

用光电子能谱研究 CdTe 太阳电池的背接触特性

宋慧瑾¹, 郑家贵¹, 冯良桓¹, 张静全¹, 李卫¹, 黎兵¹, 武莉莉¹, 雷智¹, 鄢强^{1, 2}

1. 四川大学材料科学与工程学院, 四川 成都 610064

2. 核工业西南物理研究院, 四川 成都 610041

摘要 CdTe 太阳电池的背电极须采用高功函数金属。通过采用光电子能谱(XPS)分析了高功函数金属 Au 和 Ni 分别作为背电极的 CdTe 太阳电池背接触特性, 发现在背电极剥离后, Au 在 ZnTe/ZnTe : Cu 背接触层表面以 Au 单质形式存在, 扩散深度较浅; Ni 扩散到 ZnTe/ZnTe : Cu 复合层的深度比 Au 大, 且大多呈离子态, 与 ZnTe/ZnTe : Cu 复合层中的富 Te 离子形成 Ni_xTe, 提高了掺杂浓度, 使电池性能获得改善。在两样品中还发现, 不论是 Te 的峰还是 Zn 的峰, 其峰的位移变化都很小, 说明两样品中 Te 和 Zn 的存在形式没有发生变化。

关键词 XPS; 背接触特性; CdTe 太阳电池

中图分类号: TM914.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2008)12-2737-04

引言

CdTe 太阳电池以其高效、低成本、便于大面积生产而成为当今最有前景的薄膜太阳电池之一。近几年来对 CdTe 太阳电池的研究取得了引人注目的进展^[1, 2]。其中一个主要的方向就是改进电池的背接触。但由于 CdTe 的电子亲和势为 4.3 eV, 在室温下能隙约为 1.5 eV^[3]。通常使用的高功函数导电材料, 如 Au, Ni, C 等, 仍难以和 p-CdTe 形成很好的欧姆接触^[4]。这成为目前实际制备 CdTe 太阳电池的几个主要性能, 如参数短路电流、开路电压、填充因子和转换效率与理论预期值相比有较大差距的主要原因之一。

以前的研究工作, 用 ZnTe/ZnTe : Cu 作为复合层, Au 作为 CdTe 太阳电池的背电极取得了成功, 小面积(0.502 cm²)电池的效率已达 13.38%。而作为地面能源, 太阳电池研制的主要目标就是提高其光电转换效率, 降低成本以及适合大规模生产的技术开发。因此从大生产考虑, 宜选用成本较低的金属。Ni 的价格远低于 Au, 且 Ni 的功函数为 5.0 eV, 比 Au 的功函数 4.9 eV 略高^[5], 与半导体形成欧姆接触。但金属与半导体接触是一个十分复杂的问题, 为了深入研究其机理, 我们用光电子能谱(XPS)研究了 CdTe 太阳电池的背接触层中的化学成分。

1 实验

把一块自制的具有 Glass/SnO₂ : F/CdS/CdTe/ZnTe/ZnTe : Cu 结构的样品划成两块(详细的制备和后处理方法, 见文献[6-9]), 分别镀上 Ni 膜和 Au 膜, 其中 Ni 膜的厚度为 61.4 nm, Au 膜的厚度为 28.8 nm。Au 膜用真空热蒸发沉积, Ni 膜采用电子束蒸发法来制备, 详细的制备和后处理方法, 见文献[10]。用英国 Kratos XSAM800 多功能表面分析系统对样品进行测试。

2 结果与分析

2.1 第一次剥离后的 XPS 分析

利用 Ar 离子枪对 Au 作为背电极的样品刻蚀 28 nm, Ni 作为背电极的样品刻蚀 61 nm。刻蚀完毕后, 发现原来表面为 Au 膜的样品肉眼已观察不到 Au 膜的存在, 而原来表面为 Ni 膜的样品依旧是 Ni 膜原来的颜色, 分别对其进行测试。

图 1 为 Glass/SnO₂/CdTe/ZnTe/ZnTe : Cu/Au 样品 Au 膜剥离掉 28 nm 后 Au 的 XPS 图, 从图中可以看出, 2 个峰分别位于结合能为 84.4 和 88.1 eV 处。对照 Au 的标准图谱, 可知这是 Au 4f_{7/2} 峰和 Au 4f_{5/2} 峰, 而且与 Au 单质的实

收稿日期: 2007-08-08, 修订日期: 2007-11-18

基金项目: 国家“863”重点项目(2003AA513010), 教育部博士点基金项目(2005061010024)和四川省科技厅应用基金项目(2006J13-083)资助

作者简介: 宋慧瑾, 1978 年生, 四川大学材料系博士研究生 e-mail: shj1437@163.com

实际峰位几乎无偏移,说明 Au 主要是以单质形式存在。

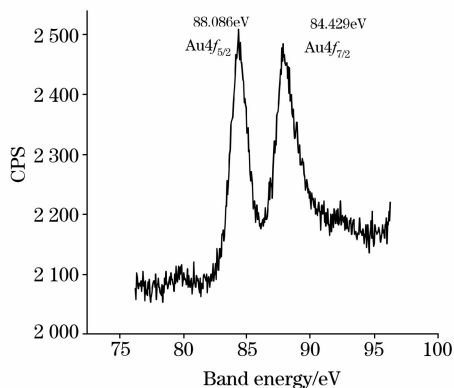


Fig. 1 XPS of Au after the glass/SnO₂/CdS/CdTe/ZnTe/ZnTe : Cu/Au sample exfoliated by 28 nm

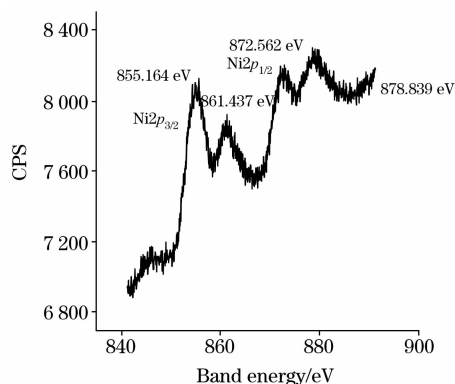


Fig. 2 XPS of Ni after the /CdS/CdTe/ZnTe/ZnTe : Cu/Au sample exfoliated by 61 nm

图 2 为 Glass/SnO₂/CdS/CdTe/ZnTe/ZnTe : Cu/Ni 样品 Ni 膜剥掉 61 nm 后 Ni 的 XPS 能谱。从图中可以看出, Ni ($2p_{3/2}$) 峰位于 855.2 eV 结合能处,对照 Ni 标准图谱,该峰有 3 eV 的化学位移,说明 Ni 以 Ni²⁺ 存在。右肩的伴峰在 861.437 eV 结合能处,是 ZnO 的峰。Ni ($2p_{1/2}$) 峰在 872.56 eV 结合能处,化学位移量比较小,说明此时 Ni 以单质形式存在。其右边结合能为 878.839 eV 处的峰,半高宽为 5.709

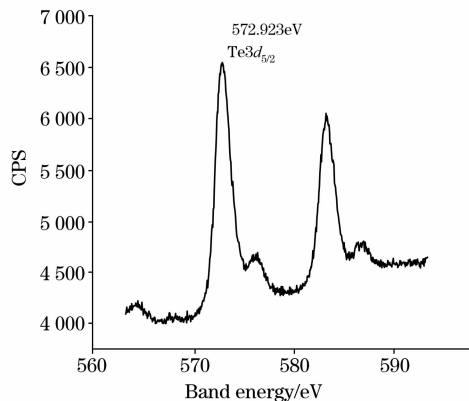


Fig. 3 XPS of Te after the glass/SnO₂/CdS/CdTe/ZnTe/ZnTe : Cu/Au sample exfoliated by 28 nm

eV,比另外 3 个峰的半高宽都要大,这可能是位于样品表面 Ni 膜形成的峰。

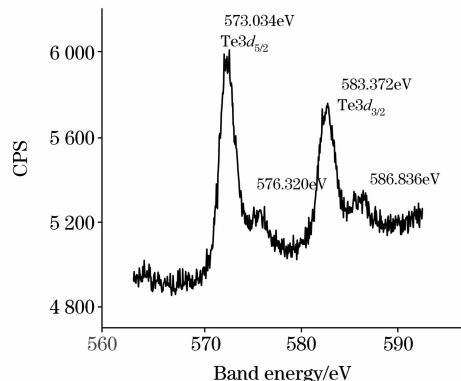


Fig. 4 XPS of Te after the glass/SnO₂/CdS/CdTe/ZnTe/ZnTe : Cu/Ni sample exfoliated by 61 nm

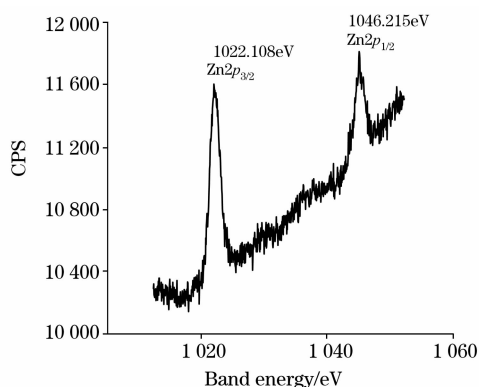


Fig. 5 XPS of Zn after the glass/SnO₂/CdS/CdTe/ZnTe/ZnTe : Cu/Au sample exfoliated by 28 nm

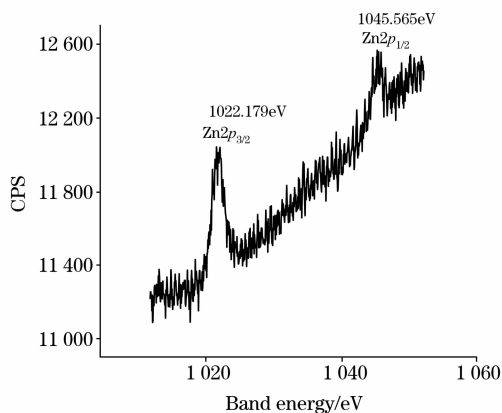


Fig. 6 XPS of Te after the glass/SnO₂/CdS/CdTe/ZnTe/ZnTe : Cu/Ni sample exfoliated by 61 nm

图 3 ~ 图 6 分别是 Glass/SnO₂/CdS/CdTe/ZnTe/ZnTe : Cu/Au 样品和 Glass/SnO₂/CdS/CdTe/ZnTe/ZnTe : Cu/Ni 样品 Au 膜和 Ni 膜分别剥离 28 和 61 nm 后 Te 的 XPS 能谱和 Zn 的 XPS 能谱。从图中可以看出,不论是 Te 峰

还是 Zn 峰, 在两样品中峰的位移变化都很小, 说明两样品中 Te 和 Zn 的存在形式没有发生变化。Te(3d) 峰值位于 573.034 和 583.372 eV 处, 高能端的 Te(3d) 结合能介于 TeO_2 和 TeO_3 的 Te(3d) 结合能之间(分别为 575.7 和 576.6 eV), 说明薄膜表面中 Te 的氧化物是以 TeO_2 和 TeO_3 两种形式存在; 低结合能端 Te 是以 ZnTe 的形式存在。但另外 2 个小峰很难确定其价态, 可能是 Te 和 $\text{ZnTe}:\text{Cu}$ 中的 Cu 形成 $\text{Cu}_x\text{Te}^{[11]}$ 。还发现在 $\text{Glass}/\text{SnO}_2/\text{CdS}/\text{CdTe}/\text{ZnTe}/\text{ZnTe}:\text{Cu}/\text{Ni}$ 样品中, Te 的两个小峰的半高宽都比 $\text{Glass}/\text{SnO}_2/\text{CdS}/\text{CdTe}/\text{ZnTe}/\text{ZnTe}:\text{Cu}/\text{Au}$ 样品中 Te 的半高宽大。而从 Ni 的图谱中分析可知, Ni 也有以 Ni 离子态存在, 所以 Te 可能与扩散到 $\text{ZnTe}/\text{ZnTe}:\text{Cu}$ 背接触层中的 Ni 形成 Ni_xTe , 而 Au 是以 Au 原子的形式存在, 不和富 Te 离子形成化合物。

对 $\text{Glass}/\text{SnO}_2/\text{CdS}/\text{CdTe}/\text{ZnTe}/\text{ZnTe}:\text{Cu}/\text{Au}$ 样品和 $\text{Glass}/\text{SnO}_2/\text{CdS}/\text{CdTe}/\text{ZnTe}/\text{ZnTe}:\text{Cu}/\text{Ni}$ 样品进行了 XPS 全谱定性扫描, 并根据相关元素能谱图峰的相对面积大小, 计算得到物质内部各元素的相对质量分数。对各个样品运用 XPS 的 FAT(固定通能)分析模型得到的定量分析结果如表 1。

Table 1 Relative atom percent of elements in different sample after the back electrode exploited

Sampl	Element	CPS*	S. F.*	CO. IN/%
$\text{Glass}/\text{SnO}_2/$	Te	5 499.8	5.4	55.03
$\text{CdS}/\text{CdTe}/$	Zn	2 723.8	4.8	30.66
$\text{ZnTe}/\text{ZnTe}:\text{Cu}$	Cu	215	4.2	2.77
/Au 样品	Au	598.1	2.8	11.54
$\text{Glass}/\text{SnO}_2/$	Te	2 869.7	5.4	22.53
$\text{CdS}/\text{CdTe}/$	Zn	1 681	4.8	14.85
$\text{ZnTe}/\text{ZnTe}:\text{Cu}$	Cu	378.7	4.2	3.82
/Ni 样品	Ni	4 610.5	3	58.80

* Counts per second; S. F sensitive factor; CO. IN 相对原子百分含量

由表可知, 不论是那个样品中, Te 含量都远高于 Zn 的含量, 而且作为背电极的 Ni 的含量远远高于 Au 的含量。为了进一步探究背电极层的原子扩散信息, 我们对样品继续进行剥离分析。

2.2 第二次剥离后的 XPS 分析

在第一次剥离的基础上, 对 Au 作为背电极的样品再剥离 10 nm; 对 Ni 作背电极的样品每 10 nm 剥离一次进行观察, 发现样品表面的颜色依旧显现的是 Ni 膜的颜色没有太大变化, 直至剥离了 240 nm, 发现样品表面仍显现少许 Ni

膜的颜色。此时, 对两样品进行 XPS 扫描, Au 和 Ni 的谱图如图 7 和图 8 所示。

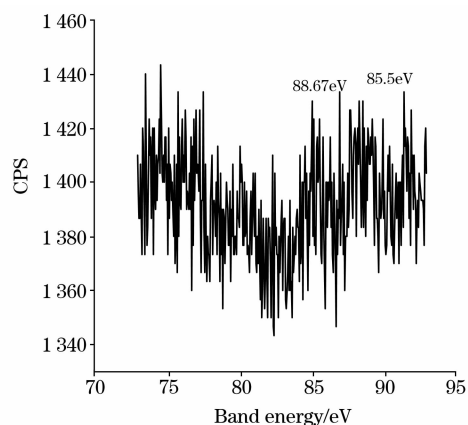


Fig. 7 XPS of Au after the $\text{glass}/\text{SnO}_2/\text{CdS}/\text{CdTe}/\text{ZnTe}/\text{ZnTe}:\text{Cu}/\text{Au}$ sample again exfoliated by 10 nm

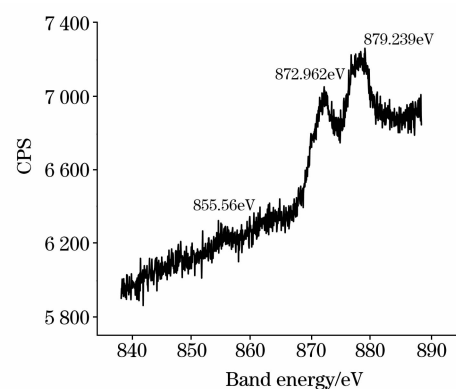


Fig. 8 XPS of Ni after the $\text{glass}/\text{SnO}_2/\text{CdS}/\text{CdTe}/\text{ZnTe}/\text{ZnTe}:\text{Cu}/\text{Au}$ sample again exfoliated by 240 nm

从图 7 可以看出, 又剥离 10 nm 后, Au 峰强大大减小。通过定量计算, 此时 Au 的相对原子百分含量为 1.77%。而图 8 中 Ni 峰相对于图 2 中 Ni 峰有所减弱, 但仍有 9.08% 的相对原子百分含量。

3 结 论

研究表明, Ni 扩散到 $\text{ZnTe}/\text{ZnTe}:\text{Cu}$ 背接触层中的深度和浓度比 Au 的要大, Au 以原子态存在, 而 Ni 大多呈离子态存在, 与 $\text{ZnTe}/\text{ZnTe}:\text{Cu}$ 背接触层中的富 Te 离子形成 Ni_xTe , 从而提高了电池的掺杂浓度, 改善了背接触特性。

参 考 文 献

- [1] Wu X, Keane J C, Dhere R G, et al. 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Munich, Germany, 2001, 22.
- [2] Ferekides C, Britl J, Ma Y, et al. 23rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Louisville, 1993. 389.
- [3] Chao J H, Turner A, McClure J C, et al. IEEE Technical Digest of the International PVSEC-9, Japan, Miyasaki, 1996. 25.
- [4] Ponpon J. Solid-State Electron, 1984, 28: 689.
- [5] Chao J H, Turner A, McClure J C, et al. Transparent ITO-CdTe Contacts for Thin Film CdS-CdTe Technical Digest of the International PVSEC-9. IEEE Technical Digest of the International PVSEC-9, Japan, Miyasaki, 1996, 425.
- [6] FENG Liang-huan, CAI Wei, ZHENG Jia-gui(冯良桓, 蔡 伟, 郑家贵). Acta Energiæ Solaris Sinica(太阳能学报), 2001, 22: 403.
- [7] Zhang J, Feng L, Cai W, et al. Thin Solid Films, 2002, 414: 113.
- [8] ZHENG Jia-gui, ZHANG Jin-quan, CAI Wei(郑家贵, 张静全, 蔡 伟). Chinese Journal of Semiconductors(半导体学报), 2001, 22: 171.
- [9] LI Wei, FENG Liang-huan, WU Li-li(李 卫, 冯良桓, 武莉莉). Acta Phys. Sin.(物理学报), 2005, 54: 1879.
- [10] Song Huijin, Zheng Jiagui, Feng Lianghuan, et al. The Digest Technology of 15th-PVSEC, Shanghai, 2005, 10: 1206.
- [11] ZHONG Yong-qiang, ZHENG Jia-gui, FENG Liang-huan, et al(钟永强, 郑家贵, 冯良桓, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(3): 598.

Study on the Back Contact Performances of CdTe Solar Cells by XPS

SONG Hui-jin¹, ZHENG Jia-gui¹, FENG Liang-huan¹, ZHANG Jing-quan¹, LI Wei¹, LI Bing¹, WU li-li¹, LEI Zhi¹, YAN Qiang²

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

2. Southwestern Institute of Physics, Chengdu 610041, China

Abstract The metal materials with high work function should be used as the back electrode of CdTe solar cells. In the present paper, the back contact performances of CdTe solar cells with Au film and Ni film, respectively, were studied by X-ray photoelectron spectrum (XPS). After exfoliating the back electrode film, it was found that Au on the surface of ZnTe/ZnTe : Cu complex back contact layer is in the form of Au atoms and the concentration and depth of Ni diffusing into the ZnTe/ZnTe : Cu back contact layer are higher than that of Au. What's more, some Ni changes into Ni⁺ ion which leads to rich Te ions in ZnTe/ZnTe : Cu back contact layer. So the diffusing concentration is increased, which makes the characters of CdTe improved. In the samples, the displacement of either Te or Zn peak position changes little, which indicates that both Te and Zn do not change in the modality.

Keywords XPS; Back contact performance; Back electrode; CdTe solar cell

(Received Aug. 8, 2007; accepted Nov. 18, 2007)