

通过导纳谱表征铜铟镓硒电池中的缺陷*

田小让 贾锐†

(中国科学院微电子研究所, 北京 100029)

(2023年2月28日收到; 2023年5月16日收到修改稿)

本文通过导纳谱技术表征铜铟镓硒 (CIGSe) 太阳能电池吸收层中缺陷的能量分布, 研究了 CIGSe 太阳能电池退火后效率提高的机理. 研究发现退火后 CIGSe 电池的暗电流减小了大约 1 个数量级, 电池的理想因子也从退火前的 2.16 减小到退火后的 1.85. 在反向偏压下, 退火前 CIGSe 太阳能电池的电容高于退火后的. 通过对电池的 $C-V$ 特性进行 $1/C^2-V$ 线性拟合获得退火前 CIGSe 电池吸收层中的自由载流子浓度高于退火后, 此外还获得了 CIGSe 电池退火前后的内建电压分别为 0.52 V 和 0.64 V. 通过导纳谱的测试发现退火后吸收层中缺陷的激活能降低, 但是缺陷浓度几乎不变. 缺陷激活能的降低意味着铜铟镓硒太阳能电池中缺陷的 SRH (Shockley-read-hall) 复合概率降低, 因此退火后太阳能电池的开路电压和并联电阻的增大提高了电池的性能.

关键词: 铜铟镓硒太阳能电池, 导纳谱, 激活能, 载流子复合**PACS:** 88.40.H-, 88.40.-j, 88.40.hj, 88.40.jn**DOI:** 10.7498/aps.72.20230292

1 引言

通常, 半导体带隙中的缺陷对太阳能电池的效率具有明显的不利影响. 缺陷的浓度和激活能对电池中的载流子复合概率有显著影响. 根据 SRH (Shockley-read-hall) 载流子复合理论, 本征费米能级附近的缺陷能级更容易成为载流子的复合中心^[1]. 目前, 半导体器件中缺陷能级及其分布的表征方法主要有深能级瞬态光谱 (DLTS)^[2,3] 和导纳谱法^[4]. 深能级瞬态谱可以表征半导体器件中的杂质、缺陷深能级、界面态等特性, 并且具有精度高、速度快等优点, 但是深能级瞬态谱对设备的要求高、缺陷浓度计算过程复杂^[5]. 而导纳谱可以在一些半导体缺陷的表征中在实现不输深能级瞬态谱 (DLTS) 灵敏度的前提下, 导纳谱的光谱分辨率更高以及测试工作量少, 此外导纳谱可以表征更快的载流子发射过程^[6]. 因此在钙钛矿太阳能电池、肖特基器件、有

机半导体器件等半导体缺陷的表征过程中使用了导纳谱方法^[7-13].

导纳谱是一种用来表征半导体中的体缺陷^[14] 以及金属绝缘体半导体 (MIS) 和肖特基结^[15,16] 等结构界面态的技术手段. 根据 a-Si:H/c-Si 异质结构的电容-温度 ($C-T$) 特性, Gudovskikh 等^[7] 通过不同频率的交流信号获得了非晶硅异质结的界面态密度. 他们通过类似的方法还得到了硅基异质结太阳能电池的界面态浓度. 此外, 在不同温度下, 根据缺陷能级对交流小信号的频率响应, 他们获得了缺陷的激活能和浓度分布等缺陷信息. 通过退火可以提高太阳能电池的性能, 并且退火条件与缺陷态密切相关. 因此, 已有大量研究利用导纳谱^[17-20] 表征铜铟镓硒 (CIGSe) 太阳能电池吸收层缺陷.

本文采用导纳谱技术表征 CIGSe 电池退火前后的缺陷差异. 表征结果显示 CIGSe 太阳能电池吸收层中存在一个类施主缺陷, 该缺陷的激活能从退火前的 155 meV 降低到退火后的 134 meV.

* 国家重点研发计划 (批准号: 2018YFB1500203-04, 2018YFB1500204-01, 2022YFF0709501)、国家自然科学基金 (批准号: 12035020, 52072399, 62074165, 12175305, 62104253, 12105357) 和北京市自然科学基金 (批准号: 4192064, 1212015) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: imesolar@126.com

因此,退火过程使得太阳能电池的缺陷激活能变小, CIGSe 吸收层中的缺陷对于载流子的复合能力变弱. 此外, 研究发现退火前 CIGSe 太阳能电池的反向暗电流比退火后高大约 1 个数量级, 而且退火后太阳电池的理想因子减小, 这与电池吸收层中的缺陷激活能减小的结果相符, 都表明退火后电池中载流子的复合减弱.

2 实验和方法

测试的 CIGSe 电池结构如图 1 所示. 首先, 通过磁控溅射的方法在玻璃衬底上沉积了 500 nm 厚的金属 Mo, 并且通过三步共蒸法沉积了 2.3 μm 厚的 P 型 CIGSe ($\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$) 层. 在沉积 CIGSe 层后, 通过化学共浴法沉积了 100 nm 厚的 N 型 CdS 层以避免 ZnO 与 CIGSe 的直接接触, 减小了界面的复合. 随后通过直流磁控溅射沉积的 ZnO 和 Al-ZnO 的厚度分别为 250 nm 和 400 nm. 最后在电池正面使用电子束蒸发的方法沉积 Ni/Al 的电极, 厚度分别为 10 nm/1500 nm. 使用激光将制备成的 CIGSe 电池划分为 $1\text{ cm} \times 0.5\text{ cm}$ 的电池单元. 在 CIGSe 电池样品制备完成后, 对电池退火前后的电流、电容等特性进行了表征, 其中退火条件为: 在压缩空气中对 CIGSe 电池进行退火, 退火的温度为 150 $^{\circ}\text{C}$ 、退火时间为 10 min.

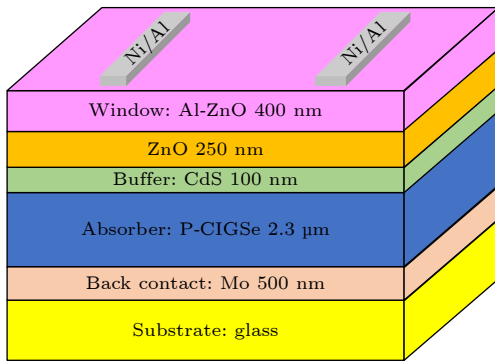


图 1 CIGSe 电池样品的结构示意图
Fig. 1. Structure diagram of CIGSe solar cells.

对于 CIGSe 电池而言, 耗尽区主要分布在 CIGSe 吸收层中, 因此本文表征的缺陷主要来源于 CIGSe 层中的体缺陷以及界面态. CIGSe 电池的能带图以及等效电路图如图 2(a) 所示.

在图 2(a) 中, C_d 为 CIGSe 耗尽区的电容, R_b 是 CIGSe 电池未耗尽区域的电阻, C_b 为电池的未

耗尽区的电容. 根据图 2(a) 中的电池等效电路图, 电池电容测试的等效导纳的关系如图 2(b) 所示, 推导得出导纳的表达式为

$$Y = \frac{1}{Z} = G_p + j\omega C_p, \quad (1)$$

式中, G_p 和 C_p 分别为器件的测试电导与电容. 此处, G_p 和 C_p 与电池等效电路中的电阻、电容之间的关系如下:

$$G_p = \frac{\omega^2 C_d^2 R_b}{1 + \omega^2 (C_b + C_d)^2 R_b^2}, \quad (2)$$

$$C_p = \frac{\omega^2 C_b C_d (C_b + C_d) R_b^2 + C_d}{1 + \omega^2 (C_b + C_d)^2 R_b^2}. \quad (3)$$

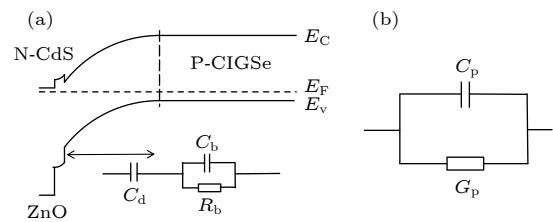


图 2 (a) 待测器件的能带图和等效电路; (b) 器件在测试系统中的等效模型

Fig. 2. (a) Energy band and equivalent circuit diagrams of tested device; (b) test model diagram of equivalent circuit.

根据 (2) 式和 (3) 式, 推断出电池的电容和电导与测试信号的角频率有关. 电池耗尽区的电容 (C_d)、电导与器件测试的温度有关. 测试得到的电池电容会随着测试信号的频率的增大逐渐变小. 测试信号的频率低于拐点频率时, 电池电容的大小基本等于耗尽区的电容 C_d . 因此, 通常将测试得到的电容 C_p 当作电池耗尽区的电容 C_d .

导纳谱是基于器件的电容-频率 ($C-f$) 特性表征太阳能电池的缺陷浓度和激活能. 缺陷激活能和浓度的获得与电容导数 $\omega dC/d\omega$ 密切相关. 利用导纳谱技术表征 CIGSe 电池缺陷浓度的能量分布如图 2(b) 所示 [8]:

$$N_t(E_\omega) = -\frac{U_d}{qW} \frac{dC_p}{d\omega} \frac{\omega}{k_0 T}, \quad (4)$$

式中, $N_t(E_\omega)$ 为在距离价带顶 E_ω 处的缺陷浓度, U_d 为 CIGSe 电池的自建电势, q 为电子的电荷量, ω 为测试信号的角频率, k_0 为玻尔兹曼常数, T 为温度.

导纳谱表征缺陷需要在不同温度下进行测试. 实验过程中采用 Lakeshore 温控平台对测量温度

进行检测和控制. 压缩机用于压缩液氮以冷却测试样品台, 通过热电阻加热使样品台温度维持在特定温度. 使用半导体分析仪测试了太阳能电池的电容和电流. 测试频率范围为 1 kHz—1 MHz, 交流小信号幅值为 30 mV, CIGSe 太阳能电池的偏置电压为零. 测试的温度范围为 150—300 K, 温度测试步长为 15 K.

3 结果

3.1 CIGSe 太阳电池的暗态 $I-V$ 特性

测试的 CIGSe 电池退火前后的暗态 $I-V$ 特性如图 3 所示. 测试结果表明, CIGSe 太阳电池退火后的反向暗电流比退火前降低了约 1 个数量级. 退火减弱了 CIGSe 中的载流子复合, 从而降低了退火后 CIGSe 电池的暗反向电流. 但是 CIGSe 太阳电池退火前后的暗电流变化趋势相似. 在正向偏压下, 退火前 CIGSe 电池的正向电流高于退火后 CIGSe 电池的正向电流. 退火后, CIGSe 太阳能电池的理想因子从 2.16 下降到 1.85. 太阳电池理想因子的降低意味着太阳电池中的载流子复合减弱.

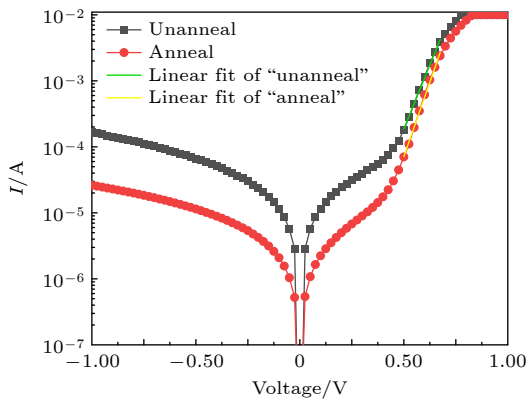


图 3 CIGSe 电池退后前后的暗态 $I-V$ 特性
Fig. 3. Dark $I-V$ characteristics of CIGSe solar cells before and after annealing.

3.2 CIGSe 电池的 $C-V$ 特性

P-N 结和肖特基势垒等器件在正向偏压下具有较大的电流, 因此测量了 CIGSe 太阳能电池在反向偏压下的电容特性, 以减小电流对电容测试精度的影响.

测量了电池的 $C-V$ 特性, 交流信号频率为 100 kHz, 温度为 300 K. 退火前后 CIGSe 电池的 $C-V$ 特性如图 4(a) 所示. 随着反向偏压的增大, 电

池的电容逐渐减小, 这是因为电池的空间电荷区随着反向偏压的增大而增大. 通过对比电池的 $C-V$ 特性, 得出退火后太阳能电池的电容会下降. 将电池的 $C-V$ 特性绘制成 $1/C^2-V$ 曲线, 并对图 4(b) 中的曲线进行线性拟合. 根据拟合的曲线斜率发现, 当退火后太阳能电池的偏压超过 -3 V 时, $1/C^2-V$ 曲线的斜率略有下降. 这是因为不仅耗尽区对太阳能电池的电容有贡献, 而且缺陷也对电池的电容有贡献. 在较大的反向偏压下, 缺陷贡献的电池电容比例增大, 导致电池电容缓慢减小, 偏离 PN 结电容特性. 通过太阳能电池的 $1/C^2-V$ 特性曲线的斜率对比, 发现退火后 CIGSe 吸收层的自由载流子浓度降低. 这是因为一些缺陷在退火前对太阳能电池的耗尽区电容有贡献, 导致计算值偏大. 此外, 拟合获得的退火前和退火后 CIGSe 太阳能电池的内建电压分别为 0.52 V 和 0.64 V. 当偏压为 0 V 时, 退火前后 CIGSe 太阳能电池的耗尽区宽度分别为 0.52 μm 和 0.64 μm .

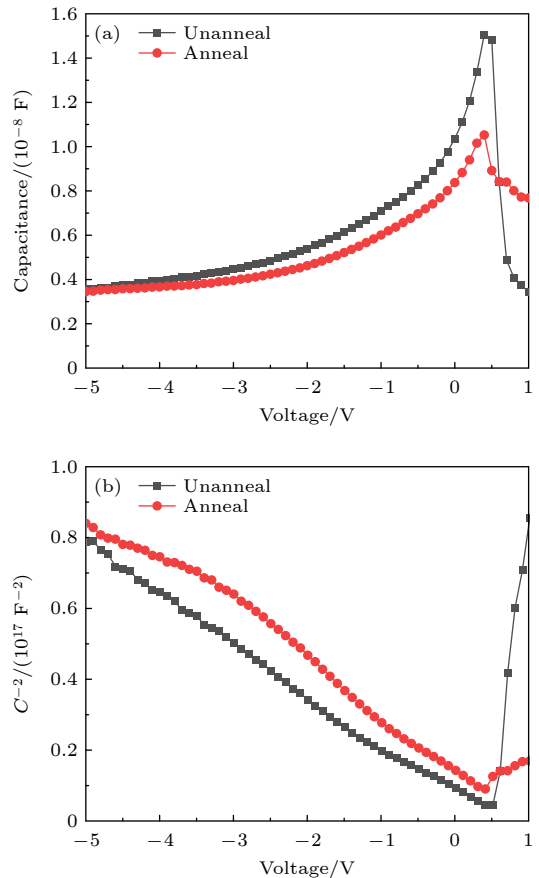


图 4 (a) CIGSe 电池的 $C-V$ 特性; (b) CIGSe 电池的 $1/C^2-V$ 特性曲线
Fig. 4. (a) $C-V$ characteristics; (b) $1/C^2-V$ curve for CIGSe solar cell.

3.3 CIGSe 电池的导纳谱测试

在 0 V 偏压下测得的导纳谱曲线如图 5 所示. 电容随着交流小信号频率的增大而减小, 这是因为固定温度下, 随着测试交流小信号频率的升高, 部分深能级缺陷交换载流子的过程无法跟上交流小信号的变化, 深能级缺陷对测试信号激励的响应逐渐减弱, 因此对于电池的电容贡献减小. 从测试结果中发现, 随着测试温度的降低, 太阳能电池吸收层缺陷能够响应的外加小信号的频率降低.

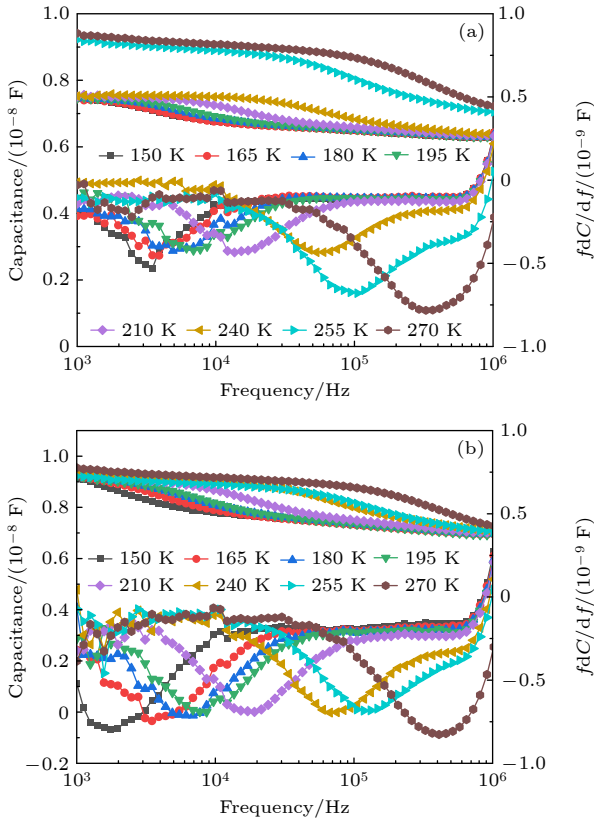


图 5 不同温度下测试得到的 C - f (上半部) 和 fdC/df 谱线 (下半部) (a) 退火前的 CIGSe 电池; (b) 退火后的 CIGSe 电池

Fig. 5. Capacitance vs. frequency spectra (top) and frequency derivative capacitance fdC/df spectra (bottom) measured at various temperatures: (a) Before annealing; (b) after annealing.

随着温度的升高, 太阳电池中缺陷的特征频率逐渐增大. 太阳电池中缺陷能级发射空穴的速率可以表示为: $f_h = N_v \sigma v_{th} \exp\left(-\frac{E_a}{k_0 T}\right)$, 由于交换载流子的过程包括电子的捕获和发射两个过程, 因此缺陷的拐点频率可以表示为 [21]

$$f_r = 2f_h = 2N_v \sigma v_{th} \exp\left(-\frac{E_a}{k_0 T}\right) = \alpha T^2 \left(-\frac{E_a}{k_0 T}\right), \quad (5)$$

在 (5) 式中, f_r 为测试的电池电容的拐点频率, f_h 为陷阱上空穴的发射率, N_v 为价带顶的有效态密度, 与 $T^{3/2}$ 成正比, σ 为陷阱的空穴俘获截面, v_{th} 为载流子的热运动速度, 与 $T^{1/2}$ 成正比, E_a 为缺陷的激活能, k_0 为玻尔兹曼常数, T 为温度, α 为与温度无关的常量. 根据 (5) 式绘制的阿伦乌尼斯图如图 6 所示.

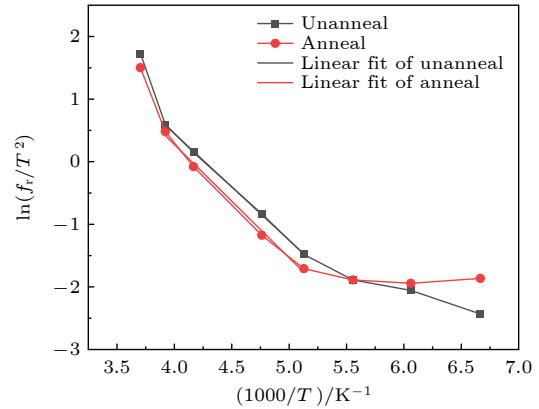


图 6 CIGSe 电池退火前后的阿伦乌尼斯图

Fig. 6. Arrhenius plots of CIGSe solar cells before and after annealing.

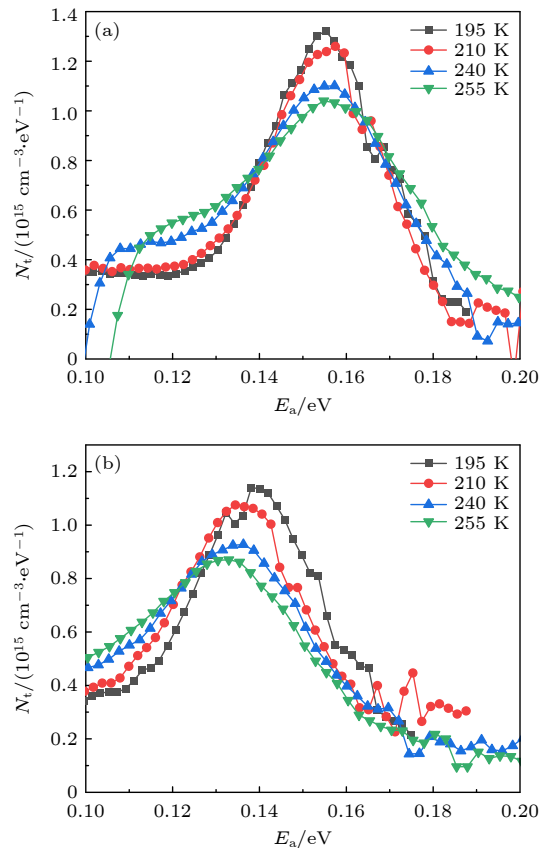


图 7 CIGSe 电池的缺陷浓度分布 (a) 退火前; (b) 退火后
Fig. 7. Defect concentration distribution for CIGSe layer: (a) Before annealing; (b) after annealing.

根据阿伦乌尼斯图, 计算得到 CIGSe 电池中缺陷的激活能从退火前的 155 meV 减小为 134 meV. 另外, 根据 (6) 式将测试频率转换为缺陷激活能^[22]:

$$E_a = k_0 T \ln \left(\frac{\nu_0}{f} \right), \quad (6)$$

在 (6) 式中, ν_0 为陷阱上空穴的试图逃逸频率, f 为测试信号的频率, k_0 为玻尔兹曼常数, T 为温度, E_a 为陷阱的激活能. 根据 (4) 式中对耗尽区电容有贡献的缺陷浓度能量分布的计算, 得到的缺陷态分布如图 7 所示.

从图 7 可以发现, 随着温度的升高, 贡献电容的缺陷浓度降低. 这主要是因为随着温度的升高, 完全电离缺陷的数量增加, 完全电离缺陷对太阳能电池电容的贡献不随测试频率的变化而变化. 因此, 随着温度的升高, 测试得到的缺陷态浓度降低. 通过对比 CIGSe 电池退火前后的表征发现电池退火后吸收层中缺陷的激活能减小, 浓度几乎不变. 根据 Shockley-Read-Hall 复合模型, 陷阱激活能缺陷, 陷阱中心复合载流子的概率越小^[4].

3.4 CIGS 电池的效率

测量了退火前后 CIGS 电池的效率, 如图 8 所示. 发现退火后太阳能电池的开路电压和填充因子 (FF) 都有所增大. 太阳能电池开路电压的增大是由于退火后漏电流减小. 此外, 退火后太阳电池的填充因子 FF 比退火前大, 这主要是由于退火后太阳电池的并联电阻增大. 太阳能电池并联电阻的增大和漏电流的减小是由于退火后太阳能电池吸收层中缺陷复合载流子的概率降低.

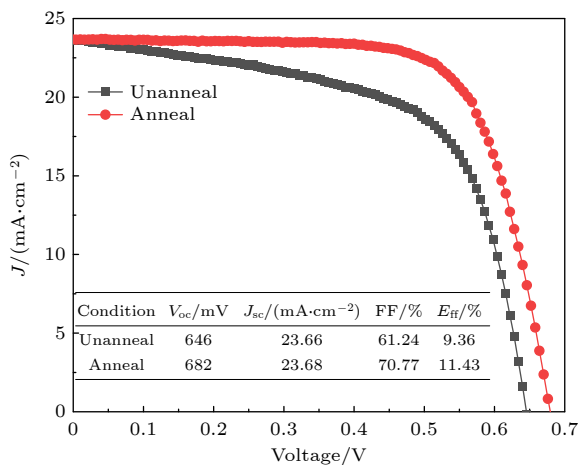


图 8 CIGSe 电池退火前后的光照 $I-V$ 特性

Fig. 8. Light $I-V$ curves of CIGSe solar cell before and after annealing.

4 总结

本文测量了退火前后 CIGSe 太阳能电池的电容和电流. 发现退火后的 CIGSe 中缺陷浓度降低, 导致电池的漏电流增大, 并且通过 $C-V$ 特性测量得到的电池的载流子浓度在退火后也有所降低. 通过对太阳能电池导纳谱的表征, 我们发现 CIGSe 太阳能电池吸收层中缺陷的激活能从 155 meV 降低到 134 meV, 导致太阳能电池中缺陷的复合减弱, 因此退火后太阳能电池的漏电流减小. 从电池的光照 $I-V$ 曲线发现, 退火后的太阳能电池的并联电阻、开路电压和填充因子均增大. 因此, 通过退火工艺降低 CIGSe 吸收层中的缺陷浓度来提高电池性能.

参考文献

- [1] Roulston D J, Arora N D, Chamberlain S G 1982 *IEEE T. Electron Dev.* **29** 284
- [2] Lang D V 1974 *J. Appl. Phys.* **45** 3023
- [3] Le Comber P G, Spear W E 1970 *Phys. Rev. Lett.* **25** 509
- [4] Bailey J, Zapalac G, Poplavskyy D 2016 *IEEE 43rd Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)* Portland, OR, USA, June 5–10, 2016 p2135
- [5] Hartmann F 2017 *Springer Tracts in Modern Physics* (Heidelberg: Springer Berlin) p275
- [6] Bollmann J, Venter A 2018 *Physica B* **535** 237
- [7] Huang J S, Yuan Y B, Shao Y C 2017 *Nat. Rev. Mater.* **2** 17042
- [8] Gudovskikh A S, Kleider J P, Damon-Lacoste J, Roca I, Cabarocas P, Veschetti Y, Muller J C, Ribeyron P J, Rolland E 2006 *Thin Solid Films* **511–512** 385
- [9] Walter T, Herberholz R, Müller C, Schock H W 1996 *J. Appl. Phys.* **80** 4411
- [10] Liguori R, Rubino A, 2021 *Mater Today Proc* **44** 2033.
- [11] Lee J, Cohen J D, Shafarman W N 2005 *Thin Solid Films* **480–481** 336
- [12] Dueñas S, Jaraiz M, Vicente J, Rubio E, Bailón L, Barbolla J 1987 *J. Appl. Phys.* **61** 2541
- [13] Burgelman M, Nollet P 2005 *Solid State Ion.* **176** 2171
- [14] Baranov A I, Kudryashov D A, Uvarov A V, et al. 2021 *Tech. Phys. Lett.* **47** 785
- [15] Karataş Ş, Türüt A 2004 *Vacuum* **74** 45
- [16] Marin A T, Musselman K P, MacManus-Driscoll J L 2013 *J. Appl. Phys.* **113** 144502
- [17] Kobayashi T, Kao Z J L, Nakada T 2015 *Sol. Energy Mater Sol. Cells* **143** 159.
- [18] Werner F, Siebentritt S 2018 *Phys. Rev. Appl.* **9** 054047
- [19] Heise S J, Hirwa H, Stölzel M, Dalibor T, Ohland J 2022 *Thin Solid Films* **759** 1
- [20] Paul S, Lopez R, Repins I L, Li J V 2018 *J. Vac. Sci. Technol. B* **36** 022904
- [21] Schroder D K 2015 *Semiconductor Material and Device Characterization* (John Wiley & Sons)
- [22] Sah C T 1991 *Fundamentals of Solid-State Electronics* (Singapore: World Scientific Publishing Company)

Characterization of defects in CIGSe solar cells through admittance spectroscopy*

Tian Xiao-Rang Jia Rui †

(Institute of Microelectronics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China)

(Received 28 February 2023; revised manuscript received 16 May 2023)

Abstract

We use admittance spectroscopy to characterize the energy distribution of defects in CIGSe solar cells before and after annealing to investigate the mechanism of the annealing process improving the performances of solar cells. In this work, we anneal the prepared CIGSe solar cells in compressed air at 150 °C for 10 min. We measure dark I - V , C - V , admittance spectra, and illumination I - V tests on CIGSe solar cells before and after annealing to characterize the changes in the performances of solar cells before and after annealing, respectively. The test results of dark I - V characteristics show that the reverse dark current of CIGSe solar cell decreases by about an order of magnitude after annealing, and the ideal factor of the cell also decreases from 2.16 (before annealing) to 1.85 (after annealing). This means that the annealing process reduces the recombination of carriers in CIGSe solar cell. Under reverse bias, the capacitance of CIGSe solar cell is higher than that after annealing, and its C - V characteristics linearly fitted with $1/C^2$ vs. V . The fitting results show that the slope of the curve increases after annealing, which means that the annealing process results in a decrease in the free carrier concentration in the absorption layer of CIGSe solar cell, specifically, the carrier concentration contributed by defects after annealing decreases. In addition, the built-in potential before and after annealing of CIGSe solar cell are also obtained through fitting, which are 0.52 V and 0.64 V in value, respectively. The admittance spectrum test results of CIGSe solar cell before and after annealing show that the defect activation energy in the absorption layer significantly decreases after annealing, but the defect concentration remains almost unchanged. The decrease in defect activation energy means that the Shockley Read Hall (SRH) recombination probability of defects in copper indium gallium selenium solar cell decreases. In addition, the test results of the optical I - V characteristics of the battery indicate that the open circuit voltage and parallel resistance of the solar cell significantly increase after annealing, which is consistent with the test results of the dark I - V characteristics, C - V characteristics, and admittance spectroscopy of the solar cell. Therefore, the annealing process of CIGSe solar cells leads to the weakening of the SRH recombination of carriers in the absorption layer of the cell, thereby improving the performance of the solar cell.

Keywords: CIGSe solar cell, admittance spectroscopy, activation energy, carriers recombination**PACS:** 88.40.H-, 88.40.-j, 88.40.hj, 88.40.jn**DOI:** 10.7498/aps.72.20230292

* Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant Nos. 2018YFB1500203-04, 2018YFB1500204-01, 2022YFF0709501), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12035020, 52072399, 62074165, 12175305, 62104253, 12105357), and the Natural Science Foundation of Beijing Municipality, China (Grant Nos. 4192064, 1212015).

† Corresponding author. E-mail: imesolar@126.com



通过导纳谱表征铜铟镓硒电池中的缺陷

田小让 贾锐

Characterization of defects in CIGSe solar cells through admittance spectroscopy

Tian Xiao-Rang Jia Rui

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 178801 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20230292

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230292>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

载流子复合及能量无序对聚合物太阳电池开路电压的影响

Impact of charge carrier recombination and energy disorder on the open-circuit voltage of polymer solar cells

物理学报. 2020, 69(4): 046101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191699>

高效硒化锑薄膜太阳电池中的渐变能隙结构

Bandgap grading of $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ for high-efficiency thin-film solar cells

物理学报. 2021, 70(12): 128802 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202016>

金刚石(111)/Al界面形成及性能的第一性原理研究

First-principles study of formation and performance of diamond (111)/Al interface

物理学报. 2021, 70(18): 188101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210572>

双电子传输层结构硒化锑太阳电池的界面特性优化

Optimization of interfacial characteristics of antimony sulfide selenide solar cells with double electron transport layer structure

物理学报. 2022, 71(3): 038802 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211525>

硒化锑薄膜太阳电池的模拟与结构优化研究

Simulation and optimal design of antimony selenide thin film solar cells

物理学报. 2018, 67(24): 247301 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181745>

Sb_2Se_3 薄膜表面和界面超快载流子动力学的瞬态反射光谱分析

Ultrafast carrier kinetics at surface and interface of Sb_2Se_3 film by transient reflectance

物理学报. 2022, 71(6): 066402 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211714>