

近空间升华法氧气氛下 CdTe 源的性能*

曾广根 黎兵[†] 郑家贵 李愿杰 张静全 李卫 雷智 武莉莉 蔡亚平 冯良桓

(四川大学材料科学与工程学院, 成都 610064)

摘要: 在用近空间升华法制备 CdTe 多晶薄膜时, 由于 CdTe 源在有 O₂ 的环境下多次使用, 造成了源表面氧化, 进而失效, 严重影响所沉积的 CdTe 多晶薄膜性能. 文中研究了多次使用后 CdTe 源结构形貌、成分等性能. 结果表明: 多次使用后的 CdTe 源表面有变黄的趋势, 源表面有 CdO 粉末的存在, 经 H₂ 在一定条件的高温还原, 可以去除表面的氧化物, 为源的重复使用奠定基础.

关键词: 近空间升华; CdTe; CdO

PACC: 6855; 7280E; 7360F

中图分类号: TM914.4⁺2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2008)01-0133-03

1 引言

多年的研究表明 CdTe 多晶薄膜是一种高效、廉价、稳定的光伏器件材料, 目前利用近空间升华法制备的小面积 CdTe 电池的效率已经达到 16%, 大面积组件已经达到 10.1%. 许多国家 CdTe 薄膜太阳能电池已经由实验阶段走向规模工业化生产^[1]. 在制备 CdTe 多晶薄膜时, 通常是用近空间升华法将粉末 CdTe 原料沉积在石墨或石英玻璃上作为源, 然后将源沉积在 CdS 衬底上面. 因此源质量的好坏是制备高质量 CdTe 薄膜的关键. 为了降低成本, 源需要多次重复使用. 实验证明: 要获得高质量的 CdTe 多晶薄膜, 必须在沉积过程中适量加入 O₂^[2~4], 因此研究源在 O₂ 气氛下多次使用后结构性能的变化, 以及对所制备的 CdTe 薄膜性能的影响具有重要的理论意义和应用价值, 目前尚未见报道. 本文研究了 CdTe 源在 O₂ 气氛下多次使用后结构与性能的变化, 提出了高温 H₂ 还原的方法.

2 实验

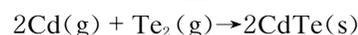
2.1 CdTe 源的制备

利用近空间升华法在 H₂ 气氛下制备 CdTe 源, 其沉积装置见图 1. 沉积过程分为源的升华、运输、沉积成核和膜的形成. 源和衬底的距离为 2~5mm, 沉积室充入 H₂, 工作气压为 1~100Pa. 使用纯度为 5N 的 CdTe 块作母源, 源的温度为 570~650℃, 衬底温度为 470~520℃. 由于 CdTe 在高于 450℃ 时升华分解成 Cd 和 Te₂, 当它们沉积在较低温度的衬底上时又会合成为 CdTe, 形成实验所用的 CdTe 源.

母源表面的反应方程式为:



衬底表面的反应方程式为:



同样, 利用 CSS 法沉积 CdTe 多晶薄膜, 其机理与制备 CdTe 源一样, 不同之处在于所用的工作气体是 Ar + O₂^[2].

2.2 测试

用三星数码相机对源的整个形貌颜色状况进行了表征; 用丹东射线仪器集团公司生产的 Y-4Q 进行 X 射线衍射(XRD)测试, 使用铜靶 K α 线, 扫描范围为 10°~90°, 扫描速度为 0.03°/s; 使用日本精工 SPA400 原子力显微镜观察氧化程度不同的 CdTe 源制备的 CdTe 多晶薄膜的表面形貌.

3 结果与讨论

3.1 源表面形貌分析

由于源经多次使用, 表面形貌尤其是色泽会发生变

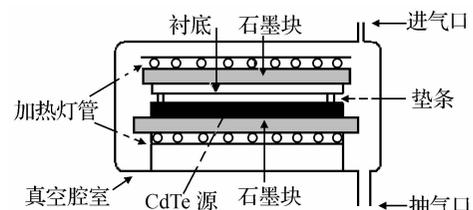


图 1 CSS 法装置示意图

Fig. 1 Schematic of apparatus of close-spaced sublimation deposition

* 国家高技术研究发展计划(批准号:2001AA513010), 国家自然科学基金(批准号:60506004), 博士点基金(批准号:20050610024), 四川省应用基础研究(批准号:2006J13-083)资助项目

[†] 通信作者. Email: libing70@126.com

2007-06-13 收到, 2007-08-30 定稿

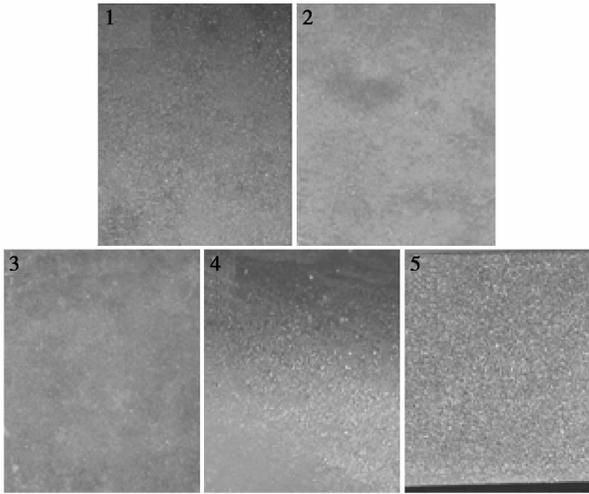


图 2 不同氧化程度 CdTe 源表面颜色图
Fig.2 Surface color of the CdTe sources

化. 图 2 为各样品的表面色泽图, 它们的制备条件如表 1 所示. 从图 2 可以看出, 新制备的 CdTe 源表面有金属光泽, 致密而均匀, 非常适合沉积 CdTe 多晶薄膜. 但是随着在有 O₂ 的氛围下使用次数的增加, 源表面色泽开始发生变化, 使用 10 次后源样品 2 表面部分区域开始泛黄, 但其他区域仍然具有金属光泽. 当使用次数更多时, 如样品 3 表面已经出现深褐色的区域, 且整个源表面已无金属光泽, 源表面颗粒较大. 在 H₂ 氛围下对多次使用后的源进行高温还原反应, 如样品 4, 表面有一层黑色粉末存在, 并且很容易从基底的 CdTe 源去除. 去除掉黑色粉末的样品 5 表面恢复金属光泽, 且致密. 出现这种情况, 原因是 CdTe 源表面已经被氧化, 而经 H₂ 高温还原, 被氧化的表面又被还原成 CdTe 所致.

表 1 样品制备条件

Table 1 Preparation conditions for the samples

样品编号	1	2	3	4	5
样品条件	新制 CdTe 源	10 次使用后的 CdTe 源	30 次使用后的 CdTe 源	经 H ₂ 还原后的 CdTe 源表面	H ₂ 还原后去掉表面粉末后的 CdTe 源

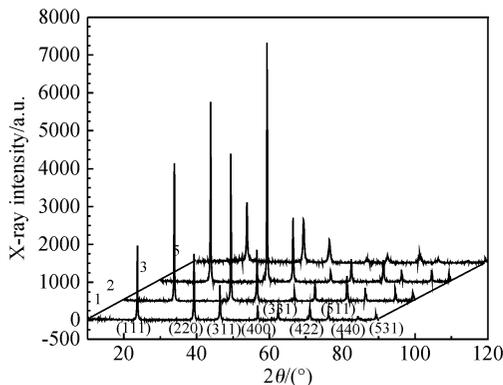


图 3 样品的 XRD 图
Fig.3 XRD profiles for samples

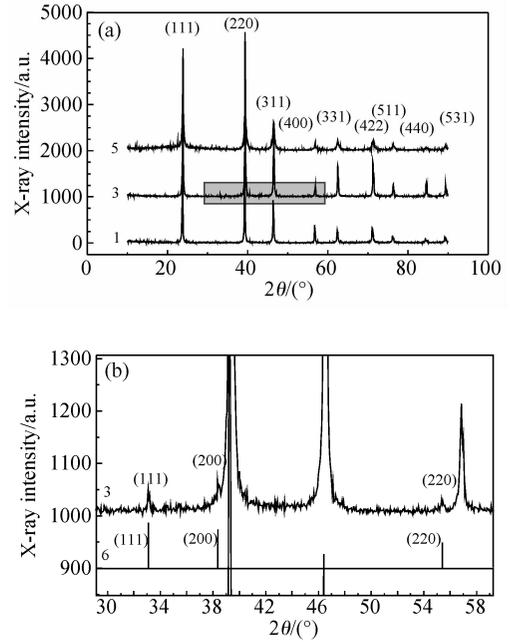


图 4 1,3,5 号样品的 XRD 图
Fig.4 XRD profiles of samples 1,3,5

3.2 XRD 分析

我们测试了 1,2,3,5 号样品的 XRD 图谱, 以便从结构上对其进行研究.

如图 3 所示, 所有样品的 XRD 图谱都显示了具有高度择优取向的特点, 其中 $2\theta = 23.8^\circ, 39.3^\circ, 46.5^\circ, 56.8^\circ, 62.4^\circ, 71.2^\circ, 76.3^\circ, 84.5^\circ, 89.2^\circ$ 分别对应 CdTe 多晶的 (111), (220), (311), (400), (331), (422), (511), (440), (531) 晶面的衍射峰. 值得关注的是, 样品 2,3 在 $2\theta = 33.1^\circ, 38.3^\circ, 55.3^\circ$ 都出现了次级衍射峰, 它们与 CdTe 粉末样品的衍射峰位置无法对应. 我们将样品 3 的 XRD 图谱与样品 1,5 做了对比, 如图 4 所示. 图 4(a) 为 $30^\circ < 2\theta < 60^\circ$ 区域的局部放大图, 经过与标准卡片对照, 发现这三个位置分别对应于 CdO 的三强峰位置 (图 4 中编号为 6 的曲线为 CdO 的标准三强峰 XRD 图), 即 $2\theta = 33.1^\circ, 38.3^\circ, 55.3^\circ$ 对应 CdO 的 (111), (200), (220) 晶面. 由此可见, 样品 1 和样品 5 为纯 CdTe, 而样品 2,3 为已被氧化的 CdTe 与 CdO 的混合物, 并且随着使用次数的增加, CdO 的衍射峰有增强

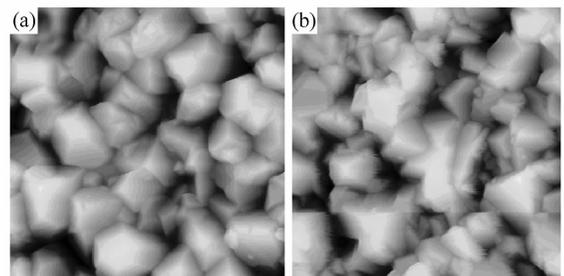
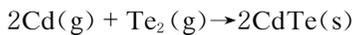
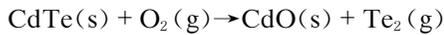
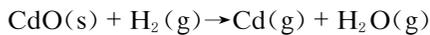


图 5 样品 2(a) 和样品 3(b) 沉积的 CdTe 多晶薄膜的 AFM 图
Fig.5 AFM photos of CdTe polycrystalline thin films deposited on sample 2 (a) and sample 3 (b)

的趋势.出现这种情况是因为在近空间升华法中,为了得到均匀化学组分的 CdTe, Cd 和 Te₂ 不能直接升华到衬底上,需要和保护气体的分子碰撞后再沉积到衬底上,沉积时通常用 He, Ar 等惰性气体,它们不与 CdTe, Cd, Te₂ 反应.但是由于在 CdS 衬底上制备 CdTe 多晶薄膜时需引入 O₂ 气,而 O₂ 的氧化性比 Te₂ 强,因此,在这一过程中还存在以下几个反应:



由此可见,有相当一部分源表面的 CdTe 在沉积过程中被腔室内的 O₂ 氧化,但是经过 H₂ 在高温(570~650°C)还原后,经历下面反应:



能有效去除表面的 CdO,从而达到洁净源的目的.图中样品 5 未见其他杂峰,就是最好的证明^[3,5~7].

3.3 AFM 图

图 5 是利用近空间升华法在同样条件下样品 2, 3 作为源沉积的 CdTe 多晶薄膜表面 AFM 图.由图可以看出,随着源使用次数的增加(即氧化程度的增加),所沉积的样品表面愈发不均匀,尤其样品 3 源所制备的样品,已出现细微的砂眼,这将形成漏电通道,对后期薄膜太阳能电池的性能产生不利的影响.由此可见,随着样品使用次数的增加,为保证所制备的薄膜均匀致密,有必要对源进行高温还原处理^[6].

4 结论

利用近空间升华法制备 CdTe 多晶薄膜时,由于工作气氛中含有 O₂,经过多次高温使用, CdTe 源表面不可避免的被氧化,并且随着使用次数的增加,源表面被

氧化的程度有加剧的趋势,这不利于沉积高质量的 CdTe 多晶薄膜.经过高温 H₂ 氛围的还原反应,可以有效去除源表面的 CdO 粉末,从而保证了源可以重复使用,并制备出高质量的 CdTe 多晶薄膜.

致谢 样品的 XRD 测试分析是在朱居木教授、晋勇高级工程师的热心支持下完成的; AFM 测试是由四川大学分析测试中心田云飞老师完成的,对他们的友好帮助表示诚挚的感谢.

参考文献

- [1] Wu X, Dhere R G, Albin D S, et al. High-efficiency CTO/ZTO/CdS/CdTe polycrystalline thin-film solar cells. Proceedings of NCPV Program Review Meeting, New York, 2001: 47
- [2] Feng Lianghuan, Zhang Jingquan, Cai Wei, et al. Properties of CdTe thin films and CdTe solar cells deposited in argon and oxygen atmosphere. Chinese Journal of Semiconductors, 2005, 26(4): 716 (in Chinese) [冯良桓, 张静全, 蔡伟, 等. 氩氧气氛下沉积的 CdTe 薄膜及太阳能电池的性质. 半导体学报, 2005, 26(4): 716]
- [3] Wu Lili, Feng Lianghuan, Cai Wei, et al. Microstructure and photoluminescence spectroscopy on CSS deposited CdTe films. Chinese Journal of Semiconductors, 2003, 24(8): 827 (in Chinese) [武莉莉, 冯良桓, 蔡伟, 等. 近空间升华沉积 CdTe 薄膜的微结构和 PL 谱. 半导体学报, 2003, 24(8): 827]
- [4] Rose D H, Levi D H, Matson R J, et al. The role of oxygen in CdS/CdTe solar cells deposited by close-spaced sublimation. 25th IEEE PVSC, 1996: 777
- [5] Rose D H, Hasoon F S, Dhere R G, et al. Fabrication procedures and process sensitivities for CdS/CdTe solar cells. Progr Photov Res Appl, 1999, 7(5): 331
- [6] Britt J, Ferekidees C. Recent advance in CdTe solar cells by close-spaced-sublimation (CSS). Proc 11th European PVSEC, 1992: 276
- [7] Ikegami S, Nakano A. Effect of oxygen on photovoltaic properties of screen-printed CdS/CdTe solar cell and module. Int J Solar Energy, 1992, 12: 53

Properties of CdTe Source Prepared by Close-Spaced Sublimation in O₂ Atmosphere*

Zeng Guanggen, Li Bing[†], Zheng Jiagui, Li Yuanjie, Zhang Jingquan, Li Wei, Lei Zhi, Wu Lili, Cai Yaping, and Feng Lianghuan

(College of Material Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

Abstract: We studied the structure configuration and components of CdTe sources, which are often used during the preparation of the CdTe polycrystalline films with the close-spaced sublimation method. Results show that the surface of CdTe sources that are used many times are intended to become yellow, and there are CdO powders on it. The oxide on the surface can be deoxidized by H₂ at high temperatures under certain conditions, which establishes a foundation for the repetitive use of CdTe source.

Key words: CSS; CdTe; CdO

PACC: 6855; 7280E; 7360F

Article ID: 0253-4177(2008)01-0133-03

* Project supported by the National High Technology Research and Development Program for Basic Research of China (No. 2001AA513010), the National Natural Science Foundation of China (No. 60506004), the Doctoral Program Foundation of Higher Education of China (No. 200506100240), and the Applied Basic Program of Sichuan Province (No. 2006J13-083)

[†] Corresponding author. Email: libing70@126.com

Received 13 June 2007, revised manuscript received 30 August 2007