第33卷第4期
2014年8月

红外与毫米波学报
J. Infrared Millim. Waves

Vol. 33, No. 4
August, 2014

文章编号:1001-9014(2014)04-0395-05

DOI:10.3724/SP.J.1010.2014.00395

偏压量子效率测试在薄膜太阳能电池特性分析中的应用

黄志鹏[1,2], 赵守仁[2,3], 孙 雷[2,3], 孙朋超[2], 张传军[3], 邬云华[2], 曹 鸿[2], 王善力[2], 胡志高[1], 杨平雄[1], 褚君浩[1,2,3]

(1. 华东师范大学 极化材料与器件教育部重点实验室 上海 200241;
2. 上海太阳能电池研究与发展中心 上海 201201;
3. 中国科学院上海技术物理研究所 红外物理国家重点实验室,上海 200083)

摘要:薄膜太阳能电池在不同偏压下的量子效率(QE)会呈现非常不一样的结果.对不同波长范围内偏压量子效率的分析可以研究薄膜太阳能电池窗口层区域杂质补偿情况、主结势垒高低、背势垒高度等,还可以得出耗尽区宽度以及少子扩散长度等重要参数.通过实验测量与理论分析,给出了薄膜太阳能电池耗尽区宽度(W)和少子扩散长度(L_n)与偏压量子效率的关系,提出了一种新的拟合耗尽区宽度(W)和少子扩散长度(L_n)的方法,探讨了偏压量子效率测试在薄膜太阳能电池特性分析中的应用.

关 键 词:偏压量子效率;薄膜太阳能电池;耗尽区宽度;少子扩散长度

中图分类号:TM914.4+2 **文献标识码**:A

Voltage dependent quantum efficiency measurement in property study of thin film solar cells

HUANG Zhi-Peng[1,2], ZHAO Shou-Ren[2,3], SUN Lei[2,3], SUN Peng-Chao[2], ZHANG Chuan-Jun[3], WU Yun-Hua[2], CAO Hong[2], WANG Shan-Li[2], HU Zhi-Gao[1], YANG Ping-Xiong[1], CHU Jun-Hao[1,2,3]

(1. Key Laboratory of Polar Materials and Devices, Ministry of Education, East China Normal University, Shanghai 200241, China;
2. Shanghai Center for Photovoltaics, Shanghai 201201, China;
3. National Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

Abstract: Quantum efficiency measured at different voltage varies in a wide range. Compensation of the window layer, quality of the main junction and the value of back contact barrier can be derived from the voltage dependent quantum efficiency at different wavelength region. Depletion width and diffusion length of the minority carrier can be calculated from the apparent quantum efficiency. Relationship of the depletion width, diffusion length of the minority carrier and apparent quantum efficiency is presented in the article. A new method to calculate the depletion width and diffusion length of the minority carrier is proposed. Furthermore, we discussed the feasibility of studying thin film solar cells via its voltage dependent quantum efficiency.

Key words: voltage dependent quantum efficiency, thin film solar cells, depletion width, minority carrier diffusion length

PACS: 88.40.hj, 88.40.jm, 85.60.Bt

收稿日期:2013-02-26,**修回日期**:2014-05-16 **Received date**: 2013-02-26, **revised date**: 2014-05-16

基金项目:中国科学院知识创新工程重要方向项目(KGCX2-YW--8);上海市2012年度"科技创新行动计划"节能减排领域项目(12dz1201000)

Foundation items: Supported by Funds of the Chinese Academy of Sciences for Key Topics in Innovation Engineering(KGCX2-YW-38), and 2012-Shanghai, "Science and Technology Innovation Action Plan" Energy-Saving Emission Reduction Project, China (12dz1201000)

作者简介(Biography):黄志鹏(1989-),男,湖北襄阳人,博士研究生,主要从事CdS/CdTe薄膜电池制备及其机理研究.
E-mail: zhipengsdu@gmail.com

引言

太阳能电池的量子效率(QE)一般分为内量子效率(IQE)和外量子效率(EQE),外量子效率定义为电池产生的光电子数目与总入射光子数目的比值,内量子效率则是电池产生的光电子数目与电池所吸收光子数目的比值.一般提到的量子效率都指的是外量子效率.通过测试太阳能电池的量子效率可以分析器件光电流损失机制、吸收层与窗口层互扩散情况.量子效率乘以标准太阳能光谱(以光子数/(cm^2·s)为单位)在整个波长范围内积分,再乘以电子所带电荷还可以得到短路电流密度[1].

偏压量子效率指的是器件在不同偏压下测得的量子效率[2],由于薄膜太阳能电池载流子收集效率随着外加偏压变化明显[3],利用偏压量子效率可以研究窗口层区域杂质补偿情况[4]、主结势垒高低、背势垒高度,拟合得到耗尽区宽度(W)以及少子扩散长度(L_n)等重要参数[5],逐渐成为研究薄膜太阳能电池很重要的一个手段.本文通过理论分析给出了薄膜太阳能电池耗尽区宽度(W)和少子扩散长度(L_n)与偏压量子效率的关系,提出了一种新的拟合耗尽区宽度(W)和少子扩散长度(L_n)的方法,探讨了偏压量子效率测试在薄膜太阳能电池研究中的应用.

1 测试设备

偏压量子效率是单色光条件下样品产生的光电流减去暗条件下的电流再与标准样品对比得到的.图1是一个偏压量子效率测试设备结构示意图.光源通常采用氙灯,光强与AM1情况下的模拟太阳光大致相同,经过斩波器形成一个明暗交替的光信号,经单色仪分成单色光,通过凸透镜汇聚成平行光,照射在样品表面,样品产生的交流电信号通过锁相环来测定光电流大小,其中锁相环的参考频率信号由斩波器提供.测量偏压量子效率时需要在样品两端接入偏置电压源.由于每次测量光路可能会发生轻微变化,从而导致照射在样品表面上的光强值发生改变,所以每次测量之前需要先测量已标定好量子效率的标准Si电池,来测定出射光的强度大小.

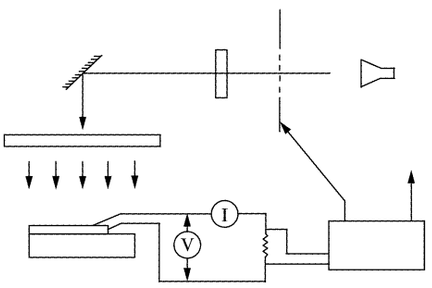

图1 偏压量子效率测试设备结构示意图
Fig. 1 Schematic of QE measurement apparatus

2 不加偏压量子效率分析

不加偏压下测得的量子效率可以用来分析太阳能电池电流损失机制,窗口层和吸收层互扩散情况,还可以用来计算短路电流密度.图2是实验测量得到的一个CdS/CdTe太阳能电池的量子效率曲线,以及由于玻璃反射吸收、CdS吸收、界面反射和内部复合所引起的损失示意图.

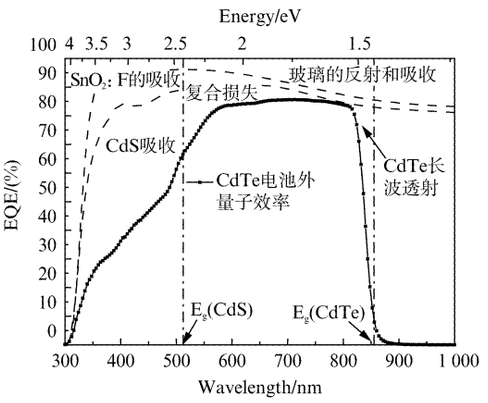

图2 CdS/CdTe太阳能电池外量子效率曲线及光电流损失示意图
Fig. 2 External quantum efficiency of CdS/CdTe solar cells and schematic of its photocurrent losses

各部分引起的损失可以通过如下公式计算得出[6]:

$$\Delta J_L = \int_0^{\lambda_g} qL(\lambda)\frac{\Phi_i(\lambda)}{hv_i}\mathrm{d}\lambda \quad , \quad (1)$$

其中$L(\lambda)$为不同波长下损失所占的比例,λ_g为吸收层的吸收截止波长,$\Phi_i(\lambda)$为AM1.5标准太阳光在对应波长范围内的光强大小.通过式(1)计算可得出不同情况下的电流损失,如表(1)所示.可以看出CdS吸收造成的光电流损失最大,这也是很多研究者用宽带隙窗口层材料替代CdS的原因[7-8].

由于CdS/CdTe薄膜太阳能电池在制备时通常需要较高温度(~650 ℃),并且还有后期~400 ℃的退火,所以CdS和CdTe通常会发生互扩散.当Te扩散入CdS层中时,通常会导致窗口层带隙变小,造成器件短波损失,而S扩散入CdTe层中时会造成吸收层带隙变小,有助于提高器件长波响应,量子效

表 1　CdS/CdTe 太阳能电池光电流各部分损失
Table 1　Photocurrent losses of CdS/CdTe solar cells

电流	J_{sc} loss mechanism	$J/(mA/cm^2)$	$J/J_{theoretical}/(\%)$
J_1	玻璃的反射和吸收	2.43	7.97
J_2	SnO_2: F 的吸收	1.64	5.38
J_3	CdS 的吸收	2.83	9.28
J_4	界面和耗尽区复合以及长波透射	2.09	6.85
J_{loss}	$J_1+J_2+J_3+J_4$	8.99	29.48
J_{sc}		21.51	70.52
J_L(maximum)	(Eg ~1.45 eV)	30.5	100

率则可以利用窗口层和吸收层的带隙变化来反映 CdS 和 CdTe 界面互扩散情况.

图 3 是四个不同 $CdCl_2$ 退火条件下 CdS/CdTe 样品量子效率曲线图. 从图中可以看出退火温度高的样品 CdTe 吸收边向长波方向移动,很有可能是 S 扩散入 CdTe 层,导致 CdTe 带隙变小.

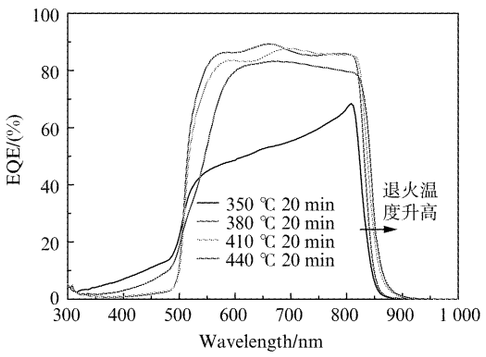

图 3　不同 $CdCl_2$ 退火条件下 CdS/CdTe 样品量子效率对比
Fig. 3　Comparison of CdS/CdTe quantum efficiency with different $CdCl_2$ treatment

量子效率还可以用来计算薄膜太阳能电池的耗尽区宽度和少子扩散长度. 对于内量子效率来说有两部分组成[3]. 一部分为耗尽区的收集效率

$$IQE_{dr} \cong 1 - \exp(-\alpha W) \quad , \quad (2)$$

其中 α 为吸收层的吸收系数,W 为耗尽区宽度.

另一部分为中性区的收集效率

$$IQE_{bulk} \cong \frac{\alpha L_n \exp(-\alpha W)}{\alpha^2 L_n^2 - 1} \times \left(\alpha L_n - \frac{[\cosh(d/L_n) - \exp(-\alpha d)]}{\sinh(d/L_n)}\right) \quad , \quad (3)$$

总内量子效率为

$$IQE = IQE_{dr} + IQE_{bulk} \cong 1 - \exp(-\alpha W) + \frac{\alpha L_n \exp(-\alpha W)}{\alpha^2 L_n^2 - 1} \times \left(\alpha L_n - \frac{[\cosh(d/L_n) - \exp(-\alpha d)]}{\sinh(d/L_n)}\right) \quad , \quad (4)$$

其中 d 为吸收层中性区厚度,L_n 为少子扩散长度.

对于 $Cu(In,Ga)Se_2$ 和 $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ 薄膜太阳能电池,由于吸收层厚度很薄,并且少子扩散长度非常小,吸收边附近的量子效率可以用式(2)近似,通过画 ln(1-IQE)与 α 曲线,斜率的绝对值即为耗尽区宽度值. 对于 CdTe 薄膜太阳能电池,由于吸收层很厚,并且少子扩散长度不能忽略,所以一般不能用式(2)近似. 对于吸收边附近的量子效率可以用式(3)近似. 这样已知耗尽区宽度 W 的情况下,通过调节少子扩散长度值,使得计算得到的曲线与实验曲线吻合,便可以求得少子扩散长度值.

在耗尽区宽度(W),少子扩散长度(L_n)都未知的情况下,可以利用式(4)通过非线性拟合的方法同时求得耗尽区和少子扩散长度. 图 4 是利用 Matlab 编程拟合 CdS/CdTe 太阳能电池量子效率求得耗尽区宽度和少子扩散长度的结果. 通过拟合结果得出耗尽区宽度为 1.2 μm,少子扩散长度为 0.68 μm,与 CV 实验测得的耗尽区宽度 1.3 μm 非常吻合. 此处量子效率拟合从 600 nm 开始,是因为在短波方向存在 CdS 吸收,其吸收的光子对量子效率并没有贡献.

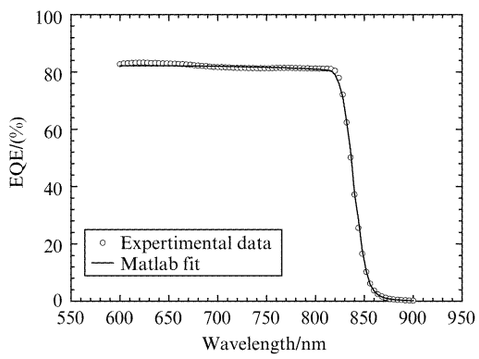

图 4　利用非线性拟合求 CdS/CdTe 薄膜太阳能电池耗尽区宽度和少子扩散长度
Fig. 4　Calculate depletion width and diffusion length for minority carriers of CdS/CdTe solar cells

3　偏压量子效率分析

图 5 是 CdS/CdTe 薄膜太阳能电池在不同偏压下测得的量子效率. 可以发现不同偏压下薄膜太阳能电池的量子效率呈现不一样的结果. 其中锁相相位翻转说明测得的电流方向发生变化,即正向偏压大于 0.6 V 时,CdS 吸收区域(300 ~ 550 nm)和背电极区域(800 ~ 900 nm)量子效率为负值. 当偏压小于器件的开路电压时,量子效率变化主要取决于器

件的串联电阻(R_s),并联电阻(r_{sh}),测量回路的电阻(R_L)以及流经器件 PN 结的正向电流(J_F). 表达式如5所示[2]

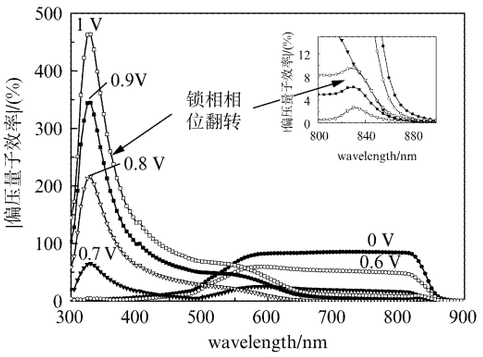

图5 CdS/CdTe 薄膜太阳能电池在不同偏压下的量子效率(绝对值)
Fig. 5 Quantum efficiency of CdS/CdTe solar cells measured at different voltage (absolute value)

$$\mathrm{AQE}(V) = \mathrm{AQE}(0)\left[1 + \frac{J_F(R_L + R_s)}{AkT/q} + \frac{R_L}{r_{sh}}\right]^{-1} \quad ,(5)$$

其中 A 为太阳能电池的品质因子,kT/q 为热电压.

式(5)表明,AQE(V)随着正向偏压增加,从 AQE(0)下降到接近0,但不会出现负的 AQE. 从图4可以看出在正向偏压达到一定值时出现了负的量子效率,甚至小于 -1. 这时就不能用式(5)来解释. Köntges et al[9]和 Gloeckler et al[10]通过假设 CdS 区域存在补偿杂质,以及背势垒区域存在电流收集,解释了偏压量子效率远远小于 -1 的现象.

通过 wxAMPS 软件[11]仿真得到的光照条件下和暗条件下 CdS/CdTe 薄膜太阳能电池能带示意图如图6所示. CdS 层存在深能级缺陷时,光照条件下 CdS 吸收光子产生电子空穴对,空穴被深能级缺陷俘获,电子被留在导带使得光照条件下 CdS 中自由电子数目大量增加,使得 CdS 导带向费米能级偏移,而在暗条件下由于自补偿杂质补偿作用使得 CdS 接近本征状态,导致 CdS、CdTe 界面处存在阻碍空穴从 CdTe 向 CdS 方向漂移的很高的势垒. 光照条件下该势垒大大减弱,所以外加偏压达到一定值时,光照条件下正向电流大于暗条件下正向电流,这时偏压量子效率将会出现负值,当光照条件下正向电流远大于暗条件下正向电流时,偏压量子效率会出现小于 -1 的情况. 因此,通过偏压量子效率可以分析窗口层区域杂质补偿情况.

分别用 Cu/Au 和 Cu/Mo 做背电极,测得在850 nm 附近 CdS/CdTe 薄膜太阳能电池偏压量子效率曲线

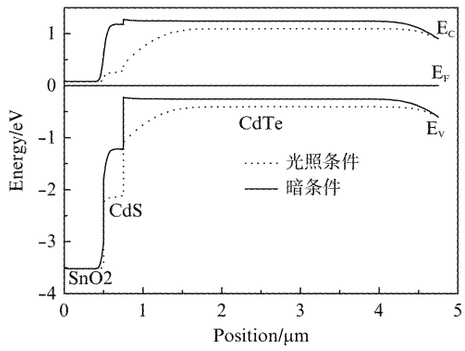

图6 暗条件和光照条件下 CdS/CdTe 薄膜太阳能电池能带图(短路条件下)
Fig. 6 Energy band of CdS/CdTe solar cells in the dark and under solar illumination (in short circuit)

图见图7. 可以发现使用 Cu/Mo 做背电极的 CdTe 薄膜太阳电池在0.6 V 之后就开始出现负的量子效率,即背电极区域出现载流子收集并且其产生的电流与光生电流方向相反,而使用 Cu/Au 的则在0.8 V 才开始出现负的量子效率,这说明使用 Cu/Mo 做背电极时背势垒要比 Cu/Au 的高. 另一方面说明背电极区域也会产生光生载流子收集并且其方向与光生电流方向相反,如果背势垒过高背电极区域会出现较明显反向载流子收集,而会大大降低器件开路电压和短路电流[12-15]. 所以通过偏压量子效率还可以分析薄膜太阳能电池背接触势垒高度.

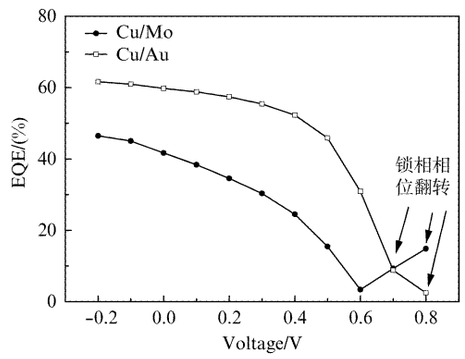

图7 不同背电极材料 CdS/CdTe 薄膜太阳能电池850nm 附近偏压量子效率对比
Fig. 7 Comparison of apparent quantum efficiency of CdS/CdTe solar cells with different back contact at 850 nm

根据式(5)可知,测量回路串联电阻以及太阳能电池寄生电阻对外加偏压量子效率会有明显影响,但对于薄膜太阳能电池来说,长波波段的光,随着外加偏压变化主要取决于器件耗尽区宽度随外加偏压变化而变化[16],这时就不能用式(5)来近似,而

应通过式(4)来推导. 对于薄膜太阳能电池长波波段,满足 $\alpha W<1$, $W>L_n$,这时式(4)可以近似为

$$\mathrm{IQE}(\lambda)\rightarrow\frac{\alpha(L_n+W)}{\alpha L_n+1}\approx\alpha(L_n+W) \quad . \quad (6)$$

已知不同偏压时 W 的值(可以通过 CV 测得),测定薄膜太阳能电池在某一固定长波段下的随不同偏压下的 IQE 值,通过画 IQE 与 W 曲线,其在 x 轴上的截距便为 $-L_n$. 对于 n^+p 结,W 随外加偏压的关系满足[17]

$$W\approx\sqrt{\frac{A\varepsilon_r\varepsilon_0}{C_T}} \quad , \quad (7)$$

其中 A 为 pn 结结面积,ε_r 为吸收层材料的相对介电常数,ε_0 为真空介电常数,C_T 则为 CV 测得的 pn 结势垒电容. 这样通过测定薄膜太阳能电池在其吸收边的某一固定波段(吸收边处才会满足 $\alpha W<1$)的偏压量子效率便可求得少子扩散长度.

4　结论

研究了偏压量子效率与薄膜太阳能电池内在特性的关系. 简单介绍了太阳能电池偏压量子效率测试设备结构示意图,以 CdS/CdTe 薄膜太阳能电池为例,通过零偏压时的量子效率分析了器件光电流不同损失机制,以及通过量子效率拟合耗尽区宽度和少子扩散长度的方法. 定性分析了偏压量子效率测试结果与薄膜太阳能电池窗口层区域杂质补偿情况、主结势垒高低、背势垒高度等的内在关系,重点介绍了量子效率随不同偏压变化的原因. 通过研究太阳能电池偏压量子效率,可以获取薄膜太阳能电池很多特性参数,对薄膜太阳能电池的制备和研究具有一定的指导意义.

References

[1] Sites J R. Quantification of losses in thin-film polycrystalline solar cells [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2003, **75**(1): 243 - 251.

[2] Sites J, Tavakolian H, Sasala R. Analysis of apparent quantum efficiency [J]. *Solar cells*, 1990, **29**(1): 39 - 48.

[3] Liu X, Sites J. Solar - cell collection efficiency and its variation with voltage [J]. *Journal of Applied Physics*, 1994, **75**(1): 577 - 581.

[4] Bätzner D L, Agostinelli G, Campo M, *et al*. Study of spatially resolved impurity diffusion in CdTe solar cells using voltage dependent quantum efficiency [J]. *Thin Solid Films*, 2003, **431 - 432**: 421 - 425.

[5] Beier J, Köntges M, Nollet P, *et al*. Importance of electron current in p-type CdTe in CdS/CdTe thin film solar cells at forward bias [J]. *MRS Proceedings*, 2001, **668**(1): 1 - 6.

[6] Kosyachenko L, Grushko E, Mathew X. Quantitative assessment of optical losses in thin-film CdS/CdTe solar cells [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2011, **96**: 231 - 237.

[7] Zhou J, Wu X, Teeter G, *et al*. CBD-Cd1? xZnxS thin films and their application in CdTe solar cells [J]. *physica status solidi* (*b*), 2004, **241**(3): 775 - 778.

[8] Wu X, Yan Y, Dhere R G, *et al*. Nanostructured CdS: O film: preparation, properties, and application [J]. *Physica Status Solidi C*, 2004, **1**(4): 1062 - 1066.

[9] Köntges M, Reineke-Koch R, Nollet P, *et al*. Light induced changes in the electrical behavior of CdTe and Cu (In, Ga) Se_2 solar cells [J]. *Thin Solid Films*, 2002, **403 - 404**: 280 - 286.

[10] Gloeckler M, Sites J. Apparent quantum efficiency effects in CdTe solar cells [J]. *Journal of Applied Physics*, 2004, **95**(8): 4438 - 4445.

[11] Liu Y, Sun Y, Rockett A. A new simulation software of solar cells—wxAMPS [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2012, **98**: 124 - 128.

[12] Demtsu S, Sites J. Effect of back-contact barrier on thin-film CdTe solar cells [J]. *Thin Solid Films*, 2006, **510**(1): 320 - 324.

[13] Niemegeers A, Burgelman M. Effects of the Au/CdTe back contact on IV and CV characteristics of Au/CdTe/CdS/TCO solar cells [J]. *Journal of Applied Physics*, 1997, **81**(6): 2881 - 2886.

[14] Nollet P, Burgelman M, Degrave S. The back contact influence on characteristics of CdTe/CdS solar cells [J]. *Thin Solid Films*, 2000, **361**: 293 - 297.

[15] Pethe S A, Takahashi E, Kaul A, *et al*. Effect of sputtering process parameters on film properties of molybdenum back contact [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2012, **100**(0): 1 - 5.

[16] Poortmans J, Arkhipov V. *Thin film solar cells: fabrication, characterization and applications*[M]. Wiley, 2006.

[17] Sze S M, Ng K K. *Physics of semiconductor devices*[M]. Wiley-interscience, 2006.