

CdS 薄膜的制备及其性能*

黎 兵 冯良桓 郑家贵 蔡亚平 蔡 伟 李 卫 武莉莉

(四川大学材料科学与工程学院, 成都 610064)

摘要: 采用化学池沉积(CBD)法, 在三种衬底(玻片、ITO 玻片、 SnO_2 玻片)上沉积 CdS 薄膜, 并利用扫描电镜(SEM)、透射光谱 X 射线衍射(XRD)和微电流高阻计等方法对沉积膜进行了测试分析, 计算出 CdS 薄膜的能隙宽度和电导激活能, 阐述了 CBD 法中 CdS 薄膜的生长沉积机制以及不同衬底对沉积效果的影响。结果表明: 不同衬底的成膜效果差异较大, 其中以 SnO_2 玻片效果最佳。

关键词: CdS 薄膜; 化学池沉积(CBD)法; 太阳电池

PACC: 7360F; 7280E; 7340L

中图分类号: TN304. 2⁺ 5

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2003)08-0837-04

1 引言

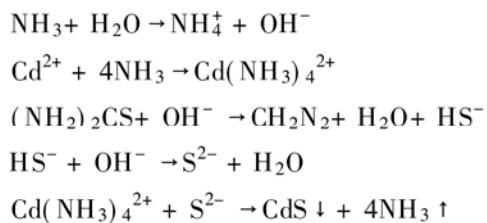
CdS 薄膜在异质结太阳电池中是一种很重要的 n 型窗口材料, 它的制备可以通过真空镀膜、分子束外延、高温热喷涂及化学沉积等方法来实现。我们实验的目的在于, 采用工艺较简单的化学池沉积(CBD)法, 考虑不同的衬底对 CdS 沉积效果的影响, 从而选出最好的透明导电膜, 沉积出均匀、密实的 CdS 薄膜作为窗口材料; 再经过相关的性能测试后, 最终研制出高性能、高效率的 CdS/CdTe/ZnTe 太阳电池。我们注意到, 迄今为止已报道的 CdS 薄膜大多沉积在玻片衬底上, 只是各自采用的工艺方法不同, 致使 CdS 薄膜的性质稍有差异^[1~5]。为此, 我们采用 CBD 法, 在三种衬底(玻片、ITO 玻片、 SnO_2 玻片)上沉积 CdS 薄膜。另外, 之前报道的 CBD 法在玻片上制备 CdS 薄膜, 均采用上悬式的搅拌方法, 而我们创新性地采用搅拌子下旋式的搅拌方法, 既可以更好地控制反应温度, 又能够更好地搅拌反应溶液。因为上悬式的搅拌方法, 是直接转动衬底架, 转动的速度不能太快, 容易形成衬底(沉积面)与溶液的相对静止。而下旋式的搅拌方法, 则可以通

过提高搅拌子的转速来充分地搅拌反应溶液, 有助于 CdS 的均匀沉积。

2 实验

2.1 原理

由于 CdS 的溶度积($K_{\text{sp}} = 1.4 \times 10^{-29}$)很小, 若让 Cd^{2+} 和 S^{2-} 直接反应, 极易生成沉淀($\text{Cd}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{CdS} \downarrow$), 膜厚难以控制, 且膜的性质难以保证, 因此, 设法控制 Cd^{2+} 、 S^{2-} 的分解生成, 是本实验成败的关键。我们让 Cd^{2+} 以络合物 $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 的形式存在, 起到了缓释 Cd^{2+} 的作用; S^{2-} 则由硫脲 $[(\text{NH}_2)_2\text{CS}]$ 分解提供。另外, 为了使成膜溶液的 pH 值保持在适于沉积的 9~10 之间, 我们在反应溶液中加入了适量缓冲剂(NH_4Cl)。整个 CBD 法制备 CdS 薄膜的具体反应式如下:



* 国家自然科学基金(批准号: 50076030)、国家高技术研究发展计划(No. 2001AA513010)、国家重点基础研究发展计划(No. G2000028208)资助项目

黎 兵 男, 1970 年出生, 讲师, 博士研究生, 研究方向为薄膜材料与器件。

2002-07-27 收到, 2003-02-25 定稿

©2003 中国电子学会

2.2 方法

2.2.1 衬底

分别采用 ITO 玻片、玻片、 SnO_2 玻片三种衬底沉积 CdS 薄膜。这三种衬底表面的粗糙程度依次增加，晶面取向的单一性依次增强。所有衬底均经过去油污、去离子水漂洗和超声振荡等步骤完成清洗过程。

2.2.2 成膜溶液

所用药品均为分析纯试剂，采用二次去离子水配制。其中各成分的浓度为： CdCl_2 0.002 mol/L, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0.4 mol/L, $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ 0.15 mol/L, NH_4Cl 0.02 mol/L。为使成膜性好，采用恒温磁力搅拌器，将反应温度控制在 80 ℃左右。

2.2.3 反应装置

反应装置如图 1 所示。

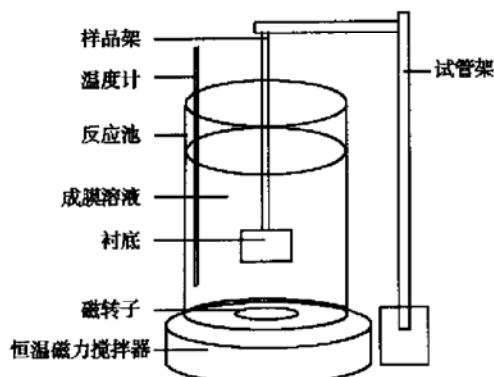


图 1 CBD 法装置示意图

Fig. 1 Experimental apparatus for deposition of CdS films

2.2.4 测试

对 3 种衬底上的 CdS 膜采用 XRD 进行结构测试；采用 SEM 进行表面形貌测试；采用透射光谱法对玻片上沉积的 CdS 膜进行光透过率测试，并算出 CdS 的能隙值；用 ZC36 型微电流高阻计测量玻片上沉积的 CdS 膜的电阻，测光电导时用卤钨灯作光源，光强为 100mW/cm^2 ，电阻-温度关系的测量在真空中进行。

3 结果与讨论

3.1 SEM 测试

SEM 测试表明在 SnO_2 衬底上沉积的 CdS 薄膜的颗粒最均匀、密实，其次是普通玻片，ITO 最次。很明显，这与衬底表面的粗糙程度有很大关系。通过肉眼和显微观察，三者表面的粗糙程度以 SnO_2 玻片为高，其次是普通玻片，ITO 玻片最次。这种粗糙程度的差异必然导致各自对通过化学反应而生成的 CdS 的吸附能力的差异，从而使 CdS 在不同衬底上沉积的效果大不相同，如图 2 所示。

3.2 XRD 测试

XRD 测试表明，采用 CBD 法制备的 CdS 膜呈立方和六方两种晶型，如图 3 所示，以 SnO_2 玻片上沉积的 CdS 膜的晶面取相较为单一。其中峰值 $2\theta=28.5^\circ$ 和 29.2° 分别代表六方 (101) 和立方 (200) 晶面；由于六方 (002) 和立方 (111) 的晶面间距很相

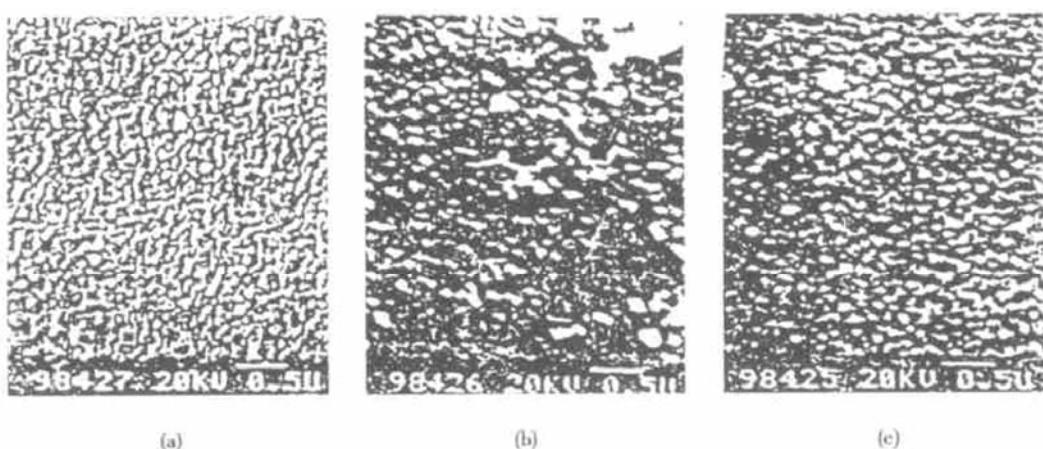


图 2 CdS 膜的 SEM 图(放大 2 万倍) (a) SnO_2 玻片；(b) ITO 玻片；(c) 普通玻片

Fig. 2 SEM microphotographs of CdS films

近($d_{(002)H}=3.357$, $d_{(111)C}=3.36$), 所以二者重叠在 $2\theta=26.5^\circ$; 图3曲线b中的 $2\theta=35.0^\circ$ 的峰归于ITO的衬底。比较a、b、c可知玻片上的沉积膜以立方相占优势, ITO玻片上以六方相占优势, 而 SnO_2 玻片上的沉积膜的取向性最好。

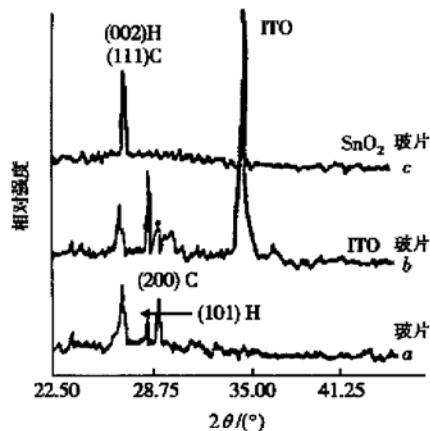


图3 CdS膜的XRD图

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of CdS films

这种不同衬底上沉积膜的取向性的区别, 显然与三种不同衬底表面的粗糙程度以及晶面取向性有很大关系。这是因为经反应生成的CdS晶粒在衬底上的沉积过程, 实际上是一个表面吸附-成核的过程, 着重表现在晶面重构。很光滑的表面, 薄膜的吸附能力反而弱, 成核密度低, 生长成的薄膜会有针孔, 不太致密; 相反, 表面适当粗糙的衬底, 却有较强的活性和吸附能力, 成核密度高, 这对生长多晶薄膜有利; 在此种衬底上生成的晶粒不可能太大, 尺寸会相对均匀, 因此形成的薄膜很光滑、均匀、致密。由于CdS和 SnO_2 的结构及晶格常数相近, 有利于CdS薄膜在 SnO_2 薄膜上的择优取向生长。

经测定, CdS薄膜的厚度为100~150nm左右。当然, 膜厚与反应溶液的浓度、反应时间等参数都有很大关系。浓度越大、反应时间越长, 生成的膜越厚。当在同样的条件下, 三种衬底(ITO玻片、玻片、 SnO_2 玻片)上沉积的CdS薄膜的厚度依次略为增加, 这与上面的分析相符。

3.3 透射光谱

透射光谱测试结果见图4, 曲线的吸收边笔直, 表明CdS膜的光透过性良好。已知CdS属于直接禁带半导体, 我们根据光谱曲线数据作出($a\hbar\nu$)²- $\hbar\nu$

的关系图, 如图5所示。从光能带隙 E_0 的公式: $a\hbar\nu = \text{const} \times (\hbar\nu - E_0)^{1/2}$ 可知, 从图5中吸收边(直线部分)的横截距即可求得CdS膜的能隙为 $E_0=2.45\text{eV}$ 。

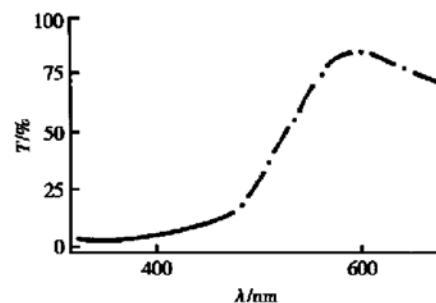


图4 CdS膜的透射光谱图

Fig. 4 Optical transmission spectrum of CdS film

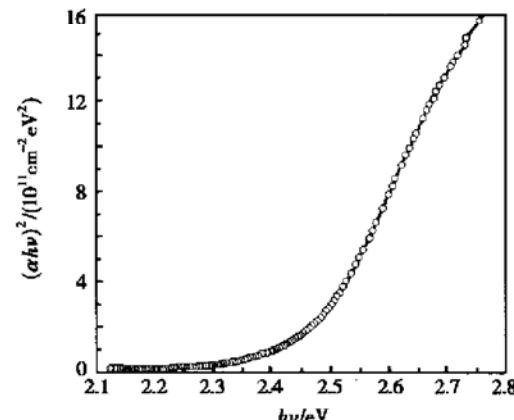


图5 CdS膜的($a\hbar\nu$)²- $\hbar\nu$ 的关系图

Fig. 5 Relationship between ($a\hbar\nu$)² and $\hbar\nu$ of CdS film

3.4 光(暗)电导测试

由于CdS是一种n型半导体, 所以对其电性能的测试也很重要。我们在CdS膜上蒸镀了一层宽度为1mm的铝电极, 选用铝电极是因为铝的功函数为4.4eV, 与CdS的电子亲和势4.5eV相近, 这样CdS膜与Al接触不致产生势垒。对刚沉积的CdS膜, 测得暗电导率 $\sigma_d=(1.1\sim 2.0)\times 10^{-6}\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, 其光电导率 $\sigma_p=(1.6\sim 2.7)\times 10^{-4}\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, 比暗电导率大2个数量级。另外, 我们还测量了暗电导-温度关系, 作出 $\ln\sigma \sim 1000/T$ 曲线, 如图6所示, 并由公式 $\sigma=\sigma_0 e^{-E_a/kT}$, 得到了电导激活能 $E_a=0.92\sim 1.01\text{eV}$ 。

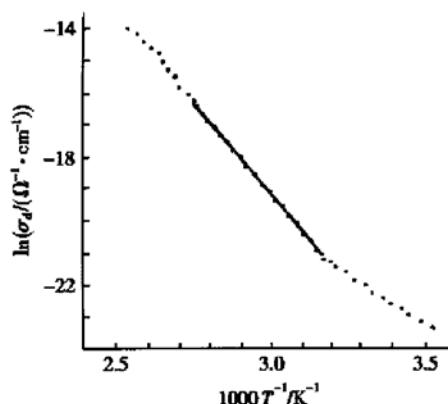


图 6 CdS 膜的暗电导-温度关系

Fig. 6 Relationship between dark conductivity and temperature of CdS film

4 结论

在 CBD 法中, 由于衬底的表面粗糙程度不同, 对 CdS 的吸附效果差异较大, 其中以 SnO_2 玻片衬底效果最佳, 沉积膜最均匀密实, 其次为玻片 .ITO 玻片. 值得一提的是, 在不同的衬底上沉积的 CdS 多晶薄膜的晶面取向性各不相同: 在 ITO 玻片上多呈六方相, 而在玻片上多呈立方相. 这除了与三种不同衬底表面的粗糙程度有关外, 还与各自表面的晶面取向性有很大关系. 测出的 CdS 薄膜的能隙宽度和电导激活能, 与公认的数据相符^[6].

本研究证实, 化学池沉积法较为简单、成本低廉、成膜均匀致密, 且反应过程直观、易于调控. 我们最终采用此法在 SnO_2 玻片衬底上制备出优良的 CdS 多晶薄膜, 进而研制出 CdS/CdTe/ZnTe 太阳电池. 目前, 光电转换效率已达 13.38% (电池面积为 0.501cm^2).

参考文献

- [1] Pavaskar N R, Menezes C A, Sinha A P B. Photoconductive CdS films by a chemical bath deposition process. *J Electrochim Soc*, 1977, 124(5): 743
- [2] Chung G Y, Kim H D, Ahn B T, et al. Properties of CdS films prepared by the chemical mist deposition Process. *Thin Solid Films*, 1993, 232: 28
- [3] Meyer G, Saura J. Undoped and indium-doped CdS films prepared by chemical vapour deposition. *Mater Sci*, 1993, 28(19): 5335
- [4] Cui Haining, Feng Li. Polycrystalline thin film CdS dipped by chemical bathdeposition. *Acta Energiae Solaris Sinica*, 1996, 17(2): 189 (in Chinese) [崔海宁, 冯力. 化学水浴法沉积 CdS 多晶薄膜. 太阳能学报, 1996, 17(2): 189]
- [5] Uda H, Ikegami S, Sonomura H. Structural and electrical properties of chemical solution deposited CdS films for solar cells. *Jpn J Appl Phys*, 1990, 29(1): 30
- [6] Chu T L, Chu S S. Thin film II- VI photovoltaics. *Solid-State Electron*, 1995, 38(3): 533

Preparation and Properties of CdS Films for Solar Cells*

Li Bing, Feng Lianghuan, Zheng Jiagui, Cai Yaping, Cai Wei, Li Wei and Wu Lili

(Department of Material Science and Technology, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

Abstract: CdS thin films deposited on three different substrates by chemical bath deposition are presented. SEM and XRD show that the polycrystalline thin films are continuous, homogeneous and with high compactness. A reaction mechanism is given in brief also.

Key words: CdS thin film; chemical bath deposition (CBD); solar cells

PACC: 7360F; 7280E; 7340L

Article ID: 0253-4177(2003)08-0837-04

* Project supported by National Natural Science Foundation of China(No. 50076030), National High Technology Research and Development Program of China(No. 2001AA513010), and State Key Development Program for Basic Research of China (No. G2000028208)

Li Bing male, was born in 1970, PhD candidate. He is engaged in the research on film materials and devices.

Received 27 July 2002, revised manuscript received 25 February 2003

©2003 The Chinese Institute of Electronics