

# 具有高阻抗本征 SnO<sub>2</sub> 过渡层的 CdS/CdTe 多晶薄膜太阳能电池\*

曾广根 郑家贵<sup>†</sup> 黎 兵 雷 智 武莉莉 蔡亚平 李 卫 张静全 蔡 伟 冯良桓

(四川大学材料科学与工程学院, 成都 610064)

(2005 年 12 月 5 日收到, 2006 年 2 月 22 日收到修改稿)

采用超声喷雾热解法制备了具有高阻抗的本征 SnO<sub>2</sub> 透明导电膜, 将其运用在 CdS 层减薄了的 CdS/CdTe 多晶薄膜太阳能电池中, 对减薄后的 CdS 薄膜进行了 XRD, AFM 图谱分析, 并对电池进行了光、暗  $I-V$ , 光谱响应和  $C-V$  测试. 结果表明, 在高阻膜上沉积的减薄 CdS 薄膜(111)取向更明显, 但易形成微孔. 引入高阻层后, 能消除 CdS 微孔形成的微小漏电通道, 有效保护 p-n 结, 改善了电池的并联电阻、填充因子和短波响应, 使载流子浓度增加, 暗饱和电流密度减小, 从而电池性能得到改善, 电池转换效率增加了 14.4%.

关键词: CdTe 电池, 过渡层, 效率

PACC: 7280E, 7340L, 7360F

## 1. 引 言

近 10 年来, CdTe 薄膜电池的研究与产业化取得了引人瞩目的发展, 人们在提高材料性能和优化电池结构方面进行了大量的研究工作, 已有将近 10 个研究小组报道取得了高于 11% 的效率, 目前 1.032cm<sup>2</sup> 面积的 CdTe 薄膜电池实验最高转化效率为 16.5%<sup>[1]</sup>, 离 CdTe 薄膜电池理论最高转换效率(30%) 差距比较大. 在电池结构优化方面, Batzner 研究了用 Sb/Au 作为背接触层, 效率达 12.5%<sup>[2]</sup>; Shao 等人用 Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te/ZnTe :Cu 复合层作为背接触层, 能有效地修饰能带结构, 大幅度提高电池效率<sup>[3]</sup>; 李卫等人提出用 CdS<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> 多晶薄膜作为电池的缓冲层<sup>[4]</sup>. 我们注意到在太阳光谱中, 300—550nm 波段的辐射能量占整个辐射能量的 26.3%, 550—800nm 波段占 32.2%, 800—900nm 波段占 9.6%, 可见改善电池的短波响应是提高太阳能电池转换效率的重要途径. 当太阳光通过 CdS 窗口层时, 由于 CdS 光能隙为 2.42eV, 对于波长小于 500nm 的光有阻挡作用, 短波部分会被大量吸收, 因而要提高短波响应就必须减薄 CdS 层的厚度. 在试验中发现, 当 CdS 层厚度

小于 100nm 时, 可以明显提高短波响应. 但是减薄的 CdS 层会出现针状微孔, 造成 CdTe 通过 CdS 微孔而与透明导电膜 TCO 直接接触, 使得 p-n 结局部遭到破坏, 严重影响电池的短路电流和填充因子<sup>[1]</sup>.

为了克服上述缺点, 我们在 TCO 和减薄的 CdS 层之间引入一层用超声喷雾热解法制备的透明高阻层(high resistance transparent layer) 形成 Glass/TCO/HRT/CdS/CdTe /ZnTe :Cu/Ni 的电池结构. 我们研究了添加高阻层后对 CdS, CdTe 薄膜结构和器件性能的影响.

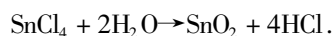
## 2. 实 验

### 2.1. 电池的制备

图 1 是电池的结构图.

我们选择美国 LOF 公司生产的沉积有 SnO<sub>2</sub> :F 透明导电薄膜的玻璃作为衬底, 方块电阻小于 14Ω, 可见光透过率大于 80%. 采用超声喷雾热解方法, 在 SnO<sub>2</sub> :F 薄膜上沉积本征 SnO<sub>2</sub> 作为 HRT 过渡层.

超声喷雾热解基于如下反应:



\* 国家高技术研究发展计划(批准号 2001AA513010)和博士点基金(批准号 20050610024)资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: zjgcd@sohu.com

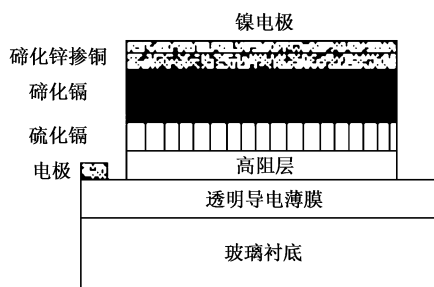


图1 电池结构图

反应装置如图 2, 沉积的本征层厚度 100nm, 方块电阻大于 20Ω, 透过率大于 85%<sup>[5,6]</sup>.

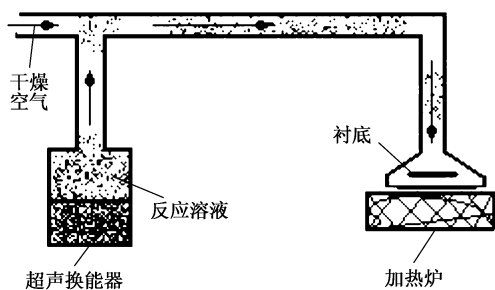


图2 超声喷雾沉积系统示意图

用化学水浴法 (CBD) 沉积 CdS 薄膜, 反应溶液由 0.002—0.008mol/L 的 CdCl<sub>2</sub> 溶液, 0.005—0.02mol/L 的 NH<sub>4</sub>Cl 溶液, 0.02—0.15mol/L 的 (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS 溶液以及氨水配制而成, 将清洗后的样品放入反应溶液中, 温度保持在 80—90℃ 之间, pH 值保持在 8—9 之间, 反应 30min, 所沉积的 CdS 薄膜厚度约为 80nm.

用近空间升华法 (CSS) 在 Ar + O<sub>2</sub> 气氛下沉积 CdTe 薄膜, 近空间升华法沉积设备如图 3 所示, 源和衬底的距离为 2—5mm, 工作气压 1—3kPa. 使用纯度为 5N 的 CdTe 块作源, 源的温度 550—650℃, 衬底温度 450—550℃. CdTe 在高于 450℃ 时升华分解成 Cd 和 Te<sub>2</sub>, 当它们沉积在较低温度的衬底上时, 又合成为 CdTe, 即



沉积速率主要决定于源和衬底温度以及反应室气压, 一般沉积速率为 1.6—160nm/s. 所制样品经 CdCl<sub>2</sub> 进行后处理, 用共蒸发法制备 ZnTe/ZnTe:Cu 层, 用电子束蒸发法制备相应的金属 (Ni) 背电极, 电极面积为 0.071cm<sup>2</sup>. 制备条件及相关细节请参阅文献 [7—9].

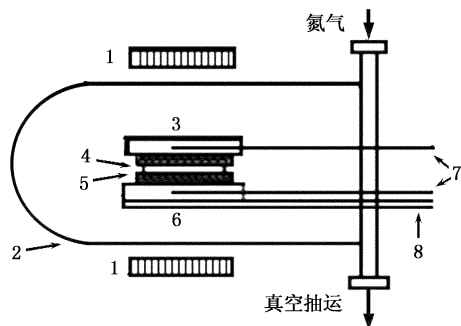


图3 CSS 沉积设备示意图 1. 卤钨灯; 2. 石英管; 3. 上石墨块; 4. 衬底; 5. CdTe 源; 6. 下石墨块; 7. 热偶; 8. 撑竿

## 2.2. 薄膜结构和电池性能测试

使用丹东方圆仪器有限公司生产的 DX1000X 射线衍射仪进行 XRD 测试. 测试条件: CuKα 辐射, 2θ 为 10°—90°, 扫描速度为 0.06°/s. 使用日本精工 SPA400 原子力显微镜对表面进行分析. 使用西安交通大学研制的脉冲氙灯太阳电池 I-V 特性测试系统, 测量光 I-V 特性. 使用 Agilent 的 4155C 半导体特性测试仪测量暗 I-V 特性和 C-V 特性. 测试条件: 频率为 1MHz, 扫描电压为 -1V—2.5V. 使用北京瑞利分析仪器公司生产的 WDP500-E 型自动扫描单色仪对电池进行了光谱测试. 测试条件: 波长范围为 300—900nm, 扫描步长为 10nm; 积分时间为 50 × 40ms.

## 3. 结果与讨论

### 3.1. XRD 及 AFM 结果

为了研究引入高阻层对 CdS 层的沉积过程及结

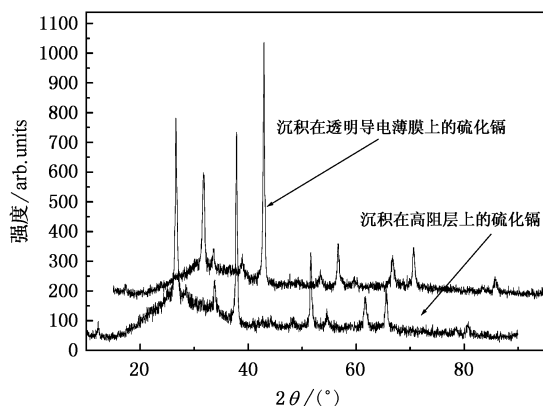


图4 分别沉积在 TCO 和 HRT 上的 CdS X 射线衍射谱

构性能的影响,我们对比了有无高阻层的衬底在同样制备条件下沉积的 CdS 的 XRD 图谱.从图 4 看出,两种样品产生的杂峰较少,在两条谱线中  $2\theta$  为  $37.8^\circ$  处的衍射峰是由 TCO 衬底产生的,由于我们所制备的 CdS 很薄,大约为 80nm,所以衬底峰相当强.

$2\theta$  为  $26.7^\circ$  附近的衍射峰为 CdS 薄膜立方相(111)晶面,可见在两种衬底上制备的 CdS 薄膜均为立方相,唯一的差别是沉积在 HRT 上的 CdS 多晶薄膜(111)择优取向更明显.

图 5 给出了沉积在 TCO 和 HRT 上面的 CdS 的

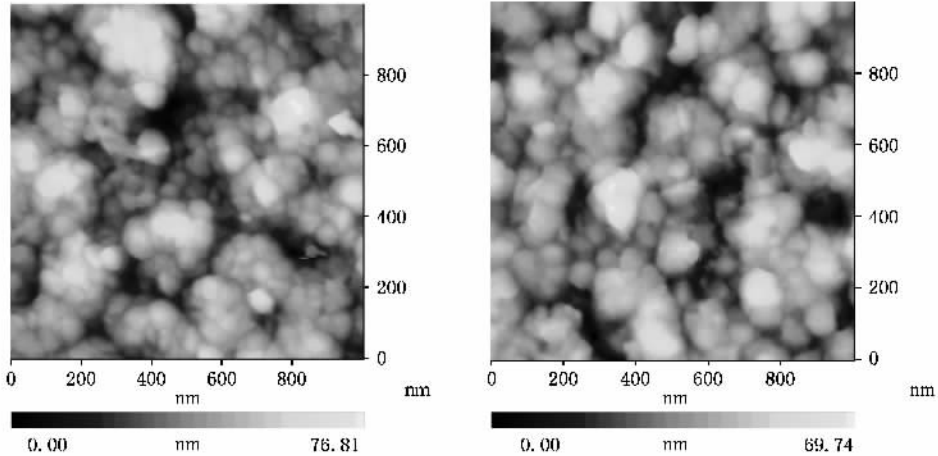


图 5 分别沉积在 TCO 和 HRT 上的 CdS 的 AFM 图

形貌图,从图中看出两种薄膜的表面形貌无显著变化,薄膜表面均匀而连续,且其粗糙度较小相差无几,如表 1.同时,从图中我们还看到,CdS 层有一些微孔出现,这是我们在制备 CdS 薄膜时有意将其厚度减薄( $< 80\text{nm}$ ),以提高电池的短波响应.但是这些针孔的存在会形成微小的漏电通道从而降低电池的旁路电阻,影响电池的性能<sup>[10]</sup>.从后面的分析可以看到,引入高阻层,能有效地弥补这个缺点.

表 1 分别沉积在 TCO 和 HRT 上的 CdS 面粗糙度

样品	沉积在 TCO 上的 CdS	沉积在 HRT 上的 CdS
Ra/nm	9.4	9.9
RMS/nm	11.6	12.4
P-V/nm	70	76

注:Ra 为算术平均面粗糙度,MS 为均方根面粗糙度;P-V 为最大高低差.

### 3.2. 器件性能描述

#### 3.2.1. I-V 结果与对比

我们对所制备电池进行了光、暗 I-V 测试,并在同等条件下制备的没有高阻层电池作了比较,测试结果如图 6 和图 7.

由图 6 和图 7 可以看出,引入高阻层后,电池各项电学参数改善很多,尤其填充因子有较大的提高,由 52.34% 提高到 59.48%,提高了 13.6%. 电池短路电流密度由  $24.8\text{mA}/\text{cm}^2$  增加到  $25.4\text{mA}/\text{cm}^2$ ,并

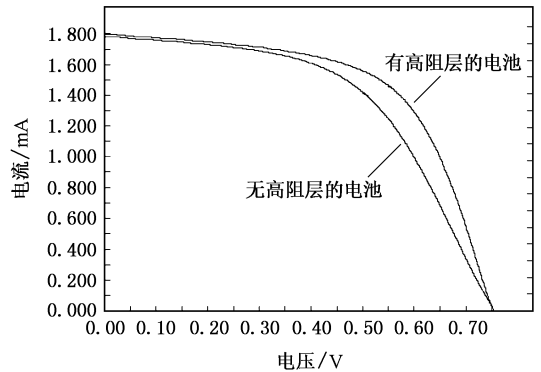


图 6 有无高阻层电池光 I-V 曲线

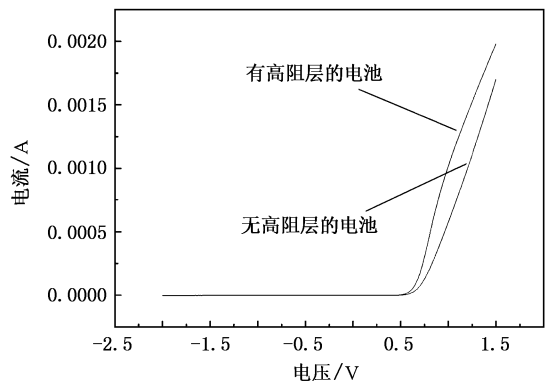


图 7 有无高阻层电池暗 I-V 曲线

联电阻由  $278\Omega\text{cm}^2$  增加到  $284\Omega\text{cm}^2$  从而使电池效率由 9.945% 增加到 11.378% ,提高了 14.4% .从表 2 看出引入 HRT 后 ,电池的暗饱和电流更小 ,二极管理想品质因子更完善 ,p-n 结特性更好<sup>[11,12]</sup> .这是由于在 TCO 和 CdS 之间引入的本征 SnO<sub>2</sub> 高阻层材料 ,它和 SnO<sub>2</sub> :F 透明导电薄膜具有相同的晶格常数 ,界面态少<sup>[10]</sup> ,有利于光生电子穿过 CdS 层和 HRT 层 ,进入 TCO 收集层 ,从能带结构分析可知 ,如图 8 所示 ,加入 HRT 后 ,在接触面上 ,能带弯曲 ,有利于电子通过界面 ,另外 ,高阻层不仅能阻挡 TCO 膜杂质向吸收层扩散 ,还能阻挡 CdS 层出现的微孔对结特性的破坏和 TCO 膜尖峰划破 CdS 层 ,有效保护 p-n 结<sup>[13]</sup> .

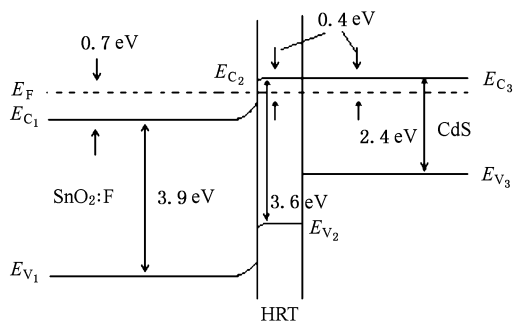


图 8 SnO<sub>2</sub> :F, HRT 和 CdS 接触面的能带图

### 3.2.2. 光谱响应

我们对有无高阻层的电池进行了光谱响应测试 ,结果如图 9 .

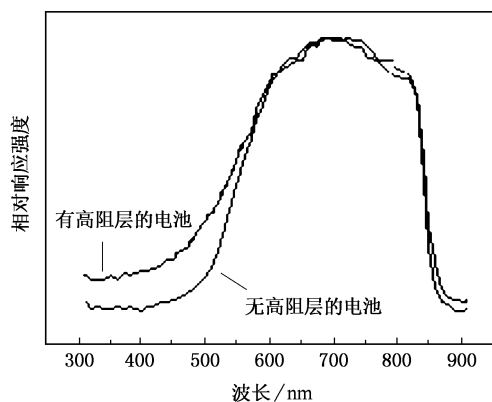


图 9 有无 HRT 电池相对光谱响应对比

太阳电池的光谱响应曲线通常分为 3 个特征区域 :1)300—550nm 区 .该范围的光谱响应主要是由 CdS 薄膜的吸收、光电导性质 ,以及 CdS/CdTe 界面互扩散等因素决定 .2)550—800nm 区 .该范围光

谱响应受 CdTe 层的光生载流子产生、复合与 p-n 结收集效率的影响 ,并与 CdTe 层电导特性相关 .3)800—900nm 区 .该区域的光谱响应主要与背电极区域载流子收集有很大的关系 ,并且与势垒高度和载流子扩散长度有关 .从图 9 可知 ,在同样条件下制备的电池 ,550—800nm 区其光谱响应几乎一样 ,说明电池的 CdTe 层特性是一致的 .在 300—500nm 波段 ,具有 HRT 的电池短波响应比无 HRT 的电池有明显改善 .一方面由于 HRT 与 TCO 晶格紧密匹配 ,可以消除引起高表面复合速度的表面态和其他不完整性 ,HRT 还形成 n 型 CdS 区上的欧姆接触 ,可以使 n 型 CdS 区更轻掺杂 ,从而提高寿命及降低基体复合 ,而且不产生附加串联电阻 .另一方面由于在 TCO/CdS 界面中引入高阻层可以使 CdS/CdTe 界面互扩散得以加强 ,使得作为窗口层的 CdS 对短波的吸收减弱 ,通常光谱响应随光量子能量的提高而降低 ,但是当 CdS 层制得比较薄时 ,吸收减少 ,响应的截止点也就向高能量(短波)方向移动 ,当 CdS 层厚度与电子扩散长度可以相比时 ,在 CdS 层中产生的一些载流子将向界面扩散 ,而使 p 型 CdTe 中收集增加 ,进一步提高短波光谱响应 ,使电池的短路电流密度提高 ,从而提高了电池效率<sup>[14—16]</sup> ,这与前面的 *I-V* 测试结果一致 .

### 3.2.3. *C-V* 测试

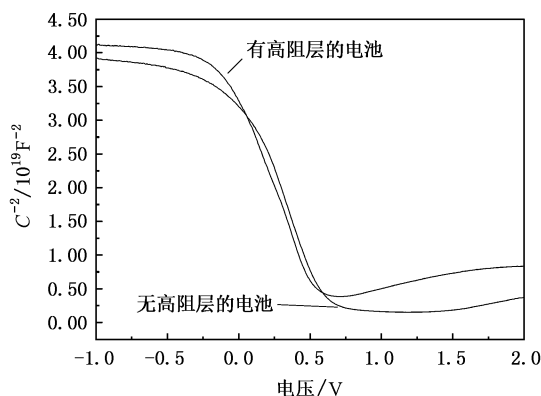


图 10 有无 HRT 电池  $1/C^2-V$  图

我们分别测量了有无高阻层的器件 *C-V* 特性 ,如图 10 .计算了电池的耗尽层宽度和载流子浓度 ,见表 2 .太阳电池在直流偏压 *V* 下的微分电容为

$$C = dQ/dV, \quad (1)$$

其中 *Q* 是电荷 .在反向偏压情况下 ,主要是势垒电容 ;在正向偏压情况下 ,则由势垒电容和扩散电容两部分组成 .势垒电容可表达为

$$C_T = A[\epsilon_r \epsilon_0 q N_B / (\chi V_D - V)]^2 \quad (2)$$

当电池加正向偏压时,扩散电容可表达为

$$C_D = (Aq^2 p_{i0} L_p / k_0 T) e^{qV/k_0 T} \quad (3)$$

由于  $C_D$  随频率的增加而减少,而且由公式可以看出, $C_D$  随正向偏压呈指数关系变化,并且在大的正向偏压时,扩散电容才起主要作用<sup>[12]</sup>.我们作测试时,选用 1MHz 的频率和较小的正偏压,所以  $C_D$  可以忽略不记.

将  $C_T$  的平方取倒数,得到

$$1/C_T^2 = (\chi V_D - V) A^2 \epsilon_r \epsilon_0 q N_B \quad (4)$$

对其求导得

$$d(1/C_T^2)/dV = 2/A^2 \epsilon_r \epsilon_0 q N_B \quad (5)$$

我们根据试验结果,作出了  $1/C^2-V$  的关系曲线,由图 10 可以看出,在相同偏压情况下引入高阻层后,电池的 p-n 结电容决定了电池的  $C-V$  特性,由(4)式可以看出, $1/C^2$  与  $V$  呈线性关系.当 p-n 结加一定范围的偏压时实验结果与(4)式可以符合得很好,说明制备的电池 p-n 结和理想的异质结非常接近,曲线特性与单边陡变结很类似.(5)式为  $1/C^2-V$  曲线的斜率,利用斜率可以算出杂质浓度  $N_B$ ,见表 2.

表 2 有无高阻层电池各项性能参数

样品	$X_D/10^{-4} \text{ cm}$	$N_D/10^{13} \text{ cm}^{-3}$	$J_S/(10^{-9} \text{ mA/cm}^2)$	$A$	$R_s/(\Omega \text{ cm}^2)$	$R_{sh}/(\Omega \text{ cm}^2)$
TCO/CdS/CdTe	2.8	4.6	8.93	2.12	14	278
TCO/HRT/CdS/CdTe	2.9	6.8	2.08	1.9	7	284

注: $X_D$  为耗尽层宽度; $N_D(\text{cm}^{-3})$  为载流子浓度; $J_S(\text{mA/cm}^2)$  为暗饱和电流密度; $A$  为二极管品质因子; $R_s(\Omega)$  为电池串联电阻; $R_{sh}(\Omega)$  为电池并联电阻.

根据关系式<sup>[12]</sup>

$$X_D = A\epsilon_r \epsilon_0 / C_T \quad (6)$$

计算出了 p-n 结的耗尽层宽度,见表 2.结合图 6,7,9,10 和表 2 可以看出,引入高阻后,电池的并联电阻得到改善,耗尽层宽度变化不大,载流子浓度增加,暗饱和电流密度减小,从而使电池性能得到改善<sup>[16,17]</sup>.

## 4. 结 论

1. 我们在沉积有  $\text{SnO}_2$ :F 透明导电薄膜的玻璃衬底上采用超声喷雾热解方法制备了透明高电阻本

征  $\text{SnO}_2$  过渡层,引入这层薄膜后,在 CdS 层减薄的条件下,能有效的保护 p-n 结,使电池对太阳光短波部分的响应增加,从而改善电池的短路电流密度,提高了电池的转换效率.

2. 引入高电阻层后,器件的暗饱和电流更小,二极管理想品质因子更完善,p-n 结特性更优化,电池的并联电阻得到改善,载流子浓度增加,这也使得电池效率得以提高,增加了 14.4%.

感谢四川大学分析测试中心的田云飞老师所作的 AFM 测试和四川大学材料学院朱居木教授为电池所做的 XRD 测试及有益的讨论.

[1] Wu X, D Here RG, Al Bin D S et al 2001 *Proceedings of NCPV Program Review Meeting* (New York :AIP) 47—48

[2] Batzner D L, Wendt R, Romeo A et al 2000 *Thin Solid Films* 463

[3] Shao Y, Zheng J G, Zhang J Q et al 2002 *Journal of Materials Science : Materials in Electronics* 13 503

[4] Li W, Feng L H, Wu L L et al 2005 *Acta Phys. Sin.* 54 1879 (in Chinese) 李 卫、冯良桓、武莉莉等 2005 物理学报 54 1879 ]

[5] Lei Z, Feng L H, Zhang J Q et al 2004 *Optoelectronic Technology* 24 5 (in Chinese) 雷 智、冯良桓、张静全等 2004 光电子技术 24 5 ]

[6] Lei Z, Feng L H, Zhang J Q et al *Acta Energiæ Solaris Sinica* 25 624 (in Chinese) 雷 智、冯良桓、张静全等 2004 太阳能学报 25 624 ]

[7] Wu L L, Feng L H, Cai W et al 2003 *Chinese Journal of Semiconductors* 24 827 (in Chinese) 武莉莉、冯良桓、蔡 伟等 2003 半导体学报 24 827 ]

[8] Yan Q, Feng L H, Wu L L et al 2004 *Chinese Journal of Semiconductors* 25 424 (in Chinese) 鄢 强、冯良桓、武莉莉等 2004 半导体学报 25 424 ]

[9] Lei Y Q 2002 *New Energy Materials* (Tianjing :Tianjing University Press) p305, 306, 312, 313 (in Chinese) 雷永泉 2002 新能源材料(天津:天津大学出版社)第 305, 306, 312, 313 页 ]

[10] Li W 2004 *Dissertation for Ph. D* p47 (in Chinese) 李 卫 2004 博士论文 第 47 页 ]

[11] Sze S M 1987 *Physics of Semiconductor Devices* (Beijing : Science Press) p323—326 (in Chinese) 施 敏 1992 半导体器件 物理与工艺(北京:科学出版社)第 323—326 页 ]

[12] Liu E K 1997 *Physics of Semiconductor* (National Defence Industry

- Press) p162—171, 229—232 ( in Chinese ) 刘恩科 1997 半导体物理学 (北京 国防工业出版社) 第 162—171, 229—232 页 ]
- [ 13 ] Wu X, Keane J C, Dhare R G, DeHart, Gessert T A, Ssher S A, Ilevi D H, ShelJon P 2001 17th *European Photovoltaic Solar Energy Conference Munich, Germany* p22—26
- [ 14 ] Zhang J Q 2002 *Dissertation for Ph. D* p94 ( in Chinese ) 张静全 2002 博士学位论文 第 94 页 ]
- [ 15 ] Sze S M 2001 *Modern Semiconductor Device Physics* ( Science Press ) p367, 388—390 ( in Chinese ) 施 敏 2001 现代半导体器件物理 (北京 科学出版社) 第 367, 388—390 页 ]
- [ 16 ] Alex Niemegees and Marc Burgelman *et al* 1996 *J. Appl. Phys.* **81** 2881
- [ 17 ] Yang X W, Zheng J G *et al* 2005 15th *International Photovoltaic Science and Engineering Conference Shanghai China* p1209

## Polycrystalline CdS/CdTe thin-film Solar cells with intrinsic $\text{SnO}_2$ films of high resistance \*

Zeng Guang-Gen Zheng Jia-Gui<sup>†</sup> Li Bing Lei Zhi Wu Li-Li Cai Ya-Ping  
Li Wei Zhang Jing-Quan Cai Wei Feng Liang-Huan

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

( Received 5 December 2005 ; revised manuscript received 22 February 2006 )

### Abstract

Intrinsic  $\text{SnO}_2$  films as the high resistance transparent (HRT) layers are prepared by ultrasonic spray pyrolysis and used in CdS/CdTe solar cells with a thin CdS layer. XRD and AFM are used to study the performance of the thin CdS layers. The illuminated and dark  $I$ - $V$  characteristics, spectral response (SR) and  $C$ - $V$  characteristics of the devices are measured. The results show that the thin CdS films deposited on HRT layers have an obvious preferred orientation along (111) plan. But pinholes are formed when using a thin CdS layer. After introducing the HRT layer, the tunneling leakage caused by the pinholes can be avoided, which effectively protects the p-n junction. Meanwhile, higher shunt resistivity, fill factor, short-wave response, carrier concentration and lower dark saturation current density have been achieved. As a result, the conversion efficiency is enhanced by 14.4%.

**Keywords** : solar cells, high resistance transparent film, efficiency

**PACC** : 7280E, 7340L, 7360F

\* Project supported by the National High Technology Research and Development Program of China ( Grant No. 2001AA513010 ) and the Doctoral Fund of Ministry of Education of China ( Grant No. 20050610024 ).

<sup>†</sup> E-mail : zjgcd@sohu.com