



CdTe 太阳能电池组件的关键技术研究

李 卫 冯良桓* 张静全 武莉莉 蔡亚平 郑家贵
蔡 伟 黎 兵 雷 智

(四川大学材料科学与工程学院, 成都 610064)

摘要 采用化学水浴法沉积 CdTe 太阳能电池的 n 型窗口层 CdS 多晶薄膜, 用近空间升华法制备吸收层 CdTe 薄膜. 为了获得优质的背接触, 对退火后的 CdTe 薄膜用湿化学法腐蚀一富 Te 层, 然后沉积背接触层. 结果表明: 具有 ZnTe/ZnTe: Cu 复合层的太阳能电池性能优于其他背接触结构的电池. 最后, 采用激光刻蚀和机械刻蚀相结合, 制备了 glass/SnO₂: F/CdS/CdTe/ZnTe/ZnTe: Cu/Ni 太阳能电池小组件, 其中一个 CdTe 太阳能电池小组件的效率达到了 7.03% (开路电压 V_{oc} = 718.1 mV, 短路电流 I_{sc} = 98.49 mA, 填充因子 53.68%, 面积 54 cm²) (由中国科学院太阳光伏发电系统和风力发电系统质量检测中心测量).

关键词 CdTe 太阳能电池组件 C-V 特性曲线

由于薄膜太阳能电池技术适合制作太阳能电池组件, 因此国外许多研究小组或公司都在从事 CdTe 组件的研发, 并获得了 6%~11% 的光电转换效率 [1~4]. CdTe 组件性能的提高受到许多因素的影响, 如各个半导体层沉积方法, 组件的结构等. 举例来说, ANTEC 在制作 CdTe 组件时, 采用需要高温过程的近空间升华法沉积 CdS 薄膜, 通常制备 CdS 薄膜最适宜的方法是化学水浴法, 因为它是一个低温过程, 厚度容易控制, 反应液也易回收再利用 [5]. 同样, 虽然 Bp Solar 获得了较高效率的组件, 但半导体层 CdTe 薄膜的制备采用电沉积法, 众所周知, 电沉积法制备的 CdTe 薄膜晶粒细小, 并且透明导电膜常影响化学计量比. 在通常的 CdTe 组件制备工艺中, CdTe 薄膜退火后进行激光刻划, 接着溅射金属背电极. 实际上, 高效率的 CdTe 太阳能电池都先采用掺杂的石墨、ZnTe: Cu 或 NiTe₂ 作背接触层, 随后再沉积金属作背电极 [6~8]. 这是因为金属直接和 CdTe 薄膜接触形成的 Schottky 势结与 n-CdS/p-CdTe 结反向, 会产生比较大的接触电阻 [9~12], 然而, 又不能直接对 CdTe 薄膜进行重掺杂实现隧道输运来解决此问题 [11,12].

在薄膜光伏技术中, 要从单个电池制备转到集成组件的制备, 刻蚀是一个重要的方面 [13]. 刻蚀可采用 3 种方法: 照相平板印刷术、机械刻蚀、激光刻蚀. 照相平板印刷术由于速度和环境污染的问题已经被淘汰. 机械刻蚀虽然也有不足之处, 但在中等规模的生产线获得成功并

收稿日期: 2006-04-06; 接受日期: 2007-02-22

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(批准号: 05GG021-003-3)资助项目

* 联系人, E-mail: lh.feng@263.net

被人们认可. 激光刻蚀具有重复性和稳定性好的特点, 采用此法得到的集成组件串联电阻小, 旁路电阻大, 因此在规模化生产中广泛使用. 我们则在组件的集成时, 采用激光刻蚀和机械刻蚀相结合的方法.

目前, 关于 CdTe 组件的关键制作工艺, 如背表面腐蚀、背接触、集成互连等鲜有报道. 本文对这些技术进行了研究, 讨论了制作过程中材料的性能, 并在 $7\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ 的衬底上制备了 9 个电池互连的小组件, 其效率为 7.03%.

1 实验

1.1 薄膜沉积

太阳电池的衬底为 $\text{SnO}_2\text{:F/Corning 1737}$ 玻璃, 由美国 Green Development LLC 提供. 在 $\text{SnO}_2\text{:F}$ 薄膜上, 采用化学水浴法(CBD)沉积厚度约 130 nm CdS 多晶薄膜. 随后在氩气氛下采用近空间升华(CSS)法制备厚约 3~6 μm 的 CdTe 薄膜, 沉积完 CdTe 后, 用 CdCl_2 掺杂热处理, 退火温度约 415°C , 时间 25 min. 退火后的样品, 用 NP 混合液(65%硝酸:85%磷酸:去离子水的体积比为 1:70:29)对 CdTe 多晶薄膜表面进行腐蚀, 时间大约为 60 s. 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^[14]. ZnTe 和 ZnTe:Cu 的厚度分别约为 20 nm、40 nm, Cu 原子浓度为 6%. ZnTe、ZnTe:Cu 和 Cu 的后处理是在 N_2 保护下在 180°C 退火, 然后自然冷却. 电池的后电极用电子束蒸发 Ni, 厚度约为 150 nm.

1.2 组件集成

制备电池组件需要刻蚀 3 次. 第 1 次是在 CdS 多晶薄膜沉积前, 采用基频 YAG 激光器(45 J/cm^2 , 3 kHz, 0.25 m/s)把 SnO_2 薄膜分割成许多细长条. 第 2 次则是在沉积金属背电极前, 仍然采用 YAG 激光器(5 J/cm^2 , 40 kHz, 0.25 m/s)把半导体层和背接触层刻断但不伤及 SnO_2 薄膜. 第 3 次则采用机械刻蚀的方法, 把最上面的金属背电极层分割开, 形成互连结构. 每次刻蚀的距离约 1 cm. 图 1 示出了 CdTe 组件集成的横截面示意图.

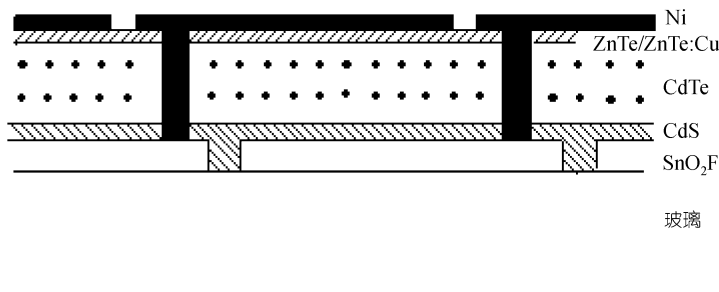


图 1 CdTe 组件的结构示意图

2 结果与讨论

图 2(a)示出了刚沉积的 CdTe 多晶薄膜的形貌图. 在多晶薄膜中, 晶界通常是载流子复合的中心, 同时也是杂质离子, 如铜、 Cl^- , 迅速扩散的通道, 因此晶界对器件电学性能的影响很

大^[15]. 解决的办法就是对刚沉积的CdTe薄膜进行CdCl₂退火处理以增大晶粒的大小. 同时, 考虑到高温热处理对器件粘合力影响^[16], 我们对掺杂过程进行了优化. 图2(b)示出了CdCl₂处理后的CdTe薄膜的形貌图, 其晶粒增大.

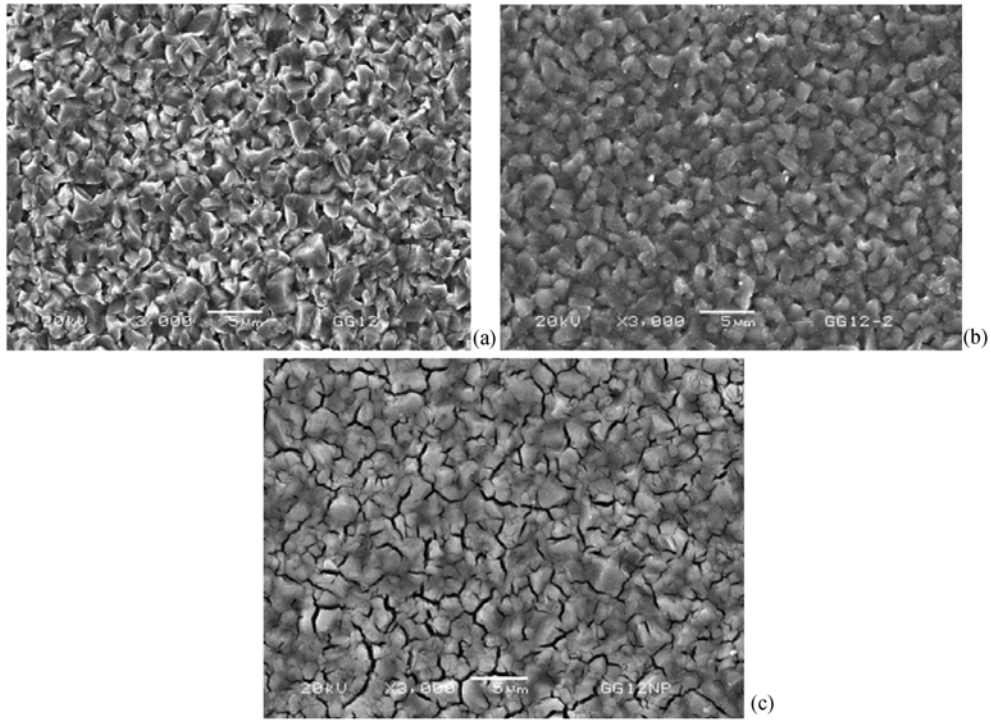


图2 CdTe 薄膜的 SEM 图(a)刚沉积(b)退火后(c)腐蚀后

退火后, 采用NP腐蚀CdTe薄膜表面, 以获得富Te层, 有利于增加导电性及产生隧道输运. 由图2(c)可见, 腐蚀后CdTe薄膜晶界变宽变深, 因此, 在器件制作过程中需严格控制腐蚀进程. XRD图谱显示(图3), 晶面间距为0.322 nm的衍射峰($2\theta \approx 27.7^\circ$)非常明显, 它对应六方Te(101), 即CdTe薄膜表面形成了Te. 图4示出了腐蚀以及经过氙离子溅射后样品的XPS谱图. 由图4可见, 刚腐蚀的样品仍然存在Cd信号(原子百分含量为2.32%), 经过氙离子溅射后, 氧化物的峰消失, Te峰由高能端向低能端移动, 说明价态发生了变化, 结合XRD的结果(采用XRD线性分析法, 计算出晶粒大小为17 nm), 可推断生成了孔状的Te, 因为光电子的逃逸深度约1~5 nm.

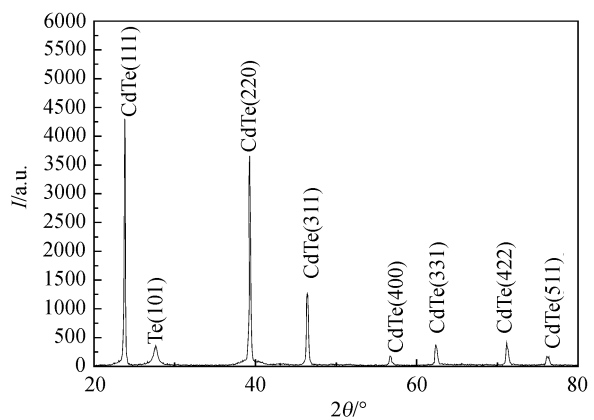


图3 NP 腐蚀CdTe 薄膜后的XRD图谱

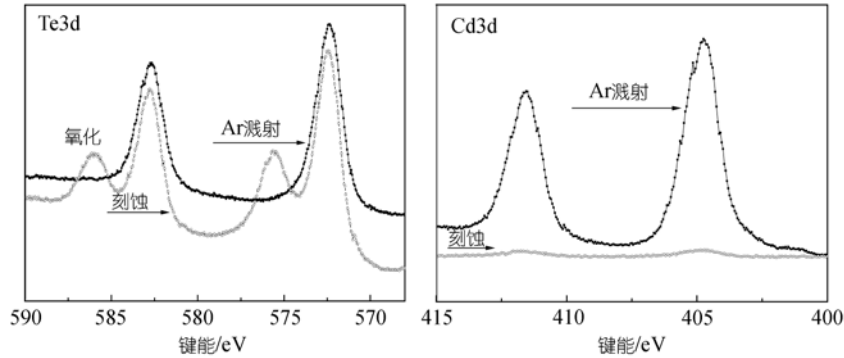
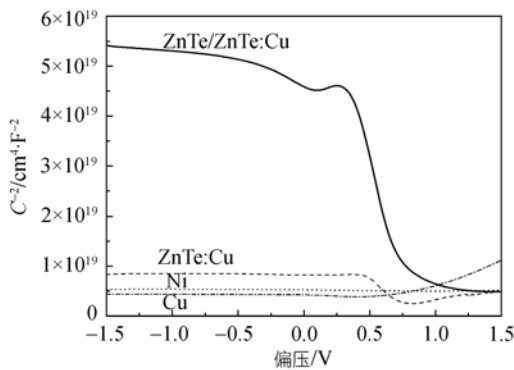


图 4 腐蚀后和氩离子溅射后 CdTe 薄膜的 XPS 谱

图 5 4 种不同背接触 CdTe 太阳电池的 $1/C(V)^2$ 曲线

加电容. 在较低的正偏压区, 由 $1/C(V)^2$ 曲线可计算出不同背接触太阳电池在 pn 结附近的有效载流子浓度分别为 $2.56 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 、 $1.08 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 、 $2.16 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 和 $7.7 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. 结果表明由于背接触材料的沉积和背表面腐蚀使 CdTe 获得了一定程度的掺杂. 4 种背接触太阳电池的势垒高度分别约为 0.71 eV, 0.84 eV, 3 eV, >3 eV. 在较高的正偏压区, 其曲线形状有所不同. 对于直接镀 Ni 的太阳电池, 有很明显的 Schottky 势垒, 在背结附近的有效载流子浓度也很低. 虽然 ZnTe:Cu 作背接触的太阳电池, 背结附近的有效载流子浓度约 10^{15} cm^{-3} , 势垒高度约 0.19 eV. 但是, 其器件性能不能令人满意, 比如, 二极管理想因子 A (约 5.01) 较高, 填充因子 51% 偏小, 这可能是 Cu 在电池中扩散, 影响了太阳电池的性能. 为了避免 Cu 在晶界的扩散, 在 ZnTe:Cu 背接触层前再沉积一本征层 ZnTe. $1/C(V)^2$ 曲线结果表明, 这种背接触没有出现明显的 Schottky 势垒, 是一种器件性能优异的后接触结构(二极管理想因子 A 为 2.09, 转换效率 E_{ff} 为 10.717, 填充因子 64%).

较好的组件集成要求刻蚀边上不出现隆起的脊形物(通过显微镜或台阶仪观察), 刻蚀槽底没有热融的残渣, 并且, 集成后串联电阻小, 旁路电阻大^[13]. 我们测量了采用第一次激光刻蚀后细长条之间的电阻, 大于 200 MΩ, 表明前电极被分割开了. 图 6 示出了台阶仪测绘的分割后半导体层和背接触层 CdS/CdTe/ZnTe/ZnTe:Cu 的轮廓图. 结果表明, 半导体层及背接触层

尽管形成的 Te 会使 CdTe 薄膜表面的接触电阻减小, 但还不能达到优异性能 CdTe 太阳能电池的要求, 其接触电阻要小于 $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$. 另外, 孔状 Te 导致背电极金属与 CdTe 直接接触形成局域 Schottky 结, 可行的方法是在化学腐蚀后沉积高掺杂的缓冲层. 图 5 示出了室温下 4 种背接触(ZnTe/ZnTe:Cu, ZnTe:Cu, Cu, Ni) CdTe 太阳能电池(面积 0.071 cm^2)的 $\frac{1}{C^2}-V$ 曲线, 测试频率为 1 MHz, 偏压为 $-1.5 \text{ V} \sim 1.5 \text{ V}$.

在负偏压区, 不同的背接触具有不同的电容值, 这可能是晶界或界面杂质离子带来了附加电容.

被刻划了 $3 \sim 4 \mu\text{m}$, 没有隆起脊形物. 为了评估激光刻蚀后集成串联电阻的大小, 我们用脱脂棉蘸稀盐酸擦去刻线两边的半导体层和背接触层, 经过激光刻蚀后的 SnO_2 薄膜的电阻没有改变. 这表明 SnO_2 薄膜几乎没有受到损伤, 因而组件集成后能获得较小的串联电阻.

在以上研究的基础上, 采用激光刻蚀和机械刻蚀相结合的技术, 制作了 CdTe 小组件. 图7示出了 CdTe 小组件的 XRD 图谱. 除了 CdTe 的衍射峰外, 还出现了比较弱的另外两相的衍射峰, 即 ZnTe 背接触层和 Ni 背电极. 通过优化半导体薄膜层的沉积、背接触层的沉积、集成互连等制作过程, 我们在 $7 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$ 的衬底上制备了 9 个电池互连小组件, 并委托中科院光伏与风能发电系统测试中心进行测试, 其中一个小组件的效率达 7.03%(开路电压 $V_{\text{oc}} = 718.1 \text{ mV}$, 短路电流 $I_{\text{sc}} = 98.49 \text{ mA}$, 填充因子 53.68%, 全面积 54 cm^2).

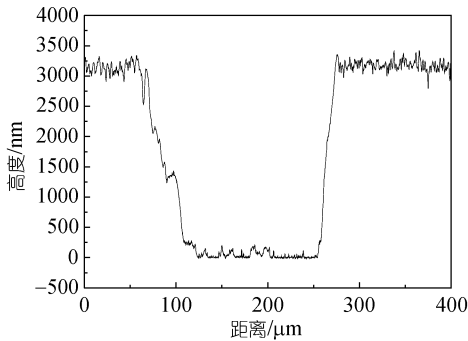


图6 CdTe 小组件的第二次激光刻蚀轮廓图

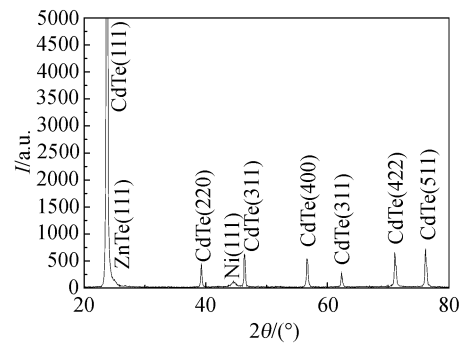


图7 CdTe 小组件的 XRD 图谱

3 结论

采用适宜大面积沉积的化学水浴法制备了 CdS 薄膜, 研究了近空间升华法制备的 CdTe 薄膜的性质, 并采用化学腐蚀获得了富 Te 层. 通过比较不同的背接触层, 获得了适宜的复合背接触层结构 ($\text{ZnTe}/\text{ZnTe}:\text{Cu}$). 采用激光刻蚀和机械刻蚀相结合的方法, 制备了面积 54 cm^2 效率 7.03% 的 CdTe 小组件.

CdTe 小组件性能的优化和深入研究, 将有助于国内 CdTe 中试线的正常运行, 甚至对 CdTe 太阳能电池的大规模生产也大有裨益.

参 考 文 献

- 1 Albright S P, Jordan J F, Ackerman B, et al. Developments on CdS/CdTe photovoltaic panels at Photon Energy Inc. Sol Cells, 1989, 27: 77—90[DOI]
- 2 Suyama N, Arita T, Nishiyama Y, et al. Screen-printed CdS/CdTe solar cells. Optoelectron Devices Technol, 1990, 5(2): 259—274
- 3 Cunningham D C, Rubcich M, Skinner D. Cadmium telluride PV module manufacturing at BP solar. Prog Photovolt: Res Appl, 2002, 10: 159—168[DOI]
- 4 Bonnet D. Manufacturing of CSS CdTe solar cells. Thin Solid Films, 2000, 361-362: 547—552[DOI]
- 5 Hariskos D, Powalla M, Chevaldonnet N, et al. Chemical bath deposition of CdS buffer layer: prospects of increasing materials yield and reducing waste. Thin Solid Films, 2001, 387: 179—181[DOI]
- 6 Li X N, 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: 805—809[DOI]
- 7 Tang J, Mao D, Ohno T R, et al. Properties of ZnTe:Cu thin films and CdS/CdTe/ZnTe solar cells. In: Conference Record IEEE Photovoltaic Specialist Conference. Piscataway: IEEE, 1997, 439—442

- 8 Rotlevi O, Dobson K D, Rose D, et al. Electroless Ni and NiTe₂ ohmic contacts for CdTe/ CdS PV cells. *Thin Solid Films*, 2001,387: 155—157[DOI]
- 9 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: 189—194[DOI]
- 10 Friedman D J, Lindau I, Spicer W E. Noble-metal–CdTe interface formation. *Phys Rev B*, 1988, 37: 731—739[DOI]
- 11 Fahrenbruch A L. Ohmic contacts and doping of CdTe. *Sol Cells*, 1987, 21: 399—412[DOI]
- 12 Bube R H. CdTe junction phenomena. *Sol Cells*, 1988, 23: 1—17[DOI]
- 13 Compaan A D, Matulionis I, Nakade S. Laser scribing of polycrystalline thin films. *Opt Lasers Eng*, 2000, 34: 15—45[DOI]
- 14 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—1884
- 15 Moutinho H, Dhere R G, Al-Jassim M M, et al. Investigation of induced recrystallization and stress in close-spaced sublimated and radio-frequency magnetron sputtered CdTe thin films. *J Vac Sci Technol A*, 1999, 17: 1793—1798[DOI]
- 16 Wu X. High-efficiency polycrystalline CdTe thin-film solar cells. *Sol Energy*, 2004, 17: 803—814[DOI]