

文章编号: 1000-7032(2012)06-0576-05

CdS/CdTe 多晶薄膜的时间光谱特性

丁 罕, 李泽龙, 丘志仁*, 江绍基

(中山大学 光电材料与技术国家重点实验室, 广东 广州 510275)

摘要: 采用超短皮秒脉冲激光激发制备了 SnO_2 : F 玻璃衬底和石英衬底的 CdTe 多晶薄膜, 在室温下测量其稳态和瞬态荧光光谱。结果表明, 随着激发功率的增大, 其荧光光谱峰逐渐展宽, 并发生蓝移。对于退火处理的样品, 其荧光光谱伴随主峰旁出现一个肩峰, 是 Cl 原子与富 Cd 区存在的空位形成复合体引起的发射。其瞬态荧光光谱寿命呈双指数衰减, 即表面效应所引起的慢过程和带边激子态发射的快过程组成。样品退火处理后荧光寿命变长, 有利于电子-空穴对在复合发光前分离, 提高电子空穴的迁移率, 改善其光伏性能。

关键词: CdTe; 退火; 光致发光; 荧光寿命

中图分类号: O433 文献标识码: A DOI: 10.3788/fgxb20123306.0576

Time-resolved Photoluminescence Studies of Polycrystalline CdS/CdTe

DING Han, LI Ze-long, QIU Zhi-ren*, JIANG Shao-ji

(State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technologies, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

* Corresponding Author, E-mail: stsqr@mail.sysu.edu.cn

Abstract: In this work, the steady-state photoluminescence (PL) and time-resolved photoluminescence (TRPL) of polycrystalline CdTe on different substrates were measured at room temperature by a Nd:YAG picosecond laser as the excitation source. With the increasing of pump power, the PL spectra have been broadened towards high photon energy. The PL spectra of the annealed sample exhibit another small band, which is attributed to the donor-acceptor pair recombination by a chlorine donor and a cadmium vacancy complex acceptor. The PL decay curve presents bi-exponential processes. The processes with long and short lifetimes are related to surface trapping state and band-edge excitonic state, respectively. Annealing treatment makes the fluorescence lifetime longer and benefits for the separation of the electron-hole pair before being composited.

Key words: CdTe; annealing; photoluminescence; fluorescence lifetime

1 引 言

随着能源的日益衰竭, 发展可持续利用清洁能源成为必然趋势。CdTe 多晶薄膜太阳能电池以其转换效率高、制备工艺简单、成本低廉和易于大

面积产业化等优点, 成为最有应用前景的薄膜太阳能电池之一。CdTe 是 II-VI 族直接禁带化合物半导体材料, 禁带宽度约为 1.45 eV, 正好位于理想太阳能电池的能隙范围内。目前, 实验室中 CdTe 多晶薄膜太阳能电池的转换效率已达到

收稿日期: 2012-03-18; 修订日期: 2012-04-19

基金项目: 国家自然科学基金(60977042); 广东省自然科学基金(9151027501000070)资助项目

作者简介: 丁罕(1987-), 女, 江西宜春人, 主要从事半导体光电性能的研究。

E-mail: dinghan1987@126.com

17.3%。

CdTe 多晶薄膜一般使用近空间升华法制备, 所沉积的 CdTe 多晶薄膜晶粒较小, 存在大量结构缺陷, 不适合直接制作太阳能电池。退火处理是半导体薄膜器件常用的处理方法, 可以有效地促进晶粒尺寸增加、晶粒结合并改善薄膜质量, 提高薄膜器件的稳定性^[1-3]。在近空间升华法制备的 CdTe 多晶薄膜上涂敷 CdCl₂ 溶液, 在空气中进行 350 ~ 400 °C 退火处理, 可以促进 CdTe 层的 p 型掺杂效应, 使得一些短寿命的能级消失, 同时产生长寿命的再结合能级^[4], 加强了晶粒的再结晶和晶界的钝化^[5-6], 有利于消除沉积过程中产生的一些间隙, 促使 CdS/CdTe 界面的相互扩散, 有效地提高器件的性能。目前关于半导体薄膜器件 CdCl₂ 退火处理的研究很多^[4,5,7], 但研究退火对半导体薄膜器件性能影响的机理, 特别是通过时间分辨荧光光谱法的机理研究尚不多见。

本文对不同衬底上生长的 CdS/CdTe 多晶薄膜进行了稳态和时间分辨荧光光谱研究, 分析了 CdCl₂ 退火处理对该多晶薄膜的光致发光光谱和寿命的影响。

2 实 验

2.1 样品制备

实验中使用的 CdS/CdTe 多晶薄膜样品分两步制备: 首先使用化学水浴法 (CBD) 分别在 SnO₂:F 玻璃衬底和石英衬底上沉积 CdS 薄膜^[6,8], 再使用近空间升华法 (CSS) 在 CdS 上生长 CdTe 薄膜^[9], 实验条件如表 1 所示。在干燥空气中, 对样品 b、d 进行 400 °C CdCl₂ 退火处理。

表 1 不同衬底的 CdTe 多晶薄膜

Table 1 The listing of polycrystalline CdTe on different substrates

样品编号	衬底	CdCl ₂ 处理
a	导电玻璃	未退火
b	导电玻璃	退火
c	石英	未退火
d	石英	退火

2.2 稳态与瞬态荧光光谱测量

整个实验在室温下完成, 实验所用激光光源为 Nd:YAG 激光器, 激发波长为 532 nm, 重复频率为 10 Hz, 脉宽为 25 ps。激光光源经过准直, 通

过石英透镜 (焦距为 300 mm) 聚焦入射激发样品, 采用一组大口径透镜收集激发荧光。样品的稳态和瞬态荧光光谱由扫描条纹相机 (Hamamatsu C1587, 分辨率为 15 ps) 测量。

3 结果与讨论

3.1 不同衬底样品退火前后的共聚焦图像

由于近空间升华法沉积的 CdTe 薄膜晶粒较小, 间隙较大, 必须对薄膜进行一定的后处理才能使器件结构性能得到优化。在 CdTe 薄膜表面涂敷 CdCl₂ 进行退火处理可以促使晶粒再结晶, 晶粒尺寸增大, 单位体积内晶粒减少, 从而使通过晶粒界面的载流子复合概率降低^[10]。退火过程如式 (1)^[11] 所示:

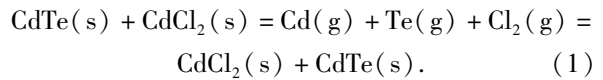


图 1 是近场光学显微镜观测不同衬底样品退火前后的共聚焦图像 (Confocal images)。从图 1 可以看出, 衬底为导电玻璃的样品退火后晶粒明显增大, 形状也较为规则, 晶界面间隙比较小; 衬底为石英的样品退火前晶棱分明, 晶界也很清晰, 而退火后的薄膜的晶粒尺寸无明显增大, 晶界因钝化变得不明显, 也观察不到清晰的晶棱和晶面^[12-13]。

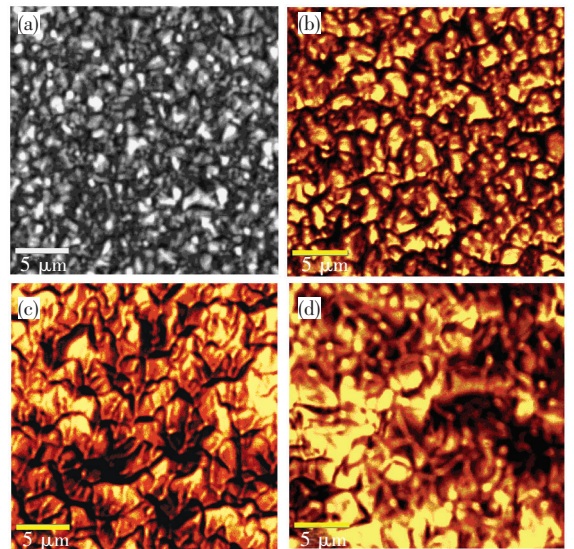


图 1 样品的共聚焦图像。(a) 样品 a; (b) 样品 b; (c) 样品 c; (d) 样品 d。

Fig. 1 Confocal images of the samples. (a) Sample a; (b) sample b; (c) sample c; (d) sample d.

3.2 功率依赖的荧光光谱

荧光光谱可以提供有关材料的结构、成分及

环境原子排列的信息,是一种非破坏性的、灵敏度高的分析方法,也是用来研究分析样品的结构缺陷和杂质的重要手段之一^[14]。

图 2 是用 532 nm 激光激发衬底为导电玻璃的 CdTe 薄膜退火前后样品的光致发光光谱。由于大量缺陷态的存在,在较低功率激发下,退火前的样品 a 的荧光光谱只有一个中心能级处于 1.58 eV 的荧光峰。随着激发功率的增大,由于能带填充效应,电子和空穴分别在导带和价带中填充,荧光峰逐渐展宽,并出现蓝移。当激发能量为 2.24 μJ 时,谱线的中心能量为 1.62 eV,蓝移量约为 40 meV。

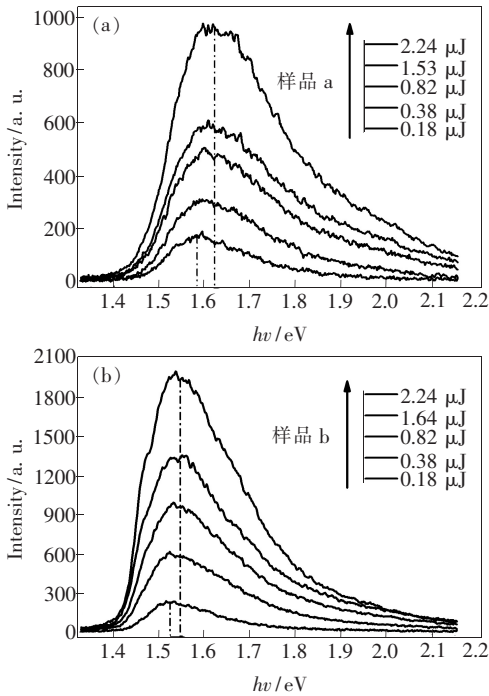


图 2 CdTe 功率依赖的光致发光光谱。(a) 样品 a; (b) 样品 b。

Fig. 2 The excitation intensity dependence of the PL spectra of CdTe. (a) Sample a; (b) sample b.

较低功率激发时,经过退火的样品 b 只有一个能级中心为 1.52 eV 的荧光峰。对比未退火的样品 a, 样品 b 的特征荧光峰发生红移,说明原子在退火处理后重新排布并且占据较低的能量位置。同时可以观察到:退火后样品的荧光光谱的曲线变得陡峭,其半高全宽变窄,这是由于退火处理使晶粒变大,缺陷减少,使得晶界和晶粒之间的俘获减少。随着激发功率的升高,荧光光谱变宽,在主荧光峰旁约 1.47 eV 伴随出现一个肩峰。肩峰

的出现归因于 Cl 原子作为施主与富 Cd 区存在的空位作为受主形成的复合体所引起的带间发射,而受到声子剧烈振动影响使得其他弱峰被掩盖^[15]。激发能量增大到 2.24 μJ 时,荧光峰中心能级从 1.52 eV 蓝移到 1.54 eV,蓝移量约为 20 meV。

图 3 是衬底为石英的 CdTe 多晶薄膜的光致发光光谱。在较低功率激发下,未退火样品 c 的光谱只有一个能级中心为 1.57 eV 的发光峰。随着激发功率的增大,谱线向高能侧移动,荧光峰半高全宽逐渐增大。当激发能量从 0.18 μJ 增大到 2.24 μJ 时,荧光峰的峰值从 1.57 eV 蓝移到 1.63 eV,蓝移量约为 60 meV。

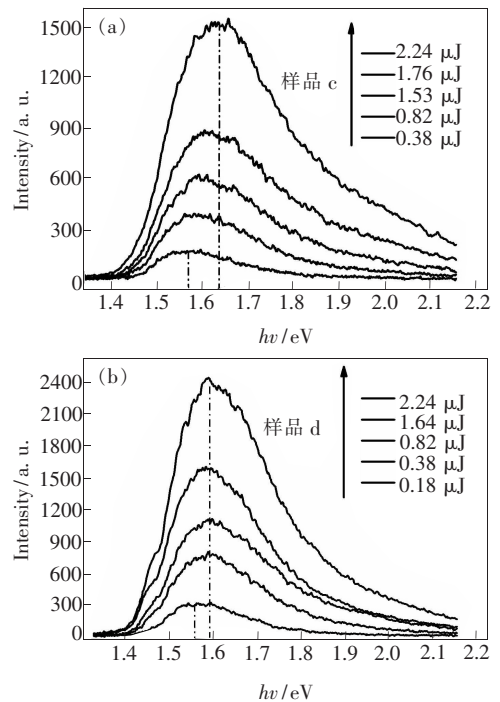


图 3 CdTe 功率依赖的光致发光光谱。(a) 样品 c; (b) 样品 d。

Fig. 3 The excitation intensity dependence of the PL spectra of CdTe. (a) Sample c; (b) sample d.

对比未退火的样品 c, 退火后样品 d 的荧光峰强度和位置都有所变化,说明发光中心的数目和发光中心缺陷的种类都有所改变。随着激发功率增大,荧光峰从 1.56 eV 蓝移到 1.59 eV,蓝移量约为 30 meV,并在主荧光峰旁约 1.46 eV 处伴随出现一个肩峰。该肩峰的出现亦归因于 Cl 原子作为施主与富 Cd 区存在的空位作为受主形成的复合体所引起的带间发射。

3.3 时间分辨荧光光谱

采用时间分辨荧光光谱法对 CdTe 多晶薄膜样品的能量传递过程进行了研究,利用超短脉冲激发待测样品,监测其荧光强度随时间的变化过

程。时间分辨荧光光谱反映了激发态粒子布居数随时间的变化。实验中记录的 CdTe 多晶薄膜体系在荧光谱峰值处的瞬态荧光衰减曲线如图 4 所示。

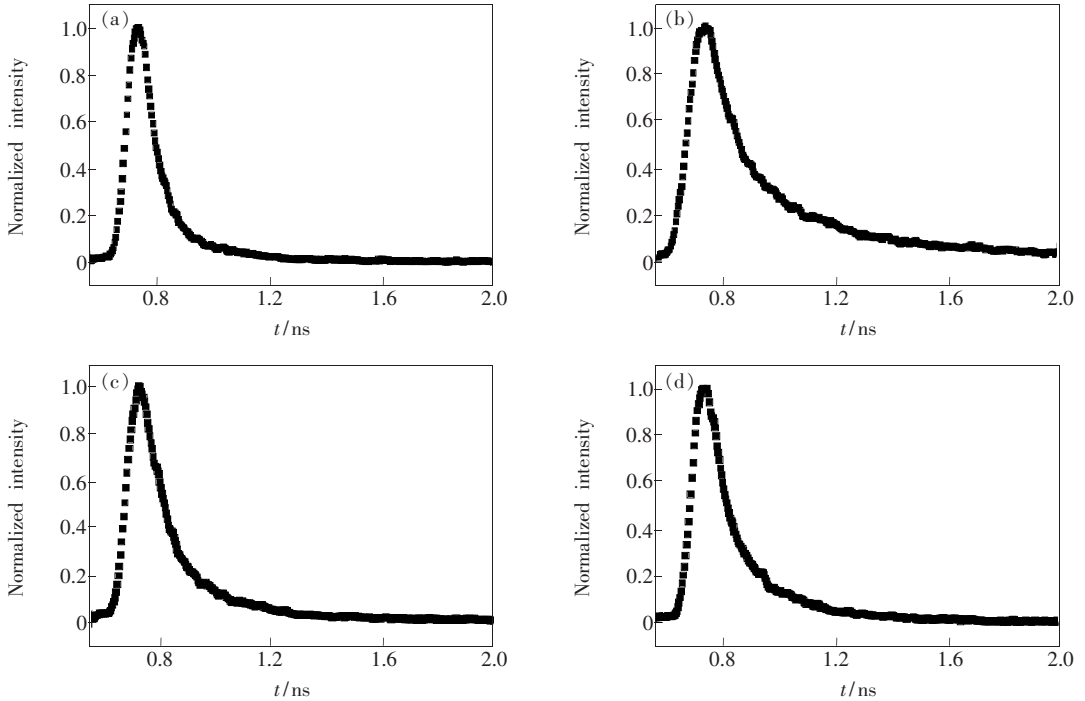


图 4 样品的时间分辨谱。(a)样品 a;(b)样品 b;(c)样品 c;(d)样品 d。

Fig. 4 Time-resolved PL spectra of the samples. (a) Sample a; (b) sample b; (c) sample c; (d) sample d.

CdTe 多晶薄膜的荧光强度衰减通常不是呈现单指数衰减。这是因为受到注入效率影响,存在不止一种的重组机制,如诱捕再激发,晶界、界面的重组和其他物理效应的影响等^[16]。从获得的瞬态荧光衰减曲线可以看到,荧光寿命遵循双指数衰减,由长短不同的两组寿命组成,其表达式为:

$$I(t) = C_1 \exp(-t/\tau_1) + C_2 \exp(-t/\tau_2), \quad (2)$$

其中 $I(t)$ 为光脉冲激发样品后 t 时刻所测的荧光强度, C_i 为不同荧光团所对应的比例, τ_i 为各荧光团组的荧光寿命。使用双指数拟合的荧光寿命结果如表 2 所示。

从表 2 可以看出,不同衬底样品退火前后的荧光寿命曲线有着相似的动力学特征。荧光寿命由短寿命 τ_1 和长寿命 τ_2 两部分组成,其中长寿命部分归结为表面效应,如表面缺陷、空位和杂质等造成的诱捕态慢成分;而短寿命部分归结为带边发射激子态的快成分^[17]。与样品 a 相比,经过

CdCl₂ 退火处理的样品 b 荧光寿命明显变长,有利于电子-空穴对的分离。而石英衬底的 CdTe 薄膜退火后,荧光寿命反而略有缩短,不利于电子和空穴的转移。因此,同样的退火条件下,衬底为导电玻璃的 CdTe 多晶薄膜是比较理想的光伏材料。

表 2 样品的荧光寿命

样品编号	τ_1/ps	τ_2/ps
a	59	245
b	86	353
c	80	281
d	50	203

4 结 论

利用变功率的光致发光谱和瞬态时间分辨荧光光谱研究了不同衬底的 CdTe 多晶薄膜退火前后的发光特性。随着激发功率的增大, CdTe 多晶薄膜光致发光谱峰半高宽逐渐增大并发生蓝移。

经过退火处理后,荧光光谱中的主峰旁边出现一个肩峰,原因是 Cl 原子与 Cd 区的空位形成复合体引起的发射。同样的退火条件下,衬底为导电玻璃的 CdTe 多晶薄膜的荧光寿命明显变长,有利于电子-空穴对的分离;而衬底为石英玻璃的

CdTe 多晶薄膜的荧光寿命却略有缩短,不利于电子和空穴的转移。实验结果表明,衬底为导电玻璃的 CdTe 多晶薄膜是比较理想的光伏材料。本文的研究对制备优良光伏特性的 CdTe 多晶薄膜具有一定的指导意义。

参 考 文 献:

- [1] Zhong Ze, Sun Lijie, Xu Xiaoqi, *et al.* Effect of high temperature annealing in nitrogen on the luminescence property of ZnO films [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2010, 31(3):359-363 (in Chinese).
- [2] Xu Yandong, Li Qingshan, Meng Yanfeng, *et al.* Influences of annealing treatment on structure and optical properties of ZnS films [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2009, 30(5):634-639 (in Chinese).
- [3] Zhang Xia, Liu Yuzhen, Kang Chaoyang, *et al.* Effects of annealing atmosphere and temperature on the structure and photoluminescence of ZnO films prepared by pulsed laser deposition [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2010, 31(5):613-618 (in English).
- [4] Moutinho H R, Al-Jassim M M, Levi D H, *et al.* Effects of CdCl₂ treatment on the recrystallization and electro-optical properties of CdTe thin films [J]. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1998, 16(3):1251-1257.
- [5] Moutinho H R, Al-Jassim M M, Levi D H, *et al.* Investigation of induced recrystallization and stress in close-spaced sublimated and radio-frequency magnetron sputtered CdTe thin films [J]. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1999, 17(4):1793-1798.
- [6] Nair P K, Parmananda P, Nair M T S. Mathematical model simulating the growth of compound semiconductor thin films via chemical bath deposition [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1998, 206(1-2):68-74.
- [7] Van Gheluwe J, Versluys J, Poelman D, *et al.* Photoluminescence study of polycrystalline CdS/CdTe thin film solar cells [J]. *Thin Solid Films*, 2005, 480-481(S1):264-268.
- [8] Moutinho H R, Albin D, Yan Y, *et al.* Deposition and properties of CBD and CSS CdS thin films for solar cell application [J]. *Thin Solid Films*, 2003, 436(2):175-180.
- [9] Romeo N, Bosio A, Tedeschi R, *et al.* Growth of polycrystalline CdS and CdTe thin layers for high efficiency thin film solar cells [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2000, 66(2-3):201-206.
- [10] Wang Wenwu, Zheng Jiagui, Feng Lianghuan, *et al.* Spectral analysis of the effect of annealing on CdTe polycrystalline film [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis* (光谱学与光谱分析), 2010, 30(3):753-756 (in Chinese).
- [11] Romeo N, Bosio A, Canevari V, *et al.* Recent progress on CdTe/CdS thin film solar cells [J]. *Solar Energy*, 2004, 77(6):795-801.
- [12] Wu Lili, Feng Lianghuan, Cai Wei, *et al.* Microstructure and photoluminescence spectroscopy on CSS deposited CdTe films [J]. *Chinese Journal of Semiconductors* (半导体学报), 2003, 24(8):831-834 (in Chinese).
- [13] Mahathongdy Y, Albin D S, Wolden C A, *et al.* Vapor CdCl₂-optimization and screening experiments for an all dry chloride treatment of CdS/CdTe solar cells [C]//15th Conference NCPV Photovoltaics Program Review, Denver, USA; NCPV, 1998:236-240.
- [14] Xu ZhenJia. *Examination and Analysis of Semiconductor* [M]. Beijing: Science Press, 2007:583,201 (in Chinese).
- [15] Fenollosa M A H, Halliday D P, Durose K, *et al.* Photoluminescence studies of CdS/CdTe solar cells treated with oxygen [J]. *Thin Solid Films*, 2003, 431(1):176-180.
- [16] Metzger W K, Albin D, levi D, *et al.* Time-resolved photoluminescence studies of CdTe solar cells [J]. *J. Appl. Phys.*, 2003, 94(5):3549-3555.
- [17] Javier A, Magana D, Jennings T, *et al.* Nanosecond exciton recombination dynamics in colloidal CdSe quantum dots under ambient conditions [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, 83(7):1423-1425.