中国科学: 物理学 力学 天文学 2026 年 第 56 卷 第 4 期: 240011
SCIENTIA SINICA Physica, Mechanica & Astronomica physcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS
评 述 西安交通大学建校130周年专辑

CdTe太阳能电池扩展缺陷的光电性能影响与调控策略

王蔓[1,2], 李璇[1,2], 巫可泉[1,2], 耶红刚[1,2], 伍叶龙[1,2*]

1. 西安交通大学物理学院, 教育部物质非平衡合成与调控重点实验室, 陕西省先进功能材料及介观物理重点实验室, 西安 710049
2. 光伏技术与系统陕西省高校工程研究中心, 西安 710018
*联系人, E-mail: yelongwu@xjtu.edu.cn

收稿日期: 2025-12-17; 接受日期: 2026-01-19; 网络出版日期: 2026-03-02
国家自然科学基金(编号: 12374074, 11874294)资助项目

摘要 CdTe多晶薄膜太阳能电池的效率仍显著低于理论极限, 扩展缺陷(主要为晶界与位错)是限制其性能的关键因素之一. 传统观点将晶界视为有害复合中心, 但研究表明, $CdCl_2$处理后Cl杂质诱导晶界发生n型反转, 形成局域p-n-p结, 使其转变为载流子收集通道, 成为性能提升的核心机制. 同时, 位错研究取得新进展: 一方面可通过空穴注入降低其密度; 另一方面, 特定构型的位错对可促进光生载流子分离, 挑战了其传统角色认知. 本文系统梳理了CdTe扩展缺陷的原子结构、电子特性及其影响光电性能的机制, 并分析了相应钝化与调控策略. 最后, 对杂质协同效应与缺陷长效稳定性等未来研究方向进行展望, 为通过缺陷工程进一步优化器件性能提供参考.

关键词 CdTe太阳能电池, 晶界, 位错, 钝化, 第一性原理

PACS: 73.20.At, 73.61.Ga, 73.50.Gr, 73.40.Lq

1 引言

目前, 单晶硅(Si)太阳能电池凭借约27.6%的光电转换效率(Power Conversion Efficiency, PCE), 在光伏市场中占据主导地位, 并已广泛应用于集中式光伏电站与分布式建筑屋顶光伏系统. 然而, 受其本征间接带隙和较低光吸收系数的限制, 单晶硅通常需制备200–250 μm的厚度方可实现有效的太阳光捕获与载流子收集, 导致电池本身呈现明显的刚性、易碎性与重量较大的特点, 难以兼容柔性或透光基板(如建筑幕墙、车窗和可穿戴设备等)的应用需求. 因此, 近年来, 薄膜太阳能电池因其在轻量化、柔性化与半透明化方面的突出潜力, 引起了研究领域的广泛关注[1–3].

CdTe (碲化镉)多晶薄膜太阳能电池是薄膜太阳能技术中的重要代表, 其实际应用规模仅次于单晶硅太阳能电池. 该电池的制造始于从锌铜矿的开采与精炼过程中提取并纯化镉和碲等关键矿物元素, 这些元素常作为冶炼副产品获得. 随后在玻璃衬底上通过气相沉积或类似方法依次制备透明导电氧化物层、CdTe吸收层和背接触层, 各层厚度仅为微米量级. 电

引用格式: 王蔓, 李璇, 巫可泉, 等. CdTe太阳能电池扩展缺陷的光电性能影响与调控策略. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2026, 56: 240011
Wang M, Li X, Wu K, et al. Influence of extended defects on the optoelectronic properties and control strategies in CdTe solar cells (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2026, 56: 240011, doi: 10.1360/SSPMA-2025-0638

© 2026《中国科学》杂志社

池单元经激光刻划或化学蚀刻进行图案化定义后，最终经封装、加框和表面保护处理完成组装. 整个生产工艺具备良好的经济性和规模化潜力[1].

CdTe吸收层是太阳能电池的核心功能材料，其直接带隙约为1.5 eV, 具备极高的可见光吸收系数[1,2]. 然而，目前该类电池的最高认证PCE仅为23.1%[4]，仍远低于Shockley-Queisser理论极限(32%)[5]. PCE主要由开路电压(V_{oc})、短路电流密度(J_{sc})和填充因子(FF)共同决定. 目前, J_{sc}和FF已可达到理论值的约90%, 但V_{oc}仅实现理论值的76%，成为制约效率提升的关键瓶颈[6,7]. V_{oc}受限的主要原因包括少数载流子寿命较短、载流子体浓度偏低以及背接触界面存在的非欧姆损耗. 因此, 除普遍采用Cu等元素进行p型掺杂以提升载流子浓度外，还需通过深能级缺陷钝化工艺来延长载流子寿命，从而系统性地提升器件的开路电压和整体性能[8–10]. 其中, 扩展缺陷是这些深能级缺陷的主要来源[11,12].

近年来, 随着原子尺度表征技术的飞速发展, 特别是像差校正扫描透射电子显微镜(Aberration-Corrected Scanning Transmission Electron Microscopy, AC-STEM)和原子探针层析技术(Atom Probe Tomography, APT)的应用, 使得直接观察CdTe中扩展缺陷的原子结构及其化学组成成为可能[13,14]. 同时, 基于密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)的第一性原理计算为理解缺陷的电子结构和形成机制提供了强有力的理论工具[13,15]. 这些技术的进步极大地推动了我们对CdTe中扩展缺陷行为的理解.

值得注意的是，对扩展缺陷的传统认知正在发生根本性转变. 过去普遍认为晶界和位错是有害的载流子复合中心, 必须尽可能消除或抑制. 然而, 最新研究表明, 通过适当的化学修饰和能带工程, 某些扩展缺陷可以被“功能化”，转变为有益的载流子收集通道或分离中心[16–18]. 这一认识上的突破为通过缺陷工程进一步提升CdTe太阳能电池性能开辟了新的途径.

在晶界研究方面，氯化镉($CdCl_2$)处理作为CdTe太阳能电池制备过程中的关键工艺步骤，其作用机制已得到深入研究. 传统观点认为$CdCl_2$处理主要促进CdTe层的再结晶和晶粒长大，但近年来的研究表明, Cl杂质在晶界处的选择性偏聚和电子结构的调制作用可能更为关键[8,19–21]. 通过第一性原理计算和先进的表征技术, 研究人员发现Cl在晶界处替代Te位点(Cl_{Te})不仅可以钝化深能级缺陷态, 还能诱导晶界区域的n型反转, 形成局域p-n-p结, 从而增强载流子收集效率[22–24].

在位错研究方面，传统上认为位错是不可避免的有害缺陷, 必须尽可能降低其密度. 然而, 最新研究发现某些特定构型的位错对(Dislocation Pairs)具有促进载流子分离的功能[25]. 此外，通过空穴注入可以诱导位错对的自发湮灭, 为降低位错密度提供了新方法[13]. 这些发现挑战了对位错传统角色的认知，表明通过精确控制位错的类型、密度和空间分布, 可能实现“变害为利”的效果.

在缺陷相互作用方面, 多种杂质(如Cl, S, Se, O, Cu等)在扩展缺陷处的协同效应日益受到关注[18–20,26–28]. 不同杂质之间的相互作用可能导致复杂的钝化效果，有些组合可能产生协同增强的钝化效应，而有些组合则可能导致性能退化. 理解这些复杂的相互作用对于优化CdTe太阳能电池的制备工艺和长期稳定性具有重要意义.

在表征技术方面，多种互补技术的联合应用为全面理解扩展缺陷的性质提供了有力手段. 电子束诱导电流(Electron Beam Induced Current, EBIC)技术可以直接观察晶界处的载流子收集效率[29]；扫描开尔文探针显微镜(Scanning Kelvin Probe Microscopy, SKPM)可以测量晶界处的表面电势和能带弯曲[30]；阴极发光(Cathodoluminescence，CL)和光致发光(Photoluminescence，PL)可以评估缺陷的非辐射复合活性[31]；而高分辨率二次离子质谱(High-Resolution Secondary Ion Mass Spectroscopy，NanoSIMS)则可以精确分析杂质在缺陷处的分布[32]. 这些表征技术的进步为从多个角度理解扩展缺陷的性质提供了可能.

在理论研究方面, 除了传统的DFT计算外, 近年来发展的机器学习势函数(Machine Learning Potentials)使得更大尺度、更长时间的第一性原理精度模拟成为可能[33]. 此外，多尺度模拟方法将量子力学计算与经典分子动力学、相场模拟等方法相结合，可以跨越从原子尺度到器件尺度的多个层次，更全面地描述扩展缺陷的行为[34,35].

综上所述，突破CdTe电池效率瓶颈的关键在于深入理解并有效调控其体内的扩展缺陷. 尽管挑战巨大，但近年来原子尺度表征技术与理论计算的融合，已逐步揭开晶界与位错复杂行为的神秘面纱，并催生了从“被动抑制”到“主动利用”缺陷的调控新策略. 本文将

系统梳理CdTe薄膜中主要扩展缺陷的类型与原子结构特征，重点评述这些缺陷影响器件光电性能的物理机制，并分析当前主流的钝化方法与新兴的缺陷工程策略的有效性及内在原理，以期为该领域的后续研究提供清晰的视角和有益的参考.

2　扩展缺陷的类型

2.1　晶界

晶界是多晶材料中相邻晶粒之间的界面，这些晶粒可具有相同或不同的晶体结构. 材料的光电性能不仅取决于其本体的晶体结构，还在很大程度上受到晶界等界面特性的调控. 根据相邻晶粒间的取向差异及其旋转轴的相对方位，晶界可分为倾斜晶界、扭转晶界和混合晶界三类: 倾斜晶界的旋转轴平行于晶界平面; 扭转晶界的旋转轴垂直于晶界平面; 混合晶界则具有既不平行也不垂直的旋转轴取向.

为定量描述晶界结构，Ranganathan[36]和Bollmann[37]提出了重合位置点阵(Coincident Site Lattice, CSL)模型 .该模型将晶界视为两套晶格中相互重合的格点所构成的超点阵，其数学本质为两晶格平移子集的交集. 重合位置点阵可用重合指数Σ表征，该指数定义为重合晶胞与原始晶胞的体积之比，亦即重合格点数目与总格点数目的比值. 在立方晶系材料中，Σ为一奇整数.

在CdTe太阳能电池中，最具代表性的晶界类型为高度对称的倾斜晶界Σ3(111)与Σ3(112)，其原子尺度结构已通过高分辨率透射电子显微镜(High Resolution Transmission Electron Microscopy, HRTEM)得以精确解析[11,38,39]. Σ3(111)晶界具有最低的形成能，表现出高度有序的界面结构，且因其未在带隙中引入任何缺陷态，对电学性能的影响较为有限，故并非当前研究关注的焦点. 相比之下，Σ3(112)晶界存在两种可能的终端构型: Te核晶界已在富碲条件下被证实为热力学最稳定形态; 而Cd核晶界虽在理论上可能存在，其原子结构与电子特性尚未获得系统研究. 此外，当前研究还涵盖了其他类型的晶界，包括Σ5(310)，Σ5(120)以及混合型(110)/(100)晶界等. 图1(a)中展示了Σ9晶界的结构. 这些晶界因具有不同的原子配位环境与局域电子结构，可能对载流子输运和复合机制产生显著影响[24,40].

晶界作为扩展缺陷，其区域常存在点缺陷、位错以及第二相析出或杂质偏聚等晶体缺陷，这些缺陷可能破坏晶界区域的电学与结构平衡. 值得指出的是，某些杂质元素可通过饱和悬挂键或调制势垒高度实现对晶界性能的钝化与改善. 点缺陷可能源于晶体生长过程中的非平衡凝结，亦或在后续热处理过程中发生再分布，导致其在晶界与晶粒内部之间存在浓度梯度，进而影响材料的宏观光电特性.

从原子尺度看，晶界的结构特征主要由其局域原子配位环境决定. 在理想的Σ3(111)共格孪晶界中，所有原子保持完美的四配位结构，不存在悬挂键或错键(Wrong Bonds)，因此不引入带隙态. 而在Σ3(112)晶界中，由于界面原子的配位不饱和，会形成Te–Te或Cd–Cd错键，这些错键在带隙中引入深能级缺陷态，成为载流子的非辐射复合中心[24]. 第一性原理计算表明，Σ3(112)Te核晶界中包含2对未配位Te原子(Te1和Te1′，Te2和Te2′)构成的Te–Te错键，以及1对未配位Cd原子(Cd1和Cd2)形成的Cd–Cd错键. 这些错键在带隙中引入三个深能级缺陷态(GS1，GS2和GS3)，分别由Te1–Te1′错键、Te2–Te2′错键和Cd1–Cd2错键贡献[24].

除了结构缺陷外，杂质在晶界处的偏聚行为对晶界的电学性质具有重要影响. 在CdTe太阳能电池的制备过程中，多种杂质元素可能通过扩散在晶界处富集，包括来自$CdCl_2$处理的Cl、来自CdS层的S、来自沉积环境的O，以及用于形成背接触的Cu等[10,18,19,26,27]. 这些杂质元素在晶界处的偏聚浓度通常远高于晶粒内部，可能高达几个原子百分比. 杂质偏聚不仅影响晶界的电学性质，还可能改变晶界的结构和稳定性. 例如，Cl在晶界处的偏聚可以显著降低晶界的形成能，促进晶界的稳定化[21].

晶界的电学性质不仅取决于其本征的原子结构，还受到杂质偏聚、点缺陷分布以及外部条件(如温度、光照、偏压等)的强烈影响. 因此，对晶界性质的理解需要综合考虑多种因素的协同作用. 近年来，随着表征技术和理论模拟能力的提升，对晶界性质的研究正从静态描述向动态演化发展，从单一因素分析向多因素耦合研究转变，这为更全面地理解晶界在CdTe太阳能电池中的作用提供了新的机遇.

2.2　位错

晶界在晶体生长或固态相变过程中，因杂质偏聚、

温度起伏或应力场作用而发生结构畸变，导致晶体内部基元排列偏离理想周期序，原子列方向产生不连续变化，形成一类具有线状拓扑特征的晶体缺陷，即位错. 位错可分为两种基本类型：刃型位错与螺型位错. 其几何定义为滑移面上已滑移区与未滑移区的分界线, 称为位错线. 刃型位错的核心特征在于插入一个额外的半原子面, 破坏了晶体的平移对称性, 导致位错线周围产生非均匀弹性应变场，并伴生压缩与拉伸应力区. 螺型位错的独特性质表现为其滑移方向平行于位错线，因而位错线保持直线形态. 垂直于位错线的晶面失去平面性，转变为连续螺旋曲面. 该类型位错引起的晶格畸变主要为平行于位错线方向的剪切应变, 其应变场具有轴对称性.

为定量表征位错导致的晶格畸变强度与方向，引入伯氏矢量(Burgers Vector, **b**)作为该缺陷的核心拓扑参量. 在简单立方晶体中, **b**通常与晶格矢量一致; 而在实际晶体中, **b**可小于、等于或大于单位晶格矢量. 若**b**等于单位晶格矢量，则称为单位位错；若**b**为晶格矢量的整数倍，则称为全位错，其滑移不改变晶体的堆垛序. 若**b**不等于晶格矢量的整数倍，则属不全位错, 又称部分位错，其运动将导致堆垛层错或原子配位序列的改变.

在大多数具有闪锌矿结构的化合物半导体(包括CdTe)中, 60°位错和螺型位错是主要的位错类型. 由于这类材料具有较低的堆垛层错能，这些全位错容易发生解离，形成由堆垛层错连接的一对部分位错：60°位错可分解为一个30°部分位错和一个90°部分位错，而螺型位错则可分解为两个30°部分位错. 其中，30° Shockley部分位错被认为是最重要的类型(如图1(b)所示)[41]，这归因于其形成能较低，且在闪锌矿材料中主导位错的迁移行为. 此外，实验中还观测到诸如洛默-科垂尔锁(Lomer-Cottrell Lock)和赫斯锁(Hirth Lock)等其他位错构型.

位错的核心结构对其电学性质具有决定性影响. 在CdTe中, 30° Shockley部分位错根据其核心原子列的类型可分为Cd核位错和Te核位错[13]. 第一性原理计算表明，Cd核位错和Te核位错分别呈现浅施主和浅受主特性, 当它们成对出现时会发生电荷转移, 形成局域偶极场和能带弯曲[25]. 这种能带弯曲有利于光生电子-空穴对的分离，电子向Cd核区域移动，空穴向Te核区域聚集，从而抑制非辐射复合. 这一发现挑战了位错必然是有害复合中心的传统观点，表明某些特定构型的位错可能具有有益的载流子分离功能.

位错的动力学行为对其在器件制备和服役过程中的演化具有重要影响. 最近的研究通过像差校正扫描透射电子显微镜实时观察了CdTe中部分位错的运动过程，发现Cd核位错比Te核位错更易移动，迁移速率约为后者的2倍[16]. 位错核心处存在未配对原子列(悬挂键)的结构更具迁移性, 因为这些悬挂键促进了周围原子间的键交换过程，从而显著降低了位错滑移的能

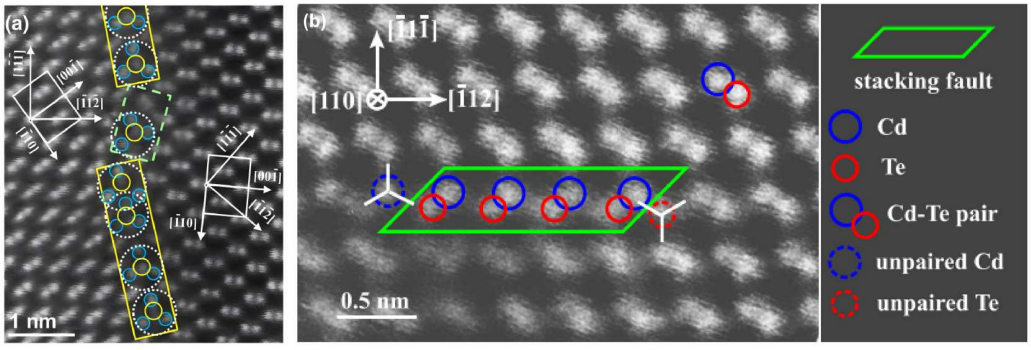


图 1　CdTe中晶界与位错示例图. (a) STEM Z对比度图像, 显示Σ9 GB (Grain Boundary), 具有对称(黄色框)和不对称(绿色虚线框)段. 对称和非对称Σ9 GB的基本成分都是Cd_3Te位错核(白色虚线圆). 蓝色小实心圆和黄色大实心圆分别表示单个Cd和Te柱. 经授权转载自文献[24]. Copyright©2014, American Physical Society. (b) 30° Shockley部分位错对的STEM图像. 经授权转载自文献[41]. Copyright©2019, American Chemical Society

Figure 1　Example diagram of grain boundaries and dislocations in CdTe. (a) STEM Z-contrast image showing a Σ9 GB with symmetric (yellow boxes) and asymmetric (green dashed box) segments. The basic components of both the symmetric and asymmetric Σ9 GBs are Cd_3Te dislocation cores (white dashed circles). The small blue and large yellow solid circles indicate single Cd and Te columns, respectively. Reprinted with permission from ref. [24]. Copyright©2014, American Physical Society. (b) STEM image of a 30° Shockley partial dislocation pair. Reprinted with permission from ref. [41]. Copyright©2019, American Chemical Society.

量势垒. 相比之下, 无悬挂键结构的90° Shockley位错则难以移动, 其核心原子间存在错键(如Cd–Cd或Te–Te错键), 需要额外能量以打破这些键合结构.

位错与其他缺陷的相互作用也是研究的重要方向. 位错可以作为杂质扩散的快速通道, 促进杂质在材料中的重新分布[11]. 同时, 位错与点缺陷的相互作用可能导致位错的钉扎或释放, 影响材料的力学和电学性质. 此外, 位错与晶界的相互作用可能形成复杂的缺陷网络, 对载流子的输运和复合产生重要影响[42].

理解位错的结构、电学性质和动力学行为对于控制CdTe太阳能电池的性能至关重要. 通过适当的工艺调控, 可以降低有害位错的密度, 促进有益位错构型的形成, 或者利用位错的动力学特性实现缺陷的自我修复, 从而进一步提高器件的效率和稳定性.

3　扩展缺陷对光电性能的影响机制与调控策略

3.1　晶界的双重角色: 复合中心与钝化机制

在多晶CdTe薄膜太阳能电池中, 晶界作为材料内部的重要结构特征, 其电学行为对器件性能具有决定性影响. 未经处理的CdTe材料中, 晶界因高密度的悬挂键和缺陷态(如Cd–Cd或Te–Te错键)而成为强非辐射复合中心, 导致载流子寿命缩短和开路电压显著降低, 从而严重限制电池效率. 例如, 如图2(a)所示, 采用LDA+U方法计算的Σ3(112)Te核晶界包含2对未配位Te原子(Te1和Te1′, Te2和Te2′)构成的Te–Te错键, 以及1对未配位Cd原子(Cd1和Cd2)形成的Cd–Cd错键. 电子结构的计算清晰显示了由Te1–Te1′错键、Te2–Te2′错键和Cd1–Cd2错键贡献的三个深带隙态(GS1, GS2和GS3). 电荷密度图显示, 电荷高度集中在Te–Te和Cd–Cd错键原子周围, 表明这些错键是导致Σ3(112)Te核晶界深带隙态的主要原因. 这些位于Te核晶界上的局域深间隙态作为空穴和电子的非辐射复合中心, 从而影响太阳能电池的效率[15,43].

然而, 通过关键的氯化镉($CdCl_2$)热处理, 晶界的本性与功能得以彻底改变. 该处理促使氯(Cl)原子选择性地偏聚于晶界区域, 有效钝化深层缺陷态. 更为重要的是, Cl的引入可能导致晶界局部区域呈现n型特性, 形成向下能带弯曲, 进而在晶界与p型晶粒内部之间建立起局部的p-n-p结. 这种能带结构有利于光生电子-空穴对的分离, 并将电子导向晶界这一低阻通路进行收集, 从而显著增强载流子收集效率. 这一机制已通过EBIC和 SKPM等表征技术直接证实, 例如, EBIC技术观测到经过处理的晶界处出现明亮的电流收集增强对比度(如图2(c)所示)[44]. 从原子尺度看, $CdCl_2$处理的核心机制在于Cl原子在晶界处替代Te原子, 形成高度局域化的Cl_{Te}缺陷, 替代比例可达约50%, 且仅限于晶界附近1–2 nm范围内. DFT计算表明, 足够的Cl掺杂使晶界区域由p型反转为n型, 从而形成内置电场, 驱动电子向晶界、空穴向晶粒内部运动. 该机制源于静电作用, 与晶界的几何结构无关, 因此适用于各类随机晶界, 这解释了$CdCl_2$处理对多晶CdTe电池具有普遍有效性的原因. 值得注意的是, Cl掺杂不仅消除了由晶界中错键引入的带隙缺陷态, 还通过引入的静电势场促进载流子分离, 使晶界从传统的载流子复合中心转变为高效的载流子收集和传输通道[8–10,19,24,45,46].

除了Cl之外, 其他杂质(如从CdS层扩散而来的硫(S)、在沉积过程中引入的氧(O), 以及用于形成背接触的铜(Cu)等)也通过晶界进行扩散和偏聚, 共同参与并复杂化了晶界的化学态和电学行为[8,10,40,47–54]. 例如, O可能辅助钝化, 但会减小晶粒尺寸[55,56], 而Cu的迁移则可能与长期性能衰减有关[53,57]. 近年来, 研究进一步揭示了多种杂质(如Se和S)与Cl的协同钝化效应. 例如, Shah等人[46]的研究表明, Se和Cl在晶界处存在共钝化机制: Cl的引入(Cl_{Te})虽钝化了深能级受主态, 但可能引入高密度深能级施主态; 而当Se和Cl共同存在时(Se_{Te} + Cl_{Te}), 晶界处的深受主缺陷被完全钝化, 仅保留施主态, 进一步增强了n型反转效应, 降低了复合概率, 提高了少数载流子寿命. 这种协同作用通过NanoSIMS和电子背散射衍射(Electron Backscatter Diffraction, EBSD)等技术得以验证, 表明Cl主要富集于晶界, 而Se则通过晶界扩散至晶粒内部, 形成梯度分布的$CdSe_xTe_{1-x}$合金结构.

类似地, 如图2(b)所示, S与Cl的共掺杂也被证明对特定晶界(Σ3(112)Te核晶界)具有显著钝化效果. 第一性原理计算表明, S和Cl的共钝化在特定化学势范围内可消除间隙状态, 其中$2Cl_{Te}$ + S_i^{I2}配型结构在富Te条件下不仅最稳定, 且具有极佳的钝化效应. 相比之下, 单独的S间隙掺杂只能部分钝化晶界中Cd–Cd错键引起的深间隙态. 这些发现强调了通过控制生长过程

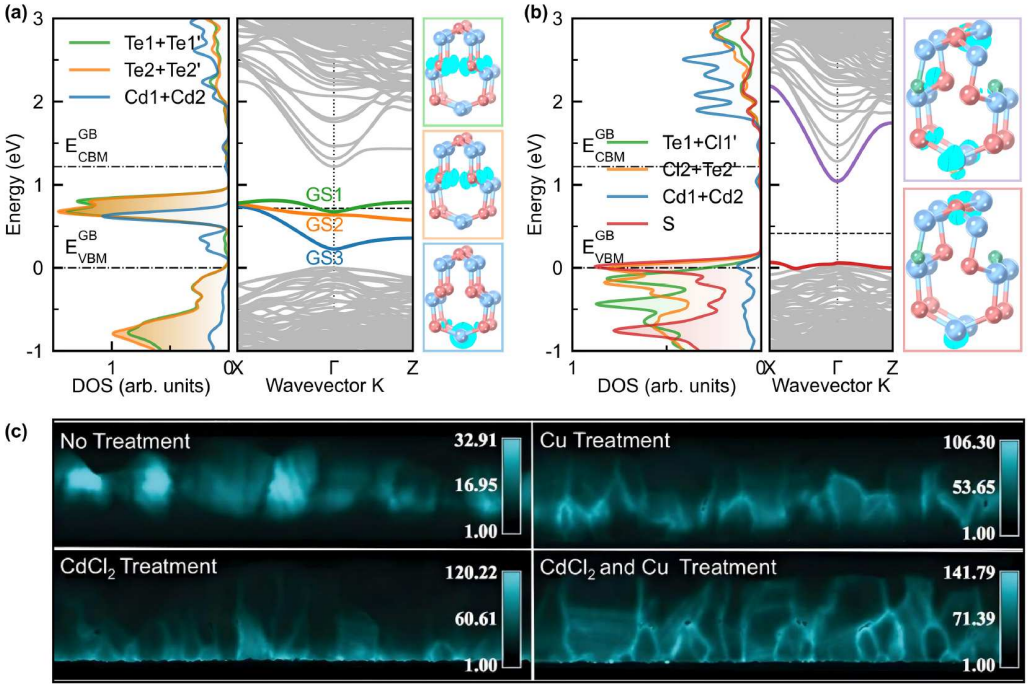


图 2　晶界中的深缺陷能级及钝化示例. (a) 从左到右给出了计算出的Σ3(112)Te核GB的PDOS (Projected Density of States), 以及Γ点处缺陷带的带结构和部分电荷密度. 零能级被设置为纯Σ3(112)Te核GB的VBM. DOS图中的虚线表示纯Σ3(112)Te核GB的VBM (Valence Band Maximum)和CBM (Conduction Band Minimum). 带图中的虚线表示费米能级的位置. 与间隙态GS1, GS2和GS3相关的计算电荷密度图分别显示在绿色、黄色和蓝色框中[43]. (b) 计算了含有$2Cl_{Te}$ + S_i^{I2}配型掺杂剂的Σ3(112)Te核GB的电子结构. 经授权转载自文献[43]. Copyright©2025, AIP Publishing. (c) 未处理、Cu扩散处理、$CdCl_2$处理以及$CdCl_2$和Cu处理的CdTe样品的EBIC图像. EBIC图像对比度是EBIC电流/电子束电流. 经授权转载自文献[44]. Copyright©2014, John Wiley and Sons

Figure 2　Deep defect energy levels and passivation examples in grain boundaries. (a) The calculated PDOS of the Σ3(112)Te-core GB, along with band structure and partial charge density of defect bands at the Γ point, are presented from left to right. The zero energy level is set to the VBM of the pure Σ3(112)Te-core GB. The dashed-dot lines in the DOS figure represent the VBM and the CBM of the pure Σ3(112)Te-core GB. The dashed line in the band figure indicates the position of the Fermi level. Calculated charge density figures associated with the gap states GS1, GS2, and GS3 are shown in green, yellow, and blue boxes, respectively [43]. (b) Calculated electronic structures of the Σ3(112)Te-core GBs containing the dopant of $2Cl_{Te}$ + S_i^{I2} configurations. Reprinted with permission from ref. [43]. Copyright©2025, AIP Publishing. (c) Each section contains an EBIC image for a non-treated, Cu diffusion treated, $CdCl_2$ treated, and $CdCl_2$ and Cu treated CdTe sample. The EBIC image contrast number is the EBIC current/electron beam current. Reprinted with permission from ref. [44]. Copyright©2025, John Wiley and Sons.

中的化学环境, 可以实现缺陷偏析的调控, 从而通过掺杂策略优化光伏性能[43].

然而, 对晶界作用的评估存在显著的表征技术差异. 尽管EBIC和扫描探针技术显示了收集增强, 阴极发光和光致发光测量却一致表明, 即使经过$CdCl_2$处理, 晶界处的非辐射复合率仍然高于晶粒内部, 这表明钝化处理的作用是减轻其危害, 而非将其转变为绝对有益的特性. 这种表观矛盾源于不同技术探测的物理过程不同, 即收集效率和复合速率不同, 以及测量条件的差异. 最终, 将晶界影响与器件性能直接关联的研究表明, 增大晶粒尺寸(减少晶界总长度)通常能提升器件效率, 这表明晶界的净效应仍然是负面的. CdTe电池效率的提升, 很大程度上依赖于通过$CdCl_2$处理将“有害”的晶界转化为“无害”甚至“轻度有益”的状态.

综上所述, 晶界对CdTe太阳能电池性能的核心影响机制在于: 晶界本身是固有的性能限制因素, 但其通过Cl等杂质的化学钝化得以有效抑制, 从而大幅降低了其对V_{oc}和载流子收集的负面影响. Cl, Se, S等杂质的协同作用进一步增强了钝化效果, 并通过能带工程优化了载流子的分离与传输. 彻底理解晶界与杂质之间的相互作用, 不仅解决了长期以来的科学疑问, 也为通过晶界工程设计更高效率的太阳能电池提供了明确方向. 未来研究需进一步探索多种杂质共钝化的原

子级机制及其在实际器件中的长期稳定性，以期在CdTe电池效率突破中实现新的飞跃.

3.2　位错的动态行为与可控湮灭

在半导体材料研究中，理解位错动力学行为对调控材料性能具有重要意义. 近期一项研究通过像差校正扫描透射电子显微镜在原子尺度上实时观察了CdTe中部分位错的运动过程，系统揭示了不同类型位错的迁移机制及其对材料力学与电学性能的影响. 研究发现，CdTe中的30° Shockley部分位错可分为Cd核和Te核位错两类. 借助动态高角度环形暗场扫描透射电子显微镜(HAADF-STEM)成像技术，直接比较了二者的迁移能力，发现Cd核位错比Te核位错更易移动，迁移速率约为后者的2倍. 进一步分析表明，位错核心处存在未配对原子列(悬挂键)的结构更具迁移性，因为这些悬挂键促进了周围原子间的键交换过程，从而显著降低了位错滑移的能量势垒. 相比之下，无悬挂键结构的90° Shockley位错则难以移动, 其核心原子间存在错键(如Cd–Cd或Te–Te错键)，需要额外能量以打破这些键合结构. 研究还通过DFT计算验证了原子模型，指出无论是Cd核还是Te核位错的运动，均涉及Cd和Te原子的协同位移，因此电子束对原子质量的依赖性在此类观测中并不显著，迁移性差异主要源于位错本身的结构特性. 此外，还观察到了螺型位错在不同等效<112>方向上的分解与重组过程，表明螺型位错可通过分解为部分位错对并在不同滑移系中运动，从而实现晶体中的有效迁移[58].

另一项相关研究则聚焦于CdTe中30° Shockley部分位错对的自发湮灭过程，结合第一性原理计算与高分辨STEM实验，系统揭示了其湮灭机制、电子性质变化以及空穴注入对该过程的促进作用. 研究表明，这类位错对沿[111]滑移面上的<110>方向分布，其核心未形成明显的Te–Te或Cd–Cd二聚体, 原子仍保持三配位状态，这表明无需额外克服晶格阻力即可实现原子间滑移，这一结构特征赋予位错较高的迁移能力. 通过微移弹性带方法(Nudged Elastic Band, NEB)方法计算最小能量路径, 发现位错对的湮灭能垒较低, 而反向扩展堆垛层错的能垒则高出约5倍, 表明系统在能量上更倾向于发生湮灭而非扩展. 电子结构分析进一步指出，Cd核与Te核位错之间存在电荷转移并形成偶极场, 导致能带弯曲和带隙减小, 带隙变化随核心间距增大而增强，并在约2.56 nm处因电荷屏蔽效应而趋于饱和.

尤为引人注目的是，该研究发现了空穴注入可触发位错对的自发湮灭. 空穴被Te核位错捕获后，Te原子的悬挂键被清空，促使其从三重配位的Te原子与邻近的Cd原子形成的三角锥构型向sp^2杂化构型转变, 从而显著降低迁移能垒, 实现室温下的快速湮灭. 相比之下, 电子注入因导带底的电子态密度较为离域, 对结构影响较弱. 这一机制为通过空穴注入的后处理方法有效降低CdTe中的位错密度提供了新途径，具有重要的技术应用前景[41].

综上，这两项研究不仅实现了对CdTe中部分位错运动与湮灭的原子级实时动态观测，还提出了一种基于动态STEM研究缺陷迁移行为的通用方法，尤其适用于原子质量相近的材料(如GaAs)或单质材料(如Si和金刚石). 相关发现从原子尺度深入揭示了位错介导的力学行为及其调控机制，为空穴注入等技术在制备高质量、低位错密度半导体晶体材料中的应用提供了创新思路和理论依据，对设计高性能半导体器件具有重要指导意义.

3.3　缺陷功能化: 位错诱导的局域载流子分离

在CdTe太阳能电池材料中，晶内缺陷与晶界位错的原子构型及其电子行为对器件性能具有关键影响. 近年来的高分辨率表征与理论计算研究表明，某些传统上被认为有害的位错结构反而可能展现出意想不到的载流子调控功能.

以Shockley部分位错对为例，借助像差校正扫描透射电子显微镜与DFT计算，研究发现该位错核心由Cd或Te原子列构成，配位不饱和并存在悬挂键. 尽管位错结构常被假定会引入深缺陷能级并促进复合，计算却表明Cd核与Te核位错分别呈现浅施主和浅受主特性, 且在成对出现时发生电荷转移, 形成局域偶极场与显著的能带弯曲. 这一效应促使光生电子和空穴发生空间分离(如图3(a)所示): 电子向Cd核区域移动，空穴向Te核区域聚集，从而显著抑制非辐射复合[25]. Kweon等人[59]的研究进一步指出，90° Te核部分位错虽然未发生结构重构，但其部分未占据的缺陷态可能使其沿位错线表现出类金属行为，从而有可能形成内建电场, 展现出类似载流子分离的潜力. 另外, Pruchkina等人[60]的研究表明，90°部分位错可形成浅激子束缚

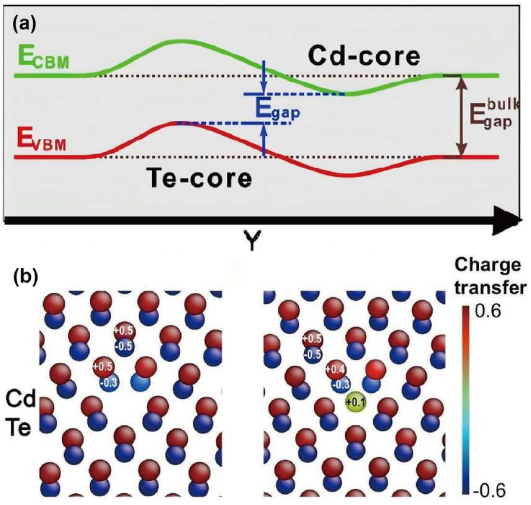


图 3　位错诱导的局域载流子分离. (a) Te核和Cd核之间电荷转移引起的能带弯曲的示意图. 经授权转载自文献[25]. Copyright©2013, American Physical Society. (b) Type I和Type II位错的Bader分析计算的位错核周围的电荷转移[42]

Figure 3　Dislocation-induced local carrier separation. (a) Schematic diagram of the band bending caused by the charge transfer between the Te core and the Cd core. Reprinted with permission from ref. [25]. Copyright©2013, American Physical Society. (b) Charge transfer around the dislocation cores calculated by Bader analysis for Type I and Type II dislocations [42].

态, 能够将激子局域化并促进其辐射复合发光, 这也是实现载流子分离的重要条件之一. 该结果进一步说明此类位错同样具有实现载流子分离的潜在能力. 综上, 实现载流子分离的位错构型在原子结构和电子结构上必须满足的根本物理条件是: 避免深能级非辐射复合和建立局域电场以实现载流子分离. 因此, 这类位错对非但不是载流子复合中心, 反而成为一种有益的微观电荷分离器, 为提高CdTe电池效率提供了新思路.

此外, 在CdTe晶界的研究中, 通过可控晶圆键合技术构建了具有明确取向关系的倾斜界面模型, 使系统研究Lomer位错成为可能. 原子分辨HAADF-STEM成像与DFT计算揭示出三种不同类型的Lomer位错核心结构, 包括未解离的Type I (五/七元环)、Type II (八元环), 以及解离型Type III位错. 这些位错由于配位缺陷和悬挂键的存在, 在带隙中引入中间能级, 理论上可作为复合中心. 然而, Type I和Type II位错分别显示负和正的静电势分布(如图3(b)所示), 显示出一定的载流子选择性吸引或排斥能力, 暗示其仍具备载流子分离潜力. 更有启示意义的是, 对Type I位错进行Cl掺杂处理后, 其带隙态密度显著降低, 而静电势特征得以保留, 说明钝化处理在抑制复合的同时仍可维持其载流子分离功能[42].

这两项研究从不同尺度与类型位错入手, 共同揭示出CdTe中位错结构的双面性: 它们既可能因引入带隙态而成为复合中心, 也可通过局域电场和能带调控促进光生载流子的分离与输运. 这一认识突破了对半导体缺陷的传统理解, 表明通过精确控制缺陷类型、密度与空间构型, 可实现“缺陷工程”优化器件性能的积极效果. 这些发现不仅适用于CdTe材料, 也为II-VI和III-V族等化合物半导体光电器件的设计与性能提升提供了重要理论基础与工艺启示.

4　总结与展望

本文对CdTe太阳能电池中扩展缺陷(晶界与位错)的研究现状进行了系统性的梳理与评述. 核心观点在于, 对缺陷角色的认识已从单纯的“性能杀手”转向更为辩证的“可控功能单元”. 首先, 晶界的电学性质并非固有不变, 通过$CdCl_2$处理引入Cl等杂质, 可有效钝化其深能级缺陷态, 甚至利用其形成的局域能带弯曲增强载流子收集, 这是现有高效电池工艺的基石. 其次, 对于位错, 研究不仅揭示了其迁移与湮灭的原子机制, 为降低缺陷密度提供了新思路(如空穴注入), 更发现了某些位错对所具有的局域载流子分离能力, 展现了“变害为利”的潜力. 展望未来, 研究需进一步聚焦于多种杂质在缺陷处的协同作用机制、缺陷在实际工况下的动态演化行为及其与器件长期稳定性的关联. 最终, 通过跨尺度的机理理解与精密的调控技术, 有望实现CdTe电池性能的突破, 并为其他半导体光电器件提供借鉴.

参考文献

1　Kumar S G, Rao K S R K. Physics and chemistry of CdTe/CdS thin film heterojunction photovoltaic devices: Fundamental and critical aspects. Energy Environ Sci, 2014, 7: 45–102

2 Han G, Zhang S, Boix P P, et al. Towards high efficiency thin film solar cells. Prog Mater Sci, 2017, 87: 246–291
3 Green M A, Dunlop E D, Yoshita M, et al. Solar cell efficiency tables (version 66). Prog Photovolt, 2025, 33: 795–810
4 National Renewable Energy Laboratory. Interactive Best Research-Cell Efficiency Chart. 2025, https://www.nrel.gov/pv/interactive-cell-efficiency
5 Shockley W, Queisser H J. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. J Appl Phys, 1961, 32: 510–519
6 Duenow J N, Metzger W K. Back-surface recombination, electron reflectors, and paths to 28% efficiency for thin-film photovoltaics: A CdTe case study. J Appl Phys, 2019, 125: 053101
7 Sites J, Pan J. Strategies to increase CdTe solar-cell voltage. Thin Solid Films, 2007, 515: 6099–6102
8 Watts M J, Hatton P, Smith R, et al. Chlorine passivation of grain boundaries in cadmium telluride solar cells. Phys Rev Mater, 2021, 5: 035403
9 Berg M, Kephart J M, Munshi A, et al. Local electronic structure changes in polycrystalline CdTe with $CdCl_2$ treatment and air exposure. ACS Appl Mater Interfaces, 2018, 10: 9817–9822
10 McCandless B E, Moulton L V, Birkmire R W. Recrystallization and sulfur diffusion in $CdCl_2$-treated CdTe/CdS thin films. Prog Photovolt-Res Appl, 1997, 5: 249–260
11 Li C, Poplawsky J, Yan Y, et al. Understanding individual defects in CdTe thin-film solar cells via STEM: From atomic structure to electrical activity. Mater Sci Semicond Process, 2017, 65: 64–76
12 Poplawsky J D. Cadmium telluride solar cells: Record-breaking voltages. Nat Energy, 2016, 1: 16021
13 Li C, Poplawsky J, Wu Y, et al. From atomic structure to photovoltaic properties in CdTe solar cells. Ultramicroscopy, 2013, 134: 113–125
14 Moseley J, Metzger W K, Moutinho H R, et al. Recombination by grain-boundary type in CdTe. J Appl Phys, 2015, 118: 025702
15 Wu Y, Chen G, Zhu Y, et al. LDA+U/GGA+U calculations of structural and electronic properties of CdTe: Dependence on the effective U parameter. Comput Mater Sci, 2015, 98: 18–23
16 Akyüz G B, Tunali A Y, Gulebaglan S E, et al. First-principles calculations of structural and electronic properties of $Tl_xGa_{1-x}As$ alloys. Chin Phys B, 2016, 25: 027101
17 Li C, Poplawsky J, Paudel N, et al. S–Te interdiffusion within grains and grain boundaries in CdTe solar cells. IEEE J Photovolt, 2014, 4: 1636–1643
18 Cai Y, Qu S, Chen Y, et al. Highly efficient CdTe thin-film solar cells fabricated by pre-oxidized CdSeTe sources. Sol RRL, 2025, 9: 2400758
19 Zhang L, Da Silva J L F, Li J, et al. Effect of copassivation of Cl and Cu on CdTe grain boundaries. Phys Rev Lett, 2008, 101: 155501
20 Pochareddy S A, Nicholson A P, Thiyagarajan A, et al. Structural and electronic calculations of CdTe using DFT: Exchange-correlation functionals and DFT-1/2 corrections. J Elec Materi, 2021, 50: 2216–2222
21 Major J D, Al Turkestani M, Bowen L, et al. In-depth analysis of chloride treatments for thin-film CdTe solar cells. Nat Commun, 2016, 7: 13231
22 Munshi A H, Kephart J M, Abbas A, et al. Effect of $CdCl_2$ passivation treatment on microstructure and performance of CdSeTe/CdTe thin-film photovoltaic devices. Sol Energy Mater Sol Cells, 2018, 186: 259–265
23 Yang J H, Yin W J, Park J S, et al. Review on first-principles study of defect properties of CdTe as a solar cell absorber. Semicond Sci Technol, 2016, 31: 083002
24 Li C, Wu Y, Poplawsky J, et al. Grain-boundary-enhanced carrier collection in CdTe solar cells. Phys Rev Lett, 2014, 112: 156103
25 Li C, Wu Y, Pennycook T J, et al. Carrier separation at dislocation pairs in CdTe. Phys Rev Lett, 2013, 111: 096403
26 Dzhafarov T D, Yesilkaya S S, Yilmaz Canli N, et al. Diffusion and influence of Cu on properties of CdTe thin films and CdTe/CdS cells. Sol Energy Mater Sol Cells, 2005, 85: 371–383
27 Regalado-Pérez E, Reyes-Banda M G, Mathew X. Influence of oxygen concentration in the $CdCl_2$ treatment process on the photovoltaic properties of CdTe/CdS solar cells. Thin Solid Films, 2015, 582: 134–138
28 Dobson K D, Visoly-Fisher I, Hodes G, et al. Stabilizing CdTe/CdS solar cells with Cu-containing contacts to p-CdTe. Adv Mater, 2001, 13: 1495–1499
29 Poplawsky J D, Li C, Paudel N R, et al. Nanoscale doping profiles within CdTe grain boundaries and at the CdS/CdTe interface revealed by atom probe tomography and STEM EBIC. Sol Energy Mater Sol Cells, 2016, 150: 95–101
30 Moutinho H R, Dhere R G, Jiang C S, et al. Investigation of potential and electric field profiles in cross sections of CdTe/CdS solar cells using scanning Kelvin probe microscopy. J Appl Phys, 2010, 108: 074503
31 Moseley J, Al-Jassim M M, Kuciauskas D, et al. Cathodoluminescence analysis of grain boundaries and grain interiors in thin-film CdTe. IEEE J

Photovolt, 2014, 4: 1671–1679
32 Mao D, Blatz G, Wickersham Jr. C E, et al. Correlative impurity distribution analysis in cadmium telluride (CdTe) thin-film solar cells by ToF-SIMS 2D imaging. Sol Energy Mater Sol Cells, 2016, 157: 65–73
33 Yokoi T, Adachi K, Iwase S, et al. Accurate prediction of grain boundary structures and energetics in CdTe: A machine-learning potential approach. Phys Chem Chem Phys, 2022, 24: 1620–1629
34 Cokduygulular E, Cetinkaya C. Machine learning-assisted novel photovoltaic optimization for tailored ultra-thin CdTe-based solar cells. Sol RRL, 2025, 9: e2500455
35 Krishnaiah V V J R, Prakash V N V S, Chandra G R, et al. Optimizing ZnO/CdS/CdTe bilayer structures for enhanced CdTe solar cell efficiency: A machine learning approach. MRS Adv, 2024, 9: 640–645
36 Ranganathan S. On the geometry of coincidence-site lattices. Acta Cryst, 1966, 21: 197–199
37 Bollmann W. Classification of crystalline interfaces by means of the O-lattice method. J Microsc, 1974, 102: 233–239
38 Sun C, Lu N, Wang J, et al. Creating a single twin boundary between two CdTe (111) wafers with controlled rotation angle by wafer bonding. Appl Phys Lett, 2013, 103: 252104
39 Stechmann G, Zaefferer S, Konijnenberg P, et al. 3-Dimensional microstructural characterization of CdTe absorber layers from CdTe/CdS thin film solar cells. Sol Energy Mater Sol Cells, 2016, 151: 66–80
40 Tong C J, McKenna K P. Passivating grain boundaries in polycrystalline CdTe. J Phys Chem C, 2019, 123: 23882–23889
41 Wu Y, Chen G, Yu J, et al. Hole-induced spontaneous mutual annihilation of dislocation pairs. J Phys Chem Lett, 2019, 10: 7421–7425
42 Sun C, Paulauskas T, Sen F G, et al. Atomic and electronic structure of Lomer dislocations at CdTe bicrystal interface. Sci Rep, 2016, 6: 27009
43 Wang M, Wang D, Liu H, et al. Segregation-induced co-passivation effect of S and Cl on CdTe grain boundaries. Appl Phys Lett, 2025, 126: 022103
44 Poplawsky J D, Paudel N R, Li C, et al. Direct imaging of Cl- and Cu-induced short-circuit efficiency changes in CdTe solar cells. Adv Energy Mater, 2014, 4: 1400454
45 Lv B, Huang L, Fu M, et al. Effects of oxidation and $CdCl_2$ treatment on the electronic properties of CdTe polycrystalline films. Mater Chem Phys, 2015, 165: 49–54
46 Shah A, Nicholson A P, Fiducia T A M, et al. Understanding the copassivation effect of Cl and Se for CdTe grain boundaries. ACS Appl Mater Interfaces, 2021, 13: 35086–35096
47 Herndon M K, Gupta A, Kaydanov V, et al. Evidence for grain-boundary-assisted diffusion of sulfur in polycrystalline CdS/CdTe heterojunctions. Appl Phys Lett, 1999, 75: 3503–3505
48 Yan Y, Albin D, Al-Jassim M M. Do grain boundaries assist S diffusion in polycrystalline CdS/CdTe heterojunctions? Appl Phys Lett, 2001, 78: 171–173
49 Metzger W K, Albin D, Romero M J, et al. $CdCl_2$ treatment, S diffusion, and recombination in polycrystalline CdTe. J Appl Phys, 2006, 99: 103703
50 Sen F G, Mannodi-Kanakkithodi A, Paulauskas T, et al. Computational design of passivants for CdTe grain boundaries. Sol Energy Mater Sol Cells, 2021, 232: 111279
51 Yang J H, Yin W J, Park J S, et al. First-principles study of roles of Cu and Cl in polycrystalline CdTe. J Appl Phys, 2016, 119: 045104
52 Fiducia T, Howkins A, Abbas A, et al. Selenium passivates grain boundaries in alloyed CdTe solar cells. Sol Energy Mater Sol Cells, 2022, 238: 111595
53 Ma J, Wei S H. Origin of novel diffusions of Cu and Ag in semiconductors: The case of CdTe. Phys Rev Lett, 2013, 110: 235901
54 Wang Y, Wang G, Zhou Y, et al. Research progress in doped absorber layer of CdTe solar cells. Renew Sustain Energy Rev, 2023, 183: 113427
55 Ferekides C S, Marinskiy D, Viswanathan V, et al. High efficiency CSS CdTe solar cells. Thin Solid Films, 2000, 361-362: 520–526
56 Korevaar B A, Cournoyer J R, Sulima O, et al. Role of oxygen during CdTe growth for CdTe photovoltaic devices. Prog Photovolt, 2014, 22: 1040–1049
57 Roehl J L, Khare S V. Diffusion of Cd vacancy and interstitials of Cd, Cu, Ag, Au and Mo in CdTe: A first principles investigation. Sol Energy, 2014, 101: 245–253
58 Li C, Zhang Y Y, Pennycook T J, et al. Column-by-column observation of dislocation motion in CdTe: Dynamic scanning transmission electron microscopy. Appl Phys Lett, 2016, 109: 143107

59 Kweon K E, Åberg D, Lordi V. First-principles study of atomic and electronic structures of 60° perfect and 30°/90° partial glide dislocations in CdTe. Phys Rev B, 2016, 93: 174109

60 Pruchkina A A, Krivobok V S, Chernopitssky M A, et al. Observation of individual (quantum) emitters formed by different types of dislocation cores in cadmium telluride films. Bull Lebedev Phys Inst, 2023, 50: 55–62

Influence of extended defects on the optoelectronic properties and control strategies in CdTe solar cells

WANG Man[1,2], LI Xuan[1,2], WU Kequan[1,2], YE Honggang[1,2] & WU Yelong[1,2*]

[1] *Ministry of Education Key Laboratory for Non-Equilibrium Synthesis and Modulation of Condensed Matter, Shaanxi Key Laboratory of Advanced Functional Materials and Meso-Physics, School of Physics, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China*

[2] *Engineering Research Center of Photovoltaic Technologies and Systems, Universities of Shaanxi Province, Xi'an 710018, China*

**Corresponding author (email: yelongwu@xjtu.edu.cn)*

The efficiency of CdTe polycrystalline thin-film solar cells remains substantially below the theoretical limit, with extended defects—particularly grain boundaries and dislocations—identified as critical performance-limiting factors. Conventionally regarded as deleterious recombination centers, grain boundaries have been shown to undergo n-type inversion via Cl segregation during $CdCl_2$ treatment, forming localized p-n-p junctions that convert them into carrier-collecting channels, thereby emerging as a fundamental mechanism for performance enhancement. Concurrently, dislocations exhibit dual functionalities: their density can be suppressed through hole injection, while specific dislocation configurations demonstrate the capability to promote photogenerated carrier separation, challenging conventional defect paradigms. This review systematically analyzes the atomic configurations and electronic properties of extended defects in CdTe, elucidates their roles in optoelectronic processes, and evaluates corresponding passivation and engineering strategies. Prospective research directions including impurity-defect synergism and defect evolution stability are discussed, providing strategic insights for advancing CdTe photovoltaics through defect engineering.

CdTe solar cells, grain boundaries, dislocations, passivation, first-principles

PACS: 73.20.At, 73.61.Ga, 73.50.Gr, 73.40.Lq

doi: 10.1360/SSPMA-2025-0638