

沉积条件对 ZnTe/ZnTe :Cu 薄膜结构及 CdTe 电池性能的影响*

仲政祥¹⁾ 郑家贵^{1)†} 钟永强²⁾ 杨帆¹⁾ 冯良桓¹⁾ 蔡伟¹⁾ 蔡亚平¹⁾ 张静全¹⁾
黎兵¹⁾ 雷智¹⁾ 李卫¹⁾ 武莉莉¹⁾

1) 四川大学材料科学与工程学院 成都 610064)

2) 中国工程物理研究院 绵阳 621900)

(2007 年 11 月 4 日收到, 2008 年 2 月 27 日收到修改稿)

用共蒸发法沉积了 ZnTe/ZnTe :Cu 复合多晶薄膜, 通过 XRD, XPS, $C-V$, $I-V$ 等研究了沉积温度对薄膜结构、Cu 浓度分布及电池性能的影响. 结果表明, 沉积温度对薄膜的结构影响不明显, 薄膜呈立方相, 经 185 °C 退火后出现了六方相. 对薄膜的剖析发现, Cu 浓度分布呈现先上升到一极大值而后快速下降的趋势, 100 °C 沉积的 ZnTe/ZnTe :Cu 薄膜 ZnTe 层起到了阻止 Cu 扩散作用, 用这种薄膜制作的太阳电池 X_D 较大, 电容较小, 二极管特性较好, 具有较高的转换效率.

关键词: ZnTe 多晶薄膜, 沉积温度, 薄膜结构, 器件性能

PACC: 7280E, 7340L, 7360F

1. 引言

CdTe 是一种理想的太阳电池材料, 但由于它的功函数高, 且存在自补偿效应, 难以实现重掺杂, 因此, 获得稳定的欧姆接触是太阳电池制备中的关键技术之一, 一种可行的手法是在 p-CdTe 和金属电极间制作一重掺杂的背接触层. 目前已有用 Sb_2Te_3 ^[1], HgTe :Cu 掺杂石墨浆^[2]、 Cu_2Te ^[3] 作为背接触层的报道. ZnTe 与 CdTe 有相同的结构, 价带偏移小, 可实现重掺杂, 且制作工艺简单, 适合大规模生产, 是一种有潜力的背接触材料. 自从 Meyers 提出用重掺杂的 p 型 ZnTe 作为背接触层以来^[4], 不少研究者进行了研究^[5-7]. 在 ZnTe :Cu 中 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 离子大小相近, 可以取代 Cd^{2+} , 通过晶界扩散形成掺 Cu 的 CdTe 层. Kevin 研究表明, 过量的 Cu 扩散到 CdTe 层形成缺陷, 造成电池衰减^[8], 因此, 有必要研究 Cu 在薄膜中的分布及 Cu 原子的存在状态, 另外, 不同温度下沉积的 ZnTe/ZnTe :Cu 薄膜 Cu 的分布也应不同, 但

至今未见有关报道.

我们用共蒸发法制备了 ZnTe/ZnTe :Cu 多晶薄膜, 研究了 Cu 浓度的分布, 讨论了不同沉积温度对薄膜结构和器件性能的影响.

2. 实验

2.1. 样品制备

本文报道的电池结构为 glass/SnO₂ :F/CdS/CdTe/ZnTe/ZnTe :Cu/Ni, 其中 ZnTe/ZnTe :Cu 多晶薄膜采用共蒸发法制备(如图 1), 系统的背底真空度为 10⁻³ Pa. 分别用外绕钨丝的高纯石英舟和钼舟加热 ZnTe 粉末和 Cu 颗粒. ZnTe 粉末(5N)由 Johnson-Matthey 公司生产, 高纯铜(5N)由 739 厂提供. ZnTe 和 Cu 的蒸发速率及厚度分别用两台 LHC-2 石英膜厚监控仪在线监控, 薄膜监控厚度与台阶仪测量厚度比对校准. 蒸发源和衬底之间装有可移动挡板, 防止原料加热放出的气体和易挥发杂质污染衬底. ZnTe :Cu 薄膜铜浓度通过 ZnTe :Cu 的监控累计厚度计算出, 详

* 国家高技术研究发展计划(863)批准号:2003AA513010), 教育部博士点基金(批准号:20050610024)和四川省应用基础项目(批准号:2006J13-08)资助的课题.

† 通讯联系人, E-mail: zjgcd@sohu.com

细制备方法见文献 [9, 10]。薄膜退火时将退火温度上升到与沉积温度相同时, 停止加温, 然后自然冷却, 气氛为氮气。C-V 与 I-V 测试时将样品制作成面积为 0.1256 cm^2 圆形小电池。多晶 ZnTe/ZnTe :Cu 的沉积条件如表 1 所示。

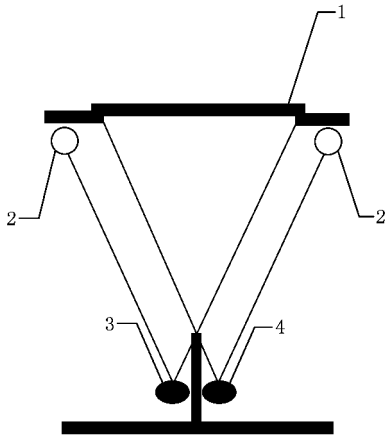


图1 真空共蒸发沉积设备示意图(1 为衬底, 2 为石英监测探头, 3, 4 为蒸发源)

表1 ZnTe/ZnTe :Cu 的沉积条件

编号	衬底温度/℃	沉积速率/(nm/s)	
		ZnTe	ZnTe :Cu
a	20(常温)	0.2	0.01
b	70	同上	同上
c	100	同上	同上
d	185	同上	同上

2.2. 测试

使用 Agilent 公司的 4284A 型半导体特性测试仪测试 C-V 特性和暗 I-V; XRD 测试是在丹东生产的 y-4QX 射线衍射仪上进行, 使用 Cu 的 K_{α} 辐射测试, 扫描范围 10° — 90° , 扫描速度 $0.6^{\circ}/\text{s}$; XPS 测试用英国 Kratos 公司生产的 XSAM8000 多功能表面分析系统, 电池的性能用西安交通大学研制的太阳能电池性能测试仪测定, 光强为 $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 。

3. 结果与讨论

3.1. XRD 特性分析

图 2 是不同衬底温度下沉积的 ZnTe :Cu 多晶薄膜的 XRD 图谱。

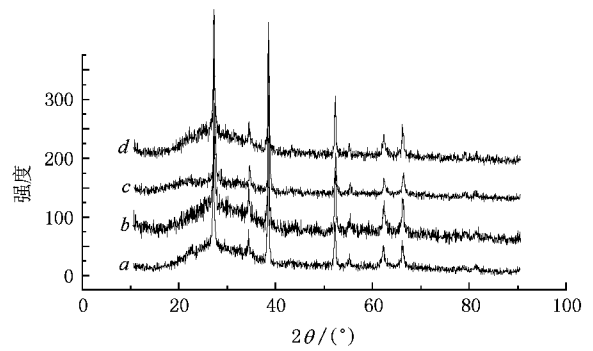


图2 不同衬底温度沉积的 ZnTe :Cu 的 XRD(退火前)

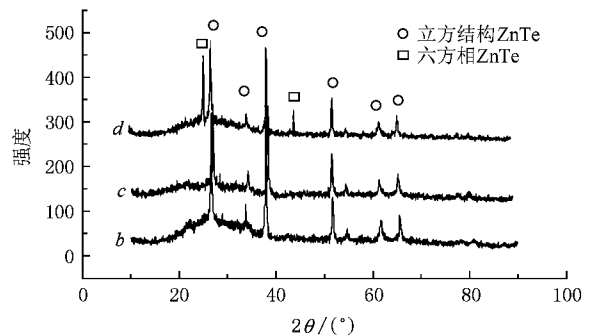


图3 不同衬底温度沉积的 ZnTe :Cu 的 XRD(退火后) (a 为常温, b 为 70°C , c 为 100°C , d 为 185°C)

从图中看薄膜呈现立方结构, 高度(111)择优取向, 但峰的位置变化不明显, 表明不同条件下沉积的 ZnTe :Cu 薄膜结构几乎相同, 衬底温度对薄膜的结构影响, 只表现在峰的强度上有所变化^[11]。

图 3 给出了退火后的 XRD, 从图中看出在 70°C 和 100°C 下退火后薄膜结构无明显变化, 但经过 185°C 退火后出现了六方相, 这是 ZnTe 薄膜在 170°C 附近可能发生结构相变所致^[12]。

3.2. XPS 分析

为了进一步研究掺 Cu 对薄膜性能的影响, 我们对 ZnTe :Cu/ZnTe 样品进行了 XPS 分析, 用溅射的时间来描述表面的剥层深度, 图 4 为 Cu2p 分谱, 从图中看出随着溅射时间的增加, Cu2p 峰位没有明显变化, 表明薄膜中的 Cu 是以原子状态存在。

图 5 为 Cu 浓度随溅射时间变化的分布图, 可以看出, Cu 浓度随溅射时间的变化规律大致相同, 呈现高斯分布, 开始溅射时, Cu 浓度相对较低, 这可能是由于在膜的表面吸附了 C, O 等元素, 导致 Cu 的浓度相对较小, 随着溅射时间的增加, Cu 浓度达到

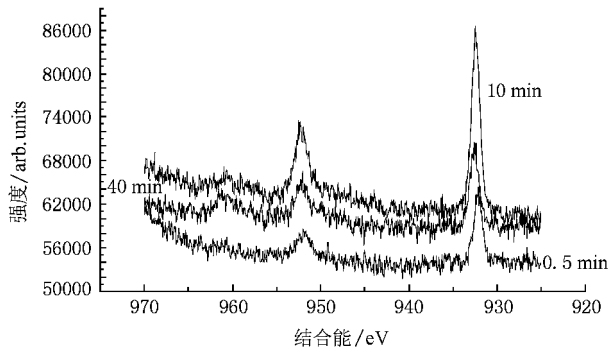


图 4 Cu_{2p}分谱

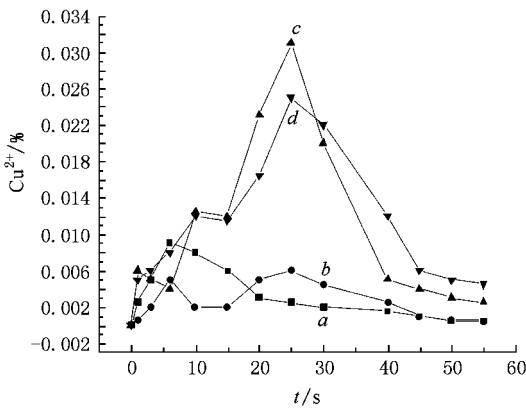


图 5 Cu 的浓度随溅射时间分布图

一最大值,然后迅速降低.我们根据溅射速度,溅射的时间分别计算了薄膜的溅射厚度,最大值位于 ZnTe :Cu 层,表明掺杂浓度较高,这有利于电池的背接触^[13].随着溅射时间的增加,Cu 浓度急剧减小,这时已达到 ZnTe 层,表明 ZnTe 层起到了阻止 Cu 原子扩散的作用.我们比较了各组样品,发现 100 °C 沉积的 ZnTe/ZnTe :Cu 复合膜,有效掺杂浓度较高,而 ZnTe 层对 Cu 的阻止作用也较好.

3.3. C-V 特性分析

沉积温度影响薄膜中 Cu 的浓度分布,也必然会影响器件的性能,为此我们在制备了 CdS/CdTe 薄膜的样品上,用共蒸发法在不同温度下沉积了 ZnTe/ZnTe :Cu 复合层,然后镀上 Ni.测量了它们的 C-V 特性.由于 CdTe 太阳能电池是突变结,电容 C 可以表示为

$$\frac{1}{C^2} = \frac{\chi(V_D - V)}{A^2 \epsilon_r \epsilon_0 q N_A} \quad (1)$$

将上式求得

$$\frac{d\left(\frac{1}{C^2}\right)}{dV} = -\frac{2}{A^2 \epsilon_r \epsilon_0 q N_A} \quad (2)$$

我们根据实验结果,作出了 $1/C^2-V$ 关系曲线,如图 6,并由曲线的斜率计算了 N_A ,见表 2.

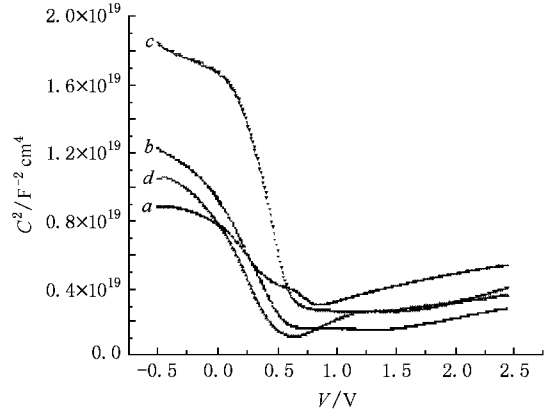


图 6 不同温度下的 $1/C^2-V$ 特性(a 为常温, b 为 70 °C, c 为 100 °C, d 为 185 °C)

(1)式中 $1/C^2$ 与 V 呈线性关系,从图 6 的曲线看出在一定偏压范围内, $1/C^2$ 与电压接近线性,实验结果与(1)式相符,曲线的特征与突变结很类似,另外我们从表 2 中看到 100 °C 下沉积 ZnTe :Cu 的样品结电容较小,空间电荷区较大,载流子浓度变化不大.我们知道影响载流子浓度的因素很多,不但与掺杂 Cu 浓度有关而且还与退火条件和退火气氛有关^[14].

3.4. I-V 特性分析

对上述样品在相同的温度下(300 K)测试了暗 I-V 特性,如图 7 所示.

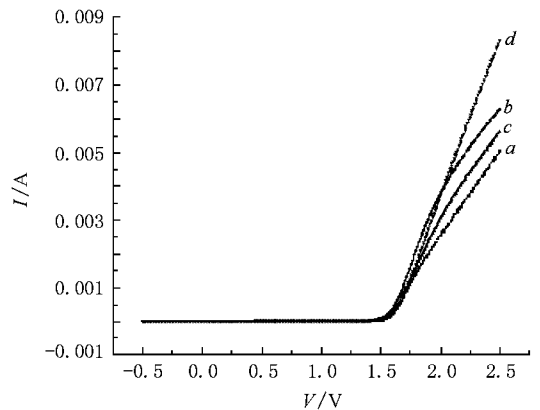


图 7 暗 I-V 特性(a 为常温, b 为 70 °C, c 为 100 °C, d 为 185 °C)

我们发现常温下沉积的电池较其他三个电池较差,这可能是温度低时 ZnTe :Cu/ZnTe 层结晶比较

差,导致载流子难以被收集.样品的反向暗饱和电流和二极管理想因子如表 2 所示.

表 2 不同衬底温度沉积样品的二极管特性

样品型号	载流子浓度 $N_A/10^{20}$	势垒宽度 $X_D/10^{-9}$ m	二极管理想因子 A	反向饱和电流 J_0/A
<i>a</i>	1.2	3.17	3.36	-1.36×10^{-5}
<i>b</i>	0.58	3.80	2.67	-1.57×10^{-6}
<i>c</i>	0.26	6.81	2.55	-1.41×10^{-6}
<i>d</i>	1.03	3.42	3.28	-1.33×10^{-5}

另外我们还发现,常温下沉积 ZnTe/ZnTe :Cu 的电池二极管理想因子较大,而暗饱和电流也较大,电池的结特性比较差;而在一定温度下沉积 ZnTe/ZnTe :Cu 的器件二极管理想因子较小,暗饱和电流较小,电池的结特性较好,在 100 mW/cm^2 光强下测量了它们的 $I-V$ 特性,结果如表 3,可以看出 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 沉积的 ZnTe/ZnTe :Cu 复合层作背接触的电池效率最高,表明 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 沉积 ZnTe/ZnTe :Cu 较适宜.

表 3 不同衬底温度下沉积的 ZnTe :Cu 的器件参数

样品编号	V_{oc}/V	I_{sc}/mA	FF/%	$\eta/\%$
<i>a</i>	0.6536	2.75	54.62	7.83
<i>b</i>	0.6634	2.74	55.37	7.87
<i>c</i>	0.7149	2.72	58.21	9.02
<i>d</i>	0.6448	2.76	56.25	7.99

4. 结 论

1. 用共蒸发法在不同温度下沉积的 ZnTe/ZnTe :Cu 多晶薄膜的结构基本相同,经较低温度退火后也未发生变化,而经较高温度($185 \text{ }^\circ\text{C}$)退火后,发生了结构相变,出现了六方相.通过对不同温度沉积的薄膜中 Cu 的存在状态, Cu 浓度分布比较后表明认为在 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 下沉积的薄膜中, ZnTe 起到了阻止 Cu 原子扩散的作用.

2. 用 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 沉积的 ZnTe/ZnTe :Cu 多晶薄膜作为背接触层,制备的太阳电池具有较大的势垒宽度,且电容较小,二极管特性较好,具有较高的转换效率.

感谢四川大学分析测试中心陈静老师所作的 XPS 测试和材料学院的朱居木教授作的 XRD 测试及有益的讨论.

[1] Romeo N, bosio A, Tedeschi R, Canevari V et al 2000 *Thin Solid Films* **327** 361
 [2] Wu X Z 2004 *Solar Energy* **77** 803
 [3] Jae. Ho Yun, Ki Hwan Kim, Doo Youl Lee et al 2003 *Solar Energy Materials and Solar Cells* **75** 203
 [4] Meyers P V 1993 *Appl. Phys.* **73** 8381
 [5] Dobson K 2000 *Solar Energy Materials&Solar Cells* **62** 295
 [6] Gessert T A 1997 *Twenty Sixth IEEE PVSC* 419
 [7] Zeng G G, Zheng J G, Li B, Lei Z, Wu L L, Cai Y P, Li W, Zhang J Q, Cai W, Feng L H 2006 *Acta Phys. Sin* **55** 4854 (in Chinese) [曾广根、郑家贵、黎兵、雷智、武莉莉、蔡亚平、李卫、张静全、蔡伟、冯良桓 2006 物理学报 **55** 4854]
 [8] Kevin D D, Visoly-Fisher I, Hodes G, Cahen D et al 2000 *Solar Energy Materials&Solar Cell* **62** 295

[9] Xia G P, Zheng J G, Li B et al 2004 *Journal of Sichuan University* **41** 118 (in Chinese) [夏庚培、郑家贵、黎兵等 2004 四川大学学报 **41** 118]
 [10] Pudov A O, Gloeckler M, Dentsu S H, Sites J R et al 2002 *IEEE* **760**
 [11] Yang X W, Zheng J G, Zhang J Q et al 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2504 (in Chinese) [杨学文、郑家贵、张静全等 2006 物理学报 **55** 2504]
 [12] Zheng J G, Zhang J Q, Cai W, Li B, Cai Y P, Feng L H 2001 *Chinese Journal of Semiconductors* **22** 171 (in Chinese) [郑家贵、张静全、蔡伟、黎兵、蔡亚平、冯良桓 2001 半导体学报 **22** 171]
 [13] Pavaskar N, Menezes C 1968 *Jap. J. Appl. Physics* **7** 743
 [14] Gessert T A 1996 *J. Vac. Sci. Technol. A* **14** 806

The influence of deposition conditions on the structure of ZnTe/ZnTe :Cu thin films and the properties of CdTe cells^{*}

Zhong Zheng-Xiang¹⁾ Zheng Jia-Gui^{1)†} Zhong Yong-Qiang²⁾ Yang Fan¹⁾ Feng Liang-Huan¹⁾ Cai Wei¹⁾
Cai Ya-Ping¹⁾ Zhang Jing-Quan¹⁾ Li Bing¹⁾ Lei Zhi¹⁾ Li Wei¹⁾ Wu Li-Li¹⁾

¹ *School of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610064, China*

² *China Academy of Engineering Physics, Miangang 621900, China*

(Received 4 November 2007; revised manuscript received 27 February 2008)

Abstract

Polycrystalline film of ZnTe/ZnTe :Cu is fabricated by co-vaporization. The influence of evaporation temperature on the structure of the film and Cu distribution in the film and performance of the cell fabricated with the films are studied by XRD, XPS, $C-V$ and $I-V$ analysis. The results indicate that, (1) the deposition temperature has less effect on the structure of the film ZnTe/ZnTe :Cu, (2) the fact that the Cu concentration in the film deposited at 100°C rises to a maximum and descends rapidly shows the function of ZnTe film in preventing Cu atoms from diffusing in the film and the CdTe cell fabricated with the film shows a wider barrier (X_D), smaller capacitance, better diode characteristic and larger conversion efficiency.

Keywords: polycrystalline ZnTe film, deposition temperature, structure of films, device performance

PACC: 7280E, 7340L, 7360F

^{*} Project supported by the National High Technology Development Program of China (Grant No. 2003AA513010), the Doctorate Foundation of the State Education Ministry of China (Grant No. 20050610024), and the Basic Research Foundation of Sichuan Province (Grant No. 2006J13-08).

[†] Corresponding author. E-mail: zjgd@sohu.com