

CdS/CdTe 薄膜太阳电池的深能级瞬态 谱和光致发光研究*

黎 兵 刘 才 冯良桓 张静全 郑家贵 蔡亚平
蔡 伟 武莉莉 李 卫 雷 智 曾广根 夏庚培

(四川大学材料科学与工程学院, 成都 610064)

(2008 年 7 月 14 日收到, 2008 年 8 月 17 日收到修改稿)

用深能级瞬态谱和光致发光研究了无背接触层的 CdS/CdTe 薄膜太阳电池的杂质分布和深能级中心, 得到了净掺杂浓度在器件中的分布, 确定了两个能级位置分别在 $E_V + 0.365$ eV 和 $E_V + 0.282$ eV 的深中心, 它们的浓度分别为 $1.67 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ 和 $3.86 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, 俘获截面分别为 $1.43 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$ 和 $1.53 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$. 它们来源于以化学杂质形式存在的 Au 和 (或) Te_{Cd} 复合体, 或与氩氧气氛下沉积 CdTe 时的氧原子相关.

关键词: 深能级瞬态谱, 光致发光, CdS/CdTe 太阳电池

PACC: 7360L, 7855, 7340L

1. 引 言

CdS/CdTe 多晶薄膜太阳电池制作成本低、工艺简单、转换效率高, 是目前大规模地面应用中最有前景的薄膜太阳电池之一. 它在国外已商业化生产, 大面积组件转换效率约为 9%^[1]; 国内已由四川大学太阳能材料与器件研究所建成了第一条中试生产线, 制作的大面积 (300 mm × 400 mm) 电池组件效率超过 8%. 单晶 CdTe 太阳电池的理论转换效率接近 30%^[2], 国际上小面积 CdTe 多晶薄膜太阳电池最高转换效率为 16.5%^[3], 国内最高水平为 13.38%^[4].

限制 CdS/CdTe 太阳电池效率的原因主要有^[5-9]: 1) 与 CdS/CdTe 结界面相关的复合损失; 2) 对 CdTe 层的可控掺杂比较困难; 3) 在 CdTe 表面难以获得低的接触电阻; 4) 背接触的退化. 这几点都与深能级中心相关. 深中心能够俘获光子载流子, 造成输出电流损失, 影响能带结构, 降低开路电压, 降低电池效率^[10]. 所以, 对器件中的深中心缺陷进行研究显得很有必要.

在各种表征深能级中心的方法中, 深能级瞬态谱 (deep level transient spectroscopy, DLTS) 的应用最

广泛, 它由 Lang 在结电容技术^[11]基础上发明. 它测试速度快, 能量分辨率高, 可获信息多, 应用范围广. 详细原理可参考文献 [12, 13].

国外研究机构对 CdTe 薄膜太阳电池的深能级中心作了一些基础研究^[10, 14-23], 集中在退火、制作背接触层的影响等方面; 国内尚未见相关报道. 本文用 $C-V$ 法、深能级瞬态谱、恒温深能级瞬态谱 (isothermal DLTS, IDLTS) 和光致发光 (photoluminescence, PL) 研究了 CdS/CdTe 太阳电池中的杂质分布和深能级中心, 确定了两个深中心的能级位置, 并讨论了它们的来源.

2. 实验部分

2.1. 样品制备

本文研究的器件结构为 Glass/TCO/CdS/CdTe/Au. 用化学水浴法沉积 CdS 薄膜, 用近空间升华法于氩氧气氛下沉积 CdTe 薄膜. 经 CdCl_2 处理后的样品在干燥空气气氛下, 于 400°C 退火. CdS 与 CdTe 的厚度分别为 100 nm 和 8 μm . 在制作金电极之前, 用溴甲醇溶液对样品进行腐蚀, 得到面积为 12.56

* 国家高技术研究发展计划 (863 计划) 批准号 2003AA513010, 国家自然科学基金 (批准号 60506004) 资助的课题.

mm² 的没有背接触层的 CdS/CdTe 薄膜太阳电池.

2.2. 样品测试

用 DLTS 和 IDLTS 对样品进行深能级瞬态谱的测量. 本实验所采用的 DLS-83D 型深能级瞬态谱仪由匈牙利 SEMILAB 公司生产. 进行深中心测量前, 分别对样品进行光 $I-V$ 暗 $C-V$ 测量, 以获得器件的性能、净掺杂浓度 ($N_A - N_D$) 和内建电势 U_B , 它们将参与计算深中心的相关参数.

光致发光谱的测量采用 Hitachi 公司制造的 F-7000 荧光光谱仪.

3. 结果与讨论

3.1. 光 $I-V$ 和暗 $C-V$ 测试

光 $I-V$ 测量得到电池的开路电压为 752 mV, 短路电流密度 $23.0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 填充因子 51.5%, 转换效率 8.94%.

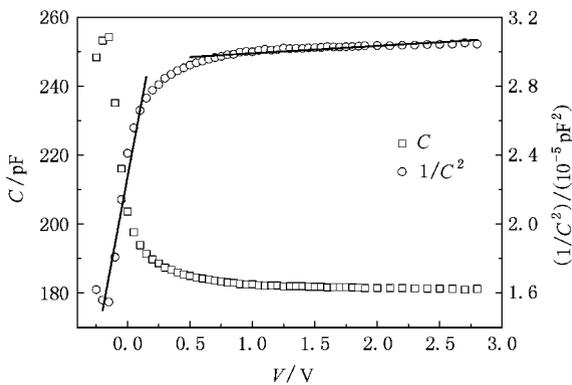


图1 暗 $C-V$ 特性和 $1/C^2-V$ 曲线

U_B 和 ($N_A - N_D$) 通过常温下的暗 $C-V$ 测试来确定. 图 1 为样品的 $C-V$ 和 $1/C^2-V$ 曲线. 从 $1/C^2-V$ 曲线中可拟合出两个斜率. 在正向偏压较大部分计算出的 ($N_A - N_D$) 为 $2.3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, 对应于 CdTe 层体净掺杂浓度; 零偏压附近的 ($N_A - N_D$) 为 $1.2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, 对应于 CdS/CdTe 结界面附近的净掺杂浓度. 在 $C-V$ 测试中, 随着偏压的变化, 可以直接得到净掺杂浓度随结深度的分布. 其结果与图 1 计算的结果一致. 一般来讲, CdTe 薄膜的体净掺杂浓度比结界面附近高 1—3 个数量级. 净掺杂浓度随结深度的变化, 说明离子化杂质在耗尽层中的浓度分布不同. 随着结深的增加而升高. CdS/CdTe 结界面处净掺杂浓度的降

低, 说明那里存在由深施主杂质等补偿而形成的高界面态密度^[14]. 器件的内建电势为 0.48 V.

3.2. DLTS 测试

3.2.1. 计算公式

深能级中心的浓度 N_T 由下式确定:

$$N_T = 2 \frac{\Delta C}{C_0} (N_A - N_D) \left(\frac{x_d^2}{x_1^2 - x_2^2} \right), \quad (1)$$

其中 ΔC 为瞬态电容信号, C_0 为反向偏压 V_{bias} 下的电容值. x_d 为耗尽层宽度, x_1, x_2 分别为反向偏压和正向脉冲 V_{puls} 下深中心能级与费米能级的交点位置.

深中心的能级位置 E_T 由 Arrhenius 曲线确定. 以 n^+p 结为例, 有下式成立:

$$\ln \frac{e_p}{T^2} = \ln B_p - \frac{E_T - E_V}{kT}, \quad (2)$$

其中 e_p 为空穴陷阱的发射率, B_p 为包含俘获截面 σ_p 且与温度无关的项. $\ln(e_p/T^2)$ 对 $1/T$ 的曲线即为 Arrhenius 曲线, 通过计算其斜率即可确定 E_T , 由截距即可算出深中心的俘获截面 σ_p .

器件中 n 型 CdS 层可视为高掺杂, 与 p 型 CdTe 层形成 n^+p 结, 符合 DLTS 的理论模型, 获得的信息主要来自 CdS/CdTe 结耗尽层中 p 型 CdTe 部分. 由于没有制作背接触层, CdTe 与金属电极之间可能形成肖特基势垒^[4], 使欧姆接触不太理想^[24], 在一定程度上不利于测试.

3.2.2. 测试结果

恒频下温度扫描的 DLTS 谱如图 2 所示, 峰所对应的深中心被称为 H_1 , 属于空穴陷阱, 其相关参数见表 1.

与 2500 Hz 下的曲线相比, 250 Hz 和 25 Hz 的曲线有一些不规则跳跃的点. 为了确定这些点是否为有效的深能级信号, 在测试过程中同步记录了样品电容随温度变化的曲线, 如图 3. 样品电容是深能级瞬态谱信号的输入信号, 电容值发生跳变的时候 DLTS 输出信号也发生跳变. 从信号跳变的不规则性判定它们不是有效输出信号. 经过多次对同一样品和不同样品的测量, 发现低频 ($\sim 10 \text{ Hz}$) 下 DLTS 输出信号的稳定性和平滑度明显差于高频 ($\sim 10^3 \text{ Hz}$) 下的. 这是因为能级深度较浅 ($< 400 \text{ meV}$) 的深中心对低频率窗值响应较差而对高频响应较好. 根据深能级瞬态谱原理, 这种选择性响应使低频下此类深中心贡献的电容信号输入不稳定, 使 DLTS 信号不

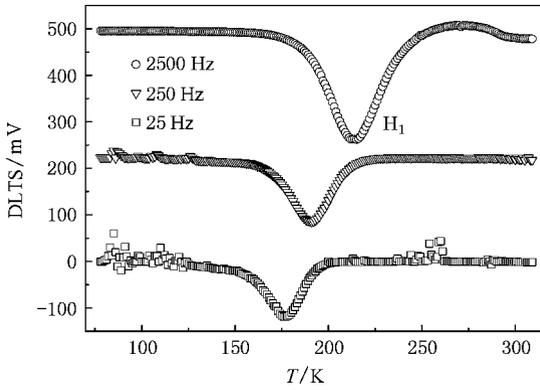


图 2 DLTS 曲线 ($V_{bias} = -0.3 \text{ V}$, $V_{puls} = 1.8 \text{ V}$, 脉冲宽度 $20 \mu\text{s}$, 升温速率 0.2 K/s)

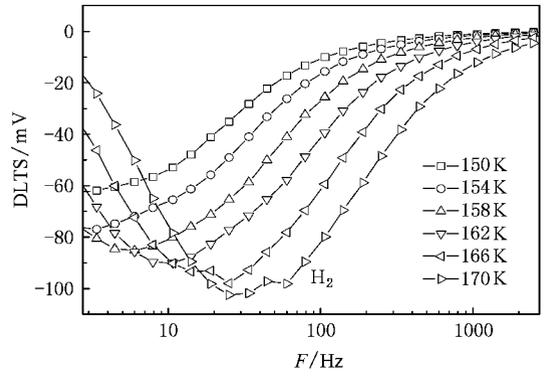


图 4 IDLTS 曲线 ($V_{bias} = -0.3 \text{ V}$, $V_{puls} = 2.4 \text{ V}$, 脉冲宽度 $20 \mu\text{s}$, 频率 $1.066\text{--}2500 \text{ Hz}$)

规则跳跃.这也是当初 Lang 采用高频 ($\sim 10^6 \text{ Hz}$) 进行深中心测量的原因,并直接导致了 DLTS 技术的发明^[25].为了获得更多能级深度相对较浅的深中心信息,DLTS 测试采用的频率一般为 $10^3\text{--}10^6 \text{ Hz}$,远高于之前的结电容技术的频率,所以没看到其他作者报道这个现象.

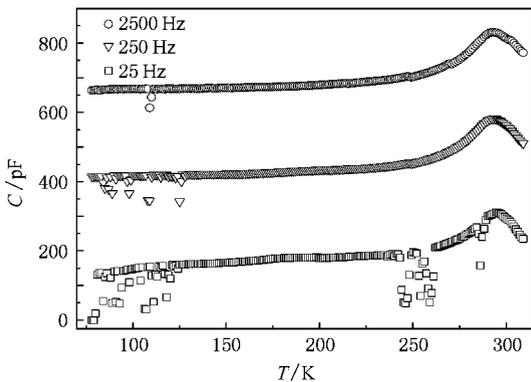


图 3 电容-温度特性曲线

为了得到更多的深中心信息,还进行了 IDLTS 测量,谱线如图 4 所示.得到了一个深能级中心,被称为 H_2 ,同样是空穴陷阱,参数详见表 1. H_1 和 H_2 的 Arrhenius 曲线如图 5 所示.

表 1 深中心参数总结

名称	E_T/eV	N_T/cm^{-2}	σ/cm^2
H_1	$E_V + 0.365$	1.67×10^{12}	1.43×10^{-14}
H_2	$E_V + 0.282$	3.86×10^{11}	1.53×10^{-16}

3.2.3. H_1 和 H_2 的来源

由于样品没制作背接触层,深中心可能由如下几个原因引入: CdTe 在氩氧气氛下的沉积; CdCl_2 处

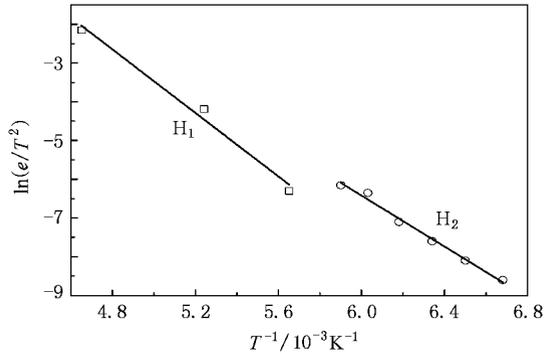


图 5 H_1 和 H_2 的 Arrhenius 曲线

理及在空气中的退火; 腐蚀; 多晶 CdTe 的 Cd 或 Te 空位及其与卤素原子形成的复合体,金属背电极等.为了进一步探究这两个深中心的来源,我们与相关文献进行了对照. Komin 等人的工作显示^[17],退火过程中氧的存在没有引入具有电活性的缺陷,或者其浓度低于此技术的探测下限. Versluys 等人的研究中没有得到与本文 H_1 和 H_2 能级位置相同的深中心^[10,15-21].他们一般把能级位置处于 $E_V + (0.27\text{--}0.35) \text{ eV}$ 的深中心归结为因制作以 Cu 为基础的背接触层而引入的与 Cu 相关的缺陷^[16,20,22].化学杂质如 Ag, Au 或带单电荷的碲空位 Te_{Cd}^- 也可能引入这个能级范围的缺陷^[22]. Issett 的研究^[23]中得到了两个与本文结果很接近的深中心 ($E_V + 0.28 \text{ eV}$ 和 $E_V + 0.35 \text{ eV}$).他研究的样品没有进行 CdCl_2 处理和退火,所以这两个缺陷与 Cl 原子无关,排除它与空位原子形成复合体缺陷而引入 H_1 和 H_2 的可能.由于本文中样品没有制作背接触层,不存在 Cu 引入的缺陷,所以这两个缺陷很可能是由以化学杂质的形

式存在的 Au 和(或) Te_{Cd}^- 复合体引入. 至于沉积 CdTe 时氩气氛中的氧能否引入这个能级范围的缺陷, 没有见到相关报道, 有待进一步研究. Balcioglu^[14] 在研究以掺杂石墨(掺杂元素为 $\text{HgTe}:\text{Cu}$) 为背接触层的电池中发现了两个深中心($E_{\text{C}} - 0.28 \text{ eV}$ 和 $E_{\text{V}} + 0.35 \text{ eV}$), 前者是与 (Cu_i^{++}) 相关的复合体, 后者是 Cu 间隙原子.

3.3. 光致发光谱

光致发光也是研究半导体杂质和缺陷的有力手段^[13]. 有人在低温(10 K)下对经 CdCl_2 处理退火后的 CdTe 电池的 PL 谱进行了研究^[26, 27]. 本文的 PL 谱在 290 K 下获得.

PL 谱的激发光波长为 238 nm(5.22 eV), 远大于室温下 CdTe 和 CdS 的禁带宽度(1.50 eV 和 2.45 eV), 这可能导致激发光被薄膜强烈吸收, 使带间吸收占主要部分. 结界面和 CdTe 膜表面的 PL 谱如图 6 所示. 由于存在大量的缺陷态, 结界面只有一个处在 3.17 eV 高而宽的峰; 10 K 下的结界面 PL 谱中^[26] 真空退火的样品仅在 1.40 eV 处有一高而宽的峰, 空气中退火的样品除了 1.40 eV 处的峰之外, 还有 1.48 eV 和 1.55 eV 两处小而锐的峰. 1.40 eV 处的峰被认为是与 Cl 原子相关的施主所引起的发射, 很可能此处 3.17 eV 的峰是由同一发射机理产生, 而其他弱峰受声子剧烈振动的影响而被掩盖. 在 CdTe 薄膜表面的 PL 谱中, 有多个发射峰, 室温下各种发射机理的峰相互叠加, 难以一一分辨. 可能包括如下机理^[26]: 卤素原子(Cl)与 Cd 空位形成受主中心发射; 与氧相关的施主-受主对跃迁, 氧处于 Te 原子位置或是 TeO_2 形式; 发射峰处于 1.59 eV 处的激子复合发射^[27]等等.

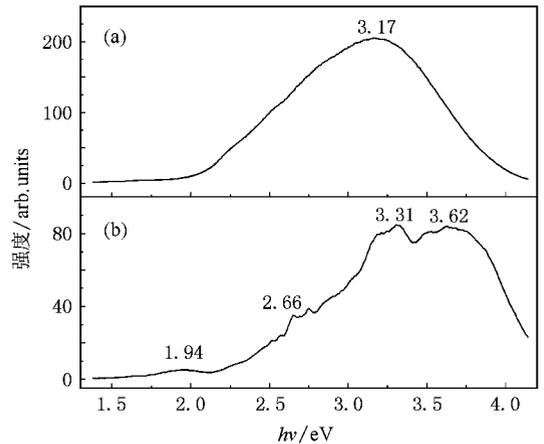


图 6 PL 谱 (a) 结界面 (b) CdTe 膜面

从 DLTS 和 PL 谱的结果来看, 它们有部分相同的缺陷机理, 例如 Cl 原子与 Cd 空位形成复合体等. 由于各自的局限, 它们的结果不能形成明确的对应和相互印证关系. 例如光致发光不能有效探测非辐射中心, DLTS 因测试温度和率窗频率范围限制, 测量结果不一定能覆盖样品中的所有缺陷, 也不一定覆盖光致发光得到的结果. 正因如此, 二者的结果可互为补充.

4. 结 论

以化学杂质形式存在的 Au 和(或) Te_{Cd}^- 复合体等可以引入能级位置分别在 $E_{\text{V}} + 0.282 \text{ eV}$ 和 $E_{\text{V}} + 0.365 \text{ eV}$ 的两个深能级中心; 同时, 不能排除沉积 CdTe 时氧的存在引入这些缺陷的可能. 此外, 制作不同的背接触层对深中心分布的影响是今后研究的重点. 光致发光谱获得了一些杂质和缺陷信息, 与 DLTS 的结果互补, 但不能形成明确的对应关系.

- [1] Bonnet D, Meyers P 1998 *J. Mater. Res.* **13** 740
 [2] Chu T I, Chu S S, Ferekides C G 1992 *J. Cryst. Growth* **117** 1073
 [3] Wu X 2004 *Solar Energy* **77** 803
 [4] He J X, Zheng J G, Li W, Feng L H, Cai W, Cai Y P, Zhang J Q, Li B, Lei Z, Wu L L, Wang W W 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5548 (in Chinese) [贺剑雄、郑家贵、李卫、冯良桓、蔡伟、蔡亚平、张静全、黎兵、雷智、武莉莉、王文武 2007 物理学报 **56** 5548]
 [5] Chou H C, A Rohatgi, Jokerst N M, Thomas E W, Karma S 1996 *J. Electron. Mater.* **25** 1093

- [6] Morgan D, Tang J, Kaydanov V, Ohno T R, Trefny J U 1998 *NCPV Photovoltaics Review Program Review Proceedings of the 15th Conference* (Denver: AIP) p200
 [7] Bube R H 1998 *Photovoltaic Materials* (London: Imperial College Press)
 [8] Song H J, Zheng J G, Feng L H, Cai W, Cai Y P, Zhang J Q, Li W, Li B, Wu L L, Lei Z, Yan Q 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1655 (in Chinese) [宋慧瑾、郑家贵、冯良桓、蔡伟、蔡亚平、张静全、李卫、黎兵、武莉莉、雷智、焉强 2007 物理学报 **56** 1655]

- [9] Li Q , Zheng Y F , Zhou X L , Sun Y F , Jian J K 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3880 (in Chinese) [李 茜、郑毓峰、周向玲、孙言飞、简基康 2008 物理学报 **57** 3880]
- [10] Versluys J , Clauws P , Nollet P , Degrave S , Burgelman M 2004 *Thin Solid Films* **451-452** 434
- [11] Lang D V 1974 *J. Appl. Phys.* **45** 3023
- [12] Sah C T 1970 *Solid State Electronics* **13** 759
- [13] Xu Z J 2007 *Examination and Analysis of Semiconductor* (Beijing : Science Press) p583 , 201 (in Chinese) [许振嘉 2007 半导体的检测与分析 (北京 科学出版社) 第 583 , 201 页]
- [14] Balcioglu A , Ahrenkiel R K , Hasoon F 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 7175
- [15] Reislöhner U , Hädrich M , Lorenz N , Metzner H , Witthuhn W 2007 *Thin Solid Films* **515** 6175
- [16] Komin V , Viswanathan V , Tetali B , Morel D L , Ferekides C S 2002 *Proceedings of the 29th IEEE Photovoltaic Specialists Conference* 736
- [17] Komin V , Tetali B , Viswanathan V , Yu S , Morel D L , Ferekides C S 2003 *Thin Solid Films* **431** 143
- [18] Komin V , Viswanathan V , Tetali B , Morel D L , Ferekides C S 2000 *Proceedings of 28th IEEE Photovoltaic Specialists Conference* 676
- [19] Versluys J , Clauws P , Nollet P , Degrave S , Burgelman M 2003 *Thin Solid Films* **431-432** 148
- [20] Habibe Bayhan 2004 *J. Phys. Chem. Solid* **65** 1817
- [21] Lourenço M A , Yip Kum Yew , Homewood K P , Durose K , Richter H , Bonnet D 1997 *J. Appl. Phys.* **82** 1423
- [22] Samimi M , Biglari B , Hage-Ali M , Koebel J M , Siffert P 1989 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **283** 243
- [23] Isett L C 1984 *J. Appl. Phys.* **56** 3508
- [24] Yang X W , Zheng J G , Zhang J Q , Feng L H , Cai W , Cai Y P , Li W , Li B , Lei Z , Wu L L 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2504 (in Chinese) [杨学文、郑家贵、张静全、冯良桓、蔡 伟、蔡亚平、李 卫、黎 兵、雷 智、武莉莉 2006 物理学报 **55** 2504]
- [25] Lang D V 2007 *Physica B* **401-402** 7
- [26] Gheluwe J V , Versluys J J , Poelman D , Clauws P 2005 *Thin Solid Films* **480** 264
- [27] Wu L L , Feng L H , Cai W , Zhang J Q , Cai Y P , Zheng J G , Zhu J M , Chen N F 2003 *Chinese Journal of Semiconductor* **24** 827 (in Chinese) [武莉莉、冯良桓、蔡 伟、张静全、蔡亚平、郑家贵、朱居木、陈诺夫 2003 半导体学报 **24** 827]

Deep level transient spectroscopy and photoluminescence studies of CdS/CdTe thin film solar cells *

Li Bing Liu Cai Feng Liang-Huan Zhang Jing-Quan Zheng Jia-Gui Cai Ya-Ping Cai Wei

Wu Li-Li Li Wei Lei Zhi Zeng Guang-Gen Xia Geng-Pei

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

(Received 14 July 2008 ; revised manuscript received 17 August 2008)

Abstract

Impurities and deep levels in CdS/CdTe thin film solar cells with no back-contact layer were studied by deep level transient spectroscopy and photoluminescence. They could lower the device performance notably. Distribution of net carrier concentration was obtained. Two deep levels at $E_V + 0.365$ eV and $E_V + 0.282$ eV were determined with concentration of $1.67 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ and $3.86 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$, respectively, and with capture cross section of $1.43 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$ and $1.53 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$, respectively. They are attributed to chemical impurities like Au and/or a singly charged tellurium vacancy complex, or related to O atoms introduced by the deposition of CdTe in O_2 and Ar ambient.

Keywords : deep level transient spectroscopy , photoluminescence , CdTe solar cells

PACC : 7360L , 7855 , 7340L

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60506004) and the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2003AA513010).