

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2016.03.004

薄膜太阳能电池缓冲层硫化镉的制备

杨志伟^{1,2}, 唐少炎¹, 胡木林²

(1. 湖南工业大学 包装与材料工程学院, 湖南 株洲 412007;
2. 华中科技大学 材料成形与模具技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430074)

摘要: 采用操作简单的化学水浴法 (CBD) 在普通载玻片上制备了太阳能电池用缓冲层硫化镉薄膜。通过改变反应温度、溶液 pH 值和退火温度等实验条件, 探讨了硫化镉薄膜的最佳制备工艺条件, 并利用 X 射线衍射仪、紫外-可见-分光光度计和电化学工作站对生成的薄膜样品进行了表征。结果表明, 制备均匀性好、致密、覆盖度好的硫化镉薄膜的最佳实验条件如下: 反应温度为 70 °C, 溶液 pH 值为 10, 且后续在 350 °C 温度下进行热处理 1 h。此条件下得到的硫化镉薄膜的可见光透过率较高, 具有明显的光电导现象; 通过计算, 最优实验条件下获得薄膜的禁带宽度为 2.35 eV, 与理论值 2.42 eV 很接近。

关键词: CZTS 薄膜太阳能电池; 硫化镉; 水浴法; 缓冲层

中图分类号: TN304.2+5

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2016)03-0021-06

The Preparation of CdS Thin Film for Solar Cells Buffer Layer

YANG Zhiwei^{1,2}, TANG Shaoyan², HU Mulin¹

(1. School of Packaging and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China;
2. State Key Lab of Materials Processing and Die & Mould Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: The buffer layer of CdS thin films for solar cells were prepared in the general load slides by a simple chemical bath deposition (CBD). By changing the experimental conditions such as the pH value of the solution and the annealing temperature, the optimum preparation technology of CdS thin film was discussed. The thin film samples were characterized by X-ray diffraction, UV-Vis spectrophotometer and electrochemical workstation. The experimental results showed that the best experimental conditions for the preparation of CdS thin films with good uniformity, density and coverage were as the reaction temperature being 70 °C, the solution pH value being 10 and the subsequent heat treatment at 350 °C being 1 hour. Under this condition, the visible light transmittance of the film was higher with obvious phenomenon of the visible light transmittance. By calculating, the band gap of the films was 2.35 eV which was very close to the theoretical value(2.42 eV).

Key words: CZTS thin film solar cell; CdS; CBD; buffer layer

1 研究背景

薄膜太阳能电池的缓冲层为 n 型半导体材料, 与 p 型的 CZTS 层正好形成一个 p-n 结。缓冲层是位于吸

收层 CZTS 和窗口层 ZnO 之间的过渡层, 可以作为保护异质窗口层与吸收层的界面反应, 增加电池的光电转化效率^[1-4]。

收稿日期: 2016-03-04

作者简介: 杨志伟 (1988-), 男, 湖北黄冈人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为纳米材料的制备及性能,

E-mail: 1032137927@qq.com

硫化镉作为一种非常有研究价值的光电子半导体材料,其禁带宽度为2.42 eV,并且为直接带隙,这与太阳光的可见光谱匹配较好。此外,太阳电池中的吸收层CZTS的禁带宽度为1.05~1.50 eV,而其窗口层氧化锌的禁带宽度为3.3 eV,由此可见,硫化镉过渡层可以有效解决吸收层和窗口层之间的禁带宽度过渡问题,减小这两层之间的带隙差和晶格失配,从而解决禁带宽度匹配问题。缓冲层硫化镉薄膜具有很高的光透过率,能够保证足够的光子通过后被吸收层CZTS薄膜接收。硫化镉较高的光电导率也可以减少薄膜太阳能电池的内阻,增加薄膜太阳能电池的光电转化效率,所以是一种理想的太阳能电池缓冲层材料^[5-8]。基于以上多方面的优良性能,硫化镉薄膜的使用范围也极其广泛,常被用于光催化、光敏电阻、激光器、探测器和薄膜太阳能电池等领域中,受到各领域研究者的高度重视^[9-13]。如基于n型材料硫化镉具有优良的光电导率,可以选择硫化镉薄膜作为薄膜太阳能电池的缓冲层,以提高太阳能电池的光电转换效率。

制备CZTS薄膜太阳能电池的缓冲层硫化镉薄膜的方法较多,常用的有化学气相沉积法、水热法、热喷涂分解法、磁控溅射法、溶胶凝胶法等^[14-18]。其中水热法具有如下优点:操作简单,生产成本低,较容易控制薄膜的生长厚度,这些优点有利于在工业上大面积制备硫化镉薄膜^[19]。

薄膜太阳能电池的缓冲层是在吸收层CZTS薄膜上生长的,即要在CZTS吸收层的基底上制备硫化镉缓冲层。所以本文拟以氯化镉、氯化铵、硫脲和氨水等为原料,采用制备工艺较为简便的水热法,在油浴锅中将硫化镉薄膜沉积在普通载玻片上,并且通过改变反应温度、反应溶液的pH值以及退火处理温度等,探讨硫化镉薄膜最佳的制备工艺条件。并且利用X射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)、紫外-可见-分光光度计(UV-Vis)和电化学工作站等对所制备的样品薄膜进行表征和测试,以期得到适合用做CZTS薄膜太阳能电池缓冲层的硫化镉薄膜,为薄膜太阳能电池硫化镉缓冲层的工业化生产提供一定的理论参考。

2 实验部分

2.1 材料与仪器

1) 原料与试剂

氯化镉、氯化铵、硫脲、无水乙醇、丙酮,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;

氨水,分析纯,武汉联碱厂生产。

2) 主要仪器

数控超声波清洗器, KQ5200DE型, 昆山市超声仪器有限公司生产;

集热式恒温加热磁力搅拌器, DF-101S型, 武汉科尔仪器有限公司生产;

X射线衍射仪, XRD-7000S型, 由日本岛津公司生产;

紫外-可见-分光光度计, UV-2550型, 日本岛津公司生产;

马弗炉, KSL-1100X型, 合肥科晶材料技术有限公司生产。

2.2 硫化镉薄膜的制备

2.2.1 薄膜沉积基片的预处理

实验前需对普通载玻片进行严格的清洗处理,具体的处理过程如下:

1) 用去离子水将普通载玻片清洗干净, 然后浸泡在丙酮和无水乙醇的混合液中5 h, 再用去离子水清洗后烘干;

2) 将烘干后的普通载玻片浸入丙酮内, 超声清洗30 min, 再用去离子水清洗后烘干;

3) 将再次烘干后的普通载玻片浸入无水乙醇内, 超声清洗30 min, 再用去离子水清洗干净后烘干;

4) 将清洗并干燥后的载玻片的一面用胶带贴上, 放在干燥无尘环境下储存, 备用。

2.2.2 薄膜的制备

本实验采用水热法制备硫化镉, 所用实验装置如图1所示。

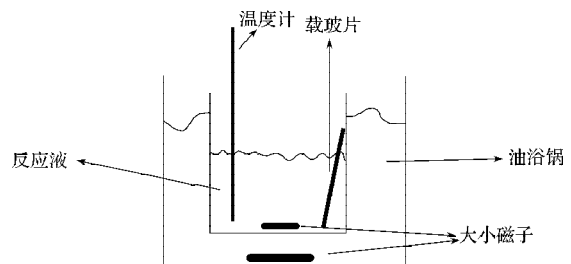


图1 水热法实验装置示意图

Fig. 1 Experimental apparatus of chemical bath deposition

水热法制备硫化镉的具体操作如下:

1) 分别称取0.50 mmol硫化镉和17 mmol氯化铵, 并先后加至装有150 mL的烧杯中; 然后边搅拌边加入稀释好的氨水, 调节溶液的pH值为9~11;

2) 往调节好溶液pH值的烧杯中加入12.0 mmol的硫脲, 然后加入去离子水, 将烧杯内溶液的体积定容至175 mL;

3) 将提前处理好的载玻片浸入装有前驱液的烧杯中, 然后将烧杯密封, 再将其放入设定温度下的

油浴锅中处理 1 h;

4) 取出载玻片, 用去离子水进行清洗, 然后用氮气吹干;

5) 把薄膜样品放到马弗炉中进行退火处理。

2.3 硫化镉薄膜的表征

利用 XRD-7000S 型 X 射线衍射仪分析制备的薄膜样品的物相。

通过日本岛津 UV-2550 型紫外-可见-分光光度计测试薄膜样品的紫外可见透射光谱。

采用电化学工作站测试所制备薄膜样品的光电导性质。

3 结果与讨论

3.1 不同反应温度下样品的 XRD 测试数据分析

设定水热法生产硫化镉的反应液 pH 值为 10, 反应时间为 1 h, 且反应后未进行退火处理的条件下, 仅改变反应温度, 且反应温度分别设置为 60, 70, 80, 90 °C, 在载玻片上制备硫化镉薄膜, 然后通过 X 射线衍射仪对所得样品薄膜进行表征, 不同反应温度下制备的各样品的 XRD 测试图谱如图 2 所示。

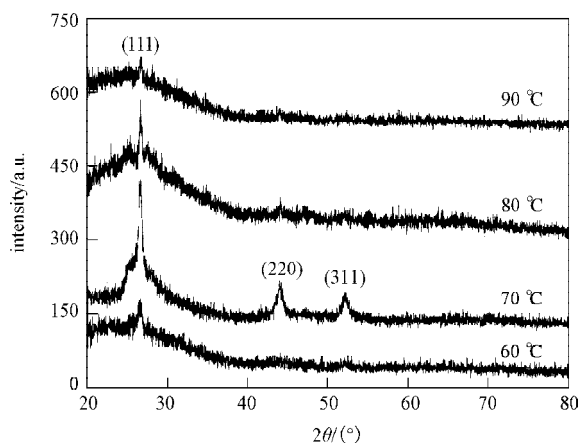


图 2 不同反应温度下制备的硫化镉薄膜的 XRD 图谱
Fig. 2 The XRD map of CdS thin films prepared at different temperatures

在实验过程中明显观察到, 所制备的硫化镉薄膜样品的颜色随反应温度而变化: 当反应温度设定为 60 °C 时, 载玻片上生成的薄膜样品是浅黄色的; 而当反应温度设定为 70 °C 和 80 °C 时, 所制备的薄膜样品是橘黄色的; 而当反应温度设定为 90 °C 时, 所制备的薄膜样品是棕色的。

由图 2 所示不同温度下制备的硫化镉薄膜的 XRD 图谱可以看出: 各温度下的样品, 均在 2θ 分别为 26.6° , 43.9° 和 52.0° 这 3 处存在明显的波峰, 其取向分别为 (111) (220) 和 (311)。其中, 设置制备温度为 70 °C 时所获得硫化镉薄膜样品的波峰最明显,

80 °C 时的次之, 而 90 °C 和 60 °C 时的较低。这一结果表明, 当其他条件一致时, 在反应温度为 70 °C 条件下制备的硫化镉薄膜的结晶度最好。

在样品 XRD 图谱中, $2\theta=26.6^\circ$ 处的晶面取向为 (111), 这一结果与相关文献在此处的晶面取向 (002) 结论并不相矛盾^[20,21]。这是因为硫化镉有 H- 六方晶系和 C- 立方晶系两种结构, 而图 2 中的主峰取向为 (111) 面, 这证明本实验所制备的硫化镉薄膜为 C- 立方晶系结构。

3.2 不同 pH 值下样品的 XRD 测试数据分析

设定以水热法生产硫化镉薄膜时的反应温度为 70 °C, 并通过添加氨水来调节反应液的 pH 值, 分别调节为 9, 10, 11, 反应时间为 1 h, 在载玻片上制备硫化镉薄膜, 且薄膜样品没有经过退火处理, 通过 X 射线衍射仪对所得薄膜样品进行表征, 所制备各样品的 XRD 测试图谱如图 3 所示。

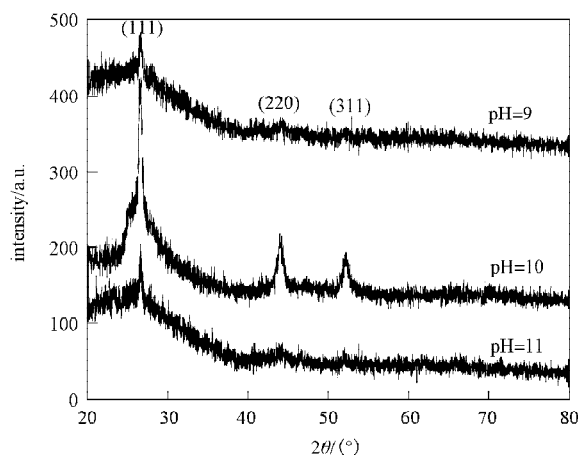


图 3 不同反应液 pH 值下制备的硫化镉薄膜的 XRD 图谱

Fig. 3 The XRD map of CdS thin films prepared with different PH values

图 3 所示不同 pH 值反应液下制备的硫化镉薄膜样品的 XRD 图谱表明, 当反应液的 pH 值为 10 时, 载玻片上沉积的硫化镉薄膜的峰值均比较明显; 而当反应液的 pH 值为 11 和 9 时, 所得到的硫化镉薄膜的衍射峰值均不明显。由此可得, 其他条件一致时, 当反应液的 pH 值为 10 时, 所制备的硫化镉薄膜的结晶度最好。

3.3 不同退火温度样品的 XRD 测试数据分析

设定水热法生产硫化镉的反应温度为 70 °C, 反应液的 pH 值为 10, 反应时间为 1 h, 在载玻片上制备硫化镉薄膜, 再将制备的薄膜分别放在 250, 350, 450 °C 温度条件下进行退火处理 1 h, 通过 X 射线衍射仪对薄膜样品进行表征, 所得各样品的 XRD 测试图谱如图 4 所示。

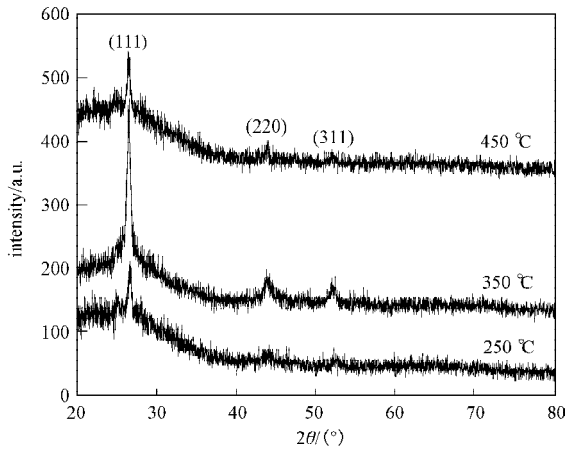


图 4 经不同温度热处理的硫化镉薄膜的 XRD 图谱
Fig. 4 The XRD map of CdS thin films heat-treated at different temperatures

从图 4 中各 XRD 图谱可看出, 所制备的样品硫化镉薄膜经过在 350 °C 温度下的退火处理 1 h 后, 其衍射峰比在 250 °C 和 450 °C 温度下退火处理 1 h 后样品的衍射峰强, 而其晶体结构没有发生改变。以上结果表明, 当其他条件一致时, 经过 350 °C 温度的退火处理后得到的硫化镉薄膜的结晶度最好。

3.4 退火前后样品的 UV-Vis 光谱测试数据分析

设定水热法生产硫化镉的反应温度为 70 °C, 反应液的 pH 值为 10, 反应时间为 1 h, 在载玻片上制备硫化镉薄膜, 再将制备的薄膜样品放在温度为 350 °C 条件下进行退火处理 1 h, 然后对所得样品进行 UV-Vis 光谱测试与表征, 所得样品退火前后的透射光谱如图 5 所示。

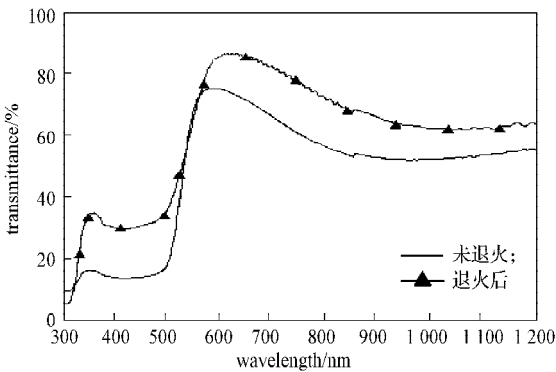


图 5 硫化镉薄膜退火前后的透射光谱
Fig. 5 The transmittance spectra of CdS thin films before and after annealing

由图 5 所示薄膜退火前后的透射光谱可以看出: 退火前后的硫化镉薄膜的透射光谱都是从波长为 500 nm 左右开始, 随着波长的增大有着特别明显的上升趋势。在波长为 600 nm 处左右, 薄膜的透射强度达最大值, 之后的曲线变化趋势趋于平缓。

由图 5 还可以看出, 退火前即未经退火处理的硫

化镉薄膜, 其在 550 nm 波长之后的紫外光透射率都在 55% 以上; 而经退火处理后的硫化镉薄膜, 其在 550 nm 波长之后的紫外光透射率几乎都在 60% 以上。太阳光谱的能量频率对应的波长分布约为 500 ~ 700 nm, 由图 5 所示透射率分布图可以得知, 硫化镉对太阳光的可见光透射率相当高, 且退火处理提高了薄膜样品的可见光透射率。

3.5 硫化镉薄膜的光学宽带

根据图 5 所示的透射光谱, 可以计算出相对应的硫化镉薄膜在不同波长下的光吸收系数, 所得结果如图 6 所示。

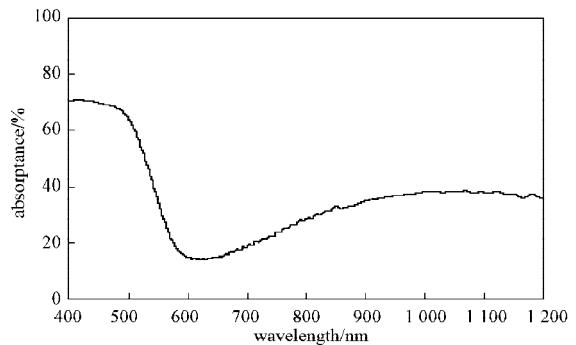


图 6 硫化镉薄膜的吸收率
Fig. 6 The absorption rate of CdS thin film

根据吸收系数的计算公式 $a = \frac{1}{d} \ln \frac{1}{T}$ (其中 d 为薄膜厚度, T 为透光率) 和薄膜吸收系数与禁带宽度的公式 $a = \sqrt{h\nu - E_g}$ (其中 a 为吸收系数, E_g 为禁带宽度, $h\nu$ 为光子能量), 薄膜厚度 d 通过相位调制型椭圆偏正光谱仪 (UVISEL ER) 测得为 100 nm。利用 $(ah\nu)^2$ 对 $h\nu$ 做图, 并利用直线部分外推至横坐标的交点, 即为禁带宽度值。所得硫化镉薄膜的光学宽度如图 7 所示。

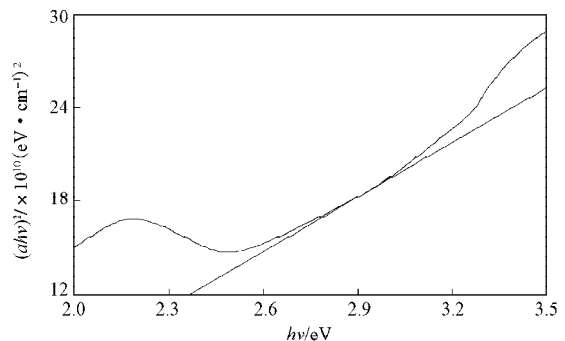


图 7 硫化镉薄膜的光学宽度
Fig. 7 Optical width of CdS thin film

通过 Origin 作图, 易知所得硫化镉薄膜的禁带宽度大约为 2.35 eV, 这一结果与硫化镉的禁带宽度理论值 2.42 eV 很接近。

3.6 硫化镉薄膜的电学性质测试

本研究使用CS系列电化学工作站和模拟太阳光源的氙灯来测试所制备硫化镉薄膜样品的光电效应曲线。

对硫化镉薄膜施加大小为2 V的稳定电压,分别在无光照射、有光照射、无光照射这3个阶段下,观察电流的变化。图8和图9分别是在反应温度为70 ℃、反应液pH值为10时,未经过退火与经过退火处理后的硫化镉薄膜的光电响应测试结果。

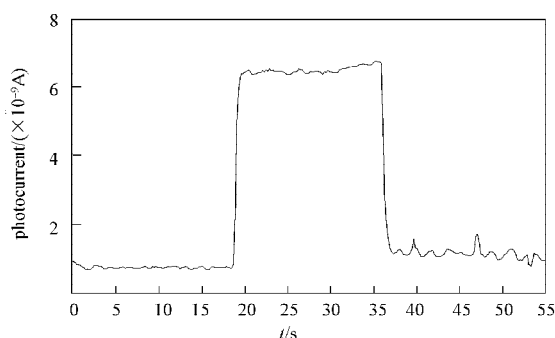


图8 未退火处理硫化镉薄膜的光电响应结果

Fig. 8 Photocurrent response of CdS thin films without annealing treatment

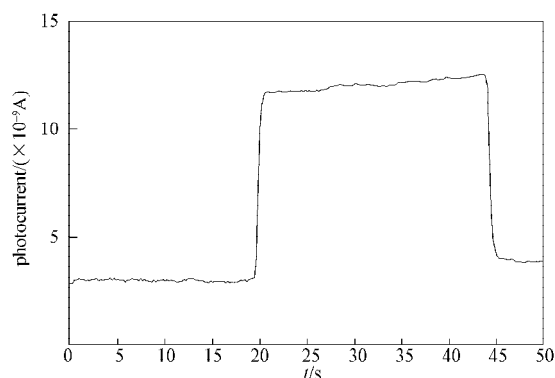


图9 退火处理硫化镉薄膜的光电响应结果

Fig. 9 Photocurrent response of CdS thin films with annealing treatment

观察图8和图9,可以明显地看到硫化镉薄膜具备光电响应的特性。因为在光照情况下,硫化镉薄膜会产生大量的光生载流子,在两端加载电压的作用下,光生载流子发生移动产生光电流现象。其中,图8显示出未经退火处理的硫化镉薄膜的光电流与暗电流之比约为6;而图9显示出经过退火处理后,硫化镉薄膜的光电流与暗电流之比约为11。这一结果表明,经退火处理后,硫化镉薄膜的光电导率高于未经过退火处理的。

4 结论

通过水热法制备硫化镉薄膜的几组实验,成功

制备出主峰在(111)面的C-立方晶系的硫化镉薄膜,经过对实验结果的分析,可得到如下结论:

1) 硫化镉薄膜的生长跟反应溶液的温度有关,较为适宜的反应温度为70 ℃;

2) 硫化镉薄膜的生长跟溶液的pH值有关,较为适宜的溶液pH值为10;

3) 硫化镉薄膜的生长跟后续的热处理温度有着重要关系,且较为适宜的退火处理温度为350 ℃,在此温度下经退火处理后的硫化镉的光电导率更高。

由此可见,制备结晶度好的硫化镉薄膜的实验条件如下:溶液温度为70 ℃左右,溶液pH值为10左右,且后续应在350 ℃温度下热处理1 h。在此条件下制备的硫化镉薄膜,其可见光透过率较高,光电导率更高;通过计算,可以得出最优实验条件下获得的硫化镉薄膜的禁带宽度约为2.35 eV,与理论值的2.42 eV较为接近,表明得到的硫化镉薄膜非常适合用做CZTS薄膜太阳能电池缓冲层。

参考文献:

- [1] MUSTAFA G, CHOWDHURY M R I, SAHA D K, et al. Annealing Effects on the Properties of Chemically Deposited CdS Thin Films at Ambient Condition[J]. Dhaka University Journal of Science, 2012, 60(2): 283-288.
- [2] 刘恩科,朱秉升,罗晋生,等.半导体物理学[M].7版.北京:电子工业出版社,2011:158-173
LIU Enke, ZHU Bingsheng, LUO Jinsheng, et al. Semiconductor Physics[M]. 7th ed. Beijing: Publishing House of Electronics Industry, 2011: 158-173.
- [3] OPANASYUK A S, KURBATOV D I, IVASHCHENKO M M, et al. Properties of the Window Layers for the CZTSe and CZTS Based Solar Cells[J]. Journal of Nano and Electronic Physics, 2012, 4(1): 1-3.
- [4] 戴松元.薄膜太阳能电池关键科学和技术[M].上海:上海科学技术出版社,2013:199-209.
DAI Songyuan. Thin Film Solar Cell Key Science and Technology[M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 2013: 199-209.
- [5] OHYAMA H, ARAMOTO T, KUMAZAWA S, et al. 16.0% Efficient Thin-Film CdS/CdTe Solar Cells[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 1997, 36(10): 6304-6305.
- [6] HAN J, LIAO C, JIANG T, et al. An Optimized Multilayer Structure of CdS Layer for CdTe Solar Cells Application[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2011, 509(17): 5285-5289.
- [7] 应根裕.光电导物理及其应用[M].北京:电子工业出版社,1990:1-154.
YING Genyu. Photo Electric Physics[M]. Beijing: Publishing House of Electronics Industry, 1990: 1-154.

- [8] BHATTACHARYA R N, RAMANATHAN K. Cu(In,Ga)Se₂ Thin Film Solar Cells with Buffer Layer Alternative to CdS[J]. Solar Energy, 2004, 77(6): 679-683.
- [9] 曹怡, 顾可俊, 张宝文, 等. 硫化镉光催化氧化二苯甲醇的反应[J]. 化学学报, 1988, 46(4): 387-389.
CAO Yi, GU Kejun, ZHANG Baowen, et al. Photo-catalytic Reaction of Benzhydrol on CdS Powder[J]. Acta Chimica Sinica, 1988, 46(4): 387-389.
- [10] 叶永昌, 孔君成. 硫化镉光敏电阻器[J]. 光学技术, 1981(5): 18-19, 16.
YE Yongchang, KONG Juncheng. The Photosensitive Resistance of Cadmium Sulfide[J]. Optical Technique, 1981(5): 18-19, 16.
- [11] 蒋锐, 叶大华. 电子泵浦硫化镉纳米电线激光器[J]. 激光技术, 2003, 27(3): 225.
JIANG Rui, YE Dahua. Electron Pumped CdS Nano Wire Laser[J]. Laser Technology, 2003, 27(3): 225.
- [12] DHERE N G, WATERHOUSE D L, SUNDARAM K B, et al. Studies on Chemical Bath Deposited Cadmium Sulphide Films by Buffer Solution Technique[J]. Journal of Materials Science Materials in Electronics, 1995, 6(1): 52-59.
- [13] RAMANATHAN K, CONTRERAS M A, PERKINS C L, et al. Properties of 19.2% Efficiency ZnO/CdS/CuInGaSe₂ Thin-Film Solar Cells[J]. Progress in Photo-voltaics Research & Applications, 2003, 11(4): 225-230.
- [14] 庄大明, 张弓. CIGS薄膜太阳能电池研究现状及发展[J]. 新材料产业, 2005(4): 43-48.
ZHUANG Daming, ZHANG Gong. CIGS Thin Film Solar Cell Research Status and Development Prospects of[J]. Advanced Materials Industry, 2005(4): 43-48.
- [15] NAIR P K, NAIR M T S, GARCÍA V M, et al. Semicon-ductor Thin Films by Chemical Bath Deposition for Solar Energy Related Applications[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 1998, 52(3): 313-344.
- [16] SU B, CHOY K L. Microstructure and Properties of the CdS Thin Films Prepared by Electrostatic Spray Assisted Vapour Deposition (ESAVD) Method[J]. Thin Solid Films, 2000, 359(2): 160-164.
- [17] 朱兴华, 杨定宇, 孙辉, 等. 磁控溅射法制备CdS多晶薄膜工艺研究[J]. 真空科学与技术学报, 2011, 31(6): 671-676.
ZHU Xinghua, YANG Dingyu, SUN Hui, et al. Growth and Characterization of Poly-CdS Films[J]. Journal of Vacuum Science and Technology, 2011, 31(6): 671-676.
- [18] GACOIN T, MALIER A L, BOILOT J P. New Transparent Chalcogenide Materials Using a Sol-Gel Process[J]. Chemistry of Materials, 1997, 9(7): 1502-1504.
- [19] BHATTACHARYA R N, RAMANATHAN K, GEDVILAS L, et al. Cu(In,Ga)Se₂ Thin-Film Solar Cells with ZnS(O,OH), Zn-Cd-S(O,OH), and CdS Buffer Layers[J]. Journal of Physics & Chemistry of Solids, 2005, 66(11): 1862-1864.
- [20] 杨晓红. 水热法制备硫化镉纳米材料及其表征[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2011.
YANG Xiaohong. Preparation of CdS Nanomaterials by Hydrothermal Method and Its Characterization[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2011.
- [21] UDA H, IKEGAMI S, SONOMURA H. Structural and Electrical Properties of Chemical-Solution-Deposited CdS Films for Solar Cells[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 1990, 29(1): 30-33.

(责任编辑: 廖友媛)