

# CdS 薄膜的化学沉积法制备及其特性的研究

孙学柏, 张希清, 杜 鹏, 常笑薇, 王俊玲, 黄世华

北京交通大学光电子技术研究所, 信息存储、显示与材料开放实验室, 北京 100044

**摘 要** 用化学沉积方法在沉积温度为 90 °C 下制备了 CdS 薄膜。研究了直接退火处理和涂敷 CdCl<sub>2</sub> 甲醇饱和溶液后退火处理对 CdS 薄膜的影响。利用 X 射线衍射、扫描电子显微镜对薄膜的晶体结构、表面形貌进行了研究, 发现没有任何处理的 CdS 薄膜没有明显的晶型; 直接退火处理促进了 CdS 立方相的结晶, 晶粒没有增大且生长出许多细小的晶粒; 涂敷 CdCl<sub>2</sub> 甲醇饱和溶液后退火处理不仅极大地促进了 CdS 六角相的结晶, 而且晶粒增粗增大, 表面更加光滑。用吸收光谱研究了薄膜的光学特性, 发现退火使薄膜的禁带宽度变窄, 涂敷 CdCl<sub>2</sub> 甲醇溶液后退火处理使吸收边变陡和带尾变小。表明涂敷 CdCl<sub>2</sub> 甲醇溶液退火处理明显改善 CdS 薄膜的结晶质量和光学性质。

**关键词** 化学沉积; CdS 薄膜; CdCl<sub>2</sub> 处理; 退火

**中图分类号:** O484.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2007)01-0032-03

## 引 言

CdS 是化学性能稳定的宽禁带半导体材料。在许多太阳能电池中作为 n 型半导体层和吸收层, 如与 Cu(In Ga)Se, CdTe 等 p 型层组成 pn 结, 从而构成太阳能电池。在这些器件中, 光透过 CdS 窗口层被 pn 结附近的 p 型半导体吸收<sup>[1, 2]</sup>。CdS 薄膜的质量直接影响在此基础上制备的吸收层薄膜质量的好坏, 对电池的效率 and 寿命是非常重要的。

制备 CdS 薄膜的方法很多, 如溅射、丝网印刷、热蒸发、电沉积、化学沉积 (chemical bath deposition, 简称 CBD) 等<sup>[3]</sup>。在众多的制备方法中, 化学沉积 (CBD) 方法设备简单、成本低廉、容易生长均匀致密的 CdS 薄膜<sup>[4]</sup>, 是最有发展潜力的方法。目前最高效率的 Cu(In Ga)Se, CdTe 太阳能电池都是在用 CBD 方法制备的 CdS 薄膜上实现的<sup>[5]</sup>。由于通常 CBD 方法制备的 CdS 薄膜有良好的化学配比, 所以有很高的暗电阻和很高的光敏系数  $10^6 \sim 10^9$ <sup>[4]</sup>, 然而退火对薄膜的结构、晶粒尺寸、光能隙、载流子寿命都有重要的影响, 优化退火条件从而改善整个电池的性能<sup>[4-6]</sup>。此外涂敷 CdCl<sub>2</sub> 处理在其他半导体光伏器件上有巨大的作用<sup>[1]</sup>。Morris<sup>[7]</sup> 等人报道了用 CdCl<sub>2</sub> 处理 CdS 薄膜有延长电池寿命的作用。本文用化学沉积方法 (CBD) 制备 CdS 薄膜, 研究涂敷 CdCl<sub>2</sub> 处理和退火对 CdS 薄膜晶格结构、表面形貌、光学性质的影响。

## 1 实 验

取 3 块规格为 2 cm × 5 cm 的普通平板玻璃, 在玻璃上做好标记, 分别是 a, b, c 基片, 然后用清洗剂清洗, 再用丙酮、乙醇和去离子水进行超声波清洗。

实验药品按乙酸镉  $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、乙酸氨  $1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、硫脲  $3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、氨水  $5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  配成 300 mL 溶液并加热。将清洗干净的基片放入溶液中, 持续搅拌并迅速加热到 90 °C, 使薄膜在基片上生长, 并持续一定的时间。薄膜生长结束时将 CdS 薄膜取出, 再用去离子水超声清洗掉薄膜表面的絮状颗粒沉淀, 然后用高纯氮吹干。在相同条件下得到的 3 块均匀透明、有黄色光泽的 CdS 薄膜。其中标记 a 的 CdS 薄膜不作任何处理, 标记 b 的样品进行直接退火处理, 标记 c 的样品进行涂敷 CdCl<sub>2</sub> 甲醇饱和溶液后再退火处理。退火过程是在氮气保护下进行, 退火温度为 400 °C, 退火时间为 30 min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 CdS 薄膜晶体结构的 XRD 表征

CdS 薄膜的 XRD 衍射谱如图 1 所示, 其中图 1(a) 为没有任何处理的标记 a 的 CdS 薄膜的衍射谱, 图 1(b) 为退火后标记 b 的 CdS 薄膜的衍射谱, 图 1(c) 为 CdCl<sub>2</sub> 处理后退火的

收稿日期: 2005-10-30, 修订日期: 2006-02-10

基金项目: “973”项目(2003CB314707), 国家自然科学基金项目(60476005)和教育部留学基金项目资助

作者简介: 孙学柏, 1980 年生, 北京交通大学光学专业硕士研究生

标记 *c* 的 CdS 薄膜的衍射谱。由图 1(a) 可以看出, 在  $2\theta$  为  $26.5^\circ$  处有一不强烈的衍射峰, 说明没有任何处理的 CdS 薄膜结晶性不好, 没有明显的晶型; 从图 1(b) 可见, 在  $2\theta$  为  $26.5^\circ$  处有强烈的衍射现象, 并且在  $24.9^\circ$  和  $28.3^\circ$  处出现了微弱的衍射峰, 说明 CdS 薄膜立方相结晶得到了明显的加强<sup>[8]</sup>, 六角相结晶微弱。由图 1(c) 可以看出, 在  $2\theta$  为  $24.9^\circ$ ,  $26.6^\circ$ ,  $28.3^\circ$  处形成了强烈的衍射峰, 在  $43.9^\circ$ ,  $48.1^\circ$ ,  $52.1^\circ$  处也能分辨出微弱的衍射峰, 说明 CdS 薄膜为良好的六角相结晶结构<sup>[8]</sup>。比较图 1(a), (b), (c) 可以看出, 退火处理促进了 CdS 薄膜的重结晶, 尤其以立方相结晶强烈。CdCl<sub>2</sub> 处理后退火明显加强了 CdS 薄膜六角相的重结晶。立方晶系和六角晶系的薄膜都可以用来制备太阳能电池, 但是六角晶系由于其稳定性更适合制备窗口层<sup>[9]</sup>。

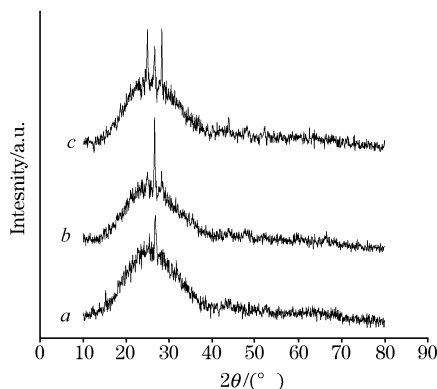


Fig. 1 XRD for CdS thin films (a) as deposited, (b) annealed, (c) CdCl<sub>2</sub> treated and annealed

## 2.2 CdS 薄膜表面形貌的 SEM 测试

图 2 为 CdS 薄膜的 SEM 图, 其中图 2(A) 为没有任何处理的标记 *a* 的 CdS 薄膜的 SEM 图, 图 2(B) 为退火后标记 *b* 的 CdS 薄膜的 SEM 图, 图 2(C) 为 CdCl<sub>2</sub> 处理后退火的标记 *c* 的 CdS 薄膜的 SEM 图。从图中看出没有任何处理的 CdS 薄膜的晶粒细小均匀, 晶粒大小约为 75 nm, 退火后的 CdS 薄膜的晶粒与没有任何处理的 CdS 薄膜的晶粒大小相仿, 但在原来结晶的基础上生长了很多细小的晶粒, 而且表面变得粗糙。经 CdCl<sub>2</sub> 处理后退火的 CdS 薄膜与没有任何处理的 CdS 薄膜相比晶粒长大了很多, 晶粒大小约为 150 nm, 而且表面变得光滑。表明单纯的退火处理并没有促进晶粒的生长, CdCl<sub>2</sub> 处理能有效地促进晶粒的生长。粗大的晶粒和光滑的表面应有助于 CdS/CdTe, CdS/CuInSe 晶面的形成和生长均匀一致的吸收层薄膜<sup>[10]</sup>。

## 2.3 CdS 薄膜的吸收光谱

图 3 为 CdS 薄膜的吸收光谱图, 其中图 3(a) 为没有任何处理的标记 *a* 的 CdS 薄膜的吸收光谱, 图 3(b) 为退火后的标记 *b* 的 CdS 薄膜的吸收光谱, 图 3(c) 为 CdCl<sub>2</sub> 处理后退火的标记 *c* 的 CdS 薄膜的吸收光谱。比较图 3(a) 和 (b) 两条曲线可以看出, 退火处理使薄膜吸收边向长波方向移动, 说明退火处理使 CdS 薄膜禁带宽度变窄, 这与前人的研究成果吻合<sup>[4]</sup>。退火影响禁带宽度是由于薄膜的重结晶、硫的挥发以及薄膜的自身氧化等<sup>[4]</sup>。经 CdCl<sub>2</sub> 处理后退火的 CdS 薄膜的

吸收边在禁带宽度附近得到了明显的改善: 与直接退火处理相比吸收边蓝移并且变得更加陡峭。吸收边的改善可能与减少了晶界散射, 表面散射和体缺陷密度的减少有关系<sup>[10]</sup>。这有利于改善电池的性能<sup>[1]</sup>。

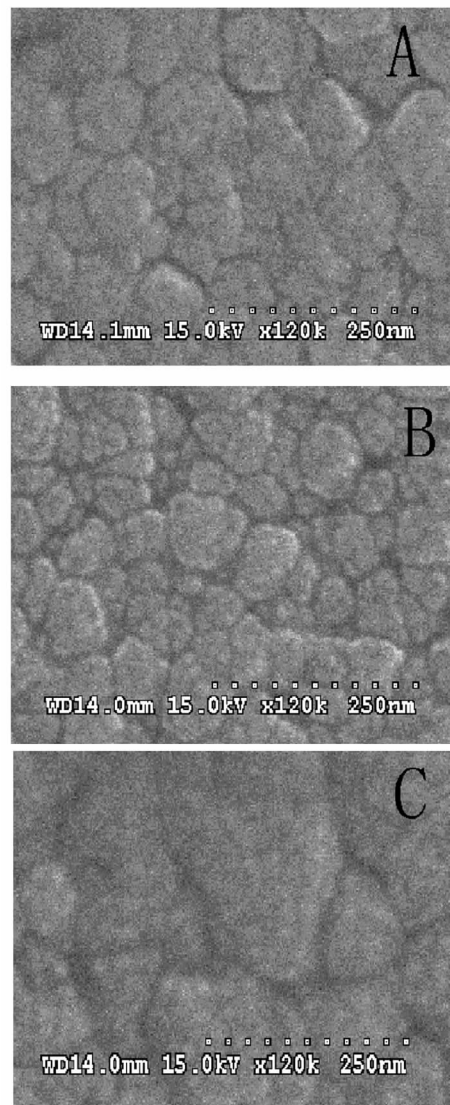


Fig. 2 SEM images of CdS thin films (A) as deposited, (B) annealed, (C) CdCl<sub>2</sub> treated and annealed

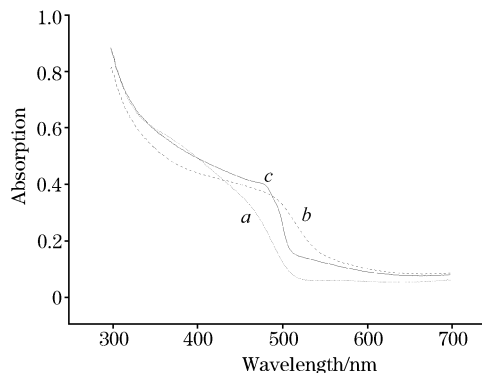


Fig. 3 Absorption spectra of CdS thin films (a) as deposited, (b) annealed, (c) CdCl<sub>2</sub> treated and annealed

### 3 结 论

用化学沉积方法制备了 CdS 薄膜, 没有任何处理的 CdS 薄膜结晶不良, 没有明显的晶型。表面晶粒细小而均匀, 光

学性质良好。氮气保护下 400 °C 退火 30 min 后, 薄膜为立方相和六角相的混晶结构, 表面变得混乱, 在原来晶粒周围生长出许多细小的晶粒。禁带宽度明显减小。经 CdCl<sub>2</sub> 处理和退火后晶相由不明显的结晶相转为六角相、晶粒明显增粗增大、缺陷减少、光学性质明显改善。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Moutinho H R, Albin D, Yan Y, et al. *Thin Solid Films*, 2003, 436: 175.
- [ 2 ] Dieter Bonnet. *Thin Solid Films*, 2000, 361: 547.
- [ 3 ] CHU Xiang-qiang, XIE Da-tao, MENG Tie-jun, et al(储祥蓄, 谢大毅, 孟铁军, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2003, 23(4): 625.
- [ 4 ] Metin H, Esen R. *Journal of Crystal Growth*, 2003, 258: 141.
- [ 5 ] Ximello-Queibras J N, Contreras-Puente G, et al. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2004, 82: 263.
- [ 6 ] HUANG Xiao-rong, ZHENG Jia-gui, CAI Wei, et al(黄小融, 郑家贵, 蔡伟). *Semiconductor Optoelectronics(半导体光电)*, 1998, 19: 404.
- [ 7 ] Morris G C, Das S K. *Conference Record of the Twenty-Sixth IEEE*. 1997. 469.
- [ 8 ] Yeh C. *Phys. Rev. B; Condens. Matter*, 1992, 46: 10086.
- [ 9 ] Kodigala Subba Ramaiah, Pilkington R D, Hill A E, et al. *Materials Chemistry and Physics*, 2001, 68: 22.
- [ 10 ] Sung Chan Park, Byung Wook Han, Jin Hyung Ahn, et al. *Conference Record of the Twenty-Third IEEE*. 1993. 531.

## Study on the Property of CBD-CdS Thin Films

SUN Xue-bai, ZHANG Xi-qing, DU Peng, CHANG Xiao-wei, WANG Jun-ling, HUANG Shi-hua

Institute of Optoelectronics Technology, Laboratory of Materials for Information Storage and Display, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China

**Abstract** CdS thin films were prepared by chemical bath deposition (CBD) at 90 °C. The influence of annealing and CdCl<sub>2</sub> treatment on CBD-CdS thin film was studied. XRD and SEM were used to study the crystal structure and surface morphology of the films. The untreated CBD-CdS films had poor crystallinity; the CdS thin film made with annealing treatment had cubic crystallinity but small grain size. After the CdCl<sub>2</sub> treatment, these films recrystallized to the hexagonal phase, resulting in a better crystallinity, and smooth surface morphology. Optical properties were studied by absorption spectrum. The energy gap of the films was found to decrease by annealing, and the CBD-CdS made with CdCl<sub>2</sub> treatment had a lower density of planar defects. In conclusion, the CdCl<sub>2</sub> treatment can improve the properties of the CdS thin films.

**Keywords** Chemical bath deposition; CdS film; CdCl<sub>2</sub> treatment; Annealing

(Received Oct. 30, 2005; accepted Feb. 10, 2006)