

文章编号: 1672-8785(2012)11-0030-03

水浴沉积法制备硫化镉 薄膜的初步研究

林健敏 解振海 颜佳华 乔逸舟 曹元硕 林英豪 李建康

(苏州科技学院数理学院, 江苏 苏州 215009)

摘 要: 采用化学水浴沉积法制备了半导体薄膜硫化镉 (CdS) 太阳能电池材料, 对影响成膜的因素以及薄膜的结构和光学性能进行了初步测试研究。结果表明, 反应溶液的 pH 值以及薄膜的退火温度是影响成膜的重要因素。实验中 pH 值范围控制在 10.5~10.8 之间, 最佳退火温度为 400°C。另外退火时滴加 CdCl₂ 溶液并将其涂抹于薄膜表面, 可以使薄膜在可见光范围的透过率得到进一步的提高。

关键词: CdS 薄膜; 太阳能电池; 化学水浴沉积法; 光学性能

中图分类号: TP732.2 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1672-8785.2012.11.006

The Preliminary Study of CdS Thin-film Prepared by Chemical Bath Deposition

LIN Jian-min, XIE Zhen-hai, YAN Jia-hua, QIAO Yi-zhou, CAO Yuan-shuo, LIN Ying-hao, LI Jian-kang
(School of Mathematics and Physics, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China)

Abstract: The cadmium sulfide (CdS) semiconductor thin film for solar cells were prepared by using a chemical bath deposition method. The factors which had influence on film formation, film structure and its optical properties were tested and studied preliminary. The result showed that the pH value of the reaction solution and the annealing temperature were the main factors that had influence on film formation. In the experiment, the pH value was controlled in the range from 10.5 to 10.8 and the optimum annealing temperature was 400 °C. In addition, by dropping some CdCl₂ solution and dripping it onto the surface of the film in annealing, the transmittance of the film in the region of visible light can be further improved.

Key words: CdS thin-film; solar cell; chemical bath deposition; optical property

0 引言

CdS 是一种带隙约为 2.42 eV 的直接带隙半导体材料。它是一种重要的光敏半导体材料, 目前已被广泛应用于光电子学领域。在光伏转换方面, 由于它能透过绝大部分可见光, 被广泛用作太阳能电池的窗口材料^[1-2]。制备硫化镉薄

膜的方法有很多, 如: 近空间升华^[3]、真空蒸发^[4]、分子束外延^[5-6]、喷涂热分解^[7]、电化学沉积^[8-9]、脉冲激光沉积^[10]、溅射^[11]和水浴沉积法等。相比于其他方法, 水浴沉积法在制备化合物半导体薄膜方面具有成膜温度低、成本低、无污染、材料消耗量少的优点, 适合于制备大面积薄膜, 且易于实现连续生产。由于上述优

收稿日期: 2012-09-04

作者简介: 林健敏 (1991-), 女, 山东威海人, 本科生, 主要从事光电信息方面的研究。

E-mail: jk-li3725@163.com

越性,用水浴沉积法制备化合物半导体薄膜已得到人们广泛的关注,成为目前太阳能电池研究的重要方向。本文采用水浴化学沉积法制备硫化镉半导体薄膜,对成膜条件以及膜的结构、性能等进行了探索性研究。

1 实验

1.1 衬底的预处理

以 $20\text{mm} \times 20\text{mm}$ 的氧化铟锡 (ITO) 导电玻璃为衬底,采用如下步骤对玻璃衬底的表面进行清洁预处理:(1) 分别将 ITO 导电玻璃放在 NaOH 溶液、丙酮溶液以及无水酒精中进行清洗,每次清洗完再将它放在去离子水中进行超声漂洗。(2) 在密封、干净的干燥箱中将其烘干。

1.2 反应液的配制

以去离子水为溶剂,分别配置 0.007M 的 $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (分析纯) 溶液 30 ml 和 0.05M 的 $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ (分析纯) 溶液 50 ml ,将两者均匀混合,加入 20 ml 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (分析纯),搅拌至均匀,再通过去离子水定容至 200 ml ,加入一定量 HAc (分析纯) 调整反应溶液的 pH 值。

实验中 pH 值的取值范围为 $10.5 \sim 10.8$,反应温度为 $70 \sim 95^\circ\text{C}$ 。

1.3 CdS 薄膜沉积过程

将反应液加入到密封容器中,然后置于油浴锅中加热到 $70 \sim 95^\circ\text{C}$,再将进行过预处理的衬底样品放入溶液中进行反应。反应的时间控制在 $15 \sim 120\text{ min}$ 。在沉积过程中,为了减少反应液中的温度梯度,需不断地进行磁力搅拌。实验过程中,溶液由透明逐渐变为淡黄色再逐渐变为黄褐色,同时衬底上也会沉积一层黄色的薄膜。然后,将 ITO 玻璃衬底从反应液中取出。为去除吸附在样品表面上的胶体颗粒,在用去离子水冲洗衬底后再对其进行超声波清洗。最后得到均匀致密、呈淡黄色的 CdS 薄膜样品。

1.4 退火处理

因为退火能增大晶粒的尺寸,为了提高薄膜的性能,需要对制备的薄膜样品进行退火处理。在制备好的 CdS 薄膜样品表面涂抹浓度为

0.05 mol/L 的 CdCl_2 溶液,再将薄膜样品放入马弗炉中进行退火。退火温度分别设定为 350°C 、 400°C 和 450°C ,退火时间设定为 1 h 。

2 结果讨论

2.1 XRD 分析

实验采用德国布鲁克公司生产的型号为 D8-advance 的 X 射线衍射仪对制备的硫化镉薄膜进行微观结构分析,工作电压和工作电流分别是 40 kV 和 150 mA ,分析结果如图 1 所示。随着退火温度的提高,衍射峰逐渐增强,这说明薄膜的结晶程度逐渐提高。当退火温度为 450°C 时,衍射谱中出现明显的 CdO 杂峰,这说明温度过高会造成 CdO 杂质出现,所以最佳退火温度应为 400°C 。另外,在 CdS 的衍射峰中出现了立方相和四方相两种晶相,而且随着退火温度的提高,两种晶相的比例发生了一定程度的变化。

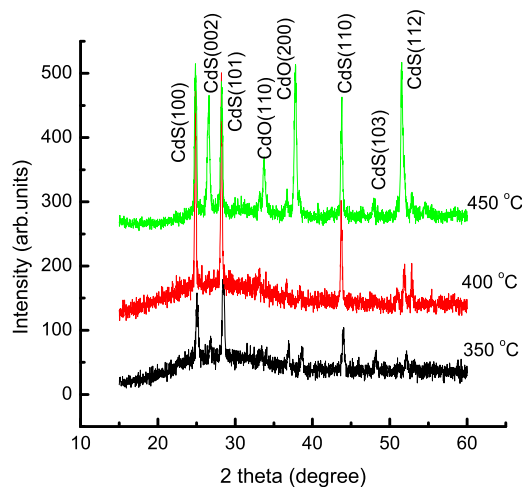


图 1 CdS 薄膜的 XRD 图谱

2.2 光学特性分析

硫化镉是一种应用相当广泛的光电材料,其光学特性的好坏会直接影响到许多方面的应用。因此我们测试了硫化镉薄膜在紫外-可见光范围内的光吸收特性。实验采用型号为 UV-7504 pc 的紫外分光光度计。CdS 薄膜的吸收光谱图如图 2 所示。由该图可以看出,随着光波波长的增加,光吸收率总体呈下降趋势。当波长大于 500 nm 后,光的吸收率急剧下降。波长继续增

加后,吸收率维持在一个比较低的水平之上。因 500 nm~700 nm 区域是太阳光谱能量分布的主要范围,所以在这个范围内具有高透射率、低吸收率的硫化镉材料非常适合作为薄膜太阳能电池的窗口材料。

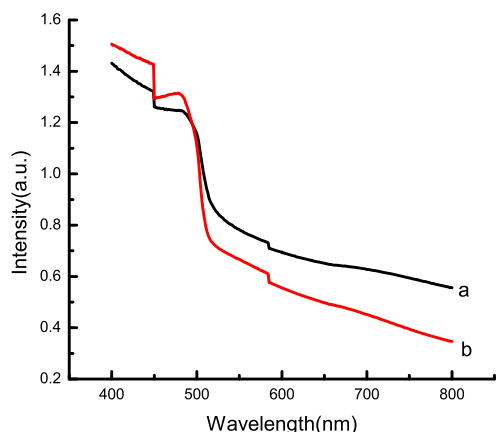


图 2 经不同退火工艺处理的 CdS 薄膜的吸收光谱图 (a) 空气中直接退火 (b) 表面滴加 CdCl₂ 溶液退火

另外,为研究退火过程中薄膜在表面滴加 CdCl₂ 的作用,实验中分别采用了在空气中直接退火和滴加 CdCl₂ 溶液再退火两种方式,两种方式的退火温度均为 400°C。由图 2 可以看出,滴加 CdCl₂ 溶液再退火后, CdS 薄膜样品的吸收谱向短波方向略有移动,并且吸收率下降得更加明显,这说明滴加 CdCl₂ 溶液再退火可提高 CdS 薄膜在可见光范围内的透过率。

3 结论

采用乙酸镉、硫脲和氨水的溶液体系,通过水浴化学沉积法,合成了 CdS 薄膜,并对薄膜的微观结构和光学性能进行了研究。研究发现:

(1) 在 CdS 薄膜中出现了立方相和四方相两种晶相,薄膜的结晶程度随着退火温度的提高而逐渐增强。当退火温度过高时,薄膜中会出现 CdO 杂相,所以最佳退火温度应为 400°C。

(2) 在 CdS 薄膜的吸收谱中,当光的波长大于 500 nm 后,光的吸收率急剧下降,这说明制备的 CdS 薄膜在可见光范围有明显的透过率。

采用滴加 CdCl₂ 溶液再退火的方式可以进一步提高 CdS 薄膜的透过率。

参考文献

- [1] Singh R. S, Rangari V K, Sanagapalli S, et al. Nano-structured CdTe, CdS and TiO₂ for thin film solar cell applications [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2004, **82**:315-330.
- [2] Uda H, Yonezawa H, Ohsubo Y, et al. Thin CdS films prepared by metalorganic chemical vapor deposition [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2003, **75**: 219-226.
- [3] Abou-Ras D, Koatorz G, Romeo A, et al. Structural and chemical investigations of CBD- and PVD-CdS buffer layers and interfaces in Cu(In,Ga)Se₂-based thin film solar cells [J]. *Thin Solid Films*, 2005, **480-481**:118-123.
- [4] Virednra S, Beer P S, Sharma T P, et al. Effect of ambient hydrogen sulphide on the optical properties of evaporated cadmium sulphide films [J]. *Optical Materials*, 2002, **20**:171-175.
- [5] Petillon S, Dinger A, Grün M., Molecular beam epitaxy of CdS/ZnSe heterostructures [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1999, **201-202**:453-456.
- [6] Boieriu P, Sporken R, Adriaens A, et al. SIMS and XPS characterization of CdS/CdTe heterostructures grown by MBE [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 2000, **161**:975-979.
- [7] Castillo S J, Mendza-Galvan A, Ramirez-Bon R, et al. Structural, optical and electrical characterization of In/CdS/glass thermally annealed system [J]. *Thin Solid Films*, 2000, **373**:10-14.
- [8] 王银海, 许彦旗, 蔡维理, 等. 一种新的电化学方法制备 CdS 纳米线阵列 [J]. *物理化学学报*, 2002, **18** (10): 943-946.
- [9] Zhukov E A, Shalygina O A, Lyaskovskii V L, et al. [J]. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 2002, **94**(6):1169.
- [10] Ullrich B, Sakai H, Segawa Y, Optoelectronic properties of thin film CdS formed by ultraviolet and infrared pulsed-laser deposition [J]. *Thin Solid Films*, 2001, **285**:220.
- [11] Hernandez C H, Mejia-Garcia, Sporken R, Adriaens A, Optical study of the influence of CdCl₂ in large area CdS thin films grown by RF-sputtering [J]. *Thin Solid Films*, 2004, **451-452**:203-206.