

铁电半导体耦合薄膜电池中的反常载流子传输现象

帅佳丽 刘向鑫 杨彪

Transport phenomenon of anomalous carriers in ferroelectric-semiconductor coupled solar cell

Shuai Jia-Li Liu Xiang-Xin Yang Biao

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 118101 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.118101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.118101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I11>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

ZnSe/ZnS/L-Cys 核壳结构量子点光声与表面光伏特性

Photoacoustic and surface photovoltaic characteristics of L-Cysteine-capped ZnSe quantum dots with a core-shell structure

物理学报.2016, 65(3): 038101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.038101>

Te/TeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合薄膜的吸收和非线性光学特性研究

Absorption and nonlinear optical properties of Te/TeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> composite films

物理学报.2013, 62(7): 078101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.078101>

6H-SiC 的飞秒激光超衍射加工

Sub-diffraction-limit fabrication of 6H-SiC with femtosecond laser

物理学报.2013, 62(6): 068101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.068101>

室温生长 ZnO 薄膜晶体管的紫外响应特性

Ultraviolet photoresponse of ZnO thin-film transistor fabricated at room temperature

物理学报.2013, 62(1): 018101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.018101>

衬底温度对反应磁控溅射 W 掺杂 ZnO 薄膜的微观结构及光电性能的影响

Temperature-dependant growth and properties of W-doped ZnO thin films deposited by reactive magnetron sputtering

物理学报.2012, 61(23): 238101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.238101>

# 铁电半导体耦合薄膜电池中的反常载流子传输现象\*

帅佳丽 刘向鑫<sup>†</sup> 杨彪

(中国科学院电工研究所, 太阳能热利用及光伏系统重点实验室, 北京 100190)

(2016年1月25日收到; 2016年2月26日收到修改稿)

CdS-CdTe 铁电半导体耦合太阳能电池是一种新型太阳能电池, 其工作机理是光伏材料 CdTe 吸收光子产生的电子空穴对, 在铁电材料 CdS 极化形成的内建电场作用下向两极运动, 通过前后电极引出形成电流. 本文利用原子力显微镜 (AFM) 进行导电 AFM 扫描, 得到的 CdS-CdTe 铁电半导体耦合太阳能电池薄膜表面微观电流分布出现了一些反常的现象, CdTe 晶粒边界处存在百纳米级别的小颗粒覆盖晶界, 晶界不导电, 大电流区域沿晶界边缘在晶粒内分布. 作为对比, 同样条件下制得的纯 CdTe 薄膜晶界却存在明显的导电现象. 在进行导电 AFM 扫描时, 分别对两组薄膜样品施加方向相反的直流偏压, 发现 CdS-CdTe 铁电半导体耦合太阳能电池薄膜晶界处存在明显的压电现象, 证明 CdS-CdTe 铁电半导体耦合太阳能电池薄膜中不导电晶界很有可能是具有压电性的富 S 的 CdS<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> 颗粒. 扫描透射电镜分析也证实了这些小颗粒为六方相富 S 的 CdS<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> 合金. 同时, 经过六个月的定期测试, 发现 CdS 铁电半导体耦合太阳能电池出现效率增长的异常现象, 最高电池效率已达 13.2%, 该效率是目前已知的铁电光伏器件中最高的.

**关键词:** 铁电-半导体耦合器件, 导电原子力显微镜, 透射电子显微镜, 太阳能电池

**PACS:** 81.05.Dz, 88.40.jm, 68.37.Ps, 68.37.Og

**DOI:** 10.7498/aps.65.118101

## 1 引言

近年来, 为了应对世界能源危机, 新能源产业迅速发展, 太阳能电池技术经过半个多世纪的发展, 已取得了显著成果. 与此同时, 各种新型太阳能电池也引起了众多学者的关注. 本文所研究的铁电半导体耦合电池源自 Diana 和 Victor 在 2008 年提出的纳米偶极子太阳能电池<sup>[1,2]</sup>, 这种新型光伏器件的输出电压由铁电性的纳米偶极子颗粒矩阵极化产生的极化电场来提供, 包覆偶极子颗粒的光吸收半导体薄膜产生光生载流子提供电流<sup>[3,4]</sup>. 类似地, 铁电光伏器件在国际上已经有了大量的研究<sup>[5-7]</sup>, 不同之处在于铁电光伏器件使用铁电薄膜同时提

供电压和电流. 例如, Nechache 等<sup>[8]</sup>研究了多铁性材料 Bi<sub>2</sub>FeCrO<sub>6</sub> 的铁电光伏特性, 通过制备带隙不同的叠层电池, 电池效率达到 8.1%. 类似的偶极子场对有机太阳能电池<sup>[9,10]</sup>和量子点敏化太阳能电池<sup>[11]</sup>的贡献也在近几年内被相继发现. 在有机太阳能电池中, 通过导入铁电聚合物层获得了高达 10<sup>5</sup> V/cm 的内建电场并提高了 J<sub>sc</sub>; 在 CdS/ZnSe 核壳结构量子点敏化电池中, ZnSe 核中积累的空穴与 TiO<sub>2</sub> 之间形成光诱导偶极子, 将 TiO<sub>2</sub> 的能带提高了 100 meV, 从而提高了电池的 V<sub>oc</sub>.

前期, 我们报道了利用热相分离的方法制备出 CdS-CdTe 铁电半导体耦合太阳能电池 (FSC 电池) 的技术, 利用压电力显微镜 (PFM) 扫描证明了

\* 国家自然科学基金 (批准号: 61274060)、中国科学院电工所百人计划 (批准号: Y010411C41)、中国科学院百人计划择优支持项目 (批准号: Y210431C41)、中科院可再生能源高效利用创新交叉团队和国家高技术研究发展计划 (批准号: 2015AA050609) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: shinelu@mail.iee.ac.cn

铁电颗粒的存在, 同时发现电池开压随外加电场变化的独特现象, 从微观和宏观上证明了FSC电池的工作机理, 制备的电池效率达到了8.8%<sup>[12,13]</sup>. 后来通过特殊的加电场退火工艺, 进一步将初始效率提高到了11.3%. 为了进一步分析FSC薄膜电池的电流传输, 为FSC太阳能电池导电机理寻求直接的证据, 需要研究偶极子极化电场对载流子输运行为的影响. 我们采用CAFM分析方法获得了FSC太阳能电池中薄膜表面电流的分布情况, 与纯CdTe电池进行对比; 并且在进行CAFM测试时施加方向相反的电压. 结果发现在FSC电池薄膜表面存在压电性的不导电晶界, 这种现象与纯CdTe电池相反. 同时, 晶界处还分布着尺寸为百纳米级别的不导电颗粒. 扫描透射电镜(STEM)模式的元素扫描, 发现薄膜中存在尺寸相似的富S的CdS<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub>合金, 间接证明了影响晶界导电性的小颗粒为富S的CdS<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub>合金颗粒.

## 2 实验

### 2.1 电池制备

本文主要采用真空磁控溅射方法镀膜, 首先在SnO<sub>2</sub>:F钠钙玻璃上制备一层厚度为2.3 μm的CdSTe混合薄膜, CdS摩尔含量为20%; 然后采用独特的加电场退火工艺, 在400 °C、干空气含CdCl<sub>2</sub>的气氛中进行60 min热处理, 退火过程中对薄膜施加直流电场, 电场强度在1.34 × 10<sup>2</sup>—1.87 × 10<sup>4</sup> V/cm; 冷却后, 采用电子束蒸发方法通过金属网版在薄膜表面部分区域制备φ = 3 mm的Cu/Au背电极, Cu为2 nm, Au为20 nm; 最后, 在150 °C的条件下进行Cu扩散, 时间为40 min. 为了进行对比分析, 我们在SnO<sub>2</sub>:F玻璃上采用同样工艺制备了纯CdTe薄膜电池. 加电场退火设置如图1所示.

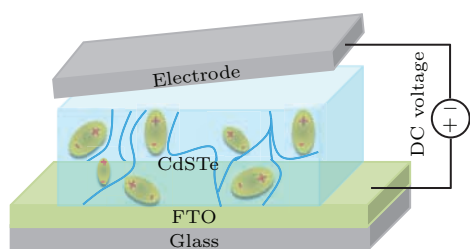


图1 (网刊彩色) CdS-CdTe FSC薄膜加电场退火设置示意图  
Fig. 1. (color online) Schematic of CdS-CdTe FSC film annealed with DC bias field.

### 2.2 表征方法

本文工作中采用美国Bruker Nano公司的ICON2-SYS AFM设备, CAFM扫描原理如图2所示. FTO接地, 针尖上施加-10—10 V的直流偏压, 扫描采用接触模式. 在扫描区域内数据点采集数为256 × 256, 本文中扫描范围为2 μm × 2 μm—10 μm × 10 μm, 对应的步长为7.8—39 nm, 针尖直径为40 nm. 本文工作中透射电镜(TEM)分析采用美国FEI公司的Tecnai G2 F20, 扫描透射分辨率为0.2 nm; 放大倍数在25—1 × 10<sup>6</sup>, 电子束能量为200 keV.

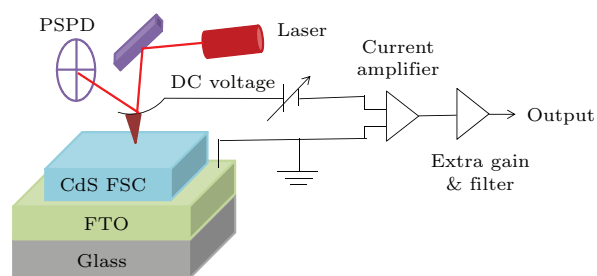


图2 (网刊彩色) CAFM扫描原理图

Fig. 2. (color online) Schematic diagram of CAFM.

## 3 结果与讨论

### 3.1 薄膜中电流分布

图3所示为CdS-CdTe FSC薄膜表面无Cu/Au区域的CAFM扫描结果, 扫描探针上施加2 V DC偏压, 大于电池的开路电压(图9), 所以电池工作在正向导通状态. 由图3可知, 在CdTe晶界处电流值几乎为0, 而在CdTe晶粒内紧邻晶界的区域(沿图3中白虚线1所示)电流值比晶界明显增大, 约为1 nA, 有些区域甚至达到2 nA, 说明CdTe晶界处导电现象不明显, 导电区域主要集中在CdTe晶粒内部, 尤其在CdTe晶粒中靠近边界的区域. 同时, 晶粒中高密度的孪晶区域(图3中白虚线2所示)对应着电流低谷. 这些现象说明在CdS-CdTeFSC薄膜中, CdTe晶界和孪晶都不是载流子传输通道, 这和pn结原理的传统CdS/CdTe薄膜电池正好相反<sup>[14,15]</sup>, 在传统CdS/CdTe电池中, CdTe的晶界和孪晶才是良好的导电通道.

为了进一步研究CdS-CdTe FSC薄膜中的不导电晶界, 对同一薄膜进行了3.4 μm × 3.4 μm的小区域扫描, 如图4所示, 在CdTe晶界处存在

百纳米级别的小颗粒, 这些小颗粒处电流值约为  $-80 \text{ pA}$  (根据下文分析, 应为背景漏电流), 小颗粒周围存在异常的导电现象, 这说明小颗粒本身不是良好的导电通道, 小颗粒与边界的邻近区域具有良好的导电性.

作为对比, 我们对同样条件下制备的纯 CdTe 薄膜进行 CAFM 扫描, 如图 5 所示. CdTe 晶界处电流值明显高于晶粒内部, 同时, 在薄膜表面零散地分布着一些小颗粒, 尺寸多数大于  $1 \mu\text{m}$ , 这些小颗粒也不导电. 根据已有文献和我们的电子束能谱

(EDX) 分析可知, 这些小颗粒是 CdCl<sub>2</sub> 退火过程所引入的混合物 [16,17], 包含 Cd, Cl, Te, O 等多种元素. 值得注意的是, 这些小颗粒的电流值也为固定的  $-80 \text{ pA}$ , 有理由推断这些小的负向电流应该不是真实的电流, 而是系统电路漏电流.

为了进一步确认 CdS-CdTe FSC 薄膜中不导电小颗粒的成分和性质与纯 CdTe 薄膜不导电颗粒的区别 [12], 在进行 CAFM 扫描时, 对 CdS-CdTe FSC 薄膜和纯 CdTe 薄膜分别施加方向相反的 DC 偏压, 结果如图 6 和图 7 所示.

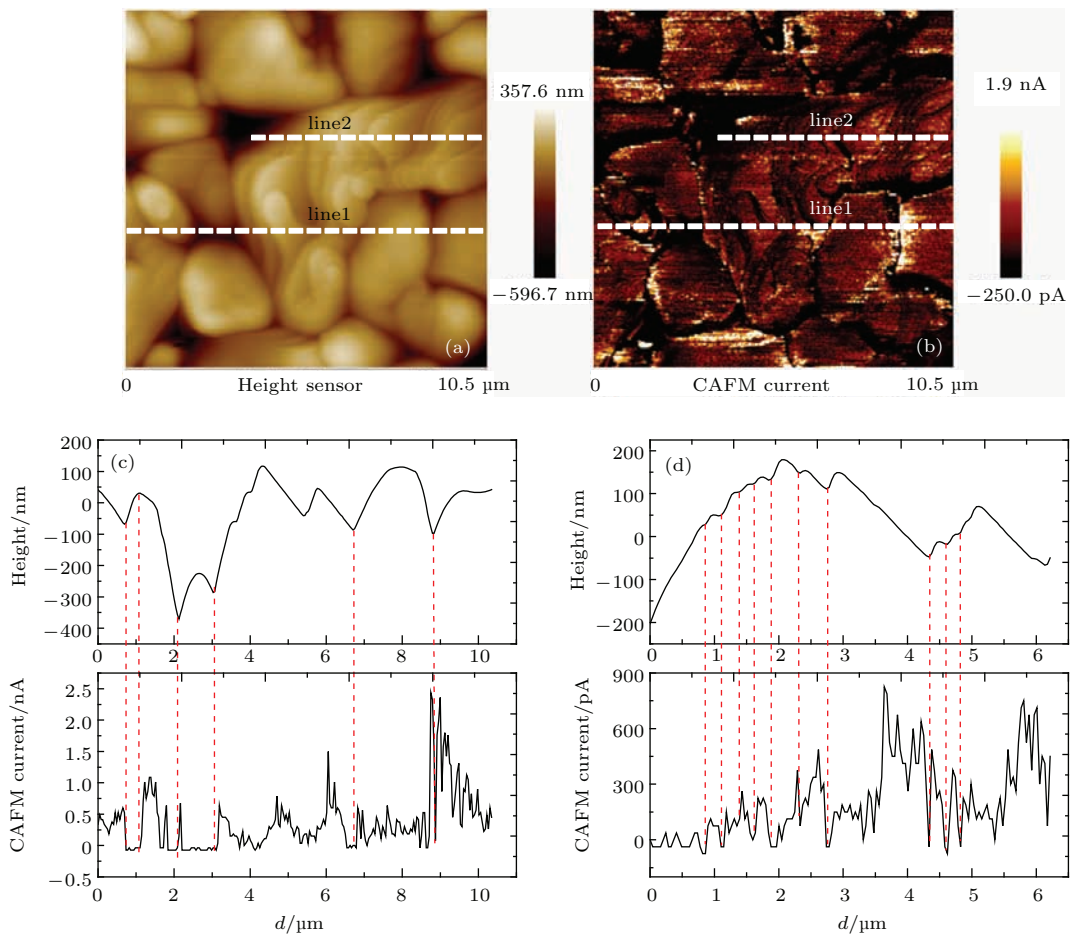


图3 (网刊彩色) CdS-CdTe FSC 薄膜表面无 Cu/Au 区域的 CAFM 扫描图像 (a) 形貌图; (b) 电流图; (c) 虚线 1 对应的表面高度值和电流值; (d) 虚线 2 对应的表面高度值和电流值

Fig. 3. (color online) (a) 2D height sensor image and (b) corresponding CAFM current image of CdS-CdTe FSC film; (c) line scan of surface morphology and current distribution of the dashed line 1 in (a) and (b); (d) line scan of surface morphology and current distribution of the dashed line 2 in (a) and (b). The dashed line in (c)–(d) represents zero current.

由图 6 可知, 在纯 CdTe 薄膜上施加方向相反的偏压时, 不论是 CdTe 晶粒、晶界还是 CdCl<sub>2</sub> 残留颗粒处形貌高度值都没有明显的改变; 在 CdS-CdTe FSC 薄膜上施加  $+4 \text{ V}$  和  $-4 \text{ V}$  电压时 (图 7), 不导电晶界处纵向位移变化约为  $20 \text{ nm}$ , CdTe 晶粒内部并没有明显的变化. 这说明 CdS-CdTe FSC

薄膜中不导电的小颗粒和纯 CdTe 薄膜中不导电的小颗粒不是同一种成分, 前者具有压电特性. 当外加偏压极性不同时, 由于逆压电效应, 小颗粒会发生形变, 纯 CdTe 薄膜表面的不导电颗粒却完全没有压电性, 从而导致两种扫描的情况下晶界处的形貌位移情况不同.



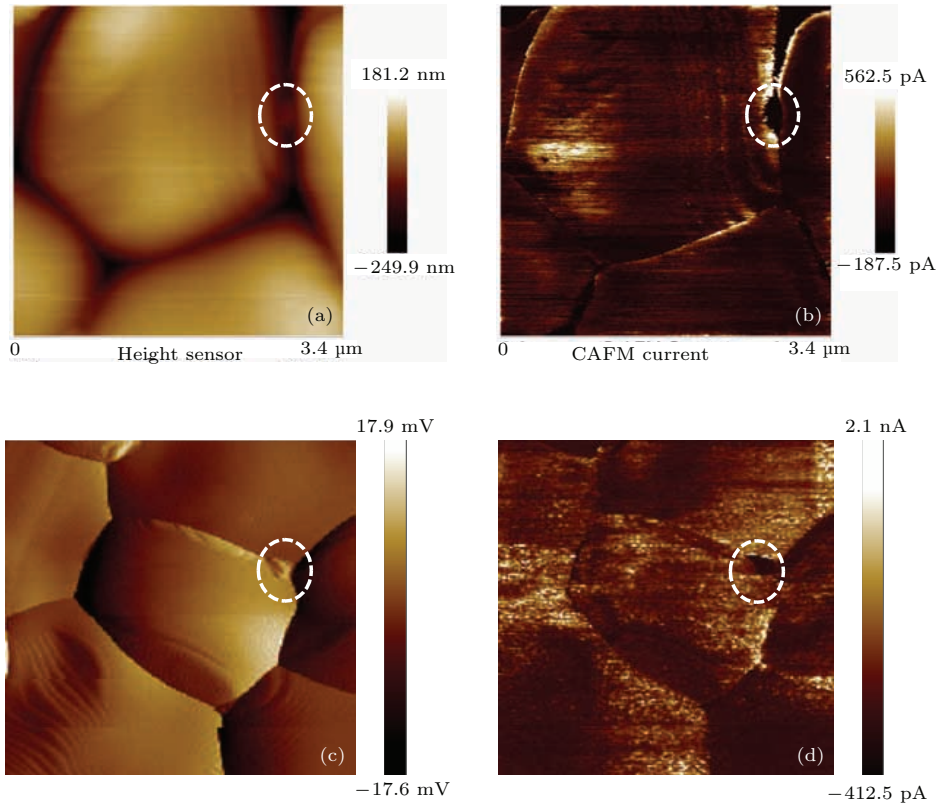


图4 (网刊彩色) CdS-CdTe FSC 薄膜小区域 CAFM 扫描 (a), (b) 区域一表面形貌图和电流图; (c), (d) 区域二形貌误差图和电流图

Fig. 4. (color online) (a), (b) 2D height sensor image and corresponding CAFM current image of CdS-CdTe FSC film with micro-region 1; (c), (d) 2D height sensor image and corresponding CAFM current image of CdS-CdTe FSC film with micro-region 2.

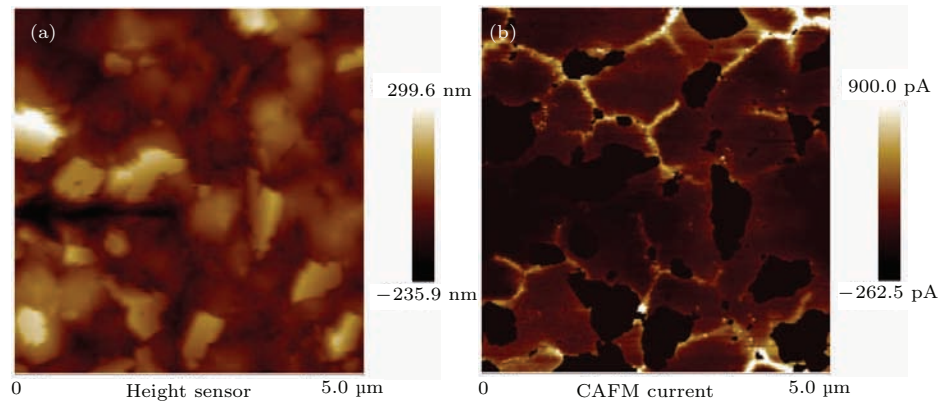


图5 (网刊彩色) 纯 CdTe 薄膜无 Cu/Au 区域 CAFM 扫描 (a) 表面形貌图; (b) 电流图

Fig. 5. (color online) (a) 2D height sensor image and (b) corresponding CAFM current image of the CdTe film on top of SnO<sub>2</sub>:F.

CdTe 和 CdS 的压电性有很大不同, 在室温条件下, 闪锌矿立方结构的 CdTe 仅在  $\langle 111 \rangle$  方向具有压电性, 压电系数  $d_{14} = 1.54 \text{ pC/N}$ ; 而纤锌矿六方结构的 CdS 在 4 个方向均表现出压电性, 压电系数分别为:  $d_{31} = d_{32} = 5.18 \text{ pC/N}$ ,  $d_{33} = 10.32 \text{ pC/N}$ ,  $d_{15} = 13.98 \text{ pC/N}$ , 在  $d_{33}$  和  $d_{15}$  方向上, CdS 的压电系数比 CdTe 大一个数量

级. 由于纯 CdTe 薄膜中不含有 CdS, 所以薄膜上任何区域都没有明显的压电性; 而在 CdS-CdTe FSC 薄膜中含 20% 的 CdS, 退火过程中发生热相分离, 会形成富 S 的  $\text{CdS}_{1-x}\text{Te}_x$  合金小颗粒<sup>[12]</sup>, 很可能在薄膜表面这些小颗粒富集在富 Te 的  $\text{CdS}_y\text{Te}_{1-y}$  晶粒边界处, 从而导致晶界处具有较强的压电性.

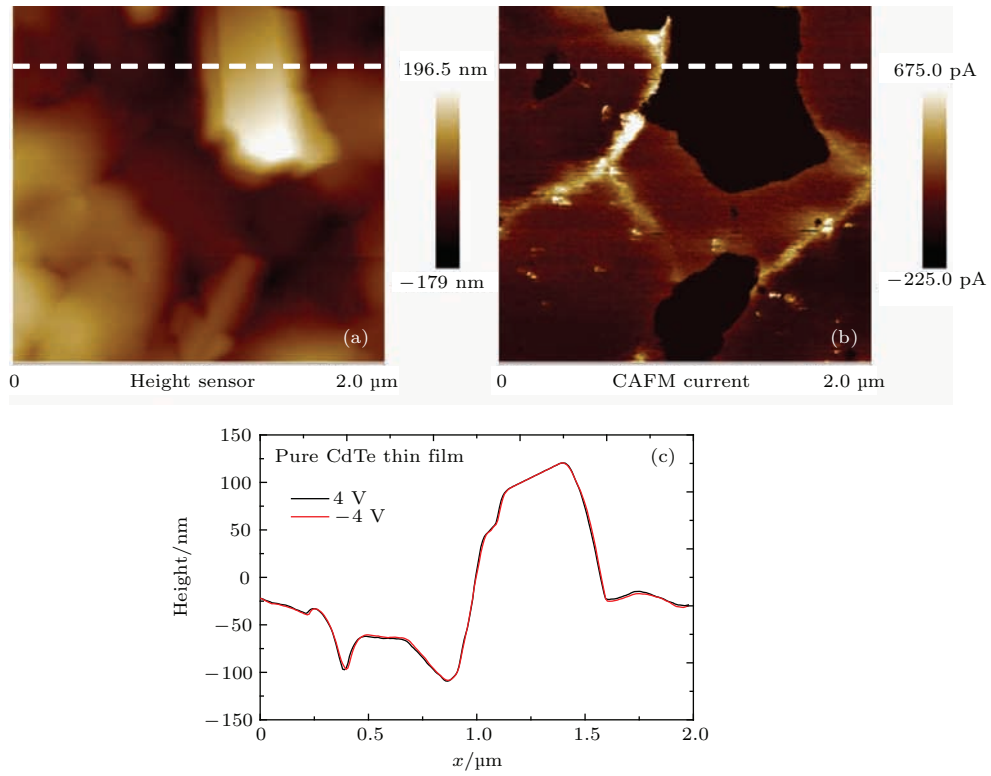


图6 (网刊彩色) (a), (b) DC = 4 V 时纯 CdTe 薄膜上表面形貌和电流图像; (c) DC = 4 V 和 DC = -4 V 时虚线处对应的形貌高度值

Fig. 6. (color online) (a), (b) Surface morphology and CAFM measurement with +4 V DC voltage of the pure CdTe thin film; (c) the linear scan of surface profile under +4 V and -4 V DC bias.

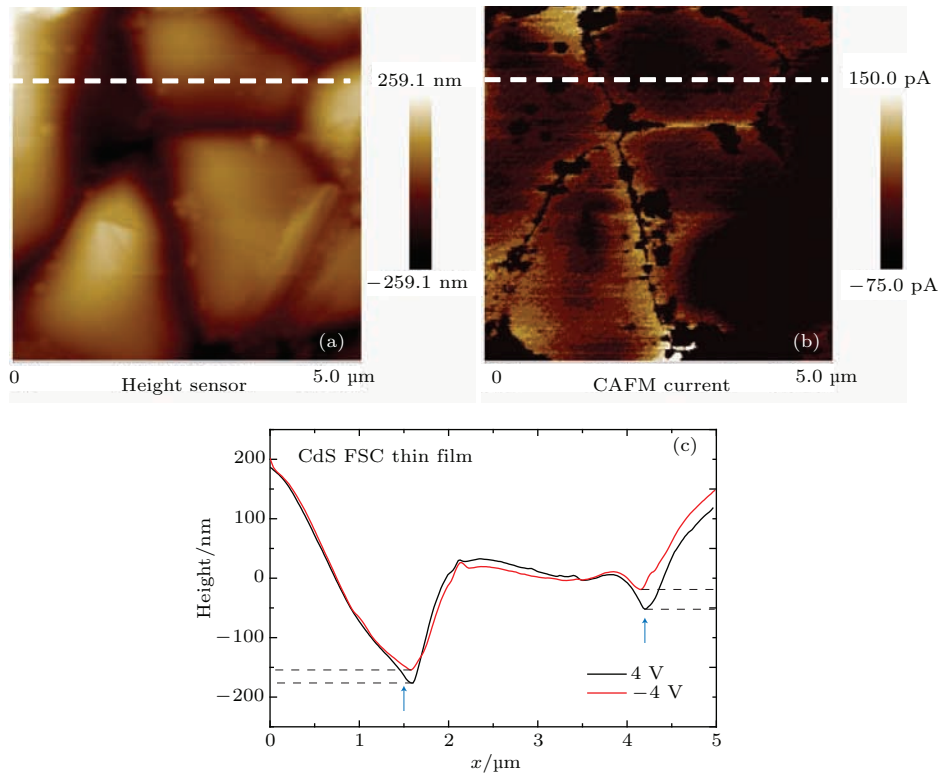


图7 (网刊彩色) (a), (b) DC = 4 V 时 CdS-CdTe FSC 薄膜上表面形貌和电流图像; (c) DC = 4 V 和 DC = -4 V 时虚线处对应的形貌高度值

Fig. 7. (color online) (a), (b) Surface morphology and CAFM measurement with +4 V DC voltage of the CdS FSC film; (c) the linear scan of surface profile under +4 V and -4 V DC bias.

### 3.2 薄膜中的元素分布

我们对同样条件下制备的其他样品进行TEM断面扫描,验证了CdS-CdTe FSC薄膜中晶界处小颗粒的成分,发现退火过程确实使混合薄膜发生了相分离<sup>[18]</sup>,从而产生的富S的CdS<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub>合金小颗粒,如图8所示.

图8所示为CdS-CdTe FSC薄膜断面TEM图,由图8(a)可知,CdTe晶粒内部和晶界处都分布着一些100—200 nm的小颗粒.对含小颗粒的区域进行EDX扫描,发现薄膜中出现了相分离,形成了富

S的CdS<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub>合金颗粒,而小颗粒外的大晶粒是富Te的CdS<sub>y</sub>Te<sub>1-y</sub>合金,通过图5(a)和图5(b)颗粒的电子衍射图样计算晶面间距,对照标准PDF卡片,得到富S的CdS<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub>合金颗粒为六方相,富Te的CdS<sub>y</sub>Te<sub>1-y</sub>合金晶粒为立方相.结果非常符合我们的预期,说明在CAFM电流图像中,晶界处不导电且具有压电性的颗粒很可能是六方相富S的CdS<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub>合金颗粒.由于TEM制样的限制,可清晰观察STEM的区域有限,富S颗粒在晶粒内和晶界分布的比例在STEM中可能不具有代表性,但是确实证实了有富S颗粒分布在晶界.

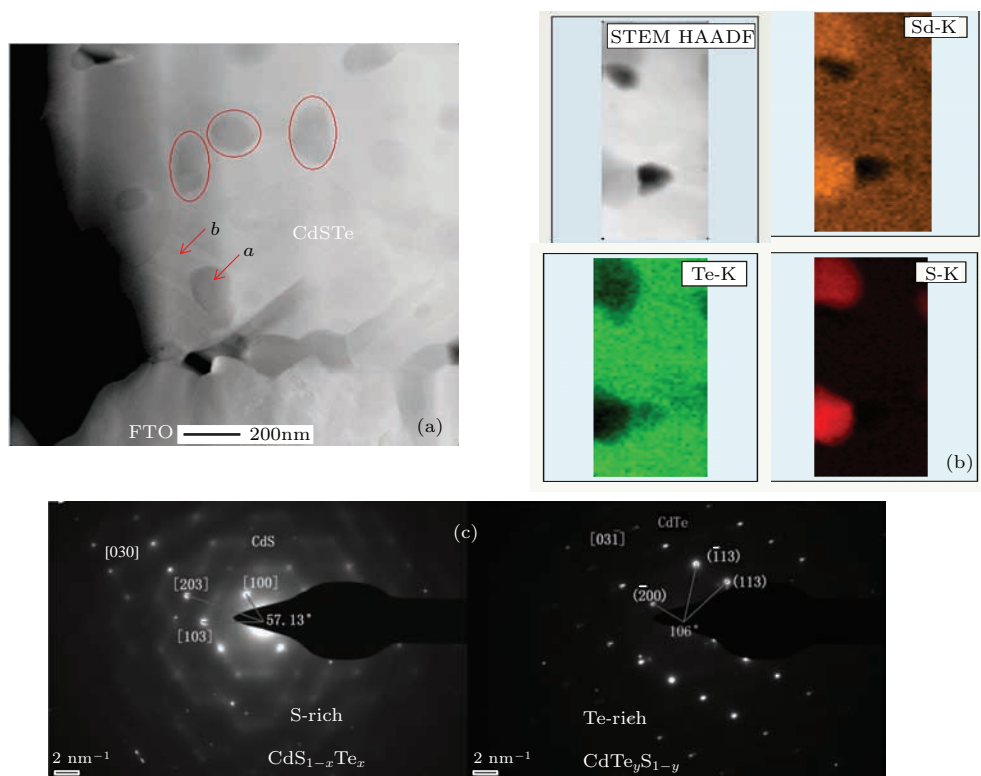


图8 (网刊彩色) CdS-CdTe FSC薄膜TEM断面扫描 (a) 高分辨率漂移校正光谱图像扫描; (b) EDX元素面分布; (c) 富S颗粒和富Te颗粒的电子衍射图样

Fig. 8. (color online) (a) Cross-sectional HAADF image of a CdS-CdTe FSC device; (b) elements distribution of Cd, S and Te acquired by fine probe EDX of the rectangular area in (a); (c) electron diffraction pattern of the S-rich and Te-rich particle.

CdS-CdTe FSC薄膜在退火过程中发生了相分离,产生了富S的CdS<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub>合金小颗粒,这些小颗粒尺寸在百纳米级,具有压电性,在薄膜表面倾向于分布在富Te的CdS<sub>y</sub>Te<sub>1-y</sub>晶粒边界处.这些小颗粒不是载流子的传输通道,传输通道主要分布在富Te的CdS<sub>y</sub>Te<sub>1-y</sub>晶粒中,尤其是靠近晶粒边界的区域.这个发现也证实了FSC电池的工作机理,即铁电性偶极子颗粒只提供内建电场,光生

载流子只在光吸收半导体介质中运输,不需要经过光伏介质与偶极子颗粒的界面,从而改善了传统CdS/CdTe电池中的界面复合问题.

### 3.3 新型电池效率

另外,对一批面积为0.07 cm<sup>2</sup>的点电池进行长期观察,发现了一些有趣的现象.随着时间的推移,没有封装的FSC电池在大气环境下经过6个

月之后效率普遍有所提高. 图9为6次统计24个电池的效率、填充因子、短路电流、开路电压的平均值. 由图9可知, 在前5次测试中, 随着时间的增长, 短路电流没有明显的变化, 而开路电压和填充因子随时间增加而增大,  $E_{ff}$ 也逐渐增大, 在第6次测试时, 电池性能趋于稳定. 其中, 开路电压的平均值从680 mV增加到750 mV, 填充因子从61%增加到67%, 效率从9%增加到11.5%. 这

说明器件内建电场强度增大, 可能是由于偶极性颗粒在相分离工艺过程中结晶未完成, 在常温下存储晶格继续生长, 从而产生更强的偶极矩和电场. 经中国科学院太阳能光伏发电系统和风力发电系统质量检测中心认证, 单个电池最高效率最终达到了13.2%. 据我们所知, 这是目前已知的基于铁电极化电场的光伏器件中能源转换效率最高的.

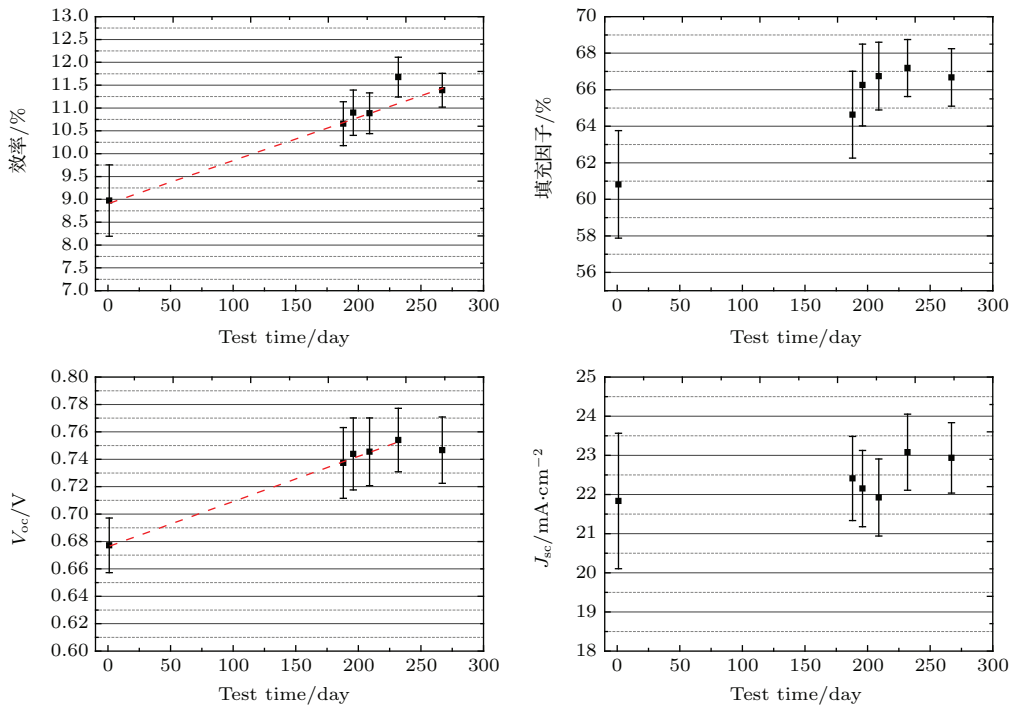


图9 24个CdS-CdTe FSC点电池定期测试统计图

Fig. 9. The efficiency,  $V_{oc}$ , fill factor and  $J_{sc}$  of the 20% FSC solar cell for six times according to  $JV$  measurement in lab.

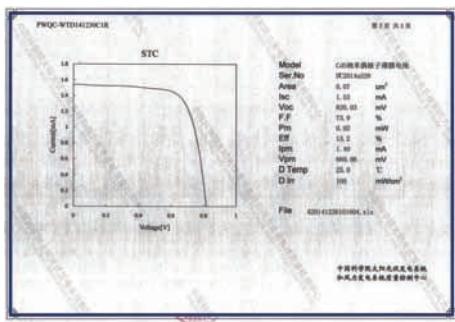


图10 CdS-CdTe FSC 电池最高认证效率

Fig. 10. The best efficiency of the CdS-CdTe solar cell by certification.

## 4 结 论

本文主要通过CAFm扫描得到退火后CdS-CdTe FSC薄膜的电流微区分布, 发现在晶界处

存在百纳米级别的小颗粒, 这些小颗粒不导电, 导电区域主要在大晶粒中, 尤其在大晶粒内靠近晶界的区域出现异常的导电现象, 通过与同样条件下制备的纯CdTe薄膜扫描结果进行比较, 排除了这些小颗粒为CdCl<sub>2</sub>-CdTe混合物的可能性; CAFM测试时对薄膜施加方向相反的DC偏压, 发现CdS-CdTe FSC薄膜的不导电晶界存在压电性, 而纯CdTe薄膜中包括不导电颗粒在内的任何区域都不存在压电性; STEM扫描FSC电池断面, 同样发现薄膜内部在大晶粒边界处存在一些百纳米级的小颗粒, 通过对小颗粒进行EDX扫描, 发现这些小颗粒为六方相富S的CdS<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub>合金. STEM扫描结果和CAFm分析都间接证明了退火后薄膜出现相分离产生尺寸为百纳米级富S的CdS<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub>合金颗粒, 这些颗粒倾向于分布在富



Te的CdS<sub>y</sub>Te<sub>1-y</sub>晶界处,其周围形成了良好的载流子传输通道,改变了薄膜中晶粒的导电性.

### 参考文献

- [1] Diana S, Victor K G 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 053507
- [2] Diana S, Victor K G 2008 *33th IEEE Photovoltaic Specialists Conference San Diego, CA, USA, May 11–16 2008* p1
- [3] Yang B, Liu X X, Li H 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 038807 (in Chinese) [杨彪, 刘向鑫, 李辉 2015 物理学报 **64** 038807]
- [4] Liu X X 2014 *High Power Conv. Technol.* **3** 10 (in Chinese) [刘向鑫 2014 大功率变流技术 **3** 10]
- [5] Li H M, Zhu J G, Zhuang J, Lin Y H, Wu Y P, Zhou Y 2014 *Func. Mater.* **s1** 25 (in Chinese) [李海敏, 朱建国, 庄稼, 林元华, 武元鹏, 周莹 2014 功能材料 **s1** 25]
- [6] Li J D, Li Z Q, Lu X L, Shen H 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 160 (in Chinese) [李景德, 李智强, 陆夏莲, 沈韩 2000 物理学报 **49** 160]
- [7] Chen B, Li M, Liu Y W, Zuo Z H, Zhuge F, Zhan Q F, Li R W 2011 *Nanotechnology* **22** 195201
- [8] Nechache R, Harnagea C, Li S, Cardenas L, Huang W, Chakrabartty J, Rosei F 2015 *Nat. Photon.* **9** 61
- [9] Chen H W, Sakai N, Ikegami M, Miyasaka T 2015 *J. Phy. Chem. Lett.* **6** 935
- [10] Michele G, Matteo P, Vittoria R, Aurora R, Giuseppe G, Annamaria P, Guglielmo L 2012 *Nanoscale* **4** 1728
- [11] Buhbut S, Itzhakov S, Hod I, Dan O, Zaban A 2013 *Nano Lett.* **13** 4456
- [12] Huang F, Liu X, Wang W J 2015 *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **23** 319
- [13] Huang H, Liu X 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 103501
- [14] Li H, Liu X, Lin Y S, Yang B, Du Z M 2015 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 11150
- [15] Sadewasser S, Glatzel T, Rusu M, Jäger-Waldau A, Lux-Steiner M C 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 2979
- [16] Niles D W, Waters D, Rose D 1998 *Appl. Surf. Sci.* **136** 221
- [17] Romeo N, Bosio A, Tedeschi R, Canevari V 2000 *Mater. Chem. Phys.* **66** 201
- [18] Mccandless B E, Hanket G M, Jensen D G, Birkmire R W 2002 *J. Vac. Sci. Technol.* **20** 1462

# Transport phenomenon of anomalous carriers in ferroelectric-semiconductor coupled solar cell\*

Shuai Jia-Li Liu Xiang-Xin<sup>†</sup> Yang Biao

(The Key Laboratory of Solar Thermal Energy and Photovoltaic System, Institute of Electrical Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

( Received 25 January 2016; revised manuscript received 26 February 2016 )

## Abstract

In recent years, a variety of new-concept solar cells have attracted the attention of many scholars. The CdS-CdTe ferroelectric-semiconductor coupled (FSC) solar cell is a novel concept of photovoltaic device that is designed with ferroelectric nano particles of S-rich  $\text{CdS}_{1-x}\text{Te}_x$ , which are embedded in the light-absorbing semiconductors of Te-rich  $\text{CdS}_y\text{Te}_{1-y}$ . In our previous work, we have developed a two-step process to fabricate a nano-dipole photovoltaic device, including a thin film deposition in vacuum and high-temperature phase segregation at elevated temperature in sequence. The X-ray diffraction (XRD) and high-resolution scanning transmission electric microscopy (STEM) results confirm the formation of S-rich  $\text{CdS}_{1-x}\text{Te}_x$  particles with a wurtzite structure embedded in a Te-rich  $\text{CdS}_y\text{Te}_{1-y}$  film with a zinc blend structure. The localized ferroelectric hysteretic behavior of these particles is confirmed through piezoelectric force microscopy. Meanwhile, a set of CdS-CdTe FSC devices with a symmetrical structure of ITO/FSC/ITO is fabricated. We observe not only a reasonable photovoltage output on the order of hundreds of mV but also the hysteretic behavior of photovoltage through external electric field post-fabrication.

To search for direct evidence of the working mechanism of the FSC solar cell, we further study the film surface micro current distribution of the FSC thin film solar cell. In this work, we adopt the CAFM method to acquire electron distribution of the FSC thin film surface and STEM, the electron diffraction for element distribution, and crystal structure of FSC thin film. Also, Schottky solar cell of FTO/pure CdTe/metal structure which is fabricated by the same process as the FSC solar cell is used as reference sample in the CAFM analysis.

In this work, we fabricate the CdS-CdTe FSC film solar cell through a radio-frequency magnetron sputtering method, whose structure is a glass/FTO/CdS<sub>Te</sub>/back contact (Cu/Au) configuration. In order to enhance the polarization of nano dipole particles in the device, an electric field bias across the FSC film is applied in the high-temperature phase segregation process. Micro-current distribution in CdS-CdTe FSC solar cell is investigated by CAFM. Grain boundaries of the FSC film are found to be non-conductive with high current corridors adjacent to them. And some small particles with diameter about 100 nm are embedded in grain boundaries (GBs) of CdTe grains. By applying positive and opposite voltage separately between measurement tip and TCO of sample, we find that the non-conductive GBs have a strong piezoelectric response, which are most likely S-rich  $\text{CdS}_{1-x}\text{Te}_x$  in wurtzite structure. By contrast with pure CdTe film, the possibility that the non-conductive particles are  $\text{CdCl}_2$  residuals is excluded. We also find by STEM that many particles with sizes about 100–200 nm are embedded in FSC thin film, mostly at the GBs. The XRD results confirm that the small particles are S-rich  $\text{CdS}_{1-x}\text{Te}_x$  particles with a wurtzite structure and the big grains are Te-rich  $\text{CdS}_y\text{Te}_{1-y}$  with a zinc blend structure. We could conclude reasonably that the small particles observed in CAFM image probably are S-rich  $\text{CdS}_{1-x}\text{Te}_x$ . The apparent correlation between the carrier transport channel and nano-dipole material is also

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61274060), 100 Talents Program of IEE CAS (Grant No. Y010411C41), 100 Talents Preferred Support Plan of the CAS (Grant No. Y210431C41) and the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2015AA050609).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [shinelu@mail.iee.ac.cn](mailto:shinelu@mail.iee.ac.cn)

established. An interesting discovery from such devices is that such cells exhibit performance improvement over time in months after storage with encapsulation in ambient environment. A linear relationship between  $V_{oc}$  and the external field strength is observed and the best conversion efficiency is improved from 11.3% to 13.2% further after 6-month storage. We believe that all these microscopic and macroscopic evidences are consistent with the FSC photovoltaic mechanism.

**Keywords:** ferroelectric-semiconductor coupled device, conductive atomic force microscope, transmission electron microscope, solar cell

**PACS:** 81.05.Dz, 88.40.jm, 68.37.Ps, 68.37.Og

**DOI:** [10.7498/aps.65.118101](https://doi.org/10.7498/aps.65.118101)