

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 820~1 150 和 520~1 150 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、820~1 150 和 520~1 150 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 顶电池、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

(1. School of Materials and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China;

2. 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 (\bar{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 \bar{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 \bar{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 \bar{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)薄膜太阳能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 单结太阳能电池做成双结叠层太阳能电池可以拓宽吸收光谱范围, 增加太阳光谱的利用率, 是进一步提高太阳能电池效率的一个重要途径^[2]。其中 CdTe-HgCdTe 叠层太阳能电池可以将 CdTe 薄膜太阳能电池的太阳光谱窗口宽度从 820 nm 扩展到 1 150 nm 的近红外光谱区, 是目前 II-IV 簇薄膜太阳能电池研究的热点^[3-5]。在 CdTe-HgCdTe 叠层太阳能电池的制备中, 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 叠层太阳能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 薄膜太阳能电池窗口范围(~820 nm)和相关光学性能^[6-8], 对于 520~1 150 nm 全光谱区, 尤其是 820~1 150 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 双结叠层太阳能电池的光谱透射性和光损失(电流密度损失(J_{sc} 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 叠层太阳能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 °C; 本底真空低于 4×10^{-5} Pa, 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 [NH₃·H₂O], 开始反应时各成分的浓度分别为 [CS(NH₂)₂]~75 mmol/L、[CdSO₄]~1.5 mmol/L、[NH₃·H₂O]~1.8 mol/L, 水浴温度 80 °C。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 °C, FTO 导电玻璃衬底温度 500 °C。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 3 mm 的间距。退火条件:退火气氛为 CdCl₂+干燥空气, 温度 380 °C, 1 标准大气压下退火 20 min。退火后用稀盐酸(1:8)腐蚀 6 s 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 I615)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-K α 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 $2\theta=26.48^\circ$ 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 2θ 值相差很小, 难以区分。 $2\theta=28.18^\circ$ 、 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)、

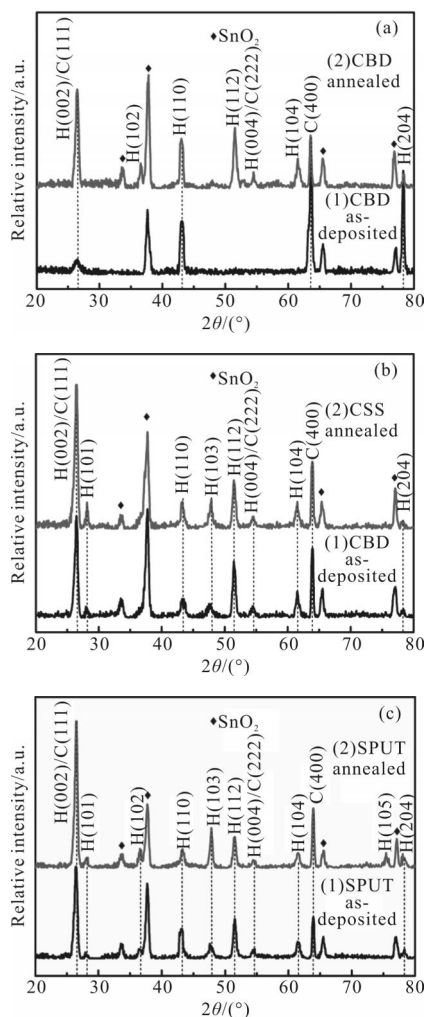


图 1 CdS 薄膜的 XRD 衍射图谱
Fig.1 XRD patterns of CdS films

H(112)、H(104)、H(105)和 H(204)晶面衍射峰, $2\theta=64.46^\circ$ 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 $2\theta=64.52^\circ$ 出现了 C(400)晶面最强衍射峰, $2\theta=26.38^\circ$ 、 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 $2\theta=26.48^\circ$ 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

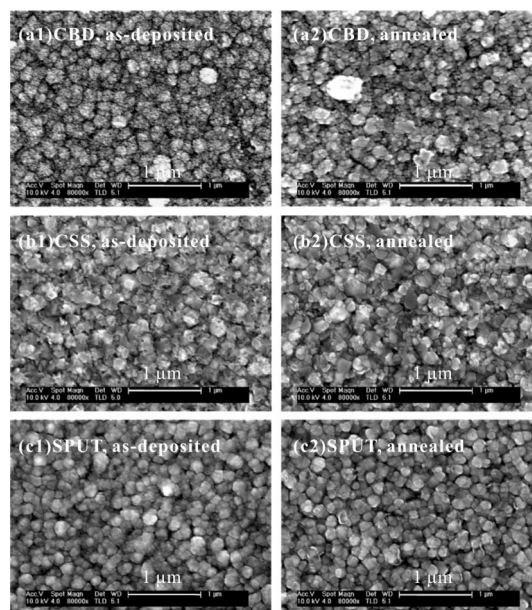


图 2 CdS 薄膜的 SEM 图像

Fig.2 SEM micrograph of CdS films

在 $2\theta=26.48^\circ$ 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°C)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。CdCl₂ 退火前后 CdS 薄膜的形貌变化表明: 在 CdCl₂ 退火过程中, 由于不同工艺制备的 CdS 薄膜都发生

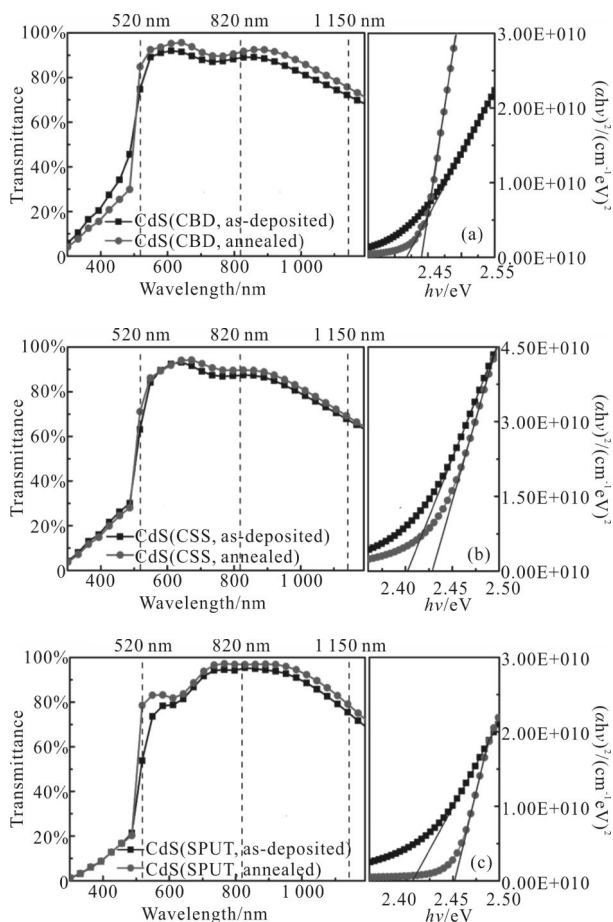


图 3 CdS 薄膜的透射光谱

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 $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ 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(\bar{T})
Tab.1 Band gap(E_g) and average transmittance(\bar{T})
of CdS films

Samples/ condition	E_g /eV	\bar{T} (%)		
		520- 820/nm	820- 1 150/nm	520- 1 150/nm
CdS(CBD, as-deposited)	2.42	88.89	82.25	85.42
CdS(CSS, as-deposited)	2.40	88.14	79.47	83.61
CdS(SPUT, as-deposited)	2.41	85.04	88.48	86.84
CdS(CBD, annealed)	2.44	92.36	83.45	87.70
CdS(CSS, annealed)	2.43	90.24	81.69	85.77
CdS(SPUT, annealed)	2.45	89.22	91.67	90.50
CdS(CBD, as-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(\bar{T})。 \bar{T} 值列于表 1 中, 由公式(1)计算得出。

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

式中: $T(\lambda)$ 为 CdS 薄膜的透射光谱; $\lambda_{\max} - \lambda_{\min}$ 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

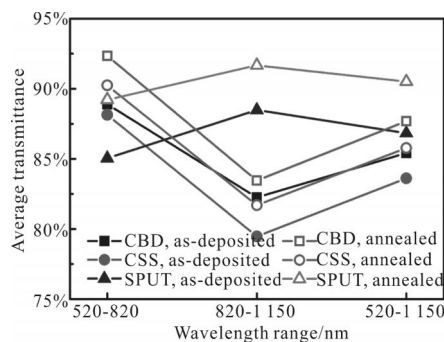


图 4 CdS 薄膜的光谱平均透过率

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

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 520~1 150 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 叠层太阳能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_{sc} losses) 代替光吸收损失。 J_{sc} 损失可以通过积分 $(1-T(\lambda))$ 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:

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

式中: $\varphi(\lambda)$ 为太阳光辐射能密度; $h\nu$ 为入射光子能量; $\varphi(\lambda)/(h\nu)$ 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_{sc} 损失。在光谱区 520~820 nm, 采用 CBD 法制备的 CdS 薄膜有最小的 J_{sc} 损失 2.07 mA/cm², 退火后 J_{sc} 损失减小到 1.45 mA/cm², 较小的 J_{sc} 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_{sc} 损失 1.54

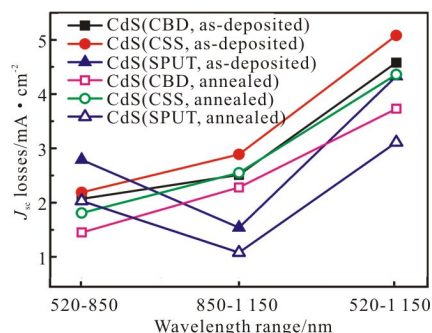


图 5 CdS 薄膜的 J_{sc} 损失
Fig.5 J_{sc} losses of CdS films

表 2 CdS 薄膜的 J_{sc} 损失

Tab.2 J_{sc} losses of CdS films

Samples/ condition	J_{sc} losses/mA · cm ⁻²		
	520-820/nm	820-1 150/nm	520-1 150/nm
CdS _(CBD, as-deposited)	2.07	2.51	4.58
CdS _(CSS, as-deposited)	2.19	2.89	5.08
CdS _(SPUT, as-deposited)	2.79	1.54	4.33
CdS _(CBD, 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-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 叠层太阳能电池, 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_{sc} 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_{sc} 损失 1.45 mA/cm², 这有利于减小 CdTe 顶电池的 J_{sc} 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_{sc} 损失 1.08 和 3.11 mA/cm², 这有利于减小 HgCdTe 底电池和 CdTe-HgCdTe 叠层太阳能电池的 J_{sc} 损失。

参考文献:

- [1] 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.
- [4] Parikh V Y, Marsillac S, Collins R W, et al. $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 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 before 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 $CdCl_2$ 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, 邬云华, 曹鸿, 等. 不同衬底和 $CdCl_2$ 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, 邬云华, 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.
- [9] 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.