

文章编号: 1000-324X(2003)01-0195-05

## 近距离升华制备 CdTe 掺 Te 薄膜的结构与电性能研究

李 锦, 郑毓峰, 戴 康, 徐金宝, 陈树义

(新疆大学物理系, 乌鲁木齐 830046)

**摘 要:** 采用近距离升华 (Close-Spaced-Sublimation, CSS) 技术制备 CdTe 及掺 Te 薄膜. 并利用 XRF、XRD、SEM 及 Hall 系统研究了其含量、结构、表面形貌和电性能. 结果表明, CSS 技术制备的 CdTe 薄膜晶形好, 晶粒度较 RF 方法制备的薄膜增大约 100 倍. Te 掺入 CdTe 薄膜后, 改变了 CdTe 膜的结晶特性, 适当掺入 Te 可以促进 CdTe 晶格的生长, 并导致 CdTe 膜晶格常数变大. 薄膜面电阻率降低, 面载流子浓度增大, 以及载流子迁移率的增大, 表明掺杂 Te 后 CdTe 膜的导电性能大大改善.

**关 键 词:** 近距离升华 (CSS) 技术; CdTe 薄膜

**中图分类号:** TN304 **文献标识码:** A

### 1 引言

近年来, 以二元和多元系复合半导体为基的多晶薄膜太阳能电池引起人们极大的关注. 研究最多的是以 CuInSe(Te) 和 CdTe 为吸收体的薄膜电池<sup>[1~3]</sup>. 高效的多晶 CdTe 基太阳能电池的制备方法很多, 诸如电沉积 (Electrodeposition)、近距离升华 (CSS)、丝网印刷 (SP)、烧结 (Sintering) 和真空蒸发 (VE) 等<sup>[4~7]</sup>. 其中近距离升华 (CSS) 技术制备的 CdTe 薄膜太阳能电池转换系数已达 15.8%<sup>[8]</sup>. 研究结果表明: 目前, CSS 方法是获得大晶粒度, 高转换效率光电导薄膜的有效途径. 尤其在构造 CdS/CdTe 异质结太阳能电池中, CSS 工艺已被广泛采用. 但由于设备设计的差异, 仍显示出 CSS 方法制备的 CdTe 膜质量上的差别. 本工作自行设计了一套 CSS 装置, 强调了源温度和基片温度的控制作用. 另外, 纯 CdTe 薄膜本身存在浓度较低的 Cd 空位, 原子比 Cd/Te < 1, 显弱 p 型电导, 要想获得良好的 p 型 CdTe 半导体薄膜并不容易. 在 CdTe 薄膜掺杂研究中, 尚未见到有关掺杂 Te 元素的报道, 若对其掺入 Te, 会使 Cd/Te 比进一步减小, CdTe 表面富 Te, 而富 Te 的 CdTe 薄膜对构造 n-CdS/p-CdTe 异质结有利, 同时可提高 CdTe 基太阳能电池的转换效率<sup>[9]</sup>. 本文中我们用自制 CSS 装置制备了不同含量的 CdTe 掺 Te 薄膜, 讨论了薄膜的表面形貌, 以及掺杂 Te 元素对 CdTe 薄膜微结构的影响, 及薄膜电性能的变化.

### 2 实验装置及样品制备

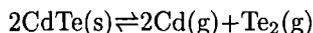
CSS 技术是一种沉积速率很高的新颖的淀积技术. 简单说, 该项技术是将原材料的粒子从气相蒸发到基片表面上淀积成固态薄膜. 这是一个相变过程, 从气相到吸附相, 再到

收稿日期: 2001-11-27, 收到修改稿日期: 2002-01-16

基金项目: 国家自然科学基金 (59862002)

作者简介: 李 锦 (1976-), 女, 硕士研究生, E-mail: xlijin@163.com. 通讯联系人: 郑毓峰

固相. CSS 技术制备 CdTe 薄膜是基于高温下 CdTe 的可逆的分解反应:



CdTe 源和基片距离很近, 约 3mm. 并且源的温度高于基片温度. CdTe 在高温下分解成 Cd 和  $\text{Te}_2$  (CdTe 在气相下不存在), 当它们到达温度较低的基片表面时, 重新结合, 沉积为 CdTe 薄膜.

参照文献 [10] 我们自行设计制作的一套 CSS 装置的石英玻璃蒸发部分及石墨模具见图 1(a)、(b). 样品通过 CSS 过程沉积在玻璃 /ITO 基片上, 沉积过程在一个竖直的石英玻璃管中进行. 样品粉末置于石墨模具中, 一次可同时制备四片样品 (图 1(b)). 样品源与基片的 ITO 膜面相对, 样品源与基片的距离为 3mm. 实验中石英管中真空度可达  $4 \times 10^{-3} \text{Pa}$ . 源温度经由欧陆表 II 和可控硅控制的烧结炉调节, 石英玻璃管中经欧陆表 I 和可控硅控制的卤钨灯可调节基片温度. 热电偶 I (如图 1(a)) 经法兰盘表面的航空插头接到玻璃基片上, 热电偶 II 置于石英管底部. 石英管上部有一冷却水管用来在加热过程中冷却石英管上部, 石英管内部的三个挡板是为了防止卤钨灯发出的热影响法兰盘上的航空插头.

使用高纯 (5N) 多晶 CdTe 片材, 将其在玛瑙研钵中研磨成粉末, 作为蒸发原料, 掺杂原料是纯碲粉, 并将二者过 180 目筛子后充分搅拌, 混合均匀置于石墨蒸发模具中. 我们使用的基片是玻璃 /ITO 导电膜, 即在 ITO 膜上制备 CdTe 异质结膜. 蒸发源和基片安置在石墨模具中. 用烧结炉加热石英玻璃管底部, 控制源温度为  $700^\circ\text{C}$ , 基片温度  $600^\circ\text{C}$ . 制成的 CdTe 薄膜经称重法估算, 膜厚约为  $1.5 \sim 3 \mu\text{m}$ .

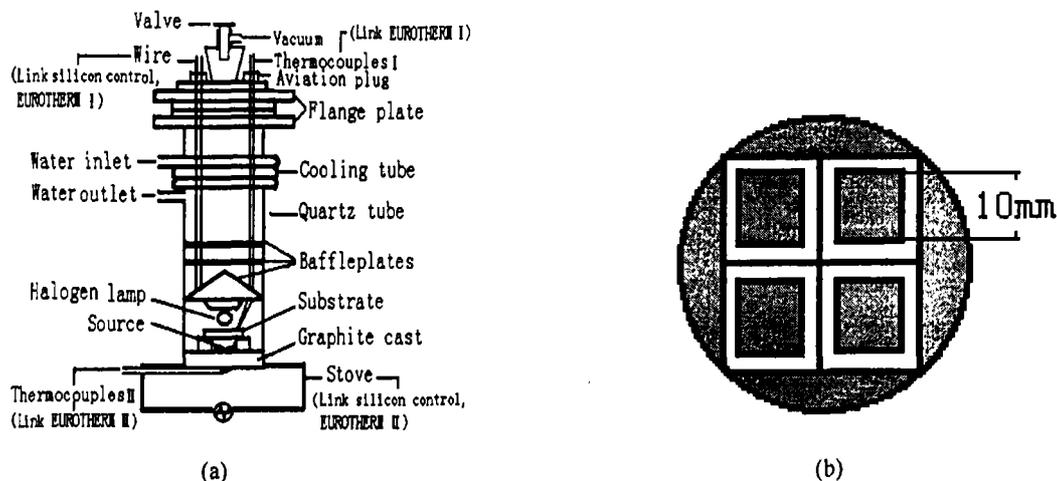


图 1 近距离升华石英玻璃装置

Fig. 1 Closed-spaced sublimation quartz glass set

(a) Quartz sublimation set; (b) Graphite sublimation cast

薄膜结构分析用日本 MAC SCIENCE 18KW 转靶 X 射线衍射仪. 掺杂含量的测定采用 Philips PW2404 X 射线荧光光谱仪. 用 LED SRV-32 扫描电子显微镜观测样品的表面形貌. 用 Bio-Rad 霍耳效应测试系统测量薄膜的电性能.

### 3 结果与讨论

图 2 是 CSS 样品的 XRF 半定量分析结果, 其中 No.1 是纯 CdTe 膜, No.2~No.5 为掺

Te 的 CdTe 膜. 可以看到纯 CdTe 膜中 Te 含量最低 (为 55.8%),  $Cd/Te \approx 0.79 < 1$ , 为非化学配比, 显弱 p 型. 样品 No.5 中 Te 的含量最高 (为 58.2%).

图 3 显示了用射频溅射 (RF) 制备的 CdTe 膜和用 CSS 方法制备的 CdTe 膜的 SEM 照片. 可以看出, 用 RF 方法 (溅射功率 100W, 基片温度  $300^{\circ}\text{C}$ , 沉积时间 6min) 制备的纯 CdTe 薄膜 (a) 平均晶粒尺寸  $< 100\text{nm}$ , 表面平整. 而用 CSS 方法制备的纯 CdTe 薄膜 (b) (样品 No.1), 晶粒尺寸在  $9 \sim 24\mu\text{m}$  之间, 约是溅射膜晶粒尺寸的 100 倍, 并且薄膜表面的晶粒生长均匀. 而 CSS 法制备的掺 Te 的 CdTe 膜 (c) (样品 No.5) 表面晶粒生长更趋均匀, 晶粒尺度较纯 CdTe 有明显增大, 晶界区变小.

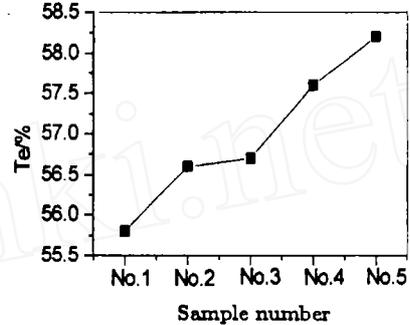


图 2 XRF 半定量分析

Fig. 2 XRF semi-quantity analysis

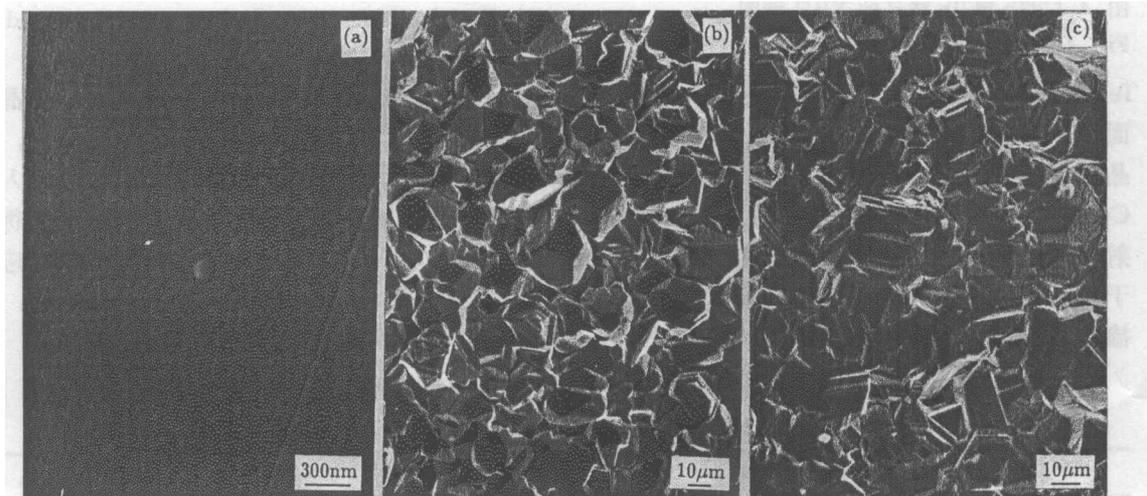


图 3 RF 和 CSS 方法制备的样品的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of samples deposited by RF and CSS

(a) Pure CdTe film deposited by RF; (b) Pure CdTe film deposited by CSS; (c) Te-doped CdTe film deposited by CSS

图 4 是 CSS 法制备的 CdTe 掺 Te 薄膜的 X 射线衍射图谱. 其中 No.1 是纯 CdTe 多晶膜. 其实验衍射数据与 JCPDF 卡中闪锌矿结构 CdTe (卡号 15-770) 作了比较, 相互符合很好. 所有样品的最强衍射峰都是立方结构 CdTe 的 (111) 峰, 由衍射峰的相对强度数据可知, 除 (111) 晶面择优取向明显, (220) 和 (311) 等衍射峰也有一定的择优生长. 此外, 从图 (4) 也可以看出, 随着 Te 含量的增加, 薄膜最强衍射峰强度亦逐渐增大, 表明薄膜的结晶性能在一定程度上受 Te 掺杂的影响, 适量的掺 Te 可以改善薄膜晶形.

对纯 CdTe 膜 (No.1) 和掺杂 Te 膜 (No.5) 的 XRD 谱做比较, 如图 5 所示. 掺杂 Te 的样品, 出现了六方结构 Te 的 (200) 衍射线 (图中箭头所指), 表明膜中 Te 发生偏析, 即形成了第二物相. 从衍射峰强度看, Te 的 (200) 衍射峰相对强度很小 ( $\approx 1\%$ ), 说明此物相成分比例很小, 主要还是立方结构的 CdTe. CdTe 膜中富 Te, 易于出现 Te 的沉积, 这与 A.Picos-Vega<sup>[11]</sup>

等用射频溅射方法研究掺杂 Cd 的行为时, 所得结论相类似. A.Picos-Vega<sup>[12]</sup> 等发现, 随着 Cd/Te 原子比增大, Te 偏析逐渐消失, 同时 CdTe 膜的晶格常数减小. 由图 5 可见, 掺杂

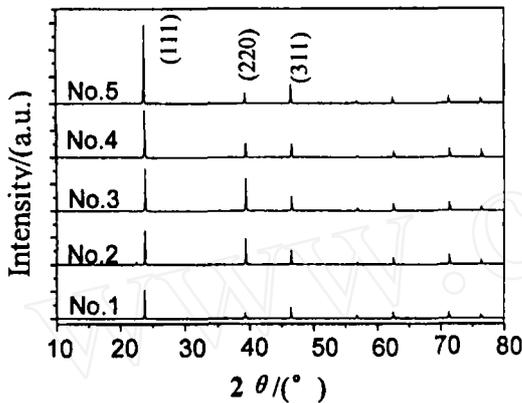


图 4 CdTe 掺 Te 样品的 XRD 谱图

Fig. 4 XRD patterns of Te-doped CdTe sample

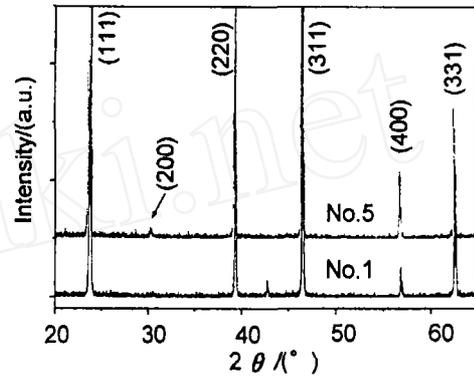


图 5 纯 CdTe 膜和掺 Te 膜的 XRD 图

Fig. 5 XRD patterns of pure and Te-doped CdTe films

Te 后 CdTe 膜各衍射峰向低角度方向有明显偏移. 本实验测定掺杂 Te 的样品 (No.5)(111) 晶面间距 (为  $3.7448\text{\AA}$ ) 比纯 CdTe 膜 (No.1)(111) 晶面间距 (为  $3.7371\text{\AA}$ ) 大. 随着 Te 比例增加, 晶面间距逐渐增大, 这是因为 Te 的原子半径大于 Cd 原子, 当 Te 原子作为填隙原子进入 CdTe 晶格后, 使得晶格常数随之变大, 说明富 Te 导致薄膜晶格常数变大. 五个样品中各衍射峰对应的  $d$  值变化和晶格常数  $a$  变化见表 1. 表中  $\uparrow$ 、 $\downarrow$  分别表示各掺杂 Te 的样品对应于纯 CdTe 膜各衍射峰值和晶格常数实验值相比增加或减小,  $\rightarrow$  表示值未变. 可以看到, 掺 Te 薄膜各衍射峰向低角度方向有不同程度的偏移, 晶格常数呈增大趋势.

表 1 样品的主要衍射峰的  $d/\text{\AA}$  值变化及晶格常数  $a/\text{\AA}$  变化

Table 1 Changes of main diffraction peak's  $d/\text{\AA}$  and lattice constant  $a/\text{\AA}$  of samples

	(111)	(220)	(311)	(331)	(422)	(511)	Lattice constant
Reference data	3.7420	2.2900	1.9540	1.4880	1.3230	1.2470	6.481
No.1	3.7371	2.2907	1.9530	1.4861	1.3223	1.2469	6.473
No.2	3.7433 $\uparrow$	2.2935 $\uparrow$	1.9550 $\uparrow$	1.4874 $\uparrow$	1.3233 $\uparrow$	1.2474 $\uparrow$	6.484 $\uparrow$
No.3	3.7356 $\downarrow$	2.2890 $\downarrow$	1.9530 $\rightarrow$	1.4861 $\rightarrow$	1.3225 $\uparrow$	1.2469 $\rightarrow$	6.470 $\downarrow$
No.4	3.7417 $\uparrow$	2.2918 $\uparrow$	1.9542 $\uparrow$	1.4868 $\uparrow$	1.3226 $\uparrow$	1.2470 $\uparrow$	6.481 $\uparrow$
No.5	3.7448 $\uparrow$	2.2946 $\uparrow$	1.9553 $\uparrow$	1.4874 $\uparrow$	1.3234 $\uparrow$	1.2477 $\uparrow$	6.486 $\uparrow$

纯 CdTe 薄膜经 HL5500 PC 霍耳效应测试系统测试, 显示很高的电阻特性, 其面电阻率达  $10^9\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$ , 面载流子浓度是  $10^5\sim 10^6\text{cm}^{-2}$  的数量级, 迁移率约  $10^2\sim 10^3\text{cm}\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ , 是 p 型半导体. 纯 CdTe 膜的 p 型电导是由于 Cd 空位造成的, 但这种本征电导很弱, 说明 Cd 空位浓度很低.

掺杂 Te 的 CdTe 膜, 电导性能大大改善. 面电阻率降到  $10^6\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$ , 面载流子浓度增大到  $10^9\text{cm}^{-2}$  的数量级, 迁移率亦增大到  $10^4\text{cm}\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ . 载流子迁移率的变化可以解释为随着 Te 元素的掺入, 薄膜晶形改善, 晶粒生长, 从而使晶界区变小, 变薄, 晶界势垒降低, 有利于载流子的输运, 使得载流子的迁移率上升. 根据  $\rho = 1/n\mu$ , 其中  $\rho$  是样品电导率,

$n$  是载流子浓度,  $\mu$  是载流子迁移率, 得出薄膜电导率增大, 电阻率减小. 这些参数的变化表明, 薄膜掺杂 Te 以后, 变为性能较好的 p 型半导体.

#### 4 结论

采用 CSS 技术制备的 CdTe 薄膜, 晶形好, 晶粒度大, 晶粒尺寸在  $9\sim 24\mu\text{m}$  之间, 薄膜表面晶粒生长均匀. 适当掺杂 Te 元素, 可促进 CdTe 晶格的生长, 且富 Te 会引起第二物相产生, 造成 CdTe 膜晶格常数变大. XRF、XRD 分析结果表明, 适量的 Te 会导致薄膜衍射峰强增大. 同时, Te 元素的掺杂, 使得 CdTe 膜面电阻率降低, 载流子迁移率增大, 载流子浓度增大, 从而大大改善了 CdTe 薄膜电导性能, 使薄膜变为较好的 p 型半导体.

#### 参考文献

- [1] Chakrabarti R, Dutta J, Maity A B, et al. *Thin Solid Films*, 1996, **288**: 32-35.
- [2] Tousekova J, Kindl D, Tousek J. *Thin Solid Films*, 1997, **293**: 272-276.
- [3] Soo Y L, Huang S, Kao Y H. *J. Appl. Phys.*, 1998, **83(8)**: 4173-4179.
- [4] Jaya P Nair, Jayakrishnan R, Nandu B Chaure, et al. *Thin Solid Films*, 1999, **347**: 39-45.
- [5] Ferekides C S, Marinskiy D, Viswanathan V, et al. *Thin Solid Films*, 2000, **361-362**: 520-526.
- [6] Nobuo Nakayama, Hitoshi Matsumoyo, Akihiko Nakano. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1980, **19(4)**: 703-712.
- [7] EL-Kadry N, Ahmed M F, Abdel Hady K. *Thin Solid Films*, 1996, **274**: 120-127.
- [8] Britt J, Ferekides C. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **62(22)**: 2851-2852.
- [9] Feng Z C, Chou, Rohatgi A, et al. *J. Appl. Phys.*, 1996, **79**: 2151-2153.
- [10] Chu T L, Chu S S, Ferekides C, et al. *J. Appl. Phys.*, 1991, **70(12)**: 7608-7612.
- [11] Ahmed M U, Jones E D, Stewart N M. *Journal of Crystal Growth*, 1996, **160**: 36-40.
- [12] Picos-Vega A, Becerril M, Zelaya-Angel O. *J. Appl. Phys.*, 1998, **83**: 760-763.

### Structure and Electrical Properties of Te-Doped CdTe Thin Films Prepared by Close-Spaced-Sublimation Technique

LI Jin, ZHENG Yu-Feng, DAI Kang, XU Jin-Bao, CHEN Shu-Yi  
(Department of Physics, Xinjiang University, Urumqi 830046, China)

**Abstract:** CdTe and Te-doped CdTe thin films were prepared by close-spaced-sublimation(CSS) technique. The composition, structure, surface and electrical properties of the films were studied by using XRF, XRD, SEM and HALL. The results show that the films deposited by CSS have good crystallization. Crystalline grain is 100 times bigger than that of the films deposited by RF method. Te doping changes the crystal characteristic of CdTe films. The proper Te doping can improve lattice growing of CdTe films, and cause lattice constant increasing. The films' resistivity decreases while mobility and carrier concentration increase, which indicates electrical conductivity of Te doped CdTe increases greatly.

**Key words** close-spaced-sublimation(CSS) technique; CdTe thin films