

CdS/CdTe 太阳电池的背接触*

李 卫[†] 冯良桓 武莉莉 蔡亚平 郑家贵 蔡 伟 张静全 黎 兵 雷 智 晋 勇

(四川大学材料科学与工程学院, 成都 610064)

摘要: 磷硝酸腐蚀是一种适宜于工业化生产的背表面刻蚀工艺. 文中采用磷硝酸腐蚀 CdTe 薄膜, 并用溴甲醇腐蚀作为对照实验, 研究了两种腐蚀对材料性质的影响. 随后用真空蒸发法分别沉积了四种背接触层, 提出了适宜于工业化生产的背接触技术, 并从实验和理论上对两种背接触结构的 CdTe 太阳电池进行了分析.

关键词: 腐蚀; 背接触层; CdTe 太阳电池

PACC: 7340N; 8630J; 8160C

中图分类号: TK514

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2007)04-0558-05

1 引言

化合物半导体 CdTe 的能隙约为 1.44eV, 接近太阳能转化的理想能隙, 其吸收系数高达 10^5cm^{-1} , 1 μm 厚的 CdTe 可吸收近 99% 的可见光. 它与宽能隙的 CdS (~2.42eV) 形成的异质结太阳电池有很高的理论转换效率. 目前, 小面积 CdTe 薄膜太阳电池的效率已经达到 15% 以上^[1,2], 商业化组件的效率已达 10%^[3,4].

由于 CdTe 具有很高的功函数 (~5.5eV), 与大多数的金属都难以形成欧姆接触^[5~8], 又由于 CdTe 很难实现重掺杂^[7,8], 不能通过隧道运输解决欧姆接触问题. 因此, 要提高 CdTe 薄膜太阳电池的性能和实现规模化生产, 必须解决 CdTe 的背接触问题. 一种可行的方法是先对 CdTe 薄膜表面进行化学刻蚀, 再沉积高掺杂的背接触材料.

溴甲醇(BM)腐蚀是一种常用的背表面刻蚀工艺, 已经在实验室范围内获得广泛应用, 但溴甲醇易挥发出刺激性气味的气体, 而且甲醇很容易氧化成甲醛使腐蚀液失效. 磷硝酸(NP)腐蚀不存在上述问题^[9~11], 尽管 NP 腐蚀是一种择优刻蚀, 但通过控制和优化腐蚀的进程, 可以获得晶界完整的低电阻接触层^[12]. 近来, NP 腐蚀作为一种新的腐蚀工艺正被推广到规模化生产中.

CdTe 表面刻蚀后, 如果直接与背电极接触, 还不足以形成欧姆接触, 需沉积金属或其他背接触材料如掺杂 ZnTe、掺杂 HgTe^[9,13,14], 通过隧道运输实现欧姆接触. 为了提高器件的性能, 常采用掺铜的背接触材料. 但需要注意的是, 如果铜的浓度过高, 扩散进

入主结, 会影响器件的性能; 适当的掺铜浓度会在 CdTe 内部形成浅受主杂质. 因此, 采用不同的表面刻蚀方法, 选择相应的背接触材料以及适当的掺铜浓度, 有利于制作性能优异的 CdTe 薄膜太阳电池.

在以前的工作中(采用 BM 法), 我们研制了性能优异的 CdTe 薄膜太阳电池^[15,16], 考虑到 NP 腐蚀的产业化应用背景, 本文对比研究了 NP 腐蚀和 BM 腐蚀对材料和器件性能的影响, 提出了基于 NP 腐蚀的新型背接触层(Cu/ZnTe:Cu)技术, 实验结果和理论分析表明, Cu/ZnTe:Cu(-NP 法)能有效提高 CdTe 薄膜太阳电池的转换效率.

2 实验

太阳电池的衬底为 SnO₂:F/Corning 1737 玻璃, 由美国 Green Development LLC 提供. 在 SnO₂:F 薄膜上, 采用化学水浴法(CBD)^[17]沉积 CdS 多晶薄膜, 随后采用近空间升华(CSS)系统^[16]制备 CdTe 薄膜, 沉积完 CdTe 后, 用 CdCl₂ 掺杂热处理, 以获得适宜的载流子类型和电阻率, 退火温度约为 400 $^{\circ}\text{C}$, 时间为 30min.

退火后的样品, 切割成两个 1/2 片, 其中 1/2 片用 NP 混合液(65% 硝酸:85% 磷酸:去离子水的体积比 1:70:29)对 CdTe 多晶薄膜表面进行腐蚀, 时间大约为 60s. 作为对照实验, 另 1/2 用 BM 混合液(溴:甲醇的体积比为 1:500)腐蚀 10s, 样品腐蚀后, 用去离子水冲洗, 最后用氮气吹干.

背接触层中 ZnTe, ZnTe:Cu 和 Cu 的沉积采用我们设计的真空共蒸发系统来制备^[18]. 系统的真空达 10^{-4}Pa , ZnTe 和 Cu 这两个独立的源被隔板

* 国家高技术研究与发展计划(批准号:2003AA513010)和四川省科技攻关项目基金(批准号:05GG021-003-3)资助项目

[†] 通信作者. Email: forever-2002@163.net

2006-12-13 收到, 2007-01-04 定稿

分开,分别被加热.两个石英片探头能分别对 ZnTe 和 Cu 的沉积速率及累积厚度作在线测试,以此来控制掺 Cu 的浓度和膜层的厚度. ZnTe, ZnTe: Cu 和 Cu 的厚度分别为 25, 40 和 4nm, Cu 原子浓度为 6%. ZnTe, ZnTe: Cu 和 Cu 的后处理是在 N₂ 保护下退火 180°C, 然后自然冷却. 电池的背电极用电子束蒸发 Ni, 厚度为 150nm, 电极面积为 0.071cm².

结构的测定采用辽宁丹东射线集团有限公司的 DX-1000 衍射仪(XRD); 表面形貌的观察采用日本 JOEL 公司的 JSM-5900LV 型扫描电镜(SEM); 价态的确定采用英国 KRATOS Co. 的 XSAM800 型仪器(XPS); 光 *I-V* 特性的测试采用西安交通大学研制的太阳能电池 *I-V* 特性测试设备; 暗 *C-V* 特性的测试采用美国 Agilent 公司研制的半导体特性测试仪 4284A.

3 结果与讨论

图 1 示出了两个 1/2 片 CdTe 薄膜在室温下腐蚀后的 SEM 图片, 一片在磷酸中腐蚀, 一片在溴甲醇溶液中腐蚀. 由图 1(a) 可以看出, 与溴甲醇刻蚀相比, 磷酸腐蚀后的 CdTe 薄膜更加光滑, 晶界更加明显, 同时, 晶界变宽变深, 这表明磷酸腐蚀是一种沿晶界的择优腐蚀. 由于磷酸腐蚀后不只在表面产生导电 Te 层(如图 2 所示), 同样, 在晶界也会生成导电 Te 层. 因此, 过度腐蚀(浓度或腐蚀时间增加)会导致背接触层和 pn 结之间形成导电通道,

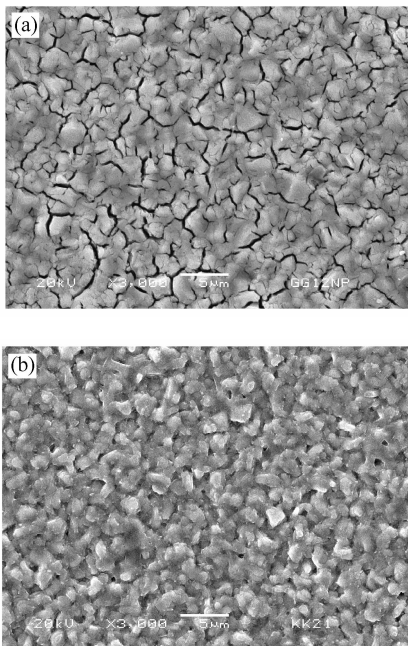


图 1 CdTe 薄膜 SEM 图 (a) NP 腐蚀 60s; (b) BM 腐蚀 10s
Fig.1 SEM images of CdTe thin films etched with NP for 60s (a) and with BM for 10s (b)

同时, 变宽的晶界会加速杂质离子如金属 Cu 和 Cl⁻ 的扩散, 这些离子可能扩散到 CdTe, 甚至前电极^[11], 严重影响器件的性能^[9]. 可见, 对于磷酸腐蚀而言, 控制腐蚀液的浓度和腐蚀的时间尤为重要.

图 2 示出了腐蚀后 CdTe 薄膜的 XRD 图谱. 由图 2(a) 可以看出, 磷酸腐蚀后在 $2\theta \approx 27.6^\circ$ 出现了很明显的六方 Te(101) 衍射峰. 采用溴甲醇腐蚀, 如图 2(b) 所示, 没有观察到 Te 衍射峰, 但是, 随腐蚀时间的增加, 会出现微弱的 Te(101) 衍射峰. 实际上, 性能优异的 CdTe 薄膜太阳能电池, 其 CdTe 薄膜经 BM 腐蚀后都没有观察到 Te 衍射峰^[15, 16]. BM 腐蚀的主要作用在于清除退火后 CdTe 薄膜表面的氧化物等杂质, 如图 3 所示 Te 3d 分谱, 退火后出现了氧化物的峰, 经过腐蚀后, 氧化物的峰消失.

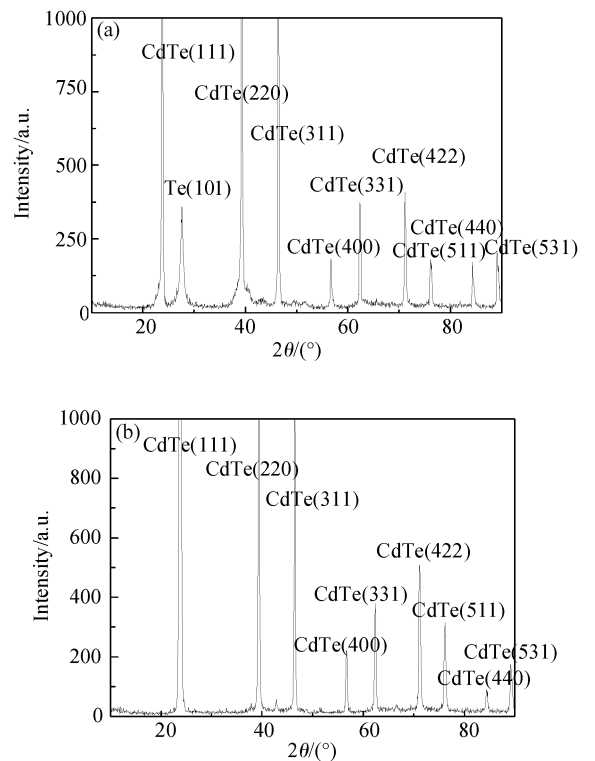


图 2 CdTe 薄膜 XRD 图 (a) NP 腐蚀 60s; (b) BM 腐蚀 10s
Fig.2 XRD patterns of CdTe thin films etched with NP for 60s (a) and with BM for 10s (b)

虽然化学腐蚀后, 清除了 CdTe 表面的氧化物, 或者产生了富 Te 层, 但 CdTe 薄膜与金属背电极之间还不能形成欧姆接触, 这里, 我们沉积了如 Cu、掺杂 ZnTe 等缓冲材料, 随后退火处理, 最后镀上 Ni 电极, 制作成 CdTe 太阳能电池. 表 1 为采用不同腐蚀方法和不同缓冲层材料的 CdTe 太阳能电池的性能参数. 由表 1 可以看出, 较高的填充因子一般对应较高的转换效率, 即背接触层起了欧姆接触的作用, 而且, 对于不同的化学腐蚀方法, 要获得较好性能的

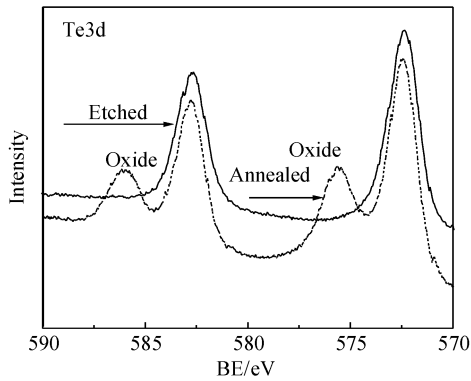


图 3 CdTe 薄膜腐蚀前后的 Te3d 分谱

Fig.3 Te 3d spectra of CdTe thin films before and after etching

表 1 两种方法腐蚀后 CdS/CdTe 太阳能电池的性能参数比较

Table 1 The device parameters comparison of CdS/CdTe solar cells for two surface pretreatments

样品编号	etch	Back contacts	V_{oc}/mV	$J_{sc}/(mA \cdot cm^{-2})$	FF/%	$E_{ff}/%$
J22-53	NP	Ni	725	21.59	48.63	7.61
J22-2-9	NP	Cu	804	21.96	58.87	10.38
J22-3-15	NP	Cu/ZnTe:Cu	811	23	62.9	11.73
J22-4-25	NP	ZnTe/ZnTe:Cu	753	22.16	48.78	8.14
J11-2	BM	Ni	779	19.71	48.16	7.7
J11-2-21	BM	Cu	769	20.59	50.15	7.6
J11-3-4-17	BM	ZnTe:Cu	804	21.25	59.32	10.1
J11-4-12	BM	ZnTe/ZnTe:Cu	794	23.32	62.41	11.55

艺,但选用其他背接触层材料制备的 CdTe 太阳能电池,其光电转换效率为 7%~11.5%,与我们制备的 CdTe 太阳能电池器件性能相当(8.14%~11.73%的效率,见表 1).如 Li 等人^[9]选用 HgTe:Cu 作背接触材料,制备的 CdTe 太阳能电池最高效率约为 11%;Bätzner 等人^[11]用 Sb, Sb₂Te₃, Cu 作背接触材料,制备的 CdTe 太阳能电池最高效率约 11.5%.

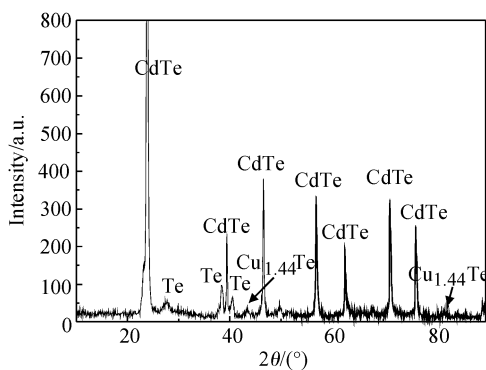


图 4 退火后的 CdTe/Cu 薄膜 XRD 图

Fig.4 XRD patterns of annealed CdTe/Cu films

我们对性能较好的两种背接触结构(Cu/ZnTe:Cu-NP 和 ZnTe/ZnTe:Cu-BM)的太阳能电池(见表 1)进行了 C-V 测试,由图 5 不难发现,两种背接

CdTe 太阳能电池,必须考虑背接触层材料的选择.对于溴甲醇腐蚀,没有富 Te 层的生成,选择铜作背接触层,与直接镀上金属电极相比,电池的转换效率没有获得提高(见表 1),由于掺杂 ZnTe 可作为 p⁺ 层实现 CdTe 与金属电极间的隧道输运,而且 ZnTe 与 CdTe 的价带不连续值很小,~0.04 eV,因此 ZnTe:Cu 可很好地起到背接触的作用^[15].而对于磷酸腐蚀,CdTe 膜面产生了富碲层,当采用 Cu 作为背接触材料时,Cu 与 Te 容易发生化学反应生成 Cu_xTe(1≤x≤2),如图 4 所示.已有的实验结果表明,Cu_xTe 是一种良好的背接触材料^[19],因此,即使只沉积铜作背接触层,结合退火工艺,也能获得较好的器件效果,其填充因子和转换效率都比较高(见表 1).我们发现,国外研究小组同样采用 NP 腐蚀工

触层类型的电池的 1/C²-V 曲线显示了相似的变化规律,而且反向结几乎消失.在较低的正向偏压下,由上述曲线,可以计算出具有不同背接触层太阳能电池在 pn 结附近的有效载流子浓度,分别为 5.94×10¹⁴和 1.95×10¹⁴ cm⁻³.在 0~0.6V,都存在一个小的突起,这可能与肖特基势垒有关.上述结果也表明,对于不同的腐蚀方法,采用相应的背接触材料,可以获得相近的器件性能.

下面,我们从能带结构的角对两种背接触(Cu/ZnTe:Cu-NP 和 ZnTe/ZnTe:Cu-BM)的 CdTe 太阳能电池进行分析.对于溴甲醇腐蚀后的 CdTe 太阳能电池的能带结构参见我们以前的工作^[15].对磷酸腐蚀后的 CdTe 太阳能电池而言,Cu_xTe 的能隙 $E_g = 1.08 \sim 1.4$ eV, Cu_xTe 背接触的势垒高度 $\phi_b = 0.48 \sim 0.54$ eV^[20]; Te 的能隙 ~0.32 eV, $\phi_b \sim 0.53$ eV.图 6 示出了磷酸腐蚀后 CdTe 太阳能电池的能带结构.虽然 Cu_xTe 和 Te 产生的势垒高度接近,但由图 6(a)可见,CdTe 与 Te 之间的导带不连续值很大, $\Delta E_c \approx 0.86$ eV^[9].因此,直接镀上电极后,器件的转换效率不高(7.61%,见表 1).如果先沉积铜,再退火生成 Cu_xTe,假设 x=1.44,对于 Cu_{1.44}Te, $E_g \approx 1.08$ eV^[20],则 $\Delta E_c \approx 0.1$ eV,如图 6(b)所示,因此,生成的 Cu_xTe 可以很好解决 Te 与 CdTe 之间的导带偏移带来的界面态等问题.

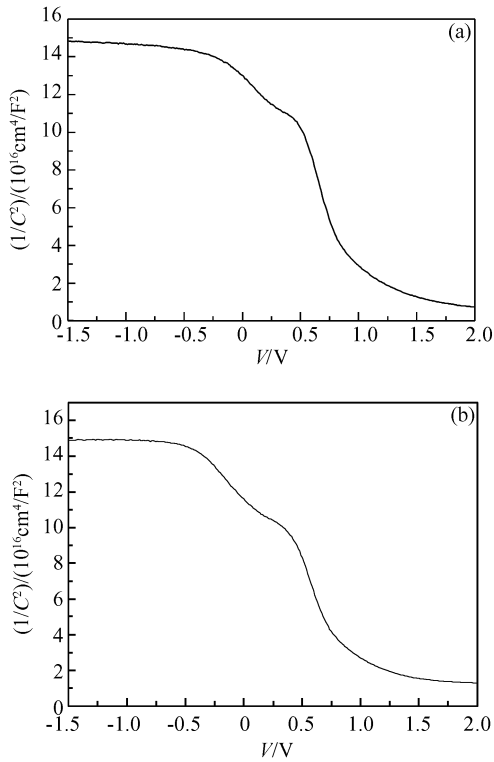


图 5 CdTe 电池 $1/C^2-V$ 曲线 (a)NP 腐蚀 60s; (b)BM 腐蚀 10s
Fig.5 $1/C^2-V$ curves of CdTe solar cells etched with NP for 60s (a) and with BM for 10s (b)

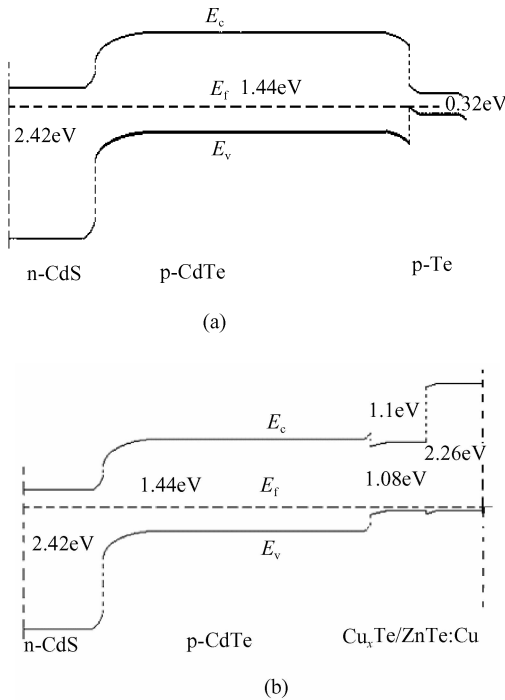


图 6 磷硝酸腐蚀后 CdTe 太阳电池的能带结构 (a)未沉积铜; (b)沉积铜
Fig.6 Energy structure of NP etched CdTe solar cells (a) Without Cu; (b) With a Cu layer deposition

在两种背接触中,都有 ZnTe : Cu 薄膜层. 由于 CdTe 和 ZnTe : Cu 的导带间形成了约 1.1eV 的势垒(见图 6),因此, ZnTe : Cu 可以有效地反射向背电极漂移的电子^[15]. 不同的是, CdTe 和 ZnTe : Cu 之间的缓冲层材料不同. 对于溴甲醇腐蚀,本征 ZnTe 的作用则为减小界面态密度,把陡变结变为缓变结. 而对于磷硝酸腐蚀,由于 CdTe 和 Te 的导带不连续值较大,因此,沉积 Cu 作为缓冲层材料,通过退火处理, Cu 与 Te 发生化学反应生成 Cu_xTe ,可以修饰能带结构,消除导带不连续带来的界面态问题.

尤其值得注意的是,采用 NP 背表面刻蚀,沉积 Cu/ZnTe : Cu 作为背接触层,结合退火工艺,可以发展一种新型的背接触技术(Cu /ZnTe : Cu-NP).

4 结论

为了在 CdTe 薄膜和金属背电极之间形成良好的欧姆接触,可采用不同的背表面腐蚀方法,同时沉积不同的背接触层材料.

对于溴甲醇腐蚀,其作用主要是清除表面氧化物等杂质,由于 CdTe 与高掺杂的 ZnTe 价带不连续很小,因此,沉积 ZnTe 复合层可实现 CdTe 与金属电极的欧姆接触.

磷硝酸腐蚀一般在 CdTe 薄膜上产生富碲层,沉积的背接触层材料铜经过退火处理后容易与其反应生成新相 Cu_xTe ,改善了 CdTe 和 Te 的导带不连续,从而起到良好的背接触作用. 为此,可发展一种适合工业化生产的背接触技术(Cu/ZnTe:Cu-NP),这对促进 CdTe 薄膜太阳电池的产业化发展具有重要意义.

参考文献

- [1] Wu X Z, Keane J C, Dhare R G, et al. 16.5%-efficient CdS/CdTe polycrystalline thin-film solar cells. Proc 17th European PVSEC (Munich: WIP), 2001: 995
- [2] Britt J, Ferekides C. Thin-film CdS/CdTe solar cell with 15.8% efficiency. Appl Phys Lett, 1993, 62(22): 2851
- [3] Cunningham D, Davies K, Grammond L, et al. Large area Apollo(R) module performance and reliability. Proceedings of 28th IEEE Photovoltaic Specialist Conference (Anchorage: IEEE), 2000: 13
- [4] Aramoto T, Tsuji M, Yamamoto T, et al. Highly efficient large area thin film CdS/CdTe sub-module[solar cells]. Proceedings of 28th IEEE Photovoltaic Specialist Conference (Anchorage: IEEE), 2000: 436
- [5] Williams R H, Forsyth N, Dharmadasa I M, et al. Metal contacts to II-VI semiconductors: CdS and CdTe. Appl Surf Sci, 1989, 41/42: 18
- [6] Friedman D J, Lindau I, Spicer W E. Noble-metal-CdTe interface formation. Phys Rev B, 1988, 37(2): 731

- [7] Fahrenbruch A L. Ohmic contacts and doping of CdTe. *Solar Cells*, 1987, 21: 399
- [8] Bube R H. CdTe junction phenomena. *Solar Cells*, 1988, 23: 1
- [9] Li Xiaonan, Niles D W, Hasoon F S, et al. Effect of nitric-phosphoric acid etches on material properties and back-contact formation of CdTe-based solar cells. *J Vac Sci Technol A*, 1999, 17(3): 805
- [10] Sarlund J, Ritala M, Leskelä M. Characterization of etching procedure in preparation of CdTe solar cells. *Solar Energy Mater Solar Cells*, 1996, 44: 177
- [11] Bätzner D L, Romeo A, Zogg H, et al. Development of efficient and stable back contacts on CdTe/CdS solar cells. *Thin Solid Films*, 2001, 387: 151
- [12] Levi D H, Woods L M, Albin D S, et al. Back contact effects on junction photoluminescence in CdTe/CdS solar cells. *Proceedings of the 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 1997: 351
- [13] Tang J, Mao D, Ohno T R, et al. Properties of ZnTe: Cu thin films and CdS/CdTe/ZnTe solar cells. *Proceedings of 26th IEEE Photovoltaic Specialist Conference (Anaheim; IEEE)*, 1997: 439
- [14] Rotlevi O, Dobson Kevin D, Rose D, et al. Electroless Ni and NiTe₂ ohmic contacts for CdTe/CdS PV cells. *Thin Solid Films*, 2001, 387: 155
- [15] Feng Lianghuan, Cai Wei, Zheng Jiagui, et al. Effects of ZnTe complex back contacts on CdTe solar cells. *Acta Energetica Solaris Sinica*, 2001, 22: 403 (in Chinese) [冯良桓, 蔡伟, 郑家贵, 等. 碲化锌复合背接触层对碲化镉太阳能电池性能的影响. *太阳能学报*, 2001, 22: 403]
- [16] Feng Lianghuan, Zhang Jingquan, Li Bing, et al. The electrical, optical properties of CdTe polycrystalline thin films deposited under Ar-O₂ mixture atmosphere by close-spaced sublimation. *Thin Solid Films*, 2005, 491: 104
- [17] Li Wei, Feng Lianghuan, Cai Yaping, et al. Changes in structural and optical properties of CdS thin films during the process of chemical bath deposition. *Mater Res Symp Proc*, 2003, 744: 487
- [18] Li Wei, Feng Lianghuan, Wu Lili, et al. Preparation and properties of polycrystalline CdS_xTe_{1-x} thin films for solar cells. *Acta Physica Sinica*, 2005, 54(4): 1879 (in Chinese) [李卫, 冯良桓, 武莉莉, 等. CdS_xTe_{1-x} 多晶薄膜的制备与性质研究. *物理学报*, 2005, 54(4): 1879]
- [19] Yun J H, Kim K H, Lee D Y, et al. Back contact formation using Cu₂Te as a Cu-doping source and as an electrode in CdTe solar cells. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2003, 75: 203
- [20] Wu X, Zhou J, Duda A, et al. High-efficiency CdTe polycrystalline thin-film solar cells with an ultra-thin Cu₂Te transparent back-contact. *Mat Res Symp Proc*, 2005, 865: 347

Investigation of Back Contacts for CdS/CdTe Solar Cells*

Li Wei[†], Feng Lianghuan, Wu Lili, Cai Yaping, Zheng Jiagui, Cai Wei, Zhang Jingquan, Li Bing, Lei Zhi, and Jin Yong

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

Abstract: CdTe thin films were etched with a mixture of nitric-phosphoric acid (NP) in water. A dilute solution of bromine in methanol (BM) was also applied to CdTe thin films for comparison. The effects of NP acid and BM pretreatments on the material properties were investigated. Then four back contact materials were deposited on the CdTe thin films etched with two surface pretreatments. A novel back-contact technique was proposed. Furthermore, two CdTe solar cells with high performance back contacts were measured from *C-V* measurements and analyzed using energy band structure.

Key words: etch; back contact; CdTe solar cells

PACC: 7340N; 8630J; 8160C

Article ID: 0253-4177(2007)04-0558-05

* Project supported by the National High Technology Research and Development Program of China (No. 2003AA513010) and the Science and Technology Program of Sichuan Province of China (No. 05GG021-003-3)

[†] Corresponding author. Email: forever-2002@163.net

Received 13 December 2006, revised manuscript received 4 January 2007

©2007 Chinese Institute of Electronics