

太阳能电池中 CdS 多晶薄膜的微结构及性能*

李 卫 冯良桓 蔡亚平 张静全 郑家贵 蔡 伟 黎 兵 武莉莉 雷 智

(四川大学材料科学与工程学院, 成都 610064)

摘要: 采用化学水浴法制备了 CdS 多晶薄膜, 通过 XRD, AFM, XPS 和光学透过率谱等测试手段研究了 CdS 多晶薄膜生长过程中的结构和性能. 结果表明, 随着沉积的进行, 薄膜更加均匀、致密, 与衬底粘附力增强, 其光学能隙逐渐增大, 薄膜由无定形结构向六方(002)方向优化生长, 同时出现了 Cd(OH)₂ 相. 在此基础上, 通过建立薄膜的生长机制与性能的联系, 沉积出优质 CdS 多晶薄膜, 获得了转化效率为 13.38% 的 CdS/CdTe 小面积电池.

关键词: CdS; 多晶薄膜; 水浴法; 太阳能电池

PACC: 6855; 7280E

中图分类号: TN304.2⁺5

文献标识码: A

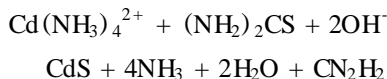
文章编号: 0253-4177(2005)01-0046-06

1 引言

CdS 是一种重要的光敏半导体, 广泛应用于光电子学领域. 在光伏转换方面, CdS 作为直接能隙半导体, 其带隙约为 2.42eV, 是一种良好的窗口层材料和过渡层材料, 具有广阔的应用前景.

由于化学水浴 (CBD) 法制备 CdS 多晶薄膜, 工艺简单, 成本低廉, 成膜均匀致密, 且易实现大规模生产, 因此, 制备 CdS 多晶薄膜常采用化学水浴法^[1~8].

化学水浴法沉积 CdS 薄膜, 以硫脲为硫源, 络合物 [Cd(NH₃)₄²⁺] 为镉前驱体, 反应在氨水溶液中进行, 另外, 加入缓冲剂 NH₄Cl 使成膜溶液的 pH 值保持在 8~10, 整个过程的反应方程式如下^[2]:



为了优化薄膜的性能, CBD 法制备 CdS 薄膜的机制引起了人们广泛的兴趣和关注. 目前, 许多研究工作都集中在溶剂浓度、温度和 pH 值等的影响上^[2,3,6]. 几乎没有文献报道 CdS/CdTe 太阳能电池中 CBD CdS 薄膜的性能, 虽然 Tsuji 等人^[9]研究了太阳

电池中金属有机气相沉积 (MOCVD) 法制备的 CdS 薄膜的性能, 但如何优化、控制薄膜的性能, 制备高效率器件, 缺乏行之有效的办法.

我们采用 CBD 法制备了 CdS 多晶薄膜, 对薄膜的形成机制尤其是沉积过程中的结构和光学性能的变化进行了研究, 并应用于 CdS/CdTe 太阳能电池, 获得了转化效率约为 13.38% 的小面积太阳能电池.

2 实验

沉积 CdS 多晶薄膜的实验装置如图 1 所示. 实验中, 我们使用尺寸为 25mm × 27mm × 1mm 的载玻片作为衬底, 先用清洁剂清洗, 然后用丙酮、甲醇超声振荡, 再用去离子水多次煮沸, 最后用 N₂ 气吹干备用. 所用药品均为分析纯试剂, 采用二次去离子水配制, 各成分的浓度为 [CdCl₂] = 0.0012M, [NH₃H₂O] = 0.1M, [(NH₂)₂CS] = 0.004M, [NH₄Cl] = 0.02M.

沉积薄膜时, 把衬底垂直放入密闭容器中, 加入镉盐、铵盐和氨水, 当反应温度保持在约 82℃ 时, 再加入硫脲, 沉积过程中 pH 值约为 8.5~8.8, 转子以适当的速度转动. 对载玻片上沉积的 CdS 薄膜, 衬底的一面用稀盐酸擦拭, 然后去离子水清洗, 再用氮气

* 国家高技术研究发展计划 (批准号: 2003AA513010) 和国家自然科学基金 (批准号: 50076030) 资助项目

李 卫 男, 1971 年出生, 博士研究生, 从事材料物理与化学的研究.

冯良桓 男, 1940 年出生, 教授, 从事光电材料与器件的研究.

2004-02-09 收到, 2004-05-29 定稿

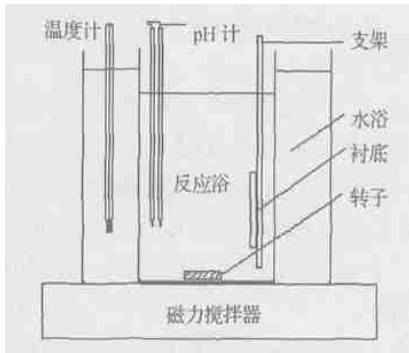


图 1 CBD 法制备 CdS 薄膜的实验装置图

Fig. 1 Experimental setup of chemical bath deposited CdS film

吹干,保留另一面作测试.

膜厚用美国 Alpha-Step 500 台阶仪测量,光学透过率由北京普析通用公司的 TU-1901 型 UV-VIS 紫外分光光度仪获得,测量范围为 200 ~ 800nm,扫描步长为 0.5nm. CdS 薄膜的结构采用丹东射线集团有限公司的 Y4Q 型衍射仪分析确定,扫描范围为 20° ~ 40°,扫描速度为 0.03°/s, Cu-K 辐射 (0.154178nm). 形貌和晶粒大小采用日本 Seiko Instrument Co. 的 SPA400 型原子力显微镜 (AFM) 观察. 组分由英国 KRATOS CO. 的 XSAM800 型 X 射线光电子能谱 (XPS) 仪获得,辐射源为 Mg-K.

3 结果与讨论

3.1 薄膜的厚度曲线

图 2 给出了沉积时间与薄膜厚度的关系曲线. 由图可见,曲线大致分为两段,OA 段薄膜厚度随沉积时间呈近似线性增长,即线性区. AB 段薄膜的生长减缓,直至几乎停止,其原因是薄膜沉积过程中,溶液里同时产生 CdS 沉淀,消耗了大量的 Cd²⁺ 和 S²⁻,从而在很短的时间内离子先驱体达到平衡,出现了饱和现象,这一段称为饱和区. 如果大颗粒或胶粒吸附在薄膜上,厚度会急剧增加,但其与薄膜附着力不强,采用超声振荡可去除. 由图 2 可见,制备 CdS 薄膜时,应使薄膜的形成发生在线性区,这样可对薄膜进行优化与控制.

3.2 XRD 分析

图 3 为薄膜在沉积过程中的 XRD 曲线. 曲线 a 表明薄膜为非晶结构. 随沉积时间增加,薄膜开始结

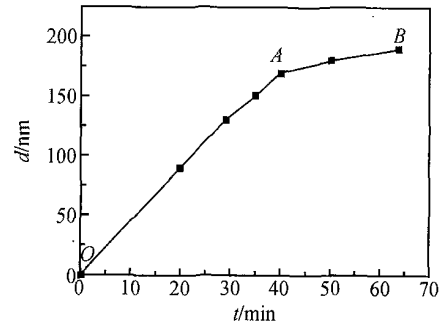


图 2 薄膜沉积时间与厚度的关系

Fig. 2 Time dependence of film thickness for samples

晶,出现了一些小的衍射峰,其位置大约在 26.78 和 29.4° 相应为六方相 CdS (002) 晶面和六方相 Cd(OH)₂ (100) 晶面,见曲线 b. 曲线 c 中出现了六方相 CdS (101) 衍射峰. 随着时间的进一步增加,薄膜中 (002) 成为优化生长方向,如曲线 d, e 所示.

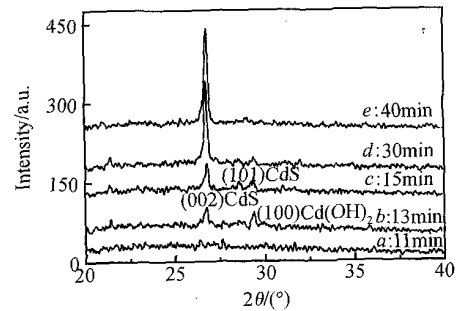


图 3 不同时间沉积的 CBD CdS 薄膜的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of CdS thin films prepared by CBD for different reaction times

通过 XRD 测试手段,我们发现早期的 CdS 薄膜中出现了 Cd(OH)₂ 相的结晶. 进一步,我们做了 XPS 测试,结果如图 4 所示,证实了 Cd(OH)₂ 相的存在. 由于 Cd(OH)₂ 与 CdS 的 Cd3d 束缚能非常接近,很难辨别出 Cd(OH)₂ Cd3d 峰^[10],因此,图 4 示出沉积时间约为 18min 的薄膜的 O1s XPS 谱. 束缚能约为 531.5eV 的峰即为 Cd(OH)₂ 的 O1s 峰位^[8,10]. 值得注意的是在 O1s 峰的高能侧存在一个肩,说明含有其他成分,我们认为可能是化学吸附的氢氧基团(约 533eV),这与其他文献报道的 H₂O XPS 数据基本一致^[11,12].

Cd(OH)₂ 相的出现和 CdS 的生成,与薄膜的反应机制有关. 薄膜的形成与溶液中沉淀的生成类似,首先吸附溶液中的一些初基胶体微粒,然后凝聚成

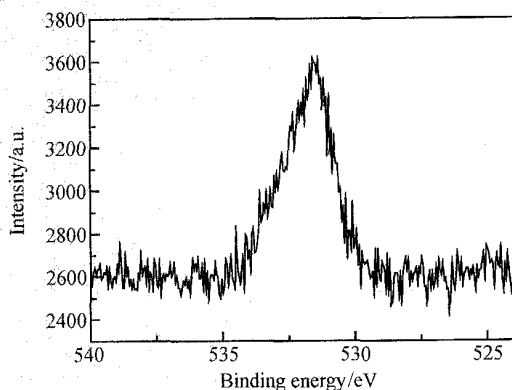


图 4 沉积时间为 18min 的 CdS 膜的 O1s 峰的 XPS 谱

Fig. 4 O1s spectrum of as deposited CdS thin films with deposition time of 18min

核. 随后, 溶液中大量的离子到达核的表面与之吸附或反应, 生成连续薄膜. 衬底表面 CdS 核的形成需要择优吸附溶液中至少一种反应离子, 这要求衬底表面具有择优吸附 S^{2-} 或 Cd^{2+} 的一些催化固相 (如 $Cd(OH)_2$). 由于氨水浓度高, 溶液中不会产生 $Cd(OH)_2$. 但是, 玻璃衬底具有亲水性, 很容易吸附碱溶液中 OH^- , 同时在固/气相界面, 氨水蒸发导致 $[Cd^{2+}][OH^-]$ 离子积降低, 因此在玻璃衬底上就产生了 $Cd(OH)_2$ 相. 当作为硫源的硫脲加入反应液后, S^{2-} 与之反应生成 CdS 核, 随着溶液中大量的 S^{2-} 与 Cd^{2+} 参与反应, CdS 核逐渐长大生成连续薄膜, 而 $Cd(OH)_2$ 可能析出到 CdS 多晶薄膜的晶粒间界. 这种情形下沉积的 CdS 薄膜光亮, 均匀致密, 一般为六方相. 由于在反应过程中溶液里的 CdS 胶粒也可能作为初基微粒参与薄膜的成核, 而溶液中的 CdS 沉淀一般为立方相^[6], 因此, 薄膜中还可能出现立方相或六方/立方混合相^[4-8]. 如果薄膜中立方结构较多, 会使膜不透明且与衬底的粘合减弱. 解

决方法主要通过选取沉积条件如氨水浓度、温度、转子速度等来实现.

因此, 化学水浴法制备 CdS 薄膜的形成机理主要表现为原子反应机制. 首先, 溶液中的 CdS 结构与薄膜中的不同; 其次, 随沉积时间增加, 出现了 (002) 晶面的择优取向, 即晶体由 S 或 Cd 原子组成的平行于衬底表面的连续晶面组成, 这也与原子反应机制相符.

结合 CdS 薄膜的反应机制及微结构, 可以有效利用薄膜生长初期出现的 $Cd(OH)_2$ 相, 它使 CdS 薄膜富镉, 有利于形成 n 型窗口层.

3.3 AFM 分析

沉积时间不同的 CdS 薄膜会呈现光亮的绿色、黄绿色或黄色等不同颜色, 薄膜颗粒大小约为 30~80nm. 由于 CdS 薄膜的形貌和颗粒大小会影响电池的电学性能, 而原子力显微镜 (AFM) 分辨率高达纳米量级, 因此, 我们可借助原子力显微镜来评估 CdS 薄膜的质量.

图 5 给出了沉积时间约为 9min 薄膜的形貌图, 其粗糙度约为 21nm. 图 6 给出了沉积时间约为 12min 薄膜的形貌图, 其颗粒大小约为 60nm, 粗糙度约为 6nm. 我们发现薄膜在形成初期 (如图 5 所示, 其颗粒大小约为 30nm 而膜厚约为 50nm), 薄膜垂直衬底生长的速度大于平行生长速度. 随沉积时间的增加, 薄膜则主要表现为平行衬底生长, 这不同于电沉积法制备 CdS 薄膜的生长过程^[13]. 图 5(b), (c) 和图 6(c) 形象地示出了这个过程, 9min 时薄膜中有颗粒凝聚成团, 12min 时薄膜均匀连续. 随沉积时间增加, 约 18, 27, 40min 时其粗糙度约为 5, 4.7, 4.4nm, 即薄膜的形貌并无显著的变化, 所有样品表面皆均匀连续.

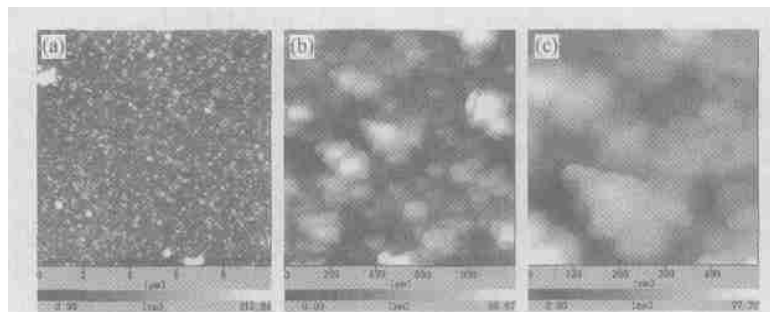


图 5 沉积时间约为 9min, 扫描面积为 $10\mu m \times 10\mu m$ (a), $1\mu m \times 1\mu m$ (b), $0.5\mu m \times 0.5\mu m$ (c) 的薄膜 AFM 图

Fig. 5 AFM images at three magnifications of CdS thin films for 9min deposition time (a) $10\mu m \times 10\mu m$; (b) $1\mu m \times 1\mu m$; (c) $0.5\mu m \times 0.5\mu m$

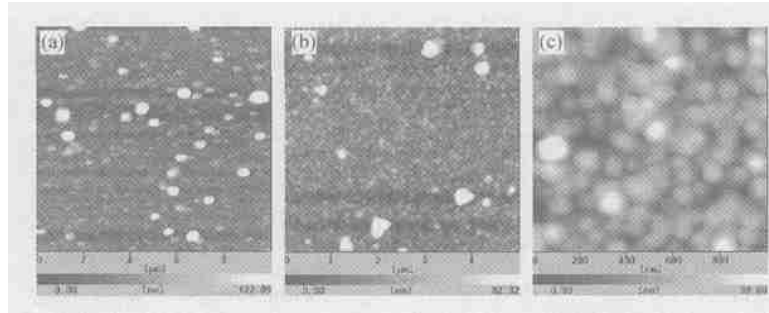


图 6 沉积时间约为 12min,扫描面积为 10µm ×10µm (a) ,5µm ×5µm (b) ,1µm ×1µm (c) 的薄膜 AFM 图

Fig. 6 AFM images at three magnifications of CdS thin films for 12min deposition time (a) 10µm ×10µm;(b) 5µm × 5µm;(c) 1µm ×1µm

由图 6(a) ,(b) 可清楚看到,薄膜的表面有不规则的约为 0.1 ~ 0.5µm 大小的颗粒. XRD 和 XPS 测试结果表明,薄膜中出现了 Cd(OH)₂ 相,因此,我们认为这些较大的薄片颗粒主要是 Cd(OH)₂^[14],但也不能排除有少许颗粒是成膜初期参与成核的 CdS 胶粒^[15].

薄膜在成核过程,几乎没有结晶(图 3),可以明显观察到微孔(图 5(b) ,(c)),因此其粗糙度比沉积时间较长的薄膜的粗糙度大(图 5). 当薄膜处于生长阶段时,形貌变化不大,因而给出的粗糙度较小且相差无几,但我们发现生长初期的薄膜局部仍存在微孔(图 6(c)),这会形成微小的漏电通道而降低电池的旁路电阻,影响电池的性能. 随沉积时间增加,观察不到微孔,薄膜更加均匀致密.

3.4 透过率分析

图 7 为不同沉积时间 CdS 薄膜的透过率. 由图 7 中曲线 a 可看出,CdS 薄膜的透过率有较宽的吸收边,可能因为成膜初期存在一些无序态和(或)界面态,产生了乌尔巴赫(Urbach)尾^[16,17](我们将另文

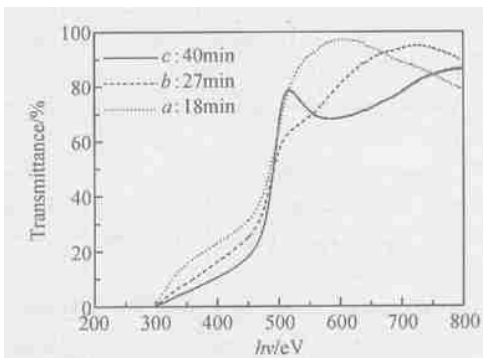


图 7 不同沉积时间的 CdS 薄膜的透射谱

Fig. 7 Optical transmittance spectra of CdS for various reaction times

讨论). 曲线 b, c 的吸收边陡直,短波区域透过率低而长波区域透过率高,大于吸收边波长的透过率为 70 %以上. 可见,随沉积时间增加,CdS 薄膜符合作为窗口层材料的要求,尽可能吸收短波区域的光,而长波区域的光尽可能透过,被吸收层吸收,这利于提高电池的转换效率.

由透过率谱测量得到的吸收系数 与光子能量 h 的关系,作出 $(h)^2-h$ 的关系图(图略),外推得光学能隙,分别为 2.44,2.46,2.51eV,这与文献报道的一致^[3,4,15]. 当薄膜厚度增加时,CdS 的光学能隙随之增加,由于薄膜中晶粒的大小在 30 ~ 80nm,量子效应的作用并不明显,因此这种趋势主要表明了薄膜的应变程度^[17](图 3). 在 CdTe 太阳电池中,CdS 薄膜的应变会对 CdTe 薄膜的沉积产生较大的影响. 而从光子收集的角度来看,能隙的增加,有利于电池转换效率的提高. 因此,表征 CdS 薄膜十分的光学性能重要.

3.5 CdS 多晶薄膜的光伏应用

通过 CdS 多晶薄膜生长曲线的研究,为了控制反应进程和优化薄膜性能,我们把沉积时间确定在线性区域. 但由薄膜的结构、形貌和透过率的研究发现,在薄膜的生长初期,有微孔、无序态和 Cd(OH)₂ 相的生成. 对 CdS/CdTe 多晶薄膜电池而言,因为 CdTe 吸收层的扩散长度短且载流子浓度低,光生载流子主要形成在吸收层的耗尽区,使得产生的载流子更接近晶粒间界而不是异质结,因而光生载流子在晶界附近复合的几率比较大,这样光生载流子的收集将减少,影响太阳电池的转换效率. 研究表明 CdO 可以钝化晶界^[18],而在 CdS 薄膜的生长初期,有 Cd(OH)₂ 相生成,这样,在 CdS 多晶薄膜的沉积

和后处理或 CdTe 薄膜的沉积和后处理过程中,会使 Cd(OH)₂ 转化为 CdO,进而改善太阳能电池的电学特性^[8].

但是,生长初期的 CdS 多晶薄膜伴有微孔和无序态,制约了太阳能电池的性能,因此在浓度、温度和 pH 值稳定的情况下,我们必须选择适当的沉积时间,才能获得优质 CdS 薄膜,制备高效率的 CdS/CdTe 太阳能电池.结合前面的分析,我们选取水浴法沉积时间约为 20~40min,其膜厚约为 80~180nm.在以上研究的基础上,结合我们的实际情况(如图 8 所示),采用化学水浴法在 SnO₂/F/Corning 1737 玻璃上沉积约 150nm 的 CdS 薄膜,紧接着用近空间升华法制备了 3~5 μ m 的 CdTe 薄膜,进而研制了 CdS/CdTe 太阳能电池.由信息产业部电子 205 计量站对这些电池进行了测试,测试温度为 25 $^{\circ}$ C,相对湿度为 50%,光强为 1000W/m²,结果如表 1 所示,其中一个电池的转换效率约为 13.38%,接近世界先进水平^[19].

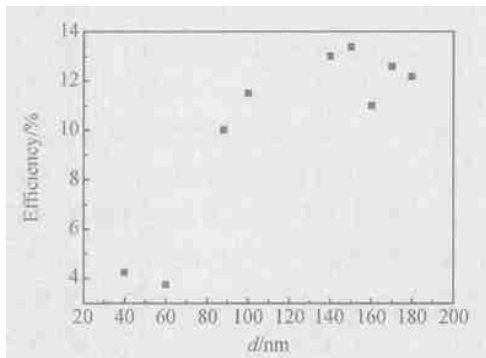


图 8 太阳能电池的转化效率与 CdS 薄膜厚度的关系

Fig. 8 Relationship between efficiency and film thickness of solar cells

表 1 CdS/CdTe 太阳能电池的性能

Table 1 Performance of CdS/CdTe solar cells

样品编号	面积 / cm ²	V _{oc} / mV	J _{sc} / (mA cm ⁻²)	FF / %	E _{ff} / %
2K25.1-1	0.502	827.5	23.01	70.30	13.38
2K25.3-2	0.502	833.3	23.01	68.66	13.17
2K25.4-1	0.502	834.7	23.84	65.41	13.01

4 结论

我们采用 CBD 法制备了 CdS 多晶薄膜,研究了薄膜形成过程中的结构与光学性能.结果表明在薄

膜的形成过程中出现了 Cd(OH)₂ 相,随沉积时间增加,光学能隙增加,薄膜也更加均匀、致密,薄膜表现为六方相(002)晶面的择优取向.通过建立薄膜性能与生长机制的联系,研制了高效率的 CdS/CdTe 太阳能电池.

参考文献

- [1] Li Bing, Feng Lianghuan, Zheng Jiagui, et al. Preparation and properties of CdS films for solar cells. Chinese Journal of Semiconductors, 2003, 24 (8): 837 (in Chinese) [黎兵, 冯良桓, 郑家贵, 等. CdS 薄膜的制备及性能. 半导体学报, 2003, 24(8): 837]
- [2] Ortega-Borges R, Lincot D. Mechanism of chemical bath deposition cadmium sulfide thin films in the ammonia-thiourea system. J Electrochem Soc, 1993, 140(12): 3464
- [3] Dona J M, Herrero J. Chemical bath deposition of CdS thin films: Electrochemical in situ kinetic studies. J Electrochem Soc, 1992, 139 (10): 2810
- [4] Zelay-Angel O, Alvarado-Gil J J, Lozada-Morales R, et al. Band-gap shift in CdS semiconductor by photoacoustic spectroscopy: Evidence of a cubic to hexagonal lattice transition. Appl Phys Lett, 1994, 64: 291
- [5] De Melo O, Hernandez L, Zelaya-Angel O, et al. Low resistivity cubic phase CdS films by chemical deposition technique. Appl Phys Lett, 1994, 65: 1278
- [6] Kaur I, Pandya D K, Chopra K L. Growth kinetics and polymorphism of chemically deposited CdS films. J Electrochem Soc, 1980, 127: 943
- [7] Uda H, Ikegami S, Sonomura H. Structural and electrical properties of chemical-solution-deposited CdS films for solar cells. Jpn J Appl Phys, 1990, 29(1): 30
- [8] Kólhe S, Kulkarni S K, Nigavekar A S, et al. Effect of air annealing on CdS films. Sol Energy Mater, 1984, 10: 47
- [9] Tsuji M, Aramoto T, Ohyama H, et al. Characterization of CdS thin film in high efficient CdS/CdTe solar cells. Jpn J Appl Phys, 2000, 39 (7A): 3902
- [10] Niles D W, Herdt G, Al-Jassim M. An X-ray photoelectron spectroscopy investigations of O impurity chemistry in CdS thin films grown by chemical bath deposition. J Appl Phys, 1997, 81: 1978
- [11] Benmoussa M, Ibnouelghazi E, Bennouna A, et al. Structural, electric and optical properties of sputtered vanadium pentoxide thin films. Thin Solid Film, 1995, 265: 22
- [12] Panda R N, Hsieh M F, Chung R J, et al. X-ray diffraction and X-ray photoelectron spectroscopy investigations of nanocrystalline hydroxyapatite synthesized by a hydroxide gel technique. Jpn J Appl Phys, 2001, 40(8): 5030
- [13] Rami M, Benamar E, Fahoume M, et al. Growth analysis of electrodeposited CdS on ITO coated glass using atomic force microscopy. Phys Status Solidi A, 1999, 172: 137
- [14] Sugimoto T, Dirige G E, Muramatsu A. Synthesis of uniform CdS parti-

- cles from condensed Cd(OH)₂ suspension. *J Colloid Interface Sci*, 1995, 173:257
- [15] Lee J H, Lee H Y, Kim J H, et al. Heat treatment of boron-doped CdS films prepared by chemical bath deposition for solar cell application. *Jpn J Appl Phys*, 2000, 39(4A):1669
- [16] Weil R, Joucal M, Loison J L, et al. Preparation of optical quality ZnCdTe thin films by vacuum evaporation. *Appl Opt*, 1998, 37:2681
- [17] Rakhshani A E, Al-Azab A S. Characterization of CdS films prepared by chemical-bath deposition. *J Phys:Condens Matter*, 2000, 12:8745
- [18] Chu T L, Chu S S. Thin film - photovoltaics. *Solid-State Electron*, 1995, 38(3):533
- [19] Wu X, Dhare R G, Albin D S, et al. High-efficiency CTO/ZTO/CdS/CdTe polycrystalline thin-film solar cells. *Proceedings of NCPV Program Review Meeting*, 2001:47

Microstructure and Properties of CdS Polycrystalline Thin Films for Solar Cells *

Li Wei, Feng Lianghuan, Cai Yaping, Zhang Jingquan, Zheng Jiagui, Cai Wei, Li Bing, Wu Lili, and Lei Zhi

(College of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

Abstract: The properties of CdS thin films prepared by chemical bath deposition (CBD) during the reaction process are studied by XRD, AFM, XPS, and optical transmittance spectra measurements. The results show that as deposited CdS thin films are more homogeneous, adherent and compact on the glass substrates with time. And the optical band gap values increase too, which relates to the extent of strain. In the early stages of the growth of CBD CdS thin films, they are amorphous. As deposition proceeds, the (002) reflection peak of hexagonal CdS, together with the hexagonal (100) Cd(OH)₂, starts to appear. Furthermore, the CdS thin films show a strong preferential orientation of hexagonal (002) planes, parallel to the substrates surface. Therefore, the properties of the CdS thin films with the growth mechanism are correlated. By optimizing and controlling qualities of CdS thin films in the reaction process, the photovoltaic conversion efficiencies of more than 13% are demonstrated for CdS/CdTe solar cells of 0.502cm² under air mass (AM) 1.5 conditions. One of these solar cells reaches the highest conversion efficiency of 13.38% for the domestic polycrystalline thin films solar cells.

Key words: CdS; polycrystalline thin films; CBD; solar cells

PACC: 6855; 7280E

Article ID: 0253-4177(2005)01-0046-06

* Project supported by National High Technology Research and Development Program of China (No. 2003AA513010) and National Natural Science Foundation of China (No. 50076030)

Li Wei male, was born in 1971, PhD candidate. He is majoring in materials physics and chemistry.

Feng Lianghuan male, was born in 1940, professor. He is engaged in research on optoelectronic materials and devices.

Received 9 February 2004, revised manuscript received 29 May 2004

©2005 Chinese Institute of Electronics