

近空间升华沉积 CdTe 薄膜的微结构和 PL 谱*

武莉莉¹ 冯良桓¹ 蔡伟¹ 张静全¹ 蔡亚平¹ 郑家贵¹ 朱居木¹ 陈诺夫²

(1 四川大学材料科学系, 成都 610064)

(2 中国科学院半导体研究所 材料科学开放实验室, 北京 100083)

摘要: 用近空间升华法在 CdS 薄膜上沉积了 CdTe 薄膜。研究了在两种保护气氛下所沉积的多晶 CdTe 薄膜在后处理后的微结构、表面形貌及光致发光(PL)谱, 并研究了 CdTe 表面和 CdS/CdTe 界面的 PL 谱的区别, 根据薄膜的微结构对碲化镉在太阳电池中的应用进行了讨论。

关键词: 近空间升华; 碲化镉薄膜; 微结构; 光致发光谱; 太阳电池

PACC: 7280E; 7320A; 7340L; 7360F

中图分类号: O484; TM914. 4 文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2003)08-0827-06

1 引言

碲化镉多晶薄膜作为碲化镉太阳电池的吸收层, 其性质对太阳电池的性能有决定性的作用。国内相关的文献报道日益增多, 内容涉及 CdS、CdTe 的制备与后处理, ZnTe 背接触层的性质及电池的整体性能研究^[1~4]。在现有的十来种沉积碲化镉多晶薄膜的方法中^[5], 近空间升华沉积(close spaced sublimation, CSS)被认为是最好的方法。Ferekides 和 Wu 分别用这种方法研制出了高效率的 CdS/CdTe 电池^[6,7]。已有的研究表明, 保护气体对近空间升华过程的影响很大, 也直接影响到沉积薄膜的微结构、均匀性、致密性等。考虑到 Wu 等许多作者都使用昂贵的氦气作保护气体, 研究用另一种惰性气体氩气替代氦气是一个很有吸引力的课题。另外, 对于多晶的 II-VI 族化合物半导体薄膜, 后处理已成为改善其性质的一个重要手段, 它可能对晶粒尺寸、晶粒间界、能隙宽度以及掺杂效应都有影响^[8]。由于碲化镉薄膜的后处理一般采用含氧的气氛, 且氧气在其中能有效提高 CdTe 薄膜的受主浓度, 从而提高开路电

压。所以, 研究在氩氧气氛下的近空间升华沉积, 也是有意义的。

本文用 CSS 法在 Ar 和 Ar + O₂ 气氛下沉积 CdTe 薄膜, 研究了刚沉积的和不同温度下后处理的 CdTe 薄膜的形貌、XRD 以及光致发光(photoluminescence, PL)谱。对 CdTe 表面和 CdS/CdTe 界面的 PL 谱进行了比较研究, 并由此对 CdTe 多晶薄膜的微结构、能带结构和掺杂效应进行了分析讨论。这些结果已用于指导 CdTe 薄膜太阳电池的研制。

2 实验

CdTe 薄膜的制备用我们自行研制的 CSS 设备进行。这台设备的沉积室结构如图 1 所示。沉积条件为: 源与衬底间距为 2~4mm, 沉积室气压为 220Pa, 源温度为 670℃, 衬底温度为 540℃。衬底是有 SnO₂: F 膜的玻璃, 在沉积 CdTe 前, 先沉积 100nm 的 CdS 膜。用作源的 CdTe 纯度为 5N, 沉积的 CdTe 薄膜厚度约为 10nm。

CdTe 的后处理用 CdCl₂ 气相热处理。退火气氛为空气, 流量 1L/min, 热处理温度为 340~460℃。

* 国家高技术研究与发展计划(编号: 2001AA513010), 国家重点基础研究发展计划(编号: G2000028208)资助项目

武莉莉 女, 1977 年出生, 博士研究生, 助教, 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。

蔡伟 男, 1946 年出生, 教授, 从事光电材料与器件研究。

2002-09-08 收到, 2002-12-31 定稿

©2003 中国电子学会

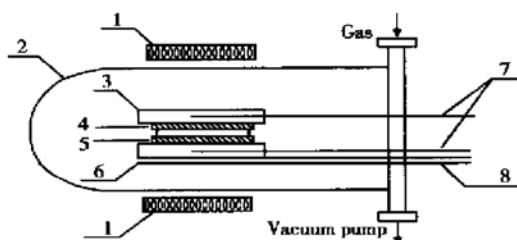


图 1 近空间升华沉积室示意图 1. 卤钨灯; 2. 石英管; 3.6. 石墨块; 4. 衬底; 5. CdTe 源; 7. 热偶; 8. 支架

Fig. 1 Schematic diagram of deposition chamber of the close spaced sublimation system

薄膜的结构用 X 射线衍射仪表征, 表面形貌用 SEM 观察, PL 谱在中国科学院半导体研究所测量。光源为氩离子激光器, 激光波长为 514.5 nm, 测试温度为 15 K。

3 结果和讨论

3.1 XRD 谱

图 2 给出了 Ar 气氛中刚沉积的 CdTe 薄膜的 XRD 谱。图中各峰的位置及相对强度与粉末标样类似, 表明该薄膜具有立方相, 且在(111)方向有择优取向。

图 3 给出了在 Ar+ O₂ 气氛中沉积的 CdTe 薄膜的 XRD 谱。与图 2 不同的是, 其(111)方向的择优取向非常明显, 在此方向的晶粒明显加大, (220)、(400)、(440)等方向的晶粒大大减少。

3.2 SEM 形貌观察

图 4 给出了在 Ar 气氛下沉积的 CdTe 多晶薄膜的表面形貌。五个 SEM 照片分别属于刚沉积的薄膜(a)、在 340℃(b)、380℃(c)、420℃(d) 和 460℃(e) 下作后处理的薄膜。图 5 给出了在 Ar+ O₂ 气氛下沉积的 CdTe 多晶薄膜的表面形貌。四个 SEM 照片分别属于刚沉积的薄膜(a)、在 340℃(b)、380℃(c) 和 420℃(d) 下后处理过的薄膜。图 6 给出了两种气氛沉积的 CdTe 薄膜经 380℃后处理的剖面形貌图。

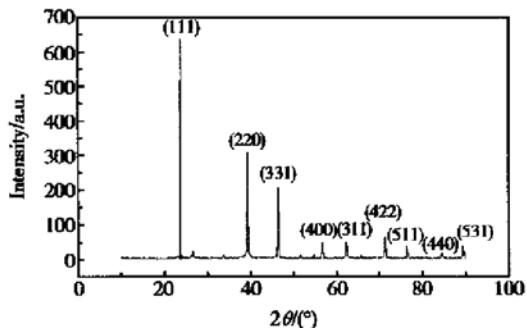


图 2 氩气中沉积的碲化镉薄膜的 XRD 谱

Fig. 2 XRD spectrum of the CdTe film deposited in Ar ambient

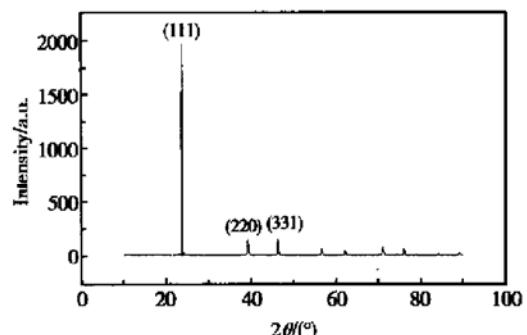


图 3 氩气+ 氧气中沉积的碲化镉薄膜的 XRD 谱

Fig. 3 XRD spectrum of the CdTe film deposited in Ar+ O₂ ambient

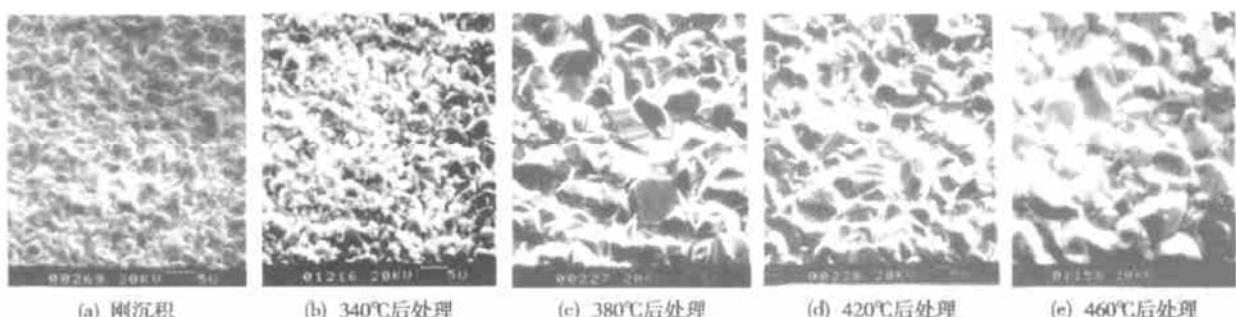
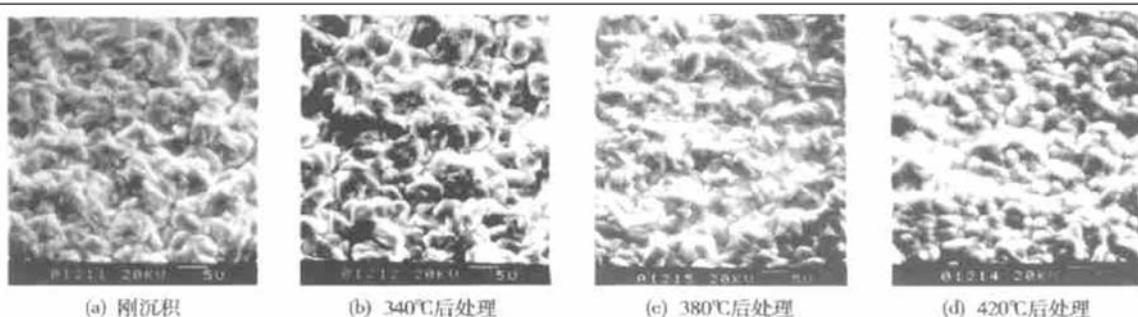
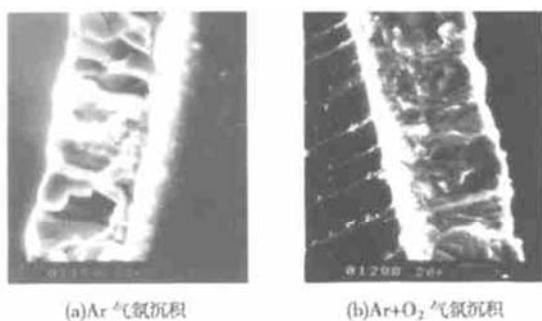


图 4 Ar 气中沉积的 CdTe 多晶薄膜的表面形貌 SEM 相

Fig. 4 Surface SEM micrographs of as-grown and annealed CdTe samples deposited in Ar ambient

图 5 Ar+ O₂ 气中沉积的 CdTe 多晶薄膜的表面形貌 SEM 相Fig. 5 Surface SEM micrographs of as-grown and annealed CdTe samples deposited in Ar+ O₂ ambient图 6 Ar 和 Ar+ O₂ 气氛沉积的 CdTe 薄膜经 380 °C 后处理的剖面 SEM 相Fig. 6 Cross section SEM micrographs of Ar and Ar + O₂ samples annealed at 380 °C

对比这两类照片可以看到,对于 Ar 气氛下沉积的薄膜,刚沉积样品的晶粒较小,约 1~3 μm,340 °C 的后处理未使晶粒尺寸有大的增加,但在 380 °C 以上退火后,晶粒长大为 10 μm 左右,将近大了一个量级,晶棱、晶面清晰可见,由此看到晶粒取向呈无规则分布。从剖面形貌看出,晶粒尺寸与表面观察结果一致,晶粒间界几乎贯穿整个薄膜。在膜的底部有一些小晶粒存在。在 Ar+ O₂ 气氛下沉积的 CdTe 薄膜表面形貌有明显的不同,刚沉积的薄膜表面不太粗糙,看似较为致密,晶粒形状不很分明。经 340 °C 后处理后,未使表面形貌有改变。380 °C、420 °C 后处理使薄膜的结构有很大的变化,薄膜表面已显示晶粒像。经 420 °C 后处理使晶粒长大,且呈圆形,其尺寸在 2 μm 左右,有氧气气氛下生长的样品的剖面形貌表明,晶粒比无氧生长下的小得多,且有柱状结构,这与 XRD 的结果是一致的。

分析对比以上实验结果可以看出,氧在 CdTe 薄膜生长中有重要的作用。首先是使 CdS 部分氧化生成 CdO,阻止在 CdS 表面形成 CdS_{1-x}Te_x 三元系

化合物,从而产生更多的 CdTe 晶核。因此,在氧气气氛下,晶粒发育不全,尺寸不大,但生长致密,非择优方向的生长受到限制。在用 CdCl₂ 热处理时,晶粒虽然长大,但仍不完整,所以呈现椭圆形和圆形晶粒,观察不到晶面和晶棱。

3.3 PL 谱

我们观察了在 Ar 气氛中生长的 CdTe 多晶薄膜的 PL 谱。由于所用的激光波长为 514.5 nm,能量大于 CdS 薄膜的禁带宽度 2.42 eV,因此激光从玻璃一面照射样品就可以得到 CdS/CdTe 界面的 PL 谱,从而给出与 CdTe 表面不同的信息,所以,对每一个薄膜样品我们收集了两种 PL 谱。激光直接照射 CdTe 表面得到的谱称为表面 PL 谱,而从玻璃衬底面入射得到的谱称为界面 PL 谱。

图 7 给出了刚沉积的和经过后处理的样品在 CdTe 表面的 PL 谱。下面对各个谱峰进行讨论。

(1) 1.59 eV 发射带。已有的研究表明^[9, 10], CdTe 晶粒在 1.59 eV 的发射峰是受束缚激子复合的结果。对多晶薄膜材料,因大量的小晶粒和晶界的作用,使此峰变宽,也变得不对称。在晶粒长大,晶界减少后,通过晶界的非辐射复合减弱。因而,这个位置的峰强会明显增强。我们看到高于 380 °C 后处理样品的 PL 谱,这一发射带变强。特别是 380 °C 处理的样品,这个峰特别尖锐,峰高比刚沉积的和 340 °C 处理的高 7~10 倍。

(2) 1.55 eV 发射带。它的强度变化与 1.59 eV 发射带相似,在刚沉积的和 340 °C 处理的样品中几乎观察不到,但在 1.59 eV 峰带强的两个样品中,它的强度较高。一般认为,这一峰带的受主中心是与 Cd 相关的空位和 O 的替代缺陷^[11]。

(3) 1.41 eV 发射带。对所有样品而言,它都是

最宽而且最强的峰。对不同温度退火的样品，客观存在的极大值略有不同，而且形状也有差别。随着后处理温度的提高，这个峰带的强度增加，但其宽度几乎未发生变化。此外，值得注意的是对每个样品，在此峰值的左、右两侧都有间隔约为 21meV 的几个台阶，只是明显程度不同。经 380℃ 处理的样品，这种结构最为突出。它的明显程度和 1.59eV 发射带及 1.55eV 发射带变强是一致的。

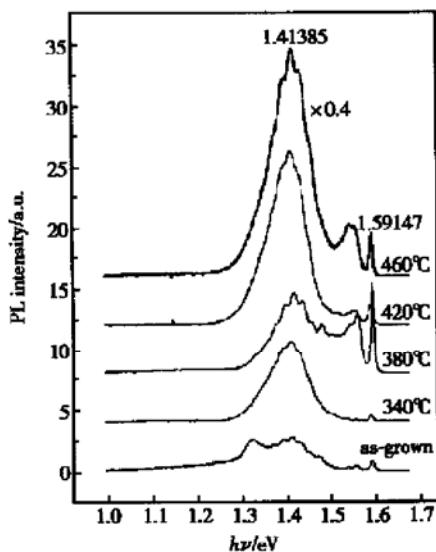


图 7 刚沉积和不同温度下用 CdCl_2 处理的 CdTe 膜的表面 PL 谱

Fig. 7 PL spectra of as-grown and annealed samples excited at the free CdTe surface ($\lambda_{\text{ex}} = 514.5\text{nm}$, $T = 15\text{K}$)

(4) 与无 CdCl_2 后处理结果的对比。为了了解 CdCl_2 在后处理中的作用，我们在 380℃ 下还对 CdTe 薄膜进行了无 CdCl_2 的后处理，其 PL 谱由图 8 给出。作为对比，此图也给出了在 380℃ 下有 CdCl_2 处理的薄膜的 PL 谱。从这个图中可以看出，对 CdCl_2 后处理的样品，1.59eV 发射带要比没有 CdCl_2 后处理的高 4 倍多，这说明经 CdCl_2 处理的样品，其晶体的完整性更好；1.55eV 发射带的强度也远强于未用 CdCl_2 处理的样品；1.41eV 发射带略强，但左右两边的肩明显于无 CdCl_2 处理的样品。

综合上述结果，可作如下分析与理解。由于 CdTe 中 LO 声子的典型能量为 21meV^[10]，所以 1.41eV 峰的双肩结构应是 LO 声子作用的结果，它越明显意味着薄膜中的晶粒结晶状况越好。显然从图 8 看出， CdCl_2 后处理有助于 CdTe 结晶的完整。

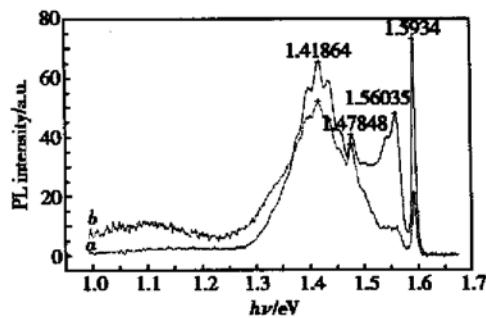


图 8 380℃ 有无 CdCl_2 后处理的 CdTe 薄膜的表面 PL 谱
曲线 a: 有 CdCl_2 (同图 7 中的 380℃ 曲线)；曲线 b: 无 CdCl_2

Fig. 8 PL spectra of an 380℃ annealed sample with and without CdCl_2 excited at the free surface ($\lambda_{\text{ex}} = 514.5\text{nm}$, $T = 15\text{K}$)

值得注意的是，双肩越明显的样品（如 380℃ 和 460℃ 处理的样品）1.59eV 发射带所表征的激子发射也越强。这表明，随着晶粒变得完整，晶界变薄，其非辐射复合也变弱。另一方面，1.41eV 峰带的强度随退火温度增加而增强也是颇为令人关注的现象。已有的研究认为，此峰与镉空位相关的深受主复合体，例如 Cd 空位和施主原子替代 Te 原子的复合体有关^[12, 13]。 CdTe 薄膜在后处理过程中，由于 Cd 的饱和蒸汽压比 Te 的高，会使得 Cd 相对缺乏，形成 Cd 空位。同时，Cl 原子的掺入形成了 Cl 原子替代 Te 所形成的施主，从而构成 $V_{\text{Cd}} 2\text{Cl}_{\text{Te}}$ 复合体。因此随着退火温度增加，Cd 空位增多，掺入的 Cl 原子更多，形成更多的 $V_{\text{Cd}} \text{Cl}_{\text{Te}}$ 复合体，从而增加了 1.41eV 发射带的荧光强度。

图 9 给出了上述样品在 CdS/CdTe 界面的 PL 谱，与 CdTe 表面 PL 谱有很大不同的是，所有样品的 1.59eV 和 1.55eV 两个发射带已消失。推测可能在 CdS/CdTe 界面上，激子跃迁的能量已被大量的复合中心所吸收，这些复合中心来源于晶格失配所产生的大量缺陷态。

另外与表面发射带不同的是，在 1.39eV 附近有一个强且宽的发射带，相比表面 1.41eV 的发射带，它向低能量方向位移，扩展到 1.2eV 附近，而且随着退火温度的增加，其峰位向高能量方向移动（380℃ 除外）。对于近空间升华的样品，这是可以理解的，近空间升华沉积是在 550℃ 以上的温度下进行的，这个高温过程使 CdS 和 CdTe 间存在着扩散，形成了 $\text{CdS}_x \text{Te}_{1-x}$ 三元系的过渡层。在 x 值较小时，该三元系的能隙宽度会比 CdTe 晶体的能隙

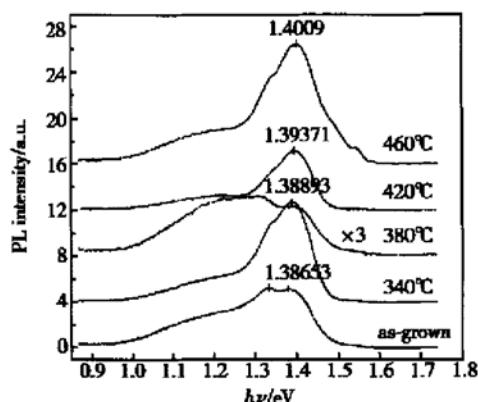


图 9 刚沉积和不同温度下用 CdCl_2 处理的 CdTe 膜的界面 PL 谱

Fig. 9 PL spectra of as-grown and annealed samples excited at the CdTe/CdS interface ($\lambda_{\text{ex}} = 514.5 \text{ nm}$, $T = 15 \text{ K}$)

($1.606 \text{ eV}, 10 \text{ K}$) 低, 其能隙最小值为 1.32 eV 左右^[11]. 退火温度增加, 二者之间的扩散明显, 能隙也有所增加. 刚沉积样品的那个能量较低的峰和其他几个样品在低能侧的肩, 都在 1.33 eV 左右, 由此可以推断, 它们对应于界面扩散所形成的碲硫镉三元系的贡献.

3.4 氩对 CSS 过程的影响

在近空间升华沉积过程中, 在源表面的反应为 $2\text{CdTe} \rightarrow 2\text{Cd} + \text{Te}_2$, 在衬底表面的反应为 $2\text{Cd} + \text{Te}_2 \rightarrow 2\text{CdTe}$, 为了有均匀的化学组分, Cd 和 Te_2 不能直接升华到衬底上, 因此需要和保护气体的分子碰撞后再沉积到衬底上. 因此, 保护气体的气压, 即分子的平均自由程长度, 对 CSS 过程影响很大. 一般说来, 源与衬底的间距应大于分子平均自由程. 然而, 我们用 Ar 代替 He 的最大不同是, Ar 的原子量是 He 的 10 倍, 通过碰撞能较大地改变 Te_2 和 Cd 的速度. 这样, Ar 对 CSS 过程的影响与 He 明显不同. 和美国 NREL(National Renewable Energy Laboratory) 及 USF(University of South Florida) 的工作相比, Ar 气氛下沉积的 CdTe 薄膜在择优取向与致密程度上, 不如 He 气氛下沉积的样品. 因此, 要想用 Ar 来沉积出优质的薄膜还有大量的基础工作要做. 幸运的是, Ar 中加入一定 O_2 后, 择优取向有了明显的改善.

通过上述对沉积过程和后处理的研究, 优化了 CdTe 薄膜太阳电池制备的主要工艺(即沉积气氛选

用 $\text{Ar} + \text{O}_2$, 退火温度为 $380 \text{ }^\circ\text{C}$), 从而显著提高了转换效率. 一个 $\varnothing 3 \text{ mm}$ 的小面积(0.071 cm^2) 电池效率已达到 13.44% , 如图 10 所示.

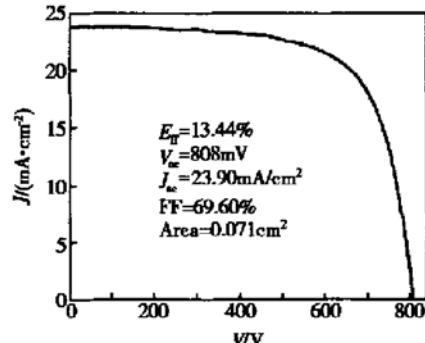


图 10 效率为 13.44% 的 CdTe 太阳电池的 I - V 曲线

Fig. 10 I - V curve of a CdTe solar cell with efficiency of 13.44%

4 结论

本文在 Ar 和 $\text{Ar} + \text{O}_2$ 气氛下用 CSS 方法制备了 CdTe 薄膜, 发现 $\text{Ar} + \text{O}_2$ 气氛有助于 CdTe 多晶薄膜的择优取向及薄膜的致密性, 但不利于大晶粒的形成. 通过对不同温度下 CdCl_2 后处理的实验研究, 发现 CdCl_2 有助于晶粒长大和结晶的完整. 通过对这些样品的 PL 谱研究揭示出 CdTe 和三元系 $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ 能带结构的信息, 表明 $380 \text{ }^\circ\text{C}$ 退火对形成完整的晶粒最为有利.

这些结果对用 Ar 代替 He 在 CSS 系统中沉积优质 CdTe 薄膜从而对 CdTe 薄膜太阳电池的研制具有现实指导意义.

致谢 本文中的 PL 谱的测试得到了中国科学院半导体研究所材料科学开放实验室的大力帮助, 特此表示诚挚的感谢.

参考文献

- [1] Wu Lili, Cai Wei, Zhang Jingquan, et al. Effects of CdCl_2 vapor treatment on CdS films. Chinese Journal of Power Sources, 2001, 25 (supplement): 156 (in Chinese) [武莉莉, 蔡伟, 张静全, 等. CdCl_2 气相退火对 CdS 薄膜的影响. 电源技术, 2001, 25 (增刊): 156]
- [2] Zhang Jingquan, Cai Wei, Zheng Jiagui, et al. Status and prospects of CdTe solar cells. Semiconductor Optoelectronics, 2000, 21 (2): 88 (in Chinese) [张静全, 蔡伟, 郑家贵, 等. CdTe

- [1] 太阳能电池进展. 半导体光电, 2000, 21(2): 88]
- [3] Zheng Jiagui, Zhang Jingquan, Cai Wei, et al. Fabrication of ZnTe: Cu films and their properties. Chinese Journal of Semiconductors, 2001, 22(2): 171(in Chinese) [郑家贵, 张静全, 蔡伟, 等. ZnTe: Cu 薄膜的制备及其性能. 半导体学报, 2001, 22(2): 171]
- [4] Feng Lianghuan, Cai Wei, Zheng Jiagui, et al. Effects of ZnTe complex back contacts on CdTe solar cells. Acta Energy Solar Sinica, 2001, 22(4): 403(in Chinese) [冯良桓, 蔡伟, 郑家贵, 等. 硒化锌复合背接触层对硒化镉太阳电池性能的影响. 太阳能学报, 2001, 22(4): 403]
- [5] Birkmire R W. Recent progress and critical issues in film polycrystalline solar cells and modules. Proceedings of 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 1997: 295
- [6] Ferekides C S, Marinksiy D, Viswanathan V, et al. High efficiency CSS CdTe solar cells. Thin Solid Films, 2000, 361/362: 520
- [7] 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, 2001: 47
- [8] Paulson P D, Dutta V. Study of in situ CdCl_2 treatment on CSS deposited CdTe films and CdS/CdTe solar cells. Thin Solid Films, 2000, 370: 299
- [9] Halliday D P, Eggleston J M, Durose K. A photoluminescence study of poly crystalline thin film CdTe/CdS solar cells. J Cryst Growth, 1998, 186: 543
- [10] Bridge C J, Dawson P, Buckle P D, et al. Low temperature photoluminescence spectroscopic of thin film polycrystalline CdTe/CdS solar cell structures. Semiconductor Science Technology, 2000, 15: 975
- [11] Akimoto K, Okuyama H, Ikeda M, et al. Oxygen doping in CdTe, CdS and ZnS. J Cryst Growth, 1992, 117(1~4): 420
- [12] Tang C W, Vazan F. Effect of oxygen on the photoluminescence of CdS/CdTe thin films. J Appl Phys, 1984, 55(10): 3886
- [13] Halliday D P, Eggleston J M, Durose K. Study of the depth dependence of photoluminescence from thin film CdS/CdTe solar cells using bevel etched samples. Thin Solid Films, 1998, 322(1~2): 314

Microstructure and Photoluminescence Spectroscopy on CSS Deposited CdTe Films^{*}

Wu Lili¹, Feng Lianghuan¹, Cai Wei¹, Zhang Jingquan¹, Cai Yaping¹,
Zheng Jiagui¹, Zhu Jumu¹ and Chen Nuofu²

(1 Department of Materials Science, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

(2 Laboratory of Semiconductor Materials Science, Institute of Semiconductors, The China Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

Abstract: CdTe thin films are deposited on CdS thin films by close spaced sublimation (CSS). The microstructure, surface morphology and photoluminescence spectra of CdTe films deposited in atmospheres of two kinds are studied. The difference of PL spectra between CdTe surface and CdTe/CdS interface is investigated. The results are discussed relating to the microstructure of films and their application in CdTe/CdS solar cells.

Key words: close spaced sublimation; CdTe films; microstructure; photoluminescence; solar cells

PACC: 7280E; 7320A; 7340L; 7360F

Article ID: 0253-4177(2003)08-0827-06

* Project supported by National High Technology Research and Development Program of China (No. 2001AA513010) and State Key Development Program for Basic Research of China (No. G2000028208)

Wu Lili female, was born in 1977, PhD candidate. Now she is majoring in materials physics and chemistry.

Feng Lianghuan male, was born in 1940, professor. He is engaged in research on optoelectronic materials and devices.

Cai Wei male, was born in 1946, professor. He is engaged in research on optoelectronic materials and devices.