

# 氩氧气氛下沉积的 CdTe 薄膜及太阳电池的性质\*

冯良桓 张静全 蔡伟 黎兵 蔡亚平 武莉莉 李卫 郑家贵 蔡道林

(四川大学材料科学与工程学院, 成都 610064)

**摘要:** 研究了在氩氧气氛下近空间升华沉积 CdTe 的技术. 发展了在表面十分平整的玻璃衬底上沉积优质 CdTe 薄膜的方法, 对比了在玻璃衬底和 CdS 薄膜上 CdTe 薄膜的结构特征. 通过研究氧分压对 CdTe 薄膜择优取向的影响, 证实了在恰当的近空间升华沉积过程中, 两种衬底上的 CdTe 薄膜具有相同的结构. 研究了玻璃衬底上 CdTe 薄膜的电学与光学性质, 观察了后处理对上述薄膜性质的影响, 并研制出了效率达 13.38% 的小面积 CdTe 薄膜太阳电池.

**关键词:** CdTe; 太阳电池; 近空间升华; 薄膜

**PACC:** 7280E; 8630J; 7360F

**中图分类号:** O472+.4

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4177(2005)04-0716-05

## 1 前言

近十年来, CdTe 薄膜太阳电池的研究与产业化取得了引人瞩目的发展. 目前小面积电池的最高效率为 16.5%<sup>[1]</sup>. CdTe 薄膜太阳电池的基本结构是 TCO/n-CdS/p-CdTe/背接触层/背电极, 其核心技术是 CdTe 薄膜的制备. 文献曾报道有十种方法沉积大面积 CdTe 薄膜<sup>[2]</sup>, 但能在小面积电池和大面积电池组件上取得高效率的沉积方法只有三种: 近空间升华、电沉积和喷涂热分解. Golden Photon 公司开发的喷涂热分解技术曾显示出较好的产业化前景<sup>[3]</sup>, 但因喷涂与分解过程中产生污染和连续生产组件的效率不高的问题难于解决, 因而终止了研究与开发. BP Solar 公司已经建立了电沉积方法制造 CdTe 太阳电池的生产线<sup>[4]</sup>, 但因为电沉积技术会造成 CdCl<sub>2</sub> 粉末对生产环境的污染, 电解液需频繁更换, 制造组件的技术过于复杂等原因, 成为该技术产业化不可逾越的障碍. 相比之下, 用近空间升华技术不仅制得了高效的小面积电池<sup>[1,5]</sup>, 在产业化上也有明显的优势<sup>[6]</sup>. 正因如此, 近空间升华技术的改进受到了关注. 我们注意到, 文献[1,5~7]所报道的 CdTe 升华过程都是在氦气的保护下进行的. 显然, 大量使用昂贵的氦气会造成成本增高. 如能发展氩

气保护下 CdTe 的升华沉积技术, 制备出效率高的电池, 对该技术的产业化是十分有利的. 由于 Ar 原子比 He 原子重得多, 用 Ar 替换 He, 会给近空间升华过程带来很大的影响, 我们前期的工作已针对这一点优化了 CdTe 薄膜的制备条件<sup>[8]</sup>. 我们还注意到, 在氩气中适当引入氧气会使 CdTe 薄膜的结构发生变化, 这又可能导致它们光学、电学性质的改变. 然而在已往的研究中, 由于未能在玻璃衬底上制备出致密、连续的 CdTe 薄膜, 导致光、电学性质研究的报道十分鲜见.

为了进一步发展氩气保护下的近空间升华技术, 本文解决了玻璃衬底上制备优质 CdTe 薄膜的问题, 研究了在不同氧分压下沉积的 CdTe 多晶薄膜的结构性质和光学、电学性质, 观察了沉积温度和退火温度对上述性质的影响. 并将所取得的结果用于 CdTe 薄膜太阳电池制备技术的优化, 获得了效率为 13.38% 的小面积 CdTe 薄膜太阳电池.

## 2 实验

用我们自己研制的近空间升华系统沉积 CdTe 薄膜. 衬底和源温度差为 100 °C, 气压为 1kPa, 保护气体为氩氧混合气, 氧浓度为 0~15% (体积比). CdS 薄膜用化学浴沉积, ZnTe/ZnTe-Cu 复合背接

\* 国家高技术研究发展计划资助项目 (批准号: 2001AA513010)

2004-04-21 收到, 2004-07-28 定稿

触层用共蒸发技术沉积. 制备条件及相关细节请参阅文献[8,9].

薄膜结构用丹东仪器厂生产的 Y-4Q 型 X 射线衍射仪观察,相应条件为:Cu K 辐射;2 在 10°~90 之间;扫描速度为 0.03°/s.用 Perkin Elmer 公司的 Lambda 900 型紫外可见近红外分光光度计观察薄膜的透射谱,测量中使用 150mm 积分球附件作吸收器.薄膜厚度用 KLA-Tenor step500 型台阶仪测量.光电导使用 TG X1000 型长弧氙灯太阳模拟器在 100mW/cm<sup>2</sup> 的光强下测量.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 结构

图 1 给出了在玻璃衬底上和在 CdS 膜上,保护气体 Ar 中有不同氧浓度时沉积的 CdTe 膜的 XRD

曲线.可以看到,这三类样品的择优取向程度很不相同.为了更清楚地观察氧浓度对 CdTe 薄膜结构的影响,特别是对其择优取向的影响,我们从 XRD 得来的数据,利用(1)式<sup>[10,11]</sup>计算了各个晶向上的织构系数  $C_i$

$$C_i = \frac{I_i / I_{0i}}{1/N \sum_{i=1}^N (I_i / I_{0i})} \quad (1)$$

其中  $i$  表示晶向; $N$  是 2 在 10°~90 间 XRD 曲线衍射峰的数目,对立方相 CdTe, $N=9$ ;  $I_i$  是实测的  $i$  晶向衍射峰积分强度,  $I_{0i}$  是粉末标准样品在  $i$  晶向的衍射峰积分强度<sup>[9]</sup>.由于粉末标准样品的晶面是无规则取向的,因此,  $C_i$  表示了薄膜在  $i$  方向上择优取向的程度.如果  $I_i = I_{0i}$ ,则  $C_i = 1$  表示没有择优取向.

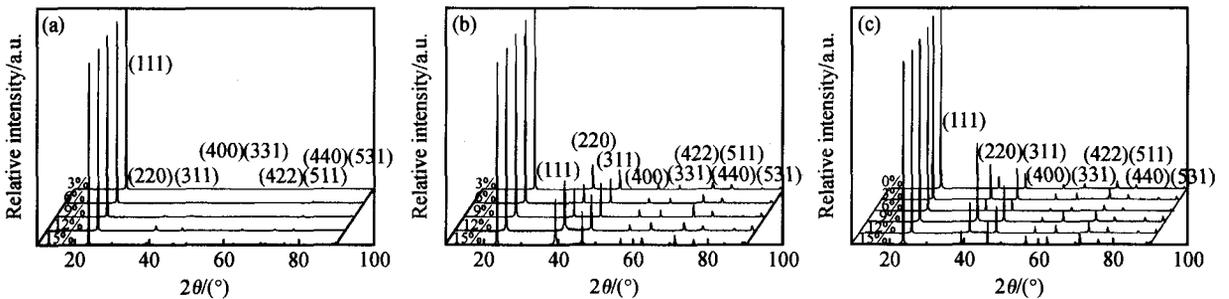


图 1 CdTe 多晶薄膜的 X 射线衍射谱 (a) 沉积温度 500 ,玻璃衬底;(b) 沉积温度 580 ,玻璃衬底;(c) 沉积温度 580 ,CdS 衬底  
Fig.1 XRD spectra of CdTe polycrystalline films (a) Glass substrate,substrate temperature:500 ;(b) Glass substrate,substrate temperature :580 ;(c) CdS substrate,substrate temperature :580

为了表征 CdTe 薄膜样品的整体择优取向程度,计算了样品所有方向上  $C_i - 1$  的均方根平均值  $f$ ,

$$f = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (C_i - 1)^2}{N}} \quad (2)$$

图 2 给出了三类样品的  $f$  与保护气体的关系.这些结果是很有意思的:(1)在衬底温度为 580 时,玻璃衬底和 CdS 衬底上所沉积的 CdTe 薄膜,有大体相同的择优取向程度,而且择优取向程度与氧分压的关系很相似.由此可以认为,两种衬底上沉积的 CdTe 薄膜也有基本相同的光学、电学性质及相近的能隙宽度.(2)在较宽的氧浓度范围内,低温(500 )下沉积的 CdTe 薄膜的择优取向,要比高温(580 )下沉积的高得多.显然,在低温下,只有

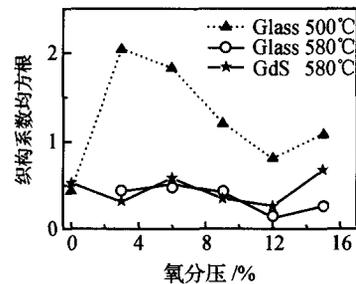


图 2 CdTe 多晶薄膜的择优取向系数平均值 图中的文字表示衬底材料和衬底温度.

Fig.2 Average value of preferred orientation factor of CdTe polycrystalline films deposited on glass at 500 and 580 ,as well on CdS at 580

(111)方向的成核与生长才有可能;在较高的温度下,其他方向的晶粒出现并出现获得生长的可能性;

其中(422)和(511)方向生长十分有利,(111)方向生长的相对优势被削弱.这意味着,(111)方向成核与生长所需要的能量最低,(422)和(511)方向的成核与生长能较低,而其他方向成核与生长所需的能量较高.这些成核能量值并不依赖于 CdTe 薄膜本身的结构与衬底状况.(3)氧浓度对 CdTe 薄膜生长的影响较为复杂,6%的氧分压会带来较高的择优取向.

### 3.2 光学性质

我们测试了玻璃衬底上生长的 CdTe 薄膜的透过率,如图 3 所示.考虑到 CdTe 是直接带隙半导体,我们从公式(3)根据透过率计算出了这些 CdTe 薄膜的能隙宽度,结果列于表 1.

$$h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (3)$$

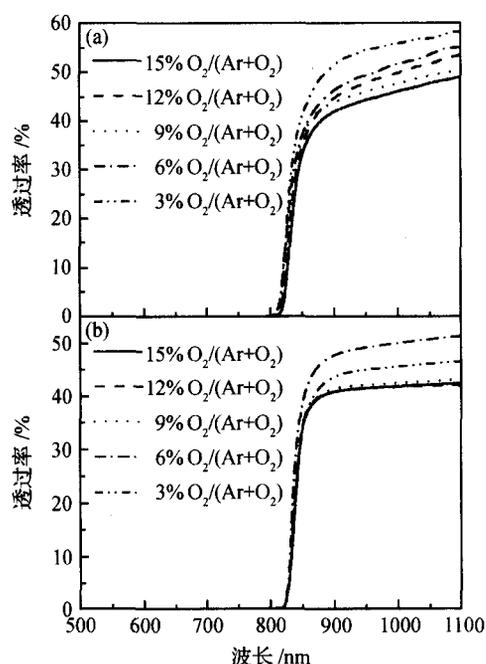


图 3 CdTe 薄膜的透过率 (a) 500 °C 下沉积的 CdTe 薄膜; (b) 580 °C 下沉积的 CdTe 薄膜. 图中的百分比是保护气体的氧分压.

Fig. 3 Transparency of CdTe polycrystalline thin films deposited in different O<sub>2</sub> fractional pressure (a) Deposition temperature: 500 °C; (b) Deposition temperature: 580 °C.

可以看到,尽管这些薄膜的结构不同,但其光能隙的变化很小.特别是在 580 °C 下沉积的 CdTe 薄膜,光能隙几乎完全相同.

表 1 玻璃衬底上沉积的 CdTe 薄膜的光能隙

Table 1 Optical gaps of CdTe polycrystalline thin films deposited on glass substrate

衬底温度	CdTe 薄膜的光能隙/eV (不同氧分压下沉积)				
	15 %	12 %	9 %	6 %	3 %
500	1.50	1.51	1.51	1.51	1.52
580	1.50	1.50	1.50	1.51	1.50

### 3.3 电学性质

对于 CdTe 薄膜太阳能电池的研制来说,了解 CdTe 薄膜的电学性质及其费米能级的位置,了解后处理对电学性质和费米能级的影响是非常必要的.然而,很难见到这方面的研究报道.其原因是,在绝缘衬底(玻璃)上难以沉积出致密的、连续性很好的 CdTe 薄膜.这是因为玻璃的表面太平整,导致成核密度太低.在我们的近空间升华过程中较好地解决了这个问题,所以能在玻璃衬底上制备出与 CdS 衬底上相同的 CdTe 薄膜.这为电学性质的研究奠定了基础.

我们测量了刚沉积的 CdTe 薄膜的室温暗电导率和它们的温度关系  $\lg \sigma^{-1}$ ,由此得到这些样品的电导激活能.其结果列于表 2.从表 2 看到:(1)氧的浓度对这两个参数的影响不太强,但也不单调,大体上的趋势是,室温暗电导率随氧浓度的提高而下降,纯 Ar 下沉积的 CdTe 薄膜,其暗电导率比 3% 氧分压下沉积的略低,而电导激活能没有进一步地增加;(2)沉积温度的提高,使电导激活能略有减小.由于对于多晶的半导体薄膜,电导激活能是费米能级与晶界势垒之和<sup>[10]</sup>.通过上述实验,还不能确定电导激活能的变化主要是由费米能级的变化还是由晶界势垒的变化引起的.

表 3 给出了几种典型样品在退火后的电学性质.后处理是在 CdCl<sub>2</sub> 气氛下进行的.

表 2 刚沉积的 CdTe 薄膜的室温暗电导率和电导激活能

Table 2 Dark conductivity and its activation energy of CdTe polycrystalline thin films deposited in different O<sub>2</sub> fractional pressure

衬底温度	暗电导率/(S·cm <sup>-1</sup> ),电导激活能/eV(不同氧分压下沉积)					
	15 %	12 %	9 %	6 %	3 %	0 %
500	$2.2 \times 10^{-5}$	$6.6 \times 10^{-5}$	$3.4 \times 10^{-5}$	$6.7 \times 10^{-6}$	$2.2 \times 10^{-6}$	$1.6 \times 10^{-6}$
	0.61	0.60	0.61	0.62	0.63	0.63
580	$4.6 \times 10^{-5}$	$8.4 \times 10^{-5}$	$9.7 \times 10^{-5}$	$5.8 \times 10^{-5}$	$5.1 \times 10^{-5}$	$4.8 \times 10^{-5}$
	0.60	0.57	0.56	0.58	0.59	0.59

表 3 退火后处理后的 CdTe 薄膜的室温暗电导率及暗电导激活能

Table 3 Dark conductivity and its activation energy of CdTe polycrystalline thin films deposited in different O<sub>2</sub> fractional pressure after annealing

退火 温度,时间	暗电导率/(S·cm <sup>-1</sup> ),电导激活能/eV (不同氧分压下沉积)		
	12 %	6 %	3 %
	365 ,40min	6.2 ×10 <sup>-2</sup> 0.42	4.9 ×10 <sup>-2</sup> 0.43
380 ,40min	8.5 ×10 <sup>-2</sup> 0.40	2.1 ×10 <sup>-1</sup> 0.38	3.5 ×10 <sup>-3</sup> 0.46

我们发现,退火后,暗电导升高了近 1 个量级,相应的电导激活能有大幅度的下降.在 380 退火后,有更高的暗电导率与更低的暗电导激活能.在此作一个初步估计:假定电导率的升高完全是因为载流子浓度的升高,那么,对应于费米能级的降低约为 0.15eV 左右.这样,在实测的电导激活能中,还有 0.08eV 左右的减少属于晶界势垒降低所作的贡献.

### 4 CdTe 薄膜太阳电池的研制

本文所研制的 CdTe 薄膜太阳电池的结构为: SnO<sub>2</sub>/F/n-CdS/p-CdTe/p-ZnTe/p<sup>+</sup>-ZnTe/Cu/Au.这种能带结构的前后结分别存在对空穴和电子的反射势垒.上述研究对提高 CdTe 太阳电池的研制水平有着直接的意义.图 4 给出了我们研制的 CdTe 薄膜太阳电池的性能参数(由天津物理电源所测试).电池的面积为 0.502cm<sup>2</sup>,没有减反射膜,也没有高阻 SnO<sub>2</sub> 作阻挡层.填充因子和效率分别达到 70.3%和 13.38%.

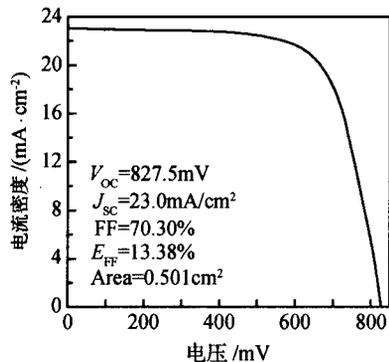


图 4 面积为 0.501cm<sup>2</sup> CdTe 薄膜太阳电池的输出 I-V 曲线  
Fig. 4 I-V curves of 0.501cm<sup>2</sup> CdS/CdTe/ZnTe/Cu thin film solar cell

### 5 结论

(1) 本文用近空间升华法,在氩气氛下沉积了 CdTe 多晶薄膜.研究了氧分压及衬底温度对薄膜结构的影响.发现衬底温度的升高会使择优取向系数降低,并对此作出了解释.

(2) 解决了 CdTe 生长中成核密度低的问题,在玻璃衬底上沉积出的 CdTe 薄膜与在 CdS 衬底上沉积的有相同的结构和择优取向系数.并用玻璃衬底上的样品,研究了 CdTe 薄膜的电学与光学性质.观察了氧分量、退火温度对暗电导、光电导激活能的影响.对退火的作用进行了分析.

(3) 在上述研究的基础上,研制了 CdTe 薄膜太阳电池.没有减反射膜和高电阻透明导电膜阻挡层的小面积电池的效率达 13.38%.

致谢 感谢天津物理电源所为研制 CdTe 太阳电池所作的测试和有益的讨论.

### 参考文献

[ 1 ] Wu X, Keane J C, Dhare R G, et al. 16.5%-efficiency CdS/CdTe polycrystalline thin-film solar cell. 17th European Solar Energy Conference, Munich, Germany, 2001

[ 2 ] Brikmire R W. Recent progress and critical issues in thin film polycrystalline solar cells and modules. Proc 26th IEEE PVSC, 1999:295

[ 3 ] Weisiger D. Scale-up considerations: pilot to commercial scale. 13th NREL Program Review Meeting, AIP 353, New York, 1996:312

[ 4 ] Sandwisch D W. Development of CdTe module manufacturing. 13th NREL Program Review Meeting, AIP 353, New York, 1996:318

[ 5 ] Chu T L, Chu S S. Thin film - photovoltaic. Solid State Electron, 1995, 38(3):533

[ 6 ] Britt J, Ferekinds C. Thin film CdS/CdTe solar cell with 15.8% efficiency. Appl Phys Lett, 1993, 62(22):2851

[ 7 ] Aramoto T, Kumazawa S, Higuchi H, et al. 16.0% efficiency thin film CdS/CdTe solar cells. Jpn J Appl Phys, 1997, 36(10):6304

[ 8 ] Wu L L, Feng L H, Cai W, et al. Microstructure and photoluminescence spectroscopy on CSS deposited CdTe films. Chinese Journal of Semiconductors, 2003, 24(8):827(in Chinese) [武莉莉,冯良桓,蔡伟,等.近空间升华沉积 CdTe 薄膜的微结构和 PL 谱.半导体学报,2003,24(8):827]

[ 9 ] Yan Q, Feng L H, Wu L L, et al. Effects of ZnTe insertion

- layers on the performance parameters of CdTe solar cells. Chinese Journal of Semiconductors, 2004, 25 (4) :424 (in Chinese) [ 鄢强,冯良桓,武莉莉,等. 碲化锌插入层对 CdTe 太阳能电池性能参数影响的分析. 半导体学报, 2004, 25(4) :424]
- [10] Moutinho H R, Haxon F S, Abulfouth F, et al. Investigation of polycrystalline CdTe thin films deposited by physical vapor deposition, close spaced sublimation, and sputtering. J Vac Sci & Technol, 1955, 13(6) :2877
- [11] Chakrabarti R, Ghosh S, Chaudhuri S, et al. Rapid thermal processing for the preparation of CdTe films. J Phys D: Appl Phys, 1999, 32(11) :1258

## Properties of CdTe Thin Films and CdTe Solar Cells Deposited in Argon and Oxygen Atmosphere \*

Feng Lianghuan, Zhang Jingquan, Cai Wei, Li Bing, Cai Yaping, Wu Lili, Li Wei, Zheng Jiagui, and Cai Daolin

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

**Abstracts :** In order to further decrease the fabrication cost of CdTe thin film solar cells, a technology of closed space sublimation (CSS) in Ar + O<sub>2</sub> atmosphere is studied. Specially, a method of depositing CdTe thin films on smooth glass substrate is developed and the structural characteristics of CdTe films, which are deposited on two kinds of substrate, i. e. glass and CdS film, are compared. The effect of O<sub>2</sub> fractional pressure on the preferred-orientation is investigated, which shows that there are the same structures of CdTe thin films on both kinds of substrate if these films are deposited in an appropriate CSS process. Then, the optical and electrical properties of CdTe films on glass substrate are researched, and the effects of post-treatment on the properties are observed. Based on these research results the small area CdTe thin film solar cells with efficiency of 13.38% is prepared.

**Key words :** CdTe; solar cells; close-spaced sublimation; thin film

**PACC :** 7280E; 8630J; 7360F

**Article ID :** 0253-4177(2005)04-0716-05

\* Project supported by National High Technology Research and Development Program of China (No. 2001AA513010)

Received 21 April 2004, revised manuscript received 28 July 2004

©2005 Chinese Institute of Electronics