CdTe-HgCdTe 叠层太阳电池 CdS 窗口层透射光谱性能研究

郭 珉^{1,2},朱秀荣²,李贺军¹

(1. 西北工业大学 材料学院,陕西 西安 710072;

2. 中国兵器科学研究院 宁波分院,浙江 宁波 315103)

摘 要: CdS 窗口层光谱透射率的提高对 CdTe-HgCdTe 叠层太阳电池有效利用入射太阳光并增大电 池的短路电流密度有重要的影响。通过研究化学水浴法、近空间升华法和磁控溅射法制备的 CdS 薄 膜在 CdCl₂ 退火前后的光谱平均透过率和短路电流密度损失表明:在光谱区 520~820 nm,化学水浴 法制备的 CdS 薄膜在退火前后具有最高的光谱平均透过率,对应的 CdTe 顶电池有最小的短路电流 密度损失;在光谱区 820~1150 和 520~1150 nm,磁控溅射法制备的 CdS 薄膜在退火前后均具有最高 的光谱平均透过率,对应的 HgCdTe 底电池和 CdTe-HgCdTe 叠层太阳电池有最小的短路电流密度损 失。在光谱区 520~820、820~1150 和 520~1150 nm,CdCl₂ 退火可以显著增大 CdS 薄膜的光谱平均透 过率,降低对应 CdTe 项电池、HgCdTe 底电池和 CdTe-HgCdTe 叠层电池的短路电流密度损失。 关键词: CdS 薄膜; CdTe-HgCdTe 叠层太阳电池; 可见和近红外光谱; 光谱透过率;

短期: Cus 序展, Cure-IngCure 重层太阳电池; 了无和近红了几时, 几时近过一 短路电流密度损失

中图分类号: TN213 文献标志码: A DOI: 10.3788/IRLA201645.0621003

Optical transmittance properties for CdS films in CdTe-HgCdTe tandem solar cells

Guo Min^{1,2}, Zhu Xiurong², Li Hejun¹

School of Materials and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China;
 Ningbo Branch of China Academy of Ordnance Science, Ningbo 315103, China)

Abstract: Improving the spectral transmittance of CdS window layer used in CdTe-HgCdTe tandem solar cells has a significant impact on the effective utilization of sunlight and increases the device short-circuit current density(J_{sc}). Herein, the average transmittance(\overline{T}) and J_{sc} losses of as-deposited and CdCl₂ annealed CdS films prepared by chemical bath deposition(CBD), near space sublimation(CSS) and magnetron sputtering(SPUT) are studied. The results show that: in the range of 520–820 nm, the as-deposited and annealed CdS films by CBD exhibit the highest \overline{T} and the lowest J_{sc} losses of the CdTe top cell; in the range of 820–1 150 and 520–1 150 nm, the as-deposited and annealed CdS films by SPUT exhibit the highest \overline{T} and the lowest J_{sc} losses of the HgCdTe bottom cell and the CdTe-HgCdTe tandem solar cells. In the range of 520–820, 820–1 150 and 520–1 150 nm, the CdCl₂ annealing can greatly increase \overline{T} of

收稿日期:2015-10-12; 修订日期:2015-11-06

基金项目:宁波市科技创新团队项目(2011B81004);红外物理国家重点实验室开放课题(K201311)

作者简介:郭珉(1975-),女,博士生,主要从事太阳能电池和材料方面的研究工作。Email: guomin-2014@sohu.com

导师简介:李贺军(1957-),男,教授,博士生导师,博士,主要从事复合材料方面的研究工作。Email: lihejun@nwpu.edu.cn; 朱秀荣(1965-),男,研究员,主要从事复合材料方面的研究工作。Email: zxr0922@163.com

CdS films and decrease the J_{sc} losses of the CdTe top cell, the HgCdTe bottom cell and the CdTe-HgCdTe tandem solar cells.

Key words: CdS thin film; CdTe-HgCdTe tandem solar cells; visible and near infrared spectroscopy; spectral transmittance; short-circuit current density losses

0 引 言

以宽带隙半导体材料硫化镉(CdS)薄膜为窗口 层的碲化镉(CdTe)薄膜太阳电池的最高光电转换效 率已经达到 21.4%, 组件效率达到 17.5%^[1], 具有巨 大的商业前景。而将 CdS/CdTe 单结太阳电池做成双 结叠层太阳电池可以拓宽吸收光谱范围,增加太阳 光谱的利用率,是进一步提高太阳电池效率的一个 重要途径^[2]。其中 CdTe-HgCdTe 叠层太阳电池可以 将 CdTe 薄膜太阳电池的太阳光谱窗口宽度从 820 nm 扩展到1150 nm 的近红外光谱区,是目前 II-IV 簇 薄膜太阳电池研究的热点^[3-5]。在 CdTe-HgCdTe 叠层 太阳电池的制备中,CdS 薄膜窗口层的光谱透射率 和光吸收对 CdTe 顶电池, HgCdTe 底电池和 CdTe-HgCdTe 叠层太阳电池的太阳光利用率有重要影响。 目前对 CdS 薄膜透射光谱的研究主要集中在 CdTe 薄膜太阳电池窗口范围(~820nm)和相关光学性能^[6-8], 对于 520~1150 nm 全光谱区, 尤其是 820~1150 nm 的近红外光谱区,CdS 薄膜的透射光谱和光吸收的 研究还没有相关文献报道。

该论文的特点是:(一)在 520~1 150 nm 全光谱 范围,首次分波段研究了 CdS 薄膜对于 CdTe 顶电 池、HgCdTe 底电池和 CdTe-HgCdTe 双结叠层太阳 电池的光谱透射性和光损失(电流密度损失(Jsc loss),其中 CdTe 顶电池的光谱区为 520~820 nm, HgCdTe 底电池的光谱区为 820-1 150 nm^[9-10]。(二)对 比研究了化学水浴法(CBD)、近空间升华法(CSS)和 磁控溅射法(SPUT)三种不同工艺下制备的 CdS 薄 膜在不同光谱区的光谱透射率和光损失(电流密 度损失)。实验结果对 CdTe-HgCdTe 叠层太阳电池 的红外光谱区扩展和短路电流密度损失的减小具 有重要的参考价值。

1 试验方法

样品基底选取 TEC15 导电玻璃, 使用前在光学

玻璃清洗液中超声清洗、去离子水冲洗后用干燥氮 气吹干。采用磁控溅射制备 CdS 薄膜, CdS 靶的纯度 为 99.999%, 直径 2 in。溅射参数为: 靶基距 6 cm; 射频 源频率 13.56 MHz, 溅射功率 30 W; 衬底温度 200 ℃; 本 底真空低于 4×10-5Pa, 工作气体压强 2.5 Pa。化学水浴 制备 CdS 薄膜:采用自行设计的化学水浴装置,由磁 力棒匀速转动保持反应溶液和温度的均匀性,用去 离子水配制硫脲 [CS(NH2)2]、硫酸镉 [CdSO4] 和浓氨水 [NH₃H₂O],开始反应时各成分的浓度分别为[CS(NH₂)₂]~ $75 \text{ mmol/L} [CdSO_4] \sim 1.5 \text{ mmol/L} [NH_3H_2O] \sim 1.8 \text{ mol/L},$ 水浴温度 80℃。采用近空间升华法制备 CdS 薄膜, CdS 粉体源纯度为 99.999%, 温度 600℃, FTO 导电 玻璃衬底温度 500 ℃。采用 CdCl₂ 干法退火,在快速 退火炉中进行。CdCl₂源:石英玻璃涂敷 CdCl₂作为 源片,源片与CdS薄膜样品保持3mm的间距。退火 条件:退火气氛为 CdCl,+干燥空气,温度 380 ℃,1 标 准大气压下退火 20 min。退火后用稀盐酸(1:8)腐蚀 6s去除薄膜表面氧化层和 CdCl₂ 残留物。

使用场发射扫描电子显微镜(Siron 200 1615)分析 薄膜表面形貌,X射线衍射仪(BRUKER D8 DISCOVER) 分析薄膜结构,测量条件为 Cu-Kα 射线,扫描速度 为 0.02 (°)/s;使用探针式台阶仪(Veeco DekTak 150) 测量薄膜厚度;使用紫外-可见分光光度计(Cary 5000)测量薄膜的透射光谱,双光束模式,入射光从 玻璃面垂直于样品薄膜表面,测量中扣除 FTO 导电 玻璃影响得到 CdS 薄膜的透射光谱。

2 结果和讨论

2.1 XRD 结构

采用 XRD 分析退火前后 CdS 薄膜的结构。图 1 所示在 2*θ*=26.48°和 54.58°处的衍射峰分别为六角 相 H(002)、H(004)晶面和立方相 C(111)、C(222)晶 面,由于对应衍射峰位的 2*θ* 值相差很小,难以区分。 2*θ*=28.18°、36.68°、43.23°、47.88°、51.58°、61.46°、75.44° 和 77.30°分别为六角相 H(101)、H(102)、H(110)、H(103)、



H(112)、H(104)、H(105)和 H(204)晶面衍射峰,20= 64.46°为立方相 C(400)晶面衍射峰,这表明实验制 备的 CdS 薄膜样品均为六角相和立方相的混相结 构。对比衍射峰相对强度发现,图 1(a)中(1)所示 CBD 法制备的 CdS 薄膜在 20=64.52°出现了 C(400) 晶面最强衍射峰,20=26.38°、43.23°和 77.30°对应 H(002)/C(111)、H(110)和 H(204)晶面衍射峰的相对 强度分别为 29%、54%和 65%,图 1(b)、(c)中(1)所示 CSS 和 SPUT 法制备的 CdS 薄膜在 20=26.48°对应 H(002)/C(111)晶面衍射峰的相对强度远大于其他峰 位的晶面衍射峰。上述结果表明 CBD 法制备的 CdS 薄膜为立方相占优势的混相组织;CSS 和 SPUT 法 制备的 CdS 薄膜为六角相占优势的混相组织,并且 晶粒沿 H(002)/C(111)小晶面择优取向生长。图1(a)、 (b)和(c)中(2)所示退火后不同工艺制备的 CdS 薄膜



图 2 CdS 薄膜的 SEM 图像 Fig.2 SEM micrograph of CdS films

在 2θ=26.48°处均出现 H(002)/C(111)晶面最强衍射峰,表明全部退火 CdS 薄膜的再结晶晶粒趋向于沿 H(002)/C(111)晶向择优取向生长,上述结果与 SEM 形貌是一致的。

2.2 SEM 形貌

不同工艺制备的 CdS 薄膜(厚度:~120 nm)与衬 底结合紧密,薄膜表面连续、质密,没有分层、开裂等 宏观失效发生。如图 2 所示 CdS 薄膜的 SEM 形貌。 CBD 法制备的 CdS 薄膜均匀分布着较大的团簇胶 粒, 胶粒大小为 210 nm。CSS 法制备的 CdS 薄膜的 晶粒大小为 70~250 nm, 分布不均匀, 晶界尖锐, 形 貌破碎,分析认为这是由于较高的衬底温度(500℃) 使 CdS 薄膜在成长过程中发生二次升华的结果。 SPUT 法制备 CdS 薄膜的晶粒较小为 50 nm, 晶粒 聚集成团,团聚颗粒大小为170~200 nm。CdCl2退 火后不同工艺制备的 CdS 薄膜都发生了明显的再 结晶和晶粒长大,形貌发生显著变化。退火后 CBD 法制备 CdS 薄膜的团簇胶粒消失,出现均匀分布 的再结晶晶粒,晶粒大小为 70 nm 左右;CBD 法制 备的 CdS 薄膜的晶粒大小在 50~450 nm, 分布不均 匀,晶界平滑,形貌清晰;SPUT 法制备的 CdS 薄膜 的晶粒大小为170 nm 左右,分布均匀,晶粒清晰。 CdCl, 退火前后 CdS 薄膜的形貌变化表明:在 CdCl, 退火过程中,由于不同工艺制备的 CdS 薄膜都发生



Fig.3 Optical transmittance spectra of CdS films

了明显的再结晶和晶粒长大,CdS薄膜的晶体质量显著改善。

2.3 透射光谱

图 3 所示为采用 CBD、CSS 和 SPUT 工艺制备 的 CdS 薄膜在退火前后的透射光谱。图中显示在波 长大于 CdS 薄膜光学带隙的光谱区 520~1 150 nm, 所有 CdS 薄膜样品都有较高的光谱透过率,在光谱 区 500~520 nm,退火后 CdS 薄膜在低能吸收边附近 的透过率(T%)有更加陡峭的下降曲线,表明退火后 晶粒质量有明显改善。表 1 中通过外推(αhv)²~hv 曲 线得出的直接带隙半导体 CdS 薄膜的光学带隙 (*E_g*)。采用 CBD、CSS 和 SPUT 工艺制备 CdS 薄膜的 *E_g* 值分别为 2.42、2.40 和 2.41 eV,退火后对应 CdS 薄膜的 *E_g* 值增加为 2.44、2.43 和 2.45 eV。由此判 断:通过 CdCl₂ 退火可以使 CdS 薄膜的光学吸收边 向短波方向移动,同时 CdS 薄膜的 *E_g* 值增大。

分别选取 CdTe 顶电池、HgCdTe 底电池和

表 1 光学带隙(E_g)和 CdS 薄膜平均透过率(\overline{T}) Tab.1 Band gap(E_g) and average transmittance(\overline{T}) of CdS films

Samples/ condition	$E_{\rm g}/{\rm eV}$	$\bar{T}(\%)$		
		520-	820-	520-
		820/nm	1 150/nm	1 150/nm
$CdS_{(CBD,as\text{-}deposited)}$	2.42	88.89	82.25	85.42
$CdS_{(\text{CSS},\text{as-deposited})}$	2.40	88.14	79.47	83.61
$CdS_{(SPUT,as\text{-}deposited)}$	2.41	85.04	88.48	86.84
$CdS_{(\text{CBD},\text{annealed})}$	2.44	92.36	83.45	87.70
$CdS_{(\text{CSS},\text{annealed})}$	2.43	90.24	81.69	85.77
$CdS_{(SPUT,annealed)}$	2.45	89.22	91.67	90.50
$CdS_{(CBD,as\text{-}deposited)}$	2.42	88.89	82.25	85.42

CdTe-HgCdTe 叠层太阳电池的光谱区范围 520~ 820、820~1 200 和 520~1 200 nm,比较研究了 CBD、 CSS 和 SPUT 三种工艺条件制备和 CdCl₂ 退火 CdS 薄膜的平均光谱透过率(\overline{T})。 \overline{T} 值列于表 1 中,由公 式(1)计算得出。

$$\bar{T} = \frac{1}{\lambda_{\max} - \lambda_{\min}} \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} T(\lambda) \cdot d\lambda$$
(1)

式中: $T(\lambda)$ 为 CdS 薄膜的透射光谱; λ_{max} - λ_{min} 为光谱 区宽度。

图 4 所示为 CBD、CSS 和 SPUT 三种工艺制备的 CdS 薄膜在 CdCl₂ 退火前后的值。分析得出:在光 谱区 520~820、820~1 200 和 520~1 200 nm,不同工艺 制备的 CdS 薄膜在 CdCl₂ 退火前后有不同的值。在 光谱区 520~820 nm,采用 CBD 法制备的 CdS 薄膜有 最高的值 88.89%,退火后样品的值增大为92.36%,较 高的可见光透射率有利于增加进入 CdTe 顶电池吸 收层的太阳光强。在近红外光谱区 820~1 200 nm,采 用 SPUT 法制备的 CdS 薄膜有最高的值 88.48%,退



Fig.4 Average transmittance of as-deposited and annealed CdS films

第45卷

火后样品的值增大为 91.67%,较高的近红外光透射 率有利于增加进入 HgCdTe 底电池吸收层的太阳光 强。在全光谱区 520~1150 nm,采用 SPUT 法制备的 CdS 薄膜有最高的值 86.84%。退火后样品的值增大 为 90.50%,可见 SPUT 法制备的 CdS 薄膜作为顶电 池窗口层有利于增加进入 CdTe-HgCdTe 叠层太阳 电池各子电池吸收层的整体太阳光强。结合 CdS 薄 膜的结构和形貌分析认为:CdCl₂ 退火对于 CdS 薄膜 光谱透过性能的提高是由于退火改善了 CdS 薄膜的 晶体质量和减少了晶界所占体积,使入射光在薄膜 内部传输过程中光散射损失降低。

2.4 电流密度损失分析

由于太阳辐射在全光谱区域的分布是不均匀 的,因此在定量分析 CdS 窗口层对于入射太阳光的 吸收损失时,通常用 CdS 窗口层的短路电流密度损 失(*J*_s losses)代替光吸收损失。*J*_s 损失可以通过积分 (1-*T*(λ))和标准太阳光谱 AM1.5 G(1 000 W/m²)^[11]的 乘积,由公式(2)计算得出:

$$J_{\rm loss} = q \int_{\lambda_{\rm min}}^{\lambda_{\rm max}} [1 - T(\lambda)] \frac{\varphi(\lambda)}{h\nu} \cdot d\lambda$$
(2)

式中: $\varphi(\lambda)$ 为太阳光辐射能密度;hv为入射光子能量; $\varphi(\lambda)/(hv)$ 为入射光子流密度。

图 5 和表 2 所示在光谱区 520~820、820~1 200 和 520~1 200 nm,采用 CBD、CSS 和 SPUT 法制备的 CdS 薄膜在 CdCl₂ 退火前后的 J_s 损失。在光谱区520~ 820 nm,采用 CBD 法制备的 CdS 薄膜有最小的 J_s 损 失 2.07 mA/cm²,退火后 J_s 损失减小到1.45 mA/cm², 较小的 J_s 损失有利于提高 CdTe 顶电池的输出电流 密度。在光谱区 820~1 150 和 520~1 150 nm,采用 SPUT 法制备的 CdS 薄膜分别有最小的 J_s 损失 1.54



	$ a 2 CdS 海 限 n J_{sc} 顶 矢$					
	Tab.2 J_{sc} losses of CdS films					
les/	$J_{\rm sc}$ losses/mA·cm ⁻²					
tion						

Samples/	$J_{\rm sc}$ losses/mA · cm ⁻²				
condition	520-820/nm	820–1 150/nm	520-1 150/nm		
$CdS_{(\text{CBD},\text{as-deposited})}$	2.07	2.51	4.58		
$CdS_{(CSS,as\text{-}deposited)}$	2.19	2.89	5.08		
$CdS_{(SPUT, as-deposited)}$	2.79	1.54	4.33		
$CdS_{(\text{CBD},\text{annealed})}$	1.45	2.28	3.73		
$CdS_{(CSS, annealed)}$	1.81	2.55	4.36		
$CdS_{(SPUT,annealed)}$	2.03	1.08	3.11		
$CdS_{(CBD,as\text{-}deposited)}$	2.07	2.51	4.58		

和 4.33 mA/cm²,退火后对应 J_{sc} 损失减小到 1.08 和 3.11 mA/cm²,较小的 J_{sc} 损失有利于提高 HgCdTe 底 电池和 CdTe-HgCdTe 叠层电池的输出电流密度。在 上述的 J_{sc} 损失分析中,笔者观察到 CdS 薄膜的和 J_{sc} 损失存在对应关系,也就是说随着 CdS 薄膜增大相 应的 J_{sc} 损失减小。

3 结 论

通过对比研究发现采用 CBD、CSS 和 SPUT 法制备的 CdS 薄膜在 CdCl₂ 退火前后的形貌、结构和透射光谱性能可以得出:

(一) 采用 CBD、CSS 和 SPUT 法制备 CdS 薄膜 的不同, CdCl₂ 退火能明显提高对应 CdS 薄膜的。在 光谱区 520~820 nm,采用 CBD 法制备的 CdS 薄膜 在退火前后具有最高的值 88.89%和 92.36%;在近红 外光谱区 820~1 150 nm,采用 SPUT 法制备的 CdS 薄膜在退火前后有最高值 88.48%和 91.67%;在全光 谱区 520~1 150,采用 SPUT 法制备的 CdS 薄膜在退 火前后有最高值 86.84%和 90.50%。

(二)对于 CdTe-HgCdTe 叠层太阳电池,采用 CBD、CSS 和 SPUT 法制备的 CdS 薄膜窗口层在 CdCl₂ 退火前后有不同的 J_s 损失。在光谱区 520~820 nm,采用 CBD 法制备的 CdS 窗口层在 CdCl₂ 退火后 有最小的 J_s 损失 1.45 mA/cm²,这有利于减小 CdTe 顶电池的 J_s 损失;在光谱区 520~820 和 520~1 150 nm, 采用 SPUT 法制备 CdS 窗口层在 CdCl₂ 退火后分别 有最小的 J_s 损失 1.08 和 3.11 mA/cm²,这有利于减 小 HgCdTe 底电池和 CdTe-HgCdTe 叠层太阳电池的 J_s 损失。

112

参考文献:

- Green M A, Emery K, Hishikawa Y, et al. Solar cell efficiency tables (version 45)[J]. *Prog Photovolt: Res Appl*, 2014, 23(1): 1–9.
- [2] Green M A. Third generation photovoltaics: ultra-high conversion efficiency at low cost [J]. *Prog Photovolt: Res Appl*, 2001, 9(2): 123–135.
- [3] Coutts T J, Scott Ward J, Young D L, et al. Critical issues in the design of polycrystalline, thin-film tandem solar cells
 [J]. *Prog Photovolt: Res Appl*, 2003, 11: 359–375.
- Parikh V Y, Marsillac S, Collins R W, et al. Hg1_{-x} Cd_x Te as the bottom cell material in tandem II-VI solar cells [J].
 Mater Res Soc Symp Proc, 2007, 1012: 12-37.
- [5] Xie Xiaohui, Liao Qingjun, Yang Yongbin, et al. Electro-optical characteristics of HgCdTe very long wavelength infrared photovoltaic detector[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2013, 42(5): 1141–1145. (in Chinese) 解晓辉, 廖清君, 杨勇斌, 等. HgCdTe 甚长波红外光伏器件的光电性能 [J]. 红外与激光工程, 2013, 42 (5): 1141–1145.
- [6] Cong Jiaming, Pan Yongqiang, Wu Yunhua, et al. Comparison of CdS thin films on different flexible substrates defore and after annealing [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2014,

43(4): 1235-1239. (in Chinese)

丛家铭, 潘永强, 邬云华, 等. 不同柔性衬底上 CdS 薄膜退 火前后的性能比较 [J]. 红外与激光工程, 2014, 43(4): 1235-1239.

- [7] Zhang Chuanjun, Wu Yunhua, Cao Hong, et al. Effects of different substrates and CdCl₂ treatment on the properties of CdS thin films deposited by magnetron sputtering [J]. Acta Phys Sin, 2013, 62(15): 158107. (in Chinese) 张传军, 邬云骅, 曹鸿, 等. 不同衬底和 CdCl₂ 退火对磁控 溅射 CdS 薄膜性能的影响 [J]. 物理学报, 2013, 62(15): 158107.
- [8] Zhang Chuanjun, Wu Yunhua, Cao Hong, et al. Effect of different annealing conditions on the properties of CdS thin films deposited by magnetron sputtering [J]. J Infrared Millim Waves, 2013, 32(4): 298-303. (in Chinese) 张传军, 邬云骅, 曹鸿, 等. 不同退火条件对磁控溅射 CdS 薄膜性能的影响 [J]. 红外与毫米波学报, 2013, 32(4): 298-303.
- Basol B M. Electrodeposited CdTe and HgCdTe solar cells
 [J]. Solar Cells, 1988, 23(1-2): 69-88.
- [10] Compaan A D, Gupta A, Lee S, et al. High efficiency, magnetron sputtered CdS/CdTe solar cells [J]. Sol Energy, 2004, 77(6): 815–822.
- [11] Hulstrom R, Bird R, Riordan C. Spectral solar irradiance data sets for selected terrestrial conditions[J]. *Sol Cells*, 1985, 15 (4): 365–391.