

磁控溅射 Cl 掺杂 CdTe 薄膜的孪晶结构与电学性质

朱子尧 刘向鑫 蒋复国 张跃

The twins structure and electric properties of Cl doped CdTe film by magnetron sputtering

Zhu Zi-Yao Liu Xiang-Xin Jiang Fu-Guo Zhang Yue

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, **66**, 088101 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.088101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.088101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I8>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

铁电半导体耦合薄膜电池中的反常载流子传输现象

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

物理学报.2016, 65(11): 118101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.118101>

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/TeO₂-SiO₂ 复合薄膜的吸收和非线性光学特性研究

Absorption and nonlinear optical properties of Te/TeO₂-SiO₂ 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>

磁控溅射Cl掺杂CdTe薄膜的孪晶结构与电学性质*

朱子尧¹⁾³⁾ 刘向鑫^{3)4)†} 蒋复国²⁾ 张跃^{1)‡}

1)(北京航空航天大学材料科学与工程学院, 北京 100191)

2)(北京低碳清洁能源研究所, 北京 102211)

3)(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)

4)(中国科学院大学, 北京 100049)

(2016年11月1日收到; 2017年1月18日收到修改稿)

CdTe用作薄膜太阳能电池吸收层需要经过氯处理才能得到高的光电转换效率, 其中Cl原子的作用机理仍然没有完全被理解. 实验发现Cl原子主要偏聚在CdTe晶界处, 对晶界有钝化作用, 而有第一性原理计算认为Cl原子掺入CdTe晶格能够引入浅能级提高光电转换效率. 为了验证Cl原子掺杂是否对CdTe的光电转换效率有益, 本文通过磁控溅射制备了100 ppm ($\text{ppm} = 1/1000000$) Cl原子掺杂的CdTe (CdTe:Cl) 薄膜并研究了薄膜的晶体结构与电学性质, 同时对比了正常氯处理的无掺杂CdTe薄膜与CdTe:Cl薄膜之间的性质区别. 实验发现Cl原子掺杂会在CdTe:Cl中形成大量仅由几个原子层构成的孪晶, 电子和空穴在CdTe:Cl薄膜中没有分离的传导通道, 而在氯处理后的CdTe薄膜中电子沿晶界传导, 空穴沿晶粒内部传导. 磁控溅射沉积的CdTe:Cl多晶薄膜属于高阻材料, 退火前载流子迁移率很低, 退火后载流子浓度降低到本征数量级, 电阻率提高. CdTe:Cl薄膜电池效率远低于正常氯处理的无掺杂CdTe薄膜电池效率. 磁控溅射制备的非平衡重掺杂CdTe:Cl多晶薄膜不适合用作薄膜太阳能电池的吸收层.

关键词: Cl掺杂CdTe, Cl处理CdTe, 高分辨透射电子显微镜, 导电原子力显微镜

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

DOI: 10.7498/aps.66.088101

1 引言

CdTe薄膜太阳能电池具有高转化效率、低制造成本等特点^[1]. 在CdTe薄膜电池的制备工艺中, 氯处理是一步关键工艺, 沉积的CdTe薄膜必须在含氯气氛中经过退火才能得到较高的光电转化效率^[2-4], 一般使用 CdCl_2 作为氯源. 通常认为氯处理可以提高CdTe的量子效率、降低缺陷浓度并促进重结晶^[5-7]. 实验上发现经过氯处理后Cl原子主要在CdTe晶界累积, 在晶界处形成p-n-p

结, 抑制载流子复合^[8]. 第一性原理计算则发现Cl原子会取代Te原子的位置, 并与Cd空位缔合形成 $\text{V}_{\text{Cd}}\text{-Cl}_{\text{Te}}$ (A中心), 为CdTe提供浅p掺杂能级^[9]. 似乎Cl原子在CdTe晶界偏聚或是Cl原子掺杂进入CdTe晶格都对用作吸收层的CdTe有帮助. 为了验证Cl原子掺杂是否对CdTe的光电转换效率同样有促进作用, 我们通过磁控溅射制备了Cl原子掺杂CdTe (CdTe:Cl) 薄膜, 并研究了薄膜的晶体结构、光学带隙与电学性质. 结果发现在CdTe中掺杂Cl原子会产生密集的超薄孪晶, 并且在退火后孪晶结构相对稳定. CdTe:Cl薄膜不具有传统

* 国家高技术研究发展计划(批准号: 2015AA050609)、国家自然科学基金(批准号: 61274060)和中国科学院创新交叉团队项目资助的课题.

† 通信作者. E-mail: shinelu@mail.iee.ac.cn

‡ 通信作者. E-mail: zhangy@buaa.edu.cn

氯处理无掺杂 CdTe 薄膜的载流子分离传输现象. CdTe:Cl 薄膜退火前载流子迁移率很低, 退火后载流子浓度降低, 电阻率升高, CdTe:Cl 薄膜电池光电转换效率远低于正常氯处理的无掺杂 CdTe 薄膜电池, 结果表明磁控溅射制备的 CdTe:Cl 薄膜属于高阻材料, 用磁控溅射引入非平衡重掺杂 Cl 原子对 CdTe 吸收层是有害的.

2 实验

2.1 靶材制备

实验使用 Alfa Aesa 公司的超干燥 CdCl₂ 粉末 (99.998%) 与四川鑫龙碚业公司的 CdTe 粉体 (99.999%) 作为原料. 先用乙醇溶解 CdCl₂ 粉末, 再与 CdTe 粉体混合, 同样使用乙醇做分散介质, 球磨, 最后用红外灯照射干燥除去乙醇. 粉体在石墨模具中压制成素坯, 在 600 °C, 5 MPa 压力、流动氩气气氛下热压 180 min 得到 CdTe:Cl 靶材. 常规 CdTe 薄膜在经过氯处理后, X 射线光电子能谱 (XPS) 结果表明整个薄膜中 Cl 原子的浓度约为 1500 ppm (ppm = 1/1000000), 在晶界处 Cl 原子浓度在 1% 左右, 通过 EDS 就能观察到 Cl 原子偏聚^[10]. 为了得到均匀的 Cl 原子分布, 避免 Cl 原子偏析, 靶材中的 Cl 原子含量控制在 (100 ± 5) ppm. 同时为了与正常氯处理后的无掺杂 CdTe 薄膜电池对照, 我们用同样的工艺制备了无掺杂的 CdTe 靶材.

2.2 薄膜沉积与退火

选用 7059 玻璃作为基底, 玻璃基底预先用 micr-90 洗液超声清洗并用氮气吹干, 储存于氮气柜中. 在 7059 玻璃上采用射频 (RF) 溅射制备 CdTe:Cl 与 CdTe 薄膜用于研究材料性质, 沉积条件为: 功率密度 1.32 W/cm², 靶基距 12 cm, Ar 气氛, 气压 2 Pa, 基底温度控制在室温至 267 °C 之间. 在 E-star RTP600 快速退火炉中分别对 CdTe:Cl 薄膜与 CdTe 薄膜进行不同工艺条件的退火处理. 我们研究了不同沉积温度的 CdTe:Cl 薄膜在 340—400 °C、气氛中氧气体积含量 20%—4% 条件下退火 30 min 前后的结构与电学性质. CdTe:Cl 薄膜退火前先将空腔室加热至 600 °C 保温 30 min, 同时用 1.5 L/min 流动氮气吹扫, 除去腔室中残余的 CdCl₂. 因为 CdCl₂ 易升华, 在 300 °C 开始升

华, 熔点为 569 °C. 用作电池性能对照的无掺杂 CdTe 薄膜采用干法氯处理, 先在毛玻璃表面覆盖一层 CdCl₂, CdTe 薄膜与 CdCl₂ 层面对面放置, 间距 1.1 mm, CdTe 薄膜面朝下, 其他条件相同.

2.3 薄膜性能测试

使用 BRUKER D8 ADVANCE 进行 X 射线衍射 (XRD) 表征, ZEISS SIGMA 扫描电镜 (SEM) 与带有能谱仪 (EDS, Oxford X-MaxN 100 TLE) 的 JEOL ARM200F 透射电镜 (TEM) 研究材料的结构. 使用 Carrying-5000 测试薄膜的透过与反射, 研究薄膜的光学带隙. 使用 ACCENT HL5500PC 进行霍尔测试, 仪器最高可以测试 10¹³ Ω 的高阻试样. 使用 BRUKER DIMENSION icon 原子力显微镜进行导电相扫描 (C-AFM) 与开尔文探针 (SKPM) 测试, 研究薄膜的载流子传输特性, C-AFM 测试时探针上加 1 V 偏压, C-AFM 与 SKPM 测试时除了原子力显微镜本身散射波长为 623 nm 的激光外没有额外增加光照.

3 结果与讨论

3.1 CdTe:Cl 薄膜晶体结构

我们从不加热基底到 267 °C 选取了 5 个温度沉积 CdTe:Cl 薄膜, 并在流量为 0.5 L/min 的干空气 (20% O₂ + 80% N₂) 气氛中退火 30 min, 退火温度维持在 340—400 °C 之间的某个值. 图 1 给出了不同沉积温度下 CdTe:Cl 的晶粒形貌. 图 2 是不同温度沉积的 CdTe:Cl 薄膜退火前后的 XRD 衍射图样. XRD 测试结果表明在低温 (室温和 70 °C) 下沉积的 CdTe:Cl 薄膜含有六方相与立方相的特征峰. 沉积温度提高到 146 °C 以上, 则基本转变为立方 CdTe, 择优取向为 (111), 即平行于薄膜表面的原子层绝大多数为 (111) 晶面; 个别六方相的特征峰仍然存在, 但相对立方相的特征峰强度可以忽略.

薄膜的晶体结构退火后仍保持不变, 室温和 70 °C 低温溅射沉积的薄膜经 300 °C 以上温度退火 30 min 六方相特征峰也不消失, 反而略有增强. 146, 204 和 267 °C 高温溅射的薄膜退火后始终保持立方相 (111) 择优取向, 并且退火后 (111) 择优取向有所加强. 通常认为六方 CdTe 是不稳定相, 不能独立存在, 在真空升华方法制备的 CdTe 薄膜中能观察到立方相与六方相^[11], 用作薄膜太阳能电池

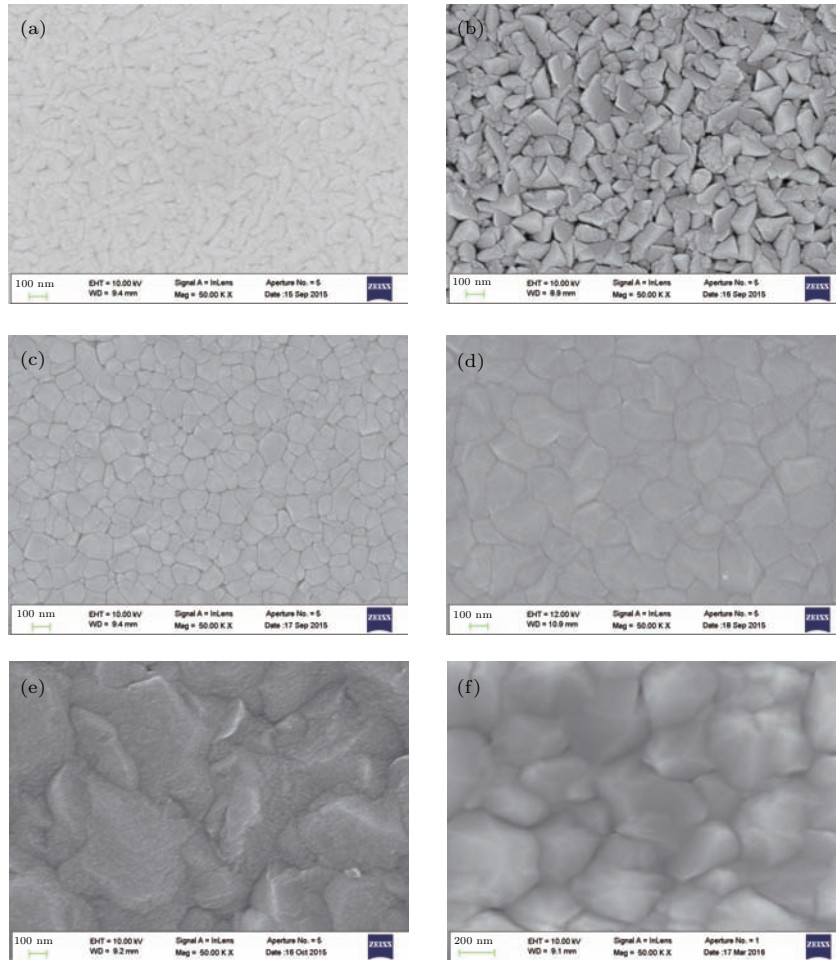


图1 (a) 未加热沉积的 CdTe:Cl 薄膜 SEM 照片; (b) 70 °C 沉积的 CdTe:Cl 薄膜 SEM 照片; (c) 146 °C 沉积的 CdTe:Cl 薄膜 SEM 照片; (d) 204 °C 沉积的 CdTe:Cl 薄膜 SEM 照片; (e) 267 °C 沉积的 CdTe:Cl 薄膜 SEM 照片; (f) 用作 CdTe 薄膜太阳能电池吸收层的 267 °C 沉积的无掺杂 CdTe 薄膜 SEM 照片

Fig. 1. (a) The SEM image of CdTe:Cl film deposited without heating; (b) the SEM image of CdTe:Cl film deposited at 70 °C; (c) the SEM image of CdTe:Cl film deposited at 146 °C; (d) the SEM image of CdTe:Cl film deposited at 204 °C; (e) the SEM image of CdTe:Cl film deposited at 267 °C; (f) the SEM image of undoped CdTe thin film solar cell absorb layer deposited at 267 °C.

的 CdTe 都是立方相结构. 室温和 70 °C 低温沉积的 CdTe:Cl 薄膜在干空气气氛、400 °C 下退火后在 $2\theta = 27.5^\circ$ 附近出现一个峰, 与 CdTeO₃ 的 (111) 主峰对应. 我们推测可能在 400 °C 下一些不稳定的六方相 CdTe 被氧化为 CdTeO₃.

尽管在 XRD 中观察不到 267 °C 沉积的 CdTe:Cl 薄膜退火后有氧化物的峰, 但是在 SEM 下能观察到退火后薄膜表面出现颗粒状析出物. 图 3 给出了 267 °C 沉积的 CdTe:Cl 薄膜在不同温度、不同氧气含量的气氛中退火 30 min 后的 SEM 照片. EDX 结果表明析出物中含有 O, 但无法确定析出物的组成. 随着退火气氛中氧气含量降低至 4%, 析出物消失, 退火后薄膜表面出现片层结构. 如图 4 所示, 通过 1° 入射角的掠入射 X 射线衍

射 (GIXRD) 分析薄膜表面, 发现表面的片层结构也是立方相 CdTe, 并非氧化物. 图 5 给出了无掺杂的 CdTe 薄膜氯处理后的 SEM 照片与氯处理前后晶粒取向的变化, 以及 CdTe:Cl 薄膜在 4% O₂ 含量退火后的 SEM 照片与退火前后的晶粒取向变化. 对于无掺杂的 CdTe, 氯处理后能看到孪晶形成的台阶, CdTe 晶粒 (111) 取向减弱, 这与 Cl 原子能够促进 CdTe 重结晶的结论是一致的. CdTe:Cl 退火后在 SEM 中观察不到孪晶的台阶, 但实际上 CdTe:Cl 含有非常密集的孪晶, 如图 6 的 TEM 图所示. SEM 中看不到孪晶的台阶是因为 CdTe:Cl 中的孪晶太薄, 只有几个纳米. 退火后 CdTe:Cl 晶粒 (111) 取向增强, 可能是由于退火后晶粒生长导致的. 267 °C 沉积的 CdTe:Cl 薄膜与常规工艺中用

作CdTe电池吸收层的磁控溅射CdTe薄膜有相近的晶粒尺寸与晶体取向,同时为了避免表面氧化物的影响,并与常规400 °C氯处理的CdTe薄膜进行

对照,我们重点研究了267 °C沉积CdTe:Cl薄膜在4% O₂气氛、400 °C下退火前后的精细结构与电学性质.

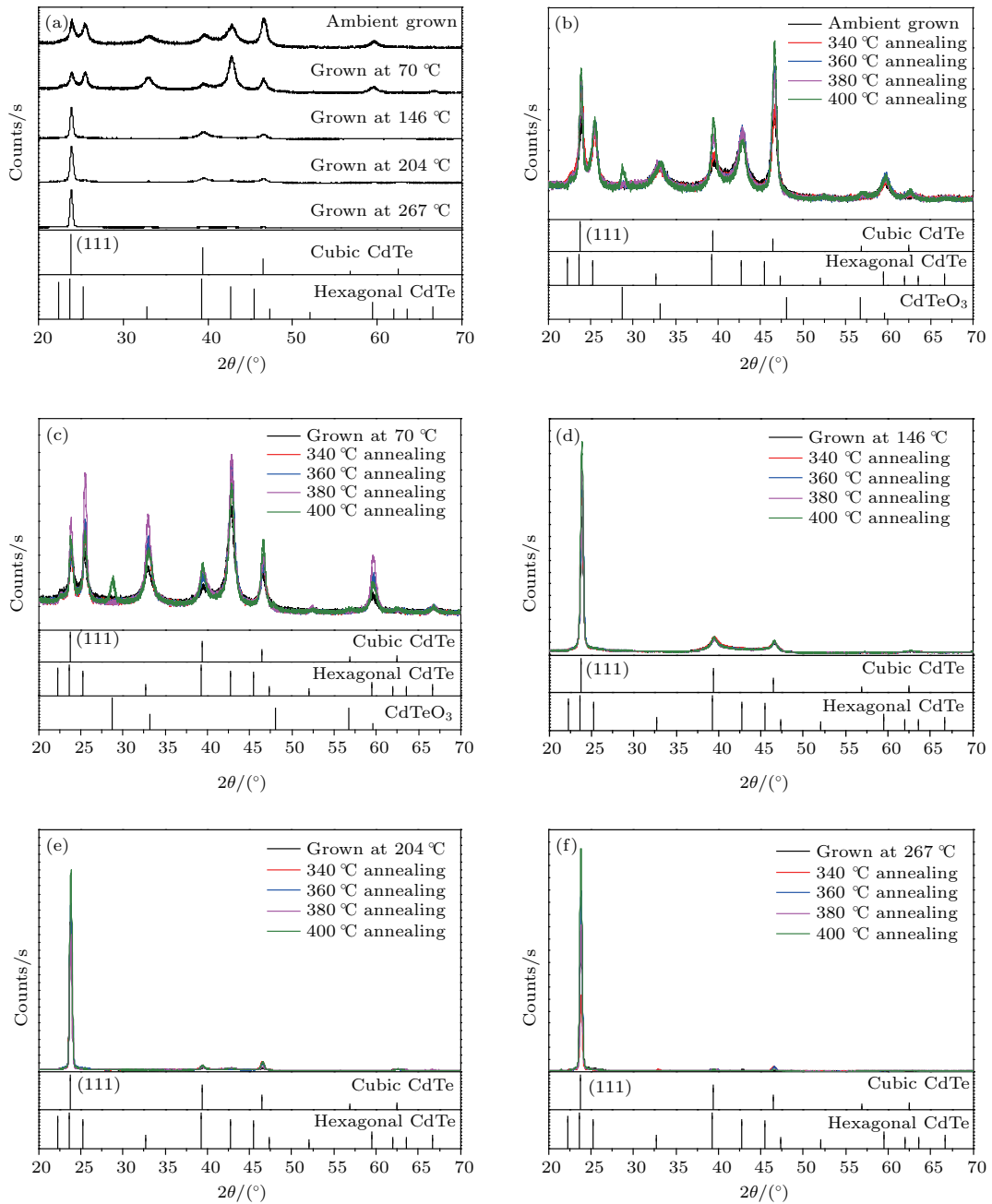


图2 (网刊彩色) (a) 不同温度沉积的CdTe:Cl薄膜的XRD衍射图样; (b) 不加热基底沉积的CdTe:Cl薄膜退火后的XRD衍射图样; (c) 70 °C沉积的CdTe:Cl薄膜退火后的XRD衍射图样; (d) 146 °C沉积的CdTe:Cl薄膜退火后的XRD衍射图样; (e) 204 °C沉积的CdTe:Cl薄膜退火后的XRD衍射图样; (f) 267 °C沉积的CdTe:Cl薄膜退火后的XRD衍射图样. 所有薄膜都在0.5 L/min流动干空气中退火30 min

Fig. 2. (color online) (a) The XRD patterns of CdTe:Cl film deposited at different temperatures; (b) the XRD patterns of CdTe:Cl film deposited without heating and with annealing; (c) the XRD patterns of CdTe:Cl film deposited at 70 °C with annealing; (d) the XRD patterns of CdTe:Cl film deposited at 146 °C with annealing; (e) the XRD patterns of CdTe:Cl film deposited at 204 °C with annealing; (f) the XRD patterns of CdTe:Cl film deposited at 267 °C with annealing. All films are annealed under 0.5 L/min dry air for 30 min.

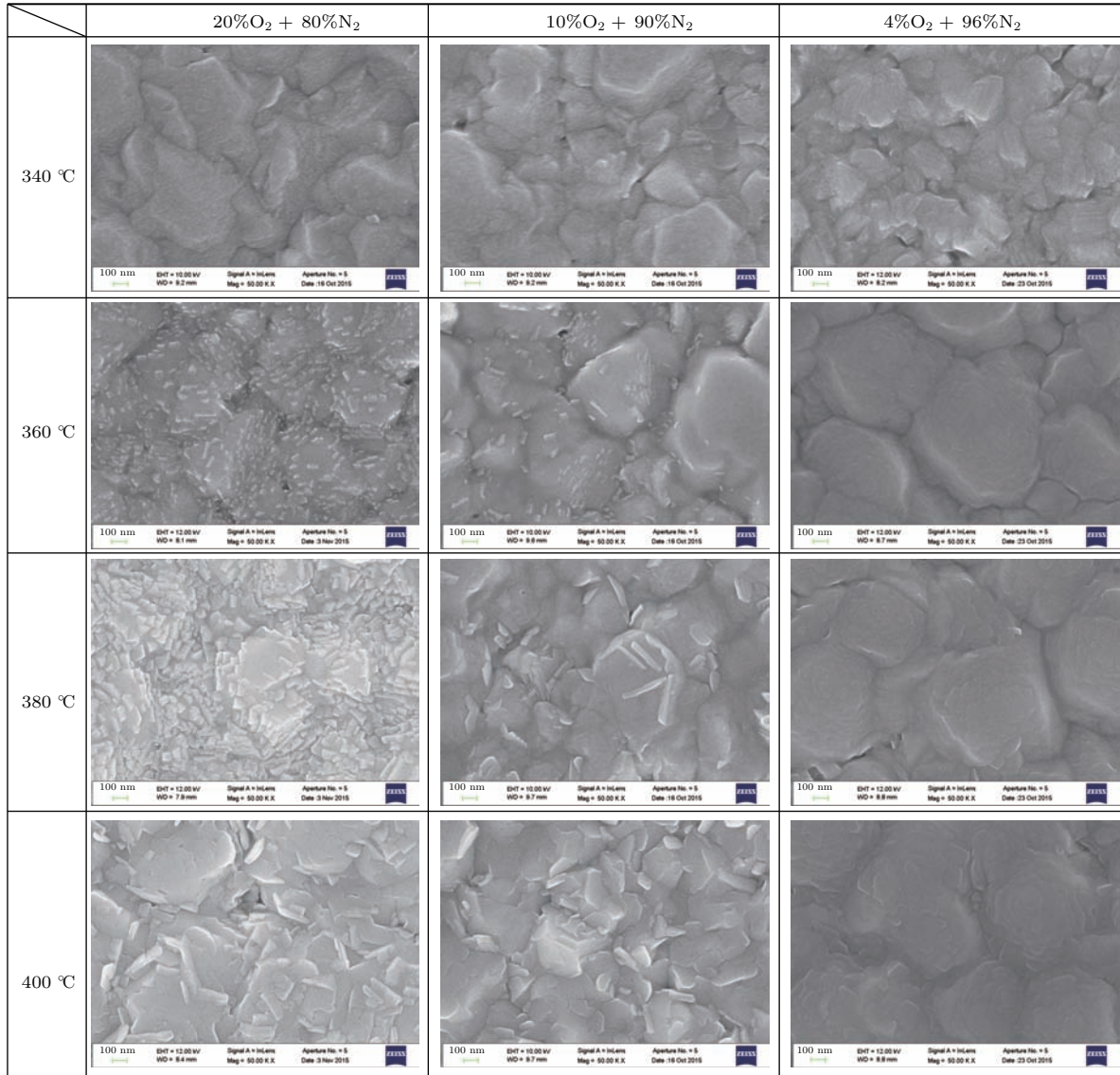


图3 不同退火温度与退火气氛下退火 30 min 的 CdTe:Cl 薄膜 SEM 照片

Fig. 3. SEM images of CdTe:Cl film annealed at different temperatures and under different atmosphere for 30 min.

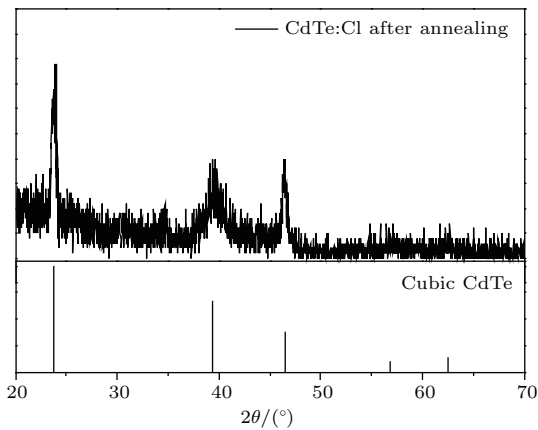


图4 CdTe:Cl 薄膜退火后的 GIXRD 衍射图样; 退火温度 400 °C、退火气氛 4%O₂+96%N₂、退火时间 30 min
Fig. 4. The GIXRD pattern of the layer structure on the surface of CdTe:Cl film after annealing at 400 °C under 4%O₂+96%N₂ atmosphere for 30 min.

图6给出了CdTe:Cl薄膜截面的TEM高分辨原子像。在TEM下可以观察到267 °C沉积的CdTe:Cl晶体中有大量仅有几个原子层厚的孪晶,厚度通常不超过2 nm。几乎所有观察到的晶粒都具有这样密集的孪晶结构,并且这种孪晶结构退火后能保留下来。这样密集的超薄孪晶可能与Cl原子的掺杂有关。一方面Cl原子比Cd原子和Te原子小得多,容易占据晶格结构中的空隙位置。先沉积的CdTe点阵位置如果被Cl原子占据,会在CdTe点阵中引入大量点缺陷,可能会诱导形成孪晶。另一方面用磁控溅射引入的Cl原子掺杂是非平衡掺杂,CdTe晶格点阵中的Cl原子浓度超过了Cl原子在CdTe中的平衡溶解度,导致CdTe晶格结构被破坏,可能会诱导形成大量孪晶。此外,

氯处理能够促进CdTe重结晶,在沉积过程中掺杂入晶格的Cl原子可能同样能够导致正在生长的CdTe晶粒发生取向改变,从而产生了大量的孪晶.图7给出了正常氯处理后的CdTe薄膜电池截面的TEM高分辨原子像. 267 °C沉积、400 °C氯处理的

CdTe薄膜中并非所有晶粒都存在孪晶,且存在孪晶的晶粒内也通常有许多没有孪晶的部分,而孪晶尺寸也比CdTe:Cl中的孪晶大,密度更低.在CdTe与CdS的界面处可以观察到较密集的孪晶,但即使这一区域的孪晶尺寸也大部分超过2 nm.

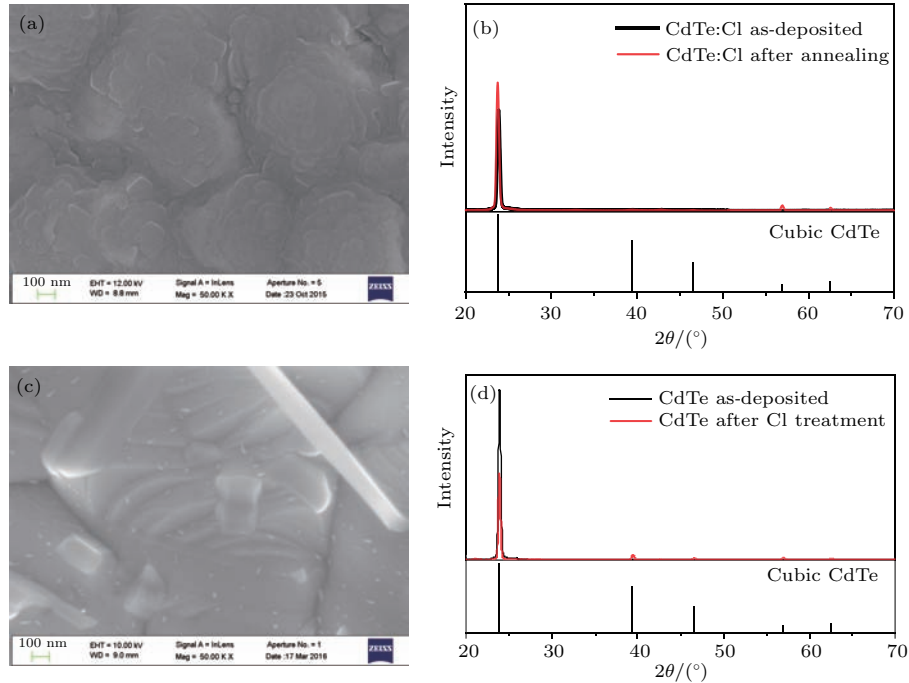


图5 (网刊彩色) (a) 退火后的CdTe:Cl薄膜SEM照片; (b) 退火前后CdTe:Cl晶粒取向变化; (c) 氯处理后的无掺杂CdTe薄膜SEM照片; (d) 氯处理前后CdTe晶粒取向变化

Fig. 5. (color online) (a) The SEM image of CdTe:Cl film after annealing; (b) the orientation change of as-deposited CdTe:Cl and CdTe:Cl after annealing; (c) the SEM image of undoped CdTe film after Cl treatment; (d) the orientation change of as-deposited CdTe and CdTe after Cl treatment.

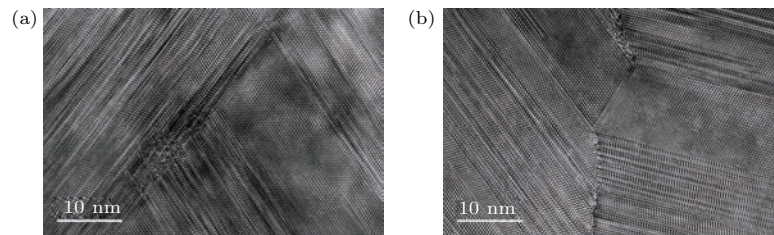


图6 (a) 刚沉积的CdTe:Cl薄膜截面TEM照片; (b) 退火后的CdTe:Cl薄膜截面TEM照片

Fig. 6. (a) The cross-sectional TEM image of as-deposited CdTe:Cl film; (b) the cross-sectional TEM image of CdTe:Cl film after annealing.

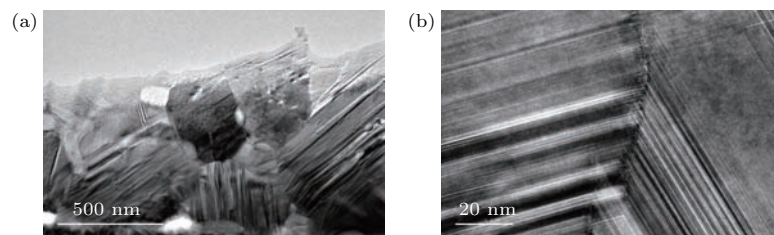


图7 (a) 氯处理后的CdTe薄膜电池截面TEM照片; (b) 氯处理后的CdTe薄膜电池CdTe/CdS界面处的孪晶结构TEM照片

Fig. 7. (a) The cross-sectional TEM image of Cl treated CdTe thin film solar cell; (b) the TEM image of twins at CdTe/CdS interface in Cl treated CdTe solar cell.

显然在沉积过程中掺入Cl原子与薄膜沉积后扩散Cl原子两种情况下, Cl原子对CdTe孪晶的形成有不同作用. 传统氯处理在纯CdTe薄膜沉积后通过扩散的方式引入的Cl原子, 可以借助薄膜晶界的空隙或者悬挂键沿着晶界扩散, 有文献观察到Cl原子在晶界处偏聚^[12]. 晶界处的Cl原子可以取代Te原子形成Cl_{Te}杂质, 而Cl原子在CdTe晶体中的扩散速度很小, 并留在晶界表面^[13]. 同时, 晶界处的Cl_{Te}又可以吸引晶粒内部的镉原子空位V_{Cd}, 形成A中心(Cl_{Te}-V_{Cd}), 从而起到修复晶粒内部晶格的作用. 但对于在CdTe沉积过程中掺入的Cl原子, 我们没有观察到Cl原子在CdTe薄膜晶界处或晶粒内的偏聚. 正如后文讨论的, 因为Cl原子在CdTe中的扩散系数很小, 即使在后期加热过程中仍然很难移动, 其自身反而为晶格提供了大量的点缺陷. 因此, 既无法在CdTe:Cl薄膜中观察到Cl原子的偏聚, 又会出现大量因晶格位错形成的密集孪晶.

EDX元素分布扫描没有观察到Cl原子的偏聚, 但目前无法判断这是CdTe:Cl薄膜样品中的真实情形. 我们曾在其他工作中发现, 长时间氯退火处理过的CdS-CdTe混合薄膜中观察到CdCl₂富集形成的纳米晶粒, 但这些CdCl₂纳米晶粒在电子束照射下会逐渐消失, 可能是由于CdCl₂的升华. 同样情形也可能发生在长时间电子束照射的EDX扫描过程中, 即使存在偏聚的CdCl₂, 也可能被电子束加热而升华损失了.

3.2 CdTe:Cl薄膜的光学带隙与电学性质

图8给出了CdTe薄膜氯处理前后与CdTe:Cl薄膜退火前后光学带隙的变化. CdTe是直接带隙半导体, 随着制备工艺不同, 带隙出现在1.45 eV左右^[14-16]. 267 °C磁控溅射沉积制备的无掺杂CdTe薄膜光学带隙为1.5 eV, 并且氯处理后光学带隙没有变化. 267 °C磁控溅射沉积制备的100 ppm Cl掺杂CdTe:Cl薄膜光学带隙为1.53 eV, 退火后光学带隙有所降低, 但高于无掺杂的CdTe薄膜. Cl原子在CdTe点阵中通常以Cl_{Te}(Cl原子取代Te原子位置)或是A中心(V_{Cd}-Cl_{Te})两种形式存在. 我们计算了Cl原子全部以Cl_{Te}存在时造成n型弱简并的最低掺杂浓度与Cl原子全部以A中心形式存在时造成p型弱简并的最低掺杂浓

度, 具体结果列于表1中, 详细计算过程见补充材料. 显然100 ppm ($3.22 \times 10^{18}/\text{cm}^3$)的Cl原子掺杂浓度超过了Cl_{Te}造成n型弱简并的最低掺杂浓度. 而本工作采用的磁控溅射物理气相沉积(PVD)掺杂是一种非平衡掺杂, 在薄膜中掺入浓度可以高于溶解度杂质, 实现沉积的薄膜杂质含量与靶材中杂质含量的一致. 刚沉积的薄膜中Cl原子可能主要以Cl_{Te}的形式存在于CdTe点阵中, 导致n型弱简并, 使CdTe:Cl的带隙增大. 退火后可能一部分Cl_{Te}转变为p型的A中心, 导致退火后带隙降低. 薄膜中可获得的A中心浓度远低于p型弱简并 $3.53 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ 的最低杂质浓度. 而无掺杂CdTe薄膜的氯处理工艺是一种平衡掺杂, 依靠杂质浓度梯度和热运动对薄膜掺入Cl原子, 薄膜中的Cl原子杂质含量在CdTe晶体中受到溶解度的限制. Cl原子在CdTe中有不同的扩散机理, 扩散激活能在0.63—1.32 eV之间, 远高于另外两种卤素原子I (0.21—0.28 eV)和Br (0.14—0.26 eV)的扩散激活能^[17]. 室温下Cl原子在CdTe中的扩散系数为 $6 \times 10^{-25} \text{ cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$, 也远小于I原子的扩散系数(约 $10^{-14} \text{ cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)^[18]. 相图也表明CdCl₂与CdTe固相完全不互溶^[19]. 因此Cl原子很难依靠热运动在CdTe晶格中移动. 在传统氯处理退火过程中, CdTe表面的Cl原子很难进入其晶格内部, 没有足够的Cl原子掺杂浓度形成弱简并, 所以CdTe经过氯处理后带隙没有发生变化.

表1 Cl原子全部以Cl_{Te}形式存在引起n型弱简并的最低掺杂浓度N_D与Cl原子全部以V_{Cd}-Cl_{Te}(A中心)形式存在引起p型弱简并的最低掺杂浓度N_A

Table 1. Minimum Cl atom doping concentration N_D of weak n-type degeneration in the form of Cl_{Te} and minimum Cl atom doping concentration N_A of weak p-type degeneration in the form of V_{Cd}-Cl_{Te} (A-center).

Electron effective mass m_n^*/m_0	0.11 [20]
Hole effective mass m_p^*/m_0	0.63 [20]
Effective density of conduction band N_C/cm^3	9.15×10^{17}
Effective density of valance band N_V/cm^3	1.25×10^{19}
Activation energy of ClTe donor $\Delta E_{\text{ClTe}}/\text{meV}$	53.0 [20]
Activation energy of A-center $\Delta E_{\text{V}_{\text{Cd}}-\text{Cl}_{\text{Te}}}/\text{meV}$	120.0 [20]
Minimum weak degeneration N_D/cm^3	1.72×10^{18}
Minimum weak degeneration N_A/cm^3	3.53×10^{21}

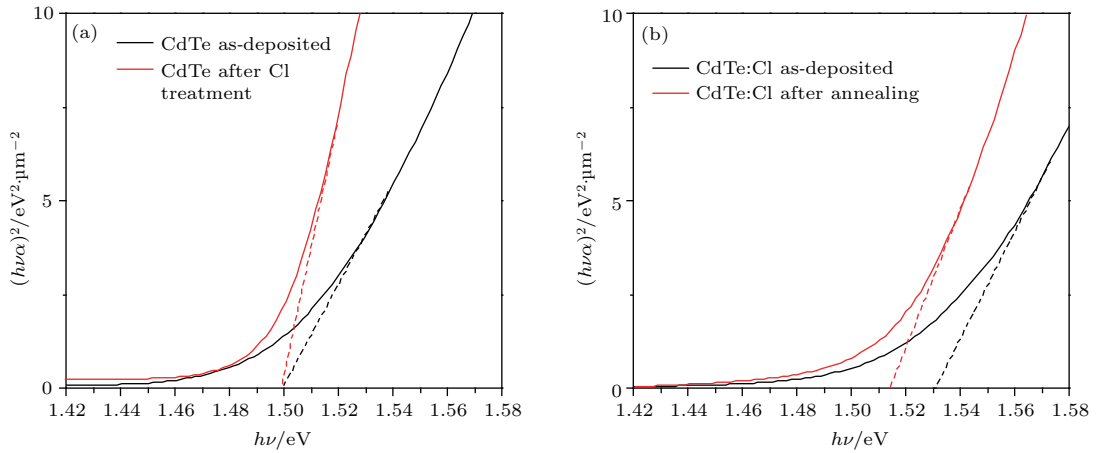


图8 (网刊彩色) (a) 无掺杂 CdTe 薄膜氯处理前后的光学带隙; (b) CdTe:Cl 薄膜退火前后的光学带隙

Fig. 8. (color online) (a) The optical band gap of as-deposited CdTe film and CdTe film after Cl treatment; (b) the optical band gap of as-deposited CdTe:Cl film and CdTe:Cl film after annealing.

霍尔测试的结果表明无掺杂的 CdTe 薄膜在氯处理后电阻率降低, 载流子浓度增加, 而载流子迁移率却降低, 如表 2 所列. 这可能是由于 Cl 原子在 CdTe 晶界聚集导致的. 一般认为 Cl 原子有钝化晶界作用或是在晶界处形成了 p-n-p 结. 霍尔效应测试方式决定了载流子在薄膜面内迁移时要跨过晶界, 晶界的势垒对载流子产生了散射. 而刚沉积的 CdTe:Cl 薄膜的载流子面内迁移率低, 载流子浓度高, 退火后电阻率增加 1 个数量级, 载流子迁移率增加 2 个数量级, 但是载流子浓度降低至本征数量级. CdTe:Cl 在退火前薄膜中有密集的李晶, 并且李晶很薄, 有些李晶只有两个原子层厚, 载流子在扩散中会受到剧烈的散射, 扩散长度小, 因此退火前载流子迁移率很低. 退火后李晶长大, 李晶密度有所降低, 对载流子的散射减弱, 载流子扩散长度提高, 迁移率提高. 退火后载流子浓度降低和电阻率提高可能与 Cl 原子在 CdTe 晶格点阵中的缺陷类型有关. 通过退火前后光学带隙的变化可以推测

一部分 Cl_{Te} 施主退火后转变成了 V_{Cd}-Cl_{Te} (A 中心) 受主. A 中心是吸引自由空穴的陷阱, 而 Cl_{Te} 施主是束缚自由电子的陷阱. 在 CdTe 晶格中同时出现 Cl_{Te} 施主和 A 中心时可以通过光致发光 (PL) 观察到 DAP (donor acceptor pair) 复合. 之前已有报道 Cl 离子注入 CdTe 单晶的 PL 峰, 结果发现当 Cl 原子的注入量超过 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 时 (约相当于 10 ppm 数量级), 观察到了高强度的 DAP 复合系列 PL 峰 [20]. 同时由于通过磁控溅射掺杂的 Cl 原子在 CdTe 晶体点阵中难以移动, 不会因为过饱和溶解而向晶界偏析, 因此仍然比较均匀地分布在晶格中. 但 V_{Cd} 是本征杂质, 在晶格中容易移动, 因此退火可以促进 V_{Cd}-Cl_{Te} (A 中心) 的形成. Cl 原子掺杂浓度越高, CdTe:Cl 退火后 Cl_{Te} 和 V_{Cd} 的位置就越接近, DAP 复合的速率越高, 因此对晶格中自由载流子的俘获能力越强, 从而导致载流子浓度降低至本征数量级, 电阻率提高.

表 2 无掺杂 CdTe 薄膜氯处理前后与 CdTe:Cl 薄膜退火前后的电阻率、载流子浓度和载流子迁移率
Table 2. Resistivity, carrier mobility and carrier concentration of undoped CdTe film before and after Cl treatment and those of CdTe:Cl film before and after annealing.

Sample name	$\rho/\Omega \cdot \text{cm}$	Mob/cm ² ·V ⁻¹ ·s ⁻¹	N/cm ⁻³
CdTe as-deposited	2.54×10^6	26.8	-3.99×10^{10}
CdTe with Cl treatment	4.87×10^5	1.18	-5.41×10^{12}
CdTe:Cl as-deposited	7.99×10^5	0.282	-1.39×10^{13}
CdTe:Cl with annealing	2.66×10^6	22.6	5.20×10^{10}

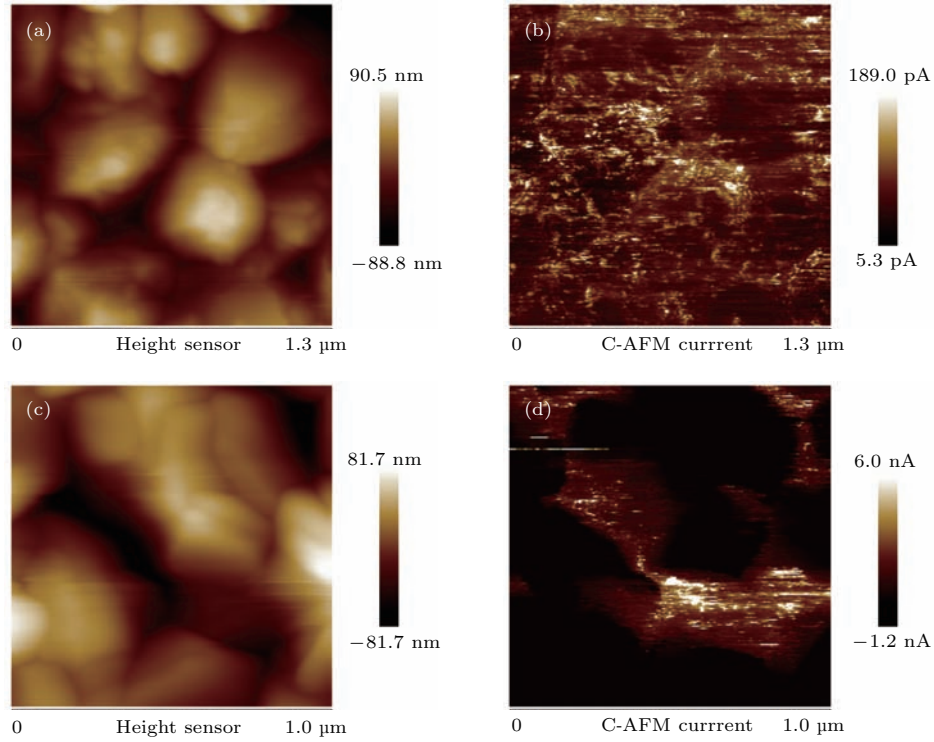


图9 (网刊彩色) (a) 刚沉积的无掺杂 CdTe 薄膜 AFM 照片; (b) 与 (a) 同一区域的 C-AFM 照片; (c) 氯处理后的无掺杂 CdTe 薄膜 AFM 照片; (d) 与 (c) 同一区域的 C-AFM 照片, (b) 与 (d) 图中正值电流表示电子电流
 Fig. 9. (color online) (a) The AFM image of as-deposited undoped CdTe film; (b) the C-AFM image of the same area in (a); (c) the AFM image of undoped CdTe film after Cl treatment; (d) the C-AFM image of the same area in (c). The positive current in (b) and (d) is electron current.

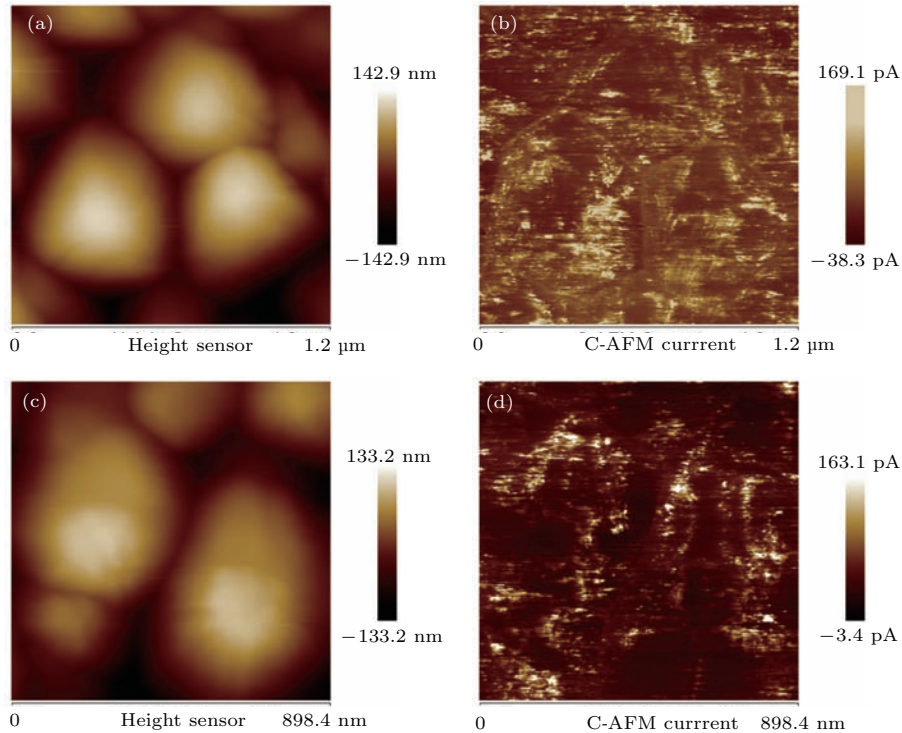


图10 (网刊彩色) (a) 刚沉积的 CdTe:Cl 薄膜 AFM 照片; (b) 与 (a) 同一区域的 C-AFM 照片; (c) 退火后的 CdTe:Cl 薄膜 AFM 照片; (d) 与 (c) 同一区域的 C-AFM 照片, (b) 与 (d) 图中正值电流表示电子电流
 Fig. 10. (color online) (a) The AFM image of as-deposited CdTe:Cl film; (b) the C-AFM image of the same area in (a); (c) the AFM image of CdTe:Cl film after annealing; (d) the C-AFM image of the same area in (c), the positive current in (b) and (d) is electron current.

C-AFM与SKPM测试结果表明CdTe:Cl与氯处理后的无掺杂CdTe在垂直薄膜方向上的载流子传导特性也显著不同. 图9是CdTe在氯处理前后的电流相变化, 图10是CdTe:Cl退火前后的电流相变化, 图11是氯处理后的无掺杂CdTe与CdTe:Cl的电子电势分布. 注意图9与图10中明亮的区域代表电子电流, 而图11中明亮的区域代表电子电势. 测试时除了AFM本身波长623 nm的散射激光外没有施加额外光照. 无掺杂CdTe在氯处理前晶界与晶粒内部没有明显的电流分布区别, 而氯处理后电流由pA级增大至nA级, 晶界是电子的传导通道, 晶粒内部是空穴的传导通道, 晶界的电子电势高于晶粒. 对于CdTe:Cl, 在退火前后晶粒与晶界

都没有明显的导电区别, 电势也几乎一致.

有文献报道在氯处理后的CdTe中电子会沿着CdTe的晶界与孪晶界传导, 因为孪晶晶界没有深能级, 反而会造成能带弯曲, 将电子和空穴分开[21]. 之前我们发现氯处理后的CdTe中, $\Sigma 3$ 孪晶晶界也是电子的传导通道[22]. 由于在CdTe:Cl中孪晶非常薄且密集, 如果电子仍然沿着晶界与孪晶界传导而空穴在晶粒内部传导, 电子和空穴之间的距离会非常近, 此时它们之间的库仑力很强, 因此电子空穴复合会非常严重, 最后导致CdTe:Cl薄膜在晶界与晶粒处没有明显的导电性区别, 宏观上表现为高电阻.

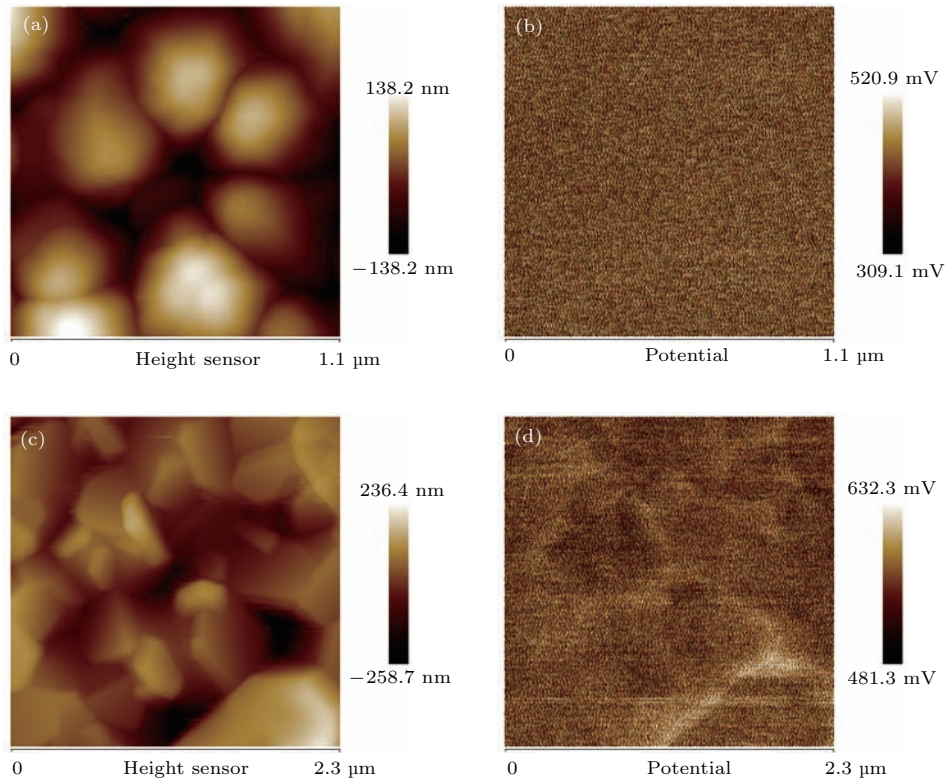


图11 (网刊彩色) (a) CdTe:Cl薄膜的AFM照片; (b)与(a)同一区域的SKPM照片, 退火前后CdTe:Cl薄膜中均无明显电势区别; (c)氯处理后的CdTe薄膜的AFM照片; (d)与(c)同一区域的SKPM照片

Fig. 11. (color online) (a) The AFM image of CdTe:Cl film; (b) the SKPM image of the same area in (a), no obvious electron potential difference in CdTe:Cl film can be detected whether with annealing or not; (c) the AFM image of CdTe film after Cl treatment; (d) the SKPM image of the same area in (c).

3.3 CdTe:Cl薄膜电池性能

用磁控溅射方法沉积的CdTe:Cl薄膜, 当Cl原子掺杂量在100 ppm时对CdTe电池的光电转换效率是有害的. 我们尝试了各种工艺, 得到的最好的CdTe:Cl电池效率只有1%左右, 远低于同样

电池结构的氯处理无掺杂CdTe电池. 具体的电池电流-电压($I-V$)曲线, 外量子效率(EQE)曲线和电池性能参数对比见图12与表3. 磁控溅射引入的非平衡Cl原子掺杂的CdTe:Cl薄膜串联电阻过大. 即使是效率最高的CdTe:Cl电池串联电阻也比正常氯处理的无掺杂CdTe电池高一个数量

级, 退火后电阻还会再提高一个数量级, 导致电池的电流很小. CdTe:Cl 电池的量子效率谱线只在 810 nm 处有一个吸收峰, 390 nm 处有一个弱吸收峰. 810 nm 处的吸收峰对应电池背电极附近的光子吸收, 390 nm 处的弱吸收峰对应 pn 结边缘处的光子吸收. 考虑到 CdTe:Cl 薄膜具有高电阻, 只有

在 pn 结边缘附近的光生电子和背电极附近的光生空穴有足够的扩散长度到达前后电极而被收集, 因而在 QE 谱线中产生响应. 此外, CdTe:Cl 薄膜电池的开路电压比起 Cl 处理无掺杂 CdTe 薄膜电池的开路电压要低 100 mV 左右, 也是串联电阻过高造成的.

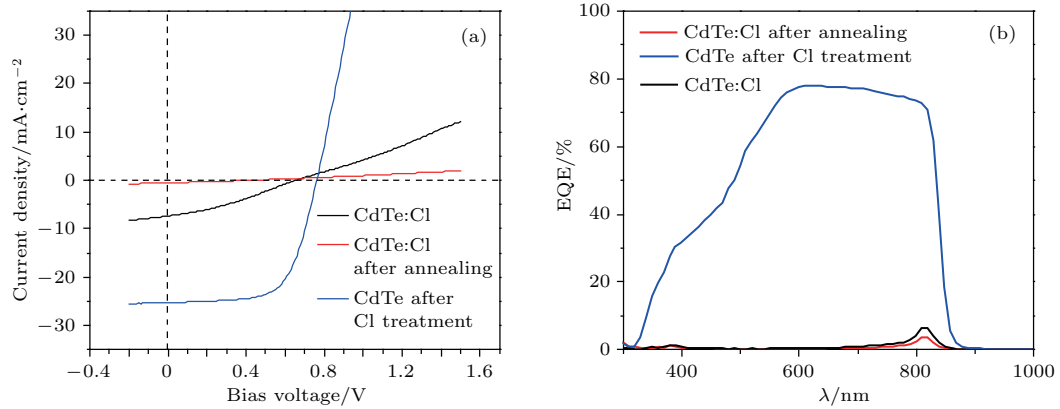


图 12 (网刊彩色) (a) 标准条件下 100 ppm Cl 掺杂 CdTe:Cl 退火前后的电池效率与正常 Cl 处理的 CdTe 电池 $J-V$ 测试结果; (b) CdTe:Cl 退火前后的电池外量子效率与 Cl 处理的 CdTe 电池外量子效率; 电池基底结构都是 TEC15 玻璃/SnO₂:F/80 nm CdS:O, 背电极为 2 nm Cu/20 nm Au, 面积 0.07 cm², CdTe 与 CdTe:Cl 层厚度均为 2.3 μm

Fig. 12. (color online) (a) The $J-V$ test results of CdTe:Cl and Cl treated CdTe solar cell under standard test conditions; (b) the EQE curve of CdTe:Cl cell and Cl treated CdTe cell with the same structure. The substrate are both TEC 15 glass/FTO/80 nm CdS:O, followed by 0.07 cm² back contact of 2 nm Cu/20 nm Au, the thickness of CdTe:Cl layer and CdTe layer is 2.3 μm.

表 3 标准条件下 CdTe:Cl 退火前后的电池性能参数与正常 Cl 处理的 CdTe 电池性能参数

Table 3. Cell parameters of CdTe:Cl cell before and after annealing and CdTe cell with Cl treatment under standard conditions.

Sample	A/cm^2	V_{oc}/V	$J_{sc}/\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	$R_s/\Omega\cdot\text{cm}^2$	$R_{sh}/\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$	FF/%	Eff/%
CdTe:Cl without annealing	0.07	0.65	7.36	75.56	0.18	32.27	1.55
CdTe:Cl with annealing	0.07	0.40	0.51	696.50	0.93	26.81	0.06
CdTe with Cl treatment	0.07	0.76	25.31	5.45	0.78	64.78	12.49

4 结 论

磁控溅射制备的 CdTe:Cl 薄膜低温下沉积得到的是立方相与六方相的混合相, 高温下沉积全部由 (111) 取向的立方相构成. 退火后不论薄膜是在什么温度下沉积的, 相组成都不会发生明显改变, (111) 取向会增强. 而无掺杂 CdTe 在经过氯处理后 (111) 取向会减弱. 高氧气含量退火后表面产生 CdTeO₃, 低氧气含量退火后表面形成片层状结构 (111) 取向 CdTe. 在 CdTe:Cl 中含有密集的仅几个

原子层构成的超薄孪晶, 在退火后这种密集的孪晶结构能够保留下来. 它们可能是由于 Cl 原子的掺杂引起的, 一方面 Cl 原子体积很小, 在沉积过程中容易占据晶格点阵, 从而引入大量的点缺陷, 另一方面非平衡掺杂的 Cl 原子超过了在 CdTe 晶格中的平衡溶解度, 会破坏 CdTe 晶格结构, 促进形成高密度的超薄孪晶.

对比磁控溅射沉积的 CdTe:Cl 薄膜和无掺杂 CdTe 薄膜的光学带隙、载流子迁移率、载流子浓度在退火前后的变化可以认为, CdTe:Cl 中通过非平衡掺杂掺入高浓度的 Cl 原子导致了 $V_{Cd-ClTe}(A$

中心)的形成,从而使CdTe:Cl薄膜中的载流子浓度降低至本征数量级.因而导致薄膜电阻率提高,严重降低了光生载流子的收集和电池的转换效率.

综合考虑磁控溅射沉积的CdTe:Cl薄膜晶体

结构与电学性质,100 ppm掺杂浓度的非平衡Cl原子掺杂对CdTe的光电转换效率是有害的,降低非平衡掺杂的Cl原子掺杂浓度可能可以提高光电转换效率,需要未来进一步研究.

附录 Cl掺杂CdTe薄膜最低弱简并掺杂浓度计算

A1 基本参数

CdTe电子有效质量 $m_n^* = 0.11m_0$; CdTe空穴有效质量 $m_p^* = 0.63m_0$; Cl_{Te}电离能 $\Delta E_{Cl_{Te}} = 53.0$ meV; A中心电离能 $\Delta E_{V_{Cd-Cl_{Te}}} = 120.0$ meV.

A2 计算过程

A2.1 若Cl全部以Cl_{Te}形式存在

300 K导带有效态密度

$$N_C = 2 \left[\frac{2\pi m_n^* k_0 T}{h^2} \right]^{\frac{3}{2}} = 2 \times \left[\frac{2 \times 3.14 \times 0.11 \times 9.11 \times 10^{-31} \times 1.38 \times 10^{-23} \times 300}{(6.626 \times 10^{-34})^2} \right]^{1.5} \\ = 9.15 \times 10^{23} \text{ m}^{-3} = 9.15 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3};$$

n型弱简并条件为 $E_c - E_F \leq 2k_0T$;

最低n型弱简并掺杂浓度

$$N_D = \frac{2N_C}{\sqrt{\pi}} \left[1 + g_D \exp\left(\frac{\Delta E_{Cl_{Te}}}{k_0T}\right) \right] F_{1/2}(-2) \\ = \frac{2 \times 9.15 \times 10^{23}}{\sqrt{3.14}} \times \left[1 + 2 \times \exp\left(\frac{53.0 \times 10^{-3} \times 1.6 \times 10^{-19}}{1.38 \times 10^{-23} \times 300}\right) \right] \times 0.1 \\ = 1.72 \times 10^{24} \text{ m}^{-3} = 1.72 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}.$$

A2.2 若Cl全部以A中心形式存在

300 K价带有效态密度

$$N_V = 2 \left[\frac{2\pi m_p^* k_0 T}{h^2} \right]^{\frac{3}{2}} = 2 \times \left[\frac{2 \times 3.14 \times 0.63 \times 9.11 \times 10^{-31} \times 1.38 \times 10^{-23} \times 300}{(6.626 \times 10^{-34})^2} \right]^{1.5} \\ = 1.25 \times 10^{25} \text{ m}^{-3} = 1.25 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3};$$

p型弱简并条件为 $E_F - E_A \leq 2k_0T$;

最低p型弱简并掺杂浓度

$$N_A = \frac{2N_V}{\sqrt{\pi}} \left[1 + g_A \exp\left(\frac{\Delta E_{V_{Cd-Cl_{Te}}}}{k_0T}\right) \right] F_{1/2}(-2) \\ = \frac{2 \times 1.25 \times 10^{25}}{\sqrt{3.14}} \times \left[1 + 4 \times \exp\left(\frac{120.0 \times 10^{-3} \times 1.6 \times 10^{-19}}{1.38 \times 10^{-23} \times 300}\right) \right] \times 0.1 \\ = 3.53 \times 10^{27} \text{ m}^{-3} = 3.53 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}.$$

参考文献

- | | |
|--|--|
| [1] Wu X 2004 <i>Sol. Energy</i> 77 814 | [4] McCandless B E, Dobson K D 2004 <i>Sol. Energy</i> 77 839 |
| [2] Barth K L, Enzenroth R A, Sampath W S <i>US Patent</i> 6 423 565 [2002-07-23] | [5] Potter M D G, Cousins M, Durose K, Halliday D P 2000 <i>J. Mater. Sci.- Mater. Electron.</i> 11 525 |
| [3] Geisthardt R M, Topič M, Sites J R 2015 <i>IEEE J. Pho-</i> | [6] Marfaing Y 2001 <i>Thin Solid Films</i> 387 123 |

tovoltatics **5** 1217

- [7] Zhang S B, Wei S H, Zunger A 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 3192
- [8] Li C, Wu Y, Poplawsky J, Pennycook T J, Paudel N, Yin W, Pennycook S J 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 156103
- [9] Zhu H, Gu M, Huang L, Wang J, Wu X 2014 *Mater. Chem. Phys.* **143** 637
- [10] Mao D, Wickersham C E, Gloeckler M 2014 *IEEE J. Photovoltaics* **4** 1655
- [11] Myers T H, Edwards S W, Schetzina J F 1981 *J. Appl. Phys.* **52** 4231
- [12] Abbas A, West G D, Bowers J W, Isherwood P, Kaminski P M, Maniscalco B, Barth K L 2013 *IEEE J. Photovoltaics* **3** 1361
- [13] Shaw D, Watson E 1984 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **17** 4945
- [14] Zia R, Saleemi F, Nasseem S 2016 *Optik* **127** 1972
- [15] Begam M R, Rao N M, Kaleemulla S, Shobana M, Krishna N S, Kuppan M 2013 *J. Nano-Electron. Phys.* **5** 3019
- [16] Deivanayaki S, Jayamurugan P, Mariappan R, Pon-nuswamy V 2010 *Chalcogenide Lett.* **7** 159
- [17] Malzbender J, Jones E D, Shaw N, Mullin J B 1996 *Semicond. Sci. Technol.* **11** 741
- [18] Jones E D, Malzbender J, Mullins J B, Shaw N 1994 *J. Phys. Condens. Mat.* **6** 7499
- [19] Tai H, Hori S 1976 *J. Jpn. Inst. Met.* **40** 722
- [20] Liu X X 2006 *Ph. D. Dissertation* (Ohio State: The University of Toledo)
- [21] Li C, Poplawsky J, Wu Y, Lupini A R, Mouti A, Leonard D N, Yan Y 2013 *Ultramicroscopy* **134** 113
- [22] Li H, Liu X X, Lin Y S, Yang B, Du Z 2015 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 11150

The twins structure and electric properties of Cl doped CdTe film by magnetron sputtering*

Zhu Zi-Yao¹⁾³⁾ Liu Xiang-Xin^{3)4)†} Jiang Fu-Guo²⁾ Zhang Yue^{1)‡}

1) (School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China)

2) (National Institute of Clean and Low-Carbon Energy, Beijing 102211, China)

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

4) (University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

(Received 1 November 2016; revised manuscript received 18 January 2017)

Abstract

CdTe is a promising material for fabricating high-efficient and low-cost thin film solar cell. To achieve high energy conversion efficiency, polycrystalline CdTe films must go through an annealing process in an atmosphere containing chlorine. Numerous researches of the mechanisms of chlorine treatment have been conducted. It is generally believed that chlorine treatment can increase the quantum efficiency of CdTe, cause CdTe grain to recrystallize, and reduce the defect density. In 2014 a research discovered that after chlorine treatment, Cl atoms are segregated at grain boundaries of CdTe and form p-n-p junction, which can separate electrons and holes, thus inhibiting the carrier recombination at grain boundaries. Another first-principle calculation research claimed that Cl atoms form $V_{\text{Cd}}\text{-Cl}_{\text{Te}}$ complex, which is also named A-center, and provide extra shallow p-energy level to improve shallow p-doping of CdTe. It seems that both segregation and doping of Cl atoms can enhance cell performance.

To test whether chlorine doping can contribute to the enhancement of cell performance, in this work we study chlorine doping in CdTe absorption layer by experiment. We deposit chlorine doped CdTe (CdTe:Cl) film by well controlling the chlorine concentration ((100 ± 5) ppm) to investigate the effects of Cl doping on device performance. In this work, we also compare the lattice structure and electrical properties of CdTe:Cl films with those of conventional Cl treated CdTe films.

The CdTe:Cl film deposited at low temperatures consists of both cubic and hexagonal phases. CdTe:Cl film deposited at high temperature consists of only cubic phase with (111) orientation. Phase structure remains stable after annealing. Serried twins can be observed in all CdTe:Cl rods and the twins each contain only several atom layers. The ultra-thin twins can be found in both as-deposited CdTe:Cl and post-annealing CdTe:Cl. There is neither separate conduction channel of electrons nor that of holes in CdTe:Cl. But for chlorine treated CdTe, grain boundaries are the conduction channels of electrons and holes traveling within grains. The resistivity of the CdTe:Cl film is found to increase drastically, and carrier density reduces to intrinsic state after annealing. The efficiency of CdTe:Cl cell is lower than that of chlorine treated CdTe cell. It seems that non-balanced heavy chlorine doping by magnetron sputtering is bad to CdTe absorption layer.

Keywords: Cl doped CdTe, Cl treated CdTe, high-revolution transmission electron microscope, conductive atomic force microscope

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

DOI: 10.7498/aps.66.088101

* Project supported by the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2015AA050609), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61274060), and the CAS Interdisciplinary Innovation Team.

† Corresponding author. E-mail: shinelu@mail.iee.ac.cn

‡ Corresponding author. E-mail: zhangy@buaa.edu.cn