

不同温度下制备的 CdTe 薄膜对太阳电池 光电性能的影响^{*}

李愿杰 郑家贵[†] 冯良桓 黎 兵 曾广根 蔡亚平 张静全
李 卫 雷 智 武莉莉 蔡 伟

(四川大学材料科学与工程学院, 成都 610064)

(2008 年 8 月 29 日收到 2009 年 4 月 1 日收到修改稿)

在不同温度下用近空间升华法(CSS)制备了 CdTe 多晶薄膜, 结合 $I-V$, $C-V$ 特性及深能级瞬态谱研究了不同温度制备的 CdTe 薄膜对 CdS/CdTe 太阳电池性能的影响. 结果表明, 制备温度对电池组件的开路电压影响不大, 对短路电流和填充因子有影响, CdTe 薄膜的深中心对温度和频率的响应基本一致. 580℃制备的样品暗饱和电流密度最小, 载流子浓度较高, 光电特性较好, 而且空穴陷阱浓度较低, 深中心复合作用较小. 在此研究基础上制备出了面积为 300 mm × 400 mm, 组件转换效率为 8.2% 的大面积 CdTe 太阳电池.

关键词: 制备温度, CdTe 薄膜, 深能级瞬态谱(DLTS), CdS/CdTe 太阳电池

PACC: 8110, 7340L, 7390

1. 引 言

CdTe 的能隙为 1.5 eV, 很接近太阳电池需要的最优化能隙, 吸收系数约为 10^5 cm^{-1} , 1 μm 厚的薄膜足以吸收大于 CdTe 禁带的辐射能量的 99%^[1,2].

近年来, CdTe 薄膜太阳电池的研究与应用发展十分迅速^[3,4], 小面积电池的转换效率已达 16.5%^[5], 在产业化方面, 在国外, 德国 ANTEC 公司和美国 First Solar Inc. (前身为 Solar Cells Inc.) 发展以近空间升华沉积技术为基础的规模生产技术; 日本 Matsushita 公司和英国 BP 公司则分别发展了丝网印刷、电沉积规模生产技术. CdTe 组件的最高转换效率分别达到 10% (Antec Solar, 86 cm^2)^[6], 8.7% (Matsushita, 1200 cm^2)^[7], 10.7% (BP Solarex, 0.94 m^2)^[8]. 在国内, 四川大学太阳能材料与器件研究所已经建成国内第一条中试生产线, 制作的大面积 (300 mm × 400 mm) 电池组件效率超过 8%. 我们注意到在 CdTe 太阳电池的制备中, 薄膜的均匀性至关重要, 而制备温度是影响薄膜均匀性的关键因素^[9].

因此, 开展对 CdTe 薄膜制备温度的研究有着重要的理论意义和实际应用前景.

我们用 CSS 法在不同的温度制备出 CdTe 薄膜, 并用相同工艺制备成器件. 根据太阳电池性能参数的测量结果结合单元电池的 $I-V$, $C-V$ 曲线^[10-12] 和深能级瞬态谱(DLTS)^[13,14], 分析了制备温度对 CdS/CdTe 太阳电池性能的影响. 通过改进制备温度, 获得了转换效率较高的电池组件.

2. 实 验

2.1. 样品的制备

实验中的样品是在 300 mm × 400 mm 沉积了 SnO_2 F 透明导电膜的玻璃衬底上, 用化学水浴法(CBD)沉积了 CdS 薄膜^[15,16]; 用近空间升华法(CSS)在氩气氛下沉积 CdTe 薄膜^[17]; 用超声喷雾喷涂 CdCl_2 , 在空气中退火; 涂刷石墨作背接触层, 并在氮气气氛中退火; 分割成面积为 0.125 cm^2 的单元电池, 蒸镀 Au 作为电极.

^{*} 国家高技术研究发展计划(863)(批准号 2003AA513010), 国家自然科学基金(批准号 260976052)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: zjgcd@sohu.com

2.2. 测试条件

用美国 Ambios XP-2 探针式台阶仪测量薄膜厚度;Agilent 公司的 4284 半导体测试仪测试暗 I - V 和 C - V 特性;西安交通大学研制的太阳电池 I - V 特性测试系统测量光 I - V 特性;匈牙利的 Smilab 公司的 DLS-83D 型深能瞬态谱仪测定深能级瞬态谱,测试仪主机的结构和 Lang 所描述的相似^[18].大面积电池组件性能报告由中科院太阳光伏发电系统和风力发电系统质量检测中心测量.

3. 结果与讨论

3.1. 薄膜厚度及太阳电池性能参数的测量

我们选择在 600℃,590℃,580℃ 下沉积了大面积 CdTe 薄膜,在中心区域(6×12 cm)用台阶仪测量的多点膜厚平均值分别为

$$d_{600^{\circ}\text{C}} = 7.2\text{ }\mu\text{m}, d_{590^{\circ}\text{C}} = 5.7\text{ }\mu\text{m}, d_{580^{\circ}\text{C}} = 4.5\text{ }\mu\text{m}.$$

不同制备温度下样品的太阳电池性能参数的测量结果如表 1 所示.

表 1 不同温度下制备的样品的 I - V 测试参数比较				
制备温度/℃	$I_{\text{SC}}/(\text{mA}/\text{cm}^2)$	V_{OC}/mV	FF/%	$\eta/\%$
580	26.5	789	59	11.6
590	24.3	787	56	10.4
600	20.8	769	49	9.1

结合表 1 中数据和膜厚测试,可知 CdTe 薄膜厚度与温度高低成正比.CdTe 薄膜的制备温度对电池组件的开路电压影响不大,对短路电流和填充因子有影响.

3.2. 暗 I - V 和 C - V 测试

图 1 是不同温度下制备的 CdTe 薄膜做成 CdS/CdTe 太阳电池组件的暗 I - V 测试结果,图 2 是 C - V 特性曲线.可以看出不同温度下电池均无反向背结,背接触良好.580℃样品的曲线的检流特性优于其他沉积温度,与光 I - V 测试相对应.

根据暗 I - V 和 C - V 曲线算出的各温度下制备的样品的暗饱和电流密度 J_0 、二极管因子 r 和载流子浓度 N_{B} 如表 2 所示.可知 580℃制备的样品的暗态饱和电流密度最小,载流子浓度也比较高,具有很好的光电性能.

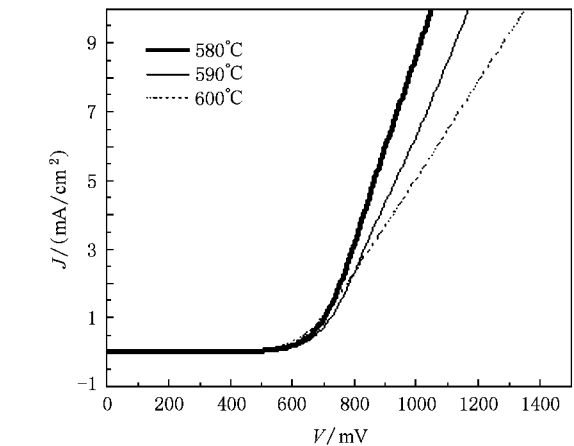


图 1 不同制备温度样品的暗 I - V 曲线

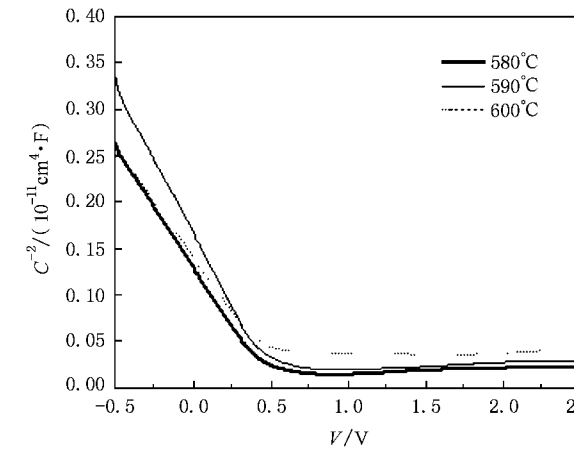


图 2 不同制备温度样品的暗 C - V 曲线

表 2 不同制备温度样品的电池参数的比较			
制备温度/℃	$J_0/(10^{-10}\text{ mA}/\text{cm}^2)$	r	$N_{\text{B}}/10^{14}\text{ cm}^{-3}$
580	6.08	2.36	2.877
590	9.59	2.41	1.862
600	9.92	2.73	3.704

3.3. DLTS 测试

在 CdS/CdTe 薄膜太阳电池中,n 型 CdS 薄膜层视为高掺杂,与 p 型 CdTe 薄膜层形成 n^+p 结,这符合 DLTS 的理论模型.在 DLTS 测试中,获得的信息主要来源于 CdS/CdTe n^+p 结耗尽层中 p 型 CdTe 薄膜层,这就为我们研究 CdTe 薄膜的制备温度对 CdS/CdTe 薄膜太阳电池的性能的影响提供了可能.

图 3 是不同温度下制备的样品的变温深能级瞬态谱图.测试时所加的偏转电压 $U_{\text{R}} = -0.4\text{ V}$,脉冲

宽度为 $16\ \mu\text{s}$, 填充脉冲高度为 $0.6\ \text{V}$, 温度扫描范围为 $130\text{--}320\ \text{K}$. 计算出的杂质能级位置和浓度如表 3 所示.

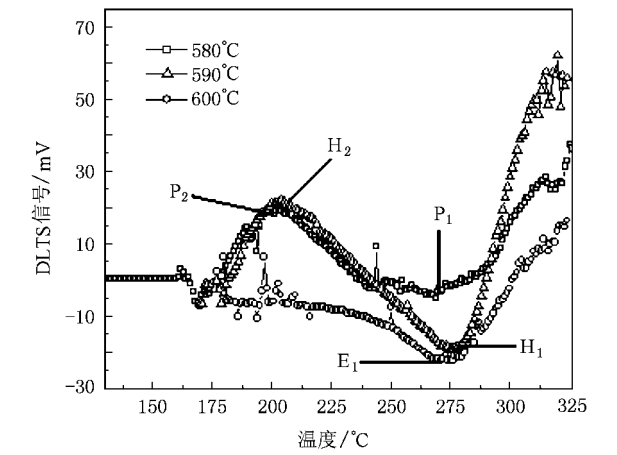


图 3 不同温度的样品的温度扫描深能级瞬态谱

表 3 三个样品的深能级瞬态谱数据

	杂质能级位置 E_{T}/eV	杂质浓度 $N_{\text{T}}/10^{12}\text{cm}^{-3}$
P_1	0.328	1.08
P_2	0.271	0.98
H_1	0.358	1.17
H_2	0.255	1.19
E_1	0.491	1.47

如图 3 中所示, 不同曲线上的峰代表不同的深中心在不同能级位置 and 不同温度下的深能级信号. P_1, P_2 为 580°C 下制备样品的深中心, H_1, H_2 为 590°C 下制备样品的深中心, E_1 为 600°C 下制备样品的深中心. 其中在 $275\ \text{K}$ 左右, 三个样品同时具有相同的深能级信号.

根据 Shockley-Read-Hall 描述缺陷的产生-复合的动力学过程 (SRH 理论). 半导体中的电子和空穴的产生-复合-陷落的过程是通过单一复合中心的发射与俘获来实现的. 深能级瞬态谱研究的是 SRH 理论中处于核心地位的产生-复合-陷阱中心, 即 GRT 中心. 围绕 GRT 中心不断地发生电子与空穴的发射与俘获过程, 对半导体的载流子具有复合作用. 由于深中心杂质对半导体中的载流子的复合作用, 而通过表 3 可知在 $275\ \text{K}$ 附近, 580°C 下制备样品的空穴陷阱浓度 P_1 最小. 而在 $200\ \text{K}$ 附近, 电子陷阱浓度也是 P_2 较小. 因此 580°C 下制备的样品的深中心复合作用比其余两个样品要小, 样品的载流子浓度相比之下更高, 电池组件的光电性能更好. 这与前面的

暗 I - V 和 C - V 性能测试相一致.

图 4 是 580°C 下制备的 CdS/CdTe 太阳电池的恒温频率扫描深能级瞬态谱, 根据曲线算出浅能级杂质浓度 N_{T} 为 $8.58 \times 10^{13}\text{cm}^{-3}$. 其中的反向偏压 $U_{\text{R}} = -0.3\ \text{V}$, 脉冲宽度为 $16\ \mu\text{s}$. 测试温度分别为 $199\ \text{K}, 207\ \text{K}, 215\ \text{K}$.

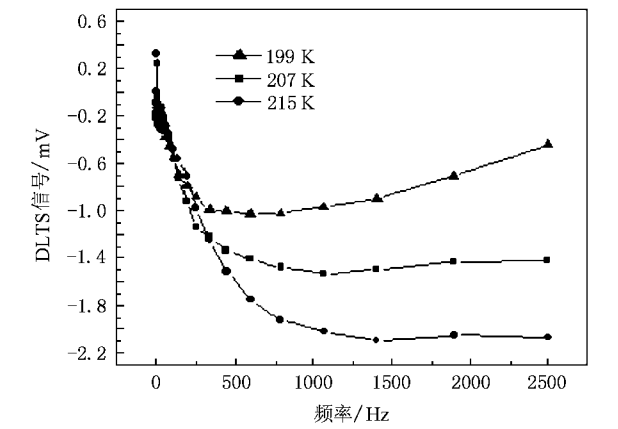


图 4 580°C 下制备的样品的频率扫描深能级瞬态谱

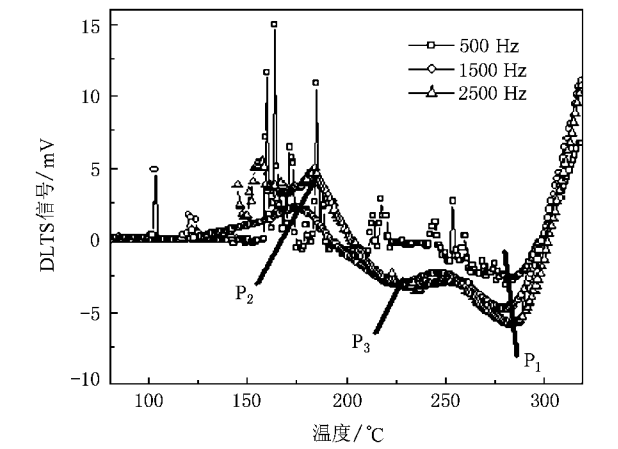


图 5 580°C 下制备的样品的温度扫描深能级瞬态谱

图 5 为 580°C 下制备的 CdS/CdTe 太阳电池的变温深能级瞬态谱. 所加偏转电压 $U_{\text{R}} = -0.4\ \text{V}$, 脉冲宽度为 $16\ \mu\text{s}$, 填充脉冲高度为 $0.6\ \text{V}$, 温度范围为 $80\text{--}320\ \text{K}$, 可以看出在温度为 $280\ \text{K}$ 附近三条曲线对应一个明显的峰, 标记为 P_1 , 对应为空穴陷阱. 其 Arrhenius 曲线如图 6 所示, 浓度为 $8.58 \times 10^{13}\text{cm}^{-3}$, 能级位置为 $E_{\text{C}} - 0.343\ \text{eV}$, 俘获截面 σ 大小约为 $6.73 \times 10^{-16}\text{cm}^2$.

而 P_2, P_3 由于受到 $500\ \text{Hz}$ 和 $1500\ \text{Hz}$ 这两条较低频率曲线深能级信号波动太大的影响, 无法计算

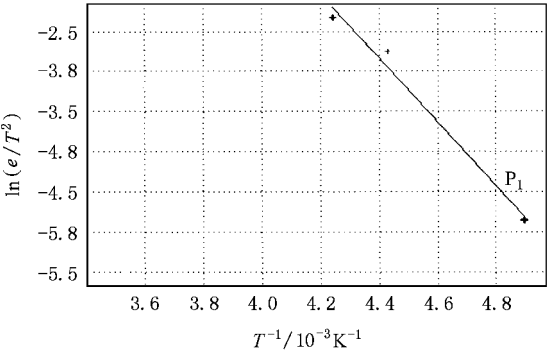


图 6 580℃下制备的样品的 Arrhenius 曲线

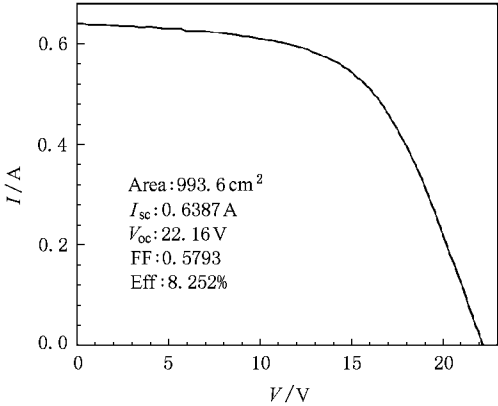


图 7 大面积组件的光 $I-V$ 特性测试

出其 Arrhenius 曲线. 但是可以判断 P_2 应为电子陷阱, P_3 为空穴陷阱. 根据深能级瞬态谱的原理, 低频下, 选择性响应对此类深中心电容信号的输入不规则跳跃, 使得深能级瞬态谱信号不规则跳跃, 波动太大.

低频下, 深能级杂质的 DLTS 信号响应不理想, 有很多噪音, 因为测试方式默认为杂质中心位于 CdTe 薄膜层内, CdTe 薄膜的性质决定了其深中心的掺杂情况. 其制备温度和其他制备条件, 以及后处理工艺对 CdTe 薄膜的掺杂的影响有待进一步研究.

根据以上的研究分析, 我们在 CdTe 薄膜的制备中, 调整了温度的加热方式控制, 使温场各个点的监控温度尽量保持在 580℃ 左右. 最终获得的 CdS/CdTe 太阳能电池组件 (993.6 cm²) 参数为 $I_{sc} = 0.63$ A, $V_{oc} = 22.16$ V, $FF = 57.93\%$, $\eta = 8.25\%$. 其测量的 $I-V$ 特性如下图 7 所示.

4. 结 论

1. 不同温度下制备出大面积 CdTe 薄膜, 发现

制备温度与厚度成正比. CdTe 薄膜的制备温度对 CdS/CdTe 太阳能电池组件的开路电压影响不大, 但是对短路电流和填充因子有影响.

2. 结合暗 $I-V$ 和 $C-V$ 测试的结果, 580℃ 制备的样品暗态饱和电流密度最大, 载流子浓度也比较高, 具有很好的光电性能.

3. 根据 SRH 理论, 通过 DLTS 测试及深能级瞬态谱的分析, 不同温度制备的 CdTe 薄膜的深中心对温度和频率的响应基本一致, 即掺杂情况基本相同. 但是 580℃ 样品的空穴杂质浓度要比其余两个温度下低. 深中心复合作用比其余两个样品要小一些, 因此样品的载流子浓度要高一些, 电池组件的光电性能更好. 这与前面的暗 $I-V$ 和 $C-V$ 测试相一致.

4. 通过调整大面积 CdTe 薄膜连续沉积系统的制备温度控制, 最终获得了效率较高的大面积 CdTe 太阳能电池.

感谢中科院太阳光伏发电系统和风力发电系统质量检测中心老师对大面积 CdS/CdTe 太阳能电池组件的测量.

[1] Brinkman A W 1994 *Properties of Narrow Gap Cadmium-Based Compounds* edited by P. Capper (IEE, London 1994), 10 591

[2] Chu T L, Chu S S 1995 *Solid State Electronic* **38** 533

[3] Chopra K L, Paulson P D, Dutta V 2004 *Prog. Photovolt. : Res. Appl.* **12** 69

[4] Morales-Acevedo A 2006 *Solar Energy* **80** 675

[5] Wu X, Keane J C, Dhare R G, DeHart C, Albin D S, Duda A, Gessert T A, Asher S, Levi D H, Sheldon P 2001 *Munich* (Germany) 995

[6] Bonnet D 1999 *Thin Solid Films* **361** 547

[7] Powell R C, Sasala R, Rich G 1996 *Conf. Rec. 25th IEEE PVSC* 785—788

[8] Suyama N, Arita T, Nishiyama 1990 *Conf. Rec. 21th IEEE PVSC* 498—503

[9] Khrypunov G, Romeo A, Kurdesau F, Bätzner D L, Zogg H, Tiwari A N 2006 *Solar Energy Materials & Solar Cells* Apr **90** Issue 6, p664—677

[10] Versluys J, Clauws P, Nollet P, Degraeve S, Burgelman M 2003 *Thin Solid Films*, **431/432** 148, 5

[11] Yang X W, Zheng J G, Feng L H, Cai W, Cai Y P, Zhang J Q, Li

- W, Li B, Lei Z, Wu L L 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2504 (in Chinese) [杨学文、郑家贵、冯良桓、蔡伟、蔡亚平、张静全、李卫、黎兵、雷智、武莉莉 2006 物理学报 **55** 2504]
- [12] Li Q, Zheng Y F, Zhou X L, Sun Y F, Jian J K 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3880 (in Chinese) [李茜、郑毓峰、周向玲、孙言飞、简基康 2008 物理学报 **57** 3880]
- [13] Lang D V 2007 *Physica B* **401-402** 7
- [14] Lui C, Li B, Feng L H, Zhang J Q, Zheng J G, Cai Y P, Cai W, Wu L L, Li W, Lei Z, Zeng G G, Xia G P 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1987 (in Chinese) [刘才、黎兵、冯良桓、张静全、郑家贵、蔡亚平、蔡伟、武莉莉、李卫、雷智、曾广根、夏庚培 2009 物理学报 **58** 1987]
- [15] Cai Y P, Li W, Feng L H, Li B, Cai W, Lei Z, Zhang J Q, Wu L L, Zheng J G 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 438 (in Chinese) [蔡亚平、郑家贵、冯良桓、蔡伟、张静全、李卫、黎兵、雷智、武莉莉 2006 物理学报 **58** 438]
- [16] Li B, Cai Y P, Zhu J M, Zheng J G, Cai W, Feng L H 2004 *Journal of Sichuan University (Engineering Science Edition)* **36** 49 (in Chinese) [黎兵、蔡亚平、朱居木、郑家贵、蔡伟、冯良桓 2004 四川大学学报(工程科学版) **36** 49]
- [17] Zheng H J, Zheng J G, Feng L H, Zhang J Q, Xie E Q 2005 *Spectroscopy and Spectral Analysis* **25** 1071 (in Chinese) [郑华靖、郑家贵、冯良桓、张静全、谢二庆 2005 光谱学与光谱分析 **25** 1071]
- [18] Lang D V 1974 *J. Appl. Phys.* **45** 3023

The effect of different preparation temperatures on the photoelectric properties of CdTe films and solar cells^{*}

Li Yuan-Jie Zheng Jia-Gui[†] Feng Liang-Huan Li Bing Zeng Guang-Geng

Cai Ya-Ping Zhang Jing-Quan Li Wei Lei Zhi Wu Li-Li Cai Wei

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

(Received 29 August 2008 ; revised manuscript received 1 April 2009)

Abstract

In this research, the CdTe polycrystalline films are prepared at various temperatures by close-spaced sublimation. The experiment was conducted to investigate how difference in preparation temperature effects on CdTe/CdS solar cells by the characteration of I - V , C - V curves and deep level transient spectroscopy. The result shows that the difference of temperatures has some effect on I_{sc} and FF, but not on V_{oc} . The samples prepared at 580°C have lowest dark saturated current density, higher carrier concentration and the photovoltaic performance is preferable. The response of deep-level impurities in CdTe films is unchanged with temperature and frequency, but the sample prepared at 580°C has less deep-level impurity recombination because of lower hole trap concentration. Then, the CdS/CdTe solar cells with large area of 300 mm × 400 mm have efficiency reaching 8.2% by improving the uniformity of temperature field.

Keywords : preparing temperature, CdTe thin films, deep level transient spectroscopy(DLTS), CdS/CdTe solar cell

PACC : 8110, 7340L, 7390

^{*} Project supported by the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2003AA513010), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60976052).

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