

稀土掺杂 CdTe 太阳能电池背接触层 ZnTe 的第一性原理研究*

夏中秋[†] 李蓉萍

(内蒙古大学物理科学与技术学院, 内蒙古自治区高等学校半导体光伏技术重点实验室, 呼和浩特 010021)

(2011年6月2日收到; 2011年9月13日收到修改稿)

结合 CdS/CdTe 太阳能电池背接触层的制备要求考虑, 利用基于密度泛函理论平面波超软赝势方法和广义梯度近似, 计算了未掺杂 ZnTe、稀土 Y、Gd 掺杂 ZnTe 的能带和电子态密度, 得到了不同体系下系统总能和晶格常数. 研究表明, 稀土 Y 和 Gd 掺杂后 ZnTe 结构的稳定性均提高, 掺杂 Y 使 ZnTe 与 CdTe 的晶格匹配更好. 计算表明, 掺杂可使载流子发生简并, 掺 Y 比掺 Gd 电子有效质量小, 掺 Y 与掺 Gd 的载流子浓度数量级相同. 根据计算结果分析了稀土掺杂对 ZnTe 背接触层的影响.

关键词: ZnTe, 稀土掺杂, 第一性原理, 太阳能电池背接触层

PACS: 71.55.Gs, 71.20.-b, 88.40.jm

1 引言

随着世界性能源危机和环境污染的加重, 清洁高效的太阳能越来越引起人们的重视, CdTe 薄膜太阳能电池近些年来得到了迅速发展, 作为太阳能电池吸收层的 CdTe 功函数高, 电子亲和势为 4.3 eV, 室温下禁带宽度为 1.5 eV, 存在自补偿效应, 难以实现重掺杂, 因此获得稳定的欧姆接触是太阳能电池制备的关键技术之一, 目前广泛使用的仍是 CdS/CdTe/背接触结构^[1], 如何在吸收层与背电极之间加入与 CdTe 有良好的晶格匹配且能够重掺杂的背接触层成为近些年的研究重点. 碲化锌 (ZnTe) 为立方闪锌矿结构的 II-VI 族化合物半导体材料, 禁带宽度为 2.26 eV, 与 CdTe 有相同的晶格结构, 可重掺杂, 非常适合作为 CdTe 太阳能电池的背接触层. 许多研究者对 ZnTe 薄膜的制备方法和性质进行了研究, Meyers 等^[2] 提出使用重掺杂 p 型 ZnTe 作为 CdTe 吸收层与金属电极间的背接触层, Kevin 等^[3] 研究表明重掺杂 Cu 的 ZnTe 层中过量的 Cu 扩散到 CdTe 层形成缺陷, 造成太阳能电池性能不稳定, 仲

郑祥等^[4] 利用共蒸发法制备了 ZnTe/ZnTe:Cu 复合多晶薄膜, 发现在电池制备过程中易引入 Cu 等杂质离子, 形成缺陷和深能级中心, 使杂质电离形成的能级位置远离导带或价带进入禁带, 影响能带结构, 深能级中心能俘获或复合光生载流子, 使 CdTe 层呈高电阻率, 造成输出电流损失, 影响太阳能电池的转换效率^[5]. 因此如何选取合适的掺杂元素制备复合背接触层成为关键技术.

有研究表明, 稀土掺杂可改变 ZnTe 薄膜的晶格常数、能带结构、电子态密度及光电特性等. Li 等利用实验方法制备了稀土元素 (Dy、Pr) 掺杂的 ZnTe 薄膜, 发现掺杂并没有改变 ZnTe 的物相结构, 仍为立方闪锌矿结构, 但对 ZnTe 薄膜的结晶、形貌及光电性质产生了明显影响^[6]. 稀土元素在 ZnTe 中的形式有替位式、间隙式、与相关缺陷形成的复合体形式. 在各种形式中, 稀土元素替位 Zn 对 ZnTe 的特性影响最为显著^[7]. 如何选取合适的掺杂稀土元素我们希望从理论上找到依据. 基于密度泛函理论的第一性原理超软赝势方法, 已经广泛用于材料的结构设计与性能计算中, 吴玉喜

* 内蒙古高校科技项目 (批准号: NJ09006) 资助的课题.

[†] E-mail: zhongqiu Xiaimu@yahoo.cn

等^[7] 计算了稀土元素 (Y, La) 掺杂 ZnO 的电子结构和光学特性, 刘建军^[9] 计算了 ZnO 和 (Zn, Al)O 的电子结构^[8], 靳锡联等研究了 Mg 掺杂对 ZnO 禁带宽度的影响, 沈益斌等^[10] 计算了过渡金属掺杂对 ZnO 性能的影响. 因此我们利用基于密度泛函理论平面波赝势方法和广义梯度近似, 分析稀土掺杂对 ZnTe 晶格常数、能带结构、电子态密度及电学特性的影响, 从理论上研究了稀土元素替位式掺杂 ZnTe 制作太阳能电池背接触层的可行性, 以期制备出良好的 CdTe 太阳能电池用 ZnTe 背接触层.

2 计算模型与方法

2.1 计算模型

理想 ZnTe 是立方闪锌矿结构, 所属空间群为 $F-43m$, 晶格常数采用实验结果 $a = b = c = 0.6101 \text{ nm}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, Zn 原子位于 4 个相邻 Te 原子形成的四面体间隙中, 形成 Zn-Te₄ 四面体, Te 原子的排列情况与 Zn 相似.

稀土元素原子大小与 Zn 原子大小相近, 易形成替位式杂质. 稀土掺杂就是在超晶胞中用稀土元素 Y 和 Gd 原子代替 Zn 原子, 超晶胞是在 ZnTe 晶胞的基矢方向上分别扩展一个单位 ($2 \times 2 \times 2$) 得到的, 掺杂浓度通过原子个数比控制. 结构如图 1 所示.

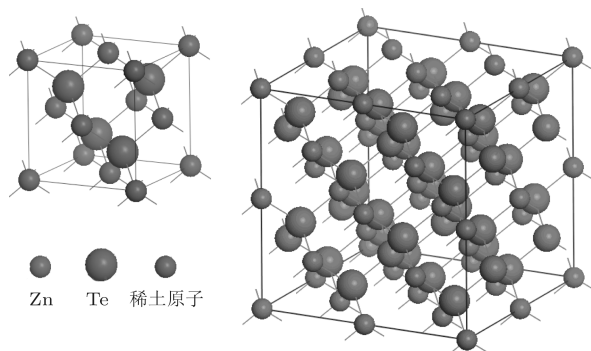


图 1 ZnTe 晶胞结构和稀土掺杂 ZnTe 超晶胞结构

2.2 计算方法

计算工作在 Material Studio 5.5 软件 Castep 模块下完成. Castep 基于总能量的平面波赝势理论, 将离子势用赝势替代, 电子波函数通过平面波基组展开, 电子与电子相互作用的交换和相关势由广义

梯度近似 (GGA) 进行校正, 运用原子数目和种类计算包括晶格参数、分子对称性、结构性质、能带结构和电子态密度.

为了确保结果的可靠性, 计算前对平面波截断能和 K 网格点进行收敛测试, 计算用的晶格常数均为实验值. 取平面波截断能为 310 eV , 迭代过程中自洽收敛精度为每个原子 $1.0 \times 10^{-6} \text{ eV}$, 作用在每个原子上的力不大于 0.03 eV/nm , 晶体内应力不大于 0.05 GPa , 快速傅里叶变换 (FFT) 网格取 $(45 \times 45 \times 45)$, 能量计算在倒易空间中进行.

3 结果与分析

3.1 结构稳定性与晶格失配

不同稀土掺杂原子对 ZnTe 结构稳定性的影响是不同的, 也是决定 CdS/CdTe 太阳能电池稳定性的重要因素. 首先对未掺杂的 ZnTe 和稀土掺杂 ZnTe 模型进行几何优化, 得到不同掺杂元素在取不同截断能下最小的系统总能, 以及不同掺杂结构几何优化后的晶格常数, 如表 1 所示. 由系统总能可知, 掺 Y 或者掺 Gd 都使 ZnTe 结构的系统总能降低, 其中掺 Gd 比掺 Y 的 ZnTe 系统总能降低的幅度更大, 表中能量为负值, 这与能量参考值的选取有关, 通常利用 Castep 计算时, 选取绝对零度真空静止电子的能量为能量参考值. 我们知道系统总能越小, 结构越稳定, 因此掺 Y 或掺 Gd 都使 ZnTe 结构的稳定性提高, 掺 Gd 比掺 Y 的结构稳定性要好.

表 1 几何优化后 ZnTe 的系统总能和晶格常数

薄膜组	系统总能/eV	晶格常数/Å
ZnTe	-1.93355310×10^3	6.222065
ZnTe:Y	-6.21778890×10^3	6.477888
ZnTe:Gd	-9.05944771×10^3	6.983206

在制作 CdS/CdTe 太阳能电池的过程中, 吸收层 CdTe 与背接触层 ZnTe 的晶格失配情况也是需要考

虑的重要问题. CdTe 的晶格常数为 6.477 \AA ^[11], 由表 1 可知几何优化后不同组分结构 ZnTe 的晶格常数. 晶格失配为 $\frac{2(\alpha_1 - \alpha_2)}{\alpha_1 + \alpha_2}$, 式中 α_1 取 CdTe 晶格常数, α_2 分别取几何优化后的纯 ZnTe、掺 Y 后 ZnTe 和掺 Gd 后 ZnTe 的晶格常数, 计算结果列于表 2 中. 从半导体材料的晶格结构方面考虑, 引

入界面态的一个主要原因是两种半导体材料的晶格失配, 通常制作背接触层, 是在立方闪锌矿结构的 CdTe 薄膜上生长同为立方闪锌矿结构的 ZnTe 薄膜. 生长层的晶格结构及晶格完整程度都与这两种材料的晶格匹配有关, 由于晶格失配, 在两种半导体材料的交界面处产生了悬挂键, 引入了界面态. 比较不同组份的晶格失配可知, 掺 Y 的 ZnTe 作背接触层与吸收层 CdTe 的晶格失配最小, 仅为 0.015%, 当两种半导体材料的晶格常数极为接近时, 一般可以不用考虑界面态的影响, 这对于制作 CdTe 太阳能电池非常有利.

表 2 不同组分 ZnTe 与 CdTe 的晶格失配

吸收层 - 背接触层	晶格失配 /%
CdTe-ZnTe	4.016
CdTe-ZnTe:Y	-0.015
CdTe-ZnTe:Gd	-7.519

3.2 能带结构与有效质量

能带理论是一个近似理论, 具体说是单电子近似的理论, 即把半导体中的每个电子的运动看成是在一个等效势场中的运动, 在大多数情况下, 人们最关心的是价电子, 因为在原子结合成半导体的过程中价电子的运动状态发生了很大变化, 而内层电子的变化是比较小的. 本文计算 ZnTe 能带结构时, 参与计算的电子为 Zn3d10, Zn4s2, Te5s2, Te5p4; 计算 ZnTe:Y 能带结构时, 参与计算的电子为 Zn3d10, Zn4s2, Te5s2, Te5p4, Y4d1, Y5s2; 计算 ZnTe:Gd 能带结构时, 参与计算的电子为 Zn3d10, Zn4s2, Te5s2, Te5p4, Gd4f7, Gd5s2, Gd5p6, Gd5d1, Gd6s2. 半导体能带图分析的重点是导带底或价带顶附近费米能级因掺杂引起的变化.

如图 2 所示, Fermi 能级 E_F 为能量坐标零点. 比较 ZnTe 与掺 Y 的 ZnTe 能带结构, 可知导带底和价带顶都在 Brillouin 区高对称点 G 处, 说明掺 Y 的 ZnTe 仍为直接带隙半导体, ZnTe 能带宽度为 1.002 eV, 这与实验值 2.26 eV 相差较大, 因为密度泛函理论是一个基态理论, Castep 计算的是基态, 实验多为多粒子体系的激发态, 所以计算结果一般只有实验值的 20%—30%左右^[12,13], 但这不影响对计算结果的定性分析, 掺 Y 的 ZnTe 导带数与价带数增多, 掺 Gd 的 ZnTe 导带与价带变密. 掺 Y

或 Gd 前, Fermi 能级位于价带顶; 掺 Y 或 Gd 后, Fermi 能级进入导带, 一方面说明掺 Y 或 Gd 可以改变 ZnTe 导电类型, 另一方面说明掺杂浓度很高, 导带底的量子态基本被电子所占据, 发生载流子简并, 形成简并半导体. 由定性分析可知, 掺 Y 或 Gd 后 ZnTe 载流子浓度增大, 电导率会增高.

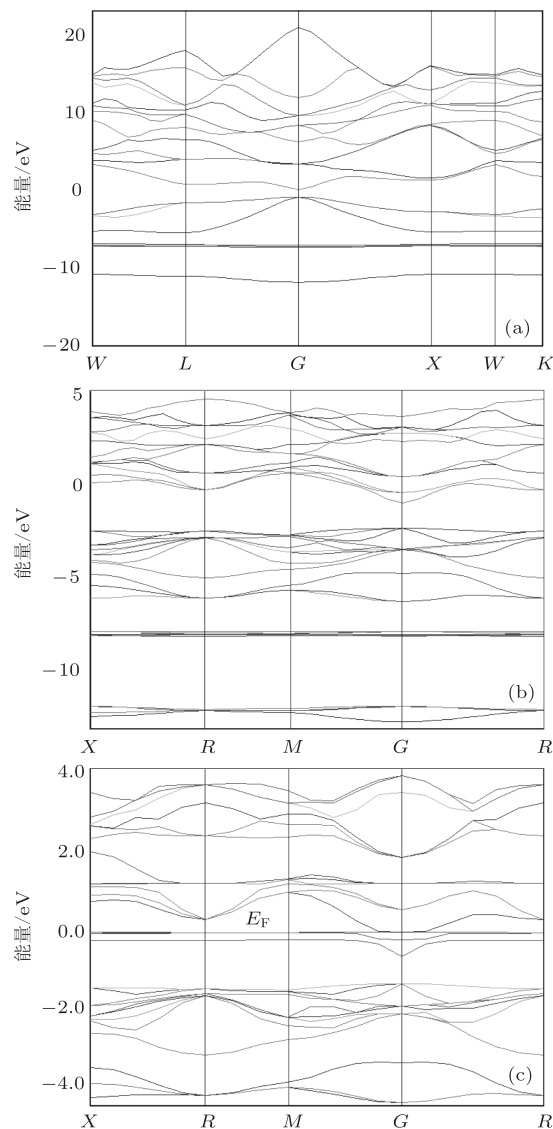


图 2 能带图 (a) ZnTe; (b) ZnTe:Y; (c) ZnTe:Gd

决定电导率的另一个重要参数是电子有效质量, 有效质量越小, 在外力作用下, 可以获得较大的加速度, 薄膜电导率越大. 制作太阳能电池背接触层需要高电导率的材料. 有效质量计算方法^[14]为

$$\frac{1}{h^2} \left(\frac{d^2 E}{dk^2} \right)_{k=0} = \frac{1}{m_n^*}$$

本文利用 Origin 分析软件, 对 ZnTe 价带顶能

带、ZnTe:Y 和 ZnTe:Gd 导带底能带求二次导数, 普朗克常数 $h = 6.625 \times 10^{-34} \text{J}\cdot\text{s}$, 计算结果列于表 3 中. 由表 3 可知, 计算 ZnTe 价带顶得到的电子有效质量, 为能带顶电子有效质量, 是负值; 计算 ZnTe:Y 和 ZnTe:Gd 导带底得到的电子有效质量, 为能带底电子有效质量, 是正值^[15]. 比较电子有效质量时, 取计算结果的绝对值, 可知掺 Y 使 ZnTe 电子有效质量变小, 掺 Gd 使 ZnTe 电子有效质量变大, 所以掺 Y 可提高 ZnTe 电导率, 因此掺 Y 的 ZnTe 更适合制作太阳能电池背接触层. 掺杂还改变了 ZnTe 的禁带宽度, 掺杂后带隙均变宽, 掺 Y 比掺 Gd 的 ZnTe 带隙大.

表 3 ZnTe 的禁带宽度和电子有效质量

薄膜组分	禁带宽度/eV	有效质量
ZnTe	1.002	$-0.35651439 \times 10^{-68}$
ZnTe:Y	1.350	$0.17107735 \times 10^{-68}$
ZnTe:Gd	1.131	$0.54166069 \times 10^{-68}$

3.3 电子态密度与载流子浓度

CdS/CdTe 太阳能电池背接触层电导率是决定转换效率的关键因素. 根据电导率计算方法, 有

$$\sigma = nq\mu_n + pq\mu_p,$$

可知, 载流子浓度越大, 薄膜电导率越大. 为了定量分析掺杂对薄膜载流子浓度的影响, 我们又计算了 ZnTe, ZnTe:Y 和 ZnTe:Gd 电子态密度,

如图 3 所示.

在能带图定性分析中, 已知稀土掺杂可以改变 ZnTe 导电类型, 并使载流子发生简并, 故研究重点是定量分析稀土掺杂后 ZnTe 的载流子浓度. 未掺杂理想 ZnTe 为 p 型半导体, 稀土掺杂 ZnTe 为 n 型半导体, 所以 n 型远大于 p 型, 忽略上式第二项, 电子系统服从 Fermi 分布函数为

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{k_0 T}\right)},$$

由简并半导体载流子浓度计算方法有

$$n = \frac{1}{V} \int_{E_c}^{\infty} f(E)g_c(E)dE,$$

V 为超晶胞体积, $g_c(E)$ 为电子态密度. 利用 Origin 分析软件对已得到的电子态密度曲线进行积分, 积分下限为导带底能量, 积分上限为 Fermi 能级能量. 计算结果是, 掺 Y 的 ZnTe 电子浓度为 $4.8307 \times 10^{26} \text{m}^{-3}$, 掺 Gd 的 ZnTe 电子浓度为 $9.3431 \times 10^{26} \text{m}^{-3}$, 相同原子个数比进行掺杂的情况下, 掺 Y 与掺 Gd 载流子浓度数量级相同, 掺 Gd 的 ZnTe 电子浓度略高. 说明掺 Y 和掺 Gd 都可以实现对 ZnTe 的重掺杂. 金属与半导体接触时可以形成非整流接触, 即 Ohm 接触, 理想的 Ohm 接触不产生明显的附加阻抗, 而且不会使半导体内部的平衡载流子浓度发生显著的改变. 半导体重掺杂时, 与金属的接触可以形成接近理想的 Ohm 接触^[15].

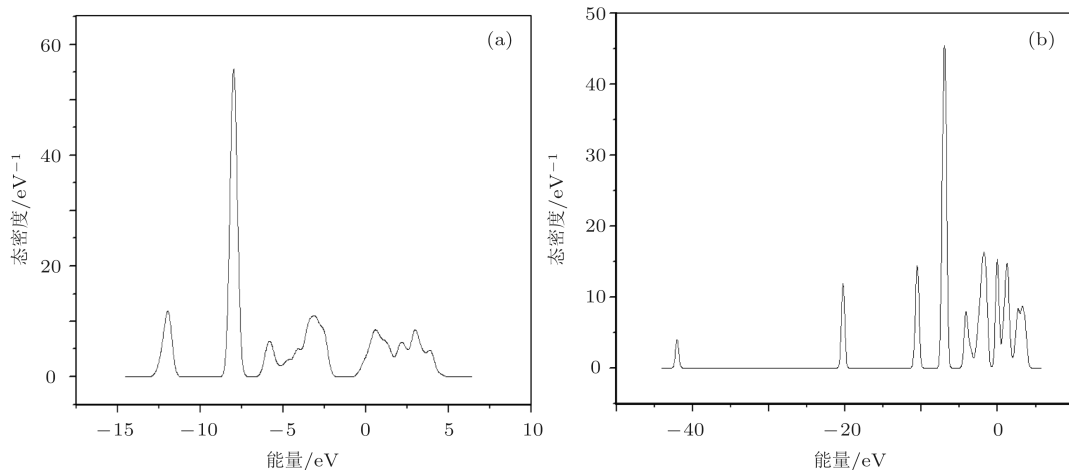


图 3 稀土掺杂 ZnTe 态密度 (a) ZnTe:Y 态密度; (b) ZnTe:Gd 态密度

4 结论

利用基于密度泛函理论平面波超软赝势方法和广义梯度近似,分析了稀土掺杂对 ZnTe 晶格常数、能带结构、电子态密度及电学特性的影响,得到如下结论:

1) 稀土 Y 和 Gd 掺杂后 ZnTe 结构的稳定性均提高,掺杂使 ZnTe 晶格常数变大,与 CdTe 的晶格失配减小,掺 Y 的效果比掺 Gd 的效果更好,晶格

失配仅为 0.015%;

2) 稀土 Y 和 Gd 掺杂使 ZnTe 能带发生了简并,导电类型和有效质量发生改变, Y 掺杂比 Gd 掺杂 ZnTe 电子有效质量小.

3) 掺 Y 的 ZnTe 与掺 Gd 的 ZnTe 载流子浓度数量级相同,都可实现对 ZnTe 的重掺杂. 重掺杂的 ZnTe 半导体与金属的接触可以形成接近理想的 Ohm 接触.

- [1] Wu X Z 2004 *Solar Energy* **77** 803
- [2] Rioux D, Niles D W, Hochst H 1993 *J. Appl. Phys.* **73** 8381
- [3] Kevin D D, Visoly-Fisher I, Hodes G, Cahen D 2000 *Solar Energ. Mater. Solar Cell* **62** 295
- [4] Zhong Z X, Zheng J G, Zhong Y Q, Yang F, Feng L H, Cai W, Cai Y P, Zhang J Q, Li B, Lei Z, Li W, Wu L L 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 4923 (in Chinese) [仲郑祥, 郑家贵, 钟永强, 扬帆, 冯良桓, 蔡伟, 蔡亚平, 张静全, 黎兵, 雷智, 李卫, 武莉莉 2009 物理学报 **58** 4923]
- [5] Zheng X, Li B, Wang Z, Zhang D T, Feng L H, Zhang J Q, Cai Y P, Zheng J G, Wu L L, Li W, Lei Z, Zeng G G 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 2783 (in Chinese) [郑旭, 黎兵, 王钊, 张东廷, 冯良桓, 张静全, 蔡亚平, 郑家贵, 武莉莉, 李卫, 雷智, 曾广根 2010 物理学报 **59** 2783]
- [6] Li Z X, Li R P, Wu R 2011 *Chin. Rare Earths* **32** 1 (in Chinese) [李忠贤, 李蓉萍, 吴蓉 2011 稀土 **32** 1]
- [7] Wu Y X, Hu Z X, Gu S L, Liang L C, Li T, Zhang H 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 017101 (in Chinese) [吴玉喜, 胡智向, 顾树林, 梁立成, 李腾, 张昊 2011 物理学报 **60** 017101]
- [8] Liu J J 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 037102 (in Chinese) [刘建军 2011 物理学报 **60** 037102]
- [9] Jin X L, Lou S Y, Kong D G, Li Y C, Du Z L 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4809 (in Chinese) [靳锡联, 娄世云, 孔德国, 李蕴才, 杜祖亮 2006 物理学报 **55** 4809]
- [10] Shen Y B, Zhou X, Xu M, Ding Y C, Duan M Y, Linghu R F, Zhu W J 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 3440 (in Chinese) [沈益斌, 周勋, 徐明, 丁迎春, 段满益, 令狐荣锋, 祝文军 2007 物理学报 **56** 3440]
- [11] Duan H, Chen X S, Sun L Z, Zhou X H, Lu W 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5293 (in Chinese) [段鹤, 陈效双, 孙立忠, 周效好, 陆卫 2005 物理学报 **54** 5293]
- [12] Sun J, Wang H T, He J L, Tian Y J 2005 *Phys. Rev. B* **71** 125132
- [13] Yang Y T, Wu J, Cai Y R, Ding R X, Song J X, Shi L C 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 7151 (in Chinese) [杨银堂, 武军, 蔡玉荣, 丁瑞雪, 宋久旭, 石立春 2008 物理学报 **57** 7151]
- [14] Björn Lange, Christoph Freysoldt, Jörg Neugebauer 2010 *Phys. Rev. B* **81** 224109
- [15] Liu E K, Zhu B S, Luo J S 2010 *Physics of Semiconductor* (Beijing: National Defense Industry Press) p212 (in Chinese) [刘恩科, 朱秉升, 罗晋生 2008 半导体物理学 (第 4 版) (北京: 国防工业出版社) 第 212 页]

First principles study of rare earth doped in ZnTe used for CdTe solar cell back contact layer*

Xia Zhong-Qiu[†] Li Rong-Ping

(Key Laboratory of Semiconductor Photovoltaic Technology at Universities of Inner Mongolia Autonomous Region, School of Physical Science and Technology, Inner Mongolia University, Hohhot 010021, China)

(Received 2 June 2011; revised manuscript received 13 September 2011)

Abstract

In consideration of the preparation of CdS/CdTe solar cell back contact layer, the band structure and the density of states of undoped and (Y, Gd) doped in ZnTe were calculated from the plane wave ultra soft pseudo potential method based on density functional theory and generalized gradient approximation. We acquired the system total energy and lattice parameter. As a result, the structural stability improve after doping, the lattice match between ZnTe and CdTe are better when Y doped. (Y, Gd) doped make the ZnTe semiconductor degeneration. Compared with Gd, the electronic effective mass of ZnTe doped with Y are lighter. The carrier concentration order of magnitude in different doping system are same. We analysed the influence on ZnTe used for back contact layer when doped with (Y, Gd).

Keywords: ZnTe, rare earth doped, first principles, solar cell back contact layer

PACS: 71.55.Gs, 71.20.-b, 88.40.jm

* Project supported by the Science and Technology Program of Universities in Inner Mongolia Autonomous Region, China (Grant No. NJ09006).

[†] E-mail: zhongqiuxiaimu@yahoo.cn