第 58 卷 第 9 期 2009 年 9 月
1000-3290/2009/58(09)/6465-06

物 理 学 报
ACTA PHYSICA SINICA

Vol.58,No.9,September,2009
©2009 Chin. Phys. Soc.

氧对于在 Ar/O 氛围下用近空间升华法制备的 CdS 薄膜的影响*

夏庚培[1)2)] 冯良桓[1)] 蔡亚平[1)] 黎 兵[1)†] 张静全[1)] 郑家贵[1)] 卢铁城[1)]

1)(四川大学太阳能材料与器件研究所,成都 610064)

2)(四川大学物理系,辐射物理及技术教育部重点实验室,成都 610064)

(2008 年 7 月 9 日收到;2009 年 1 月 13 日收到修改稿)

采用近空间升华法(CSS)在氩/氧气氛中制备了硫化镉(CdS)多晶薄膜.利用 XRD,XPS,AFM,UV-VIS 光谱和四探针技术等测试和分析手段系统研究了氧对薄膜的成分、结构、光学和电学等性质的影响.结果表明,用近空间升华法制备的 CdS 薄膜具有六方相结构,膜层致密、均匀,平均晶粒大小约为 40 nm,富硫.氧掺入后部分与镉生成氧化镉,并随着氧含量的增加,薄膜的成分有趋于化学计量比的趋势,光学带隙加宽,光暗电导比增加.此外,还利用扫描电镜(SEM)观察了 CdS/CdTe 断面结合光谱响应(QE)的结果讨论了氧对 CdS/CdTe 界面互扩散的影响.发现,随着 CdS 薄膜制备气氛中氧分压的升高,CdS/CdTe 界面的互扩散程度降低,有利于提高器件在 500—600 nm 波长范围内的光谱响应.认为,氧含量的增加不但使 CdS 薄膜在光伏应用方面的质量得到改善,而且 CdTe 太阳电池器件中的 CdS/CdTe 界面也得到了优化.

关键词:CdS 多晶薄膜,近空间升华法,窗口层,界面

PACC:7240,8115H,7840G,7865K

1. 引 言

CdS 是一种具有直接带隙(E_g = 2.42 eV)的化合物半导体.由于其带隙较宽,n 型的 CdS 半导体薄膜被成功地用作 CdTe 和 CuIn(Ga)Se_2 等薄膜太阳电池的光学窗口层和缓冲层[1—3].

制备 CdS 多晶薄膜的方法有化学池沉积法[4],金属有机物化学气相沉积(MOCVD)[5],溅射法(SP)[6]和近空间升华法(CSS)[7]等.其中,CSS 法所使用的设备简单,材料利用率高,沉积速率高,生产成本低,无废液排放等优势,非常适合于大规模化生产.但是,用 CSS 法制备的 CdS 作为窗口层的太阳电池的转换效率低于用 CBD 法制备的 CdS 做成的太阳电池,因此,一些研究者在制备条件、制备工艺上进行了研究[8].

人们在实验中发现,气氛中的氧含量直接影响薄膜的性质以及器件的性能[9,10].Tyan 等人[9]研究了氧对 CdS/CdTe 太阳电池器件的性能的影响,提出氧阻止了深埋同质结的形成,有利于 CdS/CdTe 异质结的形成,并指出位于 CdS 一侧的深埋结可能是由于杂质互扩散引起的.Moutinho 等人[10]研究了 CBD 法制备的 CdS 薄膜,发现其中氧的含量较高,认为 CdS 薄膜中的氧含量可能是影响 CdTe 器件性能的关键.用 CSS 法制备 CdS 多晶薄膜,特别是探讨 CSS 方法制备的 CdS 薄膜中氧对薄膜性质和器件性能影响的研究并不多见.

因此,本文的主要工作目标是在实验中通过在保护气体中加入氧气,在氩/氧氛围下制备 CdS 薄膜,研究氧在 CdS 薄膜中的作用和影响.首先利用 X 射线衍射(XRD)、X 射线光电子能谱(XPS)、原子力显微镜(AFM)、紫外可见(UV-VIS)透射光谱,四探针法等测试和分析手段对 CSS 法在氩/氧气氛下制备的 CdS 薄膜的性质(结构、成分、光学性质、电学性质)进行了表征,研究其性质,了解氧对 CdS 薄膜性质的影响.同时,利用扫描电镜(SEM)观察 CdS/CdTe

* 国家高技术研究发展计划(863)项目(批准号:2003AA513010),国家自然科学基金(批准号:60506004),四川省科技厅应用基金(批准号:2006J132083)和教育部博士点基金(批准号:2005061010024)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail:libing70@126.com

界面并结合光谱响应(QE)的结果分析了氧对 CdS/CdTe 器件性能的影响.

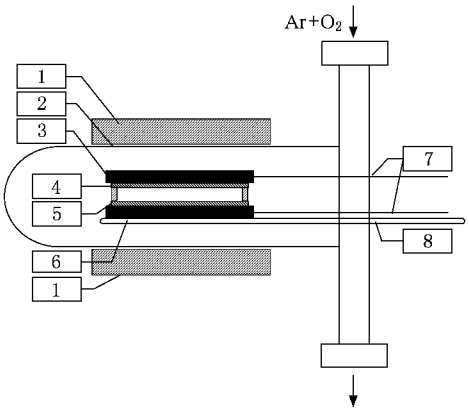


图 1 近空间升华装置图(1. 卤钨灯 2. 石英管 3. 上石墨块 4. 衬底 5. CdS 源 6. 下石墨块 7. 热偶 8. 支撑竿)

2. 实 验

2.1. 样品制备

本文采用 CSS 法在氩加氧气氛下沉积了 CdS 薄膜,其沉积系统示意图如图 1 所示.其中,升华源由纯度为 99.995% 的 CdS 块状源,源和衬底之间用高纯石英条隔开,由上、下放置的卤钨灯通过石墨块对衬底和源间接加热,石墨块的作用是保证源和衬底受热均匀;系统真空度用北京仪器厂生产的 HLP-03D 薄膜真空计测定;使用 K 型热电偶和 XMT-101 型控温仪测量上下石墨块的温度;系统预真空为 0.1 Pa,源和衬底温度分别在室温 – 750℃、室温 – 700℃之间调节,源、衬底间距可以在 2—15 mm 调节.我们经过实验研究,得到适合 CdS 薄膜的沉积条件温度范围,其中,源温度为 630—700℃,衬底温度为 480—580℃.

薄膜结构和性质分析用 CdS 薄膜样品在氧分压 0—10%(摩尔比)的条件下制备,衬底分别为 SnO_2:F 导电玻璃和载玻片,其中,前者用于结构成分光学性质的表征,而后者用于电学性质的表征.$CdCl_2$ 后处理在自行设计的管式退火炉中进行.

界面分析用样品结构为 CdS/CdTe/ZnTe/ZnTe:Cu.除 CdS 薄膜外,其余各层的制备详见文献[11—13].

2.2. 测试与表征

XRD 测试在丹东生产的 Y-4Q 型 X 射线衍射仪上进行,采用 Cu 的 $K\alpha$ 特征辐射,扫描范围 10°—90°,扫描速度 0.06°/s;XPS 测试在英国 KRATOS 公司产的 XSAM800 型光电子能谱仪上进行,采用 C 的特征谱线进行标定;AFM 观察在日本 SeiKo instrument inc.公司的 SPA400 型仪器上进行;UV 透过谱通过 UV-2100 型紫外可见分光光度计获得,扫描范围 200—900 nm.SEM 薄膜断面观察在 Hitachi S-450 扫描电子显微镜进行;电导率测试,采用常规四探针技术,在薄膜上真空蒸发沉积共面条形铝电极上进行,其中暗电导率在避光装置中放置 24 h 后测量得到,光电导率在 100 mW/cm^2 的卤钨灯模拟太阳光下进行测量;光谱响应在四川省计量院光电所进行测试.

3. 结果与讨论

3.1. 成分分析

在 CSS 法制备的 CdS 薄膜的 XPS 全谱(图 2)中,主要出现 Cd,S,O,C 等元素的特征峰,根据精细谱计算出元素含量与氧分压的关系(图 3),结果表明,CSS 法制备的 CdS 薄膜富 S.Cd/S 的原子比,随着氧分压的升高由 61%(0%)变化到 75%(10%),有接近化学计量比的趋势.

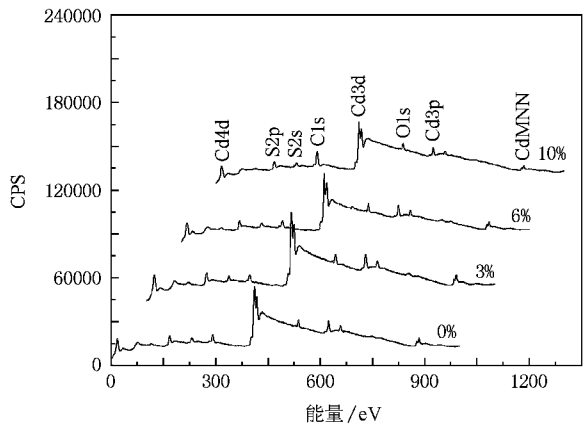


图 2 CdS 薄膜的 XPS 全谱

3.2. 氧对 CdS 薄膜微结构的影响

由不同氧分压下制备的 CdS 薄膜的 XRD 衍射谱(图 4)可以看出,刚沉积的 CdS 薄膜均为六方相结构,存在(002),(101),(102),(103)的衍射峰.其平均晶粒大小分别为 42.3 nm(0%),41.1 nm(3%),38.5 nm(6%)和 39.8 nm(10%).随着氧的介入,在

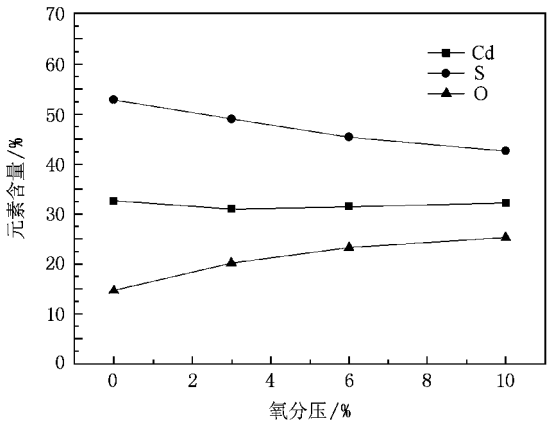


图 3　元素含量与氧分压的关系

氧分压为 6%时出现 CdO(311)侧肩峰，而 10%时更为明显.我们知道，硫系化合物一般呈链状结构，掺入的杂质原子容易满足成键要求，不易形成施主或受主，CdS 多晶薄膜具有晶界，沉积时氧原子一般主要处于晶界处.随着气氛中氧的增加，掺入的氧原子也随之增多，这使得 CdS 成核密度增加，并部分与 Cd 原子形成了 CdO.不同氩氧比的气氛下沉积 CdS，均能得到致密且均匀的薄膜，膜层的 AFM 形貌上也无太大差别(图略)，颗粒大小为 30—60 nm.

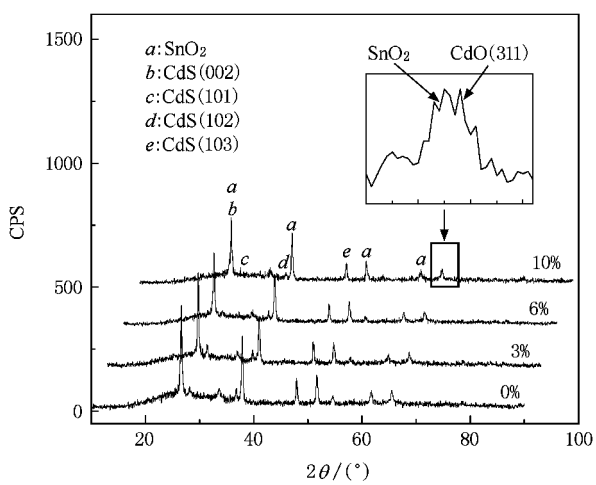


图 4　CdS 薄膜的 XRD 衍射谱

3.3. 氧对光学性质及电学性质的影响

CdS 薄膜作为太阳电池的窗口层材料，光学性质相当重要，为保证尽量多的光子被后面的吸收层利用，高的光学透过率是必须的，因而光学吸收系数 α 和光能隙 E_g 是两个重要参数.通过 $I = I_0(1-R)^2\exp(\alpha d)$ 结合透过谱数据可以计算出吸收系数 α，由于 CdS 是直接带隙半导体，其吸收系数与光学能隙满足 Tauc 公式：

$$\alpha \cdot h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2}, \qquad (1)$$

且 $h\nu = \frac{1240.714}{\lambda}$ eV，作出 $(\alpha h\nu)^2$-$h\nu$ 曲线，外推即可得到光学能隙 E_g.根据不同氧分压下沉积的薄膜的 $(\alpha h\nu)^2$-$h\nu$ 关系图(图略).外推得到光学能隙分别为 2.431(0%)，2.44(3%)，2.443(6%)，2.451(10%).可以看出，随着气氛中氧分压的增加，光能隙有增加的趋势，但变化不大.

为了有效地减小器件的串联电阻并增加吸收层中空间电荷区的宽度，CdS 薄膜的电导率要求尽量高.通常，CdS 薄膜的暗电导率较低，在光伏应用时，其光电导率成为必须考虑的参数之一.为了排除薄膜厚度的影响[14]，以便更好地对薄膜的电学性质进行表征，我们同时考虑了光暗电导比.

我们在 CdS 薄膜上蒸镀了一层间距 1 mm 的共面 Al 电极，采用常规四探针技术进行电导率测量.选取 Al 作电极是因为其功函数为 4.4 eV，与 CdS 的电子亲合势 4.5 相近，不致产生接触势垒.表 1 为不同氧分压下 CdS 薄膜的暗电导率、光电导率及光暗电导比.其中暗电导率为 5.1×10^{-8}—1.7×10^{-7} $\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$，而其光电导率为 4.5×10^{-6}—5.9×10^{-5} $\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$，光暗电导比相差 2 个数量级，适于用作太阳电池的窗口层.我们发现，薄膜的光暗电导比随氧分压提高呈增加趋势，这个可能是由于，暗态下，电导主要受到杂质浓度，晶格散射等因素的影响，而大量的氧位于晶粒间界处，根据 XPS 和 XRD 的结果，在氧含量较高的情况下，CdO 只表现出了较弱的衍射峰，因此，我们认为其他的氧原子将处于间隙态，而由于氧的活泼性，对电子的束缚能力较强，可以认为，这些电子对电导的贡献基本可以忽略.但是，当受到光激发时，暗态下被晶界处的间隙氧束缚的电子成为载流子的另一个来源，而束缚态电子的多少成为决定光电导的一个重要因素.随着气氛中氧含量的增加，晶界处的间隙氧的数量进一步增加，而处于束缚态的电子也随之增加，光照时，则表现出更高的光灵敏度.另外，根据公式 $\sigma = \sigma_0\exp(-E_a/kT)$ 作出薄膜的 $\ln(\sigma)$-1000/T 关系曲线，外推即可得到其电导激活能 E_a.不同氧气氛下沉积的 CdS 薄膜激活能为 0.835 eV(0%)—0.723(10%)，随氧分压增加，电导激活能有所降低.表明氧的掺入增加了 CdS 薄膜掺杂浓度，费米能级上升，有利于增加了

CdS 与 CdTe 之间的内建电势差，这对提高器件的开路电压有益.

表 1 CdS 薄膜的暗电导率、光电导率及光暗电导比

氧分压/%	0	3	6	10
暗电导率/$\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$	5.1×10^{-8}	9.8×10^{-8}	1.3×10^{-7}	1.7×10^{-7}
光电导率/$\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$	4.5×10^{-6}	1.2×10^{-5}	2.0×10^{-5}	5.9×10^{-5}
光暗电导比	88	122	153	347

3.4. 氧对 CdS/CdTe 断面及器件光谱响应的影响

我们发现，制备气氛中氧分压对器件性能有较大程度的影响，而在制备 CdTe 太阳电池器件时，由于互扩散效应，会在 CdS/CdTe 界面处生成 CdS_xTe 合金. 当 CdS 薄膜中 S 扩散进 CdTe 薄膜时，形成能隙较 CdTe 宽的 CdS_xTe_{1-x}，对器件性能的影响不大，但是当 CdTe 薄膜中 Te 扩散进 CdS 薄膜时，形成能隙较 CdS 窄的 $CdS_{1-x}Te_x$ 层，将影响着器件在 500—600 nm 波长范围内的光谱响应[15]. 通常，这种互扩散现象可以通过 SEM 直接观察，它表现为 CdS 膜层的减薄. 因此，我们从界面角度出发，观察了 CdS/CdTe 的断面形貌，并进一步测量了器件的光谱响应. 图 5 给出了(a)无氧和(b)10%氧分压两种较为典型情况下的 CdS/CdTe 界面情况. 可以看出，无氧情况下，CdS 膜层的减薄程度更大，表明互扩散程度更高. 图 6 给出 CdS 薄膜制备时氧分压对器件光谱响应的影响. 可以看出，CdS 薄膜制备气氛中氧分压的升高，器件光谱响应在波长为 500—600 nm 的范围内得到提高. 这说明氧的存在，对器件性能的影响很大，随着沉积 CdS 时气氛中 O_2 含量的增加，处于晶界处的 O 原子密度增加，由于氧的活泼性，将对晶界起到钝化作用，对 Te 原子通过晶界向 CdS 内部扩散的过程有一定限制作用. 于是，氧可以有效地控制 CdS/CdTe 界面互扩散程度，起到了界面优化的作用.

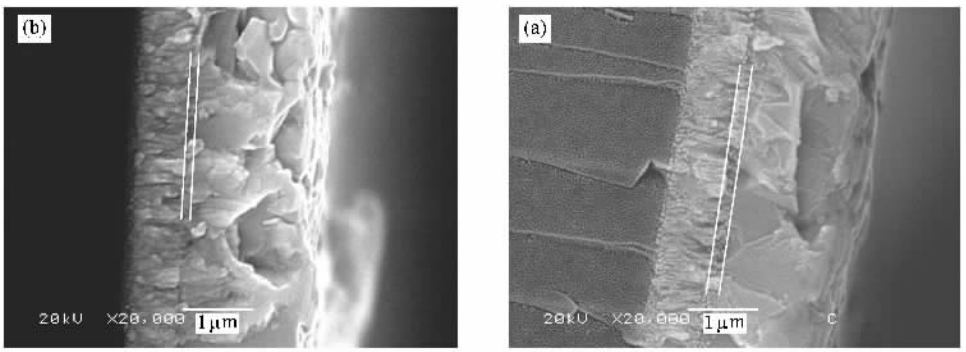


图 5 CdS 薄膜的 SEM 断面

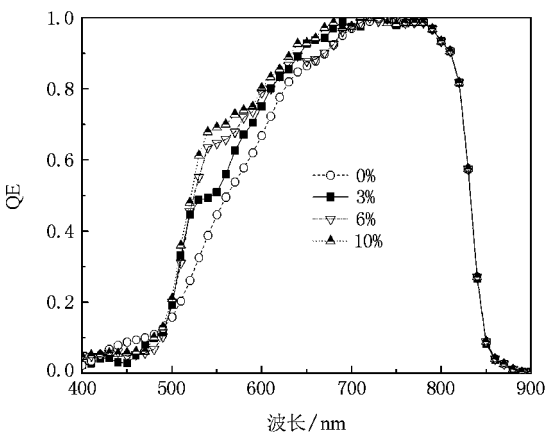


图 6 CdS/CdTe 太阳电池的光谱响应

3.5. 氧对器件性能的影响

CdS 薄膜的厚度将影响器件的短波响应，较薄的 CdS 层能够使得更多的光子透过而被 CdTe 层吸收. 而根据薄膜厚度不同，氧对 CdS/CdTe 太阳电池的性能存在两种较为典型的影响，图 7 给出了沉积时不同氧分压下电池性能的变化，其中(a)对应于 100 nm 厚的 CdS 样品，(b)对应于 200 nm 厚的样品. 当氧分压较低时，由于界面互扩散，CdS 侧形成较窄带隙的 CdS_xTe_{1-x} 层，薄膜大幅度减薄. 对于较厚(200 nm)的 CdS 薄膜来说，表现为深同质结[9] 的情形. 而对于较薄(100 nm)的 CdS 薄膜来说，CdS 的减薄将会使透明导电薄膜与 CdTe 之间形成短路通道，产生漏电通道，将严重影响器件性能. 这种情况下，

电池性能甚至低于 200 nm 厚的 CdS 薄膜所制备的电池.随着氧分压的提高,界面互扩散程度降低,这时将表现为浅异质结的情形.电池各项性能参数随着氧分压提高呈增加趋势.尤其是,随着氧分压进一步提高,用 100 nm 厚的 CdS 薄膜所获得的电池性能提高非常明显,并且大幅度超过了 200 nm 厚的 CdS 薄膜所获得的电池性能.因此,对于较薄的 CdS 层,氧的作用显得更为重要.

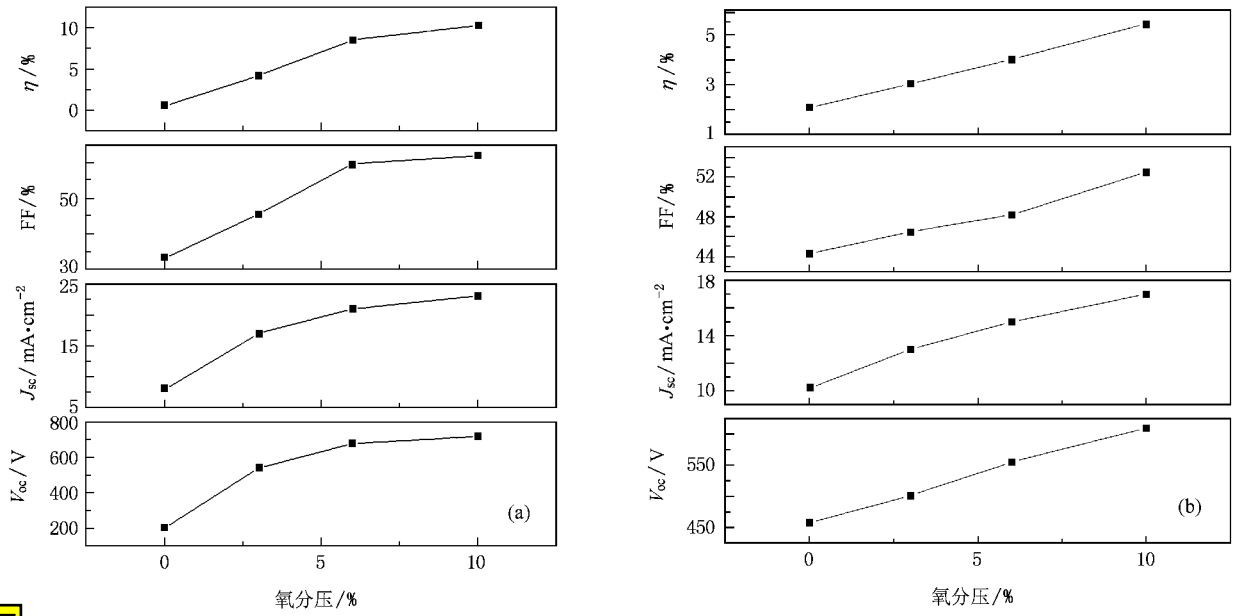


图 7　氧分压对电池性能的影响　(a)100 nm 的 CdS 薄膜;(b)200 nm 的 CdS 薄膜

4. 结　论

本文采用 CSS 法制备了 CdS 薄膜,表征了薄膜性质与沉积气氛中 O 含量的关系,分析了 CdS 薄膜中的氧所起到的作用,得出主要结论如下:

1. 采用 CSS 法制备的 CdS 薄膜均匀、致密,平均晶粒大小约为 40 nm,薄膜富 S,且 Cd/S 的原子比随着制备气氛中氧分压的升高,有接近化学计量比的趋势.

2. 不同氧分压下制备的 CdS 薄膜,均为 CdS 的六方相结构,依次出现(002),(101),(102)、(103)的衍射峰.O 原子在沉积过程中进入 CdS 薄膜后,部分与 Cd 形成了化合物 CdO($E_g > 3.0$ eV),随氧分压的升高而增加,薄膜的光能隙变宽,器件在 500—600 nm波长范围内光谱响应增强.

3. CdS 薄膜的光暗电导比随氧分压提高而增加.

4. 随着制备气氛中氧分压的升高,CdS/CdTe 界面的互扩散程度降低.

5. 对于较薄的 CdS 层,氧的作用显得更为重要.

[1] Feng L H, Zhang J Q, Li B *et al* 2005 *Thin Solid Film* **491** 104

[2] Guillen C, Martinez M, Hereero J *et al* 2000 *Vacuum* **58** 594

[3] Tang J, Mao D, Ohno T R *et al* 1997 25*th IEEE Photovoltaic Speciaists Conference* 437

[4] Enriquez, Joel P, Mathew *et al* 2003 *Solar Energy Materials and Solar Cell* **76** 313

[5] Belbruno 1997 *Journal of Crystal Growth* **82** 321

[6] Hemandez-Contreras H, Contreras-Puente G, Aguilar-Hernandez J *et al* 2002 *Thin Solid Films* **403** 148

[7] Morales-Acevedo A, Vigil-Gal O, Contreras-Puente G *et al* 2002 *IEEE Photovoltaic Speciaists Conf* 624-627

[8] Dawar A L, Shishodia P K, Chauhan G 1990 *J. Mater. Sci. Lett.* **9** 547

[9] Tyan Y S, Vazan F, Barge T S 1984 27*th Conference Record of the IEEE Photovoltaic Specialists Conference* 840-845

[10] Moutinho H R, Albin D, Yan Y *et al* 2003 *Thin Solid Films* **436** 175

[11] Zeng G G, Zheng J G, Li B *et al* 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4854 (in Chinese) [曾广根、郑家贵、黎　兵等 2006 物理学报 **55** 4854]

[12] Song H J, Zheng J G, Feng L H *et al* 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1655 (in Chinese) [宋慧瑾、郑家贵、冯良桓等 2007 物理学报 **56** 1655]

[13] Xia G P, Cai W, Zheng J G *et al* 2003 *Acta Energiae Solaris Sinica* **26** 367 (in Chinese) [夏庚培、蔡 伟、郑家贵等 2005 太阳能学报 **26** 367]

[14] Ramadan A A, Gould R D, Ashour A 1992 *International Journal of Electronic* **73** 717

[15] Wei S H, Zhang S B, Zunger A 2000 *Journal of Applied Physics* **87** 1304

Effect of oxygen on CdS polycrystalline thin films prepared in ambient of Ar and O_2 by close spaced sublimation technology*

Xia Geng-Pei[1)2)] Feng Liang-Huan[1)] Cai Ya-Ping[1)] Li Bing[1)†]
Zhang Jing-Quan[1)] Zheng Jia-Gui[1)] Lu Tie-Cheng[1)]

1) (*Institute of Solar Energy Materials and Devices, Sichuan University, Chengdu* 610064, *China*)

2) (*Department of Physics, Key Laboratory for Irradiation Physics and Technology of Ministry of Education, Sichuan University, Chengdu* 610064, *China*)

(Received 9 July 2008; revised manuscript received 13 January 2009)

Abstract

In this paper, CdS polycrystalline thin films were prepared with the close-spaced sublimation (CSS) technology. In the deposition process, a controlled ambient of Ar and O_2 mixture was used. The effect of oxygen on the microstructure, composition, morphology as well as optical and electrical properties of CdS thin films were studied systemically by XRD, XPS, AFM, UV-VIS and four-probe array method. The results showed that the CSS-grown CdS thin film has the hexagonal structure with crystallite size about 40 nm and the composition of them were rich in S. The impurity oxygen atoms mixed into CdS thin films and partly formed CdO, and with the increase of O_2 concentration the chemical composition tinds more closely to the ideal stoichiometric proportion of CdO, the optical gap of thin films broadened and the ratio of photoconductivity to darkconductivity increased. Fortunately these effects are benefitial to CdS thin films for the photovoltaic application as a window layer.

Additionally, it view of CdS/CdTe interface, we investigated the influence of oxygen on the cross-section morphology of CdS/CdTe thin films and the spectral response (SR) of the device. Then the results indicated that with the increase of O_2 concentration in deposition ambient, the interdiffusion between CdS and CdTe decreased, and the SR of device in the range from 500 nm to 600 nm increased. We believe that the oxygen in CSS-grown CdS thin films plays a very important role in two aspects, firstly in improving the quality of CdS thin films for photovoltaic application, secondly in optimizing the CdS/CdTe interfacial properties in the CdTe solar cells.

Keywords: CdS polycrystalline thin film, close spaced sublimation, window layer, interface

PACC: 7240, 8115H, 7840G, 7865K

* Project supported by the Development Program (863 Program) of China (Grant No. 2003AA513010), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60506004), the Applying Fund Program of Sichuan Science and Technology Department (Grant No. 2006J13-083) and the Doctor Fund of Education Department (Grant No. 2005061010024).

† Corresponding author. E-mail: libing70@126.com