

# 碲化锌插入层对碲化镉太阳电池性能参数影响的分析\*

鄢 强 冯良桓 武莉莉 张静全 郑家贵 蔡 伟 蔡亚平 李 卫  
黎 兵 宋慧瑾 夏庚培

(四川大学太阳能材料与器件研究所, 成都 610064)

**摘要:** 分析了有 ZnTe/ZnTe : Cu 插入层的 CdTe 太阳电池在能带结构上的变化。通过对有无插入层的 CdTe 太阳电池在  $C-V$  特性、 $I-V$  特性、光谱响应上的不同, 肯定了插入层对改善背接触特性的作用, 发现它还可以改善器件前结 CdS/CdTe 的二极管特性和短波光谱响应。实验结果还表明, 不掺杂的 ZnTe 对提高器件的效率是必要的。恰当的不掺杂层厚度和退火温度能有效地改进 CdTe 太阳电池的性能, 而对填充因子的提高最为显著。

**关键词:** 共蒸发沉积; 背接触; 碲化镉太阳电池; 插入层; 填充因子

**PACC:** 7360F

中图分类号: TM 914. 42

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2004)04-0424-06

## 1 引言

近几年来, 碲化镉太阳电池的研究取得了引人注目的进展。在这些研究中, 一个主要的方向是改善它的短波响应。Wu 等人采用了新型的复合透明导电膜  $\text{CdSnO}_4/\text{ZnSnO}_4$  作为前电极, 减小窗口层 CdS 的厚度, 使小面积碲化镉太阳电池的效率达到了 16.5%<sup>[1]</sup>。另一个主要的方向是改进背接触。碲化镉的电子亲和势为 4.3eV, 在室温下能隙约为 1.5eV。通常使用的高功函数导电材料, 如金、镍、石墨等, 仍难以和 p-CdTe 形成很好的欧姆接触。这成为目前实际制得的 CdTe 太阳电池的主要参数填充因子、开路电压以及效率与理论预期值相比, 有较大差距的主要原因。例如, Wu 报道的上述参数为: FF = 75.51%,  $V_{oc} = 845\text{mV}$ ,  $E_{ff} = 16.5\%$ ; 理论预期的极限值为: FF = 85.7%,  $V_{oc} = 1050\text{mV}$ ,  $E_{ff} = 28\%$ <sup>[2]</sup>。Mayers 考虑到 ZnTe 与 CdTe 价带差很小, 仅为 0.05eV, 提出用它来作为 CdTe 太阳电池的背接触层<sup>[3]</sup>。我们以前的研究工作先用单层的 ZnTe :

$\text{Cu}^{[4]}$ , 后来又用复合的 ZnTe/ZnTe : Cu 层插入 p-CdTe 和背电极之间, 使 CdTe 太阳电池的转换效率有了显著提高<sup>[5,6]</sup>。

但是, 由于掺铜的 ZnTe : Cu 薄膜有反常的电导率温度关系<sup>[5,7]</sup>, 在把它用在器件中时, 应对它进行恰当的后处理。这样, 要完善这种新结构的 CdTe 太阳电池的设计与制备技术, 就要确定复合层自身的结构, 即掺杂 ZnTe 层和不掺杂 ZnTe 层的厚度, 还要确定后处理的温度。若要解决这些问题, 需要认识 ZnTe 插入层在 CdTe 太阳电池运行过程中的作用。为此, 本文研究 ZnTe 插入层对 CdTe 电池结特性、 $C-V$  特性、输出特性以及光谱响应的影响; 研究后处理温度对太阳电池的效率及其他性能参数的影响; 通过对上述结果的分析, 优化 CdTe 太阳电池的结构设计及相应的制备和后处理技术。

## 2 实验

ZnTe : Cu 薄膜用双源共蒸发沉积。两个源分别为 ZnTe 和 Cu。它们的沉积速率和累积厚度分别

\* 国家高技术研究发展计划(批准号: 2001AA513010) 和国家自然科学基金(批准号: 50076030) 资助项目

鄢 强 男, 1975 年出生, 硕士研究生, 从事光电材料与物理研究。

冯良桓 男, 1940 年出生, 教授, 博士生导师, 从事光电材料与器件研究。

2003-07-20 收到, 2003-11-08 定稿

© 2004 中国电子学会

独立地各用一个石英晶体测厚仪在线测试。控制 Cu 的沉积速率, 可以调制掺铜的浓度; 显然, 当不蒸发 Cu 时, 获得的是不掺杂的 ZnTe 薄膜。CdS 用化学浴沉积, CdTe 用近空间升华沉积。衬底为具有  $\text{SnO}_2 : \text{F}$  的透明导电膜玻璃。ZnTe/ZnTe : Cu 层的后处理是在氮气保护下进行暗场退火。太阳电池的背电极是金膜, 用真空热蒸发沉积。详细的制备和后处理方法, 请见文献[6, 7]。

光照下的输出特性和太阳电池性能参数是在太阳模拟器上测试, 光源为 TG-X1000 型长弧氙灯, 入射光强为  $100\text{mW/cm}^2$ ,  $I-V$  曲线由 3036 型 250mm  $X-Y$  函数记录仪记录。开路电压和短路电流由 PZ115A 直流数字电压表监测。光谱响应由四川省计量科学院测试。 $C-V$  特性用 Keithley 100k/1MHz  $C-V$  Analyzer 测试。

### 3 CdTe 太阳电池的能带结构分析

图 1 给出了 n-CdS/p-CdTe/Au 结构的能带图。图中的参数引自文献[8]。考虑到 ZnTe 的电子亲和势是  $4.3\text{eV}$ , 只要 CdTe 是 p 型, 它的功函数便会大于  $5.05\text{eV}$ 。因此, 与金、镍、钴、石墨等功函数分别为  $4.9\text{eV}$  与  $5.0\text{eV}$  的导体相联结, 都有可能在它们的界面上形成反向结。

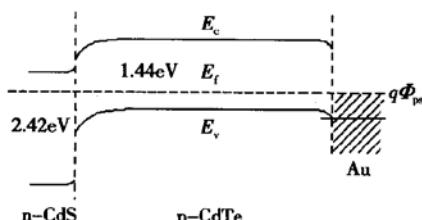


图 1 n-CdS/p-CdTe/Au 结构的能带图

Fig. 1 Energy band diagram of n-CdS/p-CdTe/Au structure

图 2 给出了引入 ZnTe : Cu 层后, 器件背接触部份的能带结构。这时, 导带上产生了一个较高的势垒。它对向背电极扩散的电子起反射作用, 有利于减小二极管的暗饱和电流。由于 ZnTe 对 CdTe 的价带差很小, 能带在界面上只有一个  $0.05\text{eV}$  的细尖峰, 因此不会对向背面漂移的空穴起阻碍作用。

为了消除 CdTe 层和重掺杂 ZnTe : Cu 层之间可能有高的界面态密度, 在它们之间引入一层不掺

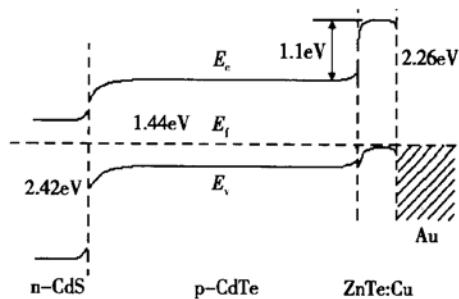


图 2 以 ZnTe : Cu 作插入层时的背结能带图

Fig. 2 Energy band diagram of back junction with ZnTe : Cu insertion layer

杂的 ZnTe 作过渡层。这个结构的能带图如图 3 所示。由于 ZnTe 和 ZnTe : Cu 的掺杂浓度相差很大, 费米能级分别为  $0.40\text{eV}$  和  $0.10\text{eV}$ 。因此, ZnTe 将成为空间电荷区。这使内建电场区变宽了。它不仅有利于电子向前电极漂移, 也有利于空穴向背电极漂移。这显然有利于光生载流子的收集。

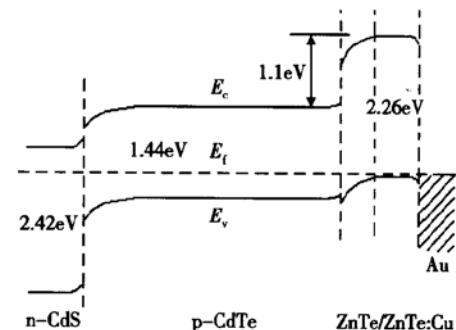


图 3 ZnTe/ZnTe : Cu 复合背接触层的能带图

Fig. 3 Energy band diagram of ZnTe/ZnTe : Cu complex back contact layer

### 4 ZnTe/ZnTe : Cu 复合插入层对 CdTe 太阳电池性能的影响

图 4 给出了在同一个 CdS/CdTe 衬底上有和没有 ZnTe/ZnTe : Cu 复合层的两个器件的  $C-V$  特性曲线。从图中看到, 没有复合插入层的器件, 有一个明显的反向结。这个情况与对能带结构的分析是一致的。此外, 它的结电容较大, 空间电荷区较窄, 结区的有效掺杂浓度较低, 为  $3.34 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$ 。与之相对的是, 有了复合插入层后, 结电容变小, 空间电荷区变宽。在零偏压的情况下, 空间电荷区宽度增加了  $23\%$ , 有效的受主浓度为  $5.57 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$ , 比前者高  $60\%$ 。

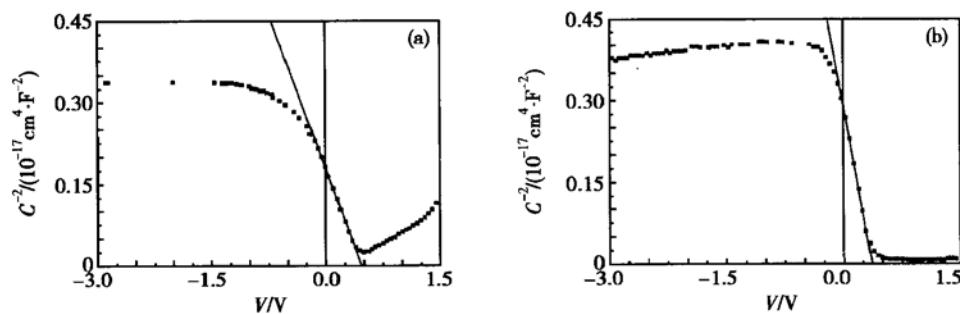


图 4 有无 ZnTe/ZnTe:Cu 复合层的 CdTe 电池的 C-V 特性曲线 (a) 无 ZnTe/ZnTe:Cu 复合层; (b) 有 ZnTe/ZnTe:Cu 复合层

Fig. 4  $C-V$  curves of CdTe solar cells with or without ZnTe/ZnTe:Cu complex layer (a) Without ZnTe/ZnTe:Cu complex layer; (b) With ZnTe/ZnTe:Cu complex layer

图 5 给出了 CdS/CdTe 结构的光照和暗态  $I-V$  特性曲线。可以看到, 光照  $I-V$  特性曲线有较大的串联电阻, 为  $110\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ , 在开路电压处有一个电流缓慢减小的“尾巴”; 同时, 它的旁路电阻并不大, 仅为  $190\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ 。从暗态  $I-V$  曲线看到, 器件在正向偏压下, 电流随电压的增加很慢, 即使在电压加到  $600\text{mV}$  以后, 电流仍然很小。看起来, 整个器件仍未导通。这正是背区反向结限制了电流的变化造成的。由于正向结特性被掩盖, 它也造成了两个状态的  $I-V$  曲线不能通过平移而重合。结果, 光照  $I-V$  曲线的填充因子不高, 为 53%。

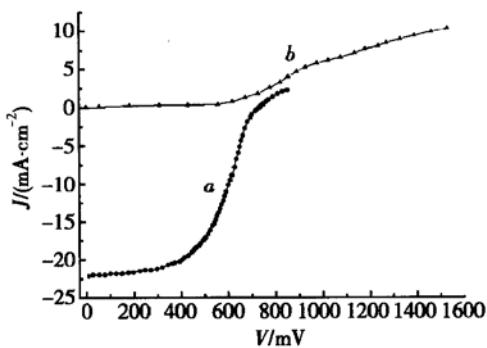


图 5 CdS/CdTe 电池结构的光照和暗态  $I-V$  曲线 a: 光照  $I-V$  曲线; b: 暗态  $I-V$  曲线

Fig. 5 Light and dark  $I-V$  curves of CdS/CdTe solar cells a: Light  $I-V$  curves; b: Dark  $I-V$  curves

图 6 给出了 CdS/CdTe/ZnTe/ZnTe:Cu 结构的光照和暗态  $I-V$  曲线。我们看到, 这些曲线也没有显示出反向的背结。检流特性很好, 二极管因子为 2.5, 器件在光照下的旁路电阻提高到  $385\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ , 串联电阻减小为  $5.1\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

图 7 给出了两种结构器件的光谱响应。两条曲

线的纵向标度根据它们的短路电流密度作了校正。可以看到, 有背接触层后, 长波响应得到了显著改

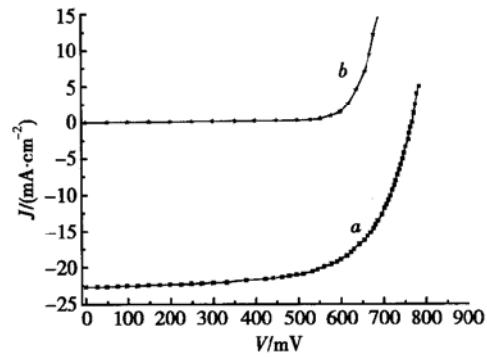


图 6 CdS/CdTe/ZnTe/ZnTe:Cu 电池结构的光照和暗态  $I-V$  特性曲线 a: 光照  $I-V$  曲线; b: 暗态  $I-V$  曲线

Fig. 6 Light and dark  $I-V$  curves of CdS/CdTe/ZnTe/ZnTe:Cu solar cells a: Light  $I-V$  curves; b: Dark  $I-V$  curves

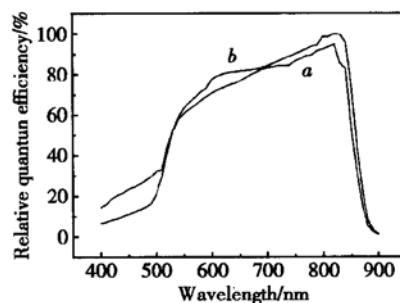


图 7 有无 ZnTe/ZnTe:Cu 复合层的 CdTe 太阳电池的光谱响应曲线 a: 无 ZnTe/ZnTe:Cu 复合层; b: 有 ZnTe/ZnTe:Cu 复合层

Fig. 7 Spectral response curves of CdTe solar cells with or without ZnTe/ZnTe:Cu complex layer a: Without ZnTe/ZnTe:Cu complex layer; b: With ZnTe/ZnTe:Cu complex layer

善,这说明靠近背电极的背表面场,对长波光生载流子的收集起到了有利的作用.有点出人意外的是,短波响应也获得改善.

## 5 不掺杂层 ZnTe 的厚度和退火温度对 CdTe 太阳电池性能参数的影响

已有的研究工作表明,在 CdS/CdTe 结构上沉积上复合背接触层 ZnTe/ZnTe : Cu 后,器件的性能并没有明显的改善.后处理才能使转换效率有显

著提高.三个主要的性能参数的提高幅度并不相同.图 8 给出了同一个 CdS/CdTe/ZnTe/ZnTe : Cu 结构电池,分割成 5 个组在不同的温度下退火后, $V_{oc}$ , $I_{sc}$ ,FF 和转换效率的变化情况.

我们看到:(1)增幅最大的参数为填充因子,增幅最小的是短路电流,在有的退火温度下,短路电流还会减小.(2)填充因子、短路电流、开路电压的最大增幅,并不对应于同一个退火温度.一般来说,退火温度高的,开路电压也高,但是短路电流和填充因子却随之下降.

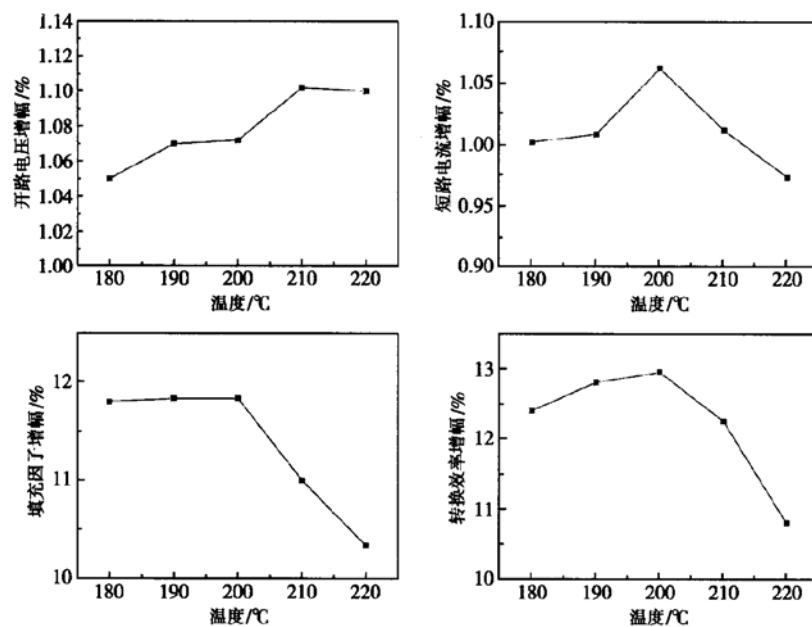


图 8 在不同退火温度下的 CdTe 太阳电池性能参数  $V_{oc}$ , $I_{sc}$ ,FF 和转换效率的变化曲线

Fig. 8 Open voltages, short circuit currents, fill factors and conversion efficiencies of CdTe solar cells with different annealing temperature

这部分结果是易于理解的.背表面势垒或背表面的正向结,能阻碍向背面扩散的电子,其作用相当于减小二极管的反向饱和电流.这个电流的减小,增加光生电流的作用甚微,但增加开路电压的作用甚大.退火温度的提高,在一定范围内能增加背表面势垒的宽度和高度,因而有利于开路电压的提高.但是也有可能增加背表面光生载流子的复合损失,这会导致短路电流和填充因子的下降.前面  $C-V$  特性和暗态  $I-V$  曲线的结果实际上也预示填充因子会因 ZnTe/ZnTe : Cu 插入层而显著提高,因为这个插入层使空间电荷区的宽度和有效掺杂浓度提高,使内建场加强,使前结 CdS/CdTe 的结特性变好.这意味着漏电流大为降低,电池的等效旁路电阻能有较大的

增加.这些因素对增加填充因子都是有利的.

不过,图 8 的结果也给我们一个启示:有没有可能改变复合层的结构设计,使  $V_{oc}$ ,FF, $I_{sc}$  的最大增幅都对应于相同或相近的退火温度.我们分析后认为,未掺杂层的厚度将起着关键作用.图 9 给出了不掺杂层厚度对电池效率的影响.这个图中各个实验点的退火温度不一定相同.从此图中可以发现,加入不掺杂层对进一步提高效率是很有必要的,但是以 25~50nm 为宜.过厚的不掺杂层也会使效率的增幅降下来.大量的实验表明,一个恰当的不掺杂层的确能使 CdTe 太阳电池的三个主要性能参数的增幅最大值都对应于一个很窄的退火温度范围.在仅使用低阻复合透明导电膜作前电极的情况下(其方块

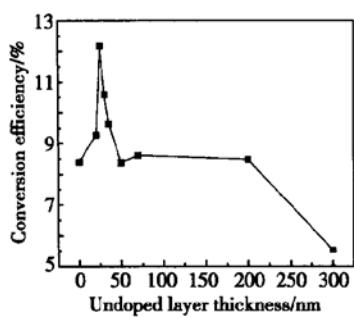


图 9 不掺杂层厚度对 CdTe 太阳电池的转换效率的影响  
曲线

Fig. 9 Effects of un-doped layer thickness on conversion efficiencies of CdTe solar cells

电阻为  $18\Omega/\square$ ), 通过使用复合背接触层, 已能将小面积电池的填充因子提高到 73% 以上. 图 10 给出了这个样品的  $I-V$  曲线.

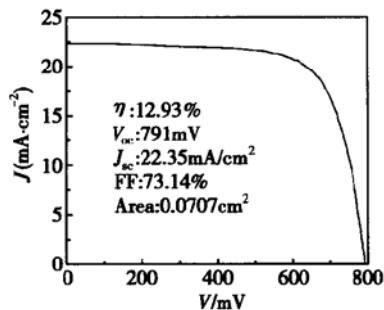


图 10 小面积 CdS/CdTe/ZnTe/ZnTe : Cu 太阳电池的  $I-V$  曲线

Fig. 10  $I-V$  curve of CdS/CdTe/ZnTe/ZnTe : Cu with small area

## 6 结论

(1) 本文分析了 ZnTe/ZnTe : Cu 复合插入层对 CdTe 太阳电池背面能带结构的影响, 并预示它能使器件的性能得到改善.

(2) 对比了有无复合插入层时, CdTe 太阳电池的  $C-V$  特性、 $I-V$  特性和光谱响应. 实验肯定了能带

结构分析所预示的改进, 即电池的背接触特性, 因而其结特性得到了改进. 而且, 从光谱响应和  $C-V$  特性的观察表明, ZnTe/ZnTe : Cu 插入层, 对前结 CdS/CdTe 的改善也有一定的作用.

(3) 不掺杂 ZnTe 层的作用不可忽视. 一个恰当的 ZnTe 层厚度, 以及一个恰当的退火温度能有效地提高 CdTe 太阳电池的性能, 特别是能显著提高器件的填充因子.

## 参考文献

- [1] Wu X, Keane J C, Dhere R G, et al. 16.5% efficiency CdS/CdTe polycrystalline thin film solar cells. 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Munich, Germany, 2001: 22
- [2] Lei Yongquan, Wan Shi, Shi Yongkang. New energy materials. Tianjin: Tianjin University Press, 2000(in Chinese) [雷永泉, 万师, 石永康. 新能源材料. 天津: 天津大学出版社, 2000]
- [3] Mayers P V. 1990 final report to SERI under subcontract. No. ZL-7-06031-2, 1990
- [4] Zheng Jiagui, Zhang Jingquan, Cai Wei, et al. The preparation and properties of ZnTe : Cu films. Chinese Journal of Semiconductors, 2001, 22(2): 171(in Chinese) [郑家贵, 张静全, 蔡伟, 等. ZnTe : Cu 薄膜的制备及其性能. 半导体学报, 2001, 22(2): 171]
- [5] Feng L, Mao D, Zhu Y, et al. The structural, optical, and electrical properties of vacuum evaporated Cu-doped ZnTe polycrystalline thin films. J Electron Mat, 1996, 25(9): 1422
- [6] Feng Lianghuan, Cai Wei, Zheng Jiagui, et al. Effects of ZnTe complex back contacts on CdTe solar cells. Acta Energiae Solaris Sinica, 2001, 22(4): 403(in Chinese) [冯良桓, 蔡伟, 郑家贵, 等. 硼化锌复合背接触层对碲化镉太阳电池性能的影响. 太阳能学报, 2001, 22(4): 403]
- [7] Zhang J, Feng L, Cai W, et al. The structural phase transition and mechanism of abnormal temperature dependence of conductivity in ZnTe : Cu polycrystalline thin films. Thin Solid Films, 2002, 414: 113
- [8] Fonsh S J. Solar cell device physics. New York: Academic Press, 1981

## Analysis of Influence of ZnTe Insertion Layer on CdTe Solar Cell Parameters<sup>\*</sup>

Yan Qiang, Feng Lianghuan, Wu Lili, Zhang Jingquan, Zheng Jiagui, Cai Wei, Cai Yaping,  
Li Wei, Li Bing, Song Huijin and Xia Gengpei

(Institute of Solar Energy Materials and Devices, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

**Abstract:** The energy band construction of CdTe solar cells with ZnTe/ZnTe : Cu insertion layer is analyzed. By contrasting the  $C-V$ ,  $I-V$  characteristics and spectral response of CdTe solar cells with and without insertion layer, the important effect of the insertion layer on improving the back-contact characteristics of CdTe solar cells is affirmed, furthermore, an improvement of the diode characteristics in the forward junction and short wave spectral response of CdS/CdTe solar cells is found. The experimental results show that it is necessary to introduce the undoped ZnTe layer for increasing the efficiency of the devices, and a proper thickness and annealing temperature of undoped ZnTe layer can much effectively improve the performance of CdTe solar cells. Among others, the improvement in fill factor is the most remarkable.

**Key words:** co-evaporation deposition; back contact; CdTe solar cells; insertion layer; fill factor

**PACC:** 7360F

**Article ID:** 0253-4177(2004)04-0424-06

\* Project supported by National High Technology Research and Development Program of China(No. 2001AA513010), and National Natural Science Foundation of China(No. 50076030)

Yan Qiang male, was born in 1975, postgraduate. He is engaged in research on photoelectric materials and physics.

Feng Lianghuan male, was born in 1940, professor, advisor for PhD candidates. He is engaged in research on photoelectric materials and devices.