

多晶 CdS/ CdTe 异质交界面的能带偏移*

黄代绘¹ 吴海霞² 李 卫² 冯良桓²

(1 西南交通大学理学院, 成都 610031)

(2 四川大学材料科学与工程学院, 成都 610064)

摘要: 采用真空蒸发法制备了 CdS 和 CdTe, 并对其结构和光学性质进行了研究. 原位制备了衬底沿 (001) 高度择优取向的 CdS/ CdTe 异质结, 研究了其结构、电子学性质. 获得的 CdS/ CdTe 半导体异质结的价带偏移 $E_v = 0.98\text{eV} \pm 0.05\text{eV}$, 导带偏移 $E_c = 0.07 \pm 0.1\text{eV}$.

关键词: 真空沉积; CdS/ CdTe 异质结; 价带偏移; 导带偏移

PACC: 8115G; 7300; 7280E

中图分类号: TN304. 2⁺5

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2005)06-1144-05

1 引言

由于很难制备出高电导率、浅同质结的 CdTe 太阳能电池, 使用的太阳能电池都是异质结结构, 一般采用 n 型 CdS 和 p 型 CdTe 形成. 通常, 高效的太阳能电池要求 CdTe 吸收层具有较大的自建电场, 而 CdS/ CdTe 异质结界面要有较小的导带断续以减小阻碍电子输运的势垒. 因此, 异质结的能带断续 E_c 和 E_v 是影响异质结器件性能的重要参数, 它对异质结的设计和优化, 减小光生载流子的损失, 提高太阳能电池的效率有重要作用.

关于 CdS/ CdTe 异质交界面的性质, 有许多相关的理论和实验方面的报道^[1-7]. 一般采用单晶衬底外延生长异质结, 如 Fritsche 等人^[1] 和 Niles 等人^[2] 在单晶 CdTe 上采用分子束外延生长 CdS, 但该方法需要在高真空下对衬底进行刻蚀和退火 (300 ~ 400 °C) 处理, 以除去表面氧化态和重构表面原子. 他们的结论并不一致, 前者测得异质结价带偏移 $E_v = 0.85 \sim 1\text{eV}$, 后者测得的价带偏移 $E_v = 0.65\text{eV}$. 同时后者采用紧束缚理论获得的价带偏移 $E_v = 1.20\text{eV}$ ^[2]. 另外, 也有在玻璃上沉积多晶异质结的, 如 Fritsche 等用多室系统在高真空下沉积 CdS/ CdTe 异质结, 他们测得 CdS(衬底)/ CdTe 价带偏

移 $E_v = 0.93\text{eV}$ ^[1]. 但该方法操作困难, 而且应最好建立缓冲室使沉积室、测试室互不干扰, 并保持各自的高真空环境防止界面污染.

本文制备 CdS/ CdTe 太阳能电池, 首先采用化学水浴法在 SnO₂/ F/ 玻璃上制备 CdS 多晶薄膜, 随后近空间升华沉积 CdTe 多晶薄膜. 为了保证界面不被污染, 在室温下, 我们采用单室系统按此顺序高真空原位沉积 CdS/ CdTe 异质结, 并用 X 光光电子发射谱 (XPS) 在氩离子刻蚀后对其界面的电子结构进行研究, 进而确定 CdS/ CdTe 界面的性质和能带偏移. 这对研制高效 CdS/ CdTe 太阳能电池具有较为重要的实用价值.

2 实验

为了在室温下原位制备 CdS/ CdTe 异质结, 我们使用自行设计的真空共蒸发系统, 如图 1 所示, 采用真空蒸发技术进行沉积^[8]. 实验时, 系统真空度约 10^{-4} Pa, 两个独立的蒸发源分别蒸发 CdS (99.999%, Johnson-Matthey) 和 CdTe (99.999%, Johnson-Matthey) 粉末, 样品沉积在普通玻璃或制作太阳能电池的 SnO₂/ F/ 玻璃上, 同时, 样品架保持转动. 采用石英容器和外绕钨丝加热. 蒸发源之间有挡板, 避免对另一探头产生干扰. 在 CdS/ CdTe 异质

* 国家高技术研究发展计划资助项目 (批准号: 2003AA513010)

黄代绘 女, 1972 年出生, 讲师, 从事凝聚态物理的研究.

2004-08-08 收到, 2004-10-25 定稿

结的沉积过程中,采用石英振荡法,使用两台 LHC-2 型膜厚监控仪进行薄膜厚度和沉积速率的在线监控,通过对蒸发速率的控制得到 CdS/ CdTe 异质结.

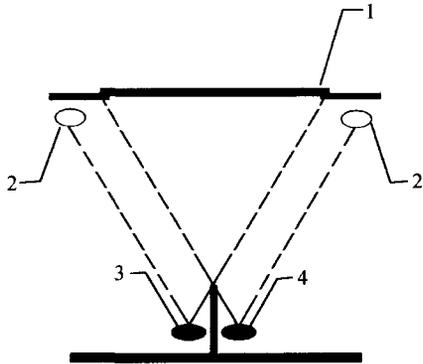


图 1 共蒸发装置示意图 1:衬底;2:膜厚监控探头;3,4:蒸发源

Fig.1 Schematic diagram of vacuum co-evaporation
1:substrate;2:detector of quartz wafer;3,4:source

样品的 XRD 测试采用丹东射线仪器集团公司生产的 DX-1000 型自动 X 射线衍射仪,扫描范围 10 ~ 90°,扫描速度 0.03°/s,CuK 辐射源,波长为 0.154184nm,工作电压和电流分别为 40kV,25mA.样品的透过率测试使用北京普析通用仪器有限责任公司生产的 TU-1901 型紫外分光光度计,测量范围 200 ~ 900nm,扫描步长 0.5nm. X 射线光电子能谱仪为英国 KRAOS CO 的 XSAM800 型,激发源为 MgK,确定结合能值前用 Au 4f_{7/2} (84.00eV)和 Ag 3d_{5/2} (368.26eV)能级进行校准.

3 结果与讨论

实验中,首先在 SnO₂ /F/玻璃上沉积约 1μm CdS 膜作为异质结衬底,随后蒸发约 8nm 的 CdTe 薄膜,如图 2 所示.对照 JCPDS 标准卡片,在 23.86°的衍射线对应的晶面为立方 CdTe (111),26.62°和 54.82°分别对应六方 CdS(002)和(004)晶面,即制备出了衬底沿(001)方向择优生长的多晶 CdS/ CdTe 异质结.图 3 和图 4 分别示出了 SnO₂ /F/玻璃上 CdS 和 CdTe 膜的 X 射线衍射图. CdS 为六方结构,沿(001)方向高度择优取向,可以明显观察到在 2θ = 54.82°时出现了(002)晶面的二级衍射.沉积的 CdTe 膜为立方相,沿(111)方向优化生长.

在光学透射谱的测试中,光由空气/膜界面入射,考虑到 SnO₂ /F/玻璃上沉积的样品会在光入

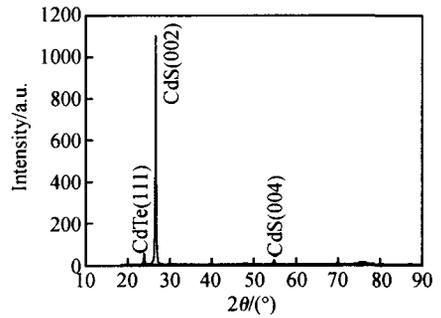


图 2 CdS/ CdTe 异质结的 XRD 图谱

Fig.2 X-ray diffraction pattern of CdS/ CdTe hetero-junction

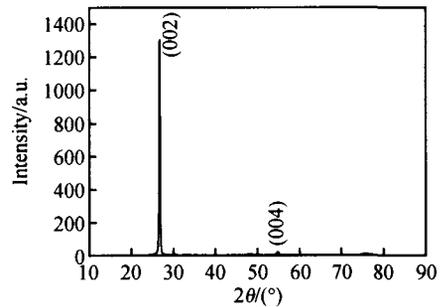


图 3 CdS 膜的 XRD 图谱

Fig.3 X-ray diffraction pattern of CdS films

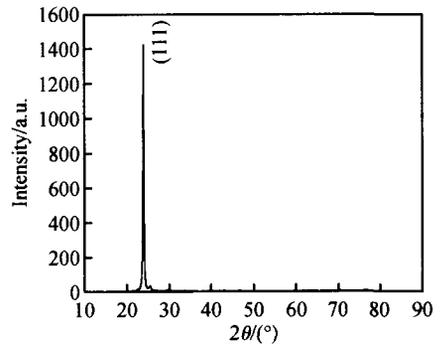


图 4 CdTe 膜的 XRD 图谱

Fig.4 X-ray diffraction pattern of CdTe films

射以后比普通玻璃上沉积的样品产生更多的光学过程,我们采用普通玻璃上沉积的样品来测试.同时考虑 CdS,CdTe 膜的结晶质量,沉积的 CdS,CdTe 膜厚度约 300nm.从 CdS,CdTe 膜的透射谱曲线(见图 5,图 6)可以看出,二者都有明显陡直的吸收边,对应于材料的本征吸收,而在波长大于吸收边的透射谱曲线上有周期不断变化的干涉条纹,表明结晶完好.

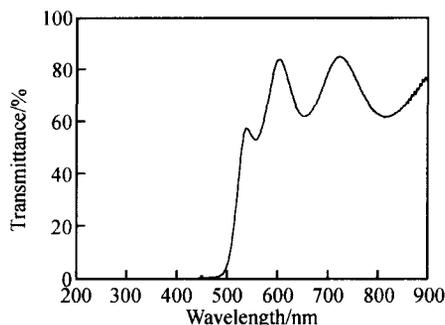


图 5 CdS 透射光谱图

Fig. 5 Optical transmittance spectrum of CdS films

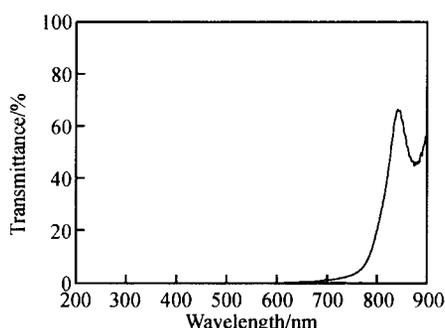


图 6 CdTe 透射光谱图

Fig. 6 Optical transmittance spectrum of CdTe films

通过透射谱获得的 CdS, CdTe 吸收系数, 可由下式求出各自的光学能隙.

$$h(h - E_g)^m$$

拟合上式, 当 $m = 1/2$ 时可获得较好的线性结果(图略), 可见 CdS, CdTe 膜的光学跃迁为允许带间跃迁, CdS 和 CdTe 膜的光学能隙分别为 2.41eV 和 1.50eV, 其误差小于 100meV. 误差主要来源于计算吸收系数时, 忽略了玻璃(约 1mm)两界面(薄膜/玻璃、玻璃/空气)反射获得的透射光, 以及薄膜中多次反射产生的透射光, 另外, 薄膜结晶质量的好坏也会影响光学能隙的拟合.

由图 7 可以看出, 刻蚀前的 CdS/CdTe 异质结(图 2 样品), 由于沉积的 CdTe 膜厚约 8nm, 因此几乎没有观察到 S2p 峰的出现(考虑电子的平均自由程, XPS 探测深度约 1~5nm). 另外, 出现了 C, O 的污染. 随后对其进行了 5min 的氩离子刻蚀处理(见图 8), Cl1s 和 O1s 峰几乎消失, 并明显地观察到 S2p 和 S2s 峰. 于是, 对 XPS 谱进行线性拟合, 可确定 CdS 和 CdTe 薄膜中 S2p 和 Te3d 峰的结合能 $161.71 \pm 0.05\text{eV}$ 和 $572.51 \pm 0.05\text{eV}$ (见图 9, 图

10). 其误差主要来自于: CdTe 半导体薄膜表面由于发射光电子后带正电, 从而产生了谱峰位移, 而目前尚无简单可靠的方法完全修正谱峰位移. 另外谱峰的光发射强度较低也会导致很难精确确定结合能.

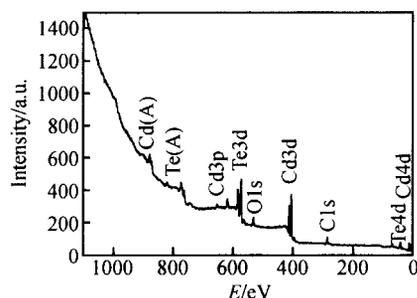


图 7 刻蚀前 CdS/CdTe 异质结 XPS 全谱图

Fig. 7 X-ray photoelectron spectrum of CdS/CdTe heterojunction before etching

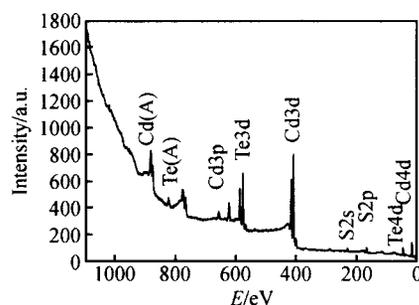


图 8 刻蚀后 CdS/CdTe 异质结 XPS 全谱图

Fig. 8 XPS of CdS/CdTe heterojunction after etching

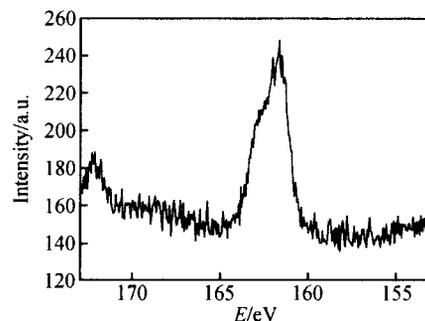


图 9 S2p 的 XPS 谱图

Fig. 9 XPS of S2p core level of the CdS/CdTe heterojunction

由体材料 CdS 和 CdTe 价带顶与 S2p_{3/2} 和 Te3d_{5/2} 之差分别为 $159.97 \pm 0.05\text{eV}$, $571.75 \pm 0.05\text{eV}$ ^[1], 结合 CdS 和 CdTe 薄膜中 S2p 和 Te3d 态电子的结合能, 于是 $E_v = 0.98 \pm 0.05\text{eV}$. 相应

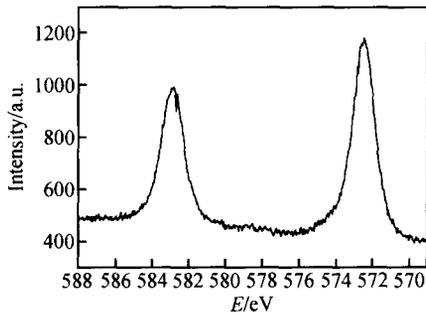


图 10 Te3d 的 XPS 谱图

Fig. 10 XPS of Te3d core level of the CdS/CdTe heterojunction

地,由前面获得的 CdS 和 CdTe 光学能隙,可以得出 $E_c = 0.07 \pm 0.1 \text{ eV}$,即导带偏移小。

根据共有阴(阳)离子规则,由于 CdS/CdTe 异质结半导体中两种材料都有 Cd,因此其导带偏移将很小^[4],价带偏移为 $E_v = 0.97 \text{ eV}$ ^[4,5];考虑旋轨耦合和界面偶极子的影响,由紧束缚理论, Harrison 等计算出价带偏移 $E_v = 0.99 \text{ eV}$ ^[6];最近,Wei 等采用第一原理法计算出 CdS/CdTe 异质结的价带偏移也为 $E_v = 0.99 \text{ eV}$ ^[7]。实验工作方面,Nishi 等采用自由电子激光内光电子发射测得 CdS/CdTe 异质结的导带偏移 $E_c = 0.098 \text{ eV}$ ^[3];采用多室系统,Fritsche 等用光电子发射获得的 CdS/CdTe 异质结的价带偏移为 $E_v = 0.93 \text{ eV}$ ^[1]。我们的实验结果与这些理论计算和实验工作符合得很好。Niles 等^[2]的实验值与我们的结果相差较大,其原因可能是沉积的 CdS 为不同的晶体结构,因而电子结构也有差别;其次,可能因为晶格失配(11%),应变弛豫在界面产生位错,导致界面的电子结构发生较大变化;另外,沉积顺序不同导致了界面的原子重构。

4 结论

采用真空蒸发法原位制备了多晶 CdS/CdTe

半导体异质结,并对 CdS、CdTe 膜的结构、光学性质等进行了研究,结果表明刚沉积的 CdS 为六方结构,沿(001)方向高度择优取向;CdTe 膜为立方相,沿(111)方向优化生长。CdS 和 CdTe 膜的光学能隙分别为 $2.41 \pm 0.1 \text{ eV}$ 和 $1.50 \pm 0.1 \text{ eV}$ 。通过 XPS 谱,获得 CdS/CdTe 异质结能带断续值 $E_v = 0.98 \pm 0.05 \text{ eV}$, $E_c = 0.07 \pm 0.1 \text{ eV}$,其结果与其他的理论和实验值较为一致。

参考文献

- [1] Fritsche J, Thi en A, Klein A, et al. Oriented growth and band alignment at the CdTe/CdS interface. *Thin Solid Films*, 2001, 387:158
- [2] Niles D W, Hochst H. Band offsets and interfacial properties of cubic CdS grown by molecular-beam epitaxy on CdTe (110). *Phys Rev B*, 1990, 41:2832
- [3] Nishi K, Ohyama H, Suzuki T, et al. Evaluation of the CdS/CdTe interface using free-electron laser internal photoemission technique. *Appl Phys Lett*, 1997, 70:3585
- [4] McCaldin J O, McGil T C, Mead C A. Correlation for χ and χ semiconductors of the Au Schottky barrier energy with anion electronegativity. *Phys Rev Lett*, 1976, 36:56
- [5] Tersoff J. Band lineups at II-VI heterojunctions: Failure of the common-anion rule. *Phys Rev Lett*, 1986, 56:2755
- [6] Harrison W A, Tersoff J. Tight-binding theory of heterojunction band lineups and interface dipoles. *J Vac Sci Technol B*, 1986, 4:1068
- [7] Wei S H, Zhang S B, Zunger A. First-principles calculation of band offsets, optical bowings, and defects in CdS, CdSe, CdTe, and their alloys. *J Appl Phys*, 2000, 87:1304
- [8] Shao Ye, Zheng Jiagui, Cai Daolin, et al. Preparation, properties and photovoltaic application of polycrystalline $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ thin films. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2003, 24:183 (in Chinese) [邵焯, 郑家贵, 蔡道林, 等. $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ 多晶薄膜的制备、性能与光伏应用. *半导体学报*, 2003, 24:183]

Energy Band Discontinuity at Polycrystalline CdS/ CdTe Heterointerface *

Huang Daihui¹, Wu Haixia², Li Wei², and Feng Lianghuan²

(1 College of Science, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China)

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

Abstract : The structural and optical properties of CdS and CdTe films prepared by vacuum evaporation are studied by optical transmission spectra and X-ray diffraction measurements. The CdS/ CdTe heterojunction, whose CdS substrate is preferentially (001) oriented, is deposited in situ and characterized by X-ray diffraction and photoelectron spectroscopy before and after etching. From these measurements, the valence band offset is determined to be $E_v = 0.98 \pm 0.05 \text{ eV}$ and the conduction band offset is $E_c = 0.07 \pm 0.1 \text{ eV}$.

Key words : vacuum deposition; CdS/ CdTe heterojunction; valence band offset; conduction band offset

PACC : 8115 G; 7300; 7280 E

Article ID : 0253-4177(2005)06-1144-05

* Project supported by the High Technology Research and Development Program of China (No. 2003AA513010)

Huang Daihui female, was born in 1972, lecturer. Her research interests focus on condensed matter physics.

Received 8 August 2004, revised manuscript received 25 October 2004

©2005 Chinese Institute of Electronics