

# 薄膜太阳能电池的晶体结构分析

## XRD-013

**摘要：**薄膜太阳能电池的结晶状态和界面状态极大的影响电池的性能。本文使用岛津 X 射线衍射仪，配置薄膜附件，测试了尚未制作背电极的 CdTe 薄膜太阳能电池，对两种不同衍射几何得到的 XRD 谱图进行了结构分析，并结合太阳能电池的膜层结构对该结果做了进一步的说明。采用不同的衍射几何可以在不破坏样品的前提下，通过薄膜附件实现了薄膜分层分析。类似的步骤可以拓展用于薄膜太阳能电池的研发和质量控制工作。

**关键词：**太阳能电池 CdTe 岛津 X 射线衍射仪

太阳能电池是一种利用光生伏特效应将太阳光能直接转化为电能的装置。在当今能源日趋紧张、环境压力日趋增大的情况下，可再生能源受到各国政府的日益重视，太阳能是各国政府大力支持的产业。在目前大规模产业化的太阳能电池中，按照吸光层材料来分，除了晶体硅太阳能电池外，其它主要为各种薄膜太阳能电池，包括碲化镉 (CdTe) 薄膜太阳能电池、铜铟镓锡 (CIGS) 薄膜太阳能电池、Si 基薄膜太阳能电池<sup>[1]</sup>。另外，实验室研究中，钙钛矿太阳能电池<sup>[2]</sup>、染料敏化太阳能电池、有机太阳能电池<sup>[3]</sup>等都是当前的研究热点。

薄膜太阳能电池节省原料，可显著减少太阳能电池的成本，可以柔性化，弱光性优势明显，并且作为建筑幕墙使用时具有不可替代的地位。第二代摩拜单车也使用薄膜太阳能电池为其智能锁供电。

碲化镉太阳能电池是以 CdS/CdTe 异质结为基础的多层结构的薄膜太阳能电池。CdTe 为面心立方闪锌矿结构，晶胞大小为 0.6481 nm，它是一种直接带隙半导体材料，具有高吸收系数，其带隙宽度为 1.45 eV，与太阳光谱有很好的匹配，2 μm 厚度即可吸收 95% 以上的太阳光，并具有很好的抗辐射性能，在较高的环境温度下也能正常工作。目前 CdTe 薄膜太阳能电池在实验室中获得的最高光电转换效率已达到 22%，其商用模块

的效率也达到了 10%。

X 射线衍射仪广泛应用于材料结构分析，是薄膜太阳能电池不可或缺表征技术。XRD 在确定太阳能电池各层的结晶状态、是否有择优取向、晶粒尺寸分析、确定退火工艺参数等方面有着不可替代的作用。采用 XRD 检测太阳能电池，可以分析各层的物相结构、晶胞参数、晶粒尺寸以及是否存在杂质相等。特别地，CdTe 太阳能电池中的 PN 异质结需要经过所谓的“活化”退火处理，该处理可以显著提高其转换效率。XRD 等表征手段对活化机理的研究起到了重要的作用。构成异质结的 CdTe 和 CdS 大约有 10% 的晶格失配，因而该异质结会有一个显著的表面态密度，可以预料界面处会有很强的载流子复合，从而导致较低的转换效率。通常需要 CdTe 薄膜在含有 CdCl<sub>2</sub> 的物质中退火活化。在活化过程中，有大量的结构效应发生，晶粒生长、重结晶、相互扩散等效应减小了界面态密度和晶体中的缺陷，延长了载流子的寿命，从而得到较好的运输性质<sup>[4]</sup>。

本文使用岛津 X 射线衍射仪，配置薄膜附件，测试了尚未制作背电极的 CdTe 太阳能电池，对两种不同的衍射几何得到的 XRD 谱图进行了物相解析，并结合太阳能电池的膜层结构对该结果做了进一步的讨论。

## 实验部分

### 1.1 仪器

岛津 X 射线衍射仪 XRD7000



## 1.2 分析条件

仪器：XRD-7000

附件：薄膜附件

激发源：CuK $\alpha$

波长  $\lambda$ ：0.15406 nm

单色化：石墨单色器

发散狭缝：0.3mm

管压 / 管流：40 kV / 30 mA

步长 / 时间：0.02° / 1 s

扫描模式：掠入射步进扫描

角度范围：10-80°

## 1.3 样品制备

样品为片状玻璃，由某太阳能电池企业提供，直接放置于薄膜附件样品台，使用真空吸附的方式以避免划伤薄膜；

## ■ 结果与讨论

### 2.1 薄膜太阳能电池的测试谱图

采用两种不同的衍射几何对样品进行测试，得到 XRD 衍射谱图叠加见图 1。对于常规对称衍射几何，测试过程中样品固定不动，光管和检测器为  $\theta$ - $\theta$  耦合，即光管转过  $\theta$  角，检测器也转过  $\theta$  角（图 2）。对于掠入射非对称衍射几何，测试过程中样品和光管都固定不动，X 射线以固定小角度（1°）掠入射薄膜并保持角度不变，检测器大角度范围旋转收集衍射信号（图 3）。

从图 1 中可以明显看出，衍射谱图中峰形较尖锐，说明样品结晶良好。两种衍射几何给出了不同的衍射花样，常规对称衍射几何中出现了更多的衍射峰（菱形符号标记）。

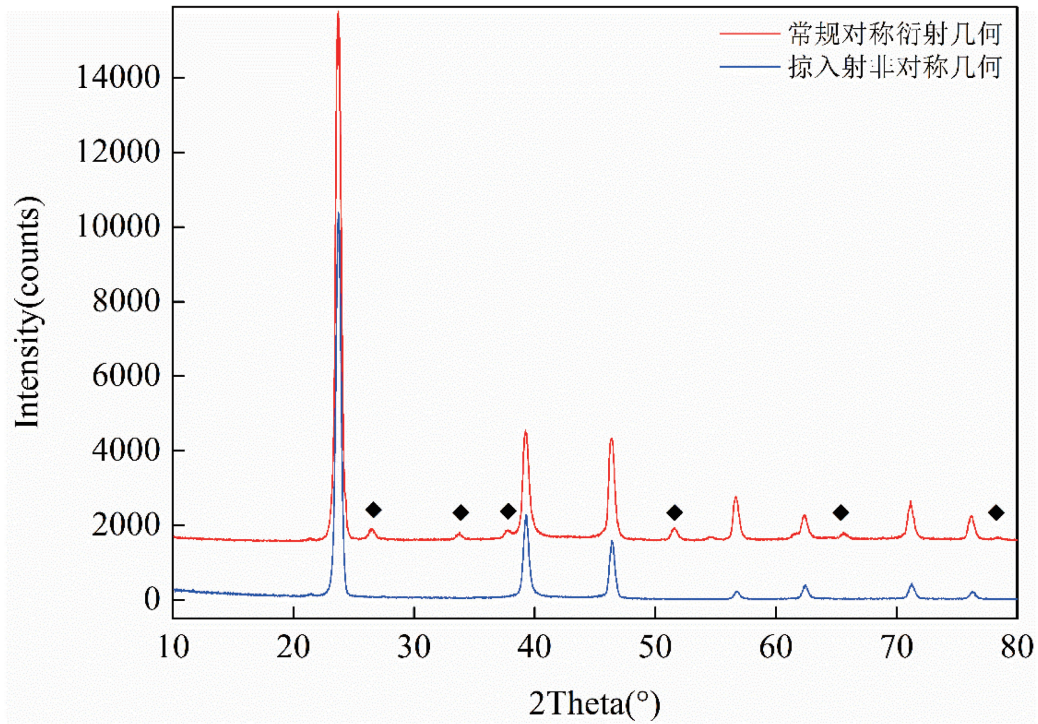


图1 两种衍射几何的谱图叠加



图2 对称衍射几何示意图



图3 掠入射非对称衍射几何实物图

## 2.2 薄膜太阳能电池物相解析

经 EDXRF 分析，检测到了 Cd、Te、Sn、Si 等四种元素。对照 ICDD-PDF 卡片库进行检索匹配，结合 EDXRF 元素分析结果，确定样品物相，两种衍射几何的物相检索结果分别见图 4 和图 5。样品中存在立方相 CdTe 和四方相 SnO<sub>2</sub> 的多晶相。

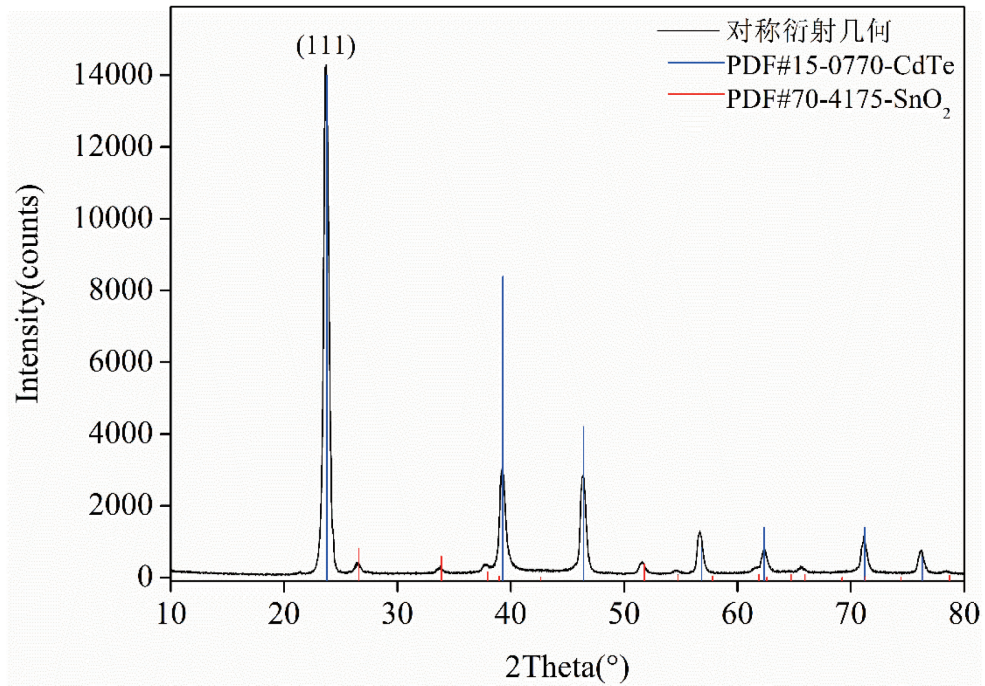


图4 对称衍射几何物相解析结果

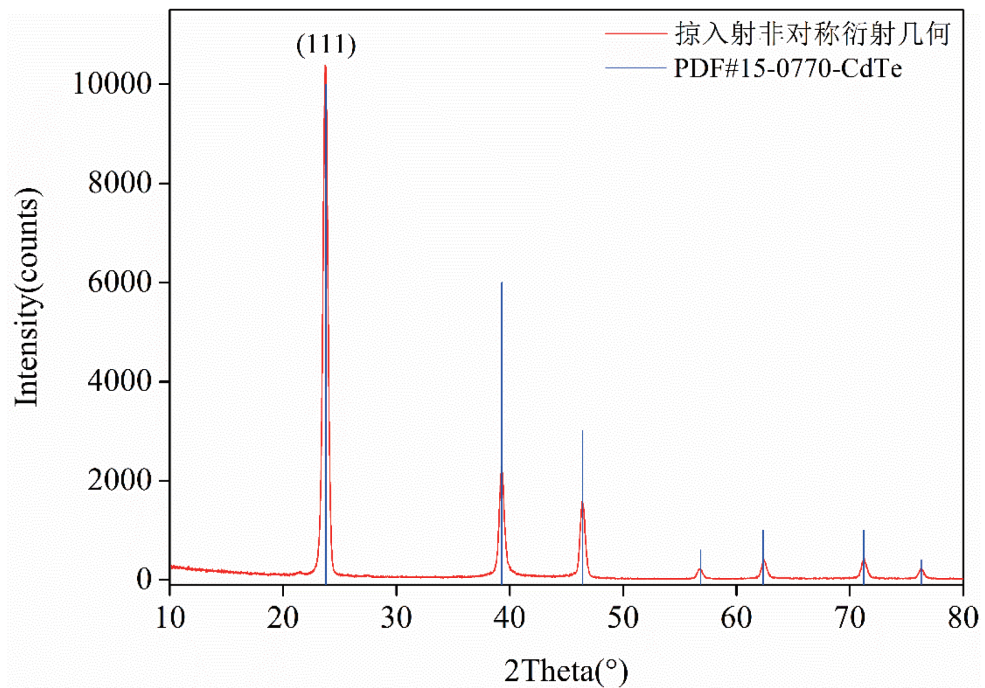


图5 掠入射非对称衍射几何物相解析结果

使用掠入射非对称衍射几何，只能看到 CdTe 的衍射峰，而使用对称衍射几何，可以看到 CdTe 和 SnO<sub>2</sub> 的衍射峰。为什么这两种衍射几何会给出不同的物相呢？这需要结合 CdTe 太阳能电池的结构来说明。

### 2.3 CdTe 薄膜太阳能电池的结构

通常的 CdTe 薄膜太阳能电池的结构剖面图如图 6 所示。结合该剖面图能够更好的说明薄膜附件所使用的掠入射衍射几何的优势所在。本次测试的样品不含背电极和背接触层，测试中，玻璃衬底朝下放置。采用常规测试  $\theta$ - $2\theta$  模式对称衍射几何，X 射线穿透深度较深，衍射谱图中出现了 CdTe 吸收层和透明导电薄膜（TCO 层） $\text{SnO}_2$  的物相，而采用掠入射模式，X 射线以  $1^\circ$  掠入射，穿透深度较浅，只能看到 CdTe 吸收层衍射信号，看不到 TCO 层（ $\text{SnO}_2$ ）的衍射信号，这说明掠入射时采集的信号全部来自于  $2\ \mu\text{m}$  厚 CdTe 吸收层。为了改善电池性能，提高在蓝光区域的量子效率，窗口层 CdS 通常较薄，本次测试的样品中 CdS 层厚度只有  $80\ \text{nm}$ ，再加上 CdTe 层的阻挡和吸收，衍射图谱中没有看到 CdS 的衍射信号。本次测试也证实了薄膜附件采用的掠入射光路能够完全屏蔽底层和衬底的影响，只采集表层薄膜的衍射信号。

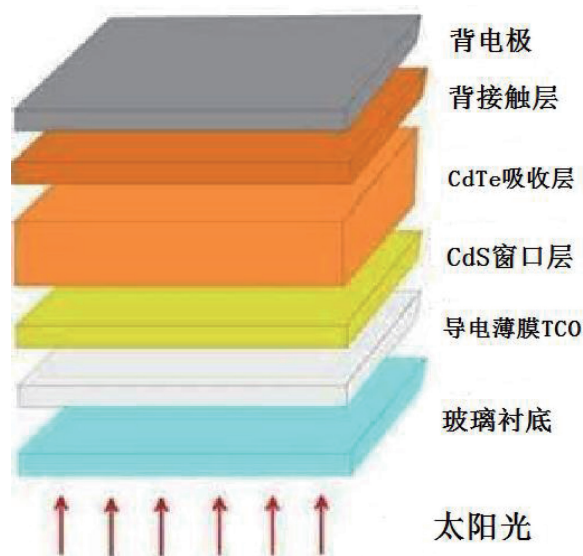


图6 CdTe薄膜太阳能电池的结构剖面图

### 2.4 CdTe 吸收层的择优取向

从卡片相对强度和实测谱图强度对比来看（图 4），CdTe 中还存在一定的（111）面择优取向。CdTe 为面心立方闪锌矿结构，由晶体学理论可以知道，面心立方是一种密排结构，（111）面就是其密排面，就是说，在薄膜制备过程中，Cd 和 Te 原子是以一种密堆积的方式沿衬底表面开始生长成为面心立方结构。文献 [5] 也发现未经  $\text{CdCl}_2$  活化处理的 CdTe 薄膜，存在严重的择优取向，XRD 谱图上只能看到（111）衍射峰，几乎看不到其他衍射峰。经过  $\text{CdCl}_2$  活化处理以后，才开始出现其他晶面的衍射峰，即晶面排列由择优取向趋向于无序，这意味着在热处理中发生了重结晶<sup>[1]</sup>。从这里也可以看出 XRD 对于 CdTe 薄膜是不可或缺表征手段。

## ■ 结论

本文使用岛津 X 射线衍射仪，配置薄膜附件，测试了尚未制作背电极的 CdTe 薄膜太阳能电池，对两种不同的衍射几何得到的 XRD 谱图进行了物相解析，并结合太阳能电池的膜层结构对该结果做了进一步的说明。结果表明，样品中吸收层为立方相 CdTe 结构，TCO 层为四方相  $\text{SnO}_2$  结构。两个薄层均结晶良好，呈现多晶状态，CdTe 层还存有一定的择优取向。使用薄膜附件，采用不同的衍射几何可以在不破坏样品的前提下实现了薄膜的分层结构分析。类似的步骤可以拓展用于薄膜太阳能电池的研发和质量控制工作。

## ■ 参考文献

- [1] Tom Markvart 编梁骏吾译.《太阳能电池：材料、制备工艺及检测》[M] 机械工业出版社, 2013;
- [2]Liu Mingzhen et al. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition [J]. Nature, 2013, 501(7467): 395-398.
- [3]L. Meng et al., Organic and solution-processed tandem solar cells with 17.3% efficiency[J]. Science 10.1126/science.aat2612 (2018)
- [4]Enriquez J P, Mathew X. XRD study of the grain growth in CdTe films annealed at different temperatures[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2004, 81(3): 363-369.
- [5] 侯泽荣 . 碲化镉薄膜太阳能电池相关材料的制备与表征 [D]. 中国科学技术大学 ,2010.