

## VSe<sub>2</sub> 薄膜的光电性质及背接触特性的研究

杨镓溢, 高静静, 王文武, 曾广根, 李 卫, 冯良桓, 张静全, 武丽丽, 黎 兵

(四川大学 材料科学与工程学院, 成都 610064)

**摘 要:** 采用电子束蒸发法制备 VSe<sub>2</sub> 薄膜并进行退火处理, 通过 XRD、SEM、透过谱、Hall 效应、电导率-温度关系等表征了薄膜的结构、形貌、光学和电学性质, 用半导体特性测试仪研究了 VSe<sub>2</sub> 薄膜的背接触特性。结果表明: VSe<sub>2</sub> 薄膜在一定的退火温度下结晶并呈稳定的六方相, VSe<sub>2</sub> 薄膜为 p 型直接禁带跃迁材料, 光能隙约 2.35 eV。将 VSe<sub>2</sub> 作为背接触层应用于 CdTe 多晶薄膜太阳能电池, 消除了 roll-over 现象, 有效提高了器件性能。

**关 键 词:** 背接触; VSe<sub>2</sub> 薄膜; CdTe 薄膜太阳能电池

中图分类号: TM910 文献标识码: A

## Optoelectrical Properties and Back Contact Characteristic of VSe<sub>2</sub> Thin Films

YANG Jia-Yi, GAO Jing-Jing, WANG Wen-Wu, ZENG Guang-Gen, LI Wei, FENG Liang-Huan,  
ZHANG Jing-Quan, WU Li-Li, LI Bing

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

**Abstract:** VSe<sub>2</sub> thin films were prepared by using electron beam evaporation method and subsequently annealed at different temperatures. The structural, morphological, optical and electrical properties of VSe<sub>2</sub> thin films were characterized by XRD, SEM, optical transmission spectra, Hall coefficients and *in situ* conductivity measurements. And the back contact characteristic of CdTe solar cells with VSe<sub>2</sub> was investigated by dark *J-V* measurements. The results show that the films are crystallized in a stable hexagonal phase after annealing. The direct optical band gap value  $E_g$  for the films, showing *p*-type conduction mechanism, is found to be about 2.35 eV. The roll-over phenomenon in CdTe solar cells is eliminated and the device performance effectively improves when VSe<sub>2</sub> is used as a back contact.

**Key words:** back contact; VSe<sub>2</sub> thin films; CdTe thin film solar cells

CdTe 是一种重要的光电转换材料, 能隙为 1.45 eV, 光谱响应与太阳光谱十分吻合。它与宽能隙的 CdS (~2.42 eV) 形成 CdS/CdTe 异质结太阳能电池, 有很高的理论转换效率 (~30%)。由于 CdTe 的功函数较高 (~5.5 eV), 很难找到一种更高功函数的金属或合金与 CdTe 形成欧姆接触, 且 CdTe 存在自补偿效应, 不易重掺杂, 因此不能通过量子隧道效应获得低电阻接触。要获得稳定、可靠、低廉的光电转换, 实现 CdTe 薄膜太阳能电池的产业化, 需要解决 CdTe 与金属电极之间的背接触问题。通常的办法是在吸

收层与金属电极之间引入背接触层, 实现 CdTe 多晶薄膜与金属之间的欧姆接触<sup>[1-3]</sup>。目前, 常见的背接触层为含铜或掺铜材料, 如 Cu、Cu<sub>x</sub>Te、ZnTe:Cu, 掺铜石墨等。适量的铜能增加 CdTe 的掺杂浓度, 并且能改善 CdTe 与金属电极的接触性质。但是铜的扩散系数大, 过量的铜会引起 CdTe 多晶薄膜太阳能电池性能的衰减。

为了避免铜扩散对 CdTe 太阳能电池性能产生不良影响, 需要研发不含铜的新型背接触层材料, 如 Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub><sup>[4]</sup>、Ni<sub>2</sub>Te<sub>3</sub><sup>[5]</sup>、VSe<sub>2</sub> 等。其中, VSe<sub>2</sub> 是一种重

收稿日期: 2012-04-21; 收到修改稿日期: 2012-07-09

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 (2011CBA007008); 国家自然科学基金 (61076058)

Key Project of Chinese National Programs for Fundamental Research and Development (2011CBA007008); National Natural Science Foundation of China (61076058)

作者简介: 杨镓溢 (1986-), 男, 硕士研究生。通讯作者: 李 卫, 副教授。E-mail: waylee2000@sohu.com

要的过渡金属二硫族化合物(MX<sub>2</sub>),具有 CuI<sub>2</sub> 的晶体结构,这种层状结构通过比较弱的范德瓦斯力结合并形成 X-M-X 的堆垛顺序。目前,国内外对 VSe<sub>2</sub> 材料的研究主要集中在两个方面:一是电荷密度波转变<sup>[6-9]</sup>,如在 80~112 K 出现由电荷密度波驱动的非公度相,而在 <80 K 出现公度的电荷密度波;二是插层反应<sup>[10-12]</sup>。VSe<sub>2</sub> 作为基质晶格广泛用于化学和电化学,如插入碱金属的 VSe<sub>2</sub> 作为阴极材料表现出良好的反应速率。值得注意的是, VSe<sub>2</sub> 材料在光伏领域的应用几乎未见报道。VSe<sub>2</sub> 的功函数高、载流子浓度大,与 CdTe 接触时不会阻挡空穴的输运,通过隧道输运机制可实现欧姆接触,因此, VSe<sub>2</sub> 是一种潜在的太阳能电池材料。

鉴于化学气相沉积法<sup>[13-14]</sup>会产生有剧毒恶臭的气体 H<sub>2</sub>Se,对研究人员和环境产生危害,本工作采用电子束蒸发来制备 VSe<sub>2</sub> 多晶薄膜,并研究了 VSe<sub>2</sub> 的结构、光电特性以及背接触特性。

## 1 实验

VSe<sub>2</sub> 的沉积采用电子束蒸发系统来制备,系统真空度达 10<sup>-4</sup> Pa,交替蒸镀钒(纯度 99.999%)和硒(纯度 99.97%),石英探头对钒或硒的沉积速率及厚度作实时监控,每个亚层控制在几十纳米,以获得需要组分的 V-Se 化合物(厚度~220 nm),最后在氮气气氛下退火处理,退火温度 200~300℃,保温时间 15 min。

采用 DX-1000 衍射仪(XRD)测定硒化钒薄膜退火前后的结构;采用日本日立公司的 S-4800 场发射扫描电镜(SEM)观察其表面形貌;利用 Perkin Elmer 仪器公司的 Lambda900 UV/VIS/NIR 分光光度计研究了不同退火温度下的薄膜的光学性质;利用 KP020 Kelvin 探针测试了硒化钒薄膜的功函数;通过 Hall 效应和电导率-温度关系研究了薄膜的电学性质。

为了研究 VSe<sub>2</sub> 薄膜在 CdTe 薄膜太阳能电池中的背接触特性,首先在 SnO<sub>2</sub>:F/Corning 1737 玻璃上,采用化学水浴法(CBD)沉积 CdS 多晶薄膜,厚度~180 nm。随后,采用近空间升华法(CSS)制备 5~10 μm 厚 CdTe 薄膜,沉积完毕用 CdCl<sub>2</sub> 掺杂热处理,退火温度~400℃,时间~30 min。退火后的样品,用磷酸 V(HNO<sub>3</sub>): V(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>): V(H<sub>2</sub>O)=1: 70: 29 对 CdTe 多晶薄膜进行腐蚀,时间~60 s。样品腐蚀后,用去离子水冲洗,氮气吹干,接着沉积~80 nm VSe<sub>2</sub> 薄膜作为背接触层材料,并蒸镀上~300 nm 金电极完成太阳

电池的制作。最后,用半导体特性测试仪 Agilen-4155C 测定器件的暗 *J*-*V* 特性。

## 2 结果与分析

图 1 示出了不同退火温度下 VSe<sub>2</sub> 的 XRD 图谱。从图 1 可以看出,退火温度为 200℃时,薄膜呈非晶态;经 250℃退火后,转变为六方相的 VSe<sub>2</sub> 薄膜,并且沿(001)方向择优取向。经 285℃退火后, VSe<sub>2</sub> 多晶薄膜(001)、(002)晶面的衍射峰强度有一定程度的增强,且伴随较弱的(003)晶面的衍射峰(2θ≈44.4°)出现。当退火温度升高到 300℃时, VSe<sub>2</sub> 薄膜样品的各个峰强度都有不同程度的增强,但仍然沿(001)方向存在明显的择优取向。这意味着 VSe<sub>2</sub> 晶粒在(001)方向成核和生长所需要的能量最低,该方向的生长速度比较快,而其它晶面方向的生长受到抑制,即使在较高退火温度下,也没有其它方向晶粒的出现并获得生长的可能性。高于 200℃退火, VSe<sub>2</sub> 薄膜只有衍射峰强度发生改变,峰的位置没有发生变化,说明 VSe<sub>2</sub> 薄膜结构稳定,退火促进了 VSe<sub>2</sub> 薄膜的生长。根据 Sherrer 公式,计算出 VSe<sub>2</sub> 多晶薄膜的平均晶粒大小约在 10~25 nm 之间。

VSe<sub>2</sub> 薄膜的形貌和颗粒大小会在一定程度上影响太阳能电池的电学性能,通过扫描电子显微镜可

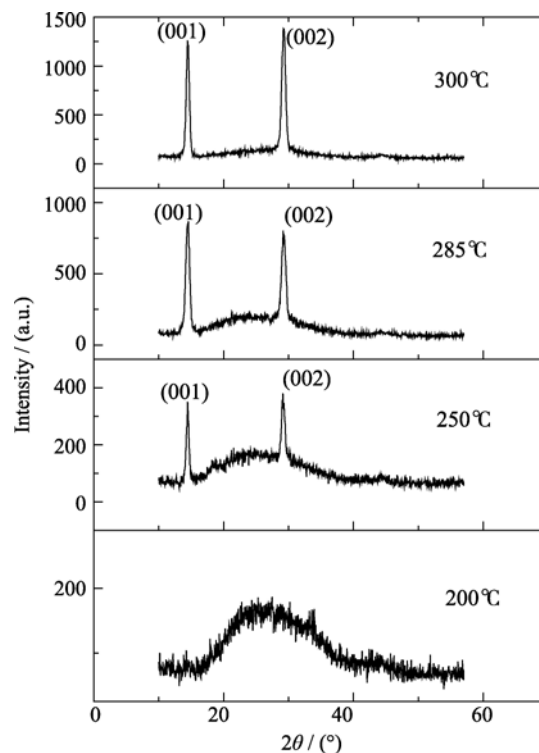


图 1 不同退火温度下 VSe<sub>2</sub> 薄膜的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of VSe<sub>2</sub> thin films annealed at different temperatures

以评估  $\text{VSe}_2$  薄膜的质量, 由图 2 可以看出, 刚沉积的  $\text{VSe}_2$  薄膜, 整个样品表面平整, 没有明显的颗粒生成, 随着退火温度的升高, 薄膜表面有白色颗粒生成, 其间隙较大且分散。随着退火温度的继续升高, 相邻颗粒之间有融合长大的趋势。当退火温度为  $300^\circ\text{C}$ , 可以看到沿衬底有大约长  $2\sim 5\ \mu\text{m}$  的长棒状颗粒生成。较高的退火温度有助于  $\text{VSe}_2$  薄膜的生长, 生成的薄膜平行于衬底方向, 这与 XRD 的测试结果一致。

通过透过谱可对  $\text{VSe}_2$  薄膜的光学性质进行表征, 从图 3 可以看出,  $\text{VSe}_2$  薄膜有比较陡直的吸收边, 并且随退火温度的升高, 吸收边向短波方向移动。

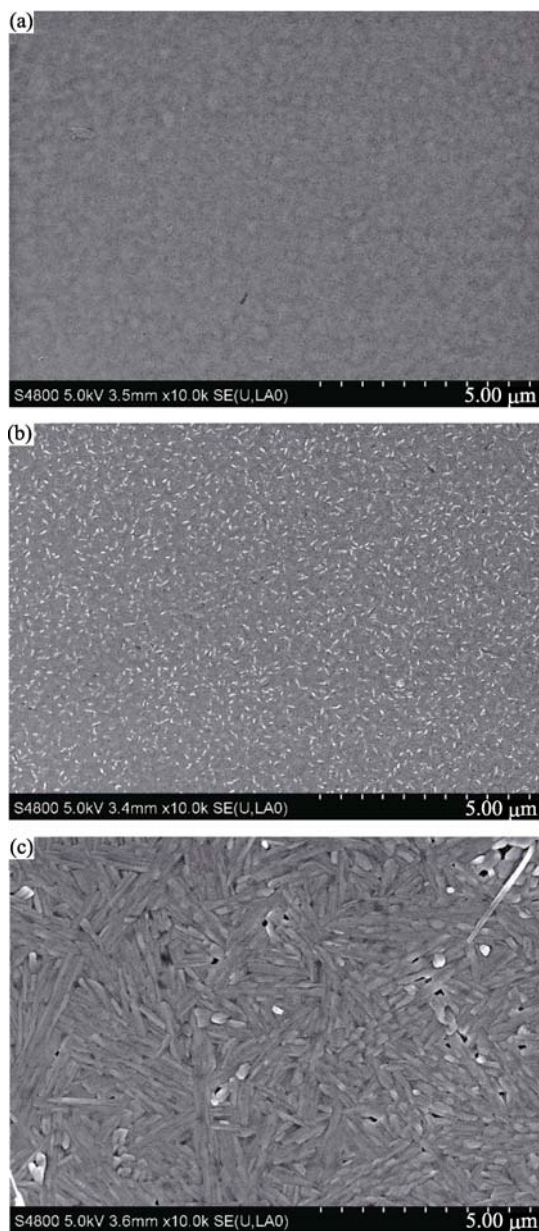


图 2 不同退火温度下  $\text{VSe}_2$  薄膜样品的 SEM 照片  
Fig. 2 SEM images of  $\text{VSe}_2$  thin films annealed at different temperatures  
(a)  $200^\circ\text{C}$ ; (b)  $250^\circ\text{C}$ ; (c)  $300^\circ\text{C}$

利用透过谱获得的吸收系数, 可由下式求出光学能隙

$$h\nu \propto (h\nu - E_g)^m \quad (1)$$

拟合式(1), 当  $m=1/2$  时得到较好的线性结果, 可见  $\text{VSe}_2$  薄膜的光学跃迁为直接允许带间跃迁。根据透过谱做出  $(ah\nu)^{1/2} \sim h\nu$  曲线, 计算出不同温度退火的  $\text{VSe}_2$  薄膜的光能隙, 其值变化不大, 在经  $250^\circ\text{C}$ 、 $285^\circ\text{C}$ 、 $300^\circ\text{C}$  退火薄膜的光能隙分别为 2.35、2.35、2.38 eV。

在碲化镉薄膜太阳能电池中, 掌握背接触层  $\text{VSe}_2$  的电学性质及费米能级的位置, 对于研制优异性能的太阳能电池非常必要。由于多晶薄膜的电导激活能主要反映了费米能级位置和晶界势垒的大小, 为此, 测量了样品室温电阻率及暗电导率随温度的变化。由图 4 可以看出, 样品的电导率随温度的升高而增加, 但它的变化并非线性关系, 而表现出三段线性区间, 暗电导激活能由低温段的 0.025 eV 上升到高温段的 0.211 eV。电导激活能的这种变化表示了载

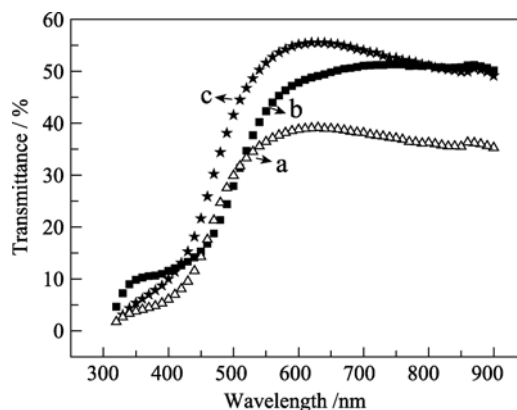


图 3 不同退火温度  $\text{VSe}_2$  薄膜的透过率  
Fig. 3 Transmittance spectra of  $\text{VSe}_2$  thin films annealed at different temperatures  
(a)  $250^\circ\text{C}$ ; (b)  $285^\circ\text{C}$ ; (c)  $300^\circ\text{C}$

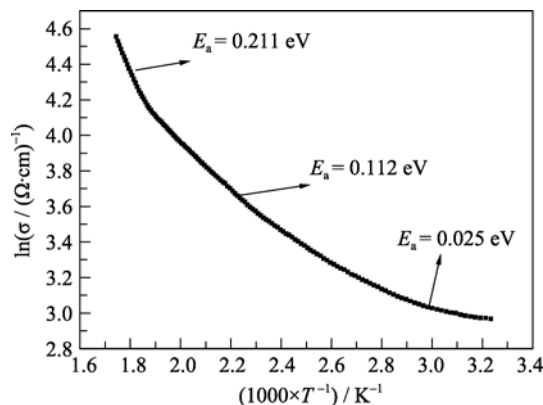


图 4  $\text{VSe}_2$  薄膜的电导率-温度关系曲线  
Fig. 4 Plot of dark conductivity against temperature for  $\text{VSe}_2$  thin films

流子的不同跃迁机制, 低温段的电导激活能表示薄膜禁带中俘获能级上发生的载流子到价带或导带的跃迁, 高温段的电导激活能表示电子到导带或空穴到价带的跃迁。电导率的升高除了载流子浓度升高的贡献, 还有晶界势垒降低带来的影响。对 VSe<sub>2</sub> 的暗电导激活能( $\sim 0.21$  eV), 则可作一个简单的估计, 对应于价带, 费米能级位置大约在 0.15 eV 左右, 在实测的电导激活能中, 还有 0.06 eV 左右的能量归因于晶界势垒。

通过 VSe<sub>2</sub> 薄膜的 Hall 测试结果不难发现(表 1), 不同温度退火的 VSe<sub>2</sub> 多晶薄膜的霍尔系数都为正, 即 VSe<sub>2</sub> 薄膜是 p 型的半导体材料。Kelvin 探针测试结果(表 2)表明 VSe<sub>2</sub> 的功函数比较高(5.6~5.7 eV), 略大于 CdTe 的功函数, 这样, 在 CdTe 与 VSe<sub>2</sub> 的界面不会形成阻碍空穴移动的势垒尖峰。同时, VSe<sub>2</sub> 具有较高的载流子浓度( $\sim 10^{22}$  cm<sup>-3</sup>, 见表 1), 因而可沉积在 CdTe 薄膜上实现 p 型重掺杂, 是一种优异的光伏材料。作为背接触层材料, VSe<sub>2</sub> 可降低器件的串联电阻, 有效地提高短路电流, 从而获得高效率的太阳电池。

基于以上 VSe<sub>2</sub> 薄膜光电特性的研究, 可以作出具有 VSe<sub>2</sub> 背接触层的 CdTe 太阳电池能带图(图 5), 其中主结的参数参见文献[4,15]。在传统结构的 CdTe 太阳电池结构中引入 VSe<sub>2</sub> 薄膜后, 一方面, 将在背接触的导带上形成一个较高的势垒( $\sim 1.1$  eV), 它能够反射向背电极扩散的电子, 减小二极管的暗饱和电流(见表 3); 另一方面, 从 CdTe 的功函数( $\sim 5.5$  eV)、VSe<sub>2</sub> 的功函数(5.6~5.7 eV)和光学能隙( $\sim 2.35$  eV)以及电导激活能( $\sim 0.2$  eV)可知, VSe<sub>2</sub> 与 CdTe 的价带差较小, 无价带尖峰, VSe<sub>2</sub> 层不会阻碍

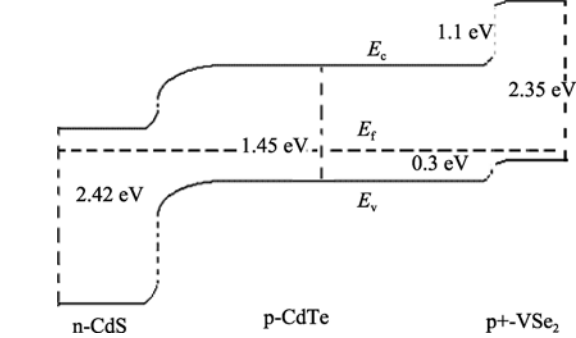


图 5 CdS/CdTe/ VSe<sub>2</sub> 太阳电池的能带图  
Fig. 5 Energy band structure for CdS/CdTe/ VSe<sub>2</sub> solar cells

空穴向背电极漂移。由此可见, 引入 VSe<sub>2</sub> 背接触层后, 既有利于电子向前电极运动, 也有利于空穴向背电极漂移, 从而增加光生载流子的收集。

通过 CdS/CdTe/VSe<sub>2</sub> 太阳电池能带图的建立, 理论上说明 VSe<sub>2</sub> 适合制作 CdTe 太阳电池的背接触层; 实验方面, 通过暗  $J$ - $V$  测试可证实引入 VSe<sub>2</sub> 后 CdS/CdTe 太阳电池是否具有良好的背接触特性。暗  $J$ - $V$  特性曲线的测试表明, 无背接触层的太阳电池的暗特性曲线在较高偏压下, 电流不按指数关系继续上升, 而是趋于一个饱和值, 即 roll-over 现象。而引入 VSe<sub>2</sub> 作为背接触层, 改善了 CdS/CdTe 太阳电池的背电极金属与吸收层 CdTe 之间的接触, 暗  $J$ - $V$  曲线接近对数关系曲线。图 6 给出了有无 VSe<sub>2</sub> 背接触层的 CdTe 太阳电池的暗态  $J$ - $V$  特性曲线。由于两个样品的 CdS/CdTe 形成的 p-n 结的条件相同, 因此暗态  $J$ - $V$  曲线的差异可归结为有无背接触层的区别, VSe<sub>2</sub> 背接触层的引入消除了 roll-over 现象。

太阳电池的  $J$ - $V$  特性可表示为下式:

$$J = J_0(e^{\frac{qV}{AkT}} - 1) \tag{2}$$

其中,  $q$  表示的是电子电量( $1.6 \times 10^{-16}$  C),  $k$  表示的是

表 1 不同温度退火 VSe<sub>2</sub> 多晶薄膜的 Hall 系数  
Table 1 Hall coefficients of polycrystalline VSe<sub>2</sub> thin films annealed at different temperatures

Temperature / °C	Carrier concentration / ( $\times 10^{22}$ , cm <sup>-3</sup> )	Mobility / (cm <sup>2</sup> ·V <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> )	Hall coefficients / (cm <sup>3</sup> ·C <sup>-1</sup> )
250	1.31	0.512	0.00061
285	1.33	0.481	0.00053
300	1.51	0.270	0.00047

表 2 不同退火温度下 VSe<sub>2</sub> 多晶薄膜的功函数  
Table 2 The values of Work function for polycrystalline VSe<sub>2</sub> thin films annealed at different temperatures

Temperature / °C	Time / min	Work function / eV
220	15	5.60
260	15	5.70
300	15	5.64

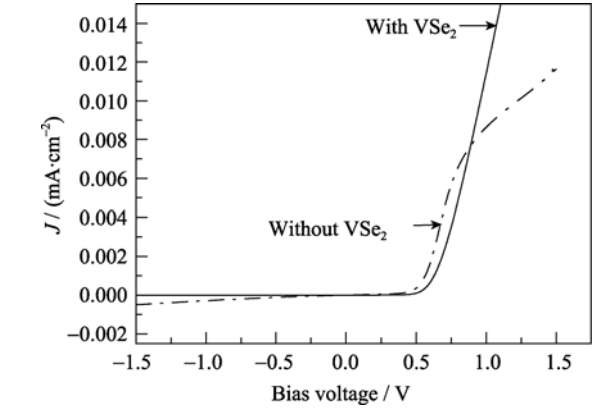


图 6 有无 VSe<sub>2</sub> 背接触层的 CdTe 太阳电池的暗态  $J$ - $V$  曲线  
Fig. 6 Dark  $J$ - $V$  curves of CdTe solar cells with/without a VSe<sub>2</sub> back contact

表 3 有无 VSe<sub>2</sub> 背接触的 CdTe 太阳电池的参数  
Table 3 The parameters for CdTe solar cells with / without VSe<sub>2</sub> back contacts

Back contact	$J_0 / (\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	$A$
—	$9.24 \times 10^{-7}$	2.24
VSe <sub>2</sub>	$5.11 \times 10^{-10}$	1.73

玻尔兹曼常数( $1.38 \times 10^{-23}$  J/K)。在室温条件下( $T=300$  K), 由式(2)可求出暗饱和电流密度  $J_0$  和二极管理想因子  $A$ 。从表 3 可以看出, 无背接触层的太阳电池的二极管因子是 2.24, 而有背接触层的太阳电池的二极管因子降低到了 2 以下; 有背接触层的器件暗饱和电流密度也比无背接触层的电池降低了三个数量级, 达到  $10^{-10}$  mA/cm<sup>2</sup>。这些结果表明 VSe<sub>2</sub> 背接触层能够有效改善金属电极和 CdTe 的背接触特性, 起到良好的过渡作用。

3 结论

采用电子束蒸发法结合后处理工艺制备了 VSe<sub>2</sub> 薄膜, 薄膜为长棒状结构, 平行于衬底方向生长, 呈多晶六方相, 沿(001)晶面方向择优取向。VSe<sub>2</sub> 薄膜的光电性质表明薄膜为直接带隙的 p 型半导体材料, 光能隙约为 2.35 eV, 电导激活能约 0.211 eV, 载流子浓度高达  $10^{22}$  cm<sup>-3</sup>, 功函数 5.6 ~5.7 eV。将 VSe<sub>2</sub> 作为背接触层应用于 CdTe 多晶薄膜太阳电池, 无阻碍载流子运动的势垒尖峰, 消除了太阳电池中的 roll-over 现象, 降低了暗饱和电流密度, 有效地改善了金属电极和 CdTe 的背接触特性。因此, VSe<sub>2</sub> 是一种性能优异的太阳能光伏材料。

参考文献:

[1] Li Xiaonan, Niles David W, Hasoon Falah 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**(3): 805–809.  
[2] Yan Yanfa, Jones K M, Wu X, *et al.* Microstructure of CdTe thin films after mixed nitric and phosphoric acids etching and (HgTe,

CuTe)-graphite pasting. *Thin Solid Films*, 2005, **472**(1/2): 291–296.  
[3] Kraft D, Thissen A, Broetz J, *et al.* Characterization of tellurium layers for back contact formation on close to technology treated CdTe surfaces. *J. Appl. Phys.*, 2003, **94** (5): 3589–3598.  
[4] Hu Songbai, Zhu Zhe, Li Wei, *et al.* Band diagrams and performance of CdTe solar cells with a Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> back contact buffer layer. *AIP Advances*, 2011, **1**(4): 042152–1–11.  
[5] Ofer Rotlevi, Kevin D Dobson, Doug Rose, *et al.* Electroless Ni and NiTe<sub>2</sub> ohmic contacts for CdTe/CdS PV cells. *Thin Solid Films*, 2011, **387**(1/2): 155–157.  
[6] Kamarchuk G V, Khotkevich A V, Bagatsky V M. Direct determination of Debye temperature and electron-phonon interaction in 1T-VSe<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B*, 2001, **63**(7): 073107–1–4.  
[7] Gospodarev I A, Eremenko A V, Ignatova T V, *et al.* Elastic properties and phonon spectra of quasi-two-dimensional VSe<sub>2</sub>. *Low Temp. Phys.*, 2003, **29**(2): 151–154.  
[8] Terashima K, Sato T, Komatsu H, *et al.* Charge-density wave transition of 1T-VSe<sub>2</sub> studied by angle-resolved photoemission spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 2003, **68**(15): 155108–1–8.  
[9] Yadav C S, Rastogi A K. Electronic transport and specific heat of 1T-VSe<sub>2</sub>. *Solid State Communications*, 2010, **150**(13/14): 648–651.  
[10] Starnberg H I, Brauer H E, Holleboom L J, *et al.* 3D-to-2D transition by Cs intercalation of VSe<sub>2</sub>. *Phys. Rev. Lett.*, 1993, **70**(20): 3111–3114.  
[11] Brauer H E, Starnberg H I, Holleboom L J, *et al.* In situ intercalation of the layered compounds TiS<sub>2</sub>, ZrSe<sub>2</sub> and VSe<sub>2</sub>. *Surface Science*, 1995, **331-333**(part A): 419–424.  
[12] Brauer H E, Ekvall I, Olin H, *et al.* Na intercalation of VSe<sub>2</sub> studied by photoemission and scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. B*, 1997, **55**(15): 10022–10026.  
[13] Boscher N D, Blackman C S, Carmalt C J, *et al.* Atmospheric pressure chemical vapour deposition of vanadium diselenide thin films. *Appl. Surf. Sci.*, 2007, **253**(14): 6041–6046.  
[14] Hector A L, Jura M, Levason W, *et al.* Vanadium selenoether and selenolate complexes, potential single-source precursors for CVD of VSe<sub>2</sub> thin films. *New J. Chem.*, 2009, **33**(3): 641–645.  
[15] Fonsh S J. Solar Cell Device Physics. New York: Academic Press, 1981.