced Energy materials. 2018, 8(5): 1701683.

[27] Le Tulzo H, Schneider N, Lincot D, et al. Toward an all-Atomic Layer Deposition (ALD) process for Cu(In,Ga)(S,Se)$_2$(CIGS)-type solar cell [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2019, 200: 109965.

[28] Friedlmeier T M, Jackson P, Bauer A, et al. High-efficiency Cu(In,Ga)Se_2 solar cells [J]. Thin Solid Films, 2017, 633: 13-17.

[29] Nakada T, Mizutani M, Hagiwara Y, et al. High-efficiency Cu(In,Ga)Se_2 thin-film solar cells with a CBD-ZnS buffer layer [J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2001, 67: 255-260.

[30] Kundu S, Olsen L C. Chemical bath deposited zinc sulfide buffer layers for copper indium gallium sulfur-selenide solar cells and device analysis [J]. Thin Solid Films, 2005, 471(1-2): 298-303.

[31] Nakashima K, Kumazawa T, Kobayashi T, et al. Wide-Gap Cu(In,Ga)Se_2 Solar Cells with Zn(O,S) Buffer Layers Prepared by Atomic Layer Deposition [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2012, 51: 10-15.

[32] Son D H, Kim S H, Kim S Y, et al. Effect of solid-H_2S gas reactions on CZTSSe thin film growth and photovoltaic properties of a 12.62% efficiency device [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(44): 25279-25289.

[33] Shockley W, Queisser H J. Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells [J]. Journal of Applied Physics, 1961, 32(3): 510-519.

[34] Nguyen M, Ernits K, Tai K F, et al. ZnS buffer layer for $Cu_2ZnSn(SSe)_4$ monograin layer solar cell [J]. Solar Energy, 2015, 111: 344-349.