

玻璃上热壁真空沉积生长 CdTe 薄膜 的结构及光学特性*

姚朝晖^{1,2,†} 陈庭金² 夏朝凤² 袁海荣² 刘祖明² 廖 华² 王 帆²

(1 中国农业大学水利与土木工程学院, 北京 100083)
(2 云南师范大学太阳能研究所, 昆明 650092)

摘要: 采用热壁真空沉积的方法,在清洁的玻璃衬底上生长了不同膜厚的 CdTe 薄膜,对其结构和薄膜的本征吸收光学特性进行了测量分析研究. XRD 测试显示薄膜为多晶,具有标准的立方结构,沿(111)方向有明显的择优取向. 晶格常数的计算值为 0.649nm,与标准值符合得较好.用 Cary 5000 型双光束分光光度计测试了薄膜的反射谱和透射谱,显示在本征吸收区透过率随着膜厚的增加和波长的减小而减小.对测量的反射谱和透射谱采用较严格的数学处理,计算得到了描述薄膜宏观光学特性的重要物理量,即薄膜的吸收系数、消光系数、折射率等.用 $(h)^2$ 对 h 作图,得出了薄膜厚度为 0.12,0.48 和 0.81 μm 的光学能隙分别为 1.54,1.48 和 1.46eV,证实了材料是直接带隙结构,且在本征吸收的可见光区有高的吸收系数.

关键词: 热壁真空沉积; CdTe 薄膜; 结构特性; 光学特性

EEACC: 2520D

中图分类号: TN304.2+2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2006)07-1236-05

1 引言

单晶 CdTe 是一种直接带隙半导体材料,300 K 时禁带宽度为 1.44eV,在本征吸收的可见光区为强吸收材料,且易于制成薄膜,与太阳光有好的匹配,是一种优异的高效率薄膜太阳能电池材料.目前实验室 CdS/CdTe 薄膜太阳能电池的效率已达 16.5%^[1].另外,CdTe 的晶格常数为 0.648nm,与红外材料 HgCdTe 的理想衬底材料 CdZnTe 比较接近且同为闪锌矿结构,近年来也多用来制作 CdZnTe 的过渡层.由于 CdTe 薄膜的优异性能,已受到越来越多的重视.目前 CdTe 薄膜的制备方法主要有 MBE^[2]、真空蒸发^[3,4]、近距离升华^[5]及电化学沉积^[6,7]等.其中,近距离升华技术具有低的设备及生产成本,源的利用率较高及易于制备大面积薄膜等优点而受到越来越多的重视.

薄膜光学性质是薄膜性能的重要表征之一. CdTe 薄膜的光学特性的详细研究报道不多,特别是与 CdTe 光伏特性有关的本征吸收特性,即在可见光区的吸收系数、消光系数、折射率等报道更少.本文系用简易的低成本的热壁外延方法在玻璃衬底上制备 CdTe 薄膜,并对其结构和本征吸收光学特

性进行了测试和分析研究.

2 实验

2.1 薄膜制备

利用自行研制并改进的热壁外延系统进行 CdTe 薄膜的制备,实验中选用纯度为 6N 的 CdTe 体材料为块状源.铁锚牌载波片为衬底,尺寸为 2cm \times 3cm \times 0.1cm.衬底经清洁剂和丙酮、乙醇超声清洗后,再用冷、热去离子水反复清洗,红外灯烘干后备用.将 CdTe 源和衬底片置于特制的石英外延舟内,一端放 CdTe 源,另一端放置衬底,距源约为 16cm.再将外延舟放入已加热的石英管外延炉中进行真空沉积生长.所有的样品均在同一条件下制备,衬底温度约为 350 $^{\circ}\text{C}$,源温约为 600 $^{\circ}\text{C}$,该条件下薄膜具有较快的生长速率,沉积时间为 10~25min,系统的真空度高于 7.0×10^{-4} Pa.

2.2 CdTe 薄膜的测试

选用简易的密度法测定薄膜的厚度,即用分度值为 0.01mg 的精密天平测出膜重,取其比重为标准值 5.9g/cm³,从而测出外延薄膜的厚度. CdTe 薄

*国家自然科学基金(批准号:50362003)及云南省自然科学基金(批准号:200250037M)资助项目

†通信作者. Email: yao_zhaohui@yahoo.com.cn

2005-11-12 收到,2006-01-18 定稿

膜结构利用 X 射线衍射仪确定,采用 Cu-K 辐射,射线波长为 0.154178nm,步进扫描范围为 20°~90°(2θ 值).利用 Cary 5000 型分光光度计测试了不同厚度薄膜的反射谱和透射谱,扫描范围为 200~1200nm,扫描步长为 1nm.

3 结果与讨论

3.1 结构分析

结构测试选用膜厚分别为 0.81μm 和 17.87μm 的两种样品,其 XRD 图谱如图 1 所示.其衍射峰位对应的面间距 *d* 和晶格常数的计算结果列于表 1.标准值为 Powder diffraction file 15-770 中立方结构 CdTe 的标准值,晶格常数的计算利用公式 $a =$

$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$.由图 1 可知,薄膜样品和厚膜样品都显示了明显的三强峰,晶面指数分别为 (111), (220) 和 (311),其中 (111) 的峰特别强,尤其是对于厚膜样品,说明两种样品均为多晶结构,沿 (111) 方向具有明显的择优取向趋势.由于沉积时间长,厚膜样品还显示了其他的一些弱峰,这是由于膜较厚的原因.表 1 中的面间距 *d* 为 CdTe 的标准衍射峰对应的面间距,与样品的实测结果比较发现,厚膜和薄膜的晶格常数计算结果相差不大,与 CdTe 的标准图谱的计算结果基本吻合,从而证实了外延薄膜具备较好的立方结构,薄的膜由于沉积时间稍短,晶粒较小,晶格常数 *a* 的计算结果略大于厚膜,显示了随着沉积时间的延长和晶粒尺寸的增大,晶格常数会趋于标准,原子在格点上的排列会更规整有序.

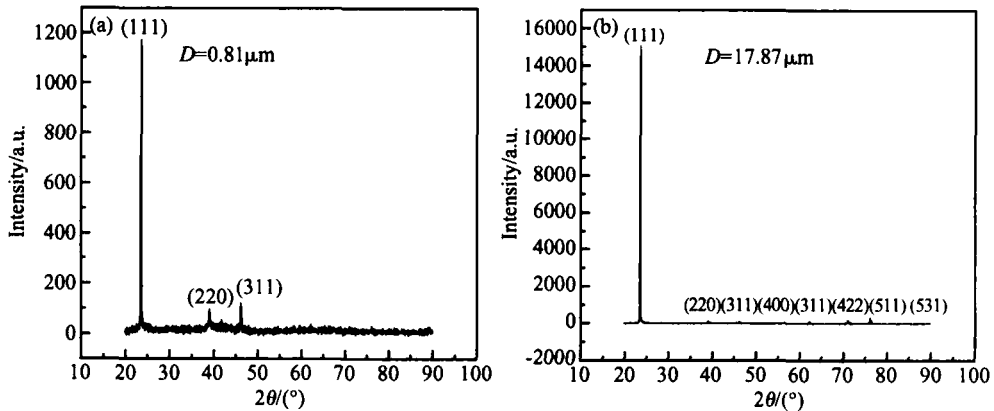


图 1 不同厚度样品的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of CdTe films with different thicknesses

表 1 样品的 XRD 峰位及晶格常数的计算

Table 1 Comparison of structural parameters between standard value and the samples

样品	<i>d</i> / nm	<i>hkl</i>	<i>a</i> / nm
标准峰	0.3742	111	0.6481
	0.2290	220	0.6477
	0.1954	311	0.6481
	0.1488	331	0.6486
	0.1323	422	0.6481
	0.1247	511	0.6480
<i>D</i> = 17.87μm	0.37493	111	0.6494
	0.22940	220	0.6488
	0.19581	311	0.6494
	0.14897	331	0.6493
	0.13223	422	0.6480
	0.12466	511	0.6478
<i>D</i> = 0.81μm	0.37716	111	0.6533
	0.23014	220	0.6509
	0.19622	311	0.6508

3.2 薄膜的光学性质

3.2.1 薄膜的透射光谱和反射光谱

采用 Cary 5000 型分光光度计在 25 °C 下测得不同厚度薄膜的透射光谱和反射光谱分别如图 2 和图 3 所示.分析可知,随着膜厚的增加,膜的透过率下降,对于厚度大于 0.48μm 以上的薄膜,在光学吸收边处(约 800~860nm)透过率有一个突降.而在低于红限的可见光区,透过率很低,表现为强的本征吸收区,说明薄膜具有大的吸收系数,且随着波长的减小,膜的透过率有明显的减小趋势.

由图 3 可见,在可见光区,薄膜的反射率随着厚度的增加而减小.对于厚度等于 120nm 的薄膜,由于沉积时间很短,晶粒很小,膜的表面状况与另外两种厚度的薄膜差异较大,在波长大于 530nm 以上的位置差异很大.反射谱和透射谱曲线中,波长大于长波限(约 860nm)所出现的余弦波型与样品的厚度有关,是光产生干涉现象的结果.在本征吸收区该现象没有发生.

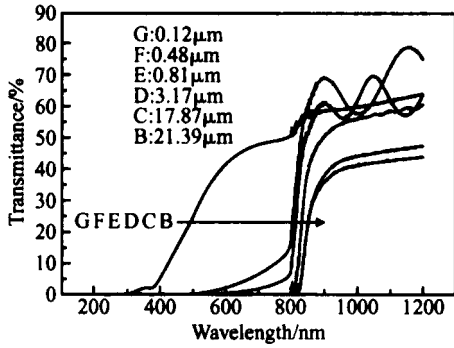


图 2 不同厚度的 CdTe 薄膜的透射谱

Fig. 2 Transmittance spectra of CdTe films with different thicknesses

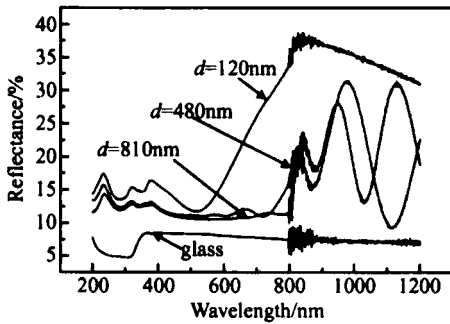


图 3 不同厚度的 CdTe 薄膜的反射谱

Fig. 3 Reflectance spectra of CdTe films with different thicknesses

3. 2. 2 薄膜光学常数的测定

(1) 吸收系数 $\alpha(\lambda)$

对于“空气/薄膜(d_1)/玻璃(d_2)/空气”的光学系统, d_1 和 d_2 分别为薄膜和玻璃介质的厚度, 设空气/薄膜界面的反射率为 R_1 , 薄膜/玻璃界面的反射率为 R_2 , 玻璃/空气界面的反射率为 R_3 , 当光垂直入射时, 考虑薄膜有吸收及两界面 R_1 和 R_2 的多次反射; 玻璃衬底无吸收, 且只考虑界面 R_2 和 R_3 间的多次反射影响时, 则样品系统的总透射率 $T(\lambda)$ 可表示为:

$$T(\lambda) = \frac{(1 - R_1)(1 - R_2)\exp(-\alpha d_1)}{1 - R_1 R_2 \exp(-2\alpha d_1)} \times \frac{1 - R_3}{1 - R_2 R_3} \quad (1)$$

反射率 $R(\lambda)$ 可表示为:

$$R(\lambda) = R_1 + \frac{(1 - R_1)^2 R_2 \exp(-2\alpha d_1)}{1 - R_1 R_2 \exp(-2\alpha d_1)} \quad (2)$$

式中 λ 为入射光波长; α 为吸收系数; d_1, d_2 分别为薄膜和衬底的厚度; n_0, n, n_g 分别为空气、薄膜和衬底的折射率. 研究 CdTe 薄膜材料的本征吸收谱(即 $\lambda = 0.86\mu\text{m}$)时, 可知 CdTe 有很高的吸收系数, 这时(2)式可表示为:

$$R(\lambda) = R_1(\lambda) \quad (3)$$

对(1)式求解, 可得吸收系数以 cm^{-1} 为单位的表达式为:

$$\alpha(\lambda) = \frac{10^4}{d_1} \ln \frac{2 T(\lambda) B}{A + \sqrt{A^2 + 4 T(\lambda)^2 B}} \quad (4)$$

式中

$$A = \frac{(1 - R_1)(1 - R_2)(1 - R_3)}{1 - R_2 R_3}, \quad B = R_1 R_2$$

在本样品的研究中, 我们可以测得 R_1 和 R_3 , R_2 用平均反射率 $\bar{R}_2 = 0.1$ 代替, 不会带来大的误差, 是可以接受的值. 由(4)式知, 当我们测得样品的 $T(\lambda), R_1(\lambda)$ 和 $R_3(\lambda)$ 后, 便可确定吸收系数 $\alpha(\lambda)$ 的值, 示于图 4. 上述研究光在介质中传播问题的处理方法, 与文献[8, 9]报道的吸收系数确定方法有些差异, 应该说我们的方法更严格和准确.

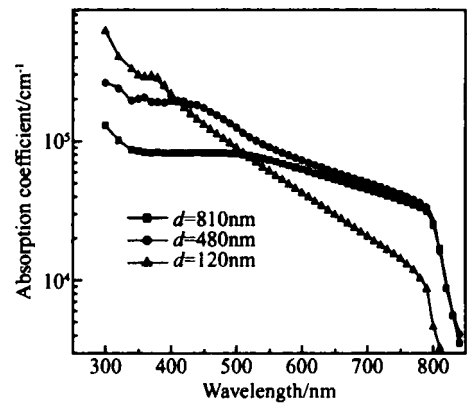


图 4 薄膜的吸收系数与波长的关系

Fig. 4 Dependence of α on wavelength

由图可见, 在可见光区域, 不同厚度的薄膜均有高的吸收系数, 在近光学带隙时, 吸收系数锐减. 由透射谱可知, 对于厚度为 $0.48\mu\text{m}$ 和 $0.81\mu\text{m}$ 的薄膜, 在 520nm 和 600nm 处透射率趋近于 0, 故波长小于于此位置的吸收系数的置信度下降. 由吸收系数与波长的关系曲线可以反映材料的长波限和光学带隙. 对 $0.8\mu\text{m}$ 的区域, $\alpha > 3 \times 10^4 \text{cm}^{-1}$. 因此, 对厚度为 $1\mu\text{m}$ 薄膜, 即可吸收波长小于红限的 95% 以上的太阳光, 故 CdTe 是制作薄膜太阳电池的极好材料.

(2) 折射率 $n(\lambda)$ 和消光系数 $k(\lambda)$

折射率 $n(\lambda)$ 和消光系数 $k(\lambda)$ 是描述 CdTe 材料宏观光学性质的两个重要物理参数. 前者反映材料对传播于其中的光的阻尼作用大小; 后者描述材料对入射光子的吸收能力. 人们通常习惯于用吸收系数来描述半导体材料对光的吸收特性. 而吸收系数与消光系数的关系为:

$$k = \frac{\alpha}{4} \quad (5)$$

根据吸收系数的结果, 再由(5)式得出 CdTe 薄膜的消光系数与波长的关系, 如图 5 所示.

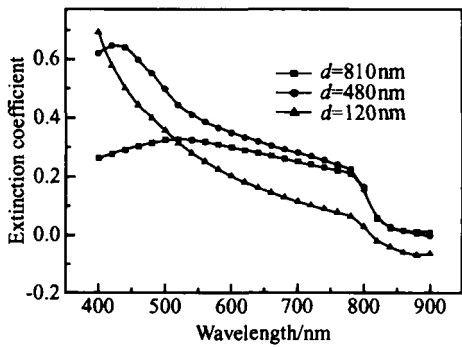


图 5 薄膜的消光系数与波长的关系
Fig. 5 Dependence of k on wavelength

由图 5 可知,随着波长的减小,即随光子能量的增加,薄膜的消光系数增加.膜厚为 810nm 的薄膜在波长小于 600nm 后由于透过率难于准确测量,相应的 $n(\lambda)$ 和 $k(\lambda)$ 置信度下降.在超出材料的红限后,膜厚对消光系数的影响不大,在可见光区,反映出吸收系数越大,消光系数也越大,这与理论结果符合.

对吸收能力强的 CdTe 薄膜,其折射率、消光系数与反射率的关系由下式确定:

$$R = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2} \tag{6}$$

由(6)式解得薄膜的折射率为:

$$n = \frac{1 + R + \sqrt{4R - [(1 - R)k]^2}}{1 - R} \tag{7}$$

由(7)式知, n 可由薄膜的反射系数与消光系数得出,与波长的关系曲线如图 6 所示.

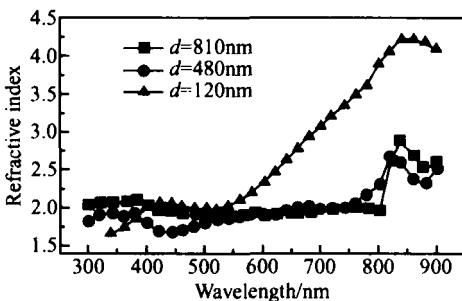


图 6 薄膜的折射系数与波长的关系
Fig. 6 Dependence of n on wavelength

公式(1)考虑了主要的多次反射结果的影响,图中 120nm 膜的折射率与其他的偏差较大,是因为薄膜厚度和表面状况与另外两种厚度的薄膜差异较大,我们认为是一种真实情况的反映.文献[9]报道在衬底温度为 473 K 的样品在 800nm 处的折射率和消光系数分别为 1.63 和 0.108,与本文结果比较相近.不同膜厚的样品光学特性的差异说明薄膜的微观结构、表面状态及薄膜中的缺陷等对薄膜的光学

性质都存在较大的影响.

(3) CdTe 薄膜光学能隙的测定

对于直接跃迁材料,薄膜半导体材料的光学能隙与其吸收系数及入射光子能量满足关系式:

$$h = A_0 (h - E_g)^{1/2} \tag{8}$$

式中 A_0 为常数; E_g 为光学能隙.因此,只要将吸收光谱重新按 (h) 对 h 作图,曲线线性部分的延长线在 h 轴上的截距即决定了薄膜材料的光学能隙 E_g ,这种方法称为 Tauc 作图法,结果示于图 7 中.

由图 7 可知,对于膜厚为 120,480 和 810nm 的膜,其光学能隙分别是 1.54,1.48 和 1.46eV,显示随着膜厚度的增加,沉积时间变长,晶粒更大, E_g 值趋向于单晶 CdTe 的 1.44eV.

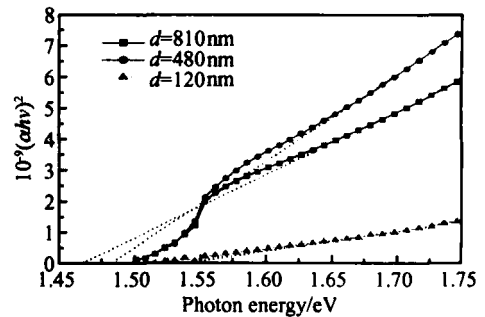


图 7 不同厚度薄膜的光学能隙比较

Fig. 7 Optical energy gaps of CdTe thin films with different thicknesses

4 结论

玻璃上热壁真空沉积生长的 CdTe 膜为多晶,具有典型的立方结构,择优取向(111).对 CdTe 薄膜测量了反射谱和透射谱,同时确定了 CdTe 薄膜的光学能隙 E_g 值,证明 CdTe 薄膜是一种直接带隙材料.对其本征吸收谱采用严格的数学处理,计算得到了描述薄膜宏观光学特性的重要物理参数:折射率 $n(\lambda)$ 、消光系数 $k(\lambda)$ 和吸收系数 $\alpha(\lambda)$.这些研究结果对利用 CdTe 薄膜作太阳光伏器件材料时,对其器件的理论设计和结构设计均有很好的参考价值.

致谢 对本文测试结果的处理与光学常数的确定与王履芳教授进行了很多有益的讨论,特此致谢.

参考文献

[1] Keane X W, Dhare J C, et al. 16.5 %-efficient CdS/ CdTe polycrystalline thin-film solar cell. 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Munich, Germany, 2001
[2] Han M S, Ryu Y S, Song B K, et al. Improvement of the crys-

- tallinity of CdTe epitaxial film grown on Si substrate by molecular beam epitaxy using the two-step growth method. *Thin Solid Film*, 1997, 292:232
- [3] Seto S, Yamada S, Suzuki K. Growth kinetics and structural characterization of polycrystalline CdTe thin films grown by hot wall vacuum-evaporation. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1998, 50:133
- [4] Lalev G M, Wang Jifeng, Abe S, et al. Hot epitaxy of high quality CdTe/ (111). *J Cryst Growth*, 2003, 256:20
- [5] Ahn B T, Han B W, Chung G Y. Photovoltaic properties of CdTe solar cells fabricated by close spaced sublimation with screen printed CdTe sources. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1998, 50:155
- [6] Mathew X, Sebastian P J. Optical properties of electrodeposited CdTe thin film. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1999, 59:85
- [7] Sotelo-Lerma M, Zingaro R A, Castillo S J. Preparation of CdTe coatings using the chemical deposition method. *J Organometallic Chemistry*, 2001, 623:81
- [8] Sathyamoorthy R, Narayandass S, Mangalaraj D. Effect of substrate temperature on the structure and optical properties of CdTe thin film. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2003, 76:339
- [9] Lalitha S, Sathyamoorthy R, Senthilarasu S. Characterization of CdTe thin film-dependence of structural and optical properties on temperature and thickness. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2004, 82:187
- [6] Mathew X, Sebastian P J. Optical properties of electrodeposit-

Structural and Optical Properties of CdTe Thin Films on Glass Grown by Hot Wall Vacuum Deposition *

Yao Zhaohui^{1,2,†}, Chen Tingjin², Xia Chaofeng², Yuan Hairong²,
Liu Zuming², Liao Hua², and Wang Fan²

(1 College of Hydraulic and Civil Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

(2 Solar Energy Research Institute, Yunnan Normal University, Kunming 650092, China)

Abstract: CdTe thin films with different thicknesses are prepared on well-cleaned glass by hot wall vacuum deposition, and their structural and optical properties are measured. XRD results show that the films are polycrystalline with a typical cubic phase structure and preferred orientation of (111). The lattice constant is 0.649nm for a 17.87 μ m film, which matches the standard value well. The transmittance spectra and the reflection spectra are measured with a Cary 5000 double beam spectrometer from 200 to 1200nm, and both the absorption coefficient and the extinction coefficient as well as the refractive index are discussed in the intrinsic absorption region. A plot of $(h^{-1})^2$ versus h is used to determine the optical energy gap of the CdTe thin films. It is found that the optical energy gap decreases with the increase of film thickness, possibly due to a larger grain size. These results confirm that CdTe is a direct gap material with a high absorption coefficient in the intrinsic absorption region.

Key words: hot wall vacuum deposition; CdTe thin film; structural properties; optical properties

EEACC: 2520D

Article ID: 0253-4177(2006)07-1236-06

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 50362003) and the Natural Science Foundation of Yunnan Province (No. 200250037M)

† Corresponding author. Email: yao_zhaohui@yahoo.com.cn

Received 12 November 2005, revised manuscript received 18 January 2006