

文章编号: 1000-5862(2021)05-0468-05

CdS 薄膜/*p*-Si 异质结的制备及其光伏性能研究

殷邦盛, 周小岩*, 廖龙强, 李羽裳, 黄超

(中国石油大学(华东)理学院, 山东 青岛 266580)

摘要: 采用喷雾热解法在 *p* 型单晶硅(Si)上制备了硫化镉(CdS)薄膜,分支结构的金属 Au 作为正电极、金属钼作为背电极构成 CdS 薄膜/Si 异质结光电器件. 采用 X-射线衍射(XRD)和原子力显微镜(AFM)对样品的晶体微结构及表面形貌进行表征,并通过紫外可见光谱研究 CdS 薄膜的光学吸收性能. 最后通过数字源表 Keithley2400 和高精度数字电桥 TH2828 测试异质结器件在不同光照强度(10、20、30、75、100、150 mW·cm⁻²)下的伏安特性、光电导率和交流阻抗.

关键词: CdS/*p*-Si 异质结; 伏安特性; 光电导率; 交流阻抗

中图分类号: O 475; TN 36 文献标志码: A DOI: 10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2021.05.04

0 引言

传统晶体硅太阳能电池需要通过高温扩散过程形成,制备难度大、工艺复杂、成本高^[1]. 薄膜太阳能电池(如砷化镓、硫化镉、碲化镉及铜铟硒等)原材料消耗少,但效率较低^[2]. 以硅片为衬底的硅异质结太阳能电池避免了传统晶体硅电池复杂的制备工艺,降低了高温对硅片的损伤,可以将硅与不同带隙的材料相结合提高电池对太阳光的利用率,达到其理论极限效率^[3-5]. 因此,硅基异质结太阳能电池 CdS/Si、ZnS/Si、ZnO/Si、AZO/Si、ITO/Si、WO₃/Si、MoO₃/Si 等^[6]引起了研究人员的广泛关注.

CdS 属于宽带隙半导体材料^[7],具有相对低的功函数、优良的输运特性和较高的电子迁移率^[8],与 *p* 型硅能构成诱导性 *p-n* 结. 国内外对 CdS/*p*-Si 异质结的研究主要集中在 CdS 的掺杂^[9]、等离子体激元结构的光学性能提升、CdS 在单晶硅表面的生长机理和能带结构^[10]等方面,对光伏器件直流性能的研究相对较少. 其次 CdS 薄膜的制备多采用物理气相沉积^[11]、磁控溅射^[12]和连续离子层法^[13]. 本文采用压缩式喷雾热解法制备 CdS 薄膜,具有成本低、成膜速率快、需要的仪器设备简单等优点.

本文通过喷雾热解法在 *p* 型单晶 Si 片上制备 CdS 薄膜来构建 CdS 薄膜/Si 异质结. 采用磁控溅射

法分别在样品表面和背面上镀金属金膜和钼膜,形成 CdS 薄膜/*p*-Si 异质结器件. 采用两电极体系通过数字源表 Keithley2400 和精密数字电桥 TH2828 测试器件在不同光照强度下的伏安特性、光电导率和交流阻抗,给出等效电路并分析光电导机制.

1 实验部分

1.1 CdS 薄膜/*p*-Si 异质结的制备

在室温下将 1.83 g 氯化铬和 0.76 g 硫脲分别溶解于 50 mL 的蒸馏水中,并用混合磁力搅拌 120 min,得到澄清透明的前驱体溶液.

在实验中采用的是面积为 12 mm × 12 mm、厚度为 500 μm、电阻率为 1 ~ 5 Ωcm 的 *p* 型单晶 Si 片. 分别用丙酮、无水乙醇和去离子水超声清洗 5 ~ 10 min,去除其表面油脂、汗渍、杂质等附着物,最后用氮气吹干备用. 将清洗过的单晶 Si 片置于高精度可控恒温加热台上,加热台保持 350 °C 的温度,将前驱体溶液倒入压缩式雾化器的雾化杯中. 雾化器的喷头和加热台保持 8 cm 的距离. 打开雾化器,调节压缩空气流量至 1.2 mL·min⁻¹. 采用连续喷 15 s 停 5 s 的间隔,目的是保证加热平台的温度恒定. 最后将制备的样品放入高温箱式马弗炉中,以 3 °C·min⁻¹速率升温至 500 °C,保温 2 h. 采用同样的制备工艺,在洁净的石英基片上沉积相同厚度的 CdS 薄膜,以备紫外可见光谱的测试.

收稿日期: 2021-02-16

基金项目: 国家自然科学基金(51777215)和大学生创新创业训练计划(202012072 20190526)资助项目.

通信作者: 周小岩(1977—),女,山东莱州人,副教授,博士,主要从事纳米材料的光电性能研究和物理实验教学. E-mail: zhouxiaoyan@upc.edu.cn

1.2 CdS 薄膜/p-Si 异质结太阳能电池的结构

CdS 薄膜/p-Si 异质结太阳能电池的结构为前电极 CdS 薄膜发射区/p-Si 基区/背电极(见图1)。前电极的制备采用型号为 JGP560C 型双室超高真空磁控溅射,在 CdS 薄膜表面上溅射 Au 薄膜(厚度为 140 nm),溅射前采用具有分支结构的掩模板对样品表面进行掩盖,最终制备出具有分支形状结构的前电极。背电极采用 MSBC-200 型小型离子溅射仪,在 p-Si 上溅射金属 In 薄膜(厚度为 600 nm)构成 CdS 薄膜/Si 异质结光电器件。CEL-HXF300 型氙灯作为模拟太阳光,通过数字源表 Keithley2400 测量器件在不同光照条件下(10、20、30、75、100、150 $\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$)的伏安特性。通过精密数字电桥 TH2828 测量器件在不同光照条件下光电导率和交流阻抗,测试频率范围为 $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^6$ Hz。

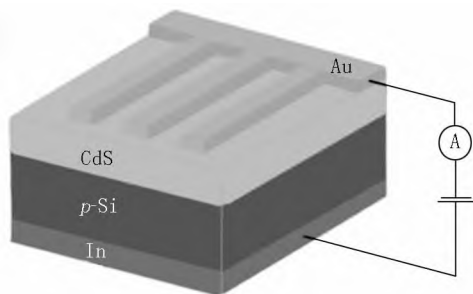


图1 CdS 薄膜/p-Si 异质结的基本结构

1.3 微结构表征及光电性能测试

利用 DX-2700 X-射线衍射仪(中国丹东方圆, $\text{CuK}\alpha$ 辐射, $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$, 40 kV, 30 mA) 分析 CdS 薄膜晶型; 利用原子力显微镜(广州本原, CSPM5500) 观察 CdS 薄膜的表面形貌。通过紫外-可见光谱仪(日本岛津, UV-3150 型), 波长范围为 200 ~ 900 nm, 测量 CdS 薄膜的光透过率, 计算 CdS 薄膜的带隙。

2 实验结果与讨论

2.1 X-射线衍射分析

图2为采用喷雾热解工艺在单晶硅片衬底上制备的 CdS 薄膜的 X-射线衍射(XRD) 图谱。从图2可以看出: 衍射角 $2\theta = 24.88^\circ$ 、 26.57° 、 28.35° 、 36.67° 、 43.84° 、 47.95° 和 51.91° 对应的晶面分别是 (100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103) 和 (112), 这和标准谱图库 CdS 六方晶体的谱图(JCPDS NO41-1049) 完全一致。衍射角 $2\theta = 33.04^\circ$ 对应衬底 Si 为 (200) 晶面。CdS 薄膜的 (002) 衍射峰强度要比其他衍射峰强很多, 这表明 CdS 薄膜具有 c 轴择优取向性^[14]。各晶面衍射峰较为尖锐, 强度较高,

这表明 CdS 薄膜结晶性良好。Scherrer 公式为

$$D = 0.89\lambda / (\omega \cos \theta), \quad (1)$$

其中 D 为生成晶粒的直径, $\lambda = 1.54 \times 10^{-10} \text{ m}$ 为 X-射线的波长, ω 为 (002) 晶面峰的半峰全宽(FWHM) 值, θ 为衍射角。经过式(1)计算, 在热解温度为 350°C 条件下制备的 CdS 薄膜的晶粒尺寸为 24.47 nm。

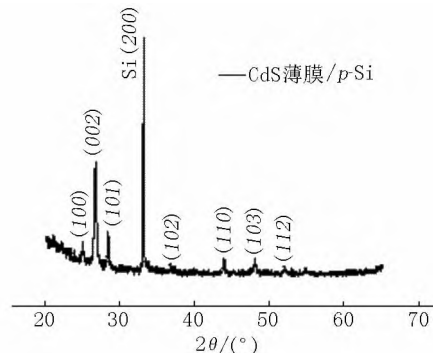


图2 CdS 薄膜/Si 异质结的 XRD 图谱

2.2 AFM 分析

图3(a)和图3(b)分别为 CdS 薄膜在单晶 Si 上的 AFM 表面形貌 2 维图和 3 维图。从图3可以看出: 压缩式喷雾热解法在 Si 衬底上制备的 CdS 薄膜具有明显的面外生长特征, 表面较粗糙, 由排列紧密形状如尖锥状的纳米颗粒组成。CdS 晶粒结晶良好, 晶粒尺寸约为 35.00 nm, 与 XRD 计算结果近似。这种尖锥状结构降低了 CdS 薄膜表面的反射率, 增大了比表面积, 有利于提高异质结表面对光的吸收。

2.3 CdS 薄膜带隙值的计算

在石英衬底上制备厚度大约为 100 nm CdS 薄膜, 其透过率曲线如图4(a)所示。从图4(a)可看出: 在 500 ~ 900 nm 波长范围内 CdS 薄膜具有较高的光学透过率(>70%), 但是在短波范围(200 ~ 500 nm)内光学透过率下降较快。CdS 作为一种重要的 II ~ VI 族直接带隙半导体化合物, 在室温下禁带宽度的理论值为 2.42 eV, 波长小于 500 nm 的光容易产生寄生性吸收, 导致光学透过率较低。

薄膜的透过率 T 和吸收系数 α 存在如下关系^[15-16]:

$$\alpha = -(\ln T) / d,$$

其中 d 为薄膜的厚度。吸收系数和光学带隙 E_g 之间的关系如下:

$$\alpha h_\nu = A(h_\nu - E_g)^m, \quad (2)$$

其中 α 为吸收系数, h_ν 为光子能量, E_g 为测量薄膜的光学带隙, A 为常数。当薄膜是直接带隙时 m 的取值为 1/2, 当薄膜为间接带隙时 m 的取值为 2。根据式(2), 以 h_ν 为 x 轴、 $(\alpha h_\nu)^{1/m}$ 为 y 轴绘图, 图形的线性区域延长线与横坐标的交点即是薄膜的 E_g (见图4(b))。可得到 CdS 薄膜的禁带宽度为 2.43 eV, 这与 CdS 的理论禁带宽度(2.40 eV)基本吻合。

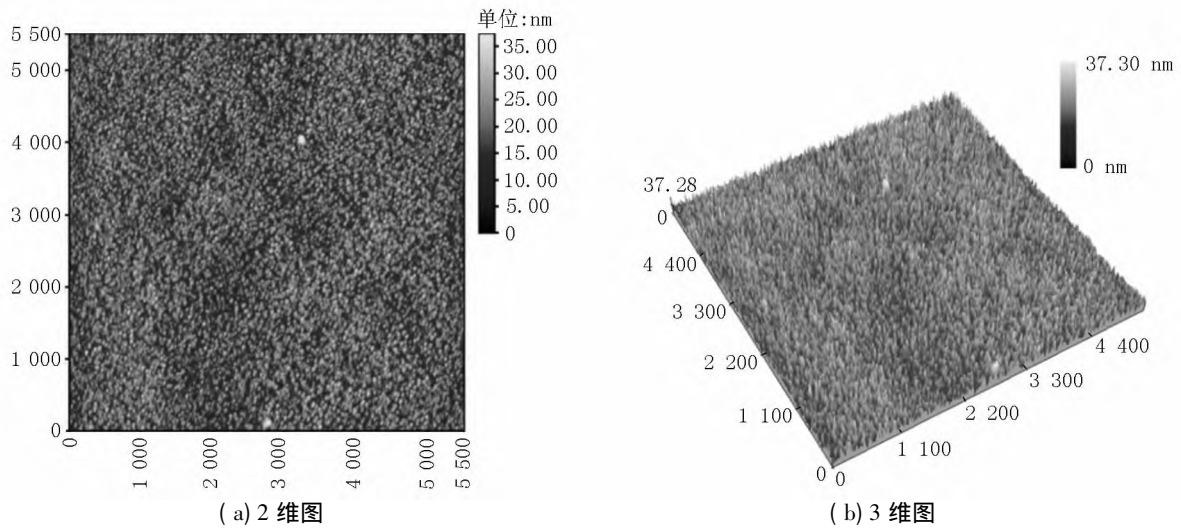


图3 CdS 薄膜/Si 异质结的 AFM 表面形貌图

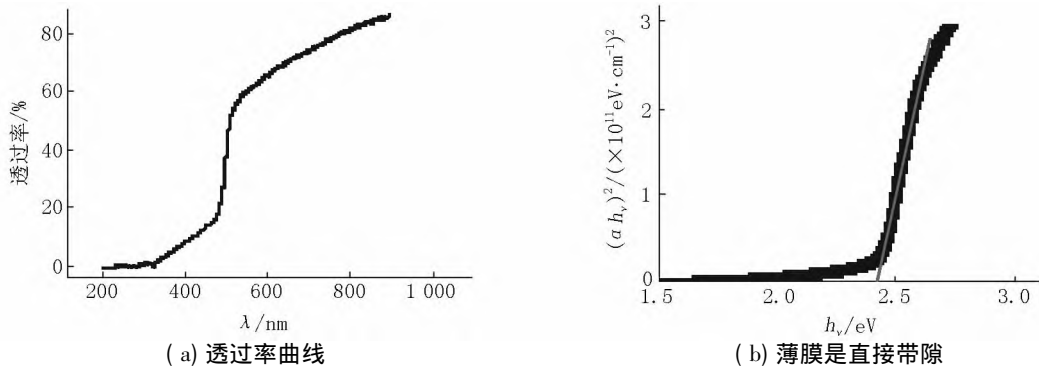


图4 CdS 薄膜的紫外可见吸收光谱图

2.4 伏安特性分析

如图 5(a) 所示, 在无光照条件下该器件显示出良好的整流特性, 这表明 n -CdS 纳米薄膜和 p -Si 薄膜界面处形成了 p - n 结. 计算整流比率是判断二极管特性的方法之一, 即 $I(nV)/I(-nV)$, 用正电压的电流值比相同负电压的电流值来表示. 取 ± 1 V 计

算整流率, 得到无光照下对应的整流率为 2.24×10^6 . 图 5(b) 是异质结 $I \sim V$ 特性的 $\ln I \sim V$ 曲线图, 可以看出 CdS 薄膜/ p -Si 异质结具有明显的光伏效应. 在模拟太阳光照射下, 该器件在正向偏压(1 V)和反向偏压(-1 V)下的电流都有增加, 但反向偏置电流增加得更加明显.

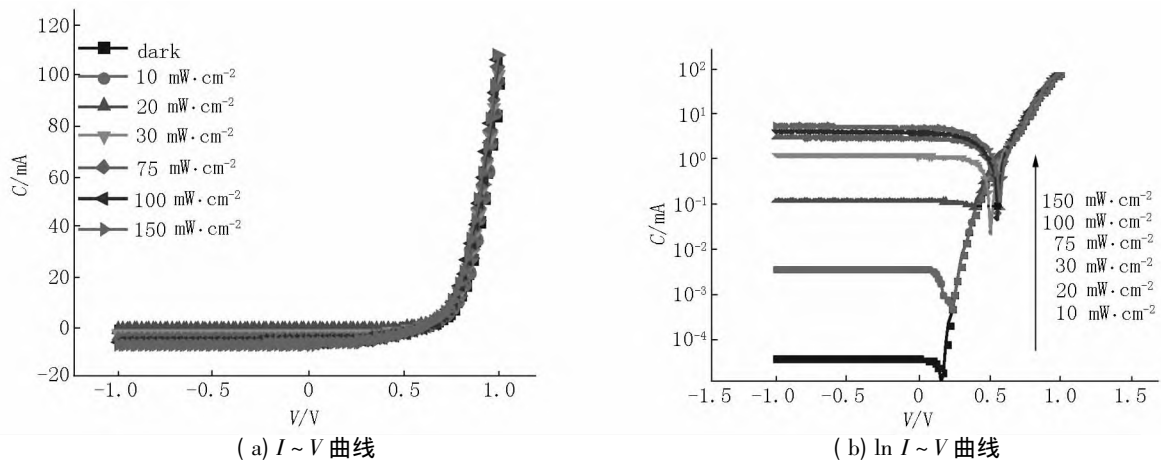


图5 CdS 薄膜/Si 异质结在不同光照条件下的伏安特性曲线

短路电流、开路电压、填充因子和光电转换效率是太阳能电池性能评价的主要参数^[17], 其中填充因

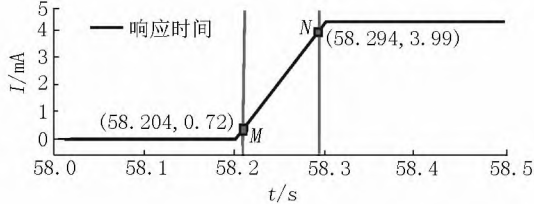
子 F_f 定义为

$$F_f = P_{\max} / (I_{sc} U_{oc}), \quad (3)$$

其中 P_{\max} 是一定光照条件下电池的最大输出功率, I_{sc} 是短路电流, U_{oc} 是开路电压. 如表 1 所示, 随着光照强度的增加, 开路电压略有上升, 短路电流逐渐增大, 最大为 6.05 mA. 较大的短路电流说明光生载流子被有效收集和传输. 填充因子在光照强度为 $30 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时最大 (0.564). 一个标准太阳光强度为 $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ (即 AM1.5), 在该光照条件下, 器件的光电转换效率为 11.67%.

表 1 CdS 薄膜/*p*-Si 异质结电池性能参数

光照强度 / ($\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$)	10	20	30	75	100	150
开路电压 U_{oc}/V	0.25	0.36	0.52	0.56	0.56	0.58
短路电流 I_{sc}/mA	4.30×10^{-3}	0.14	1.40	3.44	4.55	6.05
填充因子 F_f	2.26×10^{-3}	4.41×10^{-2}	0.564	0.491	0.458	0.375



(a) 响应时间

图 6 是器件在无光照和 $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 模拟太阳光下交替变化的 $I \sim T$ 曲线. 在多次有无光照的交替变换下, 该器件表现出了良好的重复性和规律性, 在 $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的光照强度下电流没有发生明显衰减. 该器件具备快速响应的特性, 上升时间和下降时间分别为 90 ms 和 76 ms (见图 7).

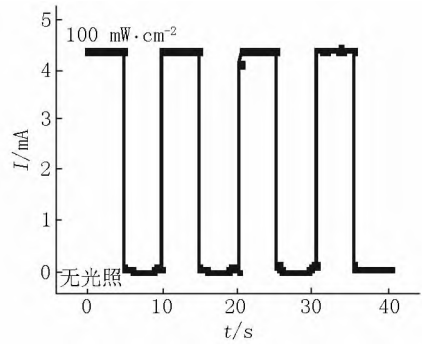
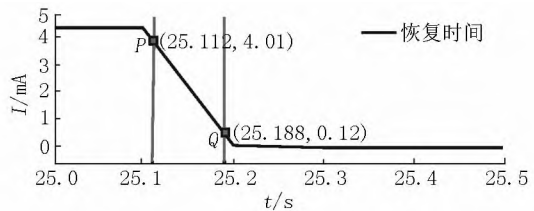


图 6 器件在无光照和 $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 光照强度下交替变化的 $I \sim T$ 曲线



(b) 恢复时间

图 7 器件的响应-恢复时间测量曲线

2.5 电导率分析

图 8 是异质结在不同光照条件下的电导率 (σ) 与角频率 (ω) 的关系曲线, 其中 $\omega = 2\pi f$. 由图 8 可以看出, 电导率随着光照强度的增大而增大. 在某一光照强度下, 在中低频率段 ($10^2 \sim 10^4 \text{ Hz}$), 电导率随频率的增大而增大, 但到了高频段 ($10^4 \sim 10^6 \text{ Hz}$) 电导率随频率增大而基本保持不变. 在光照条件下, 产生电子空穴对, 在异质结内建电场的作用下分开, 使得载流子浓度增大, 光电流增强, 因此电导率增大.

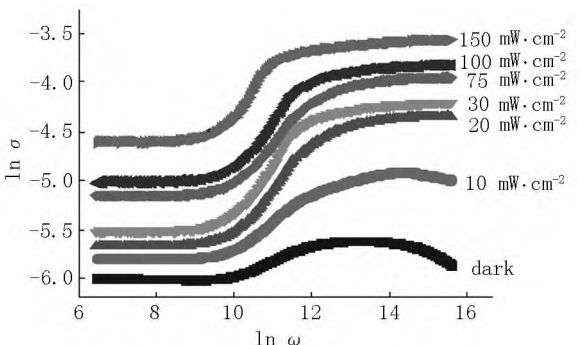


图 8 CdS 薄膜/Si 异质结在不同光照条件下的电导和频率的关系曲线

2.6 阻抗谱分析

图 9 是异质结在不同光照强度下的交流阻抗谱

图. 如图 9 所示, 阻抗谱为半弧状, 随着光照强度的增大, 半弧逐渐缩小 (即阻抗值不断减小). 当频率为 100 Hz 时, 阻抗随光照强度的变化最大; 当无光照时为 400 Ω ; 在 10、20、30、75、100、150 $\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 光照强度下阻抗值分别是 339、290、251、174、154、99 Ω . 在 75 ~ 150 $\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 光照强度下高频段 ($10^4 \sim 10^6 \text{ Hz}$) 阻抗基本重合在一起, 中低频率段 ($10^2 \sim 10^4 \text{ Hz}$) 阻抗差别较大.

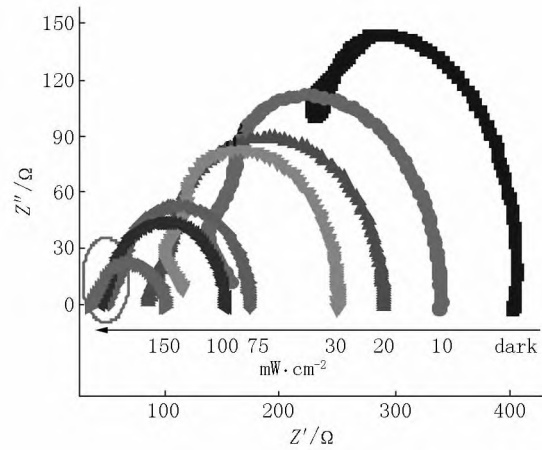


图 9 CdS 薄膜/*p*-Si 异质结在不同光照强度下的奈奎斯特阻抗谱

3 结论

本文采用压缩式喷雾热解法在 *p* 型 Si 上制备 CdS 薄膜,用 XRD 和 AFM 表征样品的物相结构和表面形貌.测试了器件在不同光照条件下的伏安特性、电导率和交流阻抗.器件在无光照条件下有非常好的整流特性,整流率高达 $2.24 \times 10^6 (\pm 1 \text{ V})$.器件在光照条件下表现出明显的光伏效应,当光照强度为 $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,器件的光电转换效率为 11.67%,响应时间和恢复时间分别是 90 ms 和 76 ms.器件的电导率随光照强度的增大而增大,阻抗随光照强度的增大而减小.电导率和阻抗的变化较伏安特性要明显得多.

4 参考文献

- [1] 王菁. AZO/CdS/Si 异质结太阳能电池的制备与工艺优化 [D]. 广州:暨南大学,2019.
- [2] 郭林宝. 铜锌锡硫硒前驱溶液调控及其高效光伏器件研究 [D]. 北京:中国科学院大学,2020.
- [3] Peng Kuiqing, Wang Xin, Li Li, et al. Silicon nanowires for advanced energy conversion and storage [J]. *Nano Today*, 2013, 8(1): 75-97.
- [4] Luca Martini, Luca Serenelli, Francesca Menchini, et al. Silicon heterojunction solar cells toward higher fill factor [J]. *Progress Photovoltaics Research Application*, 2020, 28(4): 307-320.
- [5] Dmitry Kovalev. Silicon photonics: moving into the red [J]. *Nature Nanotechnology*, 2010, 5(12): 827-828.
- [6] 段春艳, 赵影文, 班群, 等. CdS 薄膜及 Si 基底对 CdS/Si 异质结太阳能电池性能影响的数值模拟 [J]. *中国高科技*, 2019(4): 10-13.
- [7] Jassim S A J, Rashid A Z A A, Abdella A A W G. Influence of substrate temperature on the structural, optical and electrical properties of CdS thin films deposited by thermal evaporation [J]. *Results in Physics*, 2013, 3: 173-178.
- [8] Li Liang, Wu Peicai, Fang Xiaosheng, et al. Single crystal-line CdS nanobelts for excellent field-emitters and ultra-high quantum efficiency photodetectors [J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(29): 3161-3165.
- [9] Moussa M E, Feteiha M Y, Hassan M F M. Gamma irradiated CdS(In)/*p*-Si heterojunction solar cell [J]. *Renewable Energy*, 2001, 23(3/4): 361-367.
- [10] Ghosh B, Ghosh D, Hussain S, et al. Inclusion of nano Ag plasmonic layer enhancing the performance of *p*-Si/CdS solar cells [J]. *Physica Status Solidi (A): Applications and Materials*, 2014, 211(4): 890-900.
- [11] 赵影文, 吴伟梁, 高兵, 等. CdS/*p*-Si 异质结太阳能电池的制备与数值模拟 [J]. *太阳能学报*, 2019, 40(9): 2579-2585.
- [12] 何波, 徐静, 宁欢, 等. 磁控溅射制备纳米晶 GZO/CdS 双层膜及 GZO/CdS/*p*-Si 异质结光伏器件的研究 [J]. *红外与毫米波学报*, 2019, 38(1): 44-49.
- [13] 曹伟伟. CdS/Si 纳米异质结阵列制备与光电性能研究 [D]. 新乡:河南师范大学,2015.
- [14] Li Yong, Ji Pengfei, Song Yueli, et al. Fabrication and electrical properties of (002) oriented grown CdS/Si heterojunctions by radio frequency magnetron sputtering [J]. *Materials Letters*, 2018, 228: 463-465.
- [15] 吴文铭. 紫外可见分光光度计及其应用 [J]. *生命科学仪器*, 2009, 7(4): 61-63.
- [16] 朱英, 和惠朋, 武晓博, 等. 紫外可见分光光度计及其应用 [J]. *当代化工研究*, 2012, 9(11): 34-37.
- [17] 于守武, 赵泽文, 赵晋津, 等. 新型光伏储能原位集成电池研究进展 [J]. *无机材料学报*, 2020, 35(6): 623-632.

The Preparation of CdS Thin Film/*p*-Si Heterojunction and Its Photovoltaic Properties

YIN Bangsheng, ZHOU Xiaoyan*, LIAO Longqiang, LI Yuchang, HUANG Chao
(College of Science, China University of Petroleum, Qingdao Shandong 266580, China)

Abstract: CdS (CdS) thin films are prepared on *p*-type mono-crystalline silicon (Si) by spray pyrolysis. The CdS thin films/Si heterojunction photoelectric devices are fabricated by branching metal Au as the positive electrode and indium as the back electrode. The crystal microstructure and surface morphology of the samples are characterized by X-ray diffraction (XRD) and atomic force microscopy (AFM). The optical absorption properties of CdS thin films are studied by UV-Vis spectroscopy. The voltage-current characteristics, photoconductivity and AC impedance of heterojunction under different light intensities ($10, 20, 30, 70, 100, 150 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$) are measured by digital source-meter Keithley2400 and high precision digital bridge TH2828.

Key words: CdS/*p*-Si heterojunction; voltage-current characteristics; photoconductivity; ac impedance

(责任编辑: 冉小晓)