

CdCl₂ 热处理对 CdS/CdTe 界面扩散和界面反应的影响研究

侯泽荣, 万磊, 白治中, 王德亮

(中国科学技术大学微尺度物质科学国家实验室, 安徽合肥 230026)

摘要: 采用在 CdTe 薄膜太阳能电池结构 Glass/FTO/CdS/CdTe 基础上制备的 Glass/FTO/CdS/CdTe/CdS 体系, 通过 XRD, SEM, Raman, XPS 研究了不同温度 CdCl₂ 空气热处理对 CdS/CdTe 界面互扩散、界面反应和重结晶过程的影响。研究表明, 样品的表面形貌在不同温度热处理后有剧烈的差异, 经 300~350 °C 热处理后, CdS 晶粒从室温时的 20 nm 迅速增大至 70 nm 左右, 这与 CdS 从立方相到六方相的相变温度符合。CdS/CdTe 界面在 350 °C 左右就开始比较明显地互扩散, 550 °C 时界面已生成具有六方纤锌矿结构的 CdS_{0.85}Te_{0.15}。CdS 因与 CdTe 的相互扩散并生成 CdS_xTe_{1-x} 而被迅速消耗。450 °C 以上 CdS/CdTe 界面部分被氧化生成 CdTeO₃。拉曼光谱中 CdS 的 1LO 峰在 350 °C 左右由强变弱同时向低波数移动表明开始生成 CdS_xTe_{1-x}。光电子能谱验证了 CdS_xTe_{1-x} 和 CdTeO₃ 在热处理过程中的形成。CdCl₂ 防止了界面的氧化和促进了 CdS/CdTe 界面扩散以及 CdS_xTe_{1-x} 的生成。

关键词: 界面扩散; CdS; CdTe; CdS_xTe_{1-x}; CdTe 太阳能电池

中图分类号: O472 **文献标识码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.0253-2778.2010.07.010

Effect of CdCl₂ annealing treatment on interdiffusion and reaction at the CdS/CdTe interface

HOU Zerong, WAN Lei, BAI Zhizhong, WANG Deliang

(Hefei National Laboratory for Physical Sciences at Microscale, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: A structure of Glass/FTO/CdS/CdTe/CdS based on the CdTe solar cell (Glass/FTO/CdS/CdTe) was adopted to study the effect of CdCl₂ annealing treatment on the interdiffusion and the related reaction at the CdS/CdTe interface. Investigations show that surface morphology changes dramatically under different annealing treatment temperatures. The crystal size of CdS increases from 20 nm to 70 nm between 300~350 °C. This temperature range is consistent with that of the CdS sphalerite to wurtzite phase transformation. CdS/CdTe interdiffusion happens at around 350 °C, and CdS_{0.85}Te_{0.15} with hexagonal-wurtzite structure is detected at 550 °C. The CdS is quickly consumed up through interdiffusion with CdTe and forming CdS_xTe_{1-x} alloy. CdTeO₃ begins to form at 450 °C. Raman scattering shows that the intensity of CdS 1LO peak decreases from 350 °C and shifts to lower frequency, which reveals the formation of CdS_xTe_{1-x}. The XPS spectrum of samples confirms the formation of CdS_xTe_{1-x} and CdTeO₃.

收稿日期:2010-01-22;修回日期:2010-04-12

基金项目:国家自然科学基金(60876047, 60976054)和中国科学院太阳能行动计划(173101240)资助。

作者简介:侯泽荣,男,1984年生,硕士生。研究方向:CdTe 薄膜太阳能电池和新型光电材料。E-mail:zrhoul@mail.ustc.edu.cn

通讯作者:王德亮,博士/教授。E-mail:eedewang@ustc.edu.cn

CdCl₂ protects CdS/CdTe from oxidation and promotes interdiffusion at the interface and formation of CdS_xTe_{1-x} during air annealing.

Key words: interface interdiffusion; CdS; CdTe; CdS_xTe_{1-x}; CdTe solar cell

0 引言

多晶 CdTe 薄膜太阳能电池具有禁带宽度理想 ($E_g=1.45$ eV)、光吸收率高等优点,实验室获得的最高光电转换效率已达到 16.5%^[1]. CdTe 薄膜电池的理论光电转换效率约为 30%,改进 CdS/CdTe 异质结、CdCl₂ 热处理、掺杂和背电极等工艺可以提高电池的开路电压 (V_{oc}) 和填充因子 (FF),从而提高效率^[2].

CdS/CdTe 界面的质量直接影响电池的性能参数. CdS/CdTe 界面的缺陷一般认为是 CdS(纤锌矿 $a=4.14$ Å, $c=6.71$ Å;闪锌矿 $a=5.83$ Å)和 CdTe(纤锌矿 $a=4.57$ Å, $c=7.47$ Å;闪锌矿 $a=6.48$ Å)的晶格不匹配 (~9.7%)造成的^[3]. CdCl₂ 热处理可以促进薄膜结晶,并在 CdS/CdTe 界面促进 S 和 Te 扩散生成 CdS_xTe_{1-x} 多晶薄膜^[3-6]. Li 等^[7]指出 CdS/CdTe 界面的微观形貌对电池的光伏特性有重要影响,比较粗糙的界面可以提高光的多重反射从而提高电池光伏效率. Nakamura 等^[4]指出在 CdS/CdTe 界面处生成的 CdS_xTe_{1-x} 能够有效降低非辐射复合率和增加自建电场从而提高电池的开路电压. CdS_xTe_{1-x} 作为缓冲层可降低晶格失配和界面态密度,提高载流子浓度,有效地修饰异质结能带,还可以扩展光谱响应从而提高电池的转换效率^[3-5].

定量地观测和分析 CdS/CdTe 界面的互扩散非常困难,一般采用二次离子质谱 (SIMS)、透射电镜 (TEM) 等来研究^[8-9]. 关于 CdCl₂ 热处理中 CdS/CdTe 界面扩散过程以及对电池效率的影响有待深入的研究. 拉曼光谱通过探测物质晶格振动模式从而研究晶体结构、扩散、缺陷、掺杂等,甚至可以研究单分子层^[10]. 因此拉曼光谱也可作为研究 CdS/CdTe 界面互扩散和反应的手段.

CdS/CdTe 界面的扩散与衬底的温度和 CdCl₂ 处理有关系^[3]. 本文重点以 Raman, XRD 等方法研究不同温度 CdCl₂ 空气热处理对 CdS/CdTe 界面的形貌、界面互扩散和界面反应的影响,对制备优质 CdS/CdTe 异质结进行探索.

1 实验方法

本实验采用在 CdTe 电池结构 Glass/FTO

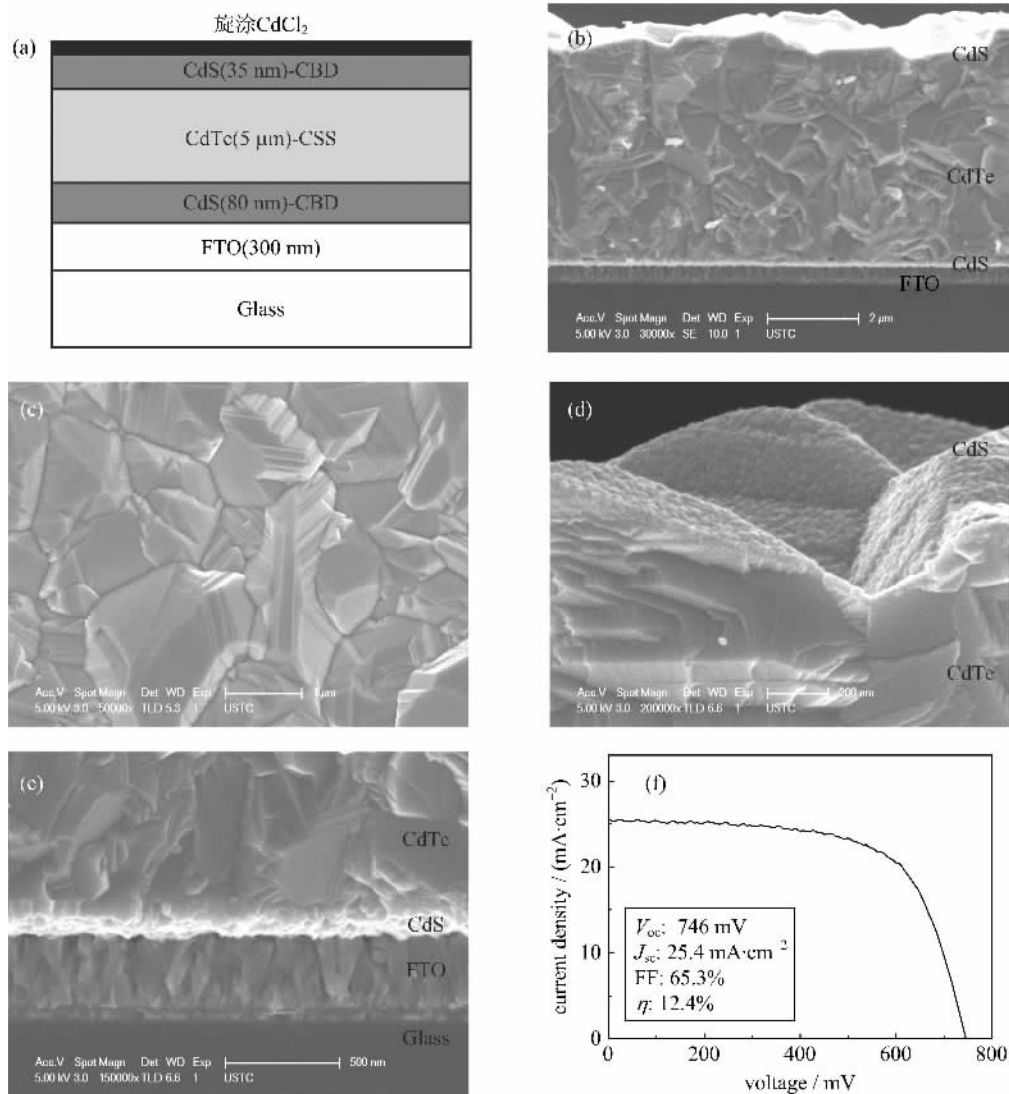
(SnO₂:F)/CdS/CdTe 基础上生长厚度约 35 nm 的 CdS 薄膜形成的 Glass/FTO/CdS/CdTe/CdS 结构. 图 1(a) 和 1(b) 分别是实验样品的示意图和 SEM 截面图. 先在透明导电 FTO 玻璃上用化学浴沉积法 (CBD) 制备厚 80 nm 的 CdS 薄膜;然后用近空间升华法 (CSS) 沉积厚 5~6 μm 的致密 CdTe 薄膜 (图 1(c));接着在 CdTe 薄膜上用 CBD 法制备一层厚约 35 nm 的 CdS 薄膜,如图 1(d). 在 Glass/FTO/CdS/CdTe/CdS 表面旋涂 CdCl₂ 的饱和甲醇溶液,然后选取同一批样品在管式炉中选择不同温度在空气中热处理 15 min. 在 CdS/CdTe 表面预先旋涂一层 CdCl₂ 的饱和甲醇溶液可以防止界面热处理过程中的氧化和促进结晶. 其中原位变温拉曼光谱是在自带加热系统的拉曼测试系统中实时探测的. 本实验组通过相同方法制备的优良 CdS/CdTe 异质结 (图 1(e)) 薄膜太阳能电池的光电转换效率在中国计量科学研究院测试达到 12.4% (图 1(f)), 该电池采用 Glass/FTO/CdS/CdTe 结构.

采用这样的研究结构是基于以下原因:

(I) 如采用 Glass/FTO/CdS/CdTe 结构,从 CdTe 侧探测 CdS/CdTe 界面,由于 CdTe 薄膜较厚,会掩盖掉来自界面处 X 射线衍射和拉曼的信号^[3]. 近空间升华法很难制备厚度小于 100 nm 的薄 CdTe 薄膜,并且其生长温度较高 (650 °C),无法研究相对低的温度下 CdS/CdTe 界面扩散和反应. 而采用 Glass/FTO/CdS/CdTe/CdS 结构,用化学浴法制备 CdS 层厚度可通过溶液反应时间来控制,可以选择不同的热处理温度,研究在这些温度下发生的界面反应.

(II) 样品拉曼光谱中 CdS 的一级 1LO 拉曼衍射峰比 CdTe 的 1LO 峰强很多. CdTe 的 1LO 峰很弱,而且 CdTe 峰的变化与 S 是否扩散进入 CdTe 基本上相互独立^[11]. 这是由于 S 取代 Te 引起的原子间力常数的改变相对较小,导致 CdTe 的 1LO 模式的改变很难被探测到. 因此利用 CdS 的 1LO 峰的变化,能比较简单地探测界面中的互扩散.

本工作采用激光共焦显微拉曼谱仪 (LABRAM-HR) 来表征样品的晶体结构和原位监测界面互扩散和界面反应. 激发光源为波长 514.5



(a) 样品结构示意图, (b) 样品断面 SEM, (c) CdTe 表面 SEM, (d) 样品 CdS/CdTe 断面 SEM (20 °C),
(e) 电池用 CdS/CdTe 异质结断面 SEM, (f) 本组的转换效率 12.4% 的电池的 I-V 曲线

图 1 样品结构图

Fig. 1 Sample structure pictures

nm 的氩离子激光器; 采用肖特基场发射扫描电子显微镜 (Sirion200) 观测薄膜表面和断面形貌; 采用 X 射线粉末衍射仪 (TTR-III, Cu K_{α}) 探测晶体结构和物相的形成; 采用光电子能谱仪 (Escalab-250) 研究样品的表面成分和化学状态。

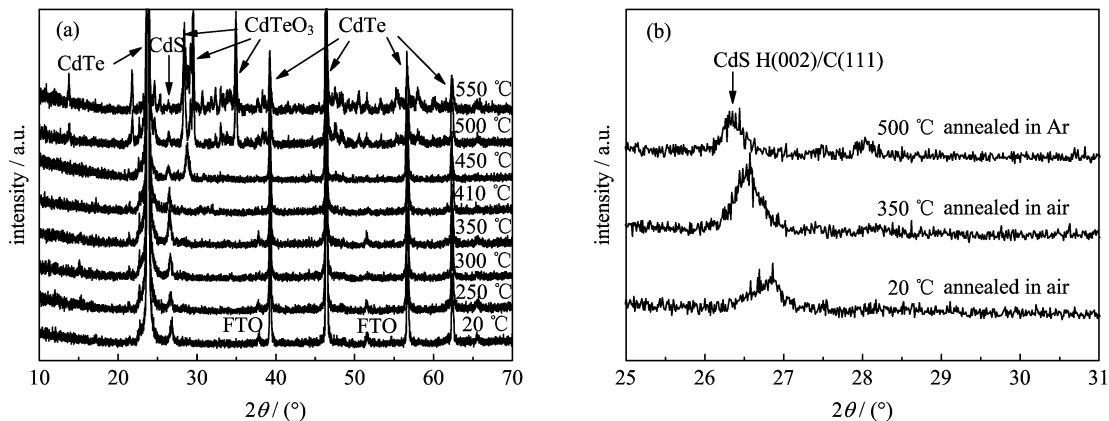
2 实验结果与讨论

2.1 XRD 和 SEM

图 2(a) 是不同温度 CdCl₂ 空气热处理样品的 XRD 图谱。预制膜 (20 °C) 中 CdS 具有六方相 H(002) 晶面或者立方相 C(111) 晶面的择优取向。这两个晶相 H(002) / C(111) 的峰位在 $2\theta = 26.8^{\circ}$ 附

近是重合的。为了标明图 2(a) 中的 XRD 峰位和定性研究在非空气氧化气氛中的界面反应, 将样品放在真空中进行热处理。由于 CdS 和 CdTe 的蒸气压改变, 温度升高时, CdS 和 CdTe 全部蒸发掉了。因此采用在一个大气压条件下 Ar 气氛中 500 °C 热处理样品。通过测量得到如图 2(b) 中的 XRD 对比图。图 2(a) 中 550 °C 热处理样品未标明的低峰除了 $2\theta = 33.3^{\circ}, 38.3^{\circ}, 55.3^{\circ}, 65.9^{\circ}$ 为 CdO 峰以外, 其余全部都是 CdTeO₃ 的衍射峰, 这说明界面在 450 °C 以上开始部分被氧化, 450~500 °C 之间有 CdTeO₃ 生成。

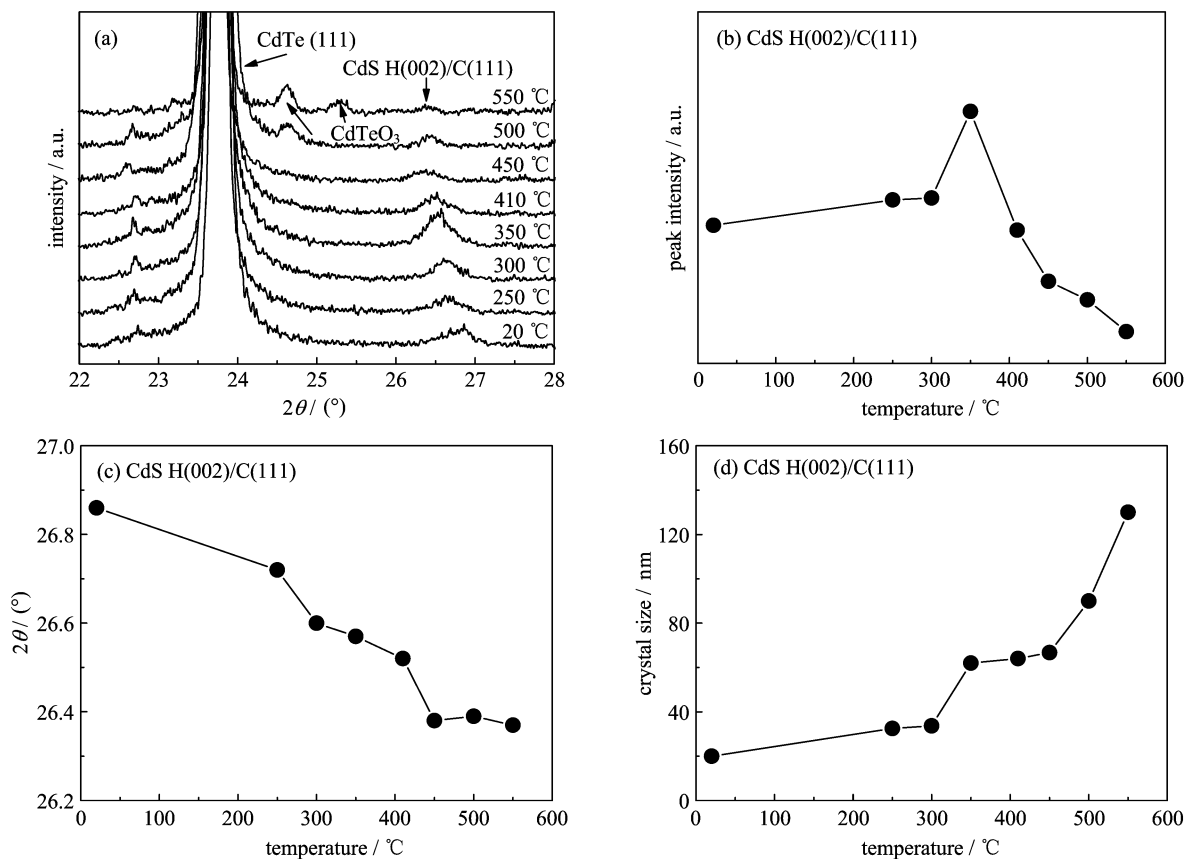
图 3(a) 中的预制膜 CdS 的 H(002) / C(111) 衍射峰较宽, 说明薄膜结晶性较差, 处于非晶状态。通



(a)空气热处理 XRD, (b)Ar 气氛中 550 °C 与空气热处理对比 XRD

图 2 不同温度 CdCl₂ 空气热处理样品的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD of samples under different CdCl₂ treating temperatures



(a)20~28°XRD 图谱, (b)峰强变化, (c)峰位变化, (d)晶粒尺寸(谢乐公式)

图 3 不同温度 CdCl₂ 热处理样品中 CdS 的 H(002)/C(111)峰与温度的关系

Fig. 3 XRD spectra of CdS H(002)/C(111) of samples under different CdCl₂ treating temperatures

过定量计算衍射峰强(图 3(b))可知,20~350 °C 峰强持续增大并在 350 °C 左右达到最大值,这说明在 300~350 °C 之间 CdS 的结晶性变好,该温度与 CdS 的立方-六方相变温度符合^[12]. CdCl₂ 层可以防止 CdS 在空气中的氧化,同时可以促进点缺陷 Cl_s 和

V_{Cd} 的形成. 这种抗氧化的过程与大量 Cl 离子的存在和 Cl_s 的形成有关,它们可以防止 O 到 CdS 的扩散. 在 CdS 纳米晶粒表面抗氧化和点缺陷的出现促进相邻团簇间的融合,而不需要原子的长程迁移. 抗氧化过程和立方-六方相变有利于 CdS 晶粒的迅速

长大^[12]. 衍射峰强在 350 °C 以后随温度的升高反而降低, 与 CdS 热处理温度越高结晶性越好的规律相反. 在 350~450 °C 表面没有氧化, 图 2(a) 中 350 °C 样品没有出现任何氧化物峰, 说明 CdS/CdTe 界面扩散反应消耗了 CdS 导致峰强变弱. 图 3(c) 是 CdS 的 H(002)/C(111) 峰位随温度的变化图. 随着热处理温度升高, 峰位由 $2\theta=26.86^\circ$ 减小为 $2\theta=26.40^\circ$. 在低于 300 °C 时, CdS 的结晶性能变好, 晶粒增大; 在 300~350 °C, 立方-六方相变开始发生; 当温度超过 300 °C 以后, 由布拉格衍射公式 $2d\sin\theta=n\lambda$ 可知 CdS 晶格间距发生了改变, 可以推断有 Te 原子扩散进入了 CdS 晶格, Te 原子比 S 原子大, 从而晶格间距 d 值变大导致衍射峰位减小. CdS 衍射峰位在 350 °C 左右开始随温度升高朝着晶格间距 d 增大的

方向移动, 说明有 Te 原子扩散进了 CdS 晶格生成 $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ ^[3,13]. 图 3(d) 是通过谢乐公式计算的不同温度热处理样品中 CdS 的晶粒尺寸. CdS 晶粒尺寸随着热处理温度的增加而增大. 对比图 4 中不同温度热处理样品的 CdS/CdTe 表面 SEM 图, CdS/CdTe 的形貌相异常巨大. 在 300~350 °C 之间的某个温度晶粒迅速增大. 350 °C 热处理后的 CdS 晶粒由 20 °C 时预制膜的 30 nm 左右团簇转变为 80~100 nm 的 CdS 微晶. XRD 的结果与 SEM 图像非常一致. 在温度超过 350 °C 时, CdS 和 CdTe 开始强烈地扩散, CdS 晶粒间的界限开始不明显.

由费伽定律 (Vegard law) 可知, $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ 的晶格常数 $a_{\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}}$ 与 CdS 的晶格常数 a_{CdS} , CdTe 的晶格常数 a_{CdTe} 和 S 含量 x 间存在关系^[14]:

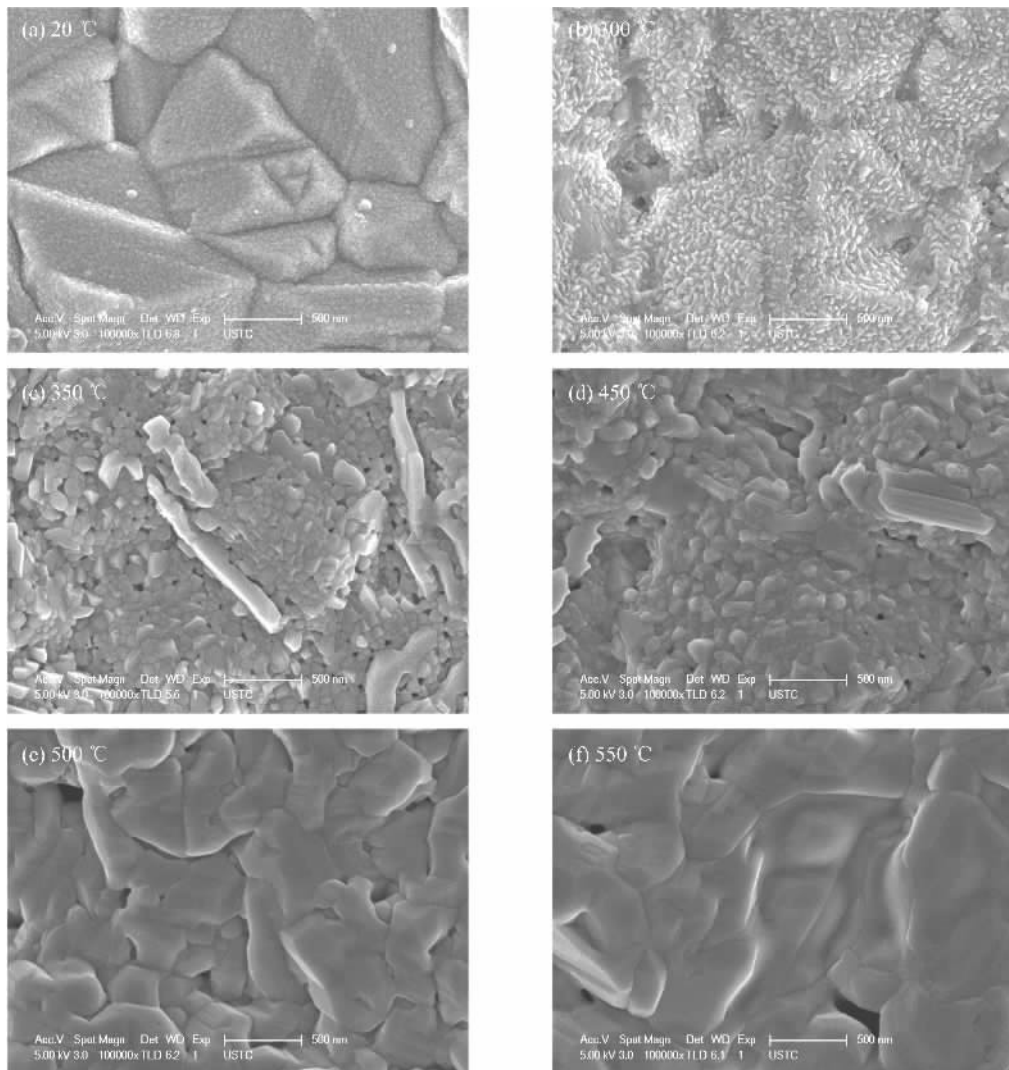


图 4 不同温度 CdCl_2 热处理样品的表面 SEM 图

Fig. 4 Surface SEM of samples under different CdCl_2 annealing treatment temperature

$$a_{\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}} = xa_{\text{CdS}} + (1-x)a_{\text{CdTe}} \quad (1)$$

运用该关系对 550 °C 热处理样品 XRD 图谱中 CdS 的 H(002)/C(111) 峰位移动计算得出, CdS_xTe_{1-x} 成分中 S 含量为 0.85, 即新生成的物质为 CdS_{0.85}Te_{0.15}. 这说明有 15% 的 Te 掺入了 CdS 中. CdS_xTe_{1-x} 在 S 含量 0 < x < 0.2 时具有立方闪锌矿结构, 在 0.2 < x < 1 时具有六方纤锌矿结构^[14-15]. CdS_{0.85}Te_{0.15} 具有六方纤锌矿结构. Lane^[16] 总结了 CdS_xTe_{1-x} 光学能隙的文献并得出了一个 CdS_xTe_{1-x} 光学能隙的经验公式, 称为弯曲方程 (bowing equation):

$$E_g(x) = E_0 + (E_1 - E_0 - b)x + bx^2 \quad (2)$$

式中, $E_0 = (1.54 \pm 0.01)$ eV, $E_1 = (2.36 \pm 0.02)$ eV, $b = (1.88 \pm 0.07)$ eV. E_0 是 $x=0$ 时 (即 CdTe) 为 1.54 eV, E_1 是 $x=1$ 时 (即 CdS) 为 2.36 eV, b 是弯曲参数. 运用弯曲方程计算得到的 CdS_{0.85}Te_{0.15} 光学能隙为 1.997 eV.

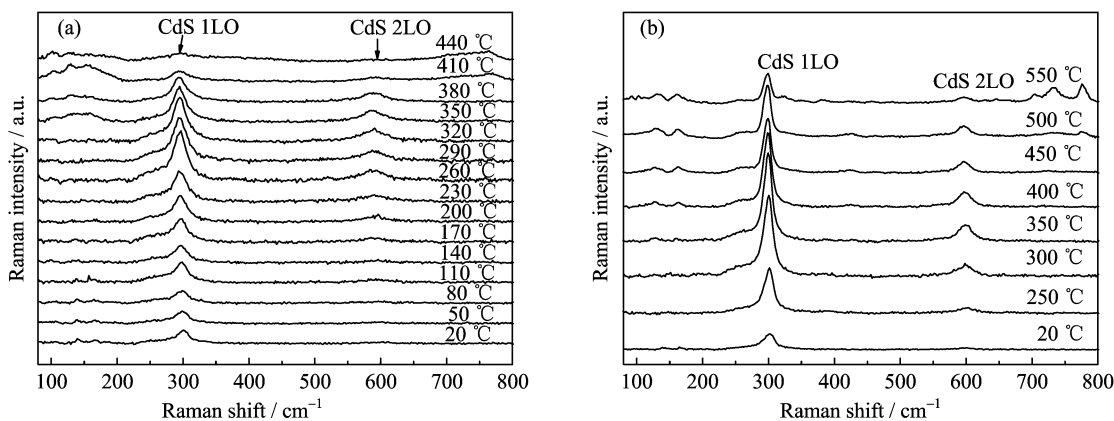
2.3 Raman

CdS 块材的一级 1LO 拉曼衍射峰一般是位于 305 cm⁻¹, 并且一般峰型都非常尖锐^[17]. 非晶或多晶 CdS 的 1LO 峰会宽化, CdS 纳米晶的宽化是尺寸效应引起的^[18-19]. 图 5(a) 和 5(b) 分别是不同温度热处理样品在 80~800 cm⁻¹ 范围的原位变温拉曼和非原位室温拉曼图谱. 样品预制膜的 CdS 1LO 峰和其二级散射峰 2LO 分别向低波数移动到 302 cm⁻¹ 和 600 cm⁻¹ 并且都出现了宽化, 薄膜处于非晶状态. 薄膜界面内部 CdS 和 CdTe 的晶格失配存在张应力和尺寸效应造成拉曼 LO 峰宽化.

由原位变温拉曼图 5(a) 可知, 在 320~350 °C

CdS 的 1LO 峰强达到最大, 这说明 CdS 的结晶性变好, 这与前面的 XRD 和 SEM 的结果是一致的. 1LO 峰在 350~380 °C 时开始变弱, 这说明 CdS 开始变少. 在非原位室温拉曼图 5(b) 中, 在 300 °C 以下热处理的样品只能观察到 CdS 的 1LO 峰和其二级散射峰 2LO, 与 Te 相关的 Te 多晶和 Te-Cd 键的拉曼信号都没有出现. 这说明虽然拉曼激光很强, 可以穿透超薄的 CdS 达到 CdTe, 但是 Te 相关的信号因为太弱而被 CdS 吸收. 在 350 °C 左右的时候出现比较明显的 CdTe 1LO 峰, 说明 CdS 已经和 CdTe 发生了相对比较强烈的、拉曼光谱可以探测到的扩散反应. 室温拉曼谱中在低于 450 °C 处理的样品中没有任何的杂峰出现, 没有生成氧化物. 原位变温拉曼图未出现明显的 CdTe LO 峰与原位拉曼峰的热效应有关.

图 6 为室温拉曼测试中不同温度热处理样品的 CdS 1LO 峰与温度的关系. 在图 6(a) 和图 6(b) 中, CdS 的 1LO 峰由宽变得尖锐, 峰强从 20 °C 开始增强并在 350 °C 左右达到最大值, 随温度的继续升高峰强反而变弱. 一般 CdS 薄膜在热处理过程中 500 °C 以下 1LO 峰应该是不断增强的^[20]. 这说明 CdS 峰强在 350 °C 后急剧变小与 CdS 和 CdTe 的界面扩散和界面反应有关. 推断 CdS 和 CdTe 相互扩散和反应使得 CdS 被消耗了. CdS 薄膜内部的张应力或者压应力会分别导致拉曼峰的红移和蓝移^[21]. 整个升温过程伴随着峰向低波数方向移动, 由 302.4 cm⁻¹ 到 298.5 cm⁻¹, 如图 6(c). 在 20~350 °C 左右, CdS 薄膜结晶性提高、晶粒变大, 存在拉应力. 在温度超过 300 °C 后, CdS 的立方-六方相



(a) 同一样品原位变温拉曼图谱, (b) 不同处理温度样品室温拉曼图谱

图 5 不同温度 CdCl₂ 热处理样品的拉曼图

Fig. 5 Raman spectra of samples under different treating temperatures

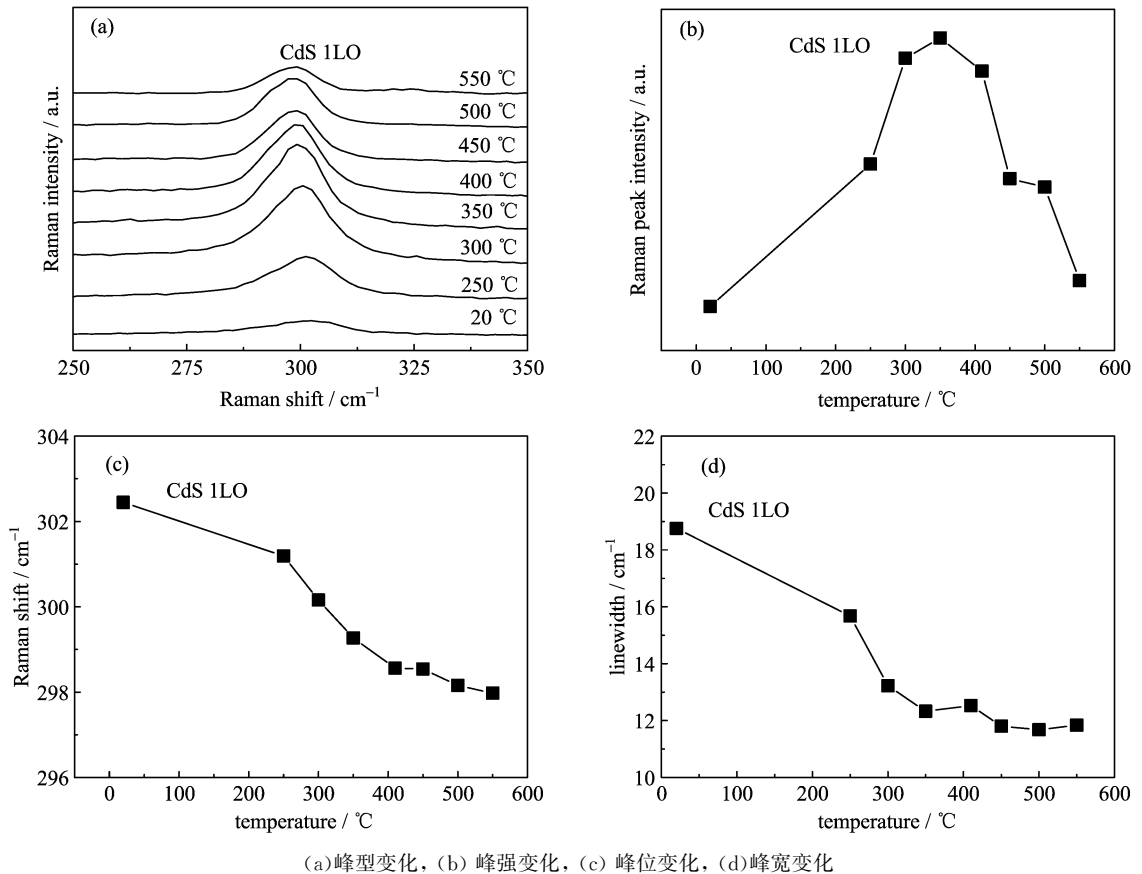


图 6 不同温度 CdCl_2 热处理样品 CdS 的室温 1LO 峰与温度的关系

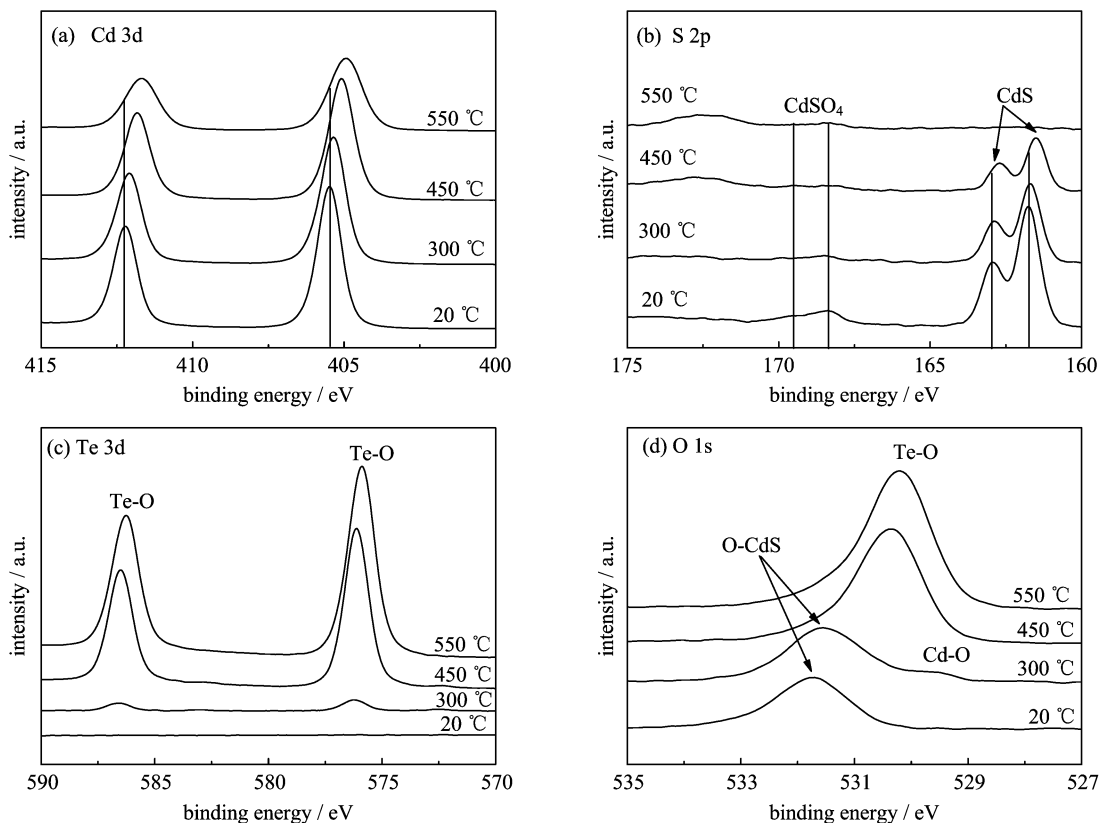
Fig. 6 Raman spectras of CdS ILO of samples under different treating temperatures

变开始发生, CdS 与下层的 CdTe 发生互扩散, 有 Te 原子进了 CdS 晶格生成 $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$, 峰位继续向低波数移动. 图 6(d) 中不同样品 CdS 的 1LO 拉曼峰半高宽随温度的升高由 22 cm^{-1} 减少到 14 cm^{-1} , 表明热处理温度的升高促进了相邻原子之间的重新排列, CdS 晶粒尺寸增大、薄膜结晶性提高, 这与 XRD 和 SEM 的测量结果是一致的. 三元化合物 $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ 表现出双模振动模式——类 CdS 纵光学声子 (LO) 和类 CdTe 纵光学声子 (LO) 模式. CdS 与 Te 发生化合时 CdS 峰有向 CdTe 的 LO 振动能量方向软化的趋势^[11].

2.4 XPS

图 7 是 CdS/CdTe 在不同温度 CdCl_2 热处理后的高分辨 XPS 图谱. 图 7(a) 中预制膜的 Cd $3d_{5/2}$ 和 Cd $3d_{3/2}$ 峰对应的结合能分别为 405.5 eV 和 412.2 eV. 自旋轨道分裂导致 Cd $3d_{5/2}$ 和 Cd $3d_{3/2}$ 态相差 6.7 eV^[22], 没有发现来自 CdO 的 Cd 峰^[23]. 图 7(b) 中预制膜的 S $2p_{3/2}$ 和 S $2p_{1/2}$ 峰分别对应的结合能为 161.7 eV 和 162.9 eV, 这与报道的 S $2p_{3/2}$ 和

S $2p_{1/2}$ 态的分裂能量差 1.2 eV 相符合^[22]. 预制膜中存在比较强烈的对应 CdSO_4 的 168.3 eV 和 169.5 eV 峰^[24-25]. 这些 CdSO_4 是在 CBD 沉积 CdS 时溶液残留的. 图 7(b) 中 CdS 的峰强随温度增加而减小, 在 550 °C 处理后峰几乎消失了. 对比前面的结果和讨论, 这说明表面的 CdS 在 550 °C 部分被反应掉而生成 $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$, 部分被氧化了. 图 7(c) 是 Te 3d 的 XPS 高分辨谱. 575.9 eV 和 586.3 eV 分别对应 Te—O 键中的 Te $3d_{5/2}$ 和 Te $3d_{3/2}$ 的结合能^[26]. 在 450 °C 处理后这两个峰急剧增加, 可以推测 300~450 °C 中间大量的 Te 原子扩散进了 CdS 形成了 $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$, 部分 $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ 被氧化而形成 Te—O 键导致峰强迅速增加. 在 550 °C 热处理样品的 XPS 中 Cd, Te 和 O 原子比是 1:1:3, 这说明有 CdTeO_3 生成. 这与 XRD 图谱结果是完全一致的. 图 7(d) 是 O 1s 的 XPS 高分辨谱. 在 531.7 eV 的峰是由于在 CdS 上化学吸附的 O 原子造成的^[27-28]. 529.8 eV 处的肩峰是 300 °C 时生成 CdO 造成的. 很明显在 450 °C 以上, 化学吸附的 O 几乎消失, 这与

图 7 不同温度 CdCl₂ 热处理样品表面的高分辨 XPS 谱Fig. 7 XPS survey spectrum of samples under different CdCl₂ treating temperatures

表面的 CdS 减少以及 CdS_xTe_{1-x} 生成是一致的。450 °C 时 Te—O 键导致在 530.4 eV 出现了新峰^[29]。这与图 7(c) 中的 Te—O 峰的变化是符合的。Cd, S, Te 和 O 的 XPS 峰随温度升高有向低结合能方向移动的趋势。这可能是由于 CdTeO₃ 电荷积累效应比 CdS 小, 从而导致高温热处理后样品的 XPS 峰向低能方向移动^[28]。

3 结论

CdS/CdTe 界面的质量直接影响电池的性能参数。CdCl₂ 热处理除了可以提高 CdS 的结晶性, 还可以防止界面的氧化, 并促进 CdS/CdTe 界面扩散和 CdS_xTe_{1-x} 的生成。CdS/CdTe 界面样品的表面形貌在不同温度 CdCl₂ 热处理后有剧烈的差异。经 350 °C 热处理后, CdS 晶粒从室温时的 20 nm 迅速增大至 70 nm 左右。CdS/CdTe 界面在 350 °C 左右就开始相互扩散和反应, CdS 因与 CdTe 的相互扩散并生成 CdS_xTe_{1-x} 而被迅速消耗。550 °C 热处理后界面已生成具有六方纤锌矿结构的 CdS_{0.85}Te_{0.15}。450 °C 开始 CdS/CdTe 界面部分被氧化生成 CdTeO₃。

参考文献 (References)

- [1] Wu X. High-efficiency polycrystalline CdTe thin-film solar cells [J]. *Solar Energy*, 2004, 77: 803-814.
- [2] Morales-Acevedo A. Can we improve the record efficiency of CdS/CdTe solar cells? [J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2006, 90: 2 213-2 220.
- [3] Dhere R G, Asher S E, Jones K M, et al. Characterization of intermixing at the CdS/CdTe interface in CSS deposited CdTe [J]. *AIP Conference Proceedings*, 1996, 353: 392-399.
- [4] Nakamura K, Fujihara T, Toyama T, et al. Influence of CdCl₂ Treatment on Structural and Electrical Properties of Highly Efficient 2 μm-Thick CdS/CdTe Thin Film Solar Cells [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2002, 41: 4 474-4 480.
- [5] Caraman M, Gasin P, Vatavu S. The influence of thermal annealing in presence of CdCl₂ on the electrophysical properties of the CdS/CdTe solar cells [J]. *Thin Solid Films*, 2005, 480-481: 254-258.
- [6] Metzger W K, Albin D, Romero M J, et al. CdCl₂ treatment, S diffusion, and recombination in polycrystalline CdTe [J]. *Journal of Applied Physics*,

- 2006, 99:103703, doi: 10.1063/1.2196127.
- [7] Li K, Wee A T S, Lin J, et al. A microstructural study on the surface and interface of CdTe /CdS solar cell [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 1997, 8:125-132.
- [8] Godines-Hernandez J A, Aguilar-Hernandez J R, Kudriatzev Y, et al. SIMS and μ -Raman Spectroscopic Studies in CdTe/CdS based solar cells [C]// Conference Record of the 2006 IEEE 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC-4). New York: IEEE, 2006:530-533.
- [9] Terheggen M, Heinrich H, Kistorza G, et al. Structural and chemical interface characterization of CdTe solar cells by transmission electron microscopy [J]. *Thin Solid Films*, 2003, 431-432: 262-266.
- [10] Wang D L, Wang G L, Zhao J H, et al. Photo-induced degradation of Ru(II) complex absorbed on anatase TiO₂ thin film electrode [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2007, 52 (14): 2 012-2 014.
- [11] Fischer A, Feng Z, Bykoc E, et al. Optical phonons in laser-deposited CdS₂Te_{1-x} films [J]. *Applied Physics Letters*, 1997, 70(24):3 239-3 241.
- [12] Zelaya-Angel O, Lozada-Morales R. Sphalerite-wurtzite phase transformation in CdS [J]. *Physical Review B*, 2000, 62(19):13 064-13 069.
- [13] Rami M, Benamar E, Fahoume M, et al. Effect of heat treatment with CdCl₂ on the electrodeposited CdTe/CdS heterojunction [J]. *The Moroccan Journal of Condensed Matter*, 2000, 3(1):66-70.
- [14] Wood D A, Rogers K D, Lane D W, et al. A study of the phase boundaries and lattice parameters of the CdS-CdTe pseudobinary system [J]. *Journal of Materials Science Letters*, 1998, 17:1 511-1 514.
- [15] Ohata K, Saraale J, Tanaka T. Phase diagram of the CdS-CdTe pseudobinary system [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1973, 12:1 198-1 204.
- [16] Lane D W. A review of the optical band gap of thin film CdS₂Te_{1-x} [J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2006, 90:1 169-1 175.
- [17] Dinger A, Göppert M, Becker R, et al. Lattice dynamics of CdS/ZnSe strained layer superlattices studied by Raman scattering [J]. *Physical Review B*, 2001, 64:245310, doi: 10.1103/PhysRevB.64.245310.
- [18] Campbell I H, Fauchet P M. The effects of microcrystal size and shape on the one phonon Raman spectra of crystalline semiconductors [J]. *Solid State Communications*, 1986, 58(10): 739-741.
- [19] Chuu D S, Dai C M, Hsieh W F, et al. Raman investigations of the surface modes of the crystallites in CdS thin films grown by pulsed laser and thermal evaporation [J]. *Journal of Applied Physics*, 1991, 69 (12): 8 402-8 404.
- [20] Zelaya-Angel O, Castillo-Alvarado F L, Avendailo-Lopez J, et al. Raman studies in CdS thin films in the evolution from cubic to hexagonal phase [J]. *Solid State Communications*, 1997, 104(3):161-166.
- [21] Tanaka A, Onari S, Arai T. One Phonon Raman Scattering of CdS Microcrystals Embedded in a Germanium Dioxide Glass Matrix [J]. *Journal of the Physical Society of Japan*, 1992, 61:4 222-4 228.
- [22] Khallaf H, Chai G, Lupan O, et al. Characterization of gallium-doped CdS thin films grown by chemical bath deposition [J]. *Applied Surface Science*, 2009, 255: 4 129-4 134.
- [23] Hammond J S, Gaarenstroom S W, Winograd N. X-Ray Photoelectron Spectroscopic Studies of Cadmium and Silver-Oxygen Surfaces [J]. *Analytical Chemistry*, 1975, 47(13): 2 193-2 199.
- [24] EI Maliki H, Bernede J C, Marsillac S, et al. Study of the influence of annealing on the properties of CBD-CdS thin films [J]. *Applied Surface Science*, 2003, 205: 65-79.
- [25] Amalnerkar D P, Sainkar S R, Badrinayanan S. Chemical identification of the surface impurity phase(s) on air-sintered pellets of photoconducting CdS [J]. *Journal of Materials Science Letters*, 1989, 8: 862-864.
- [26] Bartolo-Perez P, Castro-Rodriguez R, Caballero-Briones F, et al. X-Ray photoelectron spectroscopy study of CdTe oxide films grown by rf sputtering with an Ar-NH₃ plasma [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2002, 155:16-20.
- [27] Niles D W, Herdt G, Al-Jassim M. An X-ray photoelectron spectroscopy investigation of O impurity chemistry in CdS thin films grown by chemical bath deposition [J]. *Journal of Applied Physics*, 1997, 81: 1 978-1 984.
- [28] Nair M T S, Nair P K, Zingaro R A. Conversion of chemically deposited photosensitive CdS thin films to n-type by air annealing and ion exchange reaction [J]. *Journal of Applied Physics*, 1994, 75 (3):1 557-1 564.
- [29] Charton P, Gengembre L, Armand P. TeO₂-WO₃ Glasses; Infrared, XPS and XANES Structural Characterizations [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2002, 168:175-183.