

# CdS<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> 多晶薄膜的制备与性质研究<sup>\*</sup>

李 卫 冯良桓<sup>†</sup> 武莉莉 蔡亚平 张静全 郑家贵 蔡 伟 黎 兵 雷 智 张冬敏

(四川大学材料科学与工程学院 成都 610064)

(2004 年 9 月 8 日收到 2004 年 11 月 22 日收到修改稿)

采用真空共蒸发方法制备了 CdS<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> 多晶薄膜,并用原子力显微镜、x 射线衍射和光学透过率谱等研究了 CdS<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> 多晶薄膜的结构和性质.结果表明,薄膜均匀、致密、无微孔,当  $x \geq 0.5$  时为 n 型半导体, $x < 0.5$  时为 p 型半导体. CdS<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> 多晶薄膜的光学能隙随  $x$  变化.结合薄膜的晶格常数和光学能隙得到了薄膜发生相变的组分,当  $x < 0.25$  时 CdS<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> 多晶薄膜为立方相,当  $x > 0.25$  时为六方结构.退火后结构没有改变,能隙减小.提出了用 CdS<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> 多晶薄膜作为缓冲层的新型结构太阳电池.

关键词: CdS<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub>, 共蒸发法, 相变, 太阳电池

PACC: 8115G, 7360F, 8630J

## 1. 引 言

在 CdTe 薄膜太阳电池中,互扩散会在 CdS/CdTe 界面形成组分不同的极薄一层 CdS<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> 混晶<sup>[1]</sup>.研究发现,过度的界面扩散会使器件性能恶化,适量的界面扩散却对太阳电池有利<sup>[2]</sup>.因此,有效控制界面互扩散或适宜引入 CdS<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> 多晶薄膜,可获得高效率的太阳电池.

早在 20 世纪 60 年代, Vitrikhovskii 等<sup>[3]</sup>研究了 CdS<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> 混晶,但未能获得所有组分的 CdS<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> ( $0 \leq x \leq 1$ ).随后, Cruceanu 等<sup>[4]</sup>对 CdS<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> 作了进一步研究,也未能制备所有组分的 CdS<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub>,他们认为 CdS-CdTe 系统中可能存在一个较大的两相共存区域.此后 Ohata 等<sup>[5]</sup>采用高温焙烧法制备了 CdS<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> 粉末,并作出了 CdS-CdTe 二元相图.采用这种方法制备 CdS<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub>,必须在高温(约 1000 °C)、高压(约 3 t/cm<sup>2</sup>)、长时间(3—7 d)的条件下进行.因此关于 CdS<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> 的研究<sup>[6,7]</sup>并不多见,特别是对 CdS<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> 多晶薄膜的研究<sup>[8—11]</sup>就更少.

CdS<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> 多晶薄膜的制备, Al-Ani 等<sup>[8]</sup>采用热蒸发法,把 CdS 和 CdTe 粉末混合成需要的组分,然后再蒸发沉积 CdS<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> 薄膜,他们研究了薄膜的结

构、光学和电学性质.但混合物中 CdS 与 CdTe 升华点相差近 100 °C,这种方法难以控制源的温度. Wood 等<sup>[9]</sup>先通过焙烧法获得需要组分的 CdS<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> 粉末,再蒸发沉积 CdS<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> 薄膜,并研究了结构和光学性质. Jacome 等<sup>[10]</sup>采用的是近空间升华法制备 CdS<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> 薄膜并研究了电学输运特性.但近空间升华法通过改变温度控制沉积的组分,操作起来很困难. Rogers 等<sup>[11]</sup>则先制备出 CdS/CdTe 异质结再逐层刻蚀获得 CdS<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub>,但该法不能获得需要组分的 CdS<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> 多晶薄膜.总之,上述提及的方法制备 CdS<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> 或准确控制其组分极其困难.而且对 CdS<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> 结构和性质的研究并未获得一致的结果.

我们采用真空共蒸发法制备了不同组分的 CdS<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> ( $0 \leq x \leq 1$ ) 多晶薄膜,研究了这些薄膜的结构和性质,提出了一种新型结构的 CdTe 太阳电池.

## 2. 实 验

图 1 为制备 CdS<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> 多晶薄膜的真空共蒸发系统示意图.实验时,系统真空度约为 10<sup>-4</sup> Pa,两个独立的蒸发源分别蒸发 CdS(纯度为 99.999%, Johnson - Matthey 公司产品)和 CdTe(纯度为

<sup>\*</sup> 国家高技术研究发展计划(批准号 2003AA513010)资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: lh.feng@263.net

99.999% , Johnson-Matthey 公司产品 )粉末 ,采用石英容器和外绕钨丝加热 , $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$  沉积在玻璃衬底上 ,同时 ,样品架保持转动 .蒸发源之间有挡板 ,避免对另一探头产生干扰 .在  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$  薄膜的沉积过程中 ,采用石英振荡法用两台 LHC-2 型膜厚监控仪分别对两个蒸发源进行蒸发速率和沉积厚度的在线监控 .通过对蒸发速率和沉积厚度的控制可制备不同组分的  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$  多晶薄膜 .

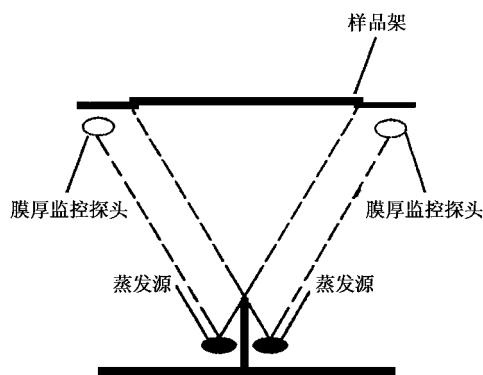


图1 共蒸发装置示意图

用美国 Tencor 公司生产的 Alpha-Step 500 型台阶仪测量膜厚 .光学透射谱由北京普析通用公司的 TU-1901 型 UV—VIS 紫外分光光度仪获得 ,测量范围为 200—900 nm ,扫描步长为 0.5 nm . $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$  薄膜的结构采用丹东射线集团有限公司生产的 DX-1000 型 x 射线衍射 (XRD) 仪分析确定 ,谱线线形分析中的工具曲线的标准试样为  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ,扫描范围  $2\theta$  为  $10^\circ\text{--}90^\circ$  ,扫描速度  $0.03^\circ/\text{s}$  , $\text{CuK}\alpha$  辐射 ( $\lambda \approx 0.154184\text{ nm}$ ) .形貌和晶粒大小采用日本 Seiko 仪器公司的 SPA-400 型原子力显微镜 (AFM) 观察 .组分由日本 Hitachi 公司生产的 S-450 型扫描电子显微镜上的 EDAX 系统校准 .

### 3. 结果及讨论

我们通过共蒸发制备了不同组分的  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$  多晶薄膜 ,图 2 给出了其中几个组分薄膜的 XRD 衍射花样 .

由  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$  多晶薄膜的 XRD 衍射谱 ,可见  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$  多晶薄膜都高度择优取向 ,当  $x = 0$  时为立方相  $\text{CdTe}$  ,当  $x = 1$  时薄膜为六方结构  $\text{CdS}$  .特别是在  $0.2 < x < 0.3$  之间 ,薄膜发生了相变 ,即  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$  多晶薄膜由立方相转变为六方相 .

$\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$  多晶薄膜存在相变点 ,这与其他文献报道的情况相同<sup>[5,8,9,12]</sup> .

在 Al-Ani 等<sup>[8]</sup>的研究工作中获得发生相变的薄膜组分  $x = 0.5$  ,Wood 等<sup>[9]</sup>获得相变的薄膜组分  $x = 0.65$  .他们所得多晶薄膜与体材料的结果相差较大<sup>[5]</sup> ,许多人认为这可能与薄膜材料中存在宏观残余应力有关 .因此 ,我们对制备的样品进行了氮气气氛下约 15 min 的退火处理 ,温度为  $200\text{--}450^\circ\text{C}$  .由 XRD 的测试结果可以看出 ,在不同温度下 ,组分一定的  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$  多晶薄膜的衍射角变化较小 ,图 3 给出了其中六方  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$  多晶薄膜主峰对应的晶面间距随温度变化的情况 .这意味着我们沉积的薄膜材料与玻璃衬底产生的应力较小 ,因而应力对物相分析中相变点的确定影响不大 .

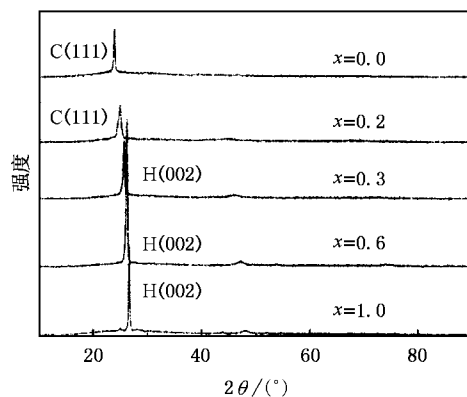


图2  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$  多晶薄膜的 XRD 谱

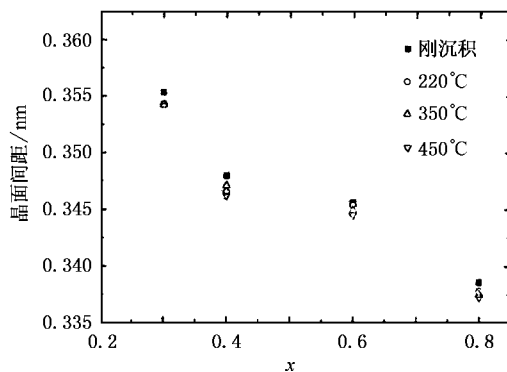


图3 六方  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$  多晶薄膜主峰对应的晶面间距随温度的变化

对于六方晶系 ,其晶面间距  $d$  与晶格常数  $a$  ,  $c$  和晶面指数  $h$  ,  $k$  ,  $l$  满足

$$d = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + hk + k^2) + \frac{a^2}{c^2}l^2}} ;$$

对于立方晶系满足

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

由 XRD 测试结果,我们计算了 CdS<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> 多晶薄膜 0 ≤ x ≤ 1 的晶格常数,并与 Vegard 定理计算的体材料的晶格常数进行了比较<sup>[13]</sup>.当 CdS<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> 多晶薄膜为立方相时,晶胞体积比理论计算的结果要小(图 4).当薄膜转变为六方相时与理论值基本符合(图 5).

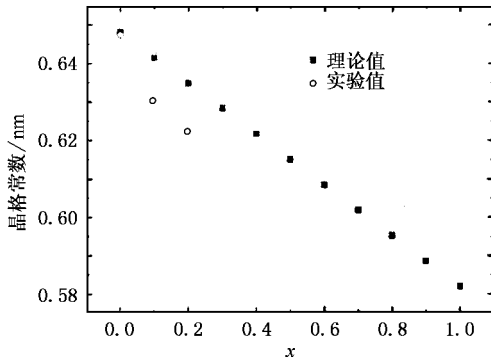


图 4 立方 CdS<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> 多晶薄膜的晶格常数随组分的变化

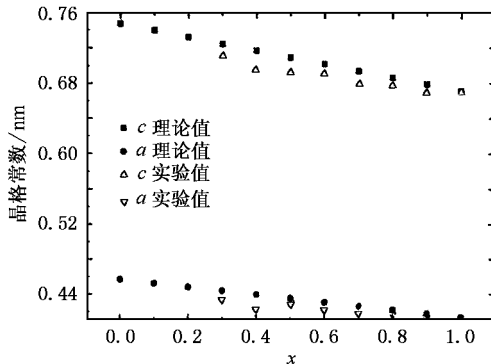


图 5 六方 CdS<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> 多晶薄膜的晶格常数随组分的变化

对 XRD 谱线线形进行卷积合成,结合 Scherrer 公式可计算出刚沉积 CdS<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> 多晶薄膜晶粒尺寸,其晶粒大小约为 20—45 nm,这与 AFM 测试结果符合很好.退火后的样品晶粒有增大的趋势但增幅很小.

图 6 示出了 CdS<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> 多晶薄膜其中一个组分 (x = 0.4) 的三维 AFM 像.从图 6 可以看出,沉积的 CdS<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> 多晶薄膜非常致密、均匀,没有微孔,晶粒明显.根据 AFM 测试结果,CdS<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> 多晶薄膜的晶粒大小在 35—40 nm,薄膜的粗糙度 R<sub>a</sub> 很小,R<sub>a</sub> ≈

3.4 nm.

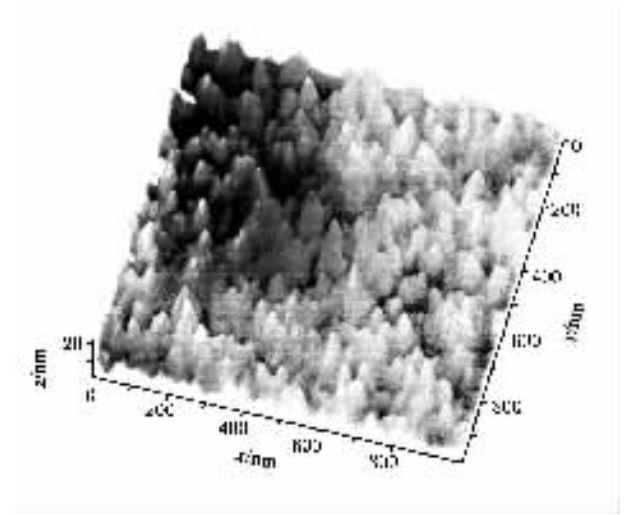


图 6 CdS<sub>0.4</sub>Te<sub>0.6</sub> 多晶薄膜的 AFM 像

图 7 为不同组分的 CdS<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> 薄膜的透过率.由图 7 可见,CdS<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> 薄膜的透射谱都出现了明显的干涉条纹,这表明薄膜结晶完好.通过透过率谱获得的吸收系数,可由下式求出光学能隙:

$$ah\nu \propto (h\nu - E_g)^m, \quad (1)$$

式中 m 可为 1 2 3,1/2 3/2,取决于 k 空间的电子光学跃迁,α 为吸收系数,hν 为入射光子的能量,E<sub>g</sub> 为光学能隙.拟合(1)式,当 m = 1/2 时可获得较好的线性结果,可见 CdS<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> 薄膜的光学跃迁为允许带间直接跃迁,各种组分的能隙结果示于图 8.

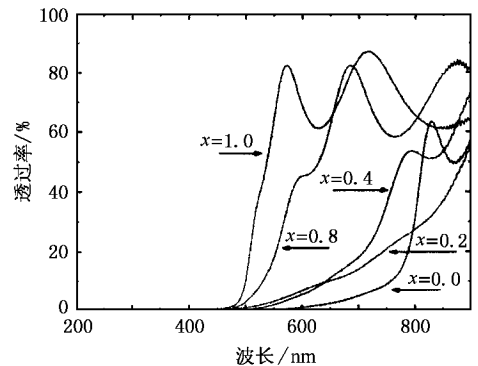


图 7 CdS<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> 多晶薄膜的透过率

由图 7 可见,随组分 x 的改变吸收边发生变化,即能隙宽度也要发生变化.这种变化并非单调递增或递减,而是呈幂指数的关系变化,且有一个最小值.关于能隙的表达式和能隙的最小值,许多文献报道的结果并不一致<sup>[5,8,9]</sup>.Al-Ani 等<sup>[8]</sup>给出了能隙的表达式为

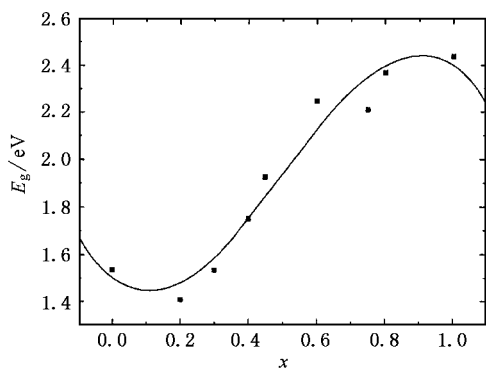


图 8 CdS<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> 多晶薄膜的光学能隙

$$E_g = 1.62 - 3.14x + 10.361x^2 - 6.47x^3.$$

Ohata 等<sup>[5]</sup>给出的表达式为

$$E_g = 1.74x^2 - 1.01x + 1.51.$$

Wood 等<sup>[9]</sup>发现,  $x = 0.6$  时光学能隙最小. 我们采用最小二乘法拟合, 获得 CdS<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> 薄膜的光学能隙

$$E_g = 1.46 - 0.45x + 4.161x^2 - 2.824x^3.$$

其最低能隙值对应的组分接近 Al-Ani 和 Ohata 等<sup>[5,8]</sup>的研究结果, 见图 8 所示.

通过获得的 CdS<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> 光学能隙, 结合上述计算的晶格常数, 采用 Hill 和 Richardson<sup>[12]</sup>提出的混晶能隙随组分变化的理论模型, 可以比较准确地确定相变点. 该模型可表达为

$$\frac{\Delta E(x)a^4(x)}{x(1-x)} = C, \quad (2)$$

式中  $\Delta E$  为能隙的理论值与实验值之差,  $x$  为三元系的组分,  $a$  为晶格常数,  $C$  为常量. 我们作出了立方相能隙随组分  $x$  变化的关系, 如图 9 所示. 立方相获得的结果与此一致.

由图 9 可见, 薄膜的结构在  $x = 0.25$  左右开始发生相变,  $x < 0.25$  时 CdS<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> 薄膜为立方结构,  $x > 0.25$  时 CdS<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> 薄膜为六方结构. 这和 Ohata 等<sup>[5]</sup>的结果接近一致.

退火(380 °C)后,

$$E_g = 1.455 - 0.289x + 3.412x^2 - 2.263x^3.$$

能隙都略有减小, 这可能与小的晶粒尺寸导致的量子阱效应有关<sup>[14]</sup>.

最后, 我们采用温差电动势法确定了 CdS<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> 薄膜的导电类型. 结果表明, 当  $x \geq 0.5$  时为 n 型半导体,  $x < 0.5$  时为 p 型半导体.

通过上述关于 CdS<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> 多晶薄膜结构和性质的研究, 我们认为可以在太阳电池中引入适宜组分

的 CdS<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> 多晶薄膜作为缓冲层, 这样可以降低晶格失配、减少界面态, 有效地修饰 CdS/CdTe 异质结能带. 另外, 对扩展光谱响应也有好处. 考虑到三种材料的结构、光学能隙和导电类型, 我们认为可引入的缓冲层为 p-CdS<sub>0.4</sub>Te<sub>0.6</sub> 薄膜. 因为  $x \geq 0.5$  时 CdS<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> 薄膜为 n 型材料, 在 CdTe 太阳电池中, n 型窗口层应满足尽量多的光通过, 即相应于宽能隙材料. 如果引入 n 型 CdS<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> 薄膜, 由光学能隙结果(图 8)可知, CdS<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> 缓冲层的组分应接近 1. 图 10 为 CdS/CdS<sub>0.4</sub>Te<sub>0.6</sub>/CdTe 多晶薄膜太阳电池的能带结构示意图, 其中 CdS/CdTe 多晶异质结的  $\Delta E_V \approx 0.94$  eV<sup>[15]</sup>,  $\Delta E_C = 0.04$  eV; CdTe/ZnTe 异质结的  $\Delta E_V \approx 0$  eV<sup>[16]</sup>. 可见, 引入 CdS<sub>0.4</sub>Te<sub>0.6</sub> 缓冲层后可减少晶格失配, 同时也不会形成阻碍载流子运输的价带尖峰.

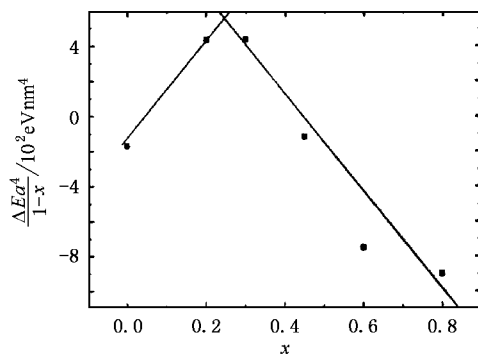


图 9  $\Delta E \times a^4(1-x)$  与组分  $x$  的关系

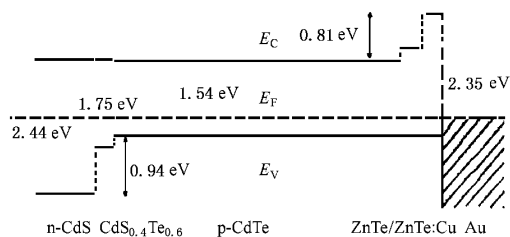


图 10 CdS/CdS<sub>0.4</sub>Te<sub>0.6</sub>/CdTe/ZnTe/ZnTe:Cu/Au 太阳电池能带示意图

## 4. 结 论

我们采用共蒸发法制备了不同组分的 CdS<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> ( $0 \leq x \leq 1$ ) 多晶薄膜, 薄膜均匀、致密、无微孔. 结合薄膜的晶格常数和光学能隙, 得到了薄膜发生相变的组分为  $x = 0.25$ . 确定了 CdS<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> 多晶

薄膜的导电类型. 提出了在太阳电池中引入适宜组分的  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$  多晶薄膜作为缓冲层的新型结构

CdTe 太阳电池. 这些研究对于优化太阳电池的性能有十分重要的作用.

- 
- [ 1 ] Jense G D , McCandless B E , Birkmire R W 1996 *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **426** 325
- [ 2 ] Ferekides C S , Britt J , Ma Y *et al* 1993 *Proc. of the 23rd IEEE PVSC ( Piscataway : IEEE )* p389
- [ 3 ] Vitrikhovskii N I , Mizetskaya I B 1959 *Soviet Physics-Solid State* **1** 912
- [ 4 ] Cruceanu E , Niculescu D 1965 *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences* **261** 935
- [ 5 ] Ohata K , Saraie J , Tanaka T 1973 *Jpn. J. Appl. Phys.* **12** 1198
- [ 6 ] Wood D A , Rogers K D , Lane D W *et al* 1998 *J. Mater. Sci.* **17** 1511
- [ 7 ] Lane D W , Rogers K D , Painter J D *et al* 2000 *Thin Solid Films* **361—362** 1
- [ 8 ] Al-Ani S K J , Makadsi M N , Al-Shakarchi I K *et al* 1993 *J. Mater. Sci.* **28** 251
- [ 9 ] Wood D A , Rogers K D , Lane D W *et al* 2000 *J. Phys : Condens. Matter* **12** 4433
- [ 10 ] Jacome C , Florez M , Gurevich Y G *et al* 2001 *J. Phys. D :Appl. Phys.* **34** 1862
- [ 11 ] Rogers K D , Wood D A , Painter J D *et al* 2000 *Thin Solid Films* **361—362** 234
- [ 12 ] Hill R , Richardson D 1972 *J. Phys. C : Solid State Phys.* **6** 115
- [ 13 ] Roth W L 1967 *Physics and Chemistry of II—VI Compounds ( Amsterdam : North-Holland Publishing Co. )* p127
- [ 14 ] Hodes G , Yaron A A , Decker F *et al* 1987 *Phys. Rev. B* **36** 4215
- [ 15 ] Fritsche J , Schulmeyer T , Kraft D *et al* 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 2297
- [ 16 ] Rioux D , Niles D W , Hochst H 1993 *J. Appl. Phys.* **73** 8381

# Preparation and properties of polycrystalline $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ thin films for solar cells<sup>\*</sup>

Li Wei Feng Liang-Huan<sup>†</sup> Wu Li-Li Cai Ya-Ping Zhang Jing-Quan

Zheng Jia-Gui Cai Wei Li Bing Lei Zhi Zhang Dong-Min

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

( Received 8 September 2004 ; revised manuscript received 22 November 2004 )

## Abstract

The structural , optical and electrical properties of  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$  thin films prepared by co-evaporation of powders of CdS and CdTe have been studied by x-ray diffraction , atomic force microscopy and optical transmittance spectra measurements . Results show that the as-deposited  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$  thin films are homogeneous , adherent and compact on the glass slides substrates without pinhole and that their conductivity is n-type for  $x \geq 0.5$  and p-type for  $x < 0.5$  . X-ray diffraction has been used to determine the phase and lattice parameters , indicating that the  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$  thin films are polycrystalline and show highly preferential orientation . The predominant direct optical transitions were observed and the variation of the optical energy gap  $E_g$  is nonlinear with  $x$  . Given the values of lattice parameter and optical energy gap , the exact composition of the phase change at  $x = 0.25$  has been determined . The films are of a cubic phase for  $x < 0.25$  , and hexagonal for  $x > 0.25$  . After annealing there is no change in the structure of the films with a slight decrease in optical energy gap . Finally , a new structure of CdS/CdTe/ZnTe/ZnTe :Cu/Au solar cells with a  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$  buffer layer has been proposed .

**Keywords :**  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$  , co-evaporation method , phase transition , solar cells

**PACC :** 8115G , 7360F , 8630J

<sup>\*</sup> Project supported by the National High Technology Development Program of China ( Grant No. 2003AA513010 ) .

<sup>†</sup> Corresponding author . E-mail : lh.feng@263.net