

CdTe 太阳电池背接触层的 XPS 研究

杨帆¹, 钟永强², 郑家贵^{1*}, 冯良桓¹, 蔡伟¹, 蔡亚平¹,
张静全¹, 黎兵¹, 雷智¹, 李卫¹, 武莉莉¹

1. 四川大学材料科学系, 四川 成都 610064

2. 中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621900

摘要 采用共蒸发法在不同条件下制备了 ZnTe 和 ZnTe : Cu 多晶薄膜, 通过 XRD 和 XPS 研究了它们的结构和各元素的浓度分布。结果表明, 不同衬底温度下沉积的薄膜, 结构无明显变化, 利用 XPS 溅射剖析获得了薄膜中各成分浓度随溅射时间变化的分布图, 发现不同条件下制备的薄膜, 溅射速率不同, 各成分随溅射时间的变化也不相同。薄膜中 Cu 的浓度随溅射时间增加而快速增加, 并达到一极大值, 然后快速下降。根据 Cu 浓度的变化研究了 ZnTe 层对 Cu 原子的阻挡作用, 通过对 Cu 浓度随时间变化分布图的比较, 作者认为, 用 70 °C 制备 ZnTe, 而后在常温下制备 ZnTe : Cu 的复合膜作为 CdTe 太阳电池的后接触层, 能有效阻挡 Cu 原子的扩散, 提高电池效率。

关键词 CdTe 太阳电池; 光电子能谱; ZnTe/ZnTe : Cu 多晶薄膜

中图分类号: TN304.2 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)04-0904-04

引言

在 CdTe 太阳电池制备中, 要在 p 型 CdTe 多晶薄膜上形成一种电阻低、重复性好、稳定性高的欧姆接触是重要的关键技术之一。一种成功的方法是引入高掺杂的背接触层^[1-3]。ZnTe 与 CdTe 的价带差很小, 可以重掺杂, 是一种有潜力的背接触材料^[4, 5]。目前我们采用的太阳电池结构为 SnO₂ 玻璃/CdS/CdTe/ZnTe/ZnTe : Cu/金属电极, 在 ZnTe : Cu 和 CdTe 之间引入本征 ZnTe 薄膜, 它与 ZnTe : Cu 薄膜的掺杂浓度相差很大, 费米能级分别为 0.4 和 0.1 eV, ZnTe 层将成为空间电荷区, 从而使电池的内建电场区域变宽, 有利于光生载流子的收集。另外, 本征 ZnTe 层也将阻挡 Cu 原子向 CdTe 层扩散, 提高电池稳定性^[6, 7]。

Kevin 等的研究表明, 过量的 Cu 扩散到 CdTe 层形成缺陷, 造成 CdTe 太阳电池性能的不稳定^[8]。因此, 有必要系统研究 Cu 原子在薄膜中的存在状态, 有效控制 Cu 的浓度。目前, 有关的研究报道尚不多见^[9, 10]。本文用共蒸发法制备了 ZnTe, ZnTe : Cu 多晶薄膜, 用 XPS 测试了 Cu 原子在薄膜中的分布, 研究了衬底温度对薄膜结构和器件性能的影响。

1 实验

ZnTe/ZnTe : Cu 背接触层采用共蒸发法来制备。图 1 为真空共蒸发系统示意图。实验中系统的背底真空度为 10⁻⁴ Pa。分别用外绕钨丝的高纯石英舟和钼舟加热 ZnTe 粉末和 Cu 颗粒。ZnTe 粉末由 Johnson-Matthey 公司生产, 纯度为 5 个 9, Cu 由 739 厂提供, 纯度为 5 个 9。ZnTe 和 Cu 的蒸发速率以及厚度分别用两台 LHC-2 石英膜厚监控仪在线监控。

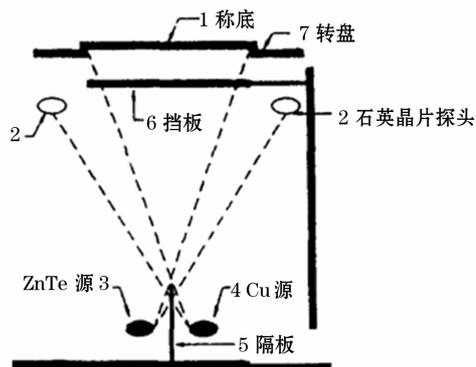


Fig. 1 Equipment of co-evaporating at room temperature

收稿日期: 2007-10-09, 修订日期: 2008-01-16

基金项目: 国家“863”重点项目(2003AA513010), 教育部博士点基金项目(20050610024)和四川省应用基础项目(2006J13-083)资助

作者简介: 杨帆, 女, 1980 年生, 四川大学材料科学系硕士研究生 e-mail: snowing6192@126.com

* 通讯联系人 e-mail: zjgcd@sohu.com

薄膜监控厚度与台阶仪测量厚度比校准。蒸发源和衬底之间装有可移动挡板，以防止原料加热放出的气体和易挥发杂质污染衬底。ZnTe:Cu 薄膜铜浓度通过 ZnTe 和 Cu 的监控累计厚度计算出。

ZnTe 的沉积速率控制在 $0.1\sim 0.6\text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ ，Cu 的沉积速率控制在 $0.01\sim 0.03\text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ 。衬底温度利用系统的烘烤灯管进行加热，样品台匀速转动以避免样品受热不均。ZnTe/ZnTe:Cu 层的退火在氮气保护下进行，退火装置采用卤钨灯加热，加热速率为 $8\sim 10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ，最高温度为 $185\text{ }^\circ\text{C}$ ，样品保持在此温度下约 3 min，然后自然冷却。XPS 测试采用 Krator 公司 XSAM800 型光电子能谱仪。系统真空度为 $6.7\times 10^{-7}\text{ Pa}$ ，检测用 $\text{MgK}\alpha_1$ 辐射为光电子激发源(能量为 1253.6 eV)，校准用 $\text{C}(1s)$ 峰(284.8 eV)进行。

2 结果与讨论

2.1 XRD 测试

分别在衬底温度为常温、70 和 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 下沉积了 ZnTe 多晶薄膜，测量了 XRD，结果如图 2 所示。其中 a: $70\text{ }^\circ\text{C}$ $0.2\text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ ；b: $70\text{ }^\circ\text{C}$ $0.3\text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ ；c: 常温 $0.2\text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ ；d: $100\text{ }^\circ\text{C}$ $0.6\text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ 。从图 2 中可以看出，随着衬底温度的升高，ZnTe 峰位没有明显的变化，说明衬底温度和沉积速度对 ZnTe 多晶薄膜的结构影响不大。

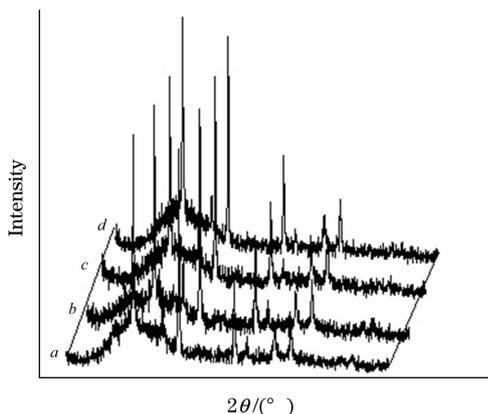


Fig. 2 XRD of ZnTe films deposited at different substrate temperature

2.2 XPS 分析

在不同条件下制备了 ZnTe/ZnTe:Cu 复合层，制备条件如表 1 所示。

Table 1 Different deposition condition for ZnTe/ZnTe:Cu

样品编号	沉积温度/ $^\circ\text{C}$		沉积速率/ $(\text{nm}\cdot\text{s}^{-1})$	
	ZnTe	ZnTe:Cu	ZnTe	Cu
D4	常温	常温	0.2	0.01
C1	70	常温	0.2	0.01
6L1	101	101	0.2	0.01
B7	184	184	0.2	0.01

分别通过 XPS 对样品进行溅射剖析、研究得到薄膜中 Te, Zn 和 Cu 随溅射时间的变化。图 3 为溅射后的 $\text{Te}(3d)$ 分谱。从图中可看出，溅射时间为 0.5 min 时 Te 以 ZnTe 和氧化碲两种状态存在。随着溅射时间的增加，氧化碲峰逐渐减弱直至消失，以 ZnTe 形式存在的峰逐渐增强。

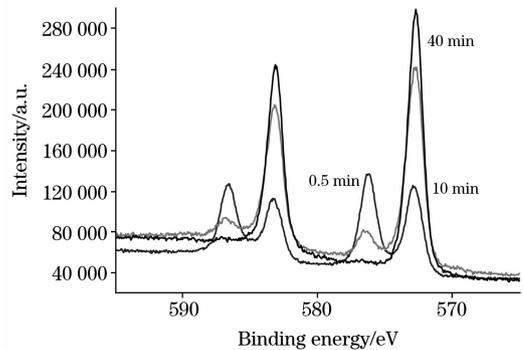


Fig. 3 High resolution spectra of $\text{Te}(3d)$

图 4 是溅射后的 $\text{Cu}(2p)$ 分谱，从图 4 可看出，Cu 峰无明显变化，都以 Cu 原子状态存在，峰的强度呈现先增后减，表面 Cu 峰较弱可能与 C 和 O 的吸附有关，随着溅射时间的增加 C 和 O 被逐渐溅射掉后，Cu 峰随之增强，后又变弱，表明溅射时已到了 ZnTe 层和 ZnTe/CdTe 界面的缘故。

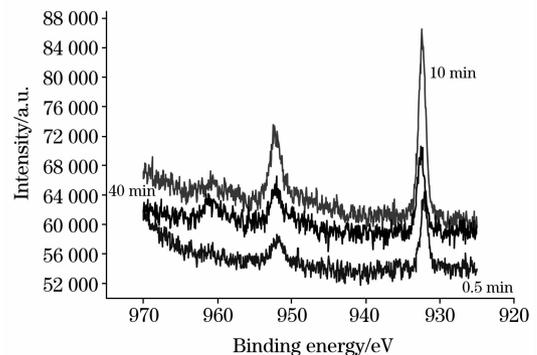


Fig. 4 High resolution spectra of $\text{Cu}(2p)$

图 5 为溅射后的 $\text{Zn}(2p)$ 分谱，表明 Zn 的化学状态并没有随溅射时间的增加而变化，只是在峰的强度上有所不同。

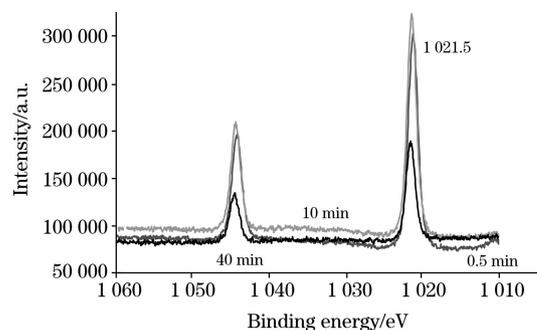


Fig. 5 High resolution spectra of $\text{Zn}(2p)$

为了进一步研究各元素分布随溅射时间的变化，我们用 Zn 原子百分含量降到 10% 以下作为达到 ZnTe/CdTe 界面的

标准,作出不同沉积条件下的薄膜中各样品中成分随时间变化分布图,如图 6 的(a)~(d)所示。(a): D4, (b): 6L1,

(c): B7, (d): C1。(D4, 6L1, B7, C1 为表 1 所示的四种沉积条件)。

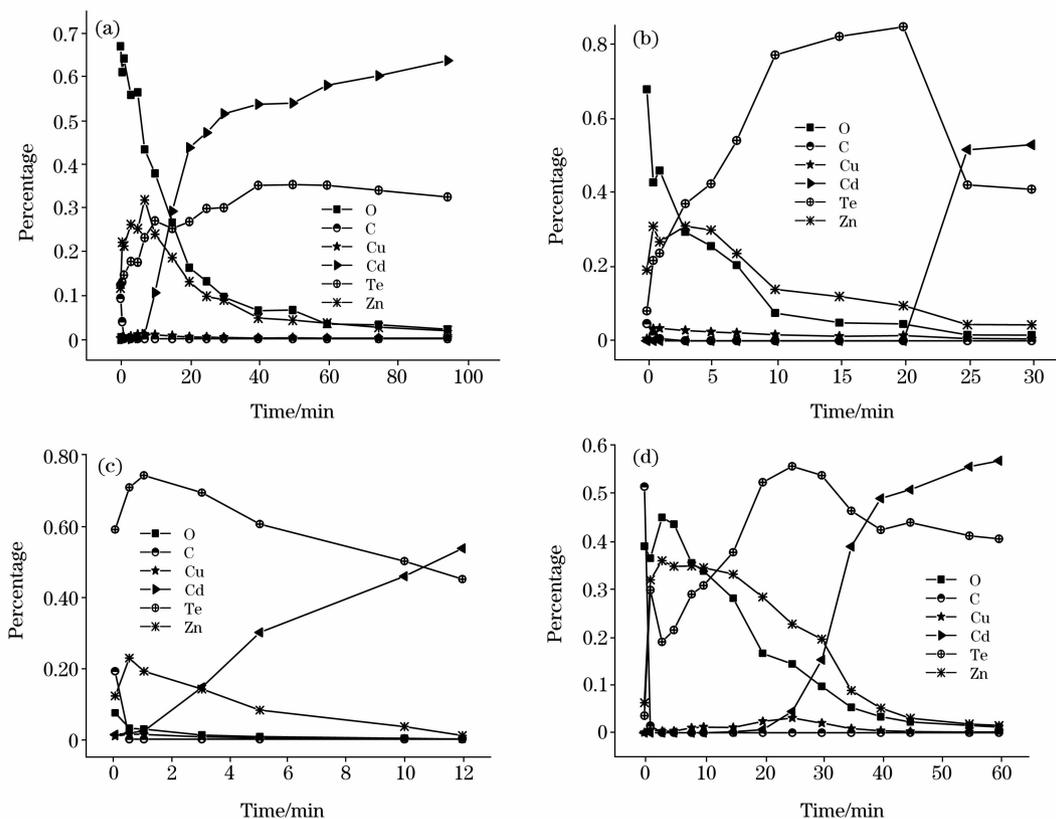


Fig. 6 Elements' concentration with sputtering time for various samples

(a): D4; (b): 6L1; (c): B7; (d): C1

从图中可看出,各样品到达界面的溅射时间明显不同, D4 和 C1 在 20~30 min。6L1 和 B7 用时更少,说明溅射速率大不相同,而溅射速率的快慢(除了样品的成分外),主要与薄膜的致密度、颗粒大小、薄膜的吸附力直接相关,这可以作为检验薄膜质量的一个标准,当衬底温度高于 100 °C 时,薄膜质量明显下降。

图 7 为 Cu 原子浓度分布随时间的变化,开始 Cu 原子浓度随时间增加而上升,这是由于表面吸附 C 和 O 原子减少, Cu 原子浓度相对增加所致。随后形态各异,其中 C1 样在 20~30 min 内出现极大值,由溅射速率 $1\sim 3 \text{ min} \cdot \text{s}^{-1}$ 计算,此峰位于 ZnTe/ZnTe:Cu 内,然后 Cu 百分含量快速下降,

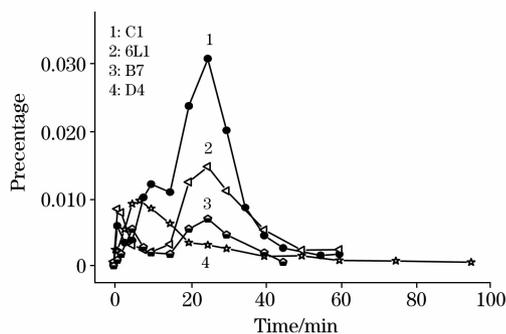


Fig. 7 Distribution of Cu in different back contact layer

表明在 70 °C 下沉积的 ZnTe 质量较好,起到了阻挡 Cu 原子扩散的作用。

分别用常温沉积 ZnTe 和 ZnTe:Cu 及 70 °C 沉积 ZnTe、常温沉积 ZnTe:Cu 的复合膜作为 CdTe 太阳电池的背接触层,制备了太阳能电池,测试了的性能,如表 2。

Table 2 Contrast efficiency of CdTe solar cells

沉积温度	V_{oc} /mV	I_{sc} /mA	FF /%	η /%	面积 /cm ²
ZnTe 常温	654	2.33	55	7.63	0.13
ZnTe:Cu 常温					
ZnTe 70 °C	722	3.17	56	10.15	0.13
ZnTe:Cu 常温					

* V_{oc} 为开路电压, I_{sc} 为短路电流, FF 为形式因子(又称理想因子), η 为转换效率。

3 结论

(1) 我们用共蒸法在不同条件下制备了 ZnTe 和 ZnTe:Cu 复合多晶薄膜, XRD 测试表明,衬底温度对薄膜结构没有影响。通过 XPS 对薄膜进行溅射剖析,研究了各元素百分含量的变化,当衬底温度高于 100 °C 时,溅射速率增大,薄

膜质量较差。而采用 70 °C 制备 ZnTe, 常温制备 ZnTe : Cu 的复合薄膜, Cu 原子浓度随溅射时间增加而增大。在 20~30 min 达到最大值, 然后迅速下降, 表明薄膜质量较好, 能有效的阻挡 Cu 原子的扩散。

(2)用 70 °C 沉积 ZnTe, 常温沉积 ZnTe:Cu 的复合薄膜

作为 CdTe 太阳能电池的背接触层, 能提高电池的转换效率。

感谢: 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。

参 考 文 献

- [1] ZHENG Jia-gui, ZHANG Jing-quan, CAI Wei(郑家贵, 张静全, 蔡 伟). Chinese Journal of Semiconductors(半导体学报), 2001, 22(2): 171.
- [2] CAI Dao-lin, ZHENG Jia-gui, FENG Liang-huan(蔡道林, 郑家贵, 冯良桓). Material Science and Technology(材料科学与工艺), 2004, 12(5): 479.
- [3] ZHANG Jing-quan, FENG Liang-huan, CAI Wei, et al. Thin Solid Films, 2002, 414: 113.
- [4] Drioux D, Niles W, Hochst H. J. Appl. Phys., 1993, 73(12): 8381.
- [5] Gessert T A, Mason A R, et al. J. Electron. Mater., 1995, 24(10): 1443.
- [6] YAN Qiang, FENG Liang-huan, WU Li-li, et al(鄢 强, 冯良桓, 武莉莉, 等). Chinese Journal of Semiconductors(半导体学报), 2004, 25(4): 424.
- [7] Tang J, Mao D, Ohno T R, et al. IEEE Conf. Rec. 26th IEEE PVSC. New York: Proc, 1997. 439.
- [8] Dobson Kevin D. Visoly-Fisher Iris, Hodes Gary, et al. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2000, 62: 295.
- [9] ZHONG Yong-qiang, ZHENG Jia-gui, FENG Liang-huan(钟永强, 郑家贵, 冯良桓). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(3): 598.
- [10] Wang Wenwu, Xia Gengpei, ZHENG Jia-gui, et al. Journal of Materials Science-Materials in Electronics, 2007, 18(4): 424.

Study on Back Contact Layer of CdTe Solar Cell by XPS

YANG Fang¹, ZHONG Yong-qiang², ZHENG Jia-gui^{1*}, FENG Liang-huan¹, CAI Wei¹, CAI Ya-ping¹, ZHANG Jing-quan¹, LI Bing¹, LEI Zhi¹, LI Wei¹, WU Li-li¹

1. College of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610064, China

2. China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China

Abstract ZnTe and ZnTe : Cu polycrystalline films were fabricated by means of co-evaporating at room temperature. The structure and distribution of various elements were studied by XPS and XRD. The XRD results show that the phase structure of the films deposited at different substrate temperature almost remains unchanged, XPS analysis shows that the compositional dependence of sputtering time is different for the films deposited at different deposition rate. The distribution of Cu in the film grows with the increase in the sputtering time, and reaches a maximum, then falls down rapidly. According to the transformation of the distribution of Cu we excavated how to prevent Cu diffusion in ZnTe films. Considering Cu as a function of time, ZnTe films were first deposited at the substrate temperature of 70 °C, and then ZnTe : Cu films were deposited at room temperature, effectively preventing the diffusion of Cu atom, and thus improving the efficiency of CdTe solar cells.

Keywords CdTe solar cells; XPS study; ZnTe/ZnTe : Cu films

(Received Oct. 9, 2007; accepted Jan. 16, 2008)

* Corresponding author