



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103232060 A

(43) 申请公布日 2013.08.07

(21) 申请号 201310163830.1

(22) 申请日 2013.05.03

(71) 申请人 南京大学

地址 210093 江苏省南京市鼓楼区汉口路
22号

(72) 发明人 马李刚 吴小山 张凤鸣

(74) 专利代理机构 南京天翼专利代理有限责任
公司 32112

代理人 游富英

(51) Int. Cl.

C01G 11/02(2006.01)

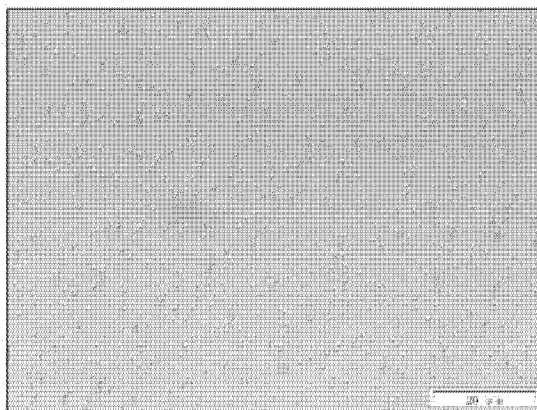
权利要求书1页 说明书4页 附图7页

(54) 发明名称

CdS 薄膜的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种 CdS 薄膜的制备方法,包括如下步骤:(1)清洗 ITO 玻璃衬底;(2)配置反应液;(3)将反应液置于反应槽中,然后将清洗后的 ITO 玻璃衬底竖直插入反应液中并固定,搅拌、升温反应液并振动反应槽或者敲打反应槽外壁,然后加入硫脲或者硫代硫酸钠,搅拌反应液并继续振动反应槽或者敲打反应槽外壁,沉积薄膜;(4)待薄膜沉积好后,将 ITO 玻璃衬底取出置于去离子水中进行超声清洗,然后进行烘干,得到 CdS 薄膜。采用本发明所述方法生成的 CdS 薄膜表面形貌得到了改善,且均匀性也明显提高,可以得到大面积的生长均匀、致密的 CdS 薄膜。



1. 一种 CdS 薄膜的制备方法,其特征在于包括如下步骤:

(1) 清洗 ITO 玻璃衬底;

(2) 配置反应液;

(3) 将反应液置于反应槽中,然后将清洗后的 ITO 玻璃衬底竖直插入反应液中并固定,搅拌、升温反应液并振动反应槽或者敲打反应槽外壁,然后加入硫脲或者硫代硫酸钠,搅拌反应液并继续振动反应槽或者敲打反应槽外壁,沉积薄膜;

(4) 待薄膜沉积好后,将 ITO 玻璃衬底取出置于去离子水中进行超声清洗,然后进行烘干,得到 CdS 薄膜。

2. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于步骤(1)中 ITO 玻璃衬底的清洗步骤如下:先依次用丙酮、乙醇、去离子水各超声清洗 ITO 玻璃衬底 15-20 分钟;然后用 HCl 和 H_2O_2 的混合溶液超声清洗 10-15min;再用去离子水超声清洗 10-20 分钟。

3. 根据权利要求 2 所述的制备方法,其特征在于所述混合溶液中 HCl 的质量分数为 7-10%, H_2O_2 的质量分数为 4-5%。

4. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于步骤(2)中配置反应液的具体步骤如下:先将可溶性镉盐溶解在去离子水中配置成物质浓度为 0.001~0.02mol/L 的镉盐溶液,然后加入与镉盐同酸根的铵盐,铵盐的物质浓度为 0.01~0.1 mol/L;再次加入 $NH_3 \cdot H_2O$ 调节溶液 pH 值至 10-11,得到反应液。

5. 根据权利要求 4 所述的制备方法,其特征在于所述可溶性镉盐选自乙酸镉、氯化镉、碘化镉、硝酸镉、硫酸镉中的一种。

6. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于步骤(3)中升温至 $80^{\circ}C$ - $90^{\circ}C$,振动反应槽或者敲打反应槽外壁,然后加入硫脲或者硫代硫酸钠,加入的硫脲或者硫代硫酸钠的物质浓度为 0.001-0.01 mol/L。

7. 根据上述任一权利要求所述的制备方法,其特征在于步骤(3)中每隔 3min 振动反应槽或者敲打反应槽外壁 30-60s。

8. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于步骤(4)中的烘干是在卤钨灯下烘烤 5-10min。

9. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于步骤(3)中反应槽放置在磁力搅拌器上。

CdS 薄膜的制备方法

[0001] 所属领域

本发明涉及太阳能电池技术领域,具体涉及一种 CdS 薄膜的制备方法。

背景技术

[0002] CdS 薄膜是典型的 II - VI 族化合物半导体材料,其禁带宽度约为 2.42eV,因此具有很优异的物理性质。CdS 薄膜主要应用在太阳电池领域。CdS 薄膜作为这些电池的窗口层,其制备质量直接影响到最终电池的光电转换效率。

[0003] 目前,常用的 CdS 薄膜的制备方法为 CBD 法(化学水浴法)。现有技术中的做法是:首先将反应液置于反应槽中,然后衬底竖直插入反应液中并固定,用搅拌棒搅拌溶液,在衬底表面沉积一层 CdS 薄膜,然后超声处理。

[0004] CBD 法具有设备简单、成本低廉、容易生长相对均匀致密的 CdS 薄膜等优点。因此成为大规模生产 CdS 薄膜的首选。

[0005] 但是,现有的 CdS 薄膜法制备大面积的 CdS 薄膜时,在含有氨水存在的溶液中用搅拌棒搅拌的过程中,搅拌极易在水溶液中产生气泡,并附着在 ITO 导电玻璃上,在生成镉的络合物阶段,附着气泡的位置会没有络合物沉积,就会导致后续沉积 CdS 时产生孔洞,这些孔洞会使 CdS 薄膜的性能下降。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供大面积制备出均匀、致密、并能够减少孔洞的产生的 CdS 薄膜的制备方法。

[0007] 本发明的具体技术方案如下:

一种 CdS 薄膜的制备方法,包括如下步骤:

(1) 清洗 ITO 玻璃衬底;

(2) 配置反应液;

(3) 将反应液置于反应槽中,然后将清洗后的 ITO 玻璃衬底竖直插入反应液中并固定,搅拌、升温反应液并振动反应槽或者敲打反应槽外壁,然后加入硫脲或者硫代硫酸钠,搅拌反应液并继续振动反应槽或者敲打反应槽外壁,沉积薄膜;

(4) 待薄膜沉积好后,将 ITO 玻璃衬底取出置于去离子水中进行超声清洗,然后进行烘干,得到 CdS 薄膜。

[0008] 步骤(1)中 ITO 玻璃衬底的清洗步骤如下:先依次用丙酮、乙醇、去离子水各超声清洗 ITO 玻璃衬底 15-20 分钟;然后用 HCl 和 H₂O₂ 的混合溶液超声清洗 10-15min;再用去离子水超声清洗 10-20 分钟。

[0009] 所述混合溶液中 HCl 的质量分数为 7-10%, H₂O₂ 的质量分数为 4-5%。

[0010] 步骤(2)中配置反应液的具体步骤如下:先将可溶性镉盐溶解在去离子水中配置成物质浓度为 0.001~0.02mol/L 的镉盐溶液,然后加入与镉盐同酸根的铵盐,铵盐的物质浓度为 0.01~0.1 mol/L;再次加入 NH₃·H₂O 调节溶液 pH 值至 10-11,得到反应液。

- [0011] 所述可溶性镉盐选自乙酸镉、氯化镉、碘化镉、硝酸镉、硫酸镉中的一种。
- [0012] 步骤(3)中升温至 80℃ -90℃, 振动反应槽或者敲打反应槽外壁, 然后加入硫脲或者硫代硫酸钠, 加入的硫脲或者硫代硫酸钠的物质量浓度为 0.001-0.01 mol/L。
- [0013] 步骤(3)中每隔 3min 振动反应槽或者敲打反应槽外壁 30-60s。
- [0014] 步骤(4)中的烘干是在卤钨灯下烘烤 5-10min。
- [0015] 步骤(3)中反应槽放置在磁力搅拌器上。
- [0016] 本发明制备 CdS 薄膜时对镉盐、同酸根的铵盐、硫脲的加入顺序进行了优化; 在升温过程中先在 ITO 玻璃衬底上沉积镉的络合物, 再在温度达到某一特定值时加入硫源(硫脲或者硫代硫酸钠)。这样的目的是为了有效的促进异质成核, 避免在升温阶段同质成核的现象出现。本发明在 ITO 玻璃衬底上沉积镉的络合物时, 由于 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的存在, 不断搅拌反应液会使 ITO 玻璃衬底上极易附着气泡。如果这些气泡不被及时驱走, 镉的络合物沉积在 ITO 衬底上就会不均匀, 进而影响后面 CdS 薄膜制备的均匀性和致密性。本发明在此过程中振动反应槽或者敲打反应槽外壁, 及时驱赶走附着在 ITO 上的气泡。加入硫脲或者硫代硫酸钠后, 也要振动反应槽或者敲打反应槽外壁, 其目的有两个, 一是将气泡驱赶走, 沉积出均匀的 CdS 薄膜; 二是将同质成核形成的大颗粒 CdS 团簇通过震动的方法变小。实践证明, 采用本发明所述方法生成的 CdS 薄膜表面形貌得到了改善, 且均匀性也明显提高, 可以得到大面积的生长均匀、致密的 CdS 薄膜。

附图说明

- [0017] 图 1 为实施例 1 制备的 CdS 薄膜表面 500 倍的显微镜放大图;
- 图 2 为实施例 1 制备的 CdS 薄膜表面 1000 倍的显微镜放大图;
- 图 3 为实施例 2 制备的 CdS 薄膜表面 500 倍的显微镜放大图;
- 图 4 为实施例 2 制备的 CdS 薄膜表面 1000 倍的显微镜放大图;
- 图 5 为实施例 3 制备的 CdS 薄膜表面 500 倍的显微镜放大图;
- 图 6 为实施例 3 制备的 CdS 薄膜表面 1000 倍的显微镜放大图;
- 图 7 为对比例 1 制备的 CdS 薄膜表面 1000 倍的显微镜放大图。

具体实施方式

[0018] 本发明中, 以加入硫脲或者硫代硫酸钠时开始计时, 通过控制沉积时间可以生长不同厚度的 CdS 薄膜, 我们一般控制沉积时间在 20-30min 左右, 得到的 CdS 薄膜的厚度在 100-130nm 之间。

[0019] 实施例 1

(1) 先将 ITO 玻璃衬底依次用丙酮、乙醇、去离子水各超声清洗 20 分钟, 除去表面的污垢; 再用含有 HCl 和 H_2O_2 的混合溶液超声清洗 10 分钟, 混合溶液中 HCl 的质量分数为 10%、 H_2O_2 的质量分数为 5%; 再用去离子水超声 20 分钟。

[0020] (2) 配置反应溶液: 先将乙酸镉溶解在去离子水中, 乙酸镉的物质量浓度为 0.02mol/L, 然后加入 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 在溶液中的物质量浓度为 0.04mol/L; 再次加入 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 调节溶液 pH 至 10.5 得到反应液。

[0021] (3) 将反应液置于反应槽中, 然后将清洗后的 ITO 玻璃衬底竖直插入反应液中并

固定,将反应槽置于磁力搅拌器上,打开开关,然后加热升温、升温过程中每隔 3min 敲打反应槽外壁 30s;升温至 80℃,然后加入硫脲,加入的硫脲的物质量浓度为 0.004 mol/L,搅拌反应液并继续每隔 3min 敲打反应槽外壁 30s,沉积薄膜,以硫脲加入时开始计时,沉积时间为 20min。

[0022] (4) 待薄膜沉积好后,将 ITO 玻璃衬底取出置于去离子水中反复超声清洗 3 次,然后在卤钨灯下烘烤 10min,得到 CdS 薄膜。

[0023] 实施例 2

(1) 先将 ITO 玻璃衬底依次用丙酮、乙醇、去离子水各超声清洗 15 分钟,除去表面的污垢;再用含有 HCl 和 H₂O₂ 的混合溶液超声清洗 10 分钟,混合溶液中 HCl 的质量分数为 7%、H₂O₂ 的质量分数为 4%;再用去离子水超声 15 分钟。

[0024] (2) 配置反应溶液:先将 CdCl₂ 溶解在去离子水中,其中去离子水中 CdCl₂ 物质量浓度为 0.008mol/L,然后加入 NH₄Cl, NH₄Cl 在溶液中的物质量浓度为 0.01mol/L;再次加入 NH₃·H₂O 调节溶液 pH 至 10-11 得到反应液。

[0025] (3) 将反应液置于反应槽中,然后将清洗后的 ITO 玻璃衬底竖直插入反应液中并固定,将反应槽置于磁力搅拌器上,打开开关,然后加热升温、升温过程中每隔 3min 敲打反应槽外壁 45s;升温至 90℃,然后加入硫代硫酸钠,加入的硫代硫酸钠的物质量浓度为 0.01mol/L,搅拌反应液并继续每隔 3min 敲打反应槽外壁 45s,沉积薄膜,以硫代硫酸钠加入时开始计时,沉积时间为 20min。

[0026] (4) 待薄膜沉积好后,将 ITO 玻璃衬底取出置于去离子水中反复超声清洗 3 次,然后在卤钨灯下烘烤 5min,得到 CdS 薄膜。

[0027] 实施例 3

(1) 先将 ITO 玻璃衬底依次用丙酮、乙醇、去离子水各超声清洗 18 分钟,除去表面的污垢;再用含有 HCl 和 H₂O₂ 的混合溶液超声清洗 10 分钟,混合溶液中 HCl 的质量分数为 9%、H₂O₂ 的质量分数为 5%;再用去离子水超声 10 分钟。

[0028] (2) 配置反应溶液:先将硫酸镉溶解在去离子水中,其中去离子水中硫酸镉的物质量浓度为 0.008mol/L,然后加入 (NH₄)₂SO₄, (NH₄)₂SO₄ 在溶液中的物质量浓度为 0.01mol/L;再次加入 NH₃·H₂O 调节溶液 pH 至 10.5,得到反应液。

[0029] (3) 将反应液置于反应槽中,然后将清洗后的 ITO 玻璃衬底竖直插入反应液中并固定,将反应槽置于磁力搅拌器上,打开开关,然后加热升温、升温过程中每隔 3min 敲打反应槽外壁 60s;升温至 90℃,然后加入硫脲,加入的硫脲的物质量浓度为 0.001 mol/L,搅拌反应液并继续每隔 3min 敲打反应槽外壁 60s,沉积薄膜,以硫脲加入时开始计时,沉积时间为 20min。

[0030] (4) 待薄膜沉积好后,将 ITO 玻璃衬底取出置于去离子水中反复超声清洗 3 次,然后在卤钨灯下烘烤 8min,得到 CdS 薄膜。

[0031] 对比例 1

(1) 先将 ITO 玻璃衬底依次用丙酮、乙醇、去离子水各超声清洗 20 分钟,除去表面的污垢;再用含有 HCl 和 H₂O₂ 的混合溶液超声清洗 10 分钟,混合溶液中 HCl 的质量分数为 10%、H₂O₂ 的质量分数为 5%;再用去离子水超声 20 分钟。

[0032] (2) 配置反应溶液:先将乙酸镉溶解在去离子水中,其中去离子水中镉离子的物质

量浓度为 0.02mol/L, 然后加入 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 在溶液中的物质质量浓度为 0.04mol/L; 再次加入 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 调节溶液 pH 至 10-11 得到反应液。

[0033] (3) 将反应液置于反应槽中, 然后将清洗后的 ITO 玻璃衬底竖直插入反应液中并固定, 将反应槽置于磁力搅拌器上, 打开开关, 升温至 80℃, 然后加入硫脲, 加入的硫脲的物质质量浓度为 0.004 mol/L, 搅拌反应液, 沉积薄膜。

[0034] (4) 待薄膜沉积好后, 将 ITO 玻璃衬底取出置于去离子水中反复超声清洗 3 次, 然后在卤钨灯下烘烤 10min, 得到 CdS 薄膜。

[0035] 本发明实施例 1 至实施例 3 制备得到的 CdS 薄膜的尺寸大小为 2.5cm*2.5cm; 对比例 1 制备得到的 CdS 薄膜的尺寸大小为 2cm*2cm。各 CdS 薄膜表面的显微镜放大图见图 1 至图 7。

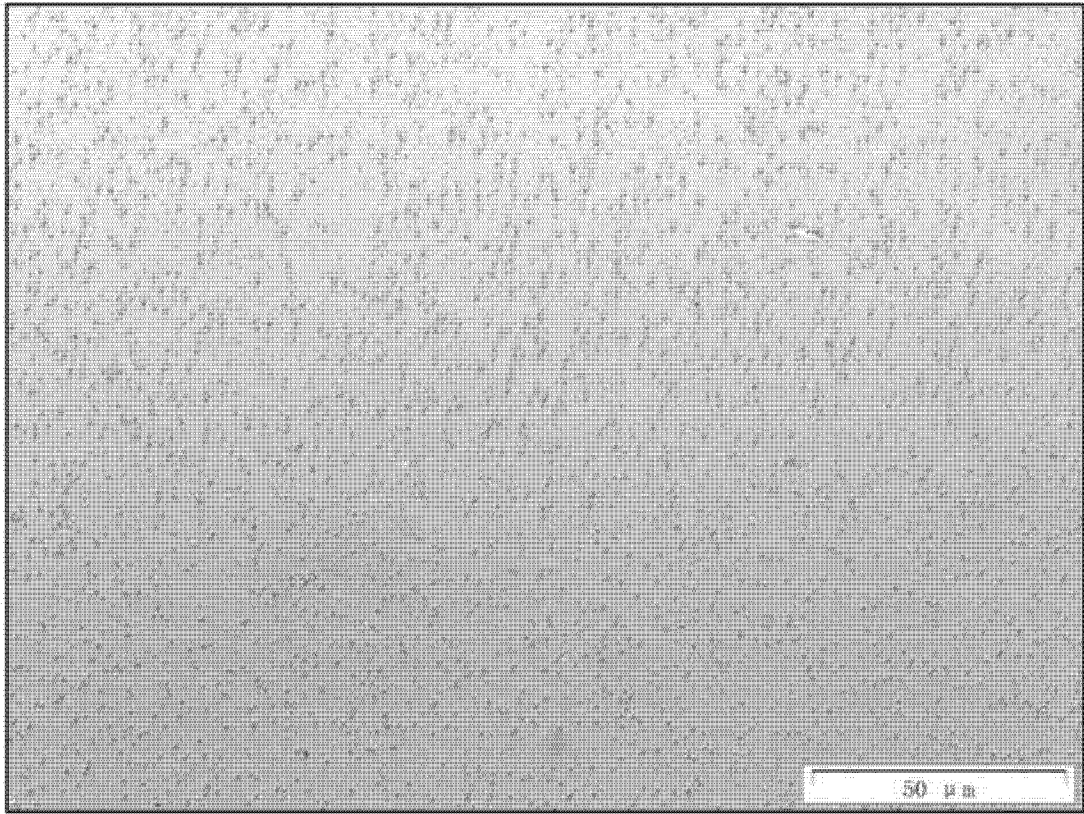


图 1

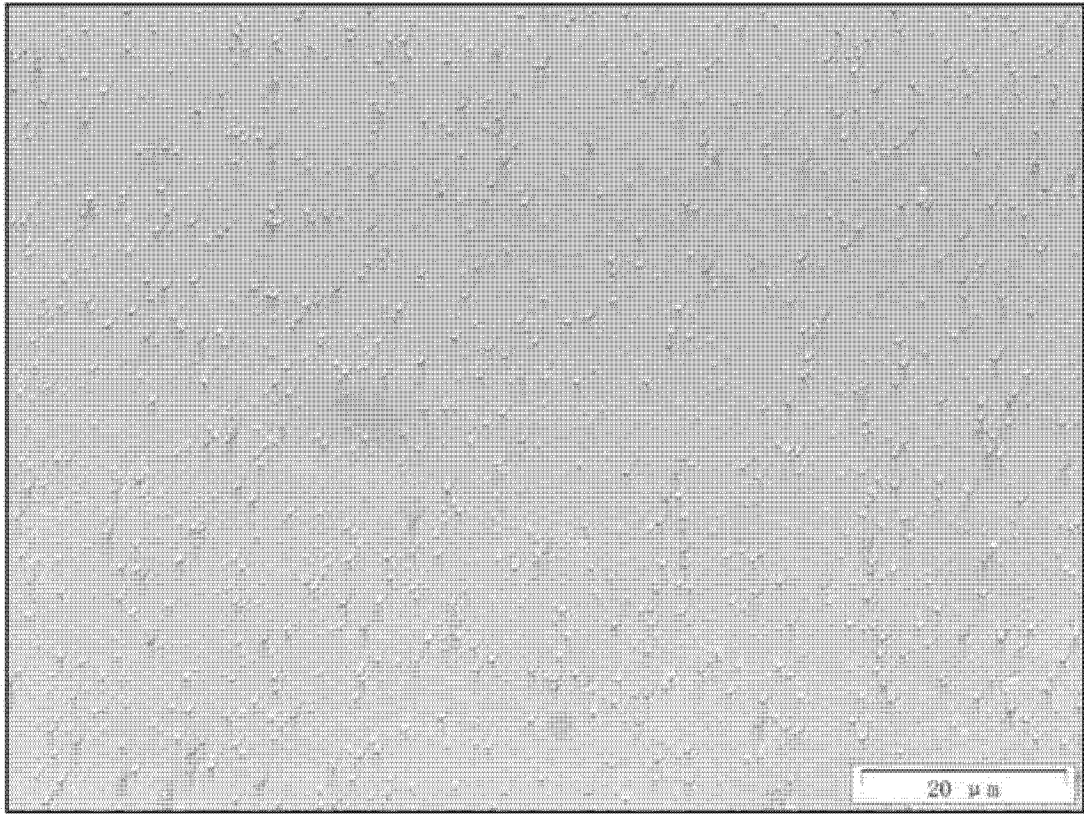


图 2

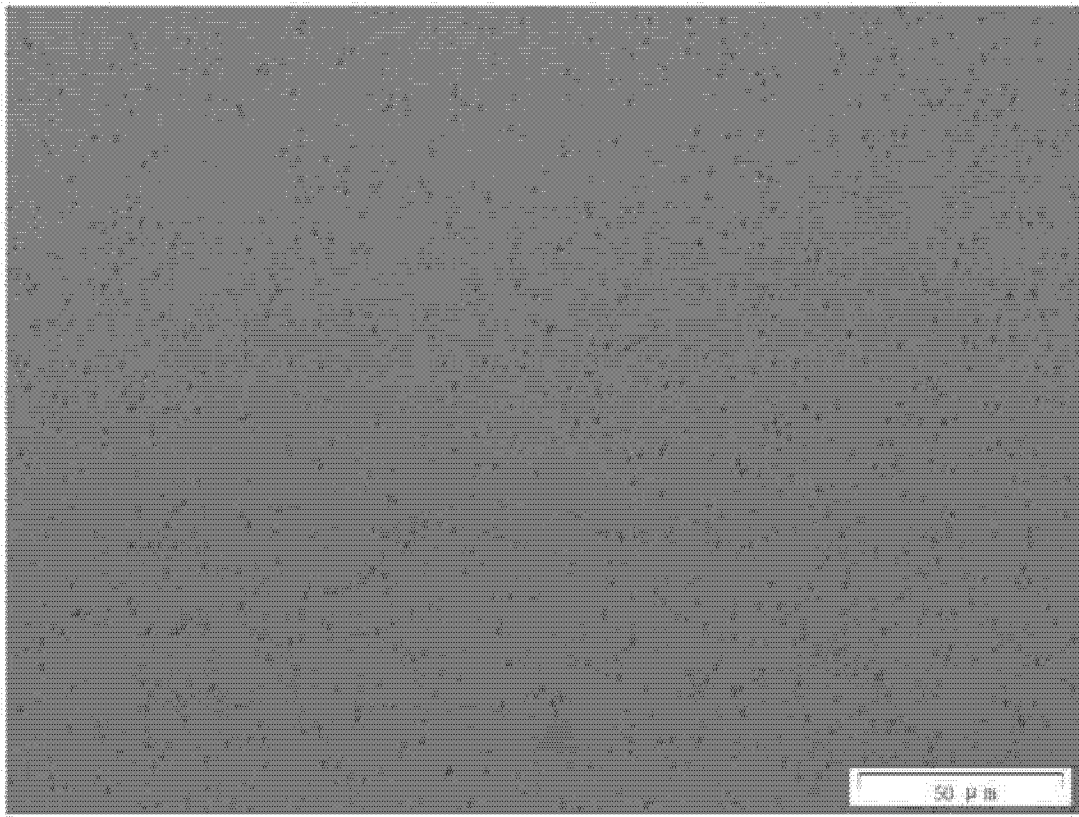


图 3

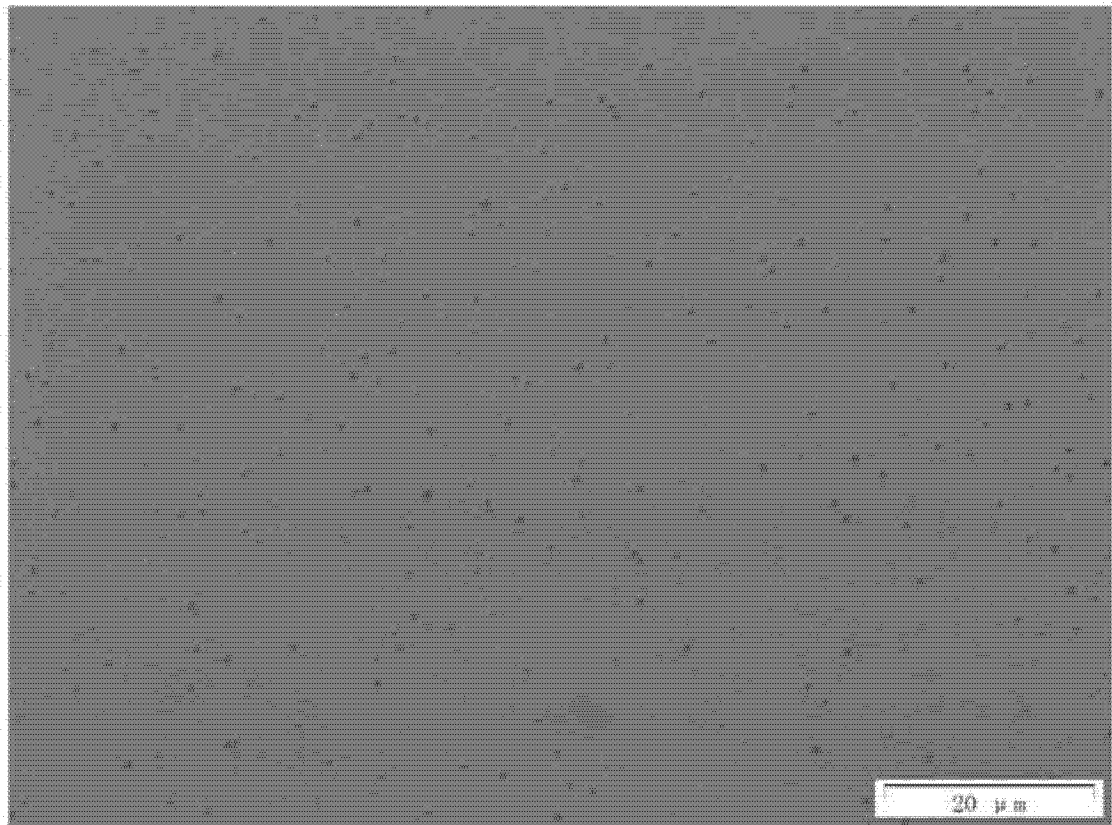


图 4

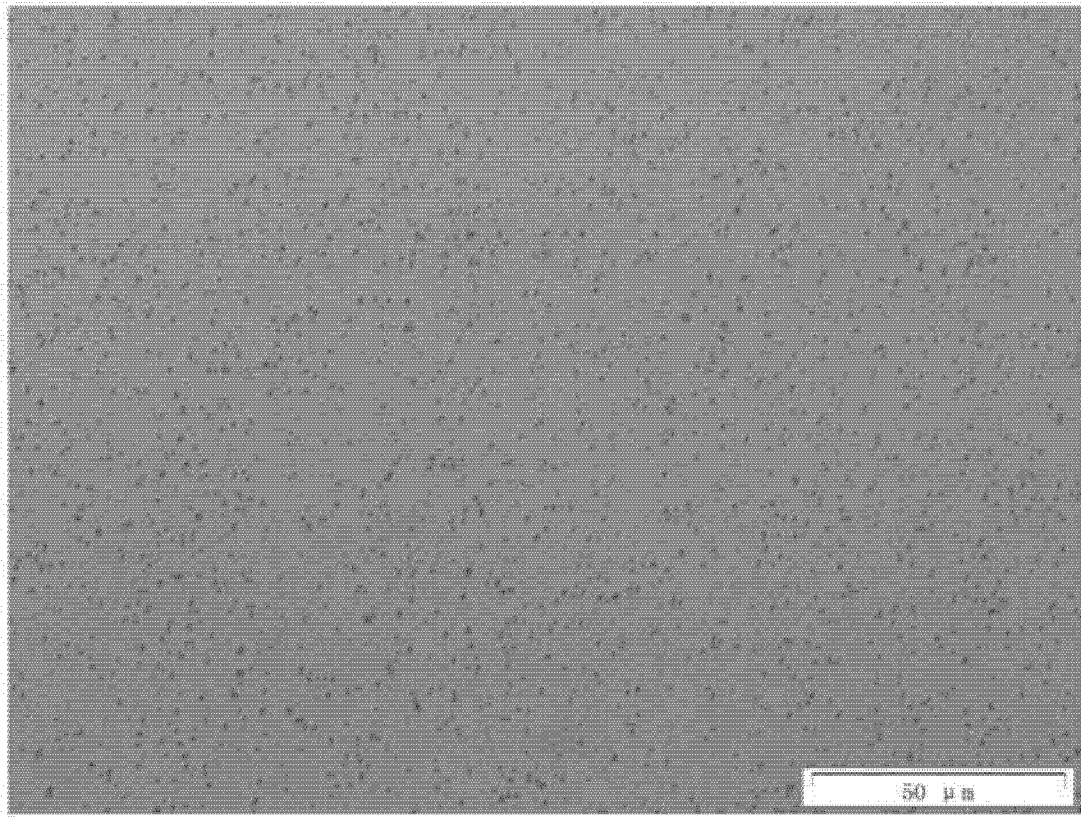


图 5

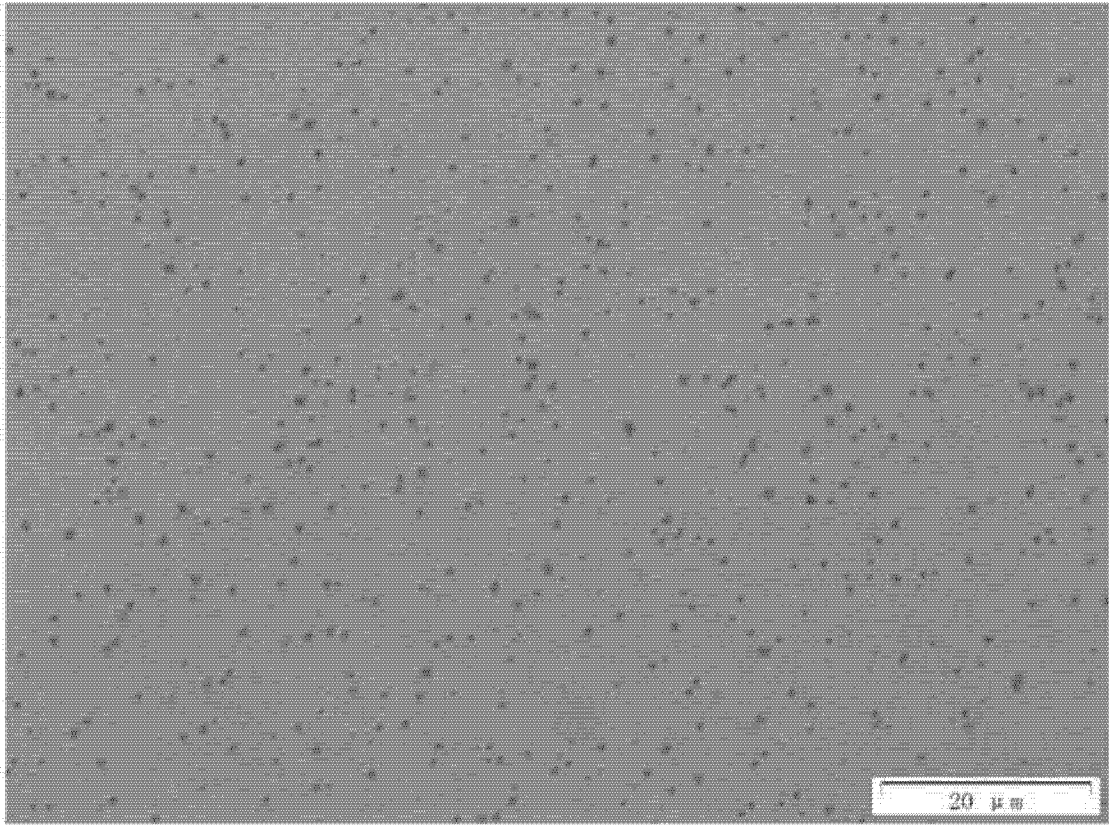


图 6

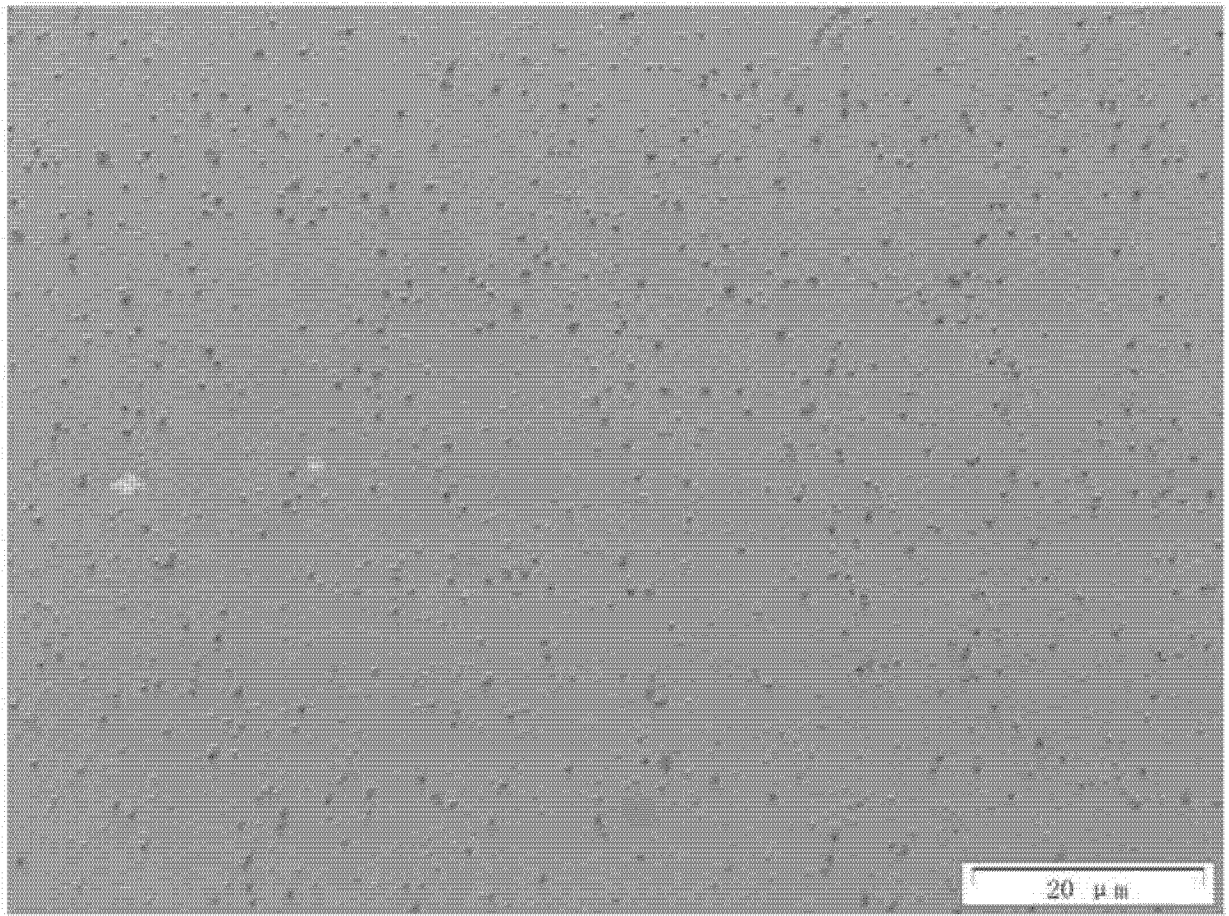


图 7