

文章编号:1671-6833(2009)01-0120-04

Te/Cu/Ni 热处理对 CdTe 太阳电池的影响

王文武, 郑家贵, 冯良桓, 蔡亚平, 雷 智, 张静全, 黎 兵, 武莉莉, 李 卫

(四川大学 材料科学与工程学院, 四川 成都 610064)

摘 要: 在 CdTe 太阳电池的制备中, 采用工艺简单的 Te/Cu/Ni 结构作为接触来改善 CdTe 太阳电池的接触特性. 采用不同的温度组合对这种结构的 CdTe 太阳电池进行退火处理. 通过热处理前后电池的性能参数变化和暗态 $I \sim V$ 、 $C \sim V$ 曲线分析了 Te/Cu/Ni 接触对器件性能的影响. 通过分析可以认为 Te/Cu/Ni 接触的热处理对 CdTe 太阳电池的性能有重要影响. 当 Cu 退火温度较低时 (130 °C, 160 °C), Te/Cu/Ni 的再处理能够显著提高电池效率, 使电池最终效率高于 Cu 高温退火的电池. 而 Cu 退火温度较高时 (190 °C), Te/Cu/Ni 的再处理使器件性能变差, 且 Te/Cu/Ni 热处理温度越高, 电池性能下降越厉害. 实验证明 Te/Cu/Ni 结构作为 CdTe 太阳电池的背接触经过合适热处理可能改善电池性能, 而且工艺比较简单.

关键词: CdTe; Te/Cu/Ni; 热处理

中图分类号: U 414 **文献标识码:** A

0 引言

一般情况下半导体与金属接触会存在肖特基势垒. 如何消除肖特基势垒, 形成良好的欧姆接触是制备 CdTe 基太阳电池的一个根本性难题^[1]. 采用 ZnTe/ZnTe:Cu 或者 Cu_{1.44}Te 作为电池的背接触, 可以有效地改善电池的接触特性^[2-5], 但是这两种接触工艺比较复杂. 因此需要寻求一种既能产生 Cu_{1.44}Te 相, 又相对简单的工艺. 已有的研究表明, 用硝酸-冰乙酸混合液腐蚀 CdTe 薄膜可在其表面产生 Te 层^[6], 然后直接沉积一层 Cu, 经退火处理形成 Cu_{1.44}Te 相.

Cu 的扩散程度对电池的性能有重要影响, 恰当的 Cu 扩散能更好地改善电池性能, 扩散严重则可能会破坏电池的主结, 这将对器件性能产生负面影响. 而决定扩散程度的因素是掺杂浓度和退火温度.

实验中发现, 对含有“Te/Cu/Ni”接触结构的 CdTe 电池进行热处理, 能够使其性能得到极大地改变, 甚至在某些条件下电池的效率能提高很多. 因此, 我们制备了一系列条件相同的含有“Te/Cu/Ni”接触结构的 CdTe 电池, 研究了在不同条件下热处理对器件性能的影响. 其中, Cu 沉积后

的退火温度分别为 130 °C、160 °C、190 °C. Ni 沉积后在纯氮气氛围下退火, 实际上是对整个 Te/Cu/Ni 接触结构退火. 测量了 Te/Cu/Ni 接触热处理前后这些样品的光 $I \sim V$ 、暗 $I \sim V$ 和 $C \sim V$ 特性, 分析了在不同退火温度下 Te/Cu/Ni 接触再处理对电池性能的影响.

1 实验与分析

表 1 是 Te/Cu/Ni 接触经 200 °C 热处理后 CdTe 电池性能参数的对照表 (表中各参数为小电池平均值). 从表中可看出, 当 Cu 退火温度较低时 (130 °C、160 °C), Te/Cu/Ni 热处理后开路电压和短路电流均有所上升, 且填充因子和转换效率表现出较大幅度的提高. 其中 Cu 层 160 °C 退火的样品, 转换效率由 Te/Cu/Ni 热处理前的 6.64% 变为 10.09%, 增幅最大达到 51.96%. Cu 退火温度较高时 (190 °C), Te/Cu/Ni 热处理后除 I_{sc} 略有增大外, 其它参数均有所下降, 效率由 Te/Cu/Ni 热处理前的 7.51% 降为 6.1%, 降幅为 -18.78%.

对于 Cu 低温退火的样品, Te/Cu/Ni 的再处理进一步促进了 Cu 向 CdTe 层中的扩散, 使其替代 Cd 原子形成 Cu_{cd} 缺陷, 并作为受主提高 CdTe

收稿日期:2008-09-15; 修订日期:2008-10-30

基金项目:863 重点项目 (2003AA513010); 博士点基金项目 (No. 20050610024); 四川省应用基础 (2006) J13-083

作者简介:王文武 (1981-), 男, 山东人, 博士研究生, 研究方向:新能源材料与器材.

的载流子浓度,从而使 V_{oc} 得以提高;FF 的增大则是由于串联电阻的降低所致;同时,Te/Cu/Ni 的再处理有利于 Cu 进一步离化与 Te 结合成 Cu_2Te 相,从而增加 CdTe 电池对长波的吸收,使电池转换效率得以提升.而对于 Cu 高温退火的电池,Te/Cu/Ni 的再处理使 Cu 的扩散过于严重,造成 CdTe 载流子浓度过高.在一定的范围内, V_{oc} 随掺杂浓度的增加而增高,这有利于转换效

率的提高;但由于载流子的简并效应,过多的掺杂反而会降低 V_{oc} ,并使少子寿命降低,最终导致电池效率的降低.同时,Cu 的扩散严重甚至于可能破坏到电池前结,这也将是电池性能严重下降.

图 1 和图 2 是上述系列电池的暗 $I-V$ 和 $C-V$ 特性曲线,通过对它们的分析以加强对电池性能变化现象的认识.

表 1 Te/Cu/Ni 接触热处理前后电池性能对照 (200 °C)
Tab.1 Performance parameter of cells before and after annealing (200 °C)

	Cu 退火 温度/°C	V_{oc} /mV	ΔV_{oc} /%	$J_{sc}/$ (mA · cm ⁻²)	ΔJ_{sc} /%	FF /%	ΔFF /%	η /%	$\Delta \eta$ /%
Te/Cu/Ni 热处理前	130	675	-	21.56	-	42.65	-	6.21	-
	160	676	-	21.77	-	45.3	-	6.64	-
	190	701	-	22.35	-	47.94	-	7.51	-
Te/Cu/Ni 热处理后	130	701	3.85	22.77	5.61	56.12	31.58	8.97	44.44
	160	734	8.58	25.03	14.97	54.91	21.21	10.09	51.96
	190	630	-10.13	22.4	0.22	43.21	-9.87	6.1	-18.78

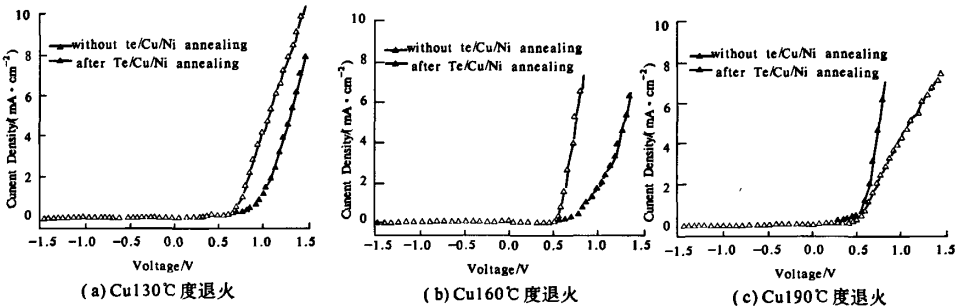


图 1 Te/Cu/Ni 热处理前后的 Cd/Te 电池的暗 $I-V$ 特性 (200 °C)
Fig.1 dark $I-V$ curves of CdTe before and after annealing (200 °C)

在主结的制备条件一致的情况下,暗 $I-V$ 曲线反映了背接触特性的好坏.因此,观察图 1 的各条曲线,就 Te/Cu/Ni 热处理对 CdTe 电池背接触特性的改善而言,Cu 退火 130 °C、160 °C 的电池背接触特性得到较好地改善,电池效率也得以很大地提高.通过暗 $I-V$ 曲线计算的暗电流饱和密度 J_0 在 10^{-6} mA/cm² 数量级内,二极管因子 A 在 2~2.5 之间;Te/Cu/Ni 热处理后,a、b 条件下的 J_0 和 A 略有变小,c 条件下的 A 略有变大.

图 2 是由 $C-V$ 特性作出的 $1/C^2-V$ 曲线.从曲线上可看出,在 Te/Cu/Ni 热处理前,a、b 中正偏压约 0.75 V 处分别有一个小小的弯曲.a、b 曲线中,在开始的正偏压下,结电容随电压的增加而增加,达到一定电压时,结电容不随电压的增加

而变化,超过一定电压后,结电容又继续随电压的增加而增加.可能是在 CdTe 电池中存在与 pn 结方向相反的背接触结.当外加电压达到一定值后,电压并不是附加在 CdS/CdTe 主结上,而是加在背结上,因此随着外加电压的增加,我们测量的主结上的结电容随电压的增大基本不变,呈一条直线,这也正是小小弯曲出现的原因.当外加电压超过一定值之后,背结的结电容达到饱和,主结的电容又随电压的增加而增大. Te/Cu/Ni 热处理后,图 a、b 中的小小弯曲全都消失,说明背结消失, Te/Cu/Ni 的热处理很好地改善了 CdTe 电池的背接触特性,使电池性能得到提升.相比而言,c 图中 Te/Cu/Ni 热处理前的曲线表现了较好的电池性能;但 Te/Cu/Ni 热处理后,在高的正偏压下

(大于 1 V),其曲线末端有微微的“翘起”,表明 Te/Cu/Ni 的热处理使电池的背接触特性发生了改变,并且是向负面的改变.由 $1/C^2 \sim V$ 曲线计算出的 CdTe 一边的掺杂浓度约在 10^{14} cm^{-3} 数量

级,Te/Cu/Ni 热处理后略有变化,差异在一个数量级内,没有明显规律;但各样品的势垒电压在 Te/Cu/Ni 热处理后均表现为降低.

提高 Te/Cu/Ni 接触的热处理温度, 进一步

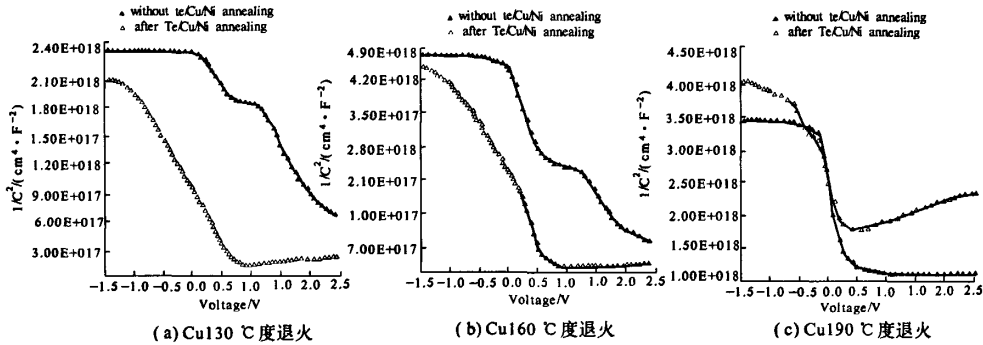


图 2 Te/Cu/Ni 热处理前后的 Cd/Te 电池的 $1/C^2-V$ 曲线 (200 °C)

Fig.2 $1/C^2-V$ curves of CdTe solar cells before and after annealing (200 °C)

分析它对电池性能的影响.表 2 是 Te/Cu/Ni 经 220 °C 热处理后 CdTe 电池的性能对比.从参数的变化来看,130 °C 样品的开路电压、短路电流和填充因子均表现出最高增幅.160 °C 样品的这三项参数也有所增加,但相比于 Te/Cu/Ni 接触 200 °C

热处理后的电池参数,其略有下降,主要表现为填充因子的降低.190 °C 样品的性能参数则呈现出更严重的降低.效率作为综合参数,Cu 层 130 °C 退火的电池增幅最大,由原先的 6.34% 到 Te/Cu/Ni 热处理后的 10.93%,增幅达到 72.4%.

表 2 Te/Cu/Ni 接触热处理前后电池性能对照 (220 °C)

Tab.2 Performance parameter of cells before and after annealing (220 °C)

	Cu 退火 温度/°C	V_{oc} /mV	ΔV_{oc} /%	$J_{sc}/$ ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)	ΔJ_{sc} /%	FF /%	ΔFF /%	η /%	$\Delta \eta$ /%
LTe/Cu/Ni 热处理前	130	647	—	20.88	—	46.81	—	6.34	—
	160	663	—	22.27	—	48.83	—	7.21	—
	190	710	—	23.75	—	47.08	—	7.94	—
Te/Cu/Ni 热处理后	130	787	21.64	25.07	20.07	55.41	18.37	10.93	72.4
	160	759	14.48	23.99	7.72	51.28	5.02	9.38	30.1
	190	512	-27.89	18.03	-24.08	33.78	-28.25	3.12	-60.71

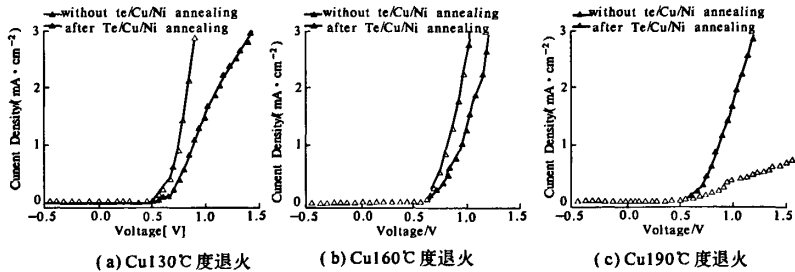


图 3 Te/Cu/Ni 热处理前后的 Cd/Te 电池的暗 I-V 曲线 (200 °C)

Fig.3 I-V curves of CdTe solar cells before and after annealing (220 °C)

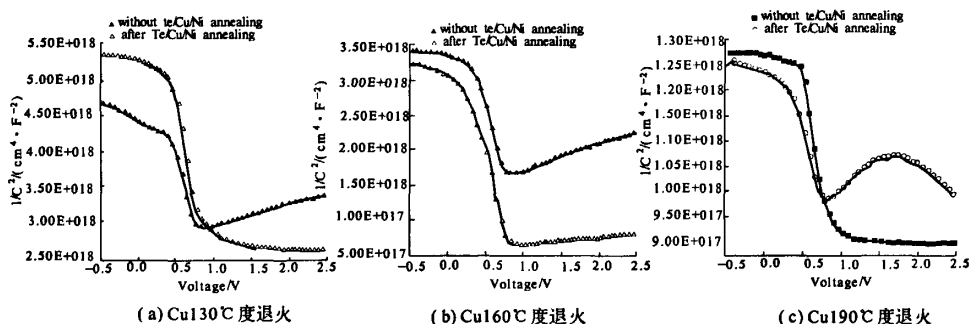
图4 Te/Cu/Ni 热处理前后的 Cd/Te 电池的 $1/C^2-V$ 曲线(220 °C)Fig.4 $1/C^2-V$ curves of CdTe solar cells before and after annealing(220 °C)

图3和图4为Te/Cu/Ni接触经220 °C热处理后暗 $I-V$ 和 $1/C^2-V$ 曲线。从暗 $I-V$ 图上可看出,Te/Cu/Ni热处理后,a条件下的电池性能改善最好,b次之,c条件下的电池性能变差。外加电压大于1.0 V时,c图中Te/Cu/Ni热处理后的暗电流趋于一个饱和值,而不是按指数规律增大。由暗 $I-V$ 曲线计算出的暗饱和电流密度在 10^{-6} 数量级内,二极管因子在2~4之间。

从 $1/C^2-V$ 曲线来看,a、b条件下的电池经Te/Cu/Ni热处理后电池背结消失,且正偏压大于1.0 V后,电容较Te/Cu/Ni热处理前有所增大;c条件下的曲线则变得很奇怪,当正偏压大于1.0 V后,电容有所降低。由 $1/C^2-V$ 曲线计算出的CdTe掺杂浓度在 10^{14} cm^{-3} 数量级,各条件下的差异在一个数量级内。

2 结论

笔者采用Te/Cu/Ni接触结构来改善大面积CdTe太阳电池的背接触特性,研究了Te/Cu/Ni接触中Cu层厚度和退火温度对大面积CdTe电池的影响,并分析了Te/Cu/Ni接触再处理对器件性能的改善。

Te/Cu/Ni接触结构的热处理对大面积CdTe太阳电池的性能有重要影响。Cu退火温度较低时,Te/Cu/Ni的再处理能够显著提高电池效率,使电池最终效率高于Cu高温退火的电池。当Te/Cu/Ni热处理温度为200 °C时,Cu在160 °C退火的电池效率出现最高增幅,由原来的6.64%增大到10.09%,增幅为51.96%;当Te/Cu/Ni热处理

温度为220 °C时,Cu在130 °C退火的电池效率呈最高增幅,由原来的6.37%增大到10.93%,增幅为72.4%。而Cu退火温度较高时,Te/Cu/Ni的再处理使器件性能变差,且Te/Cu/Ni热处理温度越高,电池性能下降越厉害。

参考文献:

- [1] MEYERS P V. Final Report to SERL Under Subcontract, Polycrystalline Cadmium Telluride n-i-p Solar Cell[P]. No. Z1-7-06031-2 for the Period of 6/1/87-8/31/88.
- [2] GESSERT T A, MASOM A R, SHELDON P, et al. Development of Cu-doped ZnTe as a back-contact interface layer for thin film CdS/CdTe solar cell[J]. J. Vac. Sci. Technol., 1996, A14(3):806-812.
- [3] WANG WW, XIA GP, JIAG Z, et al. Study of Polycrystalline znTe (ZnTe:Cu) thin films for photovoltaic cells[J]. J Mater Sci: Mater Electron 2007, 18:427-431.
- [4] ZHOU J, WU X, DUDA A, et al. The formation of different phases of Cu_xTe and their effects on CdTe/CdS solar cells[J]. Thin Solid Films 2007, 515:7364-7369.
- [5] BERNIARJ T J, ALBIN D S, TO B, et al. Effects of Cu at the device function on the properties of CdTe/CdS photovoltaic cells[J]. Journal of Vacuum Science & Technology (B), 2004, 22: 2423-2428.
- [6] MOLVA E, CHAMONA J P, PAUTRAT J L. Shallow acceptors in Cadmium Telluride[J]. Physica Status Solidi, 1982, 109: 635-644.

(下转第128页)

- [9] SIMMONDS M C, SAVAN A, PFLUGER E, et al. Mechanical and tribological performance of MoS_2 co-sputtered composites [J]. Surface and Coating Technology, 2000, 126: 15 - 24. tribological properties of MoS_2 /metal composite coatings deposited by closed field magnetron sputtering [J]. Surface and Coating Technology, 1997, (94 - 95): 572 - 577.
- [10] TEER D G, HAMPSHIRE J, FOX V C, et al. The

Study on Preparation of MoS_2 /Zr Composite Coating

SONG Wen-long, DENG Jian-xin, ZHANG Hui

(Department of Mechanical Engineering, Shandong University, Jinan 250061, China)

Abstract: The complex deposited process which fitted medium-frequency magnetron sputtering together with multi-arc ion plating, was utilized to prepare the MoS_2 /Zr composite coating on the surface of cemented carbides YT14. SEM was adopted to observe and analyze the surface and cross-section morphologies of composite film. EDX was used to analyze the surface and cross-section component of the composite film. The influence of deposited process parameters, such as depositing temperature, negative bias voltage, Zr current, on the composite coating properties, including adhesion strength, micro-hardness and thickness were analyzed. The results show that proper processing parameter values could significantly improve the properties of composite coating. The effect mechanism of depositing parameter on coating properties were also put forward. The optimal parameter values with excellent properties of coatings were presented under this experiment conditions; depositing temperature is $180\text{ }^\circ\text{C}$, negative bias voltage is 180 V, and Zr current is 30 A. The composite film is dense, the adhesion strength is about 60 N, the thickness is about $2.4\text{ }\mu\text{m}$, and the micro-hardness is about HV900.

Key words: MoS_2 soft coating; medium-frequency magnetron sputtering; multi-arc ion plating; MoS_2 /Zr composite coating; property

(上接第 123 页)

Effects of Te/Cu/Ni Contact Heat-treatment on Performance of CdTe Solar Cells

WANG Wen-wu, ZHENG Jia-gui, FENG Liang-huan, CAI Ya-ping,
LEI Zhi, ZHANG Jing-quan, LI Bing, WU Li-li, LI Wei

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

Abstract: Te/Cu/Ni as back contact, which was a simple technology, was used to improve the performance of back contact of CdTe solar cells. The CdTe solar cells were annealed at different conditions. The performance parameter and the dark $I \sim V$, $C \sim V$ curves were measured. Then the effects of Te/Cu/Ni heat-treatment on the performance of CdTe solar cells were analyzed. The results show there are important effects of Te/Cu/Ni heat-treatment on the performance of CdTe solar cells. The heat-treatment of Te/Cu/Ni back contact could increase the efficiency of CdTe solar cells and make the efficiency of CdTe solar cells higher than that of the CdTe solar cells whose annealing temperature was higher after Cu evaporated, if the annealing temperature was $130\text{ }^\circ\text{C}$ or $160\text{ }^\circ\text{C}$ after Cu evaporated. While the heat-treatment could make the performance of CdTe solar cells poor, if the annealing temperature was $190\text{ }^\circ\text{C}$ after Cu evaporated. And the higher temperature of heat-treatment was, the poorer performance the CdTe solar cell had. Experiments proved that Te/Cu/Ni as back contact annealed at fit condition can improve cells performance.

Key words: CdTe; Te/Cu/Ni; heat treatment