

高效碲化镉薄膜太阳电池的研究

武莉莉, 张静全, 刘 才, 李 卫, 王文武, 冯良桓

(四川大学材料科学与工程学院, 成都 610065)

摘 要: 在康宁玻璃衬底上用磁控溅射法制备CTO(CdSnO_4)透明导电薄膜,再依次沉积CdS、CdTe、ZnTe:Cu薄膜和背电极Au,重点研究蒸汽输运法沉积CdTe薄膜的质量和均匀性,采用光流明谱PL测试CdTe薄膜内部的深/浅能级的信息,采用深能级瞬态谱DLTS和变幅电容分布DLCP技术表征了CdTe电池内部杂质能级的位置、俘获截面和密度。在此基础上,优化各层薄膜的制备参数,优化ZnTe:Cu背接触层的退火工艺,获得转换效率为16.73%的 0.5 cm^2 的碲化镉薄膜太阳电池。

关键词: 碲化镉; 太阳电池; 转换效率; 缺陷

中图分类号: TK514

文献标识码: A

0 引 言

碲化镉薄膜太阳电池目前已成为产业化最成功的薄膜太阳电池之一。美国 First Solar 公司在碲化镉薄膜太阳电池的研究和产业化方面进展飞速,尤其是近3年每年均有新效率突破,最新报道的转换效率已达22.1%^[1]。国内碲化镉薄膜太阳电池的研究水平一度接近世界领先水平,然而近年来与国外差距加大,因此国内研究人员正在加速开展相关研究,如ZnSeTe三元系薄膜材料的研究^[2],CdTe多晶薄膜的沉积机理^[3],衬底温度对CdTe薄膜性质和器件性能的影响^[4],进一步把碲化镉薄膜太阳电池的转换效率提高到了16.28%^[5]。在此基础上若继续提高碲化镉薄膜太阳电池的效率,必须在基础研究方面加强系统、深入的研究,尤其在碲化镉薄膜的缺陷控制和表征、器件性能优劣的微观机制和载流子运输的机理研究方面更应重点研究。本文采用3种缺陷表征手段来认知碲化镉薄膜内部和器件内部的缺陷情况,并联系器件性能,分析这些缺陷影响薄膜性质进而器件性能的原因。基于上述认识,进一步优化器件结构和薄膜的制备参数,获得更高转换效率的碲化镉薄膜太阳电池器件。

1 实 验

1.1 CdTe薄膜太阳电池的制备

采用射频磁控溅射法在康宁玻璃上依次沉积CdSnO₄、CdS多晶薄膜,厚度分别为200和80 nm。采用蒸汽输运法沉积CdTe多晶薄膜,在380℃经CdCl₂退火30 min。CdTe表面用溴甲醇溶液腐蚀后,用共蒸发方法制备70 nm的ZnTe:Cu薄膜,退火后镀金电极,面积为 0.5 cm^2 。

1.2 薄膜与器件的表征方法

采用扫描电子显微镜(scan electronic microscope, SEM, 日本 HITACHI, S4800)观察薄膜的表面形貌;采用全光谱稳态/瞬态荧光光谱仪(photoluminescence, PL, 英国 Edinburgh, FLS980)表征CdTe薄膜的杂质能级,获得材料内部的缺陷信息;采用深能级瞬态谱仪(deep level transient spectra, DLTS, 匈牙利 Semilab, DLS-83D)表征器件内部的深能级信息;采用变幅电容分布技术(drive level capacitance profile, DLCP, 美国 Agilent, 4284A)测量器件的电容分布从而获知器件的界面态分布。

收稿日期: 2016-12-27

基金项目: 国家高技术研究发展(863)计划(2015AA050610)

通信作者: 冯良桓(1940—), 男, 学士、教授, 主要从事薄膜太阳电池材料与器件方面的研究。lh.feng@263.net

2 研究结果与讨论

2.1 蒸汽输运法制备均匀、高质量的CdTe多晶薄膜

在蒸汽输运法沉积CdTe薄膜的过程中,温场的空间和时间分布是重要影响因素,它会影响薄膜生长的全过程,包括最初的形核、长大到连续成膜。衬底温度的均匀性是影响温度分布的因素之一。图1为衬底温度均匀性改善前后CdTe薄膜的SEM表面形貌和截面形貌图。可看出,温度的均匀性改善后,CdTe薄膜的晶粒大小分布更均匀集中,在CdS/CdTe界面的微孔也更均匀,CdTe薄膜的柱状生长更明显,器件性能结果表明,这些均有利于薄膜质量的提高和后期器件性能的优化。

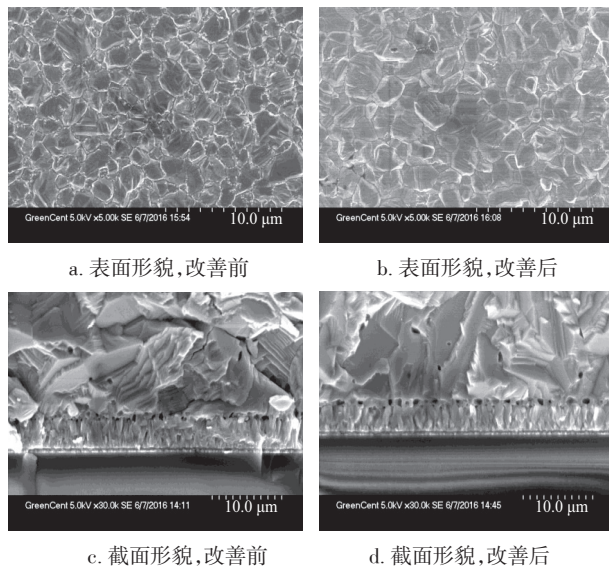


图1 CdTe薄膜在衬底温度均匀性改善前后的SEM表面形貌和截面形貌图

Fig. 1 SEM surface and cross section images of CdTe films before and after homogeneous optimization of the substrate temperature

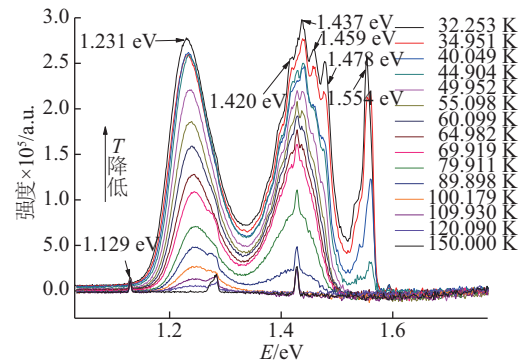
2.2 CdTe 薄膜的缺陷研究

器件内部的缺陷尤其是CdTe薄膜内部的缺陷对器件性能有重要影响,而CdTe薄膜内部的缺陷不仅来自于薄膜沉积时自身形成的缺陷,还会受到前面窗口层薄膜和后面背接触层材料的掺杂和制备工艺影响。采用光致荧光谱(PL)可获得CdTe薄膜内部在生长时形成的缺陷,采用深能级瞬态谱(DLTS)和变幅电容分布测试(DLCP)可以间接获得

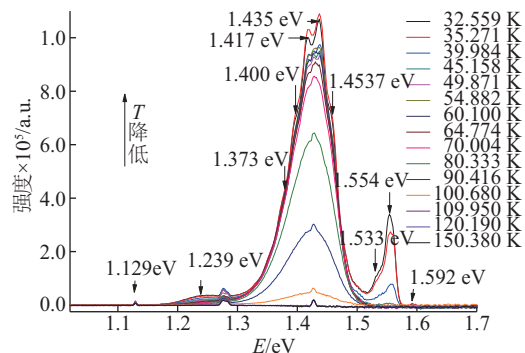
器件内部深能级的位置、俘获截面及深度方向的分布信息。

2.2.1 光致荧光谱分析CdTe薄膜内部的杂质能级

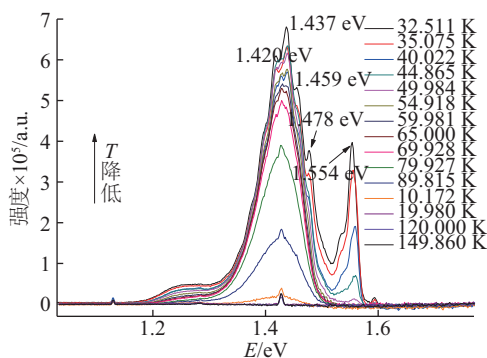
蒸汽输运法沉积CdTe薄膜时,气压的大小会显著影响薄膜的成核过程,从而沉积出不同性质的薄膜。图2给出了不同气压下制备的CdTe多晶薄膜在30~150 K的表面光致荧光光谱(PL)。从表面谱图可看出,位于1.24 eV处的发射峰强度随着沉积气压的增加而降低,由于它属于深能级缺陷发射的谱线,它的降低意味着深能级缺陷态的减少。而且在前期研究中,500 Pa条件下制备的CdTe薄膜的XRD图谱显示薄膜内有TeO₂生成,说明这个复合发射与氧直接相关,通过生成TeO₂产生碲空位V_{Te}和碲间隙原子Cd_i^[6,7]。在表面谱中位于1.43 eV处的发射峰强度在气压800 Pa下达到极大值,这个发射是由碲空位、碲间隙原子、占据碲原子位置的氧原子等缺陷引发的浅能级复合构成,它的增加能够使CdTe具有更强的p型,提高载流子浓度,增加内建电场强度,从而获得高的开路电压。能量位于1.55 eV发射峰与施主受主对复合中心相关,同样是由浅能级复合产生。1.59 eV处的激子峰在气压1000和800 Pa下较明显,说明其成膜质量较高。通



a. 气压 500 Pa



b. 气压 800 Pa



c. 气压 1000 Pa

图2 不同气压下沉积的CdTe薄膜的表面变温PL谱

Fig. 2 Temperature dependency of PL spectra of CdTe films deposited at different pressures

通过对 PL 谱分析可得出在气压 800 Pa 下制备的

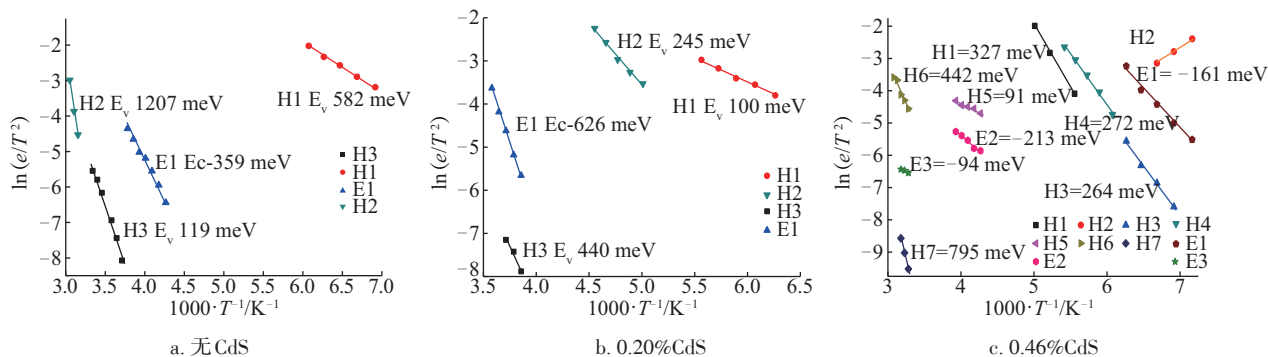


图3 具有不同掺杂浓度窗口层的CdTe太阳能电池器件的Arrheniu曲线

Fig. 3 Arrhenius curve of CdTe solar cells with different doping CdS window layer

表1 具有不同掺杂浓度窗口层的CdTe太阳能电池器件的深能级位置及俘获截面

Table 1 The position and the cross section area of deep levels in CdTe solar cells with different doping CdS window layer

CdS, 50 nm			0.20% CdS			0.46% CdS		
位置/meV	俘获截面/cm ²		位置/meV	俘获截面/cm ²		位置/meV	俘获截面/cm ²	
H1 E _v 582	2.46×10 ⁻¹¹		H1 E _v 100	1.42×10 ⁻¹⁹		H1 E _v 327	1.05×10 ⁻¹²	
H2 E _v 1207	/		H2 E _v 245	1.93×10 ⁻¹⁶		H2 E _v 135	5.48×10 ⁻²⁷	
H3 E _v 119	1.55×10 ⁻¹⁹		H3 E _v 440	6.26×10 ⁻¹⁶		H3 E _v 264	3.39×10 ⁻¹⁵	
E1 E _c -359	3.96×10 ⁻¹⁶		H4 /	/		H4 E _v 272	8.28×10 ⁻¹⁵	
—	—		E1 E _c -626	2.23×10 ⁻¹¹		H5 E _v 91	3.69×10 ⁻²¹	
—	—		E2 /	/		H6 E _v 442	9.29×10 ⁻¹⁶	
—	—		—	—		H7 E _v 759	4.52×10 ⁻¹²	
—	—		—	—		H8 E _v	/	
—	—		—	—		E1 E _c -161	3.48×10 ⁻²⁰	
—	—		—	—		E2 E _c -213	7.91×10 ⁻¹⁶	
—	—		—	—		E3 E _c -94	2.29×10 ⁻²²	

注:“/”表示超出仪器测量范围。

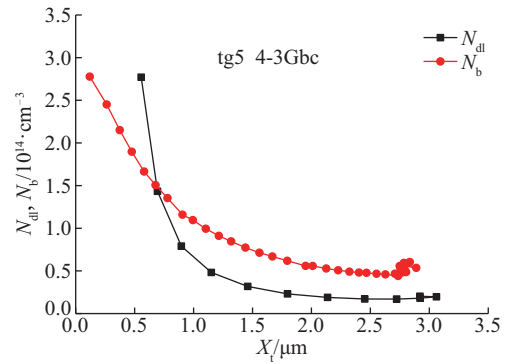
CdTe 样品具有较完整的晶体结构,较适合制备太阳能电池器件。实际的器件性能测试也表明,800 Pa 制备的 CdTe 薄膜电池具有最好的器件性能^[4]。

2.2.2 DLTS 和 DLCP 分析器件内部的杂质能级

在器件中,将窗口层 CdS 进行掺杂时,掺杂浓度升高,薄膜的电阻率呈数量级降低^[8],同时明显影响器件的性能,掺杂 0.2%后的器件性能略优于未掺杂的器件,掺杂浓度更高的器件性能逐渐下降。因此,对具有不同掺杂浓度窗口层的 CdTe 太阳能电池器件进行 DLTS 测试,分析这些掺杂原子在器件中的作用机制。图 3 给出了它们的 Arrheniu 曲线,得到的深能级的位置和俘获截面列于表 1,其中 H1~H8 表示空穴陷阱,E_v 表示价带顶,E1~E3 表示电子陷阱。从图 3 和表 1 数据可明显看出,窗

口层的掺杂浓度越大,器件内部的深能级种类越多,俘获截面也随着掺杂浓度的变化而变化。窗口层掺杂 0.2%时,深能级分别增加了一个空穴和电子陷阱,而掺杂 0.46%的器件内部则多了 7 个电子/空穴陷阱,这些新增的缺陷能级对器件性能会产生负面影响。适当的窗口层掺杂浓度(如 0.2%)可兼顾薄膜电阻率减小而深能级缺陷未显著增加两方面,从而获得较好的器件性能。

对有无背接触层的 CdTe 太阳能电池器件进行 DLCP 测试,结果如图 4。图中 N_b (轻掺杂一边的杂质浓度)为 $C-V$ 测量得到的载流子浓度在深度方向的分布, N_{dl} (缺陷态密度)为深能级缺陷态在深度方向的分布,二者的差值可定性看作是界面态的贡献。所以从图 4 可清楚看到,有背接触层的 tg5 4-3 电池,其 $C-V$ 和 DLCP 数据差距明显比无背接触的 tg1-1 4-6 电池大,也就是说无背接触的电池拥有更低的界面态。结合器件性能分析,这部分界面态对



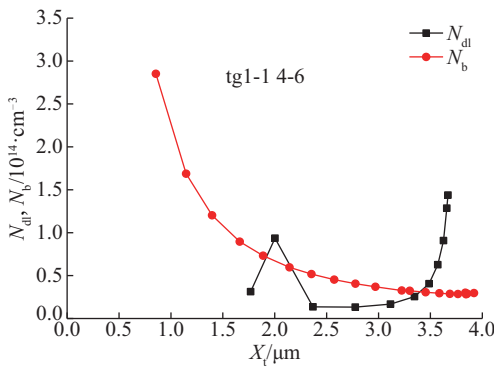
b. 有背接触层

图4 有、无背接触层的CdTe 太阳能电池器件的 N_{dl} , N_b 图Fig. 4 N_{dl} and N_b of CdTe solar cells with (b) and without (a) back contact layers

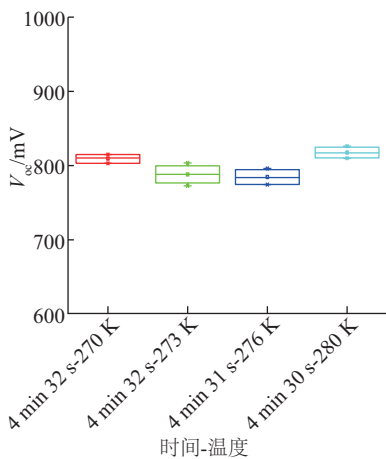
器件的效率无明显影响,但对于光谱响应在长波区域的收集有一些负面影响,这使得尽管器件性能在制备背接触层后显著提高,但器件中的界面态密度也同时增加,而这部分界面态在短时间内只是影响了器件的长波光谱响应。更详细的影响机制尚需进一步试验研究确定。

2.3 ZnTe:Cu 背接触层的快速退火及工艺优化

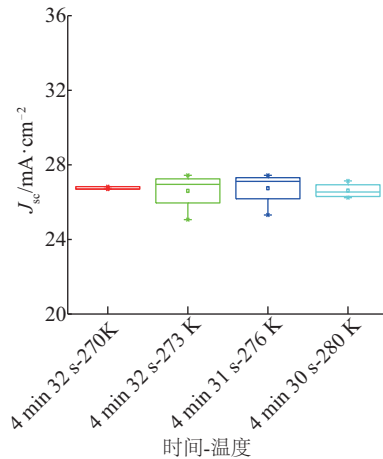
将 ZnTe:Cu 薄膜用于 CdTe 太阳能电池的背接触层,采用快速退火工艺,并改善其重复性和可靠性,使得 CdTe 太阳能电池器件的归一化串联电阻降到 $3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下,进而使得器件的填充因子达到 75%,如图 5 所示。



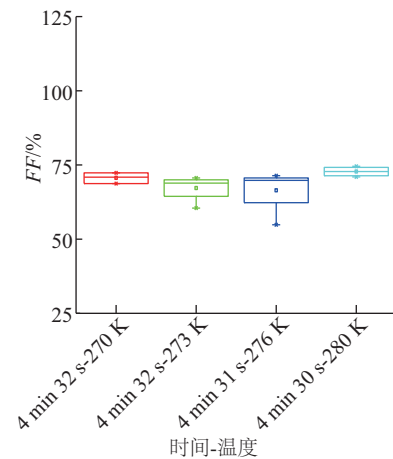
a. 无背接触层



a. 开路电压分布图



b. 短路电流密度分布图



c. 填充因子分布图

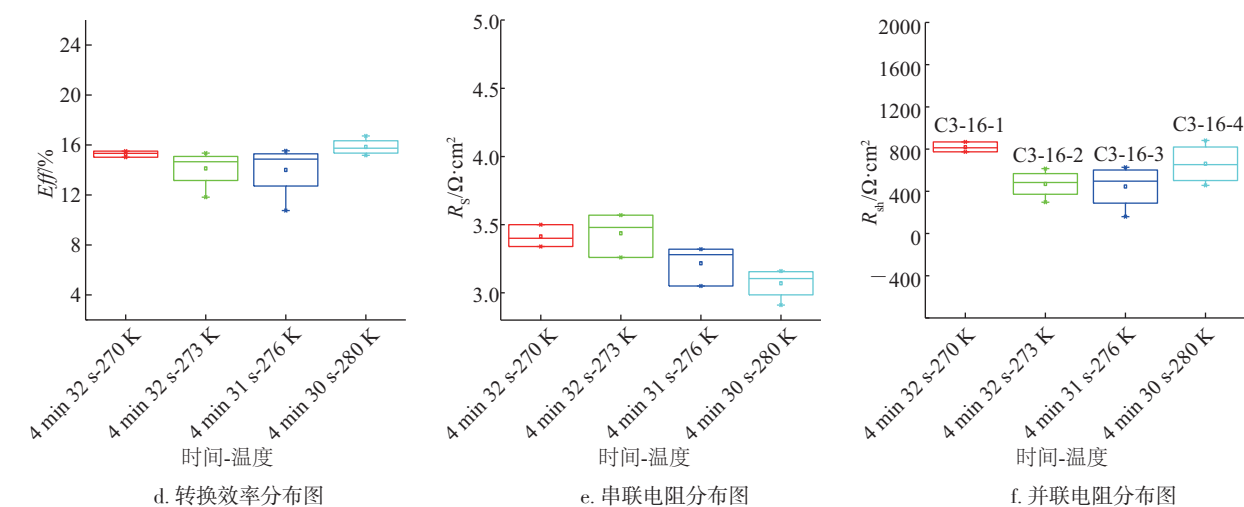


图5 具有不同背接触层退火工艺的CdTe太阳电池的性能

Fig. 5 Box chart of CdTe solar cell performances with different annealing process for back contact layer

2.4 高效CdTe薄膜太阳电池的制备

CdTe 薄膜太阳电池的制备涉及前后至少 5 个功能膜层,9 个制备工序,要想摸索高效电池的制备工艺,研究各层薄膜材料及制备参数对器件的影响,除了要设计合理的电池结构,使用适当的材料,还必须解决好各层薄膜制备的均匀性和重复性,这些非常依赖于设备的能力。首先在硬件上将自主研发的蒸汽输运薄膜沉积系统进行升级,大大提高了薄膜沉积的均匀性,增强了沉积过程的重复性和可靠性。然后综合优化 CdTe 薄膜的沉积和退火工艺,优化 ZnTe:Cu 背接触层的制备工艺,在 0.5 cm²的面积上制备出碲化镉薄膜太阳电池,经国家光伏产品质量监督检验中心检测,效率达到 16.73%,其光 *I-V*

曲线如图 6 所示,器件的光 *I-V* 参数如表 2,开路电压 829 mV,短路电流密度 26.87 mA/cm²,填充因子 75.14%。

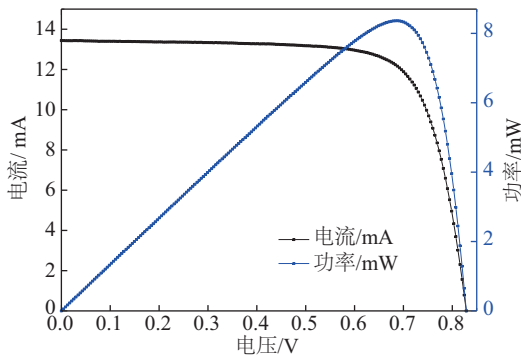


图6 碲化镉薄膜太阳电池的光*I-V*曲线

Fig. 6 Light *I-V* curve of a typical CdTe solar cell

表2 碲化镉薄膜太阳电池的光*I-V*特性参数

Table 2 Light *I-V* parameters of a typical CdTe solar cell

结构	<i>Eff</i> /%	<i>V</i> _{oc} /mV	<i>J</i> _{sc} /mA·cm ⁻²	<i>FF</i> /%	<i>A</i> /cm ²
CTO/CdS/CdTe/ZnTe:Cu/Au	16.73	829	26.87	75.14	0.5

3 结 论

采用 CTO 透明导电玻璃衬底,优化 CdTe 和 ZnTe:Cu 主要功能层的制备和退火工艺,制备出面积 0.5 cm²、转换效率为 16.73%的碲化镉薄膜太阳电池。

致谢:感谢课题组黎兵教授、曾广根副教授和任胜强、王韬文、李 康、李 创、陈 钢等同学对工作的贡献。

[参考文献]

- [1] First solar achieves yet another cell conversion efficiency world record, thin film record 22.1 percent research cell continues performance advancement trend [EB/OL]. <http://www.businesswire.com/news/home/20160223005315/en/Solar-Achieves-Cell-Conversion-Efficiency-World-Record>, 2016-02-23.
- [2] Yang Ya, Hu Yu, Liu Cai, et al, Preparation and

- properties of $\text{ZnSe}_x\text{Te}_{1-x}$ alloy thin films by solid state reactions [J]. *Chalcogenide Letters*, 2016, 13(11): 521—528.
- [3] Xu Hang, Liu Cai, Wu Lili, et al, Effects of Ar and He atmosphere on CdTe thin film deposition and CdTe solar cell performance[J]. *Chalcogenide Letters*, 2016, 13(8): 403—415.
- [4] 曹 胜, 武莉莉, 冯良桓. 衬底温度对碲化镉薄膜性质及太阳能电池性能的影响[J]. *无机材料学报*, 2016, 31(2): 141—147.
- [4] Cao Sheng, Wu Lili, Feng Lianghuan. Effect of substrate temperature on CdTe thin film property and solar cell Performance[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2016, 31(2): 141—147.
- [5] Wu Lili, Feng Lianghuan, Zhang Jinquan, et al, An approach to high efficient CdTe solar cells with wide spectral response [A]. *Proceeding of EU-PVSEC 2016* [C], Munich, Germany, 2016.
- [6] Hernández-Fenollosa M A, Halliday D P, Durose K, et al. Photoluminescence studies of CdS/CdTe solar cells treated with oxygen [J]. *Thin Solid Films*, 2003, 431(3): 176—180.
- [7] Akimoto K, Okuyama H, Ikeda M, et al. Isoelectronic oxygen in II-VI semiconductors[J]. *Applied Physics Letters*, 1992, 60(1): 91—93.
- [8] Chen Yunlu, Wang Fogen, Xu Hang, et al, Properties of indium doped CdS thin films and their photovoltaic application in CdTe solar cells[J]. *Accepted for Publication in Chalcogenide Letters*, 2017, 14(1): 1—9.

STUDY OF HIGH EFFICIENCY CdTe SOLAR CELLS

Wu Lili, Zhang Jingquan, Liu Cai, Li Wei, Wang Wenwu, Feng Lianghuan

(*College of Materials Science & Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China*)

Abstract: We prepared CdTe solar cells by deposition of CdSnO_4 , CdS, CdTe, $\text{ZnTe}:\text{Cu}$ and Au films in turn. The quality and homogeneity of CdTe films were investigated for improvement by vapor transport deposition technique. We measured photoluminescence, deep level transient spectra, drive level capacitance profile to examine the information of deep levels such as position, density and cross section capture area in CdTe solar cell devices. Based on these results, 16.73% CdTe solar cell with 0.5 cm^2 area has been fabricated by optimizing preparation parameters of main layers.

Keywords: cadmium telluride; solar cells; conversion efficiency; defects