表面粗糙度对测量薄膜太阳能电池光电特性的影响

David Magginetti[1], Seokmin Jeon[2], Yohan Yoon[2,3], Ashif Choudhury[1], Ashraful Mamun[1], Yang Qian[1], Jordan Gerton[4], 和 Heayoung Yoon[1]

[1] 电气与计算机工程系，犹他大学，美国犹他州 84112 [2] 美国海军研究实验室，美国华盛顿哥伦比亚特区 20375 [3] 材料工程系，韩国航空大学，韩国高阳市 10540 [4] 物理与天文学系，犹他大学，美国犹他州 84112

摘要 — **薄膜吸收层的微结构特性对开发高性能太阳能电池至关重要。扫描探针显微术常用于测量薄膜太阳能电池的空间非均匀特性。尽管纳米尺度探针功能强大，但它可能对样品粗糙度十分敏感，从而在测量信号中引入复杂影响和非预期伪影。本文采用掠入射聚焦离子束（FIB）技术降低碲化镉表面粗糙度，同时保留太阳能电池的亚表面光电特性。我们比较了FIB抛光"前后"的纳米尺度光电特性。同步采集的开尔文探针力显微术（KPFM）和原子力显微术（AFM）图像显示，未处理碲化镉（峰谷粗糙度为 > 600nm）的接触电势差（CPD）随形貌变化。相比之下，抛光后碲化镉（< 20 nm）的CPD图不受表面粗糙度影响。我们证明，光滑的 CdTe 表面还能实现高分辨率光致发光（PL）成像，其分辨率远小于单个晶粒的尺寸（< 1 μm）。时域有限差分（FDTD）模拟展示了局部光激发与 CdTe 表面之间的相互作用。我们的研究表明，低角度FIB抛光有助于研究薄膜太阳能电池中埋藏的亚微结构性质，但需注意表面附近可能产生的离子束损伤。**

一、引言

碲化镉薄膜太阳能电池凭借成本效益高的制造工艺和可靠的发电能力，成为领先的光伏（PV）技术，已应用 20+ 年 [1, 2]。优化的近空间升华（CSS）和垂直行进沉积（VTD）技术可快速制备高质量的碲化镉薄膜。这类吸收层由非均匀微结构构成，经过后处理后，其典型晶粒尺寸约为 1 μm。先前研究表明，微结构中的电活性点缺陷和结构缺陷（即晶粒内部、晶界）会显著影响碲化镉太阳能电池的电池效率、长期稳定性和可靠性 [3, 4]。

扫描探针显微术（SPM）已广泛用于表征非均匀半导体材料和器件。其应用实例包括原子力显微镜、电子束显微镜和共聚焦光学显微术：通过在感兴趣区域进行局部激发源栅格扫描，对太阳能电池的空间分辨特性成像 [5-9]。尽管扫描探针显微镜（SPM）功能强大，但其所用的纳米尺度探针可能对样品表面粗糙度敏感，从而在测量中引入卷积信号和意外伪影。为降低样品粗糙度，人们提出并采用了多种抛光技术，包括聚焦离子束（FIB）、气体辅助刻蚀、湿法刻蚀和低温铣削 [10-12]。此前的研究表明，优化后的氩离子（Ar^+）束能够高效制备平滑表面，同时最大限度地减少可能的束流损伤 [13, 14]。

在本研究中，我们采用掠入射角聚焦离子束铣削来减小碲化镉的地形变化，同时保持样品质量。我们使用原子力显微镜/开尔文探针力显微镜测量碲化镉抛光"前后"的表面电势。对开尔文探针力显微镜数据的分析显示，未处理器件与抛光器件具有不同的接触电势差剖面。我们展示了光致发光成像，可分辨单个晶粒和晶界的发光特性。我们进行了 FDTD 仿真，以可视化碲化镉微结构的光吸收剖面，说明纳米尺度光致发光成像中局部光源与晶粒及晶界之间的非均匀相互作用。

II. 实验

本研究采用从太阳能电池板 [6] 中取出的常规硫化镉/碲化镉太阳能电池。图 1(a) 展示了通过原子力显微术（AFM）获得的未处理碲化镉代表性地形图像。在该采样区域（10 μm × 10 μm）内，晶粒尺寸不规则，范围从 < 1μm 到数 μm，峰谷差最高达 0.6 μm。为降低表面粗糙度，我们以 $^+$ 抛光

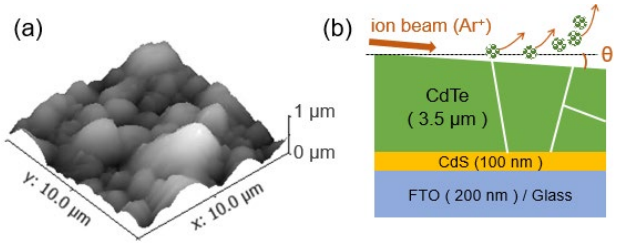


图 *1*。（a）使用原子力显微镜获得的碲化镉形貌。（b）离子束铣削示意图。

工艺处理样品，入射离子束能量为 3 keV，持续一小时。离子束以 1° 的掠射角照射，仅去除一层薄薄的碲化镉，同时保持碲化镉块体不变（Fischione 1060）。图 1(b) 的示意图展示了离子束铣削过程。我们同时采集了铣削前（“未处理”）和铣削后（“抛光”）样品的开尔文探针力显微镜（接触电势差）图像和原子力显微镜（形貌）图像（Bruker 原子力显微镜探针；OSCM-PT-R3）。悬臂梁探针尖端直径为 20 nm，探针的共振频率设为 ≈ 71 kHz，弹簧常数为 2 N/m。使用定制共聚焦显微镜系统进行 405 n m 光致发光成像。通过浸没物镜（100x）在油介质（Cargille B 型）中采集光致发光图。我们采用时域有限差分（FDTD）模拟，研究激光束在光滑和粗糙样品表面的碲化镉中的吸收曲线（Ansys Lumerical）。FDTD 方法常用于求解目标样品中的电磁相互作用。模型中定义了空间和时间上的离散网格，并在其上以数值方法求解麦克斯韦方程组。我们使用标准材料库（J. A. Wollam Ellipsometry Solutions）建立碲化镉在不同波长下的折射率和消光系数。模拟中的网格尺寸设为 0.25 nm。

III. 结果与讨论

对从同一块太阳能电池板中取出的两块碲化镉太阳能电池进行了纳米尺度扫描探针显微镜测量。为了抛光其中一个样品，我们使用了 3 kV Ar^+ 束，以相对于 CdTe 表面平行、呈 1°角的方向进行照射（图 1b）。我们的铣削条件旨在去除 CdTe 表面的明显结构（≈ 100 nm），而非制备原子级平滑的表面，从而在抛光后保持较低的表面粗糙度。图 2(a, b) 展示了“抛光前（未处理）”和“抛光后”的 CdTe 表面形貌。未处理 CdTe 的最大峰谷粗糙度为 ≈ 600 nm，铣削后显著降至 ≈ 80 nm。

图 2(c、d) 中的开尔文探针力显微镜图显示了碲化镉微结构的电势差。显然，未处理碲化镉的电势分布（即接触电势差）与形貌密切吻合。晶粒顶部的接触电势差较低（≈ 1.020 V），而晶界的接触电势差（≈ 1.035 V）高于相邻的晶粒内部。我们观察到，经过 Ar^+ 束铣削后，整体接触电势差降至约 30 mV（图 2d）。这一降低可能归因于富 TeO_x的碲化镉表面被去除，从而露出了裸露的 CdTe 次表面。与未处理样品不同，抛光碲化镉的接触电势差变化与残余表面粗糙度无关，图 2 中红框标出了相关区域。抛光碲化镉的晶粒内部与晶粒晶界之间的接触电势差（≈ 20 mV）与未处理样品相近。我们通过开尔文探针力显微镜观察到的晶界附近接触电势差分布与先前的研究结果一致

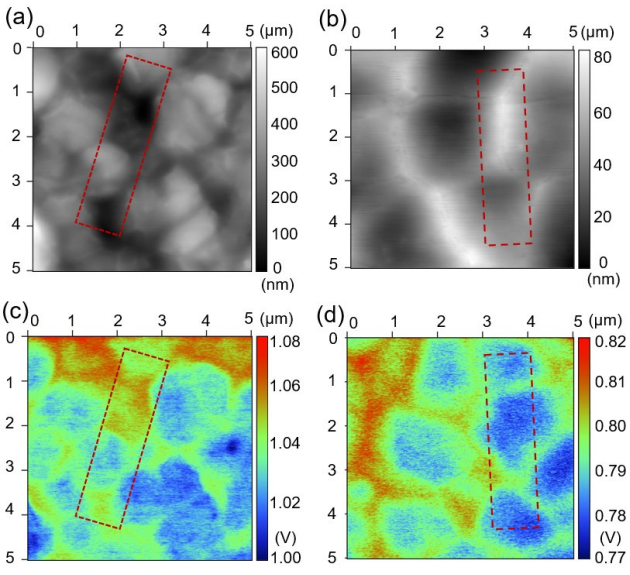


图*2*。未处理（a、c）和抛光（c、d）碲化镉太阳能电池的形貌和表面电势图。

Jiang等人的研究中，碲化镉样品先用 4 kV Ar^+ 束抛光，随后在 250 °C 下退火 [5]。

抛光后的 CdTe 表面可实现高分辨率光致发光成像，其空间分辨率远小于单个晶粒（< 1 μm）。在我们的共聚焦光致发光系统中，100 倍物镜（数值孔径 [NA] = 1.4）将准直激光束（λ = 405 nm）聚焦于 CdTe 上，样品朝下置于盖玻片上。我们使用浸没镜油（n = 1.5）来匹配光致发光装置中各部分的折射率（浸没物镜 / 油 / 盖玻片 / CdTe），从而提高分辨率。

图 3 比较了在未处理和抛光的碲化镉太阳能电池上获得的代表性光致发光图像。总体而言，对于这两种样品，晶界附近的光致发光均低于晶粒内部。该观察结果与先前的研究一致，即晶界附近的缺陷充当非辐射

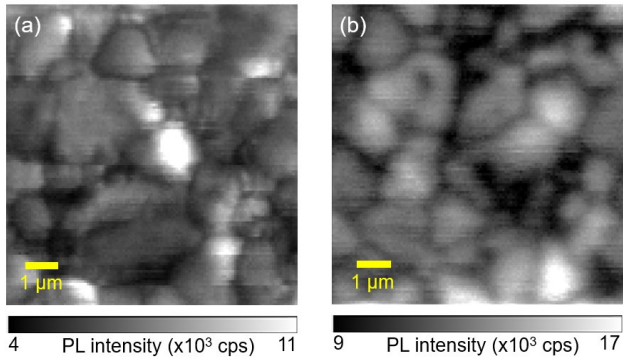


图*3*。使用405纳米激光束激发的（a）未处理和（b）抛光碲化镉太阳能电池的光致发光图。图像中的每个像素（128 × 128 像素）表示带隙附近（≈ 820 纳米）的积分光致发光强度。

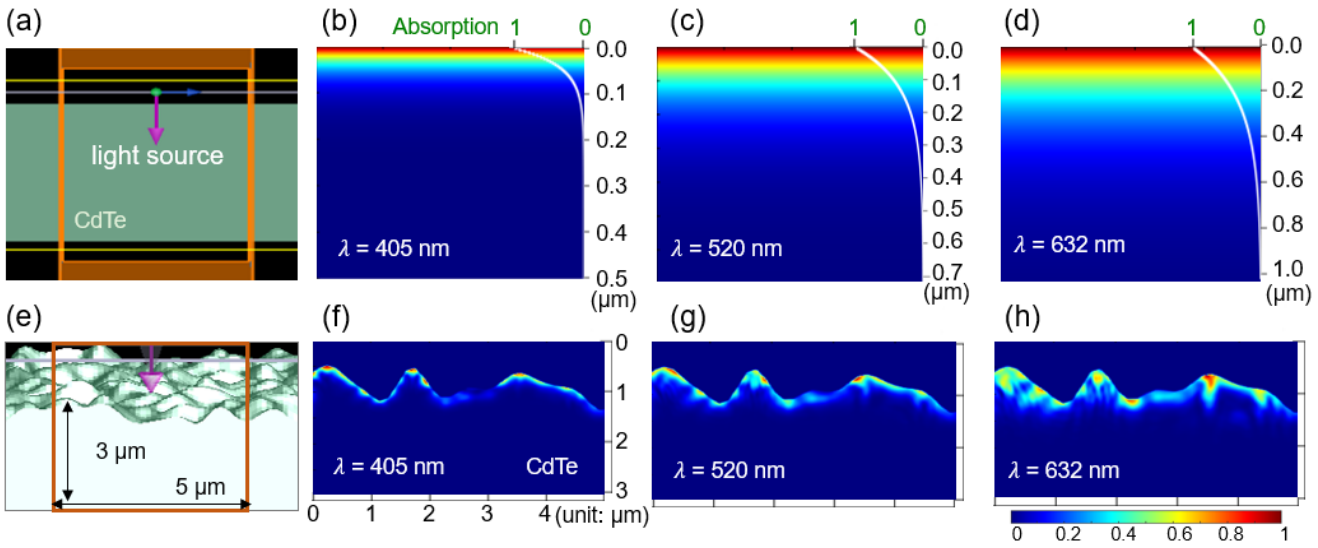


图*4*。405纳米激光束照射下平面和粗糙表面碲化镉的吸收曲线。FDTD仿真区域（a、e中的橙色方框）包括完美匹配层（PMLs）和周期性边界条件。

复合中心，降低了带隙附近的光致发光强度 [9, 15]。未处理样品的光致发光图中亮度对比度似乎遵循碲化镉微结构的形貌，在部分晶粒边缘出现随机分布的亮点。相比之下，抛光样品的光致发光在碲化镉的晶粒内部与晶界之间呈现出相对均匀的对比度。亮点主要出现在晶粒内部的中心，并向相邻晶界按比例减弱。光致发光图中的暗区很可能与集中分布的缺陷有关，而不是由形貌引入的非预期伪影。

我们建立了平滑和粗糙碲化镉表面的时域有限差分模型，以了解光源（即激光束）与形貌的相互作用，以及这种相互作用与非均匀微结构相结合后对高分辨率光致发光成像的影响。模型示意图见图4（a、e）。我们根据图1(a)中原子力显微镜测得的表面粗糙度，构建了粗糙碲化镉表面模型。除了光致发光成像中使用的405 nm光源（图3），我们还模拟了光致发光测量中常用的520 nm和632 nm光源下的吸收分布。图4比较了粗糙表面与相应平面结构的吸收曲线。正如预期，平面结构中的光吸收呈指数衰减；在405 nm、520 nm和632 nm光照下，估算的吸收深度分别约为39 nm、113 nm和215 nm。图4（f ~ h）展示了模拟得到的粗糙CdTe表面的代表性吸收分布图。显然，碲化镉薄膜的凸起结构能够吸收更多来自入射激光束的光子。由于光散射，晶界附近的光吸收会受到相邻晶粒形貌的影响。我们的模拟结果表明，光致发光图像中观察到的随机亮斑可归因于粗糙CdTe表面的形貌，而非其本征性质。

IV. 结论

总之，我们展示了表面粗糙度对测量碲化镉太阳能电池纳米尺度光电特性的影响。通过使用浅角度离子束降低表面粗糙度，KPFM探针能够测量碲化镉太阳能电池的次表面接触电势差分布。抛光后的表面使光致发光成像能够以远小于单个晶粒的空间分辨率进行（< 1 μm）。我们的时域有限差分仿真显示，粗糙碲化镉表面的光吸收不均匀，表明表面粗糙度会影响纳米尺度光电表征。我们的研究表明，低角度FIB抛光有助于研究薄膜太阳能电池埋藏的亚微结构性质，但需注意表面附近可能发生的离子束损伤。

致谢

本研究获美国能源部能源效率与可再生能源办公室（EERE）DE-FOA-0002064计划资助，项目编号为DE-EE0008983。本研究部分获美国国家科学基金会（NSF）职业发展奖（编号2048152）资助。本研究部分使用了犹他大学USTAR共享设施，并获美国国家科学基金会材料研究科学与工程中心计划（MRSEC）资助，项目编号为DMR-1121252。感谢P. Perez、M. Wang和Z. Liu提供宝贵意见，并培训我们使用测量系统。

参考文献

[1] G. M. Wilson等，“2020年光伏技术路线图”，（英文），《物理学杂志*D*：应用物理》，第53卷，2 2020 49，第12期，12月。[2] S. G. Kumar和K. S. R. K. Rao，“CdTe/CdS薄膜异质结光伏器件的物理与化学：基础与关键方面”，（英文），《能源与环境科学》，第7卷，第1期，第45-102页，2014年1月。[3] J. D. Major，“CdTe薄膜太阳能电池中的晶界：综述”，（英文），《半导体科学与技术》，第31卷，第9期，2016年9月。[4] I. Visoly-Fisher、S. R. Cohen、K. Gartsman、A. Ruzin和D. Cahen，“通过单晶界扫描探针显微术理解晶界在多晶太阳能电池中的有益作用”，（英文），《先进功能材料》，第16卷，第5期，第649-660页，2006年3月20日。[5] C. S. Jiang等，“利用扫描电容显微镜对砷掺杂CdTe薄膜中的空穴密度不均匀性进行成像”，（英文），《太阳能材料与太阳能电池》，第209卷，2020年6月1日。[6] H. P. Yoon等，“利用低能电子束对碲化镉太阳能电池进行局部电学表征”，（英文），《太阳能材料与太阳能电池》，第117卷，第499-504页，2013年10月。[7] C. X. Xiao等，“CdSeTe/CdTe太阳能电池中载流子输运的显微可视化”，（英文），《*ACS*应用材料与界面》，第14卷，第35期，第39976-39984页，2022年9月7日。[8] Y. Yoon等，“多晶光伏器件中带隙与缺陷的纳米尺度成像和光谱学”，（英文），《纳米尺度》，第9卷，第23期，第7771-7780页，2017年6月21日。

[9] A. Abudulimu 等，“CdSe/CdTe双层太阳能电池的光物理性质：共焦拉曼与光致发光显微镜研究”，载于*2022*年 *IEEE*第*49*届光伏专家会议（*PVSC*），2022年，第1088–1090页。[10] L. A. Giannuzzi 和 F. A. Stevie，《聚焦离子束导论：仪器技术、理论、技术与实践》。纽约：Springer，2005年。[11] N. I. Kato，“降低聚焦离子束对透射电子显微镜样品的损伤”，《电子显微镜学杂志》，第53卷，458，2004年5月，第451页。[12] E. M. Turner、K. R. Sapkota、C. Hatem、P. Lu、G. T. Wang 和 K. S. Jones，“通过湿化学蚀刻FIB提取TEM薄片，实现对三维纳米结构的无损分析”，《超显微镜》，第216卷，第113049页，2020年9月1日。[13] M. J. Campin、C. S. Bonifacio、P. Nowakowski、P. E. Fischione 和 L. A. Giannuzzi，“在各种碳膜载网上安装的离体提取FIB样品的窄束氩离子铣削”，2018年，第339–344页：ASM International。[14] Y.-L. Hsu 等，“氩离子束抛光金属卤化物钙钛矿的亚表面特征”，第 arXiv:2212.13694页，访问日期：2022年12月1日。网址：https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/2022 2212136 94 arXiv H [15] D. Kuciauskas 等，“薄膜光伏太阳能电池中CdS/CdTe界面的光谱分辨和时间分辨光致发光分析”（英文），《应用物理学快报》，第102卷，第17期，2013年4月29日。