

化学水浴沉积 CdS 薄膜晶相结构及性质*

敖建平^{1,2} 何青¹ 孙国忠^{1,2} 刘芳芳¹ 黄磊¹ 李薇¹ 李凤岩¹ 孙云¹ 薛玉明¹

(1 南开大学光电子薄膜器件与技术天津市重点实验室, 光电信息技术科学教育部重点实验室(南开大学, 天津大学), 天津 300071)
(2 南昌航空工业学院材料系, 南昌 330034)

摘要: 采用 CBD 法在醋酸镉溶液体系中制备 CdS 半导体薄膜, 研究了溶液组份的浓度对 CdS 结晶结构的影响. 增加乙酰胺的浓度、提高溶液的 pH 值有利于生成立方晶 CdS, 反之则易于生成六方晶 CdS. 无论立方相还是六方相 CdS 薄膜, 电阻率均在 $10^4 \sim 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 范围, 结晶均匀细致. 用六方晶为主和立方晶为主的 CdS 制备的 CIGS 太阳能电池最高效率分别达到 12.10% 和 12.17%.

关键词: 化学水浴沉积; CdS; CIGS 太阳能电池

PACC: 7280E; 7340L; 7360F

中图分类号: TN305 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4177(2005)07-1347-06

1 引言

以 Cu(In, Ga)Se₂ (简称 CIGS) 为吸收材料的化合物薄膜太阳能电池, 目前其光电转换效率已达到 19.2%^[1], 中试生产 30cm × 30cm 电池组件效率超过 13%, 连续化生产的电池组件平均转换效率达 11.62%^[2]. CIGS 薄膜太阳能电池高效、稳定、成本低廉, 具有很强的市场竞争力, 是二十一世纪最有希望的光伏器件之一.

在高转换效率的 CIGS 薄膜太阳能电池结构中, 采用化学水浴法 (CBD 法) 制备 CdS 半导体薄膜作为缓冲层具有重要作用. CdS 与 CIGS 薄膜具有较低的晶格失配, 能够完整地包覆在粗糙的 CIGS 表面, 形成一层无针孔、结构致密的薄层, 有效地阻止溅射 ZnO 造成的 CIGS 薄膜损伤而引起电池短路现象; 同时 Cd 原子扩散到 CIGS 表面有序缺陷层进行微量掺杂, 对改善异质结特性具有重要作用. 化学水浴法制备 CdS 使用的溶液体系主要有: 以氯化镉为主的体系^[3,4]、以醋酸镉为主的体系^[5]、以碘化镉为主的体系^[6] 及以硫酸镉为主的体系^[7]. 不同溶液体系沉积的 CdS 都可用作 CIGS 太阳能电池的缓冲层, 但由于沉积的工艺参数各不相同, 制备的 CdS

薄膜的性能也有所不同, 有的是六方晶结构, 有的是立方晶结构, 有的为两者混合. 研究表明, 热处理可以改变 CdS 的结晶结构^[8]. 至于同一溶液体系中, CdS 的晶格变化与溶液组成之间的关系还未见报道. 目前, 国内多采用氯化物溶液体系制备 CdS 薄膜, 一般得到的是六方晶系的 CdS.

本文采用 CBD 法在醋酸镉溶液体系中沉积 CdS 半导体薄膜, 并对 CdS 的沉积工艺、光电性能及组织结构进行了研究. 通过调整溶液体系的化学成份和工艺参数, 可以改变 CdS 薄膜晶体结构的类型, 并将此应用于 CIGS 薄膜太阳能电池结构中.

2 实验

制备 CdS 薄膜的溶液由 Cd(CH₃COO)₂, NH₂CSNH₂, CH₃COONH₄ 和 NH₄OH 按一定比例组成, 使用的化学药品均为分析纯, 溶液的 pH 值控制在 11.1 ~ 11.7, pH 值由德国 WTW 公司的 Ecoline pH-170 测定. 溶液配制时先将 Cd(CH₃COO)₂, NH₂CSNH₂ 和 CH₃COONH₄ 配成稀溶液, 再取一定量的稀溶液按上述次序依次加入量好的去离子水中, 同时搅拌, 最后加入氨水即可待用. 薄膜制备过程: 将玻璃基片或玻璃/Mo/CIGS 薄

* 国家高技术研究发展计划(批准号: 2004AA513021), 江西省自然科学基金(批准号: 0120024) 资助项目

敖建平 女, 1961 年出生, 教授, 主要从事化合物半导体薄膜材料和 CIGS 太阳能电池的研究.

2004-10-29 收到, 2004-12-16 定稿

膜基片浸入溶液中,再放入恒温水浴槽中开始加热,同时进行搅拌,恒温水槽的温度控制在 80 左右,薄膜沉积时间在 7 ~ 30min 范围内,通过改变溶液中 NH_2CSNH_2 , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 和 NH_4OH 的浓度进行实验. 由美国 AMBLOS XP-2 台阶仪测量薄膜厚度及表面粗糙度, HL5550PC 霍尔系数测试仪测量 CdS 薄膜的电阻率, 荷兰 PANalytical 产的 X'pert Pro X 射线衍射仪及 MagiX-PW2403 X 射线荧光光谱仪对 CdS 薄膜的成分、晶相结构进行测试分析.

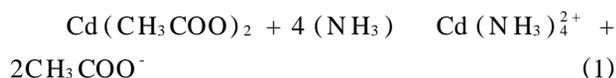
3 结果与讨论

3.1 CdS 的沉积反应过程

实验结果表明,在沉积 CdS 的时候,溶液的温度及 pH 值随时间变化. 随着沉积时间的延长,溶液温度逐渐上升,6min 时,基片表面开始生成 CdS 薄膜,溶液开始变黄,此时溶液温度约为 60 ; 7min 时基片上已沉积上一层很薄的 CdS 薄膜,但结合力差,轻轻一擦就脱落;随着沉积时间的增加,CdS 薄膜的厚度不断增加. 当沉积时间达到 14min 以后,CdS 薄膜的厚度增加得非常缓慢,厚度达到约 100nm 之后,几乎不再变化,这表明化学沉积反应已经基本结束.

此外,随着溶液温度的上升,溶液的 pH 值下降,这是两方面的原因造成的:其一,溶液的 pH 值在没有任何反应的情况下,随着温度的上升,会有所下降,这是由于溶液氢离子的活度随温度变化的原因;其二,在沉积 CdS 的过程中,反应过程中消耗 OH^- 引起的. 一般认为 CdS 的沉积反应过程如下^[9]:

(1) 醋酸镉与氨盐发生络合反应:



(2) $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, OH^- 及硫脲扩散到衬底表面活性点,在碱性溶液中,硫脲在表面活性点分解:



(3) HS^- 进一步离解,形成二价硫离子:



(4) 形成硫化镉沉积的反应:



从上述反应式(2)中可见整个反应过程是消耗

OH^- 的,因此反应过程使 pH 值下降.

在沉积 CdS 薄膜过程中,溶液组分配比不同时,溶液温度及 pH 值随时间变化趋势基本相同. 当溶液升温速度慢时,则沉积速度小,在厚度一定的情况下,需要沉积的时间长,但膜的结合力好,溶液中悬浮的颗粒少. 当溶液中各组份的浓度一定时,水浴的温度、沉积时间、搅拌速度等因素对 CdS 的结晶结构没有影响,但对薄膜的质量有较大的影响.

3.2 溶液组成对 CdS 薄膜影响

3.2.1 乙酸胺 ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) 浓度的影响

(1) 对薄膜晶相的影响

以 1mM 的 $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, 5mM 的 NH_2CSNH_2 和 0.4M 的 NH_4OH 为基础溶液,分别取 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 的浓度为 0, 1, 2, 4, 6, 8 和 10mM, 制备 CdS 薄膜,沉积时间为 24min,水浴温度为 82 . 在玻璃衬底上沉积的 CdS 薄膜用 XRD 测试其晶相结构,结果如图 1 所示. 图 1 中乙酸氨浓度为 0, 1, 2mM 的 CdS 的 XRD 衍射图均有五个峰,2 位置分别为 25.3, 26.9, 28.7, 44.5 和 52.7°. 根据

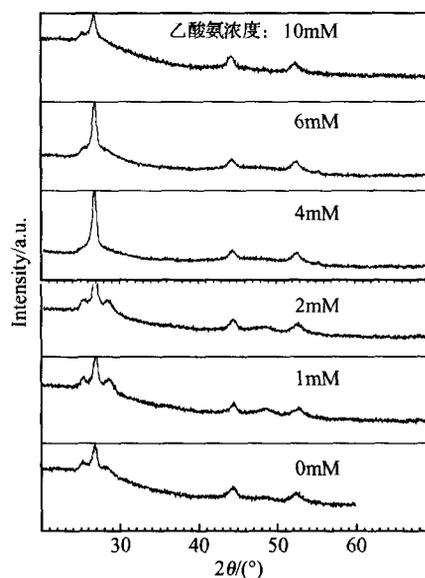


图 1 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 的浓度对 CdS 的 XRD 图影响,基础溶液为 1mM 的 $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, 5mM 的 NH_2CSNH_2 和 0.4M 的 NH_4OH

Fig. 1 XRD patterns of CdS thin films when changing $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ concentration. Basic bath composition: 1mM $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, 5mM NH_2CSNH_2 and 0.4M NH_4OH

PDF77-2306 号卡片和 PDF10-454 号卡片的数据分析,其中 28.7, 25.3 和 26.9 的峰为六方晶 CdS 的三强峰,分别对应着六方晶的(101), (100)和(002)晶面;而 26.9, 44.5 和 52.5 的峰为立方晶 CdS 的三强峰,分别对应着立方晶的(111), (220)和(311)晶面. 乙酸氨浓度为 4, 6 和 10mM 的 XRD 衍射图只有三个明显的峰,峰的位置分别为 26.9, 44.5 和 52.7°,这表明 CdS 主要为立方晶结构. 由此可见,当 CH₃COONH₄ 的浓度 2mM 时, CdS 的结晶主要是六方晶和立方晶的混合结构,且随着 CH₃COONH₄ 浓度的降低,六方晶相的比例增加,当 CH₃COONH₄ 的浓度大于等于 4mM 时,沉积的 CdS 绝大部分是立方相结构.

(2) 对溶液 pH 值的影响

乙酸胺浓度的变化还会使溶液的 pH 值发生较大的变化,如图 2 所示. 从图 2 中可以看出,随着乙酸氨浓度的增加,溶液的 pH 值下降. 由图 1 已知随着乙酸胺浓度的增加,有利于立方晶相 CdS 的形成. 但是,若 CH₃COONH₄ 的浓度使溶液的 pH 值下降到 11.1 时,又会形成六方晶结构的 CdS. 此时,只要向溶液中补充加入氨水将 pH 调到 11.3 以上则又产生立方晶系 CdS.

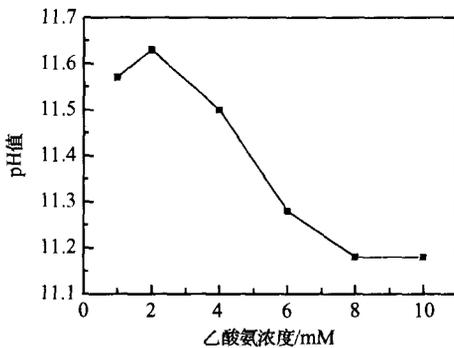


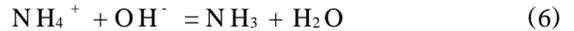
图 2 室温下,乙酸氨浓度与溶液 pH 的关系

Fig. 2 Relation of the pH values of the solutions with ammonium acetate concentration

单质金属 Cd 的晶体结构属于六方密堆积型^[10],而单质 S 属于斜方晶,可以认为若 S²⁻ 离子优先定位在表面活性点上,则以立方结构为主;若是以 Cd(NH₃)₄²⁺ 优先定位,则形成的 CdS 以六方为主. 据此,可以解释 CH₃COONH₄ 浓度的变化对 CdS 结构的影响. CH₃COONH₄ 在水溶液中存在下列电离平衡:



随着 CH₃COONH₄ 浓度的增加,溶液中 CH₃COO⁻ 离子的浓度增加,抑制(1)式中 [Cd(NH₃)₄]²⁺ 的形成. 因此,反应式(3)中的 S²⁻ 相对较多,在表面活性点优先定位的可能就是 S²⁻ 离子,所以形成立方晶结构. 另一方面,(5)式中生成的 NH₄⁺ 离子和 OH⁻ 离子发生以下反应:



消耗 OH⁻ 溶液的 pH 值下降. 生成的 NH₃ 有利于 [Cd(NH₃)₄]²⁺ 离子的形成,且抑制(2)和(3)式中的 HS⁻ 和 S²⁻ 的形成,促进六方晶格的形成. 在开始增加 CH₃COONH₄ 浓度时,可以认为抑制(1)式中 [Cd(NH₃)₄]²⁺ 形成的作用大于抑制 HS⁻ 和 S²⁻ 的形成的作用,所以有利于立方晶 CdS 的形成. 而当 CH₃COONH₄ 浓度增加到一定程度时,后者占优势,所以又会有利于生成六方晶 CdS. 这时,如果加入氨水提高溶液的 pH 值,则使(6)式反应向左进行,减小 NH₃ 的浓度,促进(2)和(3)式中的 HS⁻ 和 S²⁻ 的形成,因而又生成立方晶 CdS.

(3) 对薄膜的元素比例的影响

经 XRF 测试表明, CdS 薄膜的组成主要由 Cd, S 和 O 组成,乙酸氨的浓度对 CdS 薄膜的组成有影响. 从图 3 可以看出, S/Cd 原子比基本是随着乙酸氨浓度的增加而增加,这有利于 S²⁻ 离子的优先沉积.

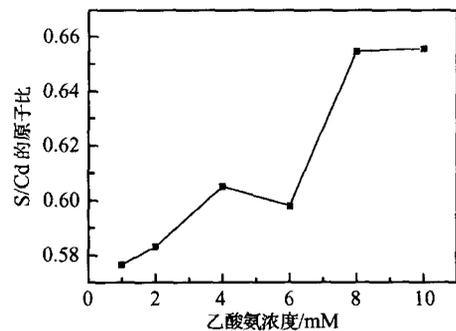


图 3 乙酸氨浓度对薄膜组成 S/Cd 原子比的影响

Fig. 3 Influence of ammonium acetate concentration on atom ratios of S to Cd in CdS thin films

(4) 对薄膜厚度的影响

乙酸胺浓度除了对 CdS 的结晶结构有影响外,对薄膜沉积的厚度及质量也大有影响,见图 4. 乙酸胺浓度在 2~4mM 时,薄膜沉积速率较高;浓度小于 2mM 时 CdS 的沉积速率降低,薄膜结合力变差,当没有乙酸胺时,得到的几乎不是薄膜形态,而是 CdS 粉状附着在玻璃表面,光学透过率低,表面粗糙

度在 1.9 ~ 4.9nm 之间.

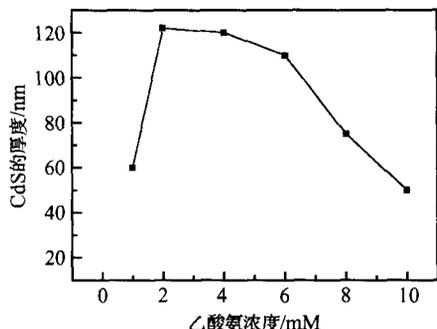


图 4 CdS 薄膜厚度与乙酸氨浓度的关系

Fig. 4 Relation of thickness of CdS thin films with ammonium acetate concentration

3.2.2 NH₄OH 浓度的影响

当以 1mM 的 Cd(CH₃COO)₂, 2mM 的 CH₃COONH₄ 和 5mM 的 NH₂CSNH₂ 为基础溶液, 改变 NH₄OH 浓度时, CdS 薄膜的结晶结构、厚度以及 S/Cd 的原子比都会发生变化. 如表 1 所示, 随着氨水浓度的增加, 溶液的 pH 值增大, CdS 沉积速率降低, 表面的粗糙度增大, S/Cd 原子比增加. 而 CdS 的晶相随着 NH₄OH 浓度增加, 立方晶的比例逐渐增加, 六方晶的比例减少, 如图 5 所示. 但是, 当氨水浓度达到 0.8M 时, CdS 的沉积速度下降, 表面粗糙度急剧增大, CdS 薄膜的质量变得很差.

表 1 氨水浓度对 CdS 薄膜的影响

Table 1 Influence of NH₄OH concentration on CdS thin films

氨水浓度 / M	沉积时间 / min	pH 值	厚度 / nm	粗糙度 / nm	S/Cd 原子比
0.4	24	11.63	113	2.1	0.5831
0.6	36	11.66	102	2.4	0.6235
0.8	36	11.69	86	6.2	0.6303

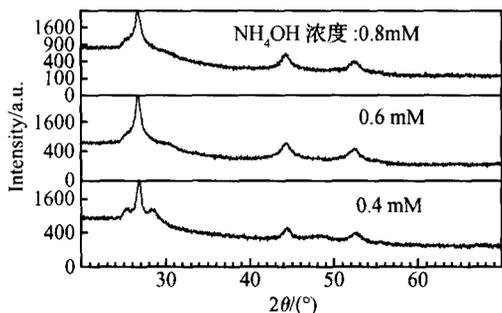


图 5 NH₄OH 浓度对 CdS 的 XRD 图的影响

Fig. 5 Influence of NH₄OH concentration on XRD patterns of CBD-CdS thin films

随着氨水浓度的增加, OH⁻ 的浓度增加, 促使反应式 (2) 和 (3) 向右进行, 有利于 S²⁻ 的形成, 因此有利于立方晶 CdS 的生成. 由此也可以解释溶液组成浓度对 CdS 薄膜成份的影响, 由于乙酸胺浓度、氨水浓度以及硫脲浓度的增加都有利于促进 S²⁻ 离子的生成, 使 S²⁻ 优先沉积在表面活性点上, 所以薄膜中含 S 量增加. 了解这一点非常重要, 可以帮助我们有效地控制 CdS 的结晶结构以及薄膜的性质.

3.2.3 硫脲浓度的影响

以 1mM 的 Cd(CH₃COO)₂, 10mM 的 CH₃COONH₄ 及 0.4M 的 NH₃·H₂O 为溶液的基本组成, 改变硫脲的浓度, 沉积时间均为 24min. 结果发现, 硫脲浓度的变化对溶液的 pH 值没有影响, 对 CdS 薄膜的晶相也没有影响, 在这组实验中所得到的 CdS 都是立方晶结构. 表 2 是改变硫脲浓度对 CdS 沉积的厚度、S/Cd 原子比及表面粗糙度的影响. 从表中可以看出, 随着硫脲浓度的增加, S/Cd 原子比总体呈增加的趋势.

表 2 硫脲浓度对 CdS 薄膜沉积的影响

Table 2 Influence of thiourea concentration on CdS thin films

硫脲浓度/ mM	厚度/ nm	粗糙度/ nm	S/Cd 原子比
5	48	1.9	0.6378
10	86	2.4	0.6360
30	78	2.7	0.6434
40	95	2.0	0.6508
50	84	2.6	0.6590
100	72	2.5	0.6717

3.3 CdS 薄膜的电学性能与光学性能

溶液各组分浓度不同时, 沉积得到不同的 CdS 薄膜, 经霍尔系数测试仪测定, 其电阻率及方块电阻几乎没有什么变化, 其典型值如表 3 所示. 由此可以看出, CdS 薄膜的电阻率与厚度没有对应的关系, 一般在 10⁴ ~ 10⁵ Ω·cm 之间, 方块电阻大约为 10⁹ ~

表 3 不同厚度 CdS 的电阻率及方块电阻

Table 3 Resistivity and square resistivity of CdS with different thickness

CdS 的厚度/ nm	电阻率/ (Ω·cm)	方块电阻/ (Ω·cm ⁻¹)
50	1.2 × 10 ⁴	2.4 × 10 ⁹
60	4.9 × 10 ⁴	8.1 × 10 ⁹
85	3.5 × 10 ⁴	4.1 × 10 ⁹
88	1.9 × 10 ⁵	2.2 × 10 ¹⁰
93	7.2 × 10 ⁴	7.8 × 10 ⁹
100	1.5 × 10 ⁵	1.5 × 10 ¹⁰

10^{10} / ,与文献报道的情况基本一致^[3,11],适用于 CIGS 太阳能电池的缓冲层。

用 VSU2-P 仪器测定了不同条件下制备的 CdS 的可见光透过率。结果表明,不同晶格 CdS 的透过率差别不大,其典型值如图 6 所示。

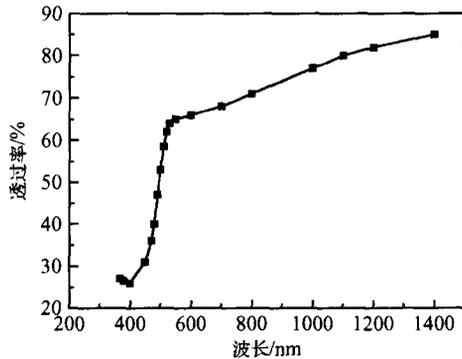


图 6 CdS 薄膜的光透过率与光波长之间的关系

Fig. 6 Optical transmittance of CdS thin films versus wavelength

3.4 在铜铟硒薄膜太阳能电池中的应用

将 CBD 法制备的以六方晶为主的和以立方晶为主的 CdS 薄膜分别用于 CIGS 太阳能电池工艺中。在普通的钠钙玻璃上以直流溅射法沉积 $1\mu\text{m}$ 的 Mo 导电层,三步法真空蒸发沉积 $2\mu\text{m}$ 厚 Cu(In, Ga)Se₂ 薄膜, CBD 法沉积 50nm 的 CdS, 交流磁控溅射沉积高阻本征 ZnO, 直流磁控溅射沉积低阻 ZnO:Al, 最后真空蒸镀 Al 电极。

六方晶 CdS 的沉积工艺为: 1mM Cd(CH₃COO)₂, 1mM CH₃COONH₄, 5mM NH₂CSN H₂ 和 0.4M NH₄OH 的溶液, 沉积时间为 14min; 水浴温度为 82 °C; 厚度约 50nm。最高的电池效率为 12.10% ($V_{oc} = 582\text{mV}$, $I_{sc} = 32.5\text{mA}/\text{cm}^2$, $FF = 0.64$, 面积为 1cm^2)。小组件电池的最高效率为 6.6% ($V_{oc} = 2.19\text{V}$, $J_{sc} = 31.32\text{mA}/\text{cm}^2$, $FF = 0.48$, 面积为 $3.5\text{cm} \times 3.0\text{cm}$)。

立方晶 CdS 的沉积工艺与六方晶基本相同,只是溶液中的 CH₃COONH₄ 为 6mM, 最高的电池效率为 12.17% ($V_{oc} = 558\text{mV}$, $I_{sc} = 39.85\text{mA}/\text{cm}^2$, $FF = 0.547$, 面积为 1cm^2)。

4 结论

在醋酸盐体系中 CBD 法沉积的 CdS 薄膜无论

是立方相还是六方相电阻率均在 $10^4 \sim 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 范围, 结晶均匀细致, 其晶相结构可由溶液组成的浓度来控制, 一般情况下, 增加乙酸胺的浓度、提高溶液的 pH 值有利于生成立方晶 CdS, 反之则易于生成六方晶 CdS。沉积过程中的温度、沉积时间及搅拌速度对晶相结构没有影响。用六方晶为主的 CdS 制备的 CIGS 太阳能电池效率达到 12.10%, 小组件的效率达到 6.6%。用立方晶为主的 CdS 制备的 CIGS 太阳能电池最高效率也达到 12.17%。

参考文献

- [1] Ramanathan K, Contreras M A, Perkins C L, et al. Properties of 19.2% efficiency ZnO/CdS/CuInGaSe₂ thin-film solar cells. Prog Photovolt: Res Appl, 2003, 11: 225
- [2] Powalla M, Dimmler B. Development of large-area CIGS modules. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2003, 75: 27
- [3] Li Bing, Feng Lianghuan, Zheng Jiagui, et al. Preparation and properties of CdS films for solar cells. Chinese Journal of Semiconductors, 2003, 24(8): 837 (in Chinese) [黎兵, 冯良桓, 郑家贵, 等. CdS 薄膜的制备及其性能. 半导体学报, 2003, 24(8): 837]
- [4] Qiu S N, Lam W W, Qiu C X, et al. ZnO/CdS/CuInSe₂ photovoltaic cells fabricated using chemical bath deposited CdS buffer layer. Applied Surface Science, 1997, 113/114: 764
- [5] Schon J H, Schenker O, Baatlogg B. Solution processed CdS thin film transistors. Thin Solid Films, 2001, 385: 271
- [6] Hashimoto Y, Kohara N, Negami T, et al. Chemical bath deposition of CdS buffer layer for CIGS solar cells. Solar Energy Material and Solar Cells, 1998, 50: 71
- [7] Tokio Nakada. Nano-structural investigation on Cd-doping into Cu(In, Ga)Se₂ thin films by chemical bath deposition process. Thin Solid Film, 2000, 361: 346
- [8] Morales R L, Angel O Z. Photoluminescence analysis of CdS thin films under phase transition. Thin Solid Films, 1996, 281/282: 386
- [9] Tsukasa Y, Hideki M. Chemical bath deposited CdS thin films. Metal, 2000, 70(8): 609 (in Japanese) [吉田司, 箕浦秀树. 湿式法による硫化カドミウム薄膜作製. 金属, 2000, 70(8): 609]
- [10] Staff Room of Inorganic Chemistry, Dalian University of Technology. Inorganic chemistry. Beijing: People's Education Press, 1978: 248 (in Chinese) [大连工学院无机化学教研室. 无机化学. 北京: 人民教育出版社, 1978: 248]
- [11] Lee J. Raman scattering and photoluminescence analysis of B-doped CdS thin films. Thin Solid Films, 2004, 451/452: 170

Crystal Structure and Properties of Chemical Bath Deposited CdS Thin Films *

Ao Jianping^{1,2}, He Qing¹, Sun Guozhong^{1,2}, Liu Fangfang¹, Huang Lei¹,
Li We¹, Li Fengyan¹, Sun Yun¹, and Xue Yuming¹

(1 *Tianjin Key Laboratory for Photoelectronic Thin Film Devices and Technology, Key Laboratory of Optoelectronic Information Science and Technique of Ministry of Education, Tianjin 300071, China*)

(2 *Department of Material Engineering, Nanchang Institute of Aeronautical Technology, Nanchang 330034, China*)

Abstract : Chemical bath deposition (CBD) of CdS semiconductor thin films in solutions of cadmium acetate are carried out. The influence of content concentrations in solutions on crystal structure of CdS thin films is investigated. The increase in ammonium acetate concentration and the pH values of the solutions promote the formation of cubic phase CdS more easily than formation of hexagonal phase CdS. The resistivities of these cubic and hexagonal CdS thin films, whose crystal structure is uniformity and fine, are about $10^4 \sim 10^5$ $\Omega \cdot \text{cm}$. The highest efficiency of CIGS solar cell using hexagonal CdS or cubic CdS thin films is 12.10% or 12.17%, respectively.

Key words : CBD; CdS thin film; CIGS solar cells

PACC : 7280E; 7340L; 7360F

Article ID : 0253-4177(2005)07-1347-06

* Project supported by the National High Technology Research and Development Program of China (No. 2004AA513021), the Natural Science Foundation of Jiangxi Province (No. 0120024)

Ao Jianping female, was born in 1961, professor. She is engaged in research on compound semiconductor thin film materials and CIGS solar cells.

Received 29 October 2004, revised manuscript received 16 December 2004

©2005 Chinese Institute of Electronics