

文章编号: 0253-2239(2005)12-1644-5

## CdTe 多晶薄膜沉积制备及其性能\*

郑华靖<sup>1,2</sup> 郑家贵<sup>2</sup> 冯良桓<sup>2</sup> 谢二庆<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> 兰州大学物理科学与技术学院, 兰州 730000)  
(<sup>2</sup> 四川大学材料科学与工程学院, 成都 610064)

**摘要:** 在氩气和氧气混合气氛下,近空间升华法制备了 CdTe 多晶薄膜。薄膜的结构、性质决定于整个沉积过程。深入研究沉积过程中的热交换、物质运输,有助于获得结构致密具有良好光电性质的 CdTe 薄膜。分析了近空间沉积的物理机制,测量了近空间沉积装置内的温度分布,讨论了升温过程、气压与薄膜的初期成核的关系。结果表明,不同气压下制备的样品,均有立方相 CdTe。此外,还有 CdS 和 SnO<sub>2</sub>·F 衍射峰。CdTe 晶粒随气压增加有减小趋势;随气压的增加,透过率呈下降趋势,相应的 CdTe 吸收边向短波方向移动。采用衬底温度 500 °C,源温度 620 °C,在 120 °C 的温差下,沉积时间 4 min 上制备 CdTe 多晶薄膜,获得转换效率优良的结构为 SnO<sub>2</sub>·F/CdS/CdTe/Au 的集成电池。

**关键词:** 薄膜光学; CdTe 太阳电池; 工作气压; 近空间升华; 多晶薄膜

中图分类号: TK511+.4 文献标识码: A

## Fabrication of CdTe Polycrystalline Films and Their Properties

Zheng Huajing<sup>1,2</sup> Zheng Jiagui<sup>2</sup> Feng Lianghuan<sup>2</sup> Xie Erqing<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> College of Physics Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000)  
(<sup>2</sup> College of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610064)

**Abstract:** The structure and characteristics of CdTe thin films are dependent on the whole deposition process in closed-space sublimation system (CSS) in working atmosphere of Ar and O<sub>2</sub>. It is helpful for preparation of thin and compact CdTe thin films with fine photoelectric characteristics to study the heat exchange and mass transportation in CSS process. Here, the physical mechanism of CSS is analyzed, the temperature distribution in CSS system is measured, and the dependence of preliminary nucleus creation on increasing-temperature process and pressure is studied. The results indicate that the samples depositing in the different pressure are all cubical structure of CdTe with the diffraction peaks of CdS and SnO<sub>2</sub>·F. With the gas pressure increasing, the crystal size of CdTe decreases, the transmission of the thin film goes down and the absorption side shifts to the short-wave direction. So the increasing-temperature curve has been optimized, and with the analysis integrated solar cells of better conversion efficiency in configuration of SnO<sub>2</sub>·F/CdS/CdTe/Au are achieved.

**Key words:** thin film optics; solar cells of CdTe; working atmosphere; close-spaced sublimation; polycrystalline thin film

## 1 引 言

近年来, CdTe 多晶薄膜太阳电池广泛的应用前景受到人们极大关注, 发展十分迅速。世界最高转换效率的 CdTe 太阳电池均是用近空间升华技术制备的 CdTe 多晶薄膜。Wu<sup>[1]</sup>报道了在氦气气氛下沉积集成电池。Ferekides<sup>[2]</sup>在氢气气氛下沉积集成电池。不少学者研究比较了溅射、真空蒸发和近空间升华技

术(CSS)沉积的薄膜在不同温度退火后的择优取向变化及真空蒸发的 CdTe 薄膜在快速热处理后的择优取向<sup>[3]</sup>。薄膜的择优取向与生长初期成核相关, 决定了沉积出的薄膜的光电性质。而近空间升华中沉积过程与薄膜性质的关系, 少见相关报道。

分析了近空间沉积的物理机制, 然后测量了近空间沉积装置内温度分布, 讨论了升温过程与薄膜

\* 碲化镉薄膜太阳电池的制造技术及中试生产线, 国家 863 计划(2001AA513010)和国家 973 计划(G2000028208)资助课题。

作者简介: 郑华靖(1978~), 男, 四川成都人, 兰州大学博士研究生, 主要从事薄膜技术的研究。

E-mail: zhj20041010@yahoo.com.cn

收稿日期: 2004-12-21; 收到修改稿日期: 2005-04-22

的初期成核的关系,优化了升温过程,制备结构 CdTe 集成太阳能电池。

## 2 实 验

在沉积有  $\text{SnO}_2:\text{F}$  透明导电膜的 Corning1737 玻璃上,用化学水浴气相沉积(CBD)法制备了一层厚度为 150 nm 的 CdS 薄膜,然后上面用近空间法制备 CdTe<sup>[4,5]</sup>。源、衬底间距 4 mm,使用氩氧混合气氛,氧体积分数 8%。工作气压为 0.9~3.5 kPa。

### 2.1 源与衬底间的温度分布

在近空间升华系统中,测温点都在石墨均热块的中心。源表面和衬底表面的温度与测温点之间存在一个未知的温度差。难于确定决定蒸气压的源和衬底的表面温度,也难于对升华过程进行分析。为此,测量了这两个表面温度,并假设石墨块内的温度是均匀的。得到了图 1 所示的典型温度空间分布曲线。在平均温度为 550 °C 时,70 °C 的温差会使 Cd 和  $\text{Te}_2$  的表面蒸气压相差 1 个量级。由此可认为,这样温度空间分布适于 CdTe 薄膜的沉积生长。

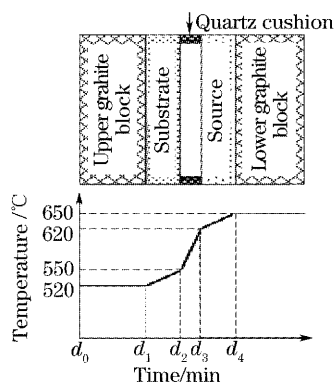


图 1 近空间升华装置内的温度分布

Fig. 1 The temperature distribution curve in close-spaced sublimation

制备过程中,温度只能用石墨温度来表征。所说的衬底温度、源温度均指热偶测量出的石墨的温度。

### 2.2 升温曲线

升温过程对上下石墨、CdTe 源、衬底的表面温度均匀性有显著影响。要求升温速度足够慢,以保证衬底、源表面温度均匀性。测量表明,使用图 2 所示的典型温度曲线,保证每分钟约 10 °C 的升温速度,经过 6 min 沉积,薄膜中间厚度约 8  $\mu\text{m}$ ,边缘厚度约 6  $\mu\text{m}$ ,厚度较为均匀。

气压是影响薄膜初期成核的可能因素之一。如图 3 的所示,在温度较低时停止加热,取出 CdTe/CdS/ $\text{SnO}_2:\text{F}$  样品,进行表征,研究结构、性质

与气压的关系。开始降温时的温度为 580~460 °C,所用气压分别为 0.9 kPa, 1.2 kPa, 1.5 kPa, 1.7 kPa, 2.5 kPa, 3.5 kPa。

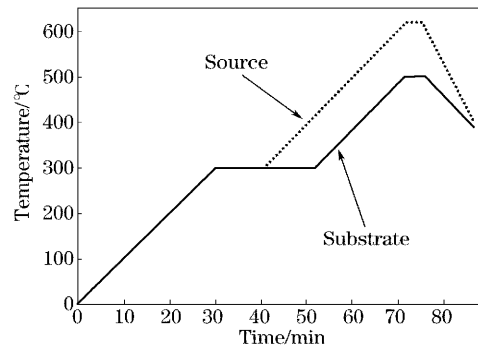


图 2 近空间升华的升降温过程

Fig. 2 The ideal temperature curve of close-spaced sublimation

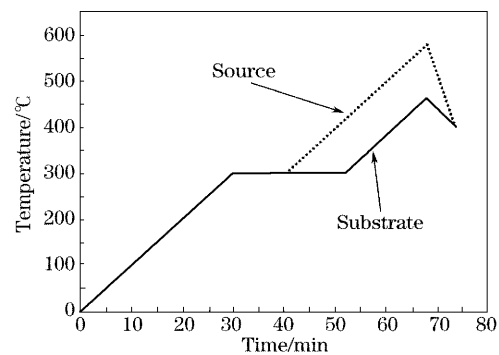


图 3 近空间升华中研究初期成核与气压的升温曲线

Fig. 3 The temperature curve of the dependence of preliminary nuclei creation on pressure in close-spaced sublimation

### 2.3 结构和性质表征及电池测试

按传统光学分析法<sup>[6~8]</sup>分析了反射光谱和光学常数,包括光能隙及其陶科(Tauc)曲线。

X 射线衍射使用丹东方圆 X 射线仪器有限公司生产的 Y-4Q X 射线谱仪测量,使用铜靶  $K_\alpha$  辐射。根据德拜-谢乐公式,用乍行(Jade)分析平台进行全谱拟合后,从 CdTe 的(111)衍射峰计算 CdTe 晶粒尺寸。按光学分析法分析了反射光谱和光学常数。

透过谱测试使用北京普析仪器有限公司生产的紫外可见分光光度计测量。使用台阶仪测量样品厚度。CdTe 厚度在测量 CdTe/CdS 厚度后,减去 CdS 厚度得出。然后计算出 CdTe 的吸收系数,作出 CdTe 吸收边附近的陶科曲线,计算出光能隙。

集成电池的光  $I-V$  特性使用西安交通大学太阳能研究所生产的长弧氙灯太阳能电池测试仪测量。

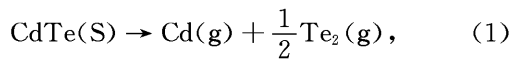
光强用经过电子工业部 205 计量站标定的标准电池,校准为  $100 \text{ mW/cm}^2$ 。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 近空间升华过程分析

近空间升华沉积 CdTe 多晶薄膜的物理过程可以分为:1) 从室温到 CdTe 升华温度的升温过程;2) CdTe 源升华;3) CdTe 在衬底表面沉积。其中,1) 决定了衬底表面 CdTe 成核,2) 和 3) 决定了 CdTe 薄膜厚度。

CdTe 源温度超过升华温度后,源表面有部分 CdTe 分子获得足够高能量,逸出晶体表面,气态 CdTe 分子分解为 Cd 和  $\text{Te}_2$ :

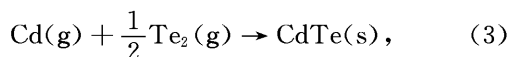


惰性气体环境下,固体 CdTe 源表面的 Cd、 $\text{Te}_2$  的饱和蒸气压  $P_{\text{sat}}$  仅决定于温度  $T$ ,为<sup>[9]</sup>

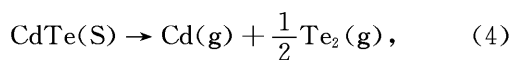
$$\lg P_{\text{sat}} = 11.829 - 10000/T, \quad (2)$$

其中  $P_{\text{sat}}$  的单位为帕,  $T$  的单位为开尔文。

CdTe 升华分解生成的 Cd 和  $\text{Te}_2$  在温度较低的衬底上化合形成薄膜。反应室中需要惰性气体维持一定的气压,使 Cd、 $\text{Te}_2$  不直接蒸发到衬底上,而是与惰性气体分子碰撞数次后才到达衬底表面化合成为 CdTe。这是获得厚度均匀、晶粒尺寸合适的致密薄膜的前提。要求源和衬底之间的距离较小。这就是近空间升华的基本出发点。



已经化合的 CdTe,也可能升华分解,即



近空间升华的物理过程可归纳如下图 4。

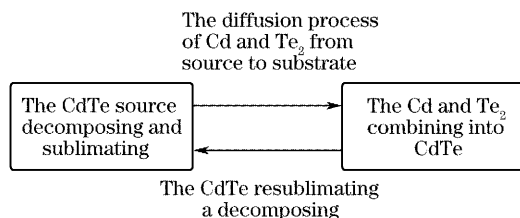


图 4 近空间升华的物理过程示意图

Fig. 4 The diagram of the physical process in close-spaced sublimation

对近空间升华系统的热力学理论分析表明<sup>[9]</sup>,衬底-源的热力学过程,与传导、辐射比较,对流可以不考虑,源、衬底间的气体可以近似看成静止的。保护气体气压较高时,Cd、 $\text{Te}_2$  从源到衬底的扩散过程

满足胡克第一定理,

$$J_{\text{Cd}} = \frac{D_{\text{Cd},j}}{R\bar{T}d(P_{\text{Cd source}} - P_{\text{Cd subs}})} \equiv J, \quad (5)$$

$$J_{\text{Te}_2} = \frac{D_{\text{Te}_2,j}}{R\bar{T}d(P_{\text{Te}_2 source} - P_{\text{Te}_2 subs})} \equiv \frac{1}{2}J, \quad (6)$$

其中  $J$  表示 Cd、 $\text{Te}_2$  的扩散物质流,  $d$  为源和衬底间距,  $\bar{T}$  为平均温度,  $P_{\text{Cd}}$ 、 $P_{\text{Te}_2}$  为源、衬底表面上 Cd、 $\text{Te}_2$  的饱和蒸气压,  $R$  为常数。  $D_{\text{Cd}}$ 、 $D_{\text{Te}_2}$  为与气体种类、气压相关的量。由于  $\text{Te}_2$  的分子量和半径比 Cd 的大得多,在 He、Ar 等惰性气体的环境中,在源表面  $P_{\text{Cd}} \approx 1.1P_{\text{Te}_2}$ ,衬底表面也有类似的情况。因此,近空间升华法制备出的 CdTe 薄膜略富 Te,这与文献报道的近空间升华沉积的 CdTe 薄膜结果相近<sup>[10]</sup>。不需额外掺杂,薄膜呈 P 型随着气压变低,以至于 Cd、 $\text{Te}_2$  扩散的平均自由程大于源-衬底间距时,沉积过程类似于真空蒸发沉积,沉积速率决定于源升华速率  $N_{\text{sou}}$ ,而  $N_{\text{source}}$  决定于源温度  $T_{\text{source}}$ ,即:

$$N_{\text{source}} \propto (T_{\text{source}})^{1/2} \exp\left(-\frac{Q}{KT_{\text{source}}}\right), \quad (7)$$

其中  $Q$  为 CdTe 的升华热。

相对而言,膜表面的温度更为重要,决定了 Cd、Te 原子在其上化合 CdTe 的速度,还决定了膜表面发生的再升华的速率。产生再升华的是那些键合不强的、动能较大的 Cd 和 Te 原子。因此,膜的温度不仅决定着膜的沉积速率,更重要的是决定着膜的晶粒尺寸、缺陷的多少。这些因素对膜的质量至关重要。由于源与衬底间距很小,它们的温度会互相影响,因此在实验上确定最佳的衬底和源的温度是一件很重要的难度较大的工作。实验设定的温度是在固定了源-衬底间距的条件下进行了大量实验研究得到的。

#### 3.2 X 射线衍射测量

图 5 为使用图 3 温度曲线,在不同气压下制备的样品的 X 射线衍射图谱。结果表明,不同气压下制备的样品,均有立方相 CdTe。此外,还有 CdS 和  $\text{SnO}_2 \cdot \text{F}$  衍射峰。CdTe 晶粒随气压增加有减小趋势。其中,3.5 kPa 下制备的样品,晶粒尺寸 68.6 nm,为五个样品中晶粒尺寸最小的一个。气压对薄膜微结构及其初期成核的影响比起温度对其的影响要弱一些,温度是更为重要的因素。由此可见,决定薄膜微结构及其初期成核的因素除了气氛和气压外,源和衬底的温度、它们之间的温度以及升温速度都是极其重要的,如表 1 所示。

表 1 在不同气压下沉积的 CdTe 晶粒大小和光能隙

Table 1 The sizes of CdTe particles and the optic energy gaps in the different gas pressure

Sample number	Gas pressure /kPa	Mean free path /( $10^{-5}$ m)	Crystal size /nm	Thickness /nm	Optic energy gaps /eV
M26.1	0.9	2.473	78.0	411	1.479
M26.2	1.3	1.712	77.8	361	1.475
M26.3	1.7	1.309	71.2	334	1.474
M26.4	2.5	0.891	70.1	310	1.475
M26.5	3.5	0.636	68.6	228	1.472

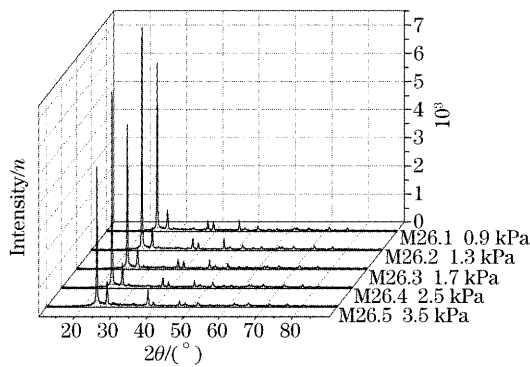


图 5 用图 3 所示温度曲线在不同气压制备的 CdTe/CdS/SnO<sub>2</sub>:F 样品的 X 射线衍射图

Fig. 5 X-ray diffraction patterns of CdTe/CdS/SnO<sub>2</sub>:F prepared under different atmospheric pressure with the temperature curve in Fig. 3

2.3 透射谱测量

图 6 为使用图 3 温度曲线在不同气压下制备的样品的透射谱,图 7 为相应的计算光能隙的陶科曲线。结果表明,随气压的增加,透过率呈下降趋势,相应的 CdTe 吸收边向短波方向移动。五个样品的光能隙差异均较小。结合 X 射线衍射的表征结果,表明和温度相比,气压对于 CdTe 的初期成核作用

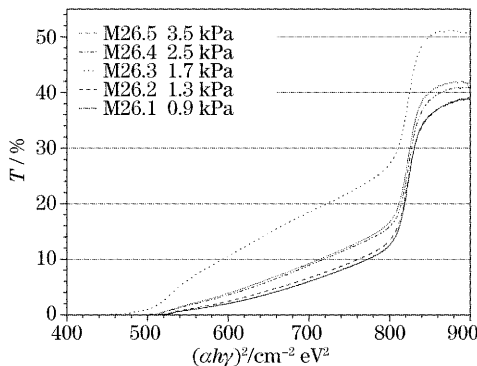


图 6 使用图 3 所示温度曲线在不同气压制备的 CdTe/CdS/SnO<sub>2</sub>:F 样品的透射谱

Fig. 6 Transmission spectra of CdTe/CdS/SnO<sub>2</sub>:F prepared under different gas pressure with the temperature curve in Fig. 3

较小。利用  $P=nkT$ ,得(8)式:

$$\bar{\lambda} = kT/(\sqrt{2}\pi d^2 P), \tag{8}$$

求得不同气压下的分子平均自由程,如表 1 所示。

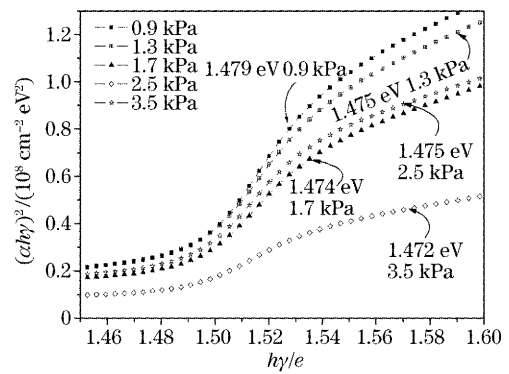


图 7 使用图 3 所示温度曲线在不同气压下制备 CdTe/CdS/SnO<sub>2</sub>:F 样品的陶科曲线

Fig. 7 Tauc curves of CdTe/CdS/SnO<sub>2</sub>:F prepared under different gas pressure with the temperature curve in Fig. 3

五个样品有相同的结构和择优取向。这表明,生长气压的不同不会影响到择优方向的生长和其他方向的成核;温度过程决定着晶粒在各方向的成核与生长。

升温过程中,源表面的温度为 470 °C 时,CdTe 的蒸气压为  $2.35 \times 10^{-2}$  Pa;衬底温度为 350 °C,CdTe 的蒸气压很低,为  $6.0 \times 10^{-5}$  Pa,成核过程开始。在如此低的温度下,成核的方向为 111<sup>[6]</sup>。随后,薄膜主要沿此方向生长。随着温度的升高,其他方向的晶粒逐渐诞生,但这些方向的晶粒没有机会得到生长。因此,111 方向自然成了这些样品的择优取向。

源表面温度为 520 °C 时,CdTe 的蒸气压升为  $1.65 \times 10^{-1}$  Pa;当达到升温过程终点时,源表面温度为 550 °C,CdTe 的蒸气压为  $4.77 \times 10^{-1}$  Pa。在这段温度范围内,衬底表面 CdTe 的蒸气压比源表面的低两个量级。显然,反向升华过程十分微弱。而 CdTe 的蒸气压只是保护气体气压的千分之一。因此,这是单向的扩散过程。保护气体的分子平均

自由程决定着扩散系数,也决定着沉积速率。从表 1 的数据可以看到,沉积速率与分子平均自由程的平方根大体上成正比。

#### 2.4 集成电池性能

根据前文的分析和实验结果,优化沉积过程为衬底温度 500 °C、源温度 620 °C,沉积时间 4 min,制备得到 CdTe 薄膜厚度为 4~6 μm。使用激光刻划工艺制备了集成电池,单元电池结构为 SnO<sub>2</sub>:F/CdS/CdTe/Au,转换效率超过了 6%,如图 8 所示。

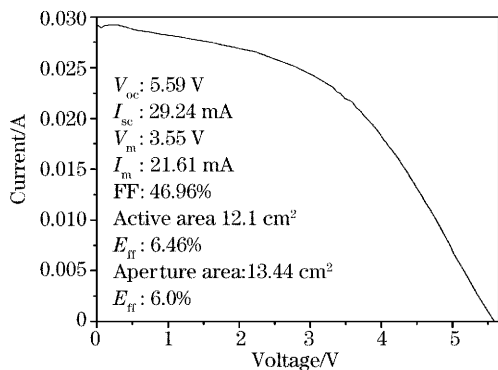


图 8 CdS/CdTe 集成太阳能电池的光  $I-V$  曲线  
(光照强度 AM1.5)

Fig. 8 The light  $I-V$  curve of integrated CdS/CdTe solar cells (AM1.5)

### 3 结 论

近空间升华制备 CdTe 多晶薄膜的物理过程主要是: CdTe 升华前升温, CdTe 源升华分解为 Cd、Te<sub>2</sub>, Cd、Te<sub>2</sub> 在衬底上化合沉积以及衬底上的 CdTe 反向升华等过程。从实验中观察到, CdTe 在低气压下于 470 °C 开始升华。较低的温度下拉开源与衬底间的温差,使之在低温下成核,能获得择优取向较好的薄膜。在 120 °C 的温差下,衬底上的 CdTe 蒸气压仅为源气压的 1/100,反升华过程可以忽略。在正常的近空间升华过程中, CdTe 的蒸气压远小于保护气体的气压。后者对成核的晶粒方向几乎没有影响,但它通过改变分子平均自由程来影响

Cd、Te<sub>2</sub> 分子的扩散,从而影响薄膜的生长速率。升温过程中,升温速度约每分钟 10 °C 可以保证衬底、源表面温度均匀,从而获得厚度均匀、致密的 CdTe 薄膜。对沉积中程的研究表面,气压对于薄膜初期成核的影响较小,而温度的影响更为显著。

#### 参 考 文 献

- 1 Wu X, R. G. Dhere, D. S. Albin *et al.*. High-efficiency CTO/ZTO/CdS/CdTe polycrystalline thin-film solar cells[C]. *Proc. NCPV Program Review Meeting*, New York: AIP, 2001. 47
- 2 C. Ferekides, J. Britt, Y. Ma *et al.*. High efficiency CdTe solar cells by closed spaced sublimation[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **78**(3): 389~393
- 3 T. L. Chu, S. S. Chu, C. Ferekides *et al.*. 13.4% efficient thin-film CdS/CdTe solar cells [J]. *J. Appl. Phys.*, 1991, **70**(12): 608~612
- 4 Li Bing, Cai Yaping, Zhu Jumu *et al.*. A study of preparation and properties of chemical-bath-deposition CdS films for solar cells[J]. *J. Sichuan University*, 1999, **6**(3): 97~100 (in Chinese)
- 黎 兵,蔡亚平,朱居木等. CaS 多晶薄膜的制备及其性能的研究[J]. *四川大学学报(自然科学版)*, 1999, **6**(3): 97~100
- 5 Cai Wei, Zhang Jingquan, Zheng Jiagui *et al.*. CdTe films deposited and solar cells[J]. *Semi. Photonics & Technol.*, 2001, **7**(2): 84~88
- 6 Men Liqui, Jiang Fusong, Liu Chao *et al.*. Optical recording performance of GeSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> phase change thin material using short-wavelength (514.5 nm) laser[J]. *Acta Optica Sinica*, 1997, **17**(1): 102~105 (in Chinese)
- 门丽秋,姜希武,刘超等. GeSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> 相变光存储薄膜材料的短波长静态记录特性的研究[J]. *光学学报*, 1997, **17**(1): 102~105
- 7 Le Zichun, Liang Jingqiu. Theory of the compound X-ray lenses for focusing high energy X-ray radiation[J]. *Acta Optica Sinica*, 2004, **24**(4): 572~576 (in Chinese)
- 乐孜纯,梁静秋. 高能 X 射线聚焦组合透镜的理论研究[J]. *光学学报*, 2004, **24**(4): 572~576
- 8 Wang Xiaohua, Fan Xiwu, Shan Chongxin *et al.*. Growth and optical characteristic of ZnCdSe/ZnSe multi-quantum wells on ZnO/Si substrates[J]. *Chin. J. Lasers*, 2004, **31**(3): 297~300 (in Chinese)
- 王晓华,范希武,单崇新等. 在 ZnO/Si 衬底上 ZnCdSe/ZnSe 多量子阱的生长与光学特性[J]. *中国激光*, 2004, **31**(3): 297~300
- 9 T. C. Anthony, A. L. Fahrenbruch, R. Bube. Preparation and properties of CdTe films and junctions using close-space vapor [J]. *Vac. Sci. & Technol. (A)*, 1984, **2**(3): 1296~1302
- 10 A. D. Compaan, J. R. Sites, R. W. Birkmire *et al.*. Critical issues and research needs for CdTe-based solar cells[C]. 15th NCPV Photovoltaics program review 1998. 461~462