

ZnTe : Cu 薄膜的制备及其性能*

郑家贵 张静全 蔡伟黎 兵 蔡亚平 冯良桓

(四川大学材料科学系, 成都 610064)

摘要: 用共蒸发法在室温下沉积了 ZnTe : Cu 多晶薄膜。刚沉积的不掺 Cu 的薄膜呈立方相, 适度掺 Cu 时为立方相和六方相的混合相。随着 Cu 含量的增加, 六方相增加, 光能隙减小。根据暗电导温度关系, 结合 XRD 和 DSC 的结果, 认为在 110°C、170°C 开始出现类 CuTe、类 Cu₂Te 相以及 Cu⁰、Cu⁺ 离解的结果导致电导温度关系异常, 应用这种薄膜作为背接触层获得了转换效率为 11.6%, 面积为 0.52cm² 的 CdS/CdTe/ZnTe : Cu 太阳电池。

关键词: ZnTe : Cu 薄膜; 制备; 测试

PACC: 7360F

中图分类号: O484

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2001)02-0171-06

1 引言

近几年来, CdS/CdTe 太阳电池与 CuIn(Ga)Se₂、a-Si : H 太阳电池一起已成为重要的研究对象。改进 CdS/CdTe 电池的一项主要技术, 是在 CdTe 的吸收层上制备稳定的背欧姆接触。这是因为理想的 CdTe 因自补偿作用而不易实现 P 型的高掺杂, 且其高的功函数(约 5.5eV), 比可用作电极的金属功函数高, 因而它与电极会形成反向肖特基势垒。研究中还发现, 在 p-CdTe 上沉积一些高功函数的背电极不够理想, 在电池使用过程中电极金属向内部扩散, 形成俘获中心, 使电池性能衰降。

一种可行的办法是在 p-CdTe 和金属电极间制作一重掺杂的背接触层, 背接触层与金属之间的量子沟道输运机制保证了欧姆接触的实现。这个背接触层与 p-CdTe 间的势垒还可能对电子向背面扩散的运动有阻挡作用, 从而有利于提高电池的性能。ZnTe 与 CdTe 有相同的结构, 与 CdTe 的价带偏移小(< 0.1eV)^[1], 可以实现高浓度掺杂, 已成为一种很有潜力的过渡层材料。自从 Meyers^[2] 提出使用重掺杂 p-

ZnTe 作为 CdTe 基层和金属电极间的中间层以来, 一些作者用不同的方法, 如热蒸发法、溅射法、电化学沉积法等对多晶 ZnTe 薄膜的制备进行了研究。Born 等人^[3] 研究了溅射法制备的 ZnTe 薄膜, 实现了用 Cu 和 N 掺杂, 使之成为 P 型半导体。Gerssert 等人^[4,5] 用溅射法制备了掺 Cu 的 ZnTe 薄膜, 并研究了电导率与衬底温度的关系, 他们发现, 当衬底温度高于 260°C 左右时, 电导率大幅度地降低, Feng 等人^[6] 研究了共蒸发法制备的 Cu 掺杂 ZnTe 多晶薄膜, 并发现随温度增加, 薄膜呈现反常的电导率温度关系。Feng 和 Tang^[7] 等人考虑到反常电导温度关系这一因素, 为发现 CdTe 电池的背接触技术, 研究了 Cu 掺杂 CdTe 层及其后处理对器件性能的影响, 这些应用取得了进展, 也对理解 ZnTe : Cu 反常电导温度关系的机制提出了迫切的要求。

为此, 本文采用共蒸发沉积, 在室温下制备了 ZnTe : Cu 多晶薄膜, 研究了温度与掺 Cu 浓度对这些薄膜的光学、电学及结构性质的影响, 结合 DSC 的数据, 讨论了结构的变化及 Cu 离子的离化对电导率的影响。并用 ZnTe : Cu 作为 CdS/CdTe 电池的背接触层, 获得了转换效率为 11.6%, 面积为

* 国家自然科学基金资助项目(No. 5672036)。

郑家贵 男, 1946 年出生, 副教授, 从事光电材料与器件研究。

张静全 男, 1970 年出生, 博士生, 从事光电材料与器件研究。

冯良桓 男, 1940 年出生, 教授, 博士生导师, 从事光电材料与器件研究。

2000-02-12 收到, 2000-04-12 定稿

©2001 中国电子学会

0.52cm² 的 CdS/CdTe 的多晶薄膜太阳电池.

2 实验

2.1 ZnTe : Cu 薄膜的制备

实验所需样品是用我们自行设计制造的共蒸发系统制备的, 真空度为 1×10^{-4} Pa(加液氮). 两个独立的蒸发源分别加热 ZnTe 粉末和 Cu 粉末, 所用原料都为 Johnson-Matthey 公司生产, 纯度为 5N. 蒸发 ZnTe 的蒸发器用石英容器, 外面绕上加热钨丝, Cu 粉末则用钼舟加热, 衬底分别为沉积有 SnO₂ 透明导电膜和没有导电膜的 Corning 1737 玻璃, 衬底温度为室温和 60°C. 用两台 LHC-2 膜厚监控仪对两个蒸发源各自进行薄膜厚度和沉积速率的在线监控. ZnTe 和 Cu 的沉积速率分别为 0.5—1nm/s 和 0.01—0.05nm/s. 测量紫外可见透射谱的样品厚 100nm, 其余样品厚 400nm. 在玻璃上沉积 ZnTe : Cu 薄膜后, 将膜从衬底上刮下, 收集后用于差式扫描量热分析(DSC)测试, 用于 DSC 分析的试样重 5.49mg.

2.2 性能测试

X 射线衍射测试在丹东仪器厂生产的 Y-4Q X 射线衍射仪上进行, 使用 CuK α 辐射测试, 扫描范围

(2θ) : 10°—90°, 扫描速度: 0.03°/s. 用 Hitachi S-450 型扫描电镜观察薄膜表观形貌, 用该系统上的 EDAX(Energy Dispersive Analysis of X-Ray) 分析薄膜组分. 用日本岛津公司生产的 UV-2100 紫外分光光度计测量薄膜透过谱, 计算光能隙. 在 ZnTe : Cu 薄膜上真空蒸镀“共面”Al 电极, 在真空中测量薄膜暗电导率随温度的变化. DSC 测试时, 升温速率为 10.0°C/min.

3 结果和讨论

3.1 ZnTe 薄膜的结构

我们测量了不同掺 Cu 浓度的 ZnTe 薄膜的 XRD, 图 1 给出了它们的 XRD 曲线. 曲线 b 为不掺 Cu 的 ZnTe 的衍射谱, 具有立方结构, 高度(111)择优, 仅出现(111)方向的(111)、(222)、(333)/(511)三个衍射峰. 根据 X 射线衍射理论, 对于立方晶系, 晶面指数和面间距存在如下关系 $d_{hkl} = a/\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$, 因此(511)和(333)对应同一衍射峰. 低掺杂(1%)与不掺杂的样品结构基本相同, 适度掺 Cu 的样品出现(420)非择优衍射峰和六方相衍射峰. 随铜含量的增加, 立方相变弱, 六方相增强. 根据谢乐公式 $D = K\lambda/b\cos\theta$, 由衍射峰半高宽计算出 ZnTe 薄膜晶粒的平均尺寸, 大小在 20—60nm 之间.

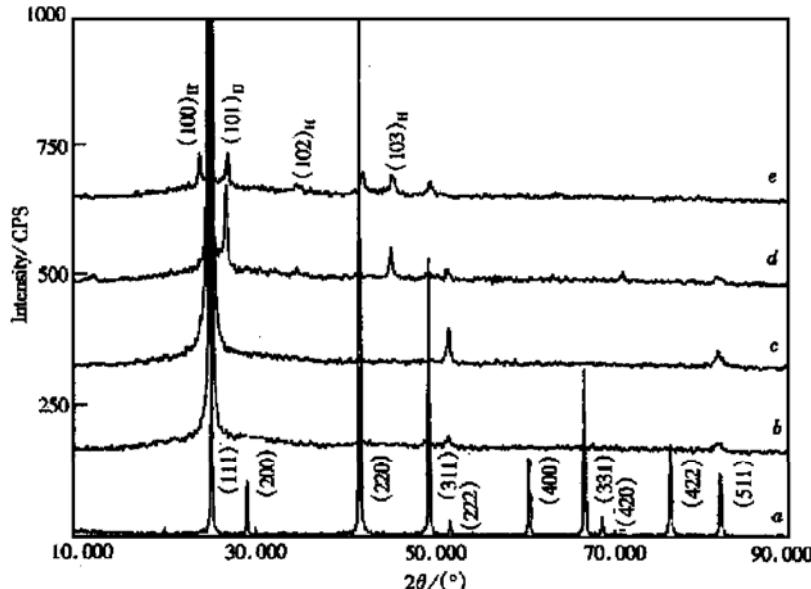


图 1 ZnTe 薄膜的 XRD

FIG. 1 XRD Profiles for ZnTe Films

图 2 给出了 ZnTe: Cu 薄膜的 SEM 照片。60℃沉积的薄膜均匀、致密, 大小与 XRD 的计算结果一致。值得注意的是, 室温下沉积的 ZnTe: Cu 薄膜, 晶粒尺寸低于所用扫描电镜的实际可分辨限度, 照

片上无明显的小晶粒结构。这与其他研究者使用射频磁控溅射沉积 ZnTe: Cu 薄膜中发现的衬底温度对薄膜结构的影响一致^[5]。

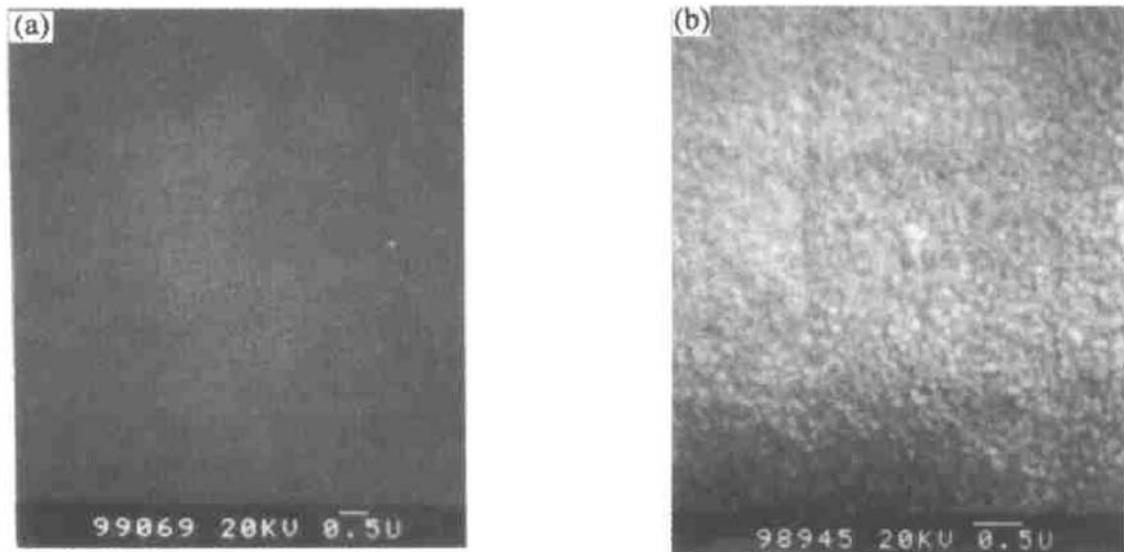


图 2 不同衬底温度沉积时 ZnTe: Cu 薄膜的 SEM 照片 (a) 室温沉积, (b) 60℃沉积

FIG. 2 SEM Photos for ZnTe: Cu Films Deposited at Different Temperatures (a) Room Temperature, (b) 60℃

同时, 我们也注意到, 引起 ZnTe 薄膜结构变化的重要因素是薄膜的组分, EDAX 结构表明, ZnTe 薄膜富 Te。室温下 Te 的饱和蒸汽压比 Zn 低, 这使真空蒸发沉积的薄膜缺失 Zn。Gessert 等^[8]报道溅射法制备的薄膜中有类似的 Zn 缺失。考虑到 XRD 的结果, 及 Cu⁺、Zn⁺⁺的离子半径分别为 0.096、0.074nm, 薄膜中 Zn 缺失有利于形成 Cu_{Zn}置换缺陷, 导致小晶粒的晶格畸变, 从而使薄膜的结构随铜含量的增加从立方相变为立方相和六方相的混合相。六方相随铜含量的增加而增加, 而立方相则变弱, 同时(111)择优变弱。

3.2 ZnTe: Cu 的光学性质

我们对 ZnTe: Cu 进行紫外可见光谱的测量和分析, 研究了掺 Cu 浓度对 ZnTe 多晶薄膜光能隙的影响。通过透射光谱, 可以获得样品的吸收系数 α 同光子能量 $h\nu$ 间的关系, 并作出 $(\alpha h\nu)^2-h\nu$ 关系曲线, 曲线直线部分的横截距给出该样品的光能隙, 如图 3 所示。

表 1 列出了部分样品的光能隙, 从表中可以看出, 所有样品的光能隙均小于晶态 ZnTe 的光能隙

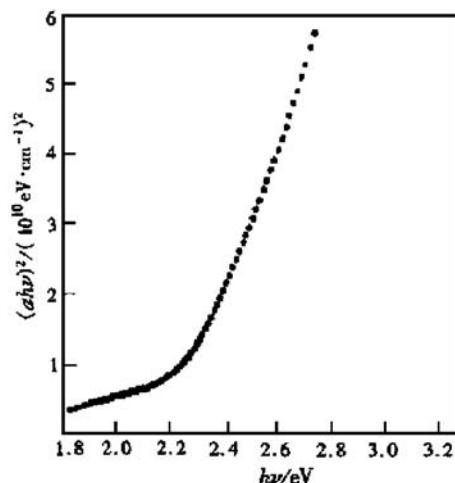


图 3 ZnTe: Cu 薄膜的 $(\alpha h\nu)^2-h\nu$ 曲线

FIG. 3 $(\alpha h\nu)^2-h\nu$ Profile of ZnTe: Cu Film

2.26eV, 随着掺 Cu 浓度的增加, 光能隙减小。铜浓度增加, 铜原子除了以未电离状态大量存在于晶界内, 还可能进入晶粒形成 Cu_{Zn}缺陷, 电离为 Cu⁺, 与膜中富裕的 Te 原子形成 Cu_xTe^[8]。铜原子进入晶粒内部产生的晶格畸变将引起薄膜的光吸收性质改变, 使光能隙随铜浓度的增加而减小。

表 1 ZnTe: Cu 多晶薄膜的光能隙

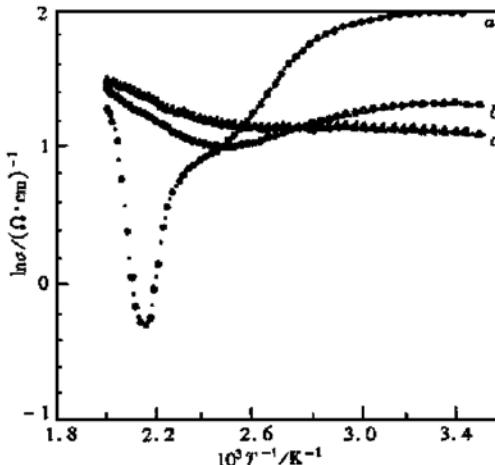
Table 1 Optical Energy Gap of ZnTe: Cu Films

样品编号	掺 Cu 浓度/%	光能隙/eV
A0108	未掺杂	2.21
A0111	2	2.20
A0106G	6	2.16
A0112	10	2.15

3.3 ZnTe : Cu 薄膜的电学性质

不掺杂的 ZnTe 薄膜的暗电导率随温度的增加而线性增加, 呈现常规的半导体材料特征。而 ZnTe : Cu 薄膜的暗电导-温度曲线则较为复杂。图 4 给出铜含量 5.0at% 的 ZnTe : Cu 薄膜的 $\ln\sigma-1000/T$ 关系曲线。温度较低时, $\ln\sigma$ 随温度的升高而非常缓慢地增加; 然后, $\ln\sigma$ 随温度的升高而下降, 至 120°C 下降的趋势变缓。温度继续增加至 170°C, $\ln\sigma$ 随温度的上升陡峭地下降。至 190°C 时 $\ln\sigma$ 经过一个极小值后, 随温度的升高陡峭增加。温度高于 230°C, $\ln\sigma$ 上升的趋势变缓。保持测量室的真空状态, 待样品冷却后重新测量, 室温下薄膜的暗电导率 σ 从刚沉积的 $6.87(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ 下降为 $3.54(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ 。第一次测量中在 170°C 至 230°C 温区观察到的波谷令人惊奇地消失了。在 50°C 到 130°C 的温区, 仍呈现 $\ln\sigma$ 随温度的升高而缓慢下降的趋势, 但温度高于 130°C, $\ln\sigma$ 随温度的上升而增加。真空中冷却后第三次测量, 130°C 附近的波谷变弱, 室温下薄膜的暗电导率 σ 为 $2.86(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, 与第二次测量值比较略微下降。曲线在 130°C 下近似为直线, 这种复杂的曲线特征表明测量过程中的退火效应可能使薄膜的结构发生了某种变化, 这种变化在冷却过程中被“冻结”而固定下来。

在 ZnTe : Cu 多晶薄膜中, 为了使 p 型载流子浓度达到 10^{18} cm^{-3} , 需要掺 Cu 的量约为 2—6at%^[8], 这意味着 Cu 的有效掺杂水平很低, 只有极少部分的 Cu 原子取代为 Zn 原子, 大部分 Cu 原子处于晶粒间界的无定型相中, 或成为间隙原子。没有发现在温度较低时电导率随温升的降低与相变有联系。电导率降低的原因可能是大量未离解的 Cu 原子起着散射中心的作用, 随温度升高使电导率下降。Hanus 等^[9]在用激光合成法制备 Cu_xTe 薄膜时发现, 在低于相图反映的 CuTe、Cu_{1.44}Te、Cu₂Te 阈值合成温度下, 即分别从 115、250、275°C 开始, 分别有 CuTe、Cu_{1.44}Te、Cu₂Te 相出现。根据我们前期的工作, 重掺杂的 ZnTe : Cu 多晶薄膜可能存在 Cu₂Te

图 4 ZnTe 薄膜的电导率 σ 与温度 T 的关系FIG. 4 Relation Between σ and T for ZnTe

相, 掺 Cu 8at% 的 ZnTe 多晶薄膜在 170°C 下退火后, 出现了 Cu_{1.44}Te 相^[10]。DSC 测试发现在 110、170°C 存在吸热峰(图 5), 表明在此温度附近可能发生结构相变。据此, 我们认为 ZnTe : Cu 多晶薄膜中, 在测量暗电导-温度曲线的过程中, 随温度的升高出现 Te-Cu 相, 是导致薄膜 $\ln\sigma-1000/T$ 曲线反常的重要原因。温度高于 120°C 时, 一部分 Cu⁺ 离化为 Cu⁺⁺, 生成类 CuTe 相, 失去了 Cu⁺ 掺杂的受主作用, 使载流子浓度降低, 导致 $\ln\sigma$ 随温度升高而降低。在升温过程中, 除了一部分 Cu⁺ 离化为 Cu⁺⁺ 外, 还会发生另一过程, 即大量的 Cu 原子随晶粒长大, 从晶界进入晶格替代 Zn 原子, 形成 Cu_{1.44}Te 相或 Cu₂Te 相, 使载流子浓度增加, 电导率升高。当温度高于 190°C 时, 这种机制起主要作用, 因此 $\ln\sigma$ 随温度的增加急剧增加。冷却后再次测量, $\ln\sigma$ 变化幅度减弱, 多次测量后 $\ln\sigma-1000/T$ 趋于直线, 表明了相变的程度受反应时间的影响。

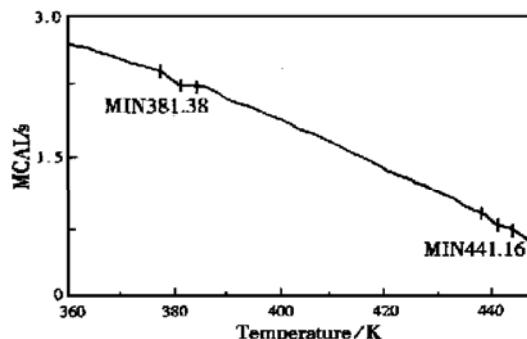


图 5 ZnTe: Cu 薄膜 DSC 测试结果

FIG. 5 DSC Profile of ZnTe: Cu Film

我们用共蒸发法在 p-CdTe 上沉积了一层厚度为 100nm 的 ZnTe : Cu 薄膜, 获得了转换效率为 11.6%, 面积为 0.52cm² 的 CdS/CdTe/ZnTe : Cu 太阳电池, 而且发现退火温度不同对电池性能的影响很大, 我们认为这与 ZnTe : Cu 多晶薄膜的反常电导行为有关。

4 结论

(1) 刚沉积的 ZnTe 薄膜和低掺杂的 ZnTe : Cu 薄膜结构为立方相, 高度(111)择优。适度掺杂的薄膜为立方相和六方相的混合相。铜含量增加, 膜择优变弱, 出现六方相。六方相随铜含量的增加而增加。薄膜中的晶粒大小在 20—60nm。衬底温度增加, 薄膜晶粒变大。

(2) 不掺杂和 Cu 掺杂薄膜的光能隙均小于晶态 ZnTe 的光能隙。光能隙随铜含量的增加而减小。

(3) 掺杂薄膜的暗电导率-温度关系曲线出现反常。冷却后再次测量, 曲线趋于正常的半导体材料暗电导率-温度曲线。对比 XRD 和 DSC 的测量结果, 认为分别在 110、170°C 附近, 开始有类 CuTe、类 Cu₂Te 相的出现。Cu⁰、Cu⁺ 的离解, 将影响载流子浓度。综合作用的结果导致 lnσ-1000/T 曲线反常。

致谢 作者感谢朱居木教授对本工作的帮助。

参考文献

- [1] D. Rioux, D. W. Niles and H. Hochst, ZnTe: A Potential Interlayer to Form Low Resistant Back Contacts in CdS/CdTe Solar Cells, *J. Appl. Phys.*, 1993, **73**(12): 8381—8385.
- [2] P. V. Meyers, Polycrystalline Cadmium Telluride n-i-p Solar Cell, Final Report to SERL Under Subcontract No. ZL-7-06031-2 for the Period of 6/1/87—8/31/88.
- [3] R. G. Bohn, C. N. Tabory, C. Deak, M. Shao and A. D. Compaan, RF Sputtered Films of Cu-Doped and N-Doped ZnTe, 1994, IEEE First World Conf. Photovoltaic Energy Conversion, 1994, 354.
- [4] T. A. Gessert, A. R. Mason *et al.*, Development of RF Sputtered, Cu-Doped ZnTe for Use as a Contact Interface Layer to P-CdTe, *J. Electron Mater.*, 1995, **24**(10): 1443—1449.
- [5] T. A. Gessert, X. Li, T. J. Coutts *et al.*, Dependence of Material Properties of Radio-Frequency Magnetron-Sputtered, Cu-Doped, ZnTe Thin Films on Deposition Conditions, *J. Vac. Sci. Technol.*, 1994, **A12**(4): 1501—1506.
- [6] L. Feng, D. Mao, J. Tang *et al.*, The Structural, Optical and Electrical Properties of Vacuum Evaporated Cu-Doped ZnTe Polycrystalline Thin Films, *J. Electron. Mater.*, 1996, **25**(9): 1422—1427.
- [7] J. Tang, D. Mao, T. R. Ohno *et al.*, Properties of ZnTe : Cu Thin Films and CdS/CdTe/ZnTe Solar Cells, IEEE Conf. Rec. 26th IEEE PVSC, Proc., New York, 1997, 439—442.
- [8] T. A. Gessert, A. R. Mason, P. Sheldon *et al.*, Development of Cu-Doped ZnTe as a Back-Contact Interface Layer for Thin Film CdS/CdTe Solar Cells, *J. Vac. Sci. Technol.*, 1996, **A14**(3): 806—812.
- [9] F. Hanus and M. Walulelet, Time-Resolved Temperature Measurements During Laser-Induced Synthesis of Cu-Te Compounds, *Appl. Surface Science*, 1989, **43**: 271—276.
- [10] FENG Lianghuan, CAI Yaping, ZHU Jumu *et al.*, Journal of Sichuan University, 1996, 93—97.

Fabrication of ZnTe : Cu Films and Their Properties^{*}

ZHENG Jia-gui, ZHANG Jing-quan, CAI Wei, LI Bing,
CAI Ya-ping and FENG Liang-huan

(Sichuan University, Chengdu 610064, China)

Abstract: ZnTe : Cu polycrystalline films have been fabricated by vacuum co-evaporation technology at room temperature. It shows that as-deposited and undoped ZnTe films are of the cubic structure while properly Cu-doped ZnTe films of the mixture of cubic structure and hexagonal structure. The hexagonal phase will increase but the optical energy gap decrease in ZnTe : Cu films when the copper concentration increases. According to the dark conductivity temperature curves and the results from XRD and DSC, it's assumed similar CuTe and Cu₂Te phase appear at 110°C and 170°C respectively. The abnormal conductivity-temperature curves can be explained by the ionization of copper atoms and structure phase transition. Using Cu-doped ZnTe as a back contact layer, the solar cells with structure of CdS/CdTe/ZnTe : Cu have been fabricated with an efficiency of 11.6% for a cell size of 0.52cm².

Key words: ZnTe : Cu films; fabrication; measurement

PACC: 7360F

Article ID: 0253-4177(2001)02-0171-06

* Project Supported by National Natural Science Foundation of China Under Grant No. 5672036.

ZHENG Jia-gui male, associate professor, born in 1946, is engaged in research on optoelectronic materials and devices.

ZHANG Jing-quan male, Ph. D candidate, born in 1970, is engaged in research on optoelectronic materials and devices.

FENG Liang-huan male, professor, born in 1940, is engaged in research on optoelectronic materials and devices.