CdCl₂/ZnCl₂ 退火对 Cd_{1-x}Zn_xTe 多晶 薄膜性质的影响

金 硕 王文武 武莉莉 曾广根 李 卫 张静全 黎 兵 冯良桓

(四川大学材料科学与工程学院,四川 成都 610064)

摘要 使用真空共蒸发法沉积了 Cd_{1-x}Zn_xTe(CZT)多晶薄膜,在气相 50%CdCl₂+50%ZnCl₂ 源以及气相 ZnCl₂ 源气氛下进行了不同温度、不同时间的退火处理,并对样品进行了 X 射线荧光(XRF)、扫描电镜(SEM)、透射谱和 导电类型等性质测试。结果表明,使用 50%CdCl₂+50%ZnCl₂ 混合源退火后,样品禁带宽度明显减小;使用 ZnCl₂ 源两步退火可得到膜面完整、晶粒显著增大以及禁带宽度无明显减小的 CZT 薄膜样品,退火温度及 ZnCl₂ 量对样 品膜面形貌及电学性质有重要影响。

关键词 薄膜;Cd_{1-x}Zn_xTe;太阳电池;退火;CdCl₂/ZnCl₂
 中图分类号 TB321
 文献标识码 A
 doi: 10.3788/LOP50.053102

Effect of Annealing with $CdCl_2/ZnCl_2$ on Properties of $Cd_{1-x}Zn_xTe$ Polycrystalline Thin Films

Jin Shuo Wang Wenwu Wu Lili Zeng Guanggen Li Wei

Zhang Jingquan Li Bing Feng Lianghuan

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

Abstract $Cd_{1-x}Zn_xTe$ (CZT) polycrystalline thin films are deposited by vacuum co-evaporation and then annealed either with 50% $CdCl_2 + 50\%$ $ZnCl_2$ complex source or with $ZnCl_2$ source. The optical, morphological and electrical properties of films annealed at different temperatures and in different time are studied by X-ray fluorescence, scanning electron microscopy, transmission spectra and conduction type tests. The results show that the band gaps of CZT thin films annealed with 50% $CdCl_2 + 50\%$ $ZnCl_2$ complex source decrease apparently. CZT thin films annealed with $ZnCl_2$ source show smooth morphology and larger grain size and the band gaps remain steady. Both annealing temperature and the amount of $ZnCl_2$ source have influence on film morphology and electrical properties.

Key words thin films; $Cd_{1-x}Zn_xTe$; solar cell; annealing; $CdCl_2/ZnCl_2$

OCIS codes 310.3915; 310.6860; 310.6870

1 引 言

太阳电池是新能源领域的热门研究方向,目前已发展到以多结太阳电池为代表的第三代。多结太阳电 池由多个 p-n 结按其吸收层材料禁带宽度从大到小串联组合,可以有效利用不同能量的光子,实现更高的光 电转换效率^[1~3]。

 $Cd_{1-x}Zn_xTe(简称 CZT)$ 是一种具有闪锌立方结构的直接带隙半导体材料,可以看作 ZnTe 和 CdTe 这两种化合物半导体材料的连续固溶体^[4],主要用做生长高品质 HgCdTe 外延薄膜的衬底材料以及 X 射线与 γ 射线探测器材料等^[5]。改变 Cd_{1-x}Zn_xTe 中的 x 值,可使其晶格常数从 0.61 nm 到 0.6482 nm 连续变化,

收稿日期: 2012-12-26; 收到修改稿日期: 2013-02-06; 网络出版日期: 2013-04-28

基金项目: 国家 973 计划(2011CBA00708)和四川省科技支撑计划(2011GZ0015)资助课题。

作者简介:金 硕(1988—),男,硕士研究生,主要从事光电材料与器件等方面的研究。E-mail:403826033@qq.com **导师简介**:武莉莉(1977—),女,博士,副教授,主要从事光电材料与器件等方面的研究。E-mail: wulily77@163.com (通信联系人)

室温禁带宽度在 1.44~2.26 eV 之间连续调节^[6]。而且 Cd_{1-x}Zn_xTe 还具有吸收系数大、红外透射率较高等优点,根据文献报道,器件模拟结果表明太阳电池顶电池吸收层材料理想禁带宽度为 1.7~2.0 eV^[7,8],这一禁带宽度范围对应着太阳光谱中能量密度最高的光谱波段^[9],因此 Cd_{1-x}Zn_xTe 多晶薄膜是制备高效多结太阳电池顶电池吸收层的理想材料。

使用真空蒸发法制备的 CZT 多晶薄膜晶粒较小,会在晶界处产生许多缺陷,从而使少子寿命和迁移率降低,不利于电池性能的提高。因此,有必要通过退火处理来提高晶粒大小,减少缺陷态密度,同时可能实现 对薄膜的有效掺杂,从而使其适合用作太阳电池的吸收层。根据文献报道^[10],使用 CdCl₂ 源退火后,CZT 中 的 Zn 会被 CdCl₂ 置换形成易汽化的 ZnCl₂,导致 Zn 组分的减少和 Cd 的富集,从而使薄膜禁带宽度显著减 小到 1.5~1.6 eV,不再满足多结太阳电池对顶电池吸收层材料禁带宽度的要求。这与在实验初期观察到 的现象一致,为了避免退火过程中禁带宽度减小,同时获得晶粒增大、有效掺杂的 p 型 CZT 薄膜,本文考虑 使用 CdCl₂/ZnCl₂ 气氛或纯 ZnCl₂ 气氛对 CZT 薄膜进行退火。

2 CZT 多晶薄膜的制备及退火测试

2.1 CZT 薄膜制备

实验采用双源(纯度 99.999%的 CdTe 源和 99.998%的 ZnTe 源)真空共蒸发法在普通玻璃衬底上沉积 了 Cd_{1-x}Zn_xTe 薄膜样品 S1~S15,其中 x=0.4,衬底温度 250℃,沉积气压 $6.0 \times 10^{-4} \sim 1.5 \times 10^{-3}$ Pa,样品 厚度为 900~1500 nm。

2.2 CZT 薄膜退火

实验使用 MTI 公司的 OTF-1200X 型退火炉进行退火研究,源和样品距离 6 mm,0.05 MPa 的 Ar 保护 气氛。退火方法有以下 3 种:1) 50%CdCl₂+50%ZnCl₂ 混合源退火。制备上述比例的混合源放入退火炉石 英架内,使样品膜面正对混合源,随着退火温度的升高,源逐渐气化与样品发生作用。2) ZnCl₂ 源一步退火。 制备 ZnCl₂ 源放入退火炉石英架内,使样品膜面正对 ZnCl₂ 源进行退火。3) ZnCl₂ 源两步退火。制备 ZnCl₂ 源放入退火炉石英架内,使样品膜面正对 ZnCl₂ 源,升温至 320 °C(此时 ZnCl₂ 已熔化,开始汽化)并保持一 段时间(3 min、1 min、0),使少量 ZnCl₂ 蒸发到样品表面(称之为蒸源);取出 ZnCl₂ 源,再对样品进行退火。 具体的退火设备示意图可参照以往文献[11]。

2.3 CZT 薄膜测试

使用广州四探针科技公司生产的 PN-12 型导电类型鉴别仪对样品进行导电类型的测试。采用日本日 立公司的 S-4800 型场发射扫描电镜(SEM)对样品进行表面形貌分析。采用 Perkin Elmer 公司生产的 Lambda-950 型紫外-可见分光光度计测量样品的透射谱,测量波长范围 320~2500 nm,然后使用 Tauc 公 式^[12]计算得到 CZT 薄膜的禁带宽度。样品中各组成元素的物质的量比例使用 Rigaku Primus II 型 X 射线 荧光(XRF)测试仪进行测试。

3 结果与讨论

3.1 50%CdCl₂+50%ZnCl₂混合源退火

实验制备了三个样品 S1、S2、S3,退火温度分别为 380 ℃、400 ℃、420 ℃。结果如表1所示。

表 1 使用 50%CdCl₂+50%ZnCl₂ 混合源不同温度下 CZT 薄膜的退火结果

Table 1 Results of CZT thin films annealed with 50%CdCl2 + 50%ZnCl2 complex source at different temperatures

Sample	Annealing temperature /°C	Annealing time /min	Cd atomic fraction / %	Conduction type	Band gap $/eV$	Film morphology
S1	380	20	25.996	i	1.77	Fine
S2	400	20	29.571	i	1.73	Fine
S 3	420	20	31.629	i	1.69	Fine

由上表结果可以看出:随着退火温度的升高,样品禁带宽度 E_g 逐渐减小,且均小于未退火样品(1.89 eV), 大于纯 CdCl₂ 源退火样品(1.5~1.6 eV)。XRF 测试结果表明,随着退火温度的升高,样品中 Cd 原子数分数逐 渐增大,这是由退火时 CZT 中的 Zn 被 CdCl₂ 置换形成易汽化的 ZnCl₂ 所引起的,CdTe 禁带宽度为 1.44 eV。因此,减少退火源中的 CdCl₂ 可显著降低样品 E_g 变小的趋势,尝试使用纯 ZnCl₂ 源进行退火研究。

3.2 ZnCl₂ 源退火(一步退火)

实验制备了 5 个样品 S4~S8, 退火温度分别为 380 ℃、420 ℃、440 ℃、460 ℃、500 ℃, 退火时间均为 20 min。退火完成后用甲醇洗去样品膜面附着的 ZnCl₂,红外灯烤干后进行测试。结果如表 2 所示。

Sample	Annealing temperature / °C	Te atomic fraction $/ \frac{1}{2}$	Zn atomic fraction $/ \frac{9}{0}$	Cd atomic fraction / %	Cl atomic fraction $/ \frac{1}{20}$	Conduction type	Film morphology
S4	380	45.81	28.12	25.23	0.84	i	Crack off
S5	420	45.11	31.49	23.21	0.19	i	Crack off
S6	440	38.58	39.55	20.36	1.51	n/i/p	Crack off
S7	460	37.51	34.80	14.09	13.60	n/p	Partly sublimated
S8	500	F	ilm partly sublim	ated, unable to t	est	i	Partly sublimated

表 2 使用 ZnCl₂ 源在不同温度下 CZT 薄膜的退火结果 Table 2 Results of CZT thin films annealed with ZnCl₂ source at different temperatures

由上表结果可以看出,使用 ZnCl₂ 源退火会使样品表面龟裂脱落甚至升华,且温度越高膜面受破坏越严重,这可能是由于高温下 ZnCl₂ 与石英管中残留的少量溶剂作用后水解酸化,对膜面起到一定的腐蚀作用。 440 ℃退火后,部分膜面为 n 型导电,其余为本征型,放置一段时间后 n 型导电部分变为强 p 型;460 ℃退火 后,膜面大部分为 n 型导电,其余为 p 型,放置一段时间后均变成强 p 型,该现象暂无法解释。XRF 测试结 果显示,这两块样品中 Zn 和 Cl 含量均较退火前明显增加。

使用 ZnCl₂ 源退火对 CZT 多晶薄膜的电学性质有一定的改性作用,但大量 ZnCl₂ 会破坏样品膜面,460 ℃、500 ℃退火时甚至出现了部分膜面升华的现象(颜色变淡)。考虑减少退火时 ZnCl₂ 量,以减轻对膜面的破坏。

3.3 ZnCl₂ 源两步退火

ZnCl₂ 源两步退火可有效降低作用在 CZT 样品表面的 ZnCl₂ 量,作用在样品表面的 ZnCl₂ 量只和第一步素源时间有关,具体退火操作方法参照实验部分描述。

3.3.1 蒸 ZnCl₂ 源时间对薄膜性质的影响

实验制备了 3 个样品 S9、S10、S11,改变作用在样品膜面的 ZnCl₂ 量,即蒸 ZnCl₂ 源时间分别为3 min、 1 min、0(升温至 320 ℃就开始降温,此时融化的 ZnCl₂ 会少量挥发到样品表面),然后在 380 ℃下退火 10 min。结果如表 3 所示。

Table 3 Effects of evaporation time of ZnCl₂ source on film properties

Sample	Evaporation time /min	Te atomic fraciton / ½	Zn atomic fraciton / ½	Cd atomic fraciton / ½	Cl atomic fraciton /%	Conduction type	Band gap /eV	Film morphology
S9	3	49.08	25.61	25.14	0.17	i	1.79	Fine
S10	1	49.59	27.43	22.65	0.33	i	1.84	Fine
S11	0	46.68	27.30	24.00	1.02	i	1.83	Fine

表 3 蒸 ZnCl₂ 源时间对薄膜性质的影响

使用 ZnCl₂ 源两步退火后,CZT 样品膜面完整性较直接用 ZnCl₂ 源退火有很大改善,未出现龟裂脱落的现象。样品禁带宽度和其中各元素比例并没有随蒸源时间而规律变化的趋势,且均为本征型导电。SEM 扫描结果如图 1 所示。

随着蒸 ZnCl₂ 源时间的减少,CZT 颗粒有增大的趋势。这可能是 ZnCl₂ 对膜面的破坏作用引起的,作 用在样品表面的 ZnCl₂ 量随蒸源时间缩短而减少,有利于薄膜的再结晶过程,因此蒸 ZnCl₂ 源时间越短 CZT 颗粒越大。较大的晶粒有利于太阳电池性能的提升,因此后续退火过程蒸源时间均设为 0。

3.3.2 退火温度对薄膜性质的影响

实验制备了 3 个样品 S11、S12、S13,蒸源时间 0,分别在 380 ℃、420 ℃、440 ℃退火 10 min。结果如表 4 所示。



图 1 不同 ZnCl₂ 量(由蒸 ZnCl₂ 源时间控制)退火的 CZT 薄膜 SEM 照片。(a) 3 min; (b) 0 Fig. 1 SEM images of CZT thin films annealed with different amounts of ZnCl₂ source (controlled by the evaporation time of ZnCl₂). (a) 3 min; (b) 0

表 4 退火温度对薄膜性质的影响

Table 4	Effects of	annealing	temperature	on	film	properties
---------	------------	-----------	-------------	----	------	------------

Sample	Annealing temperature /°C	Te atomic fraction / %	Zn atomic fraction / %	Cd atomic fraction / ½	Cl atomic fraction / ½	Conduction type	Band gap /eV	Film morphology
S11	380	46.68	27.30	24.00	1.02	i	1.83	Fine
S12	420	44.39	29.14	26.24	0.23	i	1.85	Fine
S13	440	47.43	29.71	22.70	0.16	i	1.88	Fine

实验结果表明,随着退火温度的升高,样品均保持较好的膜面完整性,禁带宽度有逐渐增大的趋势,Cl 含量逐渐减少,Zn含量逐渐增加,均为本征导电型。

SEM 扫描结果如图 2 所示。退火后样品颗粒明显增大,这是由再结晶过程引起的,但表面出现孔洞, 440 ℃退火后样品颗粒最大,但样品颗粒并非随退火温度升高而线性增大。380 ℃和 440 ℃退火 10 min 的 样品颗粒明显大于 420 ℃退火样品,是较合适的退火温度。



图 2 不同温度退火的 CZT 薄膜 SEM 照片。(a)未退火;(b) 380 ℃;(c) 420 ℃;(d) 440 ℃ Fig. 2 SEM images of CZT thin films annealed at different temperatures. (a) Unannealed; (b) 380 ℃;(c) 420 ℃;(d) 440 ℃ 3.3.3 退火时间对薄膜性质的影响

实验制备了 3 个样品 S11、S14、S15,蒸源时间均为 0,分别在 380 ℃条件下退火 10、30、50 min。结果如 表 5 所示。

激光与光电子学进展

	衣口	返火时间刈溥脵性	灰的影响
Table 5	Effec	ts of annealing time	e on film properties

				_				
Sample	Annealing time /min	Te atomic fraction / ½	Zn atomic fraction $/ \frac{9}{10}$	Cd atomic fraction $/\%$	Cl atomic fraction / %	Conduction type	Band gap /eV	Film morphology
S11	10	46.68	27.30	24.00	1.02	i	1.83	Fine
S14	30	47.74	29.71	22.39	0.16	i	1.87	fine
S15	50	47.03	26.61	25.95	0.41	i	1.83	Fine

实验结果表明,随着退火时间的增加,CZT样品均保持较好的膜面完整性,禁带宽度及样品中各元素含量并没有随时间规律性变化的趋势,导电类型均为本征。SEM 扫描结果如图 3 所示。随着退火时间的增加,膜层有孔洞增加、致密性变差的趋势。380 ℃退火 50 min 样品孔洞明显增多,这再次表明使用 ZnCl₂源 退火会对膜面形貌有负面影响,较长的退火时间对膜面形貌完整性是不利的。



图 3 不同退火时间的 CZT 薄膜的 SEM 照片。(a) 10 min; (b) 30 min; (c) 50 min

Fig. 3 SEM images of CZT thin films annealed in different time. (a) 10 min; (b) 30 min; (c) 50 min 3.3.4 ZnCl₂ 源两步退火总结

使用两步退火能较好地保持 CZT 样品膜面的完整性(未出现膜面龟裂脱落甚至升华的现象),这对于电 池效率的提高是有利的,因为较多的膜面孔洞会形成漏电通道。退火后样品再结晶现象显著,颗粒明显增 大,禁带宽度无显著减小,各组成元素含量没有显著变化,而直接使用 ZnCl₂ 源退火时 Cl 和 Zn 含量往往会 有显著变化,这可能是作用在样品上的 ZnCl₂ 量较少的缘故。较长的蒸源和退火时间会使 CZT 样品表面孔 洞显著增加、颗粒减小。

4 结 论

使用真空蒸发法沉积了 Cd_{1-x}Zn_xTe(x=0.4)多晶薄膜,在气相 50% CdCl₂+50% ZnCl₂ 和气相 ZnCl₂ 源气氛下进行了不同温度、不同时间、不同 ZnCl₂ 量条件下的退火研究,并对上述条件对样品组分、表面形 貌、禁带宽度和导电类型等性质的影响进行了分析。结果表明:1)使用 50% CdCl₂+50% ZnCl₂ 混合源退火 时,CZT 中的 Zn 会被 CdCl₂ 置换成易汽化的 ZnCl₂,从而使样品禁带宽度明显减小;且随着退火温度的升 高,置换过程更加显著,样品禁带宽度逐渐减小,Cd 原子数分数逐渐增大。2)使用 ZnCl₂源一步退火后,样 品禁带宽度无显著减小,但高温下 ZnCl₂ 可能会与石英管中残留的少量溶剂作用后水解酸化,对膜面起到一 定的破坏作用,出现膜面龟裂脱落甚至升华的现象;随着退火温度的升高,膜面受破坏越来越严重,退火温度 对样品导电类型以及各元素比例也有重要影响。3)使用 ZnCl₂ 源两步退火(减少退火时 ZnCl₂ 量)可得到晶 粒显著增大、膜面完整性较好同时禁带宽度无明显减小的 CZT 多晶薄膜;较长的蒸源和退火时间会使 ZnCl₂ 对膜面完整性及再结晶过程的破坏作用更加显著,导致膜面孔洞增加,CZT 颗粒减小;退火温度对再 结晶过程有明显影响,380 ℃和 440 ℃是较合适的退火温度。

总之,使用气相 ZnCl₂ 源两步退火可得到晶粒显著增大、禁带宽度无明显减小、膜面完整性较好的 Cd_{1-x}Zn_xTe(x=0.4)多晶薄膜,较使用气相 CdCl₂ 源或 CdCl₂/ZnCl₂ 混合源退火有很大改进。使用较多的 ZnCl₂ 源在 440 ℃和 460 ℃退火后,样品会从本征导电类型转变为 n/p 型,放置一段时间后,样品 n 型导电 部分又转变为 p 型,该现象暂无法解释。使用气相 ZnCl₂ 源,在 320 ℃时使蒸源时间为 0,再在 380 ℃或 440 ℃条件下退火 10 min 是 Cd_{1-x}Zn_xTe 多晶薄膜较优的退火条件。

参考文献

- 1 M. A. Green. The future of thin film solar cells [C]. Proceedings of ISES World Congress 2007, 2009. 96~101
- 2 Wang Wenbo, Li Ming, Ji Xu et al.. Investigation of the output characteristics of GaAs solar cell based on Fresnel concentrating system [J]. Acta Optica Sinica, 2012, 32(7): 0716003
- 王文博,李 明,季 旭等. 菲涅耳聚光系统下砷化镓电池输出特性研究[J]. 光学学报, 2012, 32(7): 0716003
- 3 Li Qinghua, Wang Yingmin, Li Wenjie *et al.*. Application of the novel porous gel electrolyte in flexible quasi-solid-state dye-sensitized solar cell [J]. *Acta Optica Sinica*, 2012, **32**(5): 0516001 李清华,王应民,李文杰等. 新型多孔凝胶电解质的制备及其在准固态柔性基染料敏化太阳能电池中的应用[J]. 光学学报, 2012, **32**(5): 0516001
- 4 G. G. Rusu, M. Rusu, M. Girtan *et al.*. Optical characterization of vacuum evaporated CdZnTe thin films deposited by a multilayer method [J]. *Vacuum*, 2007, **81**(11-12): 1476~1479
- 5 Gao Deyou, Zhao Beijun, Zhu Shifu *et al.*. Annealing of $Cd_{1-x}Zn_xTe$ wafers [J]. J. Functional Materials and Devices, 2008, 14(3): 575~579
- 高德友,赵北君,朱世富等.碲锌镉单晶片的退火方法[J].功能材料与器件学报,2008,14(3):575~579
- 6 B. M. Basol, V. K. Kapur, M. L. Ferris. Low-cost technique for preparing Cd_{1-x}Zn_xTe films and solar cells [J]. *Appl. Phys.*, 1989, **66**(4): 1816~1821
- 7 T. J. Coutts, J. S. Ward, D. L. Young *et al.*. Realistic modeling of thin-film, tandem solar cells [C]. High Performance PV Project Kickoff Meeting, 2001. 7~16 (http://www.nrel.gov/docs/fy02osti/31284.pdf)
- 8 B. Shafarman, B. McCandless, M. Gossla. Wide band gap CuInSe₂- and CdTe-based thin films for tandem solar cells [C].
 High Performance PV Project Kickoff Meeting, 2001. 17~22 (http://www.nrel.gov/docs/fy02osti/31284.pdf)
- 9 Chen Wenzhi, Jiang Lulin, Jiang Li *et al.*. Experimental research of spectral design of solar simulator [J]. Acta Optica Sinica, 2011, **31**(2): 0222002
- 陈文志,蒋绿林,姜 黎等.太阳模拟器的光谱设计实验研究[J].光学学报,2011,31(2):0222002
- 10 R. Dhere, T. Gessert, J. Zhou *et al.*. Investigation of CdZnTe for thin-film tandem solar cell applications [C]. Material Research Society Symposium Proceedings, 2003, 763: 409~414
- 11 Zeng Guanggen, Li Bing, Zheng Jiagui *et al.*. Influence of vapor CdCl₂ treatment on the properties of CdTe polycrystalline thin films [J]. *J. Functional Materials and Devices*, 2008, **14**(3): 707~711
 曾广根,黎 兵,郑家贵等. 气相 CdCl₂ 退火对 CdTe 多晶薄膜性能的影响[J]. 功能材料与器件学报, 2008, **14**(3): 707~711
- 12 Liu Enke, Zhu Bingsheng, Luo Jinsheng. The physics of Semiconductor [M]. Beijing: Publishing House of Electronics Industry, 2003

刘恩科,朱秉升,罗晋升.半导体物理学[M].北京:电子工业出版社,2003