

CdTe 薄膜太阳能电池背接触的研究*

贺剑雄[†] 郑家贵 李 卫 冯良桓 蔡 伟 蔡亚平
张静全 黎 兵 雷 智 武莉莉 王文武

(四川大学材料科学与工程学院, 成都 610064)

(2006 年 8 月 31 日收到, 2007 年 1 月 26 日收到修改稿)

用近空间升华法制备了 CdTe 多晶薄膜, 用硝酸-磷酸(NP)混合液对薄膜表面进行了腐蚀. 经 SEM 观测, 腐蚀后的 CdTe 薄膜晶界变宽. XRD 测试发现, 经 NP 腐蚀后, 在 CdTe 薄膜表面生成了一层高电导的富 Te 层. 在腐蚀后的 CdTe 薄膜上分别制备了 Cu, Cu/ZnTe, Cu/ZnTe, ZnTe/ZnTe, ZnTe/Cu 四种背接触层, 比较了它们对太阳能电池性能的影响. 结果表明, 用 ZnTe/ZnTe:Cu 复合层作为背接触层的效果较好, 获得了面积为 0.5 cm^2 , 转换效率为 13.38% 的 CdTe 多晶薄膜太阳能电池.

关键词: 硝酸磷酸腐蚀, 背接触层, CdTe 太阳能电池

PACC: 8160C, 7340L, 7360L

1. 引 言

CdTe 多晶薄膜是一种重要的光电材料, 光能隙为 1.45 eV , 是公认的理想太阳能电池材料^[1]. 在太阳能电池制备中, 由于 CdTe 的自补偿效应而不易高掺杂, 它的电子亲和势高, 高功函数的金属与 p-CdTe 将形成肖特基势垒. 而且, 由于表面局部费米能级的钉扎效应, 增加了形成低电阻接触的困难^[2,3].

实验表明, 用腐蚀液对 CdTe 薄膜进行处理改变表面的化学构成, 既能消除因退火而产生的氧化层, 又可以形成低电阻接触, 是 CdTe 太阳能电池研制中的关键技术. 常用的腐蚀液为溴甲醇(BM)和 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7:\text{H}_2\text{SO}_4(\text{KD})$ ^[4-7]. Danaher 等人^[5]的研究表明, 尽管 BM 和 KD 腐蚀液在 CdTe 薄膜表面生成富 Te 层, 但是这些腐蚀液有一些严重的缺点. 用 KD 处理的表面形成一层阻碍形成低电阻接触的 TeO_2 层. 用 BM 处理的表面, Br 穿过 CdTe 薄膜并在 CdS/CdTe 界面聚集. 因此, 寻找新的腐蚀溶液和腐蚀工艺成为 CdTe 太阳能电池研究中的重要课题.

我们用硝酸-磷酸(NP)腐蚀液对 CdTe 多晶薄膜表面进行了腐蚀, 研究了不同时间腐蚀后薄膜结构的变化, 并在腐蚀后的 CdTe 多晶薄膜上制备了四种

不同结构的背接触层, 比较了它们对 CdTe 太阳能电池性能的影响.

2. 实 验

2.1. 样品的制备

本实验样品的窗口层 n-CdS 用化学水浴法(CBD)在有 $\text{SnO}_2:\text{F}$ 薄膜的玻璃上沉积, 吸收层 p-CdTe 薄膜采用我们自己设计的近空间升华系统制备. 源与衬底分别用碘钨灯加热, 通过调制加热功率来改变与控制它们的温度, 沉积过程在氩、氮和空气 中进行, 真空度为 10^{-1} Pa . 用高纯氮作为保护气体, 样品在 CdCl_2 蒸气氛围、 385°C 下热处理 20 min. 热处理后的 CdTe 样品用硝酸-磷酸混合溶液进行表面处理. NP 溶液中 $\text{HNO}_3(65\%)$, $\text{H}_3\text{PO}_4(85\%)$ 与去离子水的体积比为 1:70:30, 腐蚀时间为 60 s. 用我们自己设计的共蒸发系统沉积 Cu, ZnTe, ZnTe:Cu, 系统的真空度为 10^{-4} Pa , 沉积时两个独立的源被隔板分开, 分别加热. 两个石英探头分别对 ZnTe 和 Cu 的沉积速率及累计厚度做同步监控, 以控制掺铜浓度及膜的厚度^[8]. Ni 采用电子束蒸发沉积, 沉积 Ni 膜时的真空度为 $(2-3) \times 10^{-3} \text{ Pa}$.

* 国家高技术研究与发展计划(批准号:2003AA513010), 中国高校博士点基金(批准号:20050610024), 四川省应用基础项目(批准号:2006J13-083)资助的课题.

[†] E-mail: xiaoxiong174@163.com

2.2. 样品的测试

X 射线衍射测试在辽宁丹东射线集团有限公司生产的 DX-1000 X 射线衍射仪上进行,使用 $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.154184 \text{ nm}$) 辐射测试,扫描范围 2θ 为 10° — 90° ,扫描速度 $0.06^\circ/\text{s}$. 薄膜的表面形貌采用 Hitachi S-450 型扫描电镜 (SEM) 观测. 组分由英国 KRATOS CO 的 XSAM800 型 X 射线光电子能谱 (XPS) 仪获得,辐射源为 $\text{Mg-K}\alpha$. 光照下太阳能电池的输出特性和性能参数是用西安交通大学研制的太阳能电池测试仪测试,光源为 TG-X1000 型长弧氙灯,入射光强为 $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$.

3. 结果与讨论

3.1. NP 腐蚀 CdTe 多晶薄膜

3.1.1. 实验过程及现象

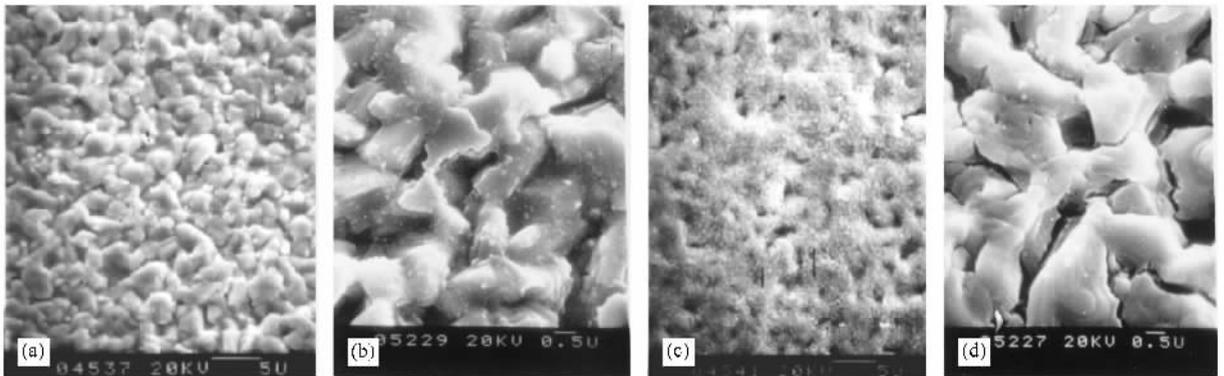


图 1 NP 腐蚀 CdTe 表面的 SEM 图片 (a) NP(1:10:0) 腐蚀前 (b) NP(1:70:30) 腐蚀前 (c) NP(1:10:0) 腐蚀 60 s (d) NP(1:70:30) 腐蚀 50 s

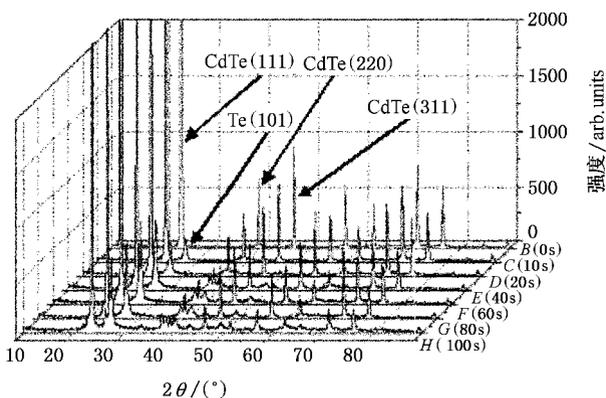


图 2 不同腐蚀时间 XRD 图谱

图 2 为 CdTe 薄膜经不同时间腐蚀后的 XRD 图. 从图中可以看出经过 10 s 腐蚀后出现了六方结

构的 $\text{Te}(101)$ 衍射峰,而且随着腐蚀时间增加,峰值增强. 同时, $\text{CdTe}(220)$ 和 (311) 峰也随着腐蚀时间的增加而减小. 因此,我们认为,经 NP 腐蚀液腐蚀的 CdTe 薄膜表面有六方结构的 Te 产生. Te 的带隙宽度只有 0.33 eV ,这么窄的带隙几乎可以吸收所有波长的太阳光. 但是在 p-CdTe 与 Te 之间会存在一个反向势垒阻碍电子向前电极的移动,使电子和空穴在此处复合,使 Te 层不能与金属电极形成很好的欧姆接触. 因此会影响 CdTe 太阳能电池的性能. 从表 1 看出, NP 腐蚀后直接沉积 Ni 电极得到的电池效率很低.

3.1.2. 腐蚀前后样品的 SEM 图谱

我们观测了 NP 腐蚀对 CdTe 多晶薄膜的表面形貌的影响,如图 1 所示. SEM 图显示出 NP 腐蚀液对表面和晶界具有很强的腐蚀效果. 腐蚀前,表面是很粗糙,晶粒也比较致密(如图 1(a)(b)). 腐蚀后,晶界变宽,而且表面更光滑和具有光泽(如图 1(c), (d)).

3.1.3. NP 腐蚀液腐蚀样品后的 XRD 图谱

为了获得低电阻接触,我们用相同的制备条件

3.2. 不同背接触层对器件性能的影响

制备了 CdTe 薄膜. 经相同的 NP 腐蚀条件和腐蚀时间腐蚀后, 分别制备了 Cu, Cu/ZnTe :Cu, ZnTe :Cu, ZnTe/ZnTe :Cu 四种背接触层. 比较了各类电池的性能.

3.2.1. Cu/Ni 背接触层

我们在 NP 腐蚀后的 CdTe 薄膜表面沉积一层厚度为 2.5 nm 的 Cu, 在氮气保护 190°C 下暗场退火 40 min. 为了研究退火后薄膜微结构的变化, 我们对

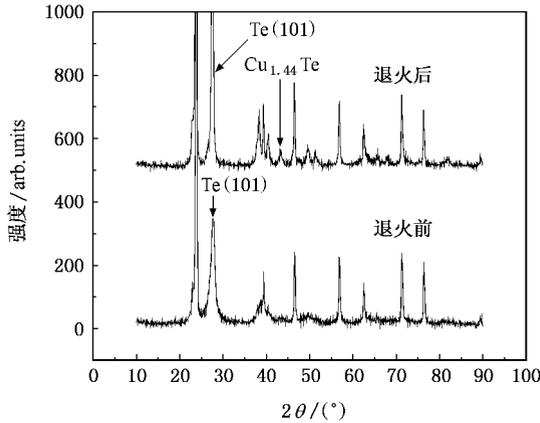


图 3 沉积 Cu 后退火前后的 XRD 图谱

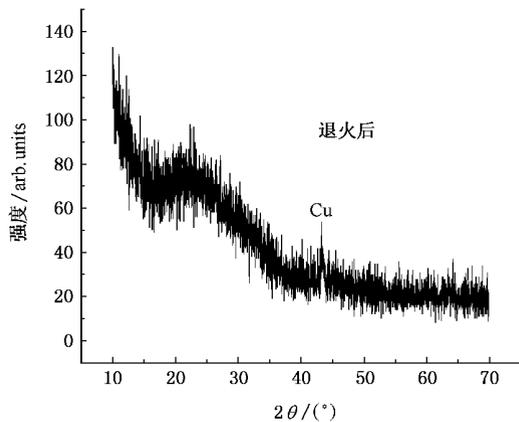
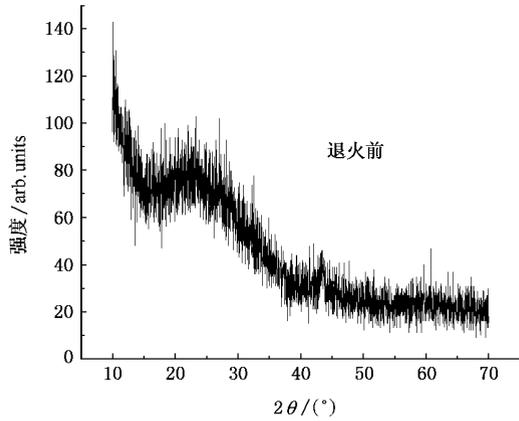


图 4 Cu 薄膜退火前后的 XRD 图谱

沉积 Cu 后的样品退火前后组分的变化进行了 XRD 测试. 图 3 是样品的 XRD 图谱, 从图中看出, 退火之后出现了 $Cu_{1.44}Te$ 的衍射峰, 而且 Te 的 (101) 衍射峰有所增强. 但是在退火前后都没有 Cu 的衍射峰出现, 为了理解上述实验事实, 我们在载玻片上沉积了一层厚度为 40 nm 的 Cu, 对未退火及经 190°C 退火的样品进行了 XRD 测试, 如图 4. 从图中看出, 未退火的 Cu 膜是非晶态, 经 190°C 退火后, 晶粒长大, 并出现少许结晶. 我们认为, 用共蒸发沉积的 Cu 是非晶态, 随着温度的升高, Cu 离化为 Cu^+ 和 Cu^{++} , 并且和 Te 结合生成碲铜相. 除了生成 $Cu_{1.44}Te$ 外, 还可能生成 CuTe 和 Cu_2Te . 图 5 所示为退火前的 XPS 全谱图. 图 6 为退火前 Cu 的精细谱图. 图 7 所示为退火后剥离 15 Å 后的 XPS 的全谱图. 从全谱上很容易地看到 Cu, Te, C, O 元素的存在, 但是 Cu 元素的峰很弱. Te 元素的峰很强. O 元素可能是由于表面吸附或者 Te 氧化引起的. 从全谱上可以看到出现了 Cd 的峰, 但是非常微弱. 结合 XRD 表明 NP 腐蚀后

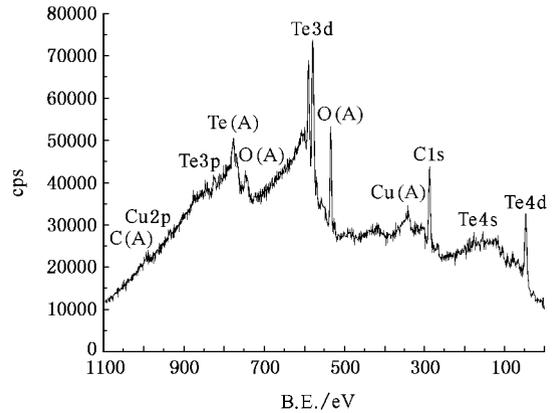


图 5 沉积 Cu 后退火前的 XPS 的全谱图

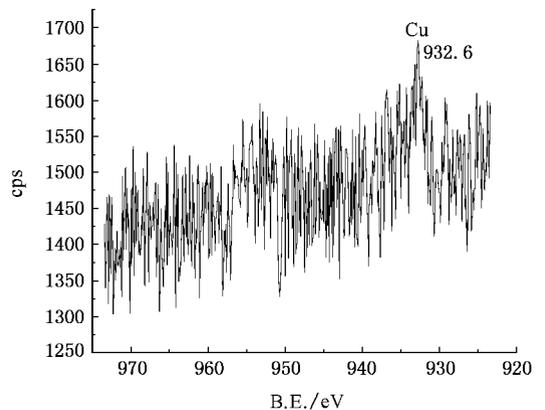


图 6 退火前 Cu 的精细谱图

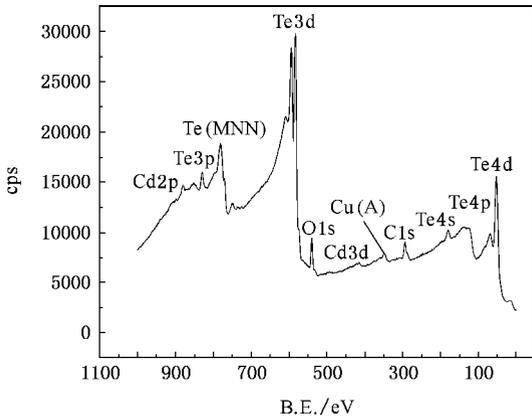


图 7 退火后剥离 15 Å 后的全谱图

有 Te 存在. 从表 1 中看出, 采用 Cu/Ni 背接触层的 CdTe 太阳电池的转换效率及填充因子相比 NP 腐蚀后直接沉积 Ni 电极的 CdTe 太阳电池高, 这是因为在经过退火处理后形成了 Cu_xTe 相. Cu/Ni 背接触

层实际上是 Cu_xTe/Ni 背接触层. Cu_xTe 的带隙在 1.1—1.4 eV 之间, Cu_xTe 和 p-CdTe 之间只有很小的导带不连续性, 形成一个小的势垒. 这个很小的势垒对电子的移动阻碍很小, 有利于空穴的运动.

3.2.2. Cu/ZnTe :Cu 背接触层

我们在 NP 腐蚀后的 CdTe 薄膜表面采用共蒸发法沉积 Cu/ZnTe :Cu 背接触层, 并分别在 190°C, 195°C 下退火, 然后用电子束蒸发沉积一层 Ni 作电极. 从表 1 中看出, 用 Cu/ZnTe :Cu/Ni 结构作背接触层的电池性能有较大幅度提高, 我们认为虽然用 Cu_xTe 背接触可使 CdTe 太阳电池的性能得到改善, 但是由于在背电极处没有反射电子的势垒, 因此有可能会使电子向背电极漂移, 在背电极处复合. 为此, 引入 ZnTe :Cu 层后改善了电池的短路电流, 从而使转换效率提高. 由于 ZnTe :Cu 的带隙为 2.26 eV, 使 Cu_xTe 与背电极之间形成一个势垒, 反射向背电极漂移的电子.

表 1 不同背接触层 CdTe 太阳电池的性能参数

背接触	退火温度/°C	开路电压 V_{oc}/V	短路电流 I_{sc}/mA	填充因子 FF/%	转换效率 $\eta/\%$
Ni	0	0.516	1.591	38	4.413
Cu/Ni	190	0.705	1.440	55	7.860
Cu/ZnTe :Cu/Ni	190	0.710	1.640	54	8.936
	195	0.742	1.734	51	9.217
ZnTe :Cu/Ni	190	0.685	1.853	51	9.140
ZnTe/ZnTe :Cu/Ni	190	0.716	1.655	64	10.716

3.2.3. ZnTe :Cu 背接触层

我们在 NP 腐蚀样品后用共蒸发法沉积 p^+ -ZnTe :Cu 背接触层, 并在 190°C 下退火, 然后镀 Ni. 从表 1 看出, 这种背接触层的电池转换效率比 Cu/Ni 高, 特别是短路电流密度 J_{sc} 有较大提高. 我们认为

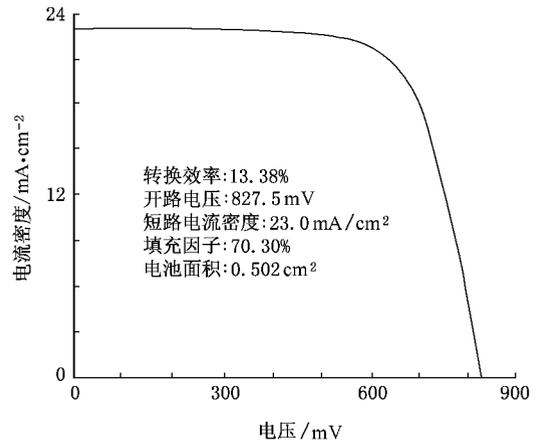


图 9 小面积 CdTe 电池的 I-V 曲线

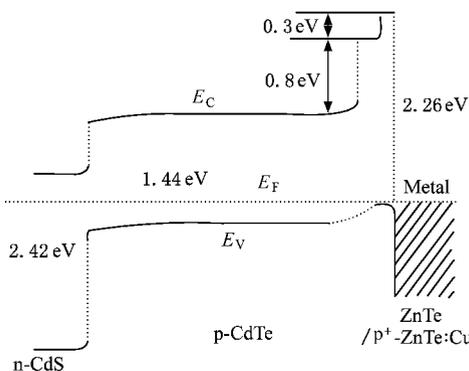


图 8 ZnTe/ZnTe :Cu 背接触的能带图

由于 NP 择优腐蚀 CdTe 薄膜晶界, 并使 CdTe 薄膜晶界变宽, 而且腐蚀后的富 Te 层是孔状结构, 温度升高后 Te 原子加快向 CdTe 多晶薄膜的晶界移动, 使

得富 Te 层的 Te 原子减少,而剩余的 Te 又可使 CdTe 薄膜的表面电阻降低,从而使电池的串联电阻减小,根据文献 [9] 可知在 ZnTe :Cu 多晶薄膜中,Cu 的掺杂水平很低,只有极少部分的 Cu 原子取代 Zn 原子,大部分 Cu 原子处于晶界的无定型相中,在退火处理后,这些 Cu 原子被离子化并穿过 ZnTe 的晶界与 Te 生成 Cu_xTe 相,最后形成 $Cu_xTe/ZnTe :Cu$ 背接触层,所以电池的性能得到改善.

3.2.4. ZnTe/ZnTe :Cu 背接触层

我们在 NP 腐蚀后,采用共蒸发法沉积了 ZnTe/ZnTe :Cu 背接触层,并在 190℃ 下退火,从表 1 中看到,这种结构的太阳能电池转换效率最高.我们认为,p-CdTe 与 $p^+ -ZnTe :Cu$ 的导带产生的势垒可以有效地反射向背电极漂移的电子,从而有效的增加收集效率,特别是长波收集效率,但是 $p^+ -ZnTe :Cu$ 与金属背电极也有可能形成反向结,因而它又必须相对地薄,这又使其反射作用降低.并且对光伏器件而言,高势差的突变结可能伴随着更多的界面态,会带来不利的影响.因此,我们在 NP 腐蚀 CdTe 薄膜表面生成的富 Te 层和 ZnTe :Cu 之间引入不掺杂的 p-ZnTe 过渡层,它的引入仍然保持了 p-CdTe 与 ZnTe :Cu 之间的势垒高度,只是使原来的 1.1 eV 的势垒变成了 0.8 eV 和 0.3 eV 的两个势垒^[10],如图 8 所示.不掺杂的 ZnTe 层的引入,一方面有效地反射向背电

极漂移的电子,另一方面又将背接触的突变结变为缓变结,减少了 p-CdTe 与 $p^+ -ZnTe :Cu$ 产生的高势差对太阳能电池的不利影响,因此可以很好地改善太阳能电池的性能.我们用 ZnTe/ZnTe :Cu 复合层作为背接触层获得了面积为 0.5 cm^2 的 CdTe 多晶薄膜太阳能电池,经天津 18 所测试,转换效率为 13.38%,如图 9 所示.

4. 结 论

1. 采用 HNO_3 (65%), H_3PO_4 (85%) 与去离子水的体积比为 1:70:30 的硝酸-磷酸 (NP) 混合溶液对 CSS 方法制备的 CdTe 多晶薄膜进行腐蚀,腐蚀时间为 60 s. 腐蚀后,薄膜的晶界变宽,表面变得光滑和有光泽,CdTe 薄膜表面有富 Te 层生成.

2. 制作了 Cu ,Cu/ZnTe :Cu ZnTe :Cu ZnTe/ZnTe :Cu 四种背接触层,比较了它们对 CdTe 薄膜太阳能电池性能的影响.结果表明,用 ZnTe/ZnTe :Cu 复合背接触层的电池转换效率最高.获得面积为 0.5 cm^2 ,转换效率为 13.38% 的 CdTe 多晶薄膜太阳能电池.

本文中由四川大学材料科学与工程学院朱居木教授对样品做了 XRD 的测试分析,四川大学分析测试中心陈红老师对样品做了 XPS 测试分析,特此表示诚挚的感谢.

- [1] Xu Y ,Diao H W ,Hao H Y ,Zeng X B ,Liao X B 2006 *Chin . Phys .* **15** 2397
- [2] Yang X W ,Zheng J G ,Zhang J Q ,Feng L H ,Cai W ,Cai Y P ,Li W ,Li B ,Lei Z ,Wu L L 2006 *Acta Phys . Sin .* **55** 2504 (in Chinese)
[杨学文、郑家贵、张静全、冯良桓、蔡伟、蔡亚平、李卫、黎兵、雷智、武莉莉 2006 物理学报 **55** 2504]
- [3] X Li ,Niles D W ,Hason F S ,Matson R J ,Sheldon P 1999 *J . Vac . Sci . Technol . A* **17** 805
- [4] Qin W Z ,Zheng J G ,Cai W ,Feng L H ,Cai Y P ,Zhang J Q ,Li W ,Li B ,Wu L L ,Li Y H ,Yue L ,Zheng H J 2005 *Journal of Materials Science and Engineering* **23** 256 (in Chinese) [覃文治、郑家贵、蔡伟、冯良桓、蔡亚平、张静全、李卫、黎兵、武莉莉、李阳华、岳磊、郑华靖 2005 材料科学与工程学报 **23** 256]
- [5] Danaher W J ,Lyons L E ,Marychurch M ,Morris G C 1986 *Appl . Surf . Sci .* **27** 338
- [6] Bätzner D L ,Wendt R ,Romeo A ,Zogg H ,Tiwari A N 2000 *Thin*

Solid Films **361** 463

- [7] Dobson Kevin D ,Visoly-Fisher Iris ,Hodes Gary ,Cahen David 2000 *Solar Energy Materials and Solar Cells* **62** 295
- [8] Li W ,Feng L H ,Wu L L ,Cai Y P ,Zhang J Q ,Zheng J G ,Cai W ,Li B ,Lei Z ,Zhang D M 2005 *Acta Phys . Sin .* **54** 1879 (in Chinese)
[李卫、冯良桓、武莉莉、蔡亚平、张静全、郑家贵、蔡伟、黎兵、雷智、张冬梅 2005 物理学报 **54** 1879]
- [9] 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]
- [10] Feng L H ,Cai W ,Zheng J G ,Cai Y P ,Li B ,Zhang J Q ,Wu L L ,Zhu J M ,Shao Y 2001 *Acta Energetica Solaris Sinica* **22** 403 (in Chinese) [冯良桓、蔡伟、郑家贵、蔡亚平、黎兵、张静全、武莉莉、朱居木、邵焯 2001 太阳能学报 **22** 403]

A study of back contacts of CdTe thin film solar cells^{*}

He Jian-Xiong[†] Zheng Jia-Gui Li Wei Feng Liang-Huan Cai Wei Cai Ya-Ping

Zhang Jing-Quan Li Bing Lei Zhi Wu Li-Li Wang Wen-Wu

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

(Received 31 August 2006 ; revised manuscript received 26 January 2007)

Abstract

We have prepared polycrystalline CdTe thin films by close-spaced sublimation ,then the film surface was been etched by nitric-phosphoric acid. After etching ,the grain boundaries of CdTe thin films are broadened and it could be seen clearly that the surface became polished and more smooth , when observed by scanning electron microscope (SEM). After NP etching ,highly conductive Te-rich layer is formed on the surface of CdTe thin film ,as detected by X-ray diffraction (XRD). Four types of back-contact layers , including Cu , Cu/ZnTe :Cu , ZnTe :Cu and ZnTe/ZnTe :Cu were deposited respectively on the etched CdTe thin film ,and the influences on the solar cells performance were compared. Our studies showed that the performance of CdTe solar cells with ZnTe/ZnTe :Cu complex back-contact layer was better than those with other back-contact layers ,and the highest conversion efficiency of 13.38% has been obtained for CdTe polycrystalline thin film solar cells of 0.5 cm² size.

Keywords : nitric-phosphoric acid etching , back-contact layer , CdTe solar cells

PACC : 8160C , 7340L , 7360L

^{*} Project supported by the National High Technology Research and Development Program (863 program) of China (Grant No. 2003AA513010) , the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (Grant No. 2005060024) and the Application Foundation Program of Sichuan Province of China (Grant No. 2006J13-083).

[†] E-mail : xiaoxiong174@163.com