

## 不同方法及衬底类型对 CdS 多晶薄膜性能的影响

丛家铭<sup>1</sup>, 潘永强<sup>1</sup>, 邬云华<sup>2</sup>, 张传军<sup>2,3</sup>, 王善力<sup>2\*</sup>

(1. 西安工业大学 光电工程学院, 陕西 西安 710032;

2. 上海太阳能电池研究与发展中心, 上海 201201;

3. 中国科学院上海技术物理研究所 红外物理国家重点实验室, 上海 200083)

**摘要:**采用化学水浴法和磁控溅射法分别在 AZO、FTO、ITO 透明导电玻璃衬底上制备了 CdS 薄膜, 利用扫描电镜、XRD 以及透射光谱等测试手段, 研究了两种制备方法对不同衬底生长 CdS 薄膜形貌、结构和光学性能的影响。研究表明, 不同方法制备的 CdS 薄膜表面形貌均依赖于衬底的类型, 水浴法制备的 CdS 薄膜晶粒度较大, 表面相对粗糙。不同方法制备的 CdS 薄膜均为立方相和六角相的混相结构, 溅射法制备的多晶薄膜衍射峰清晰、尖锐, 结晶性较好。水浴法制备的 CdS 薄膜透过率整体低于溅射法, 但在短波处优势明显。

**关键词:** CdS 薄膜; 磁控溅射; 化学水浴; TCO

**中图分类号:** O484.4 **文献标识码:** A

### Effect of different substrates on the properties of CdS thin film deposited by different technique

CONG Jia-Ming<sup>1</sup>, PAN Yong-Qiang<sup>1</sup>, WU Yun-Hua<sup>2</sup>, ZHANG Chuan-Jun<sup>2,3</sup>, WANG Shan-Li<sup>2\*</sup>

(1. Xi'an Technological University, School of Optoelectronics Engineering, Xi'an 710032, China;

2. Shanghai Center for Photovoltaics, Shanghai 201201, China;

3. National Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

**Abstract:** The CdS thin films were prepared on ITO, FTO and AZO substrates by RF magnetron sputtering technique and chemical bath deposition technique. The morphology, structure and optical properties of all samples were characterized by the scanning electron microscopy, X-ray diffraction and ultraviolet-visible spectroscopy. The results show that the microstructure of CdS thin films dependent on the type of substrate by different deposition techniques, the grain size is larger by chemical bath deposition technique, but the surface are relatively rough. All the prepared CdS thin films show a mixed phase structure of cubic and hexagonal. The diffraction peaks by sputtering is clear, sharp, and the crystalline is better than chemical bath deposition technique. The optical transmittance of CdS thin film by chemical bath deposition technique is inferior to those of CdS films by sputtering, but the advantage in the short wave direction is clearly.

**Key words:** CdS thin film, magnetron sputtering, chemical bath deposition, TCO

**PACS:** 81.40. jm, 81.15. Cd, 68.55. A-

### 引言

硫化镉(CdS)多晶薄膜是一种 N 型光电导半导体材料, 属直接带隙的 II—VI 族半导体, 带隙宽度为

2.42 eV。由于它具有良好的光电特性, 已成为一种被广泛研究的太阳能薄膜电池窗口材料<sup>[1-2]</sup>。例如, 以 CdS 薄膜作为窗口层的碲化镉(CdTe)和铜铟镓硒(CIGS), 薄膜太阳能电池的最高效率分别达到

收稿日期: 2013-06-18, 修回日期: 2014-02-16

Received date: 2013-06-18, revised date: 2014-02-16

基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KGCX2-YW-384); 上海市 2012 年度“科技创新行动计划”节能减排领域项目(12dz1201000)

**Foundation items:** Supported by the Main Direction Program of Knowledge Innovation of Chinese Academy of Sciences(KGCX2-YW-384), 2012 Annual Energy-Saving and Emission Reduction Projects “Scientific and Technological Innovation Plan of Action” of Shanghai(12dz1201000)

作者简介(Biography): 丛家铭(1989-), 男, 辽宁沈阳人, 硕士研究生, 主要研究领域为太阳能电池和材料。E-mail: jiaming\_smile@126.com

\* 通讯作者(Corresponding author): E-mail: wshanli@hotmail.com

18.7%、20.3%<sup>[3-5]</sup>. CdS 薄膜的制备技术有很多,如电沉积(ED)<sup>[6]</sup>、化学水浴(CBD)<sup>[7]</sup>、MOCVD<sup>[8]</sup>、分子束外延(MBE)<sup>[9]</sup>等,在众多方法中,化学水浴法和磁控溅射法由于工艺简单、沉积过程易于控制、制备温度低等突出优点得到了广泛的应用<sup>[10]</sup>. TCO 薄膜作为太阳能电池中的透明导电层,起到了重要的作用. 目前,与光伏电池的性能要求相匹配的 TCO 薄膜主要有三种,分别是铝掺杂的氧化锌(AZO)薄膜、氟掺杂的二氧化硅(FTO)薄膜以及锡掺杂的氧化铟(ITO)薄膜,由于它们之间有不同的技术性能,所以沉积在不同透明导电薄膜上的 CdS 薄膜的性能也会受到影响<sup>[11]</sup>,因此研究不同制备技术对在这三种 TCO 层上生长 CdS 薄膜性能的影响,其结果对于薄膜太阳能电池窗口层的制备,有重要的参考价值.

本文参考上层配置 CdS/CdTe 薄膜太阳能电池的结构和制备工艺,分别利用化学水浴法和磁控溅射法在 AZO、FTO、ITO 三种透明导电玻璃上沉积 CdS 薄膜,并研究了化学水浴法和磁控溅射法对这三种透明导电玻璃衬底上沉积 CdS 薄膜的表面形貌、晶体结构、可见光透过率等特性的影响.

## 1 试验方法

实验中,分别采用大小为 6 cm × 6 cm 的 AZO、ITO、FTO 透明导电玻璃,镀制 CdS 薄膜前依次采用清洗剂、丙酮、甲醇超声震荡及去离子水等对衬底进行清洗,最后用干燥 N<sub>2</sub> 气吹干.

CdS 薄膜的制备分别采用水浴法和射频磁控溅射法进行制备. 水浴法制备 CdS 薄膜所用药品为分析纯试剂,采用二次去离子水配置,各成分的浓度分别为 CdSO<sub>4</sub> 1.5 × 10<sup>-3</sup> mol/L, SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 7.5 × 10<sup>-2</sup> mol/L, NH<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O 1.8 mol/L, 起始温度控制在 85 °C,将清洗干净的衬底用夹具固定后放入溶液中,采用恒温磁力搅拌器持续搅拌,沉积时间为 10 min,沉积结束后,将样品放入去离子水中超声清洗 5 min,去除表面较大的颗粒,再用氮气吹干,存放于干燥箱中备用.

采用射频磁控溅射系统制备 CdS 薄膜,所用 CdS 靶材的纯度为 99.999%,本底真空低于 4.2 × 10<sup>-4</sup> Pa. 衬底通过电阻丝加热到 85 °C,采用氩气(Ar)作为放电气体,通过质量流量计控制气体流量. 实验中,溅射功率为 35 W,工作压强为 1.0 Pa,衬生长时间 30 min.

采用场发射扫描电子显微镜(Siron 200 1615)

分析 CdS 薄膜的表面形貌,采用 X 射线衍射图谱(BRUKER D8 DISCOVER)测量薄膜的结构,测量条件为 Cu-Kα 射线,扫描速度为 0.02°/s;采用探针式台阶仪(Veeco DekTak150)测试薄膜厚度和表面粗糙度;采用紫外可见分光光度计(Cary 5000)测量薄膜的透射光谱.

## 2 测试结果及分析

### 2.1 形貌分析

相同的工艺条件下通过化学水浴法分别在 AZO、ITO、FTO 透明导电玻璃衬底上沉积了 CdS 薄膜,并测得了三种不同衬底上 CdS 薄膜的 SEM 照片,如图 1 所示.

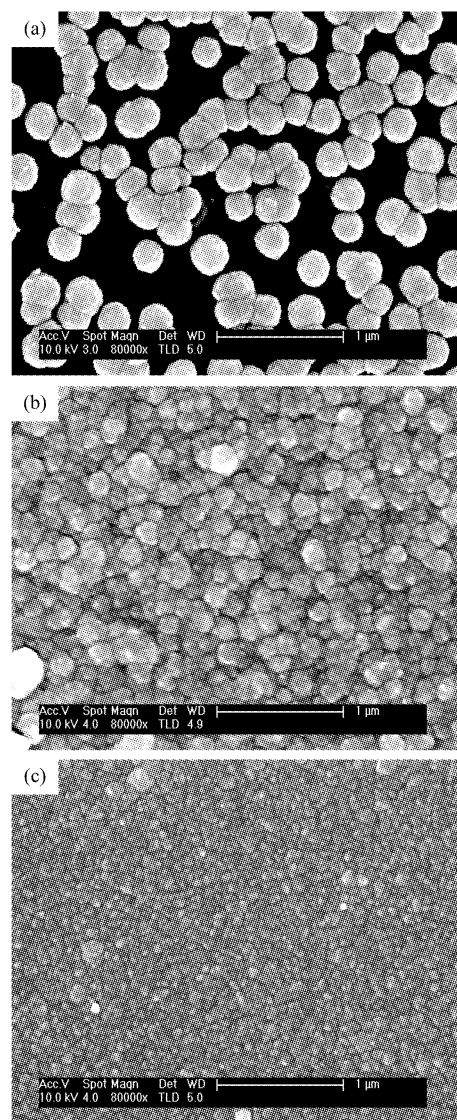


图1 水浴法制备 CdS 薄膜的 SEM 形貌

(a) AZO 衬底, (b) FTO 衬底, (c) ITO 衬底

Fig. 1 SEM images of the CdS Films prepared by CBD

(a) AZO substrate, (b) FTO substrate, (c) ITO substrate

由图 1 可以看到,在 FTO、ITO 衬底上,CdS 薄膜均连续、质密,晶粒分布均匀.通过对比发现,不同 TCO 衬底上沉积的 CdS 薄膜表面形貌完全不同,晶粒大小存在明显差异,具体数值如表 1 所示,在 ITO 衬底上生长的 CdS 薄膜的晶粒较小,表面相对平整,而在 AZO 衬底上制备的 CdS 薄膜不连续,由于 AZO 薄膜中的 ZnO 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  均为两性氧化物,在水浴法制备中遇到氨水后发生反应,膜面部分脱落,导致 CdS 无法均匀吸附在衬底表面.

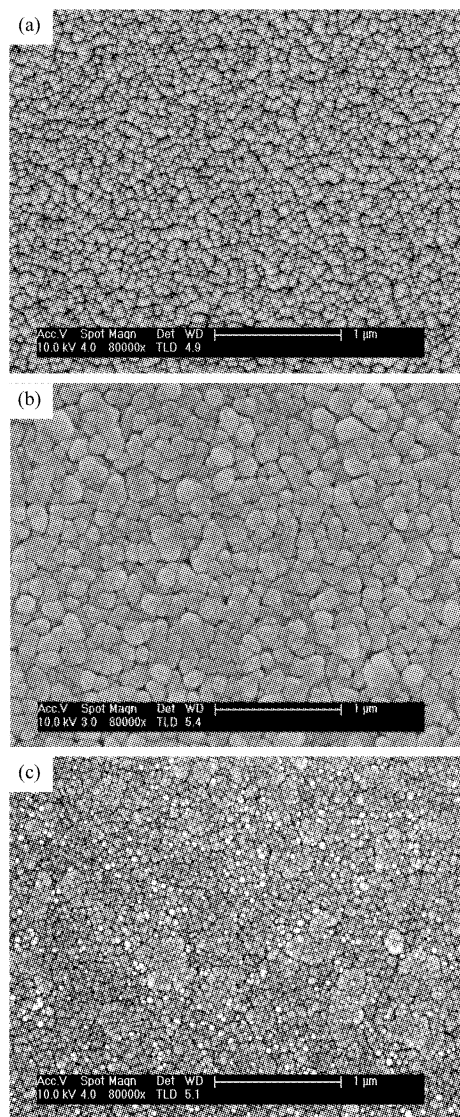


图 2 溅射法制备 CdS 薄膜的 SEM 形貌  
(a) AZO 衬底, (b) FTO 衬底, (c) ITO 衬底  
Fig. 2 SEM images of the CdS films prepared by sputtering  
(a) AZO substrate, (b) FTO substrate, (c) ITO substrate

图 2 为磁控溅射法在 FTO、ITO、AZO 衬底上制备 CdS 薄膜的 SEM 形貌.图中所显示的样品膜面均匀性、致密程度较好,无明显的针孔缺陷.与化学水

浴法相比,磁控溅射法制备的 CdS 薄膜晶粒度较小,表面相对光滑.结合图 1 观察发现,三种不同衬底上制备 CdS 薄膜的表面形貌与衬底表面有着密切的关系,通过表 1 可以看到,磁控溅射法在 ITO 衬底上制备的 CdS 薄膜粗糙度最小,其次是在 AZO 衬底上制备 CdS 薄膜,在 FTO 衬底上制备的 CdS 薄膜粗糙度相对最大,分析表明上述三种不同的衬底类型均为 CdS 薄膜的生长提供了异质形核,并影响 CdS 薄膜的生长.同时,从表 1 可以看到通过溅射法制备的 CdS 薄膜粗糙度相对于水浴法制备的 CdS 薄膜粗糙度较小,表明不同的生长方法及衬底类型对 CdS 薄膜的形貌均有显著的影响.

## 2.2 结构分析

图 3 所示是化学水浴法以及磁控溅射法在 ITO、FTO、AZO 玻璃衬底上制备的 CdS 薄膜的 XRD 衍射图谱.

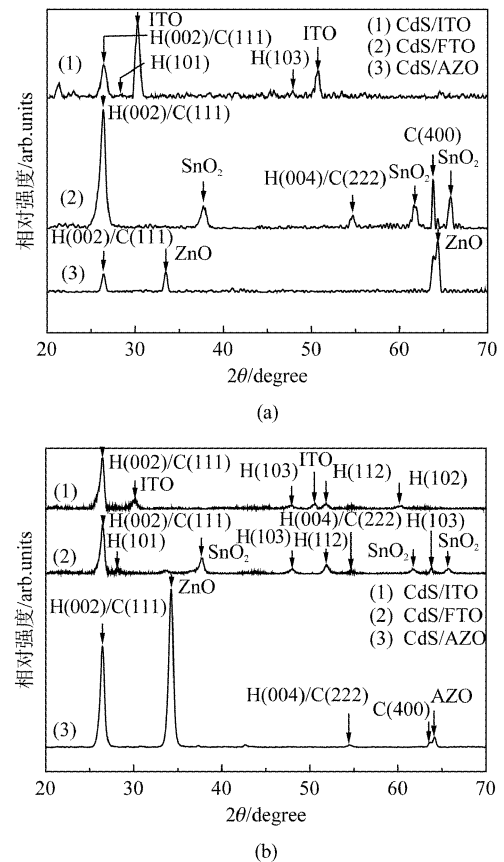


图 3 CdS 薄膜的 XRD 衍射图谱 (a) 化学水浴法, (b) 磁控溅射法  
Fig. 3 XRD patterns of CdS films (a) CBD, (b) sputtering

从图 2 可以看出,在  $2\theta$  等于  $26.5^\circ$  和  $54.58^\circ$  处分别为纤锌矿结构的六角相 H(002)、H(004) 和闪

锌矿结构的立方相 C(111)、C(222)混合晶面,由于晶面间距很相近,所以二者晶面取向重叠在一起;在  $2\theta$  等于  $28.18^\circ$ 、 $47.83^\circ$ 、 $51.82^\circ$  和  $60.84^\circ$  时分别出现六角相 H(101)、H(103)、H(112)、H(104) 晶面的衍射峰位,在  $2\theta$  等于  $63.78^\circ$  出现立方相 C(400) 晶面的衍射峰位,表明不同衬底类型上的 CdS 薄膜均为立方相和六角相的混相结构. 对于水浴法制备 CdS 的样品(图 3(a)), ITO 衬底上的 CdS 薄膜在  $2\theta$  等于  $28.18^\circ$  和  $47.83^\circ$  时分别出现六角相 H(101) 和 H(103) 晶面的微弱衍射峰位,表明水浴法制备的 CdS 薄膜在 ITO 衬底上是以六角相占优势. FTO 衬底上在  $2\theta$  等于  $26.48^\circ$  处沿 H(002)/C(111) 晶面衍射峰相对强度较高,表明水浴法制备的 CdS 薄膜在 FTO 衬底上沿 H(002)/C(111) 晶面择优取向生长,同时,在  $2\theta$  等于  $63.78^\circ$  出现 C(400) 相对强度较强的衍射峰,表明 CdS 薄膜在 FTO 衬底是以立方相占优势的混相组织. 对于磁控溅射的样品(图 3(b)), 在  $2\theta$  等于  $26.5^\circ$  时的 H(002)/C(111) 衍射峰相对强度远大于其它峰位的衍射峰,表明磁控溅射制备的 CdS 薄膜晶粒均沿 H(002)/C(111) 晶向择优取向生长,其中,在 FTO 衬底上 CdS 薄膜沿 H(002)/C(111) 晶向的衍射峰半高宽相对最小,表明薄膜的晶粒尺寸最大,这与 SEM 分析得到的结果一致. 在 AZO 衬底上 CdS 薄膜沿 H(002)/C(111) 晶向的衍射峰相对强度最高,表明薄膜的结晶效果相对最好. 相对而言,磁控溅射法制备的多晶薄膜衍射峰清晰、尖锐,薄膜的结晶性较好,而水浴法结晶较差. 根据晶粒的择优生长取向,表明不同衬底类型以及制备方法对 CdS 薄膜的生长结构有重要的影响.

### 2.3 光学性能分析

图 4 所示为两种方法在不同衬底上制备的 CdS 薄膜的透射光谱.

通过透射光谱可以看到两种工艺制备出的 CdS 薄膜均有很高的透过率. 图 4(a) 中可以看到水浴法制备 CdS 薄膜在小于 500 nm 的波长范围内透过率明显高于溅射所得的 CdS 薄膜,这为后期制备电池组件提供了巨大的优势. 同时,这使得吸收边相对变得平滑,结晶性相对稍差,在 500 nm 以上, CdS 薄膜的透过率迅速上升至 80% 左右,曲线起伏相对较为平稳. 图 4(b) 中在小于 500 nm 的波长范围内 CdS 薄膜对可见光有较强的吸收,透过率很低,在 500 ~ 550 nm 波长范围内透过率上升很快,吸收边陡峭,表明溅射法制备的 CdS 薄膜中晶粒的结晶很好,在大于 550 nm 波长范围 CdS 薄膜的透过率保持在

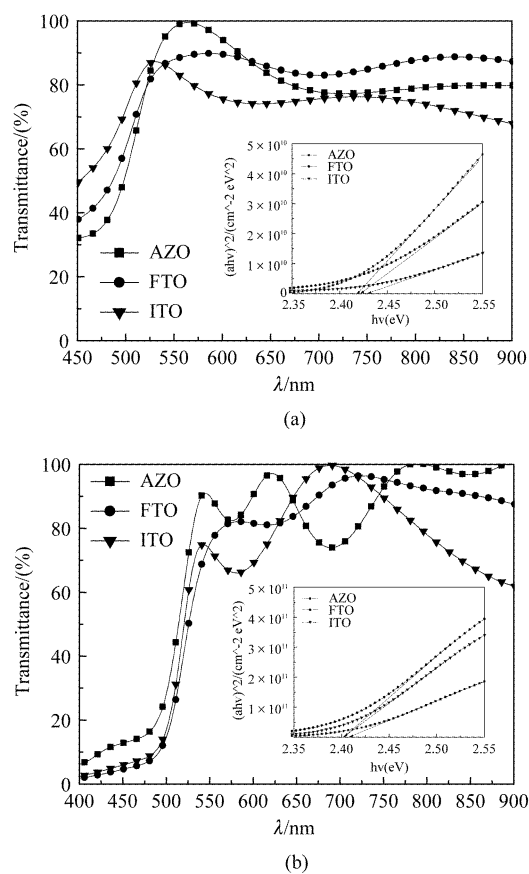


图 4 CdS 薄膜的透射光谱图 (a) 化学水浴法, (b) 磁控溅射法  
Fig. 4 Optical transmittance spectra of CdS films (a) CBD, (b) sputtering

80% 左右并伴有较强的起伏,这是由于入射光产生的干涉效应<sup>[12]</sup>,表明溅射法制备的 CdS 薄膜粗糙度小,上述分析结果与 SEM 图像以及对薄膜结构对应一致.

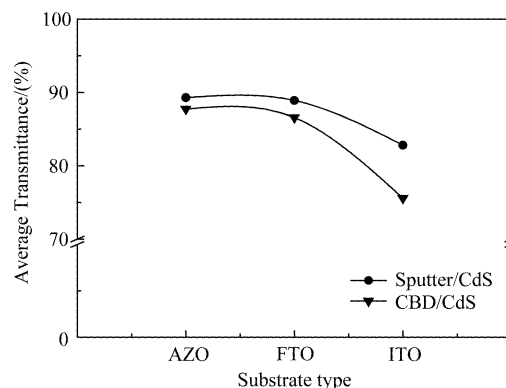


图 5 CdS 薄膜在 550 ~ 850 nm 范围内的平均透过率  
Fig. 5 Average transmittance in the range of 550 ~ 850 nm for CdS films

通过图 5 所示,两种制备方法所得的 CdS 薄膜在 550 ~ 850 nm 透过率均在 80% 上下,相比较而言,磁控溅射法透过率整体略高,依次为  $T\%_{(AZO衬底)} > T\%_{(FTO衬底)} > T\%_{(ITO衬底)}$ ,水浴法具有相同的趋势.通过透射率的测量,根据  $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$  的关系曲线,可以外推得到 CdS 薄膜的禁带宽度值.图 4 右下角的插图是透射光谱的  $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$  关系图.表 1 给出了通过磁控溅射法和水浴法在三种不同衬底上制备 CdS 薄膜的厚度、晶粒大小、表面粗糙度以及禁带宽度,观察  $E_g$  得出,水浴法制备的 CdS 薄膜禁带宽度大于磁控溅射所得.

表 1 CdS 薄膜的厚度 ( $H$ )、晶粒大小 ( $D$ )、表面粗糙度 ( $Ra$ ) 和光学带隙 ( $E_g$ )

Table 1 Thickness ( $H$ ), grain size ( $D$ ), surface roughness ( $Ra$ ) and the band gap ( $E_g$ ) of CdS thin films

样品(制备条件,衬底)	$H/nm$	$D/nm$	$Ra/nm$	$E_g/eV$
CdS(溅射法/AZO 衬底)	153	70 ~ 80	2.3	2.412
CdS(溅射法/FTO 衬底)	171	100 ~ 120	4.1	2.402
CdS(溅射法/ITO 衬底)	158	20 ~ 30	1.9	2.403
CdS(水浴法/AZO 衬底)	—	—	—	—
CdS(水浴法/FTO 衬底)	143	180 ~ 220	58.1	2.425
CdS(水浴法/ITO 衬底)	128	50 ~ 70	39.3	2.431

### 3 结论

采用磁控溅射法和化学水浴法分别在 FTO、ITO、AZO 玻璃衬底上制备了 CdS 薄膜,对比这两种制备方法在不同衬底上生长 CdS 薄膜的形貌、结构和光学性能,结果表明,CdS 薄膜的生长均依赖于 TCO 衬底的类型.化学水浴法沉积在 FTO、ITO 衬底上的 CdS 晶粒度依次减小,其中,ITO 衬底上的 CdS 薄膜表面平整,而 AZO 衬底不适合水浴沉积 CdS,与水浴法相比,溅射法制备的 CdS 薄膜颗粒相对较小,表面平滑;两种制备方法在不同衬底制备的 CdS 薄膜均为六角相和立方相的混相结构,其中水浴法在 ITO 衬底上制备的 CdS 薄膜上以六角相占优势、在 FTO 衬底是以立方相占优势的混相结构,溅射法均以六角相占优势的混相结构,相对而言,溅射法制备的多晶薄膜衍射峰清晰、尖锐,薄膜的结晶性较好;制备方法及衬底类型对 CdS 薄膜的透过率有较大的影响.在 550 ~ 850 nm 范围内水浴法和溅射法在三种 TCO 衬底上沉积的 CdS 薄膜平均透过率变化

趋势相同,依次是:  $T\%_{(AZO衬底)} > T\%_{(FTO衬底)} > T\%_{(ITO衬底)}$ ,其中溅射法沉积在 AZO 衬底上的 CdS 薄膜透过率接近 90%,透光性最好;相对于水浴法而言,磁控溅射法制备的 CdS 薄膜透过率略高,但在小于 550 nm 的短波区域,水浴法制备的 CdS 薄膜吸收限相对左移,作为太阳能电池的窗口层具有明显的优势.

### REFERENCES

- [1] Tsuji M, Aramoto T, Ohyama H, *et al.* Characterization of CdS thin film in high efficient CdS/CdTe solar cells [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2000, **214** - **215**: 1142 - 1147.
- [2] Glynn S, Duenow J, *et al.* Required materials properties for high-efficiency CIGS modules [R], NREL/CP-520-46235, presented at the Society of Photographic Instrumentation Engineers (SPIE) 2009 Solar Energy + Technology Conference. San Diego, California; August 2 - 6, 2009.
- [3] First Solar Inc. <http://www.Firstsolar.com/> [2013-2-26]
- [4] Jackson P, Hariskos D, Lotter E, *et al.* New world record efficiency for Cu (In, Ga) Se<sub>2</sub> thin-film solar cells beyond 20% [J]. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2011, **19**(7): 894 - 897.
- [5] Todorov T K, Tang J, Bag S, *et al.* Beyond 11% efficiency: characteristics of state-of-the-art Cu<sub>2</sub>ZnSn (S, Se) 4 solar cells [J]. *Advanced Energy Materials*, 2013, **3**(1): 34 - 38.
- [6] Yao C Z, Wei B H, Meng L X, *et al.* Controllable electrochemical synthesis and photovoltaic performance of ZnO/CdS core-shell nanorod arrays on fluorine-doped tin oxide [J]. *Journal of Power Sources*, 2012, **207**: 222 - 228.
- [7] Boyle D S, Bayer A, Heinrich M R, *et al.* Novel approach to the chemical bath deposition of chalcogenide semiconductors [J]. *Thin Solid Films*, 2000, **361**: 150 - 154.
- [8] Altosaar M, Ernits K, Krustok J, *et al.* Comparison of CdS films deposited from chemical baths containing different doping impurities [J]. *Thin Solid Films*, 2005, **480**: 147 - 150.
- [9] Ringel S A, Sudharsanan R, Rohatgi A, *et al.* Effects of annealing and surface preparation on the properties of polycrystalline CdZnTe films grown by molecular beam epitaxy [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 1990, **8**(3): 2012 - 2019.
- [10] Vasko A C, All-sputtered CdS/CdTe solar cells on polyimide [C], *InProceeding of the 34th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, Philadelphia, Pennsylvania USA, June 7 - 12, 2009, p: 001552 - 001555.
- [11] Moon B S, Lee J H, Jung H. Comparative studies of the properties of CdS films deposited on different substrates by RF sputtering [J]. *Thin solid films*, 2006, **511**: 299 - 303.
- [12] Ximello-Quebras J N, Mejía-García C, Caballero-Rosas A, *et al.* Photomodulation study in CdS thin films grown by sputtering in a large area [J]. *Thin solid films*, 2003, **431**: 223 - 225.