

文章编号: 1000-6281(2014)04-0324-06

CdS/CdTe 异质结复合薄膜的制备及其性能表征

李忠贤^{1,3}, 邹凯^{2,3}

(1. 内蒙古医科大学物理教研室, 内蒙古呼和浩特 010021; 2. 内蒙古大学物理科学与技术学院, 内蒙古呼和浩特 010021; 3. 内蒙古自治区高等学校半导体光伏技术重点实验室, 内蒙古呼和浩特 010021)

摘要: 在玻璃衬底上依次采用化学水浴法(CBD)和真空蒸发工艺沉积 CdS 和 CdTe 薄膜,并在不同条件下进行热处理,制备了 CdTe/CdS 异质结复合薄膜。利用 XRD、SEM、AFM 和 UV-VIS 透射光谱对薄膜的结构、表面形貌、剖面及光学性能进行了研究。结果表明:以玻璃衬底和 CdS 薄膜作为衬底沉积的 CdTe 多晶薄膜结构相似,均具有(111)面择优取向;不同条件下制备的薄膜致密且粒径均匀,随着热处理温度的升高,薄膜晶粒增大明显,并出现 CdS 层减薄的现象,但薄膜的粗糙度也随之增大;CdCl₂ 氛围下热处理后,薄膜粒径增大,粗糙度明显降低,其(111)晶面的择优取向进一步增强,且透过率下降,这对于提高太阳能电池的光谱响应是非常有利的。

关键词: CdS/CdTe 异质结; 微结构; 光学性能; XRD

中图分类号: O484; TB383; TG115.21+5.3; TG115.23 文献标识码: A doi: 10.3969/j.1000-6281.2014.04.007

能源问题是人类 21 世纪急待解决的重要问题之一,而在各种可再生新能源中,太阳能被认为是解决能源问题的最大希望。发展工艺简单且成本低廉的薄膜太阳能电池,有望解决日益加重的能源问题。目前,制作薄膜太阳能电池的材料主要有 pc-Si^[1]、CdSe^[2]、CuInSe₂^[3]、CdZnTe^[4] 和 CdTe^[5] 等。其中 CdTe 是直接带隙半导体材料,室温下禁带宽度约为 1.5 eV,接近太阳能电池所需的理想值。而且以 CdTe 为材料制作的太阳能电池转换效率高,且结构简单,易于实现规模化生产,是近年来国内外的研究热点之一。目前制备的小面积电池转换效率已达 18.7%,由美国 first solar 公司创造,其大面积组件效率也已经超过 14%。沉积技术主要有物理气相沉积、喷涂热分解、近空间升华(CSS)^[6]、分子束外延(MBE)、电化学沉积^[7]、金属有机化合物气相沉积(MOCVD)和溅射^[8]等。因为 CdTe 材料存在明显的自补偿效应,制作高电导率的浅同质结非常困难,所以实用的 CdTe 太阳能电池都属于异质结结构。常采用的窗口层材料有 SnO₂^[9]、ZnO^[10] 和 CdS^[11] 等。其中 CdS 的结构和 CdTe 相同,晶格常数差异较小,最适合作窗口层。刚沉积的 CdTe 薄膜,晶粒尺寸较小,虽然导电类型为 p 型,但掺杂效应并不明显,因此不适合制作太阳能电池,需要对其进行适当的

后处理。研究表明,对 CdTe 薄膜进行氯化热处理,可以促进 CdTe 晶粒的生长,增加材料的原子迁移率^[12],并有防止 Te 元素氧化的作用,还有利于提高 CdTe 多晶的薄膜质量和电池转换效率。但这个过程中的作用机理很复杂,需要进行深入研究。本文在前期工作的基础上采用两种简单的工艺分别制备 CdS 和 CdTe 形成 CdTe/CdS 异质结复合薄膜,然后对薄膜样品进行热处理。利用 XRD、SEM、AFM 等研究不同热处理条件对薄膜形貌和结构的影响,并利用紫外-可见(UV/VIS)透射光谱的测试结果计算了薄膜样品的光学带隙。

1 实验

1.1 样品制备

实验所需衬底分为玻璃衬底和 CdS 衬底。首先要进行衬底清洗,将玻璃衬底依次置于四氯化碳、丙酮、无水乙醇中超声波清洗 10 min;然后从无水乙醇中取出,用氮气烘干备用。

1.1.1 CdS 薄膜的制备

CdS 衬底则利用化学水浴法在经上述过程清洗的玻璃上沉积一层 CdS 薄膜制得,实验以二氯化镉为 Cd 源,硫脲为 S 源, [Cd(NH₃)₄²⁺] 作为 Cd 的前驱体,缓冲剂为 NH₄Cl,反应在 NH₃·H₂O 溶液中进行。

收稿日期: 2013-12-24; 修订日期: 2014-03-11

基金项目: 内蒙古自治区半导体光伏技术重点实验室开放课题资助项目(2013ND1015)。

作者简介: 李忠贤(1981-),男(汉族),内蒙古乌兰察布市人,硕士,讲师。E-mail: lzx152632@163.com

行,溶液 pH 值约为 10,水浴温度控制在 70 °C, CdS 薄膜的厚度约 200 nm。然后将沉积有 CdS 薄膜的玻璃衬底从反应溶液中取出,用去离子水超声清洗掉薄膜表面的絮状颗粒沉淀物,再将衬底用氮气烘干,在氮气保护下进行热处理,热处理温度为 350 °C,热处理时间为 20 min。

1.1.2 CdTe 薄膜的制备

CdTe 采用真空蒸发法制备,所用药品为高纯(5N) CdTe 粉末。将玻璃衬底和沉积有 CdS 的衬底放入真空蒸发室内,抽真空到 5.0×10^{-4} Pa 以下时进行 CdTe 的沉积,衬底的温度为室温,衬底转速为 3 r/min。实验中用两台石英膜厚监控仪在线监控 CdTe 的蒸发速率及其薄膜厚度,薄膜厚度控制在 2 μ m。最后将实验制备好的薄膜样品置于自动控温扩散炉中,在氮气保护下进行热处理,热处理温度为 350 °C、400 °C、450 °C,热处理时间为 30 min。

1.2 性能测试

样品的 XRD 测试采用荷兰 Philips 公司生产的 PW-1830/40 型 X 射线衍射仪,辐射源为 CuK α 线($\lambda = 0.15418$ nm),扫描范围 10° ~ 80°,扫描速度为 0.05°/s;利用日立 S-4800 型冷场发射扫描电子显微镜对样品表面形貌和剖面进行观察;采用 CSPM-5500 型原子力显微镜测试样品的表面形貌、粗糙度及粒径大小。样品的紫外-可见透射光谱则采用美国 PerkinElmer 公司生产的 Lambda-750S 型紫外-可见分光光度计进行测试。

2 结果与分析

2.1 XRD 测试

图 1 为 CdS 薄膜在 350 °C 条件下热处理时的 XRD 图谱。由图可知 CdS 薄膜仅在 $2\theta \approx 26.8^\circ$ 出现立方相(111)晶面的衍射峰,说明此时薄膜为良好的立方相闪锌矿结构,具有高度(111)晶面的择优取向。

图 2 为样品经过 400 °C 热处理后的 XRD 图谱。图 2(a, b) 分别为玻璃衬底和 CdS 衬底上沉积的 CdTe 薄膜的 XRD 图谱,图 2c 则是在 CdS 薄膜上沉积的 CdTe 经过 CdCl₂ 热处理以后的 XRD 图谱。比较图 2(a, b) 两图可看出,两组样品均为立方相闪锌矿结构,并沿(111)晶面择优生长,其三强峰分别对应(111)、(220)、(311)晶面,在玻璃衬底上沉积的 CdTe 薄膜中还出现了(400)、(331)、(422)晶面的衍射峰,且沿(111)晶面的衍射峰强度明显低于在 CdS 衬底上沉积的 CdTe 薄膜,这表明在 CdS 衬底上

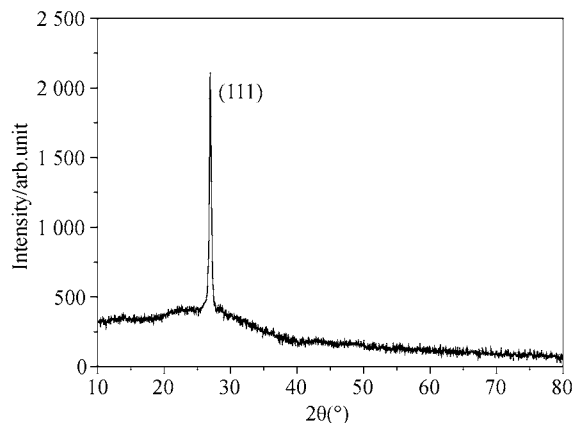


图 1 CdS 薄膜在 350 °C 条件下热处理时的 XRD 图谱。

Fig. 1 The XRD patterns of CdS thin film annealed at 350 °C

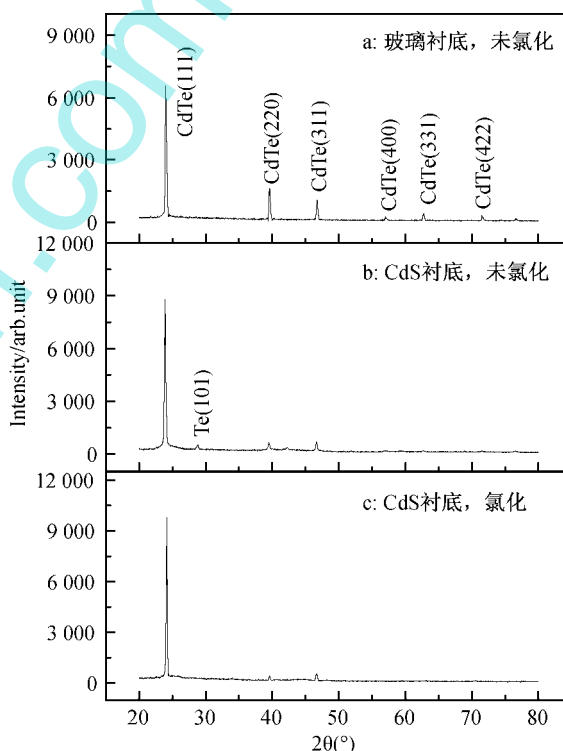


图 2 不同衬底上的 CdTe 薄膜的 XRD 图。

Fig. 2 The XRD patterns of CdTe thin films on different substrates.

制备的 CdTe 薄膜沿(111)晶面择优生长的趋势更加明显。而出现这种现象的原因则可能是:利用真空蒸发工艺沉积 CdTe 多晶薄膜时,蒸发源中的 CdTe 粉末先分解为 Te、Cd 原子,Te、Cd 原子到达衬底表面后再化合形成 CdTe。由于玻璃衬底为非晶态,3 个晶向的形核能均较低,因此在衬底表面上各晶向均可成核、生长;但在 CdS 薄膜上沉积 CdTe 的

时候, CdS 薄膜为多晶结构, 并沿(111)晶面择优生长, 当 CdTe 沉积在 CdS 薄膜上时, 由于受到 CdS 结构的影响, CdTe 沿(111)晶面的成核能量相比于其他晶面有所降低, 因此导致 CdTe 薄膜沿(111)晶面强烈的择优生长^[13]。分析图 2b 和 2c 可以看出, 未经过氯化处理的薄膜中出现了 Te 的(101)晶面的衍射峰, 说明此时薄膜存在 Cd 缺失现象。而经过氯化处理后的薄膜 Cd 缺失情况得到改善, 并且立方相进一步增强。

2.2 形貌分析

CdS 薄膜的表面形貌对吸收层 CdTe 的沉积有影响, 甚至会影响器件的电学性能。图 3(a, b) 分别给出了 CdS 薄膜刚沉积和 350 °C 热处理后的 SEM 照片。从图中可看到, 刚沉积的 CdS 颗粒较小, 且大小分布不均匀, 表面空洞较多, 平整度很差。而热处理后薄膜表面空洞明显减少, 平整度和致密性明显得到改善, 并且颗粒明显增大。

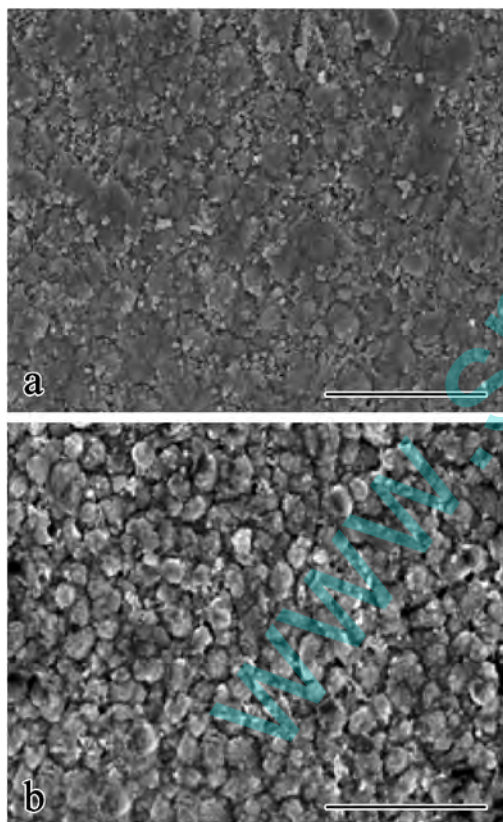


图 3 CdS 薄膜的 SEM 像。Bar = 2 μm
a: 刚沉积; b: 350 °C 热处理

Fig. 3 The SEM patterns of CdS film
(a) Just deposit (b) 350 °C heat treatment.

为了能够更直观的观察热处理温度对薄膜的影响, 以及获得薄膜表面粗糙度、粒径大小等相关参数, 作者利用 AFM 对在不同条件下热处理的 CdS/

CdTe 薄膜样品进行了测试。图 4(a ~ c) 分别给出了复合薄膜经过 350 °C、400 °C、450 °C 热处理后的 AFM 测试结果。薄膜的平均粒径大小分别为 193 nm、209 nm、237 nm, 表面粗糙度则分别为 7.7 nm、8.9 nm、10.2 nm。由图可见, 随着热处理温度升高, 薄膜晶粒尺寸明显增大, 但同时表面粗糙度也呈增加的趋势。

图 5 给出的是热处理温度为 400 °C 时未氯化化和经过 CdCl₂ 氯化处理的薄膜的 AFM 测试结果。由

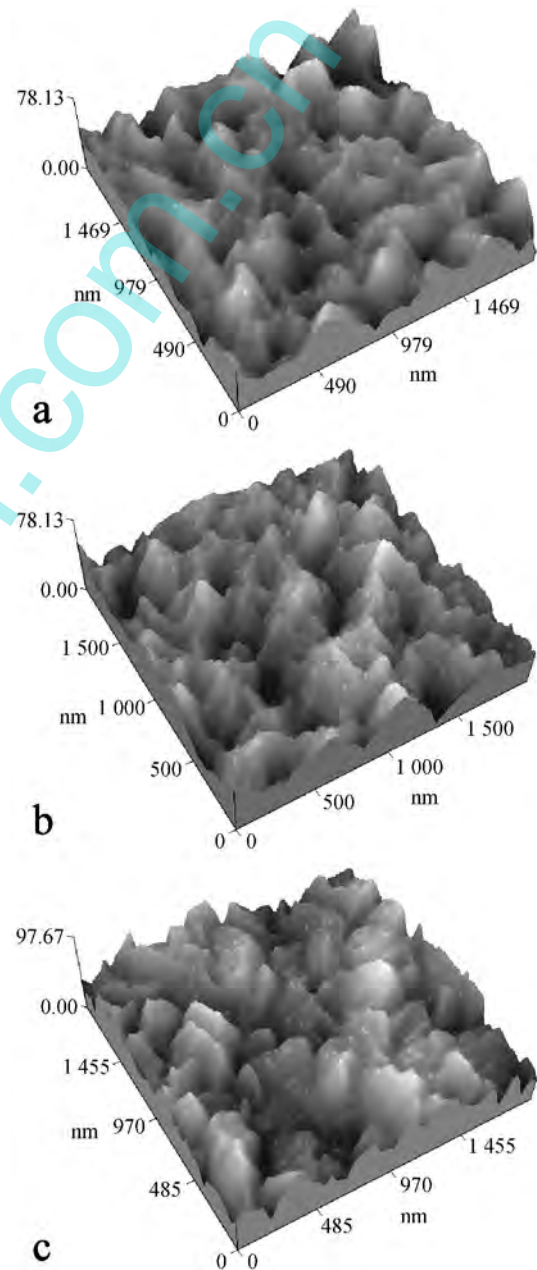


图 4 不同温度热处理后薄膜的 AFM 图。
a: 350 °C; b: 400 °C; c: 450 °C

Fig. 4 The AFM patterns of the film annealed in different temperatures.

图 5a 可以看出, 经过 400 °C 未氯化热处理后的薄膜样品, 其表面起伏程度较大, 最大与最小高度分别为 89.1 nm 和 28.3 nm, 晶粒大小分布在 37 ~ 442 nm 之间, 平均粒径大小为 209 nm, 粗糙度 8.9 nm。图 5b 所示为 400 °C 热处理并氯化后的样品 AFM 测试结果。由图可见, 在薄膜样品中, 大的晶粒旁出现了一些小的孪晶, 晶粒边界变得更加光滑, 分界模糊, 并有融合的趋势。晶粒高度分布在 39.4 ~ 93.1 nm 之间。该样品的晶粒尺寸基本分布在 49 ~ 537 nm 间, 薄膜平均粒径为 231 nm, 薄膜粗糙度 7.8 nm。这表明薄膜经过 CdCl₂ 氛围下氯化处理后有助于改善其表面情况, 增大晶粒, 降低薄膜粗糙度。

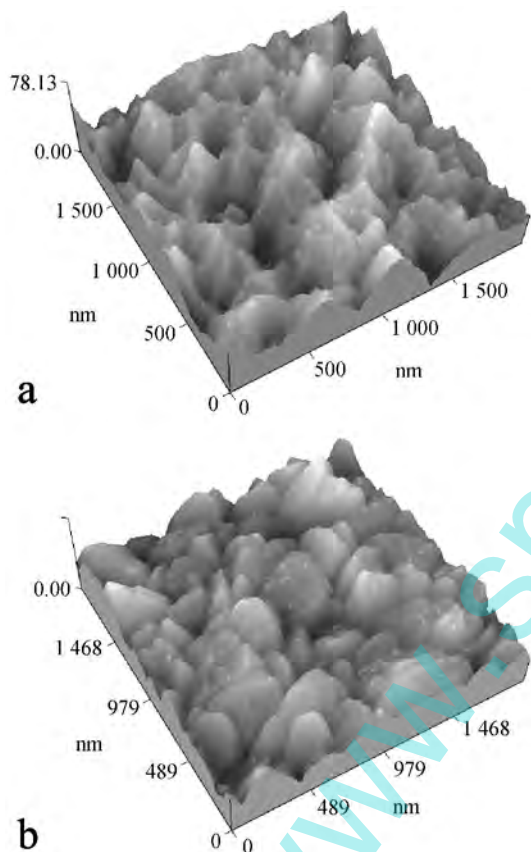


图 5 CdTe 薄膜氯化前后的 AFM 图。T = 400 °C
a: 未氯化; b: 氯化

Fig. 5 The AFM patterns of pure CdTe thin film by different treatments (a) unchlorinated (b) chlorinated.

2.3 样品的光学性能

作者采用紫外 - 可见分光光度计对样品的透过率进行了测试。测试前先以 CdS 衬底为背景对光学系统进行校正, 然后测试在 CdS 上沉积的 CdTe 薄膜的透射光谱, 并与玻璃衬底上的 CdTe 薄膜透射光谱进行比较, 测试结果见图 6。从图中可看出, 所有样品在 300 ~ 800 nm 的可见光谱范围内, 薄膜

的平均透过率 < 5%, 表现出良好的可见光吸收性能。与玻璃衬底上沉积的 CdTe 薄膜相比较, CdS/CdTe 复合薄膜的光学透过率在测试范围内呈减小的趋势, 并且在近红外区薄膜透过率的减小程度更明显。对比氯化热处理前后的 CdS/CdTe 薄膜样品的透过率可以看出, 对薄膜进行氯化后, 薄膜在近红外区的光透过率明显减小。说明氯化处理也有助于提高薄膜对近红外波段的光利用。

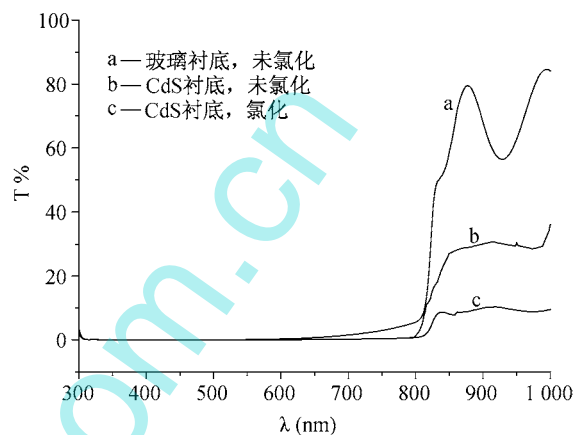


图 6 薄膜透过率图谱。

Fig. 6 The transmitted spectrum of CdTe film.

根据薄膜的透射光谱, 由公式 $T = (1 - R)^2 \exp(-\alpha d)$ 计算吸收系数, CdTe 是直接带隙半导体, 所以有 $(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$, 作 $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ 曲线, 则拟合光吸收边在横轴 $h\nu$ 上的截距就是样品光学带隙宽度 E_g 。图 7 为不同衬底上沉积的 CdTe 薄膜的 $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ 曲线。由图可以看出, 玻璃衬底上沉积的 CdTe 带隙为 1.50 eV, CdS 衬底上沉积的薄膜带隙为 1.51 eV, 略有增大, 而经过氯化处理后带隙则为 1.48 eV, 呈减小趋势。

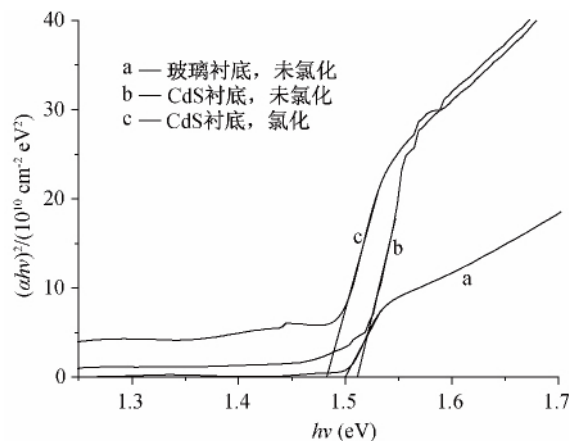


图 7 CdTe 薄膜的光学带隙。

Fig. 7 Optical band gap of the CdTe films.

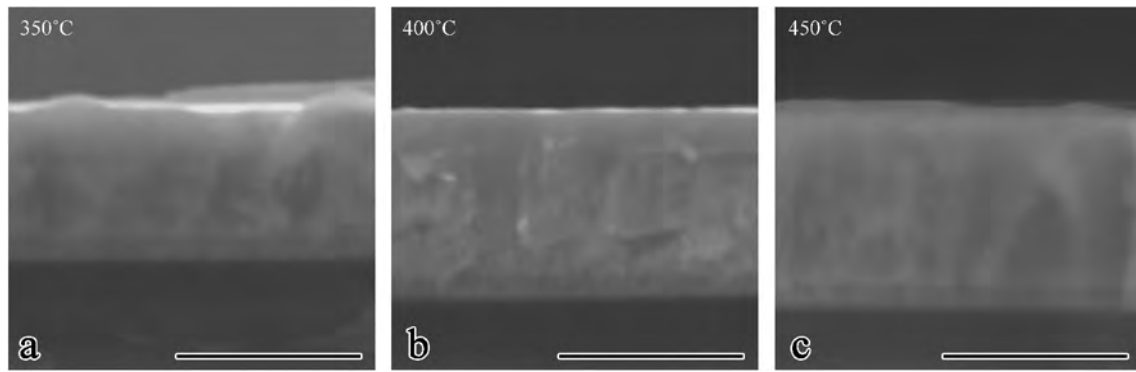


图 8 不同热处理温度下 CdS/CdTe 薄膜断面的 SEM 像。Bar = 2 μm

Fig. 8 The SEM cross-section of CdS/CdTe samples annealed in different temperatures.

2.4 CdS/CdTe 样品剖面测试

本文利用 SEM 分别对不同热处理温度下制备的 CdS/CdTe 薄膜样品断面进行了测试,分析了热处理温度对 CdS/CdTe 异质界面扩散的影响。图 8 为不同热处理温度时 CdS/CdTe 断面的 SEM 测试结果。从图中可看出,各样品中的 CdTe 薄膜都呈现出纵向层状生长的现象,随着热处理温度的升高,这种生长现象有先增强后减弱的趋势,并有 CdS 层减薄现象出现,CdS 与 CdTe 薄膜之间的界面变得越来越模糊,由层状结构向块状结构转变。这说明热处理温度升高后有利于 CdS/CdTe 界面之间的相互扩散。

3 结论

采用化学水浴法在玻璃衬底上沉积 CdS 薄膜,再利用真空蒸发技术在 CdS 上沉积一层 CdTe,制备了 CdS/CdTe 异质结复合薄膜。X 射线衍射谱表明,所有样品均为沿(111)晶面择优生长的立方相闪锌矿结构,CdS 衬底上沉积的 CdTe 薄膜中还出现了 Cd 缺失现象,但薄膜经过 CdCl_2 氛围下退火后,其(111)晶面的择优取向进一步增强,Cd 缺失情况也得到改善。在 300 ~ 800 nm 的可见光谱范围内,薄膜的平均透过率 < 5%,表现出良好的可见光吸收性能。氯化后薄膜对近红外波段的光吸收进一步增强,并且薄膜晶粒增大明显,表面粗糙度降低。随着热处理温度的增加,薄膜粒径呈增大的趋势,但其表面粗糙度却随之增大,并出现 CdS 层减薄的现象,这对增加太阳能电池的光吸收也是非常有利的。

参考文献:

- [1] Kaplani E, Papadouris P, Kaplanis S. Pc-Si and c-Si cell studies transient and steady state conditions in various illumination levels [J]. Journal of Energy and Power Engineering, 2011, 5(1): 48 - 54.
- [2] 严兴茂,王庆康. CdSe/ZnSe/ZnS 量子点在单晶太阳能电池中的应用 [J]. 发光学报, 2013, 34(10): 1358 - 1361.
- [3] Choi I H, Choi C H. Improvement of the energy conversion efficiency of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells using an additional Zn(S,O) buffer [J]. Thin Solid Films, 2012, 525: 132 - 136.
- [4] 刘登峰,李园园,汪晓芹,等. CdZnTe 晶片 4 种化学钝化工艺效果的比较 [J]. 材料保护, 2010, 43(5): 40 - 42.
- [5] 夏庚培,蔡伟,郑家贵,等. CdTe 多晶薄膜太阳能电池的结构改进 [J]. 太阳能学报, 2005, 26(3): 367 - 370.
- [6] 李茜,郑毓峰,周向玲,等. 近距离升华沉积 CdTe 掺 Cd 薄膜的微结构和电学、光学特性 [J]. 物理学报, 2008, 57(6): 3880 - 3886.
- [7] 文军,陈长乐. RF 溅射稀土掺杂 ZnO 薄膜的结构与发光特性 [J]. 光电工程, 2008, 35(8): 124 - 127.
- [8] 张榕,周海平,陈红. 碲化镉薄膜太阳能电池及其溅射制备 [J]. 材料导报, 2006, 20(11): 47 - 50.
- [9] 曾广根,郑家贵,黎兵,等. 具有高阻抗本征 SnO_2 过渡层的 CdS/CdTe 多晶薄膜太阳能电池 [J]. 物理学报, 2006, 55(9): 4854 - 4859.
- [10] Kaushik P, Uday N M, Tapas Pal Majumder, et al. Synthetic strategy of porous ZnO and CdS nanostructures doped ferroelectric liquid crystal and its optical behavior [J]. Journal of Molecular Structure, 2013, 1035: 76 - 82.
- [11] Moutinho H R, Albin D, Yan Y, et al. Deposition and properties of CBD and CSS CdS thin films for solar cell application [J]. Thin Solid Films, 2003, 436: 175 - 180.
- [12] Gordill G, Florez J M, Hernandez L C, et al. Preparation and characterization of CdTe thin films deposited by CSS [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells. 1995, 37

(3): 273 - 281.

[13] 夏庚培, 郑家贵, 冯良桓, 等. CdTe 多晶薄膜制备

及后处理对 CdS/CdTe 界面的影响[J]. 真空科学与技术学报, 2007, 27(2): 147 - 151.

Preparation and performance characterization of CdS/CdTe heterojunction composite membranes

LI Zhong-xian^{1,3}, ZOU Kai^{2,3}

(1. physics teaching and research section of Inner Mongolia medical university, Hohhot Neimenggu 010021; 2. School of Physical Science and Technology, Inner Mongolia University, Hohhot Neimenggu 010021; 3. Key Laboratory of Semiconductor Photovoltaic Technology at Universities of Inner Mongolia Autonomous Region, Hohhot Neimenggu 010021, China)

Abstract: CdS and CdTe thin films were deposited in turn on glass substrates by using the chemical bath deposition (CBD) and vacuum evaporation, and annealed in different environment to form CdS/CdTe heterojunction. The microstructures and optical properties of the films were characterized with X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM) and UV-VIS Spectrophotometer. The results show that all the films have the cubic structure and (111) is the preferential growth orientation. With the increase of heat treatment temperature, the grain size of the film increases obviously, resulting in a considerable thinning of CdS layer, but the roughness of the film also increases. After annealing in CdCl₂ atmosphere, the grain size increases, the roughness of the film decreases significantly and the preferred orientation of (111) crystal plane enhances. In the meanwhile, the transmittance of the film decreases, which favorably improves CdTe solar cell spectral response and carrier collection.

Keywords: CdS/CdTe heterojunction; microstructure; optical properties; XRD

www.spm.com.cn