

CdS_yTe_{1-y}多晶薄膜的制备及光谱表征

李卫, 冯良桓*, 武莉莉, 张静全, 黎兵,
雷智, 蔡亚平, 郑家贵, 蔡伟, 张冬敏

四川大学材料科学与工程学院, 四川 成都 610064

摘要 采用真空共蒸发法制备了 CdS_yTe_{1-y} ($0 \leq y \leq 1$) 多晶薄膜, 并用 X 射线衍射谱(XRD)、能量色散谱(EDS)研究了 CdS_yTe_{1-y} 多晶薄膜的结构、组分。实验结果表明: 石英振荡法监控的组分与 EDS 谱结果较为一致; 当 $y < 0.3$ 时, CdS_yTe_{1-y} 多晶薄膜为立方结构, 当 $y \geq 0.3$ 时, CdS_yTe_{1-y} 多晶薄膜为六方结构。采用 XRD 线形分析法可计算出 CdS_yTe_{1-y} 多晶薄膜晶粒大小约 20~50 nm。最后, 用紫外-可见-近红外谱(UV-Vis-NIR), 测得 300~2500 nm CdS_yTe_{1-y} 多晶薄膜的透过率曲线, 并结合一阶 Sellmeier 模型的折射率色散关系, 表征了 CdS_yTe_{1-y} 多晶薄膜的光学性质, 获得了 CdS_{0.22}Te_{0.78} 多晶薄膜的光学厚度 $d \sim 535$ nm, 光能隙 $E_g \sim 1.41$ eV, 以及吸收系数 $\alpha(\lambda)$ 、折射率 $n(\lambda)$ 等光学量。结果也表明, 采用真空共蒸发法可以制备需要组分的 CdS_yTe_{1-y} 多晶薄膜, 对 CdS_yTe_{1-y} 多晶薄膜光学性质的表征方法可推广到其他的半导体薄膜材料。

关键词 CdS_yTe_{1-y} 薄膜; 共蒸发法; 光谱表征

中图分类号: O657.3 文献标识码: A 文章编号: 1000-0593(2008)03-0499-04

引言

直接带隙的 II-IV 族化合物半导体 CdTe 薄膜, 其能隙约为 1.44 eV, 接近于太阳能电池所要求的最佳能隙; 吸收系数高达 10^5 cm^{-1} , 即 1 μm 厚的 CdTe 可吸收接近 99% 的可见光, 因此, CdTe 薄膜太阳能电池显示了良好的地面光伏应用前景。理论计算表明, CdTe 薄膜太阳能电池的转换效率可达 27%。虽然实验室小面积 CdTe 薄膜太阳能电池的转换效率达到了 16.5%^[1], 商业化组件的效率已达 10%^[2, 3], 但实验值与理论转换效率之间还有一定差距。于是, 人们采用了各种手段提高太阳能电池的效率, 但研究内容主要集中在前电极和背接触上, 如采用新材料 CdSnO₄/ZnSnO₄ 代替传统的透明导电膜^[1], 采用 Cd_{1-y}Zn_yTe 作为背接触材料^[4, 5]。现在人们已逐渐认识到异质结 CdS 和 CdTe 之间较大的晶格失配 ($\sim 11\%$), 以及由此带来的较高的界面态问题^[6, 8]。由于通过高温互扩散形成 CdS_yTe_{1-y}, 其组分难以控制, 因此, 一种可行的方法是在 CdTe 太阳能电池中沉积适宜组分和厚度的 CdS_yTe_{1-y} ($0 \leq y \leq 1$) 薄膜, 作为单独的窗口层或吸收层, 也可作为 CdS 和 CdTe 之间的缓冲层, 以减小界面态密度和光电流在窗口层的损失, 同时对异质结的能带结构进行修饰。

由 CdS-CdTe 的赝二元相图^[9]可知, 在固相中存在一个立方和六方的互溶区间, 因此, 很难制备 $0 \leq y \leq 1$ 的 CdS_yTe_{1-y} 薄膜, 且组分的控制也很困难。而关于 CdS_yTe_{1-y} 薄膜光学性质的研究, 一旦采用常见的 UV-Vis 谱, 则主要集中在能隙的讨论上, 其中吸收系数 $\alpha(\lambda)$, 折射率 $n(\lambda)$ 的测定, 常常需要结合其他的测试工具或采用其他的测试手段。

在本工作中, 我们采用真空共蒸发法制备了组分 $0 \leq y \leq 1$ 的 CdS_yTe_{1-y} 薄膜, 其光学性质则用 UV-Vis-NIR 谱进行表征。只用 UV-Vis-NIR 谱获得 CdS_yTe_{1-y} 薄膜的上述光学参量, 目前未见文献报道。CdS_yTe_{1-y} 薄膜的制备及光学性质的表征, 不仅可从理论上对器件性能进行描述, 而且对薄膜在器件中的实际应用都具有重要意义。

1 实验

CdS_yTe_{1-y} 多晶薄膜的制备采用自行设计的真空共蒸发系统^[4], 实验时, 系统真空度 $\sim 10^{-4}$ Pa, 两个独立的蒸发源分别蒸发 CdS (99.999%, Johnson Matthey) 和 CdTe (99.999%, Johnson Matthey) 粉末, 采用石英容器和外绕钨丝加热, CdS_yTe_{1-y} 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

收稿日期: 2006-10-28, 修订日期: 2007-01-28

基金项目: 国家高技术研究与发展计划项目(2003AA513010), 国家自然科学基金项目(60506004), 四川省科技攻关项目(05GG021-003-3)和四川省科技支撑计划(2008GZ0027)资助

作者简介: 李卫, 1971 年生, 四川大学材料科学与工程学院 * 通讯联系人 e-mail: lh.feng@263.net

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

CdS_yTe_{1-y} 薄膜的沉积过程中, 采用石英振荡法, 用两台 LHG-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得组分 $0 \leq y \leq 1$ 的 CdS_yTe_{1-y} 多晶薄膜。

膜厚用美国 Tencor 的 Alpha Step 500 台阶仪测量; CdS_yTe_{1-y} 薄膜的结构采用丹东射线集团有限公司的 DX-1000 型 X 射线衍射仪分析确定, 谱线线形分析中的工具曲线的标准试样为 Al₂O₃, 扫描范围 $10^\circ \sim 90^\circ$, 扫描速度 $0.03^\circ \cdot s^{-1}$, Cu K α 辐射 ($\lambda \approx 0.154\,184\text{ nm}$); 组分由日本 JOEL 公司的 JSM-5900LV 型扫描电镜上的 EDS 系统校准; 样品的光学透过率采用 Perkin Elmer Instruments 的 Lambda 900 UV-Vis-NIR 谱, 在正入射条件下获得, 波长范围 $300 \sim 2\,500\text{ nm}$, 测量时采用积分球来测量全部和散射后的透过率。

2 结果及讨论

2.1 XRD 分析

我们采用真空共蒸发法制备了不同组分的 CdS_yTe_{1-y} ($0 \leq y \leq 1$) 多晶薄膜, 图 1 示出了监控组分 $y = 0.2$ 薄膜的 XRD 衍射花样。为了进行对比, 我们在玻璃衬底上先后蒸发 CdS 和 CdTe 源获得了另一组样品 (见图 2), 其 XRD 图谱表明, $2\theta = 23.86^\circ$ 位置的衍射峰对应立方 CdTe (111) 晶面, $2\theta = 26.62^\circ$ 位置的衍射峰对应六方 CdS (002) 晶面, 因此连续沉积获得了 CdS/CdTe 异质结结构。而 CdS_yTe_{1-y} 多晶薄膜的

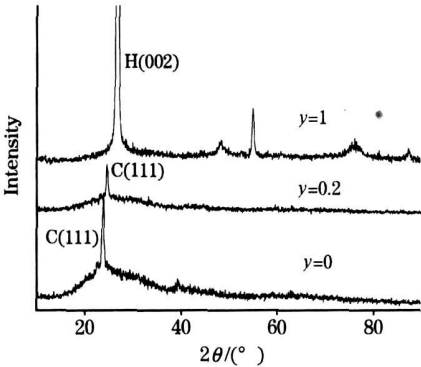


Fig. 1 XRD patterns of CdS_yTe_{1-y} thin films

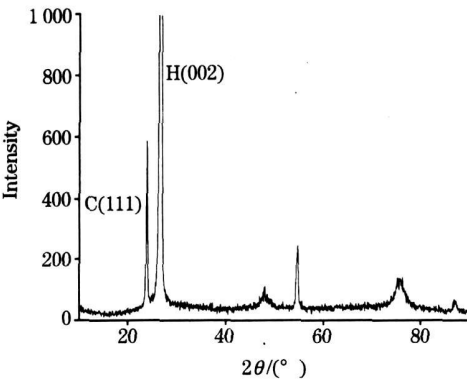


Fig. 2 XRD patterns of CdS/CdTe heterojunction

衍射峰正好处在 CdS 和 CdTe 衍射峰之间, 高度择优取向, 如图 1, 当 $y = 0$ 时, 为立方相的 CdTe; 当 $y = 1$ 时, 为六方结构的 CdS; 当 $y = 0.3$ 时, 薄膜发生相变, 即薄膜由立方相转化为六方相。CdS_yTe_{1-y} 多晶薄膜存在相变点, 这与其他文献报道的情况一致^[6, 7, 9]。采用 XRD 线形分析法, 可计算出 CdS_yTe_{1-y} ($0 \leq y \leq 1$) 多晶薄膜的晶粒大小约 $20 \sim 50\text{ nm}$ 。

2.2 EDS 分析

研究 CdS_yTe_{1-y} 多晶薄膜的制备和性质, 其组分的精确确定非常重要。在本工作中, 我们采用两种方法确定薄膜的组分, 一是在沉积 CdS_yTe_{1-y} 多晶薄膜过程中用石英振荡法, 根据两种材料的声阻抗、密度、分子量以及薄膜的厚度监控其组分; 另一种方法是沉积后对薄膜进行 EDS 谱测试, 以此获得薄膜的组分。图 3 示出了其中一个监控组分为 $y = 0.2$ 的 CdS_yTe_{1-y} 多晶薄膜的 EDS 图谱, 经过 ZAF 修正后, 由 EDS 得到的组分为 $y = 0.22$, 图谱中较强的 Si 峰来源于玻璃衬底。其他监控组分的 EDS 测试结果列入表 1, 由表可见, 二者符合得很好。

Table 1 Comparison of the sulfur content y detected by the quartz wafer detector and EDS results

样品	S2	S4	S6	S8
EDS	0.223	0.410	0.589	0.805
石英振荡法	0.204	0.405	0.601	0.796

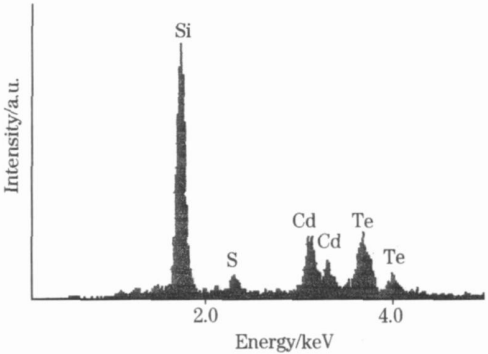


Fig. 3 EDS of CdS_{0.22}Te_{0.78} thin films

2.3 光学性质的分析

选取 CdS_{0.22}Te_{0.78} 薄膜作为测试样品, 薄膜沉积在玻璃衬底上, 如图 4 所示。假定薄膜厚度均匀, 复折射率为 $n = n - ik$, 玻璃衬底的折射率为 n_s , 衬底厚度远大于薄膜厚度, 整个系统置于空气中, 其折射率为 $n_0 = 1$ 。

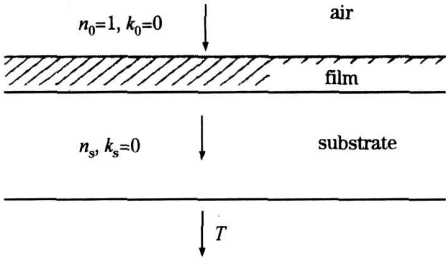


Fig. 4 System of a thin film on a thick finite transparent substrate

在空气/薄膜、薄膜/玻璃、玻璃/空气三个界面，考虑多重反射和透射，可以获得正入射透过率的表达式为^[10]

$$T = \frac{16n^2n_sx}{(n+1)^3(n+n_s^2) - 2(n^2-1)(n^2-n_s^2)x\cos(4\pi nd/\lambda) + (n-1)^3(n-n_s^2)x^2}$$

(1)

式中 $x = e^{-\alpha d}$ ， d 为薄膜的厚度， λ 为入射光波长， n_s 为玻璃衬底的折射率，可以通过直接测量其透过率获得。这里，我们取玻璃衬底的折射率为定值， $n_s = 1.54$ 。

另，发生干涉的基本条件为

$$2nd = m\lambda$$

(2)

式中，当透过率极大 ($T_{\max}$) 时 m 取整数，当透过率极小 ($T_{\min}$) 时 m 取半整数。

图 5 示出了 $\text{CdS}_{0.22}\text{Te}_{0.78}$ 薄膜的透过率曲线。在长波区，由(1)式可求得在透过率极大和极小时波长对应的折射率 $n(\lambda)$ ，再由式(2)可得薄膜的厚度。相应地，由(2)式也能获得任意 m 时的折射率 $n(\lambda)$ ，其中 m 可以通过 $m\lambda_m = (m+1)\lambda_{m+1}$ 得到。对于 $\text{CdS}_{0.22}\text{Te}_{0.78}$ 薄膜，在透过率极小对应的 $\lambda_{\min} = 1859 \text{ nm}$ 处 $m = 3/2$ ，由式(2)可以得到薄膜的厚度 $d \sim 535 \text{ nm}$ 。一旦知道了 $n(\lambda)$ 、 d 等物理量，由(1)式可得长波区的吸收系数。

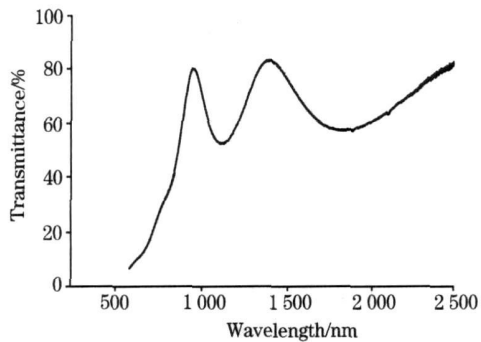


Fig 5 UV-Vis-NIR spectrum for the $\text{CdS}_{0.22}\text{Te}_{0.78}$ thin films

在强吸收区 ($x < 1$)，干涉边消失， n 可以通过图谱中长波区域的值外推。一个简单的理论模型，一阶 Sellmeier 方程^[11]可用来分析折射率的分布规律并计算出该区域的 n

$$n(\lambda)^2 = A + B \frac{\lambda^2}{\lambda^2 - C}$$

(3)

式中 A 、 B 和 C 为拟合参量。如图 6 所示，我们根据 $\text{CdS}_{0.22}\text{Te}_{0.78}$ 薄膜的实验值给出了拟合结果，拟合参量见表 2。当 $\lambda \rightarrow \infty$ ，电子对介电常量的贡献趋近于一有限值，即高频介电参量 ϵ_∞ ，我们的结果比文献报道的 CdTe 值稍小^[12]。

Table 2 Parameters used to fit the data for

$\text{CdS}_{0.22}\text{Te}_{0.78}$ thin films

Sample	A	B	C	ϵ_∞
$\text{CdS}_{0.22}\text{Te}_{0.78}$	1.003	5.558	0.125	6.561

利用求出的 $n(\lambda)$ ，结合强吸收区 $x < 1$ 的特点，简化(1)式，可得短波区的吸收系数，利用 Tauc 公式进而求出薄

膜的光学能隙。结果表明 $\text{CdS}_y\text{Te}_{1-y}$ 薄膜的能隙 E_g 随组分 y 并非线性变化，在 $y = 0.22$ ， $E_g = 1.41 \text{ eV}$ ，接近最小^[9]。图 7 示出了 $\text{CdS}_{0.22}\text{Te}_{0.78}$ 薄膜吸收系数随光子能量的变化。

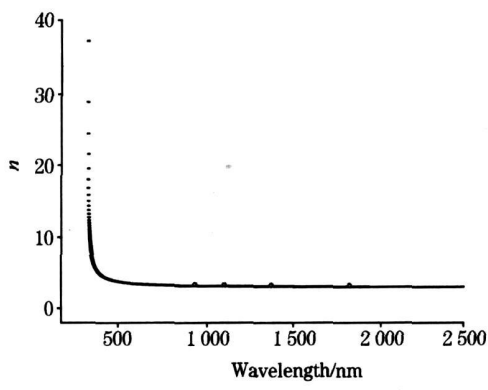


Fig. 6 Refractive index n for $\text{CdS}_{0.22}\text{Te}_{0.78}$ thin films measured by transmittance spectrum (open circles). The solid circles represent the calculated results using Eq. (3)

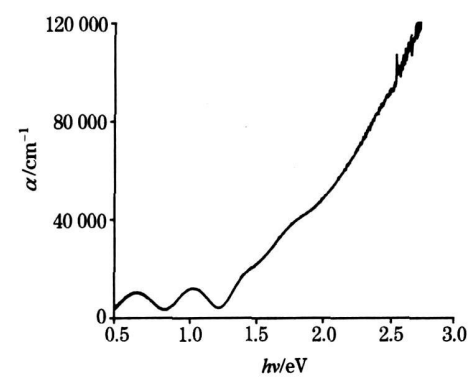


Fig. 7 Absorption coefficient versus photon energy for $\text{CdS}_{0.22}\text{Te}_{0.78}$ thin films

3 结 论

采用真空共蒸发法制备了 $0 \leq y \leq 1$ 的 $\text{CdS}_y\text{Te}_{1-y}$ 多晶薄膜。在 $0 \leq y \leq 1$ 范围内，存在立方/六方相变，当 $y < 0.3$ 时， $\text{CdS}_y\text{Te}_{1-y}$ 薄膜为立方结构，当 $y \geq 0.3$ 时， $\text{CdS}_y\text{Te}_{1-y}$ 薄膜为六方相，其晶粒大小约 20~50 nm。由 Swanepoel^[10] 的基本原理，结合 Sellmeier 模型，仅使用 UV-Vis-NIR 谱的数据得到了 $\text{CdS}_{0.22}\text{Te}_{0.78}$ 薄膜的光学参量 $n(\lambda)$ ， $\alpha(\lambda)$ ， d 和 E_g 。这些光学参量的获得，对在 CdTe 太阳电池中引入合适组分和厚度的 $\text{CdS}_y\text{Te}_{1-y}$ 薄膜，提高太阳电池的性能具有重要的物理意义。另外，该方法的研究也为其他的半导体薄膜材料提供了一种简单可行的光学表征手段。

参 考 文 献

- [1] Wu X, Keane J C, Dhere R G, et al. In: 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Munich, WIP., 2001. 995.
- [2] Cunningham D, Davies K, Grammond L, et al. In: Proceedings of 28th IEEE Photovoltaic Specialist Conference, Anchorage, IEEE., 2000. 13.
- [3] Aramoto T, Tsuji M, Yamamoto T, et al. In: Proceedings of 28th IEEE Photovoltaic Specialist Conference, Anchorage, IEEE., 2000. 436.
- [4] Shao Ye, Zheng Jiagui, Zhang Jingquan, et al. J. Mater. Sci.: Mater. in Electronics, 2002, 13: 503.
- [5] HUANG Hui, PAN Shuichen(黄 晖, 潘顺臣). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(7): 1099.
- [6] Wood D A, Rogers K D, Lane D W, et al. J. Mater. Sci. Letter, 1998, 17: 1511.
- [7] Lane D W, Rogers K D, Painter J D, et al. Thin Solid Films, 2000, 361: 1.
- [8] Wu X, Yan Y, Dhere R G, et al. Phys. Stat. Sol. (c), 2004, 4: 1.
- [9] Ohata K, Saraie J, Tanaka T. Japanese J. Appl. Phys., 1973, 12: 1641.
- [10] Swanepoel R. J. Phys. E: Sci. Instrum., 1983, 16: 1214.
- [11] Marple D T F. J. Appl. Phys., 1964, 35: 539.
- [12] Rakhshani A E. J. Appl. Phys., 1997, 81(12): 7988.

Preparation and Spectral Characterization of $\text{CdS}_y\text{Te}_{1-y}$ Thin Films

LI Wei, FENG Lianghuan*, WU Lili, ZHANG Jingquan, LI Bing, LEI Zhi, CAI Yaping, ZHENG Jiagui, CAI Wei, ZHANG Dongmin

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

Abstract $\text{CdS}_y\text{Te}_{1-y}$ ($0 \leq y \leq 1$) polycrystalline thin films were prepared on glass substrates by co-evaporation of powders of CdTe and CdS. For the characterization of the structure and composition of the $\text{CdS}_y\text{Te}_{1-y}$ thin films the X-ray diffraction (XRD) and energy-dispersive spectroscopy (EDS) were used. The results indicate that the values of sulfur content y detected and controlled by the quartz wafer detector show good agreement with the EDS results. The films were found to be cubic for $x < 0.3$, and hexagonal for $x \geq 0.3$. The 20–50 nm of grain sizes for $\text{CdS}_y\text{Te}_{1-y}$ thin films were calculated using a method of XRD analysis. Finally, the optical properties of $\text{CdS}_y\text{Te}_{1-y}$ thin films were characterized by UV-Vis-NIR spectroscopy alone. According to a method from Swanepoel, together with the first order Sellmeier model, the thickness, of $d = 535$ nm, energy gap of $E_g = 1.41$ eV, absorption coefficient, $\alpha(\lambda)$ and refractive index, $n(\lambda)$ of $\text{CdS}_{0.22}\text{Te}_{0.78}$ thin films were determined from the transmittance at normal incidence of light in the wavelength range 300–2500 nm. The results also indicate that the $\text{CdS}_y\text{Te}_{1-y}$ thin films with any composition ($0 \leq y \leq 1$) can be prepared by co-evaporation, and the method to characterize the optical properties of $\text{CdS}_y\text{Te}_{1-y}$ thin films can be implemented for other semiconductor thin films.

Keywords $\text{CdS}_y\text{Te}_{1-y}$ thin films; Co-evaporation; Spectral characterization

(Received Oct. 28, 2006; accepted Jan. 28, 2007)

* Corresponding author