

水浴法制备 CdS 薄膜产生的本征缺陷对光电学性质的影响

徐 娜¹ 陈 哲¹ 索忠源² 谭乃迪^{*3}

(¹ 吉林化工学院材料科学与工程学院, 吉林 132022)

(² 吉林化工学院机电工程学院, 吉林 132022)

(³ 吉林化工学院化学与制药工程学院, 吉林 132022)

摘要: 采用化学水浴沉积法 (CBD) 在钠钙玻璃衬底上制备硫化镉(CdS)薄膜, 研究不同硫酸镉(CdSO₄)浓度下产生的本征缺陷对 CdS 薄膜光电学性质的影响。采用光致发光光谱、紫外-可见分光光度计及霍尔效应测试系统对薄膜的本征缺陷、光学及电学性质进行分析, 发现 CdS 薄膜主要存在镉间隙(Cd_i)及硫空位(V_s)等本征缺陷, 且 V_s 随 CdSO₄ 浓度的降低而逐渐减少。同时, V_s 缺陷的减少有利于薄膜透过率的提高, 但在一定程度上降低了薄膜的电导率。根据透过率及其相关公式可知, 半导体材料中透过率与电导率成 e 指数反比关系, 适当减小薄膜的电导率可以使其透过率得到大幅度的提高, 理论解释与实验结果相一致。

关键词: 本征缺陷; CdS 薄膜; 化学水浴沉积法; 电学性质; 光学性质

中图分类号: TN304.2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2016)01-0111-06

DOI: 10.11862/CJIC.2016.005

Effect of Intrinsic Defects on Electrical and Optical Properties of CdS Thin Films Deposited by Chemical Bath Deposition

XU Na¹ CHEN Zhe¹ SUO Zhong-Yuan² TAN Nai-Di^{*3}

(¹College of Materials Science and Engineering, Institute of Chemical and Technology, Jilin, Jilin 132022, China)

(²College of Mechanical and Electrical Engineering, Institute of Chemical and Technology, Jilin, Jilin 132022, China)

(³College of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Institute of Chemical and Technology, Jilin, Jilin 132022, China)

Abstract: CdS thin films were deposited on soda-lime glass (SLG) substrates by chemical bath deposition (CBD). Effects of intrinsic defects on electrical and optical properties of CdS thin films deposited at various concentration of CdSO₄ in solution were systemically investigated. Photoluminescence (PL), UV-Visible spectrophotometer and Hall-effect system were used to study intrinsic defects, optical and electrical properties of CdS thin films. Two intrinsic defects (Cd_i and V_s) were found to be existed in CdS films using photoluminescence (PL), and these defects are donor defects. It is found that the intrinsic defects (V_s) decrease with the reduction of CdSO₄ concentration. The variation of the intrinsic defects results in the shifts of transmittance and conductivity. According to the related equations of transmittance, it is indicated that the transmittance is inversely proportional to conductivity of semiconductor materials. Therefore, the decrease of donor defects (V_s) results in the reduction of conductivity and significant increase of the transmittance of CdS thin films, well supporting our experimental results.

Keywords: intrinsic defects; CdS thin film; chemical bath deposition; optical property; electrical property

收稿日期: 2015-08-27。收修改稿日期: 2015-10-19。

国家自然科学基金(No.21404100)和吉林市科技局基金(No.20156423)资助项目。

*通信联系人。E-mail: tannaidi@hotmail.com; 会员登记号: S06N5008M1004。

CdS 多晶薄膜是一种 n 型直接带隙半导体材料,属于 II-VI 族化合物,禁带宽度约为 2.42 eV,由于它具有合适的带隙,所以广泛应用在太阳能电池领域。CdS 薄膜与碲化镉(CdTe)、铜铟镓硒($\text{Cu}_2(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$)、铜锌锡硫($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$)等吸收层形成 p-n 结后,相对于其他硫化物或氧化物薄膜,其晶格失配度较小(1.4%),是目前多层薄膜太阳能电池中缓冲层的最佳选择^[1-6]。在众多制备 CdS 薄膜的方法中,化学水浴沉积法(CBD)由于成本低廉,操作方便应用最为广泛^[7-9]。众所周知,合适的电导率以及高透过率是衡量缓冲层或窗口层薄膜好坏的标准,而这些特征依赖于薄膜本身的性质以及相关制备工艺。影响 CdS 薄膜透过率及电导率的因素有很多,包括薄膜晶粒尺寸,化学配比以及表面粗糙度等。例如较低的晶粒尺寸会使薄膜具有低粗糙度、高透过率等特点,而大晶粒尺寸 CdS 薄膜的电导率较高,这些都有助于提高太阳能电池的转换效率^[10-11]。工艺条件及化学配比的不同会导致在 CdS 薄膜中出现不同的本征缺陷并在带隙当中引入缺陷能级,不同的缺陷能级对 CdS 薄膜的光学及电学性质具有很大影响。然而,关于 CdS 薄膜中本征缺陷对薄膜光、电学性质影响方面的报道相对较少^[12-14],同时针对 CdS 薄膜的光、电学性质之间的相互关系也有待进一步研究。

本文采用 CBD 法制备 CdS 薄膜,通过改变溶液中 CdSO_4 浓度,抑制本征缺陷 V_s 的产生,从而使 CdS 薄膜具有较高的透过率及合适的电导率。同时,采用光致发光谱(PL)、霍尔效应测试系统(Hall-effect system)及紫外-可见分光光谱(UV-Visible),从物理、化学角度对不同 CdSO_4 浓度下制备的 CdS 薄膜的生长机理、缺陷及其产生原因、薄膜光、电学性质的相互关系以及缺陷对光电学性质的影响进行了研究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

本实验使用的化学试剂包括硫酸镉(CdSO_4)、氨水($\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$)以及硫脲($\text{SC}(\text{NH}_2)_2$)(分析纯,苏州亚科化学试剂股份有限公司);分析测试手段包括 X 射线衍射 (XRD)(D8 Focus 德国 Bruker axs 公司 $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$);场发射微区扫描电镜(FESEM)及能谱分析仪(EDX)(S-4800 日本 Hitachi 公司);紫外优化微区拉曼光谱仪 (PL)(PGS/PGM 200 日本 Horiba

公司,激发光源为 He-Cd 激发,波长及功率分别为 325 nm,46 mW);霍尔效应测量系统(HMS 7707 美国 Lakeshore 公司,磁场范围:3~12 kG);紫外可见分光光度计(UV-3101PC 日本 Shimadzu 公司)。

1.2 薄膜制备

据文献报道^[7-9],在化学水浴体系中,通常分别以镉盐和 $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 作为镉源和硫源,而 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 在体系中起到调节 pH 值和配位剂的作用。根据以上原理,本实验分别采用 CdSO_4 和 $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 作为镉源和硫源,首先,采用大小为 1 cm×1 cm 钠钙玻璃作为衬底,在沉积薄膜之前对衬底依次进行丙酮、无水乙醇以及去离子水环境下的超声波清洗,清洗后用 N_2 气吹干备用。然后,在去离子水中配制 CdSO_4 、 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 以及 $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 的混合溶液,在保持其它药品浓度不变 (其中 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 浓度为 $0.1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 浓度为 $0.07\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)的情况下,改变 CdSO_4 浓度(分别为 0.06 、 0.05 、 $0.04\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$),配制出 3 种混合溶液。最后,将清洗好的 3 个衬底分别垂直放入不同混合溶液中并依次放入集热式水浴锅,加热温度为 $70\ ^\circ\text{C}$,保温 30 min。沉积结束后,将样品放入去离子水中进行超声波清洗(5 min),除去表面大颗粒后用 N_2 气吹干。

2 结果与讨论

2.1 形貌表征及能谱分析

图 1 表示不同 CdSO_4 浓度溶液制备的 3 个 CdS 薄膜的表面及断面微观形貌。从图中可以看出,随着 CdSO_4 浓度的下降,薄膜晶粒尺寸分别为 70~200 nm($0.06\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)、100~150 nm($0.05\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)以及 100 nm ($0.04\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$),薄膜厚度分别为 150 nm($0.06\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)、130 nm ($0.05\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 以及 100 nm($0.04\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)。说明薄膜晶粒尺寸逐渐呈现均匀化且薄膜沉积速度减缓,致密度逐渐提高。采用 EDX 对薄膜的 Cd 与 S 相对含量进行测量,见图 2。由图可知,3 个 CdS 薄膜均为贫硫富镉型薄膜,随着溶液中 CdSO_4 浓度的下降,Cd 相对于 S 的比例逐渐减小,最终趋于 1:1(达到准化学配比)。根据 Ortega-Borges 和 Lincot 提出的水浴法制备 CdS 薄膜生长机理可知^[15],CdS 薄膜的生长可以通过亚稳态配合物 $[\text{Cd}(\text{OH})_2\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_{\text{ads}}$ 的分解形成(化学吸附),或者来自溶液中的 CdS 颗粒吸附 (Cd^{2+} 与 S^{2-} 直接接触反应得到 CdS 属于物理吸附)。在高浓度的 CdSO_4 溶液中,后者在成膜过程中占主导地位,由于反应速度

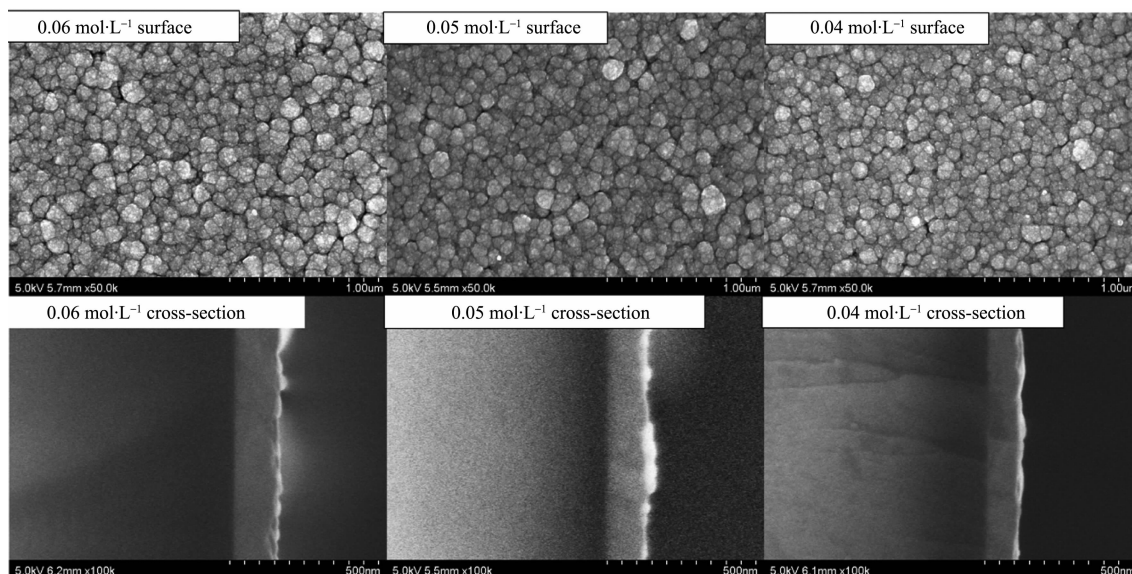


图 1 浓度分别为 0.06, 0.05 和 0.04 mol·L⁻¹ 的 CdSO₄ 溶液制备的 CdS 薄膜表面及断面微观形貌

Fig.1 Surface and cross-section images of CdS thin films prepared with various CdSO₄ concentration (0.06, 0.05 and 0.04 mol·L⁻¹)

较快导致形成的 CdS 薄膜均匀性差、针孔多。同时,在 Cd²⁺ 浓度相对较高的溶液中快速反应会引起贫硫富镉型薄膜的产生。通过降低 CdSO₄ 浓度可以抑制物理吸附过程,减缓反应速度,提高薄膜的均匀性、致密性,同时使薄膜的元素含量趋于准化学配比。

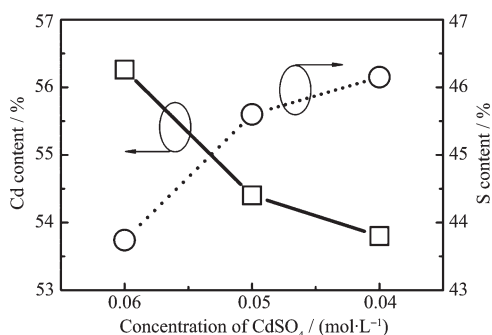


图 2 CdS 薄膜中元素相对含量与 CdSO₄ 浓度之间的相互关系

Fig.2 Compositional analysis of CdS thin films using energy dispersive X-ray (EDX)

2.2 结构表征

图 3 表示不同 CdSO₄ 浓度下的混合溶液制备的 CdS 薄膜 X 射线衍射图。从图 3(a)中可以看出,衍射角 2θ 等于 26.7° 附近对应 CdS 的纤锌矿结构的 H(002)和闪锌矿结构的 C(111)混合晶面,由于晶面间距很相近,所以晶面取向重叠在一起,同时未发现其他化合物的衍射峰^[9,14]。表明在钠钙玻璃衬底上沉积的 CdS 薄膜沿 C(111)/H(002)晶面方向择优

取向生长^[13,16]。为进一步研究不同 CdSO₄ 浓度下 CdS 薄膜的结构变化,将 C(111)/H(002)衍射峰进行了高斯拟合(Gaussian),见图 3(b)。从图中可以看出,随着

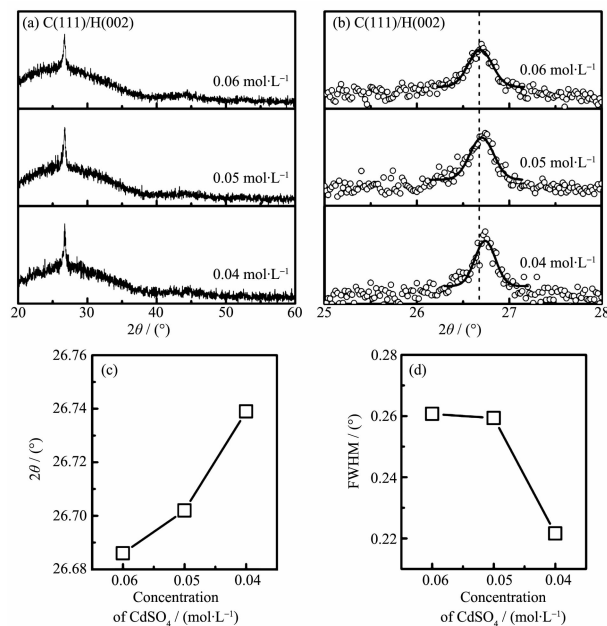


图 3 (a) 不同 CdSO₄ 浓度下制备的 CdS 薄膜 X 射线衍射图; (b) C(111)/H(002)衍射峰放大图; (c) CdS 衍射角度和(d)半高宽与 CdSO₄ 浓度关系图

Fig.3 (a) X-ray diffraction patterns of CdS thin films as a function of CdSO₄ concentration; (b) Enlarge region of C(111)/H(002) diffraction peaks in (a); The diffraction angle (c) and full width at half maximum (FWHM) (d) of CdS thin films as a function of CdSO₄ concentration

CdSO_4 浓度的降低, 衍射角逐渐向大角度偏移且半高宽(FWHM)逐渐减小。通过对图 3(c)~(d)的分析并结合能谱分析结果以及相关文献报道($2\theta=26.5^\circ$, Cd 相对含量为 57%, S 相对含量为 43%)可知^[17], 衍射角度的增加以及半高宽的减小可能是因为在薄膜中 Cd 的含量相对减小, Cd 与 S 的比例逐渐趋于 1:1(准化学配比), 这使得 CdS 薄膜中晶格畸变减小, 导致晶面间距减小以及晶格中应力的释放。

2.3 本征缺陷分析

为了研究制备溶液中 CdSO_4 浓度对 CdS 薄膜中本征缺陷的影响, 我们对 CdSO_4 溶液浓度分别为 0.06 和 $0.04 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时制备的 CdS 薄膜进行了光致发光(PL)光谱的测量, 见图 4。由于光谱中存在多个发光峰的叠加, 所以对光谱进行了高斯拟合。从图 4(a)中可以看出, 对于 CdSO_4 溶液浓度为 $0.06 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时制备的 CdS 薄膜, 拟合后的 PL 光谱包括 6 个发光峰, 分别位于 1.6、1.82、2.12、2.35、2.5、3.2 eV。根据文献报道, 位于 1.6 与 1.82 eV 的发光峰通常归因于电子从本征缺陷 V_s 相关的施主能级到价带的跃迁^[18-20]。位于 2.12 eV 的发光峰来自于 Cd_i 与 V_{cd} 之间的施主受主对跃迁, 而位于 2.35 eV 的发光峰则归因于电子从 Cd_i 相关的施主能级到价带的跃迁^[18,20-22]。位于 2.5 eV 左右的发光峰来自于电子直接从导带(CBM)到价带(VBM)的跃迁, 而位于 3.2 eV 的

发光峰则可能也与 Cd_i 有关^[17]。从图 4(b)中可以看出, 对于 CdSO_4 溶液浓度为 $0.04 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时制备的 CdS 薄膜, 由 V_s 引起的发光峰(1.6、1.82 eV)基本消失。众所周知, 水浴法制备的 CdS 薄膜中缺陷态密度一般与薄膜元素相对含量以及晶体的生长过程具有很大关联。在贫硫富镉型薄膜中, V_s 缺陷的形成能相对较低, 且在初始溶液中 CdSO_4 浓度较高的情况下, 晶体的快速生长会导致缺陷的增加, 反之则导致缺陷的降低。综上所述, 对于贫硫富镉型的 CdS 薄膜, 其本征缺陷主要由 Cd_i 与 V_s 组成, 且适当降低 CdSO_4 浓度能有效减少薄膜中的 V_s 缺陷的产生。

2.4 电学性质分析

利用霍尔效应测试系统(Hall-effect system)测量了不同 CdSO_4 浓度溶液制备的 CdS 薄膜的相关电学性质, 见图 5。由数据可知 3 个 CdS 薄膜均呈现 n 型导电, 且随着 CdSO_4 浓度的下降, 薄膜载流子浓度逐渐降低(最低达到 $1.3\times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$)。同时, 薄膜电阻率逐渐升高(最高为 $23.5 \Omega\cdot\text{cm}$)。根据文献报道, 产生电子的施主能级主要由 Cd_i 以及 V_s 等施主缺陷所引起^[19,21]。所以, 结合 PL 光谱分析可知, 由于制备溶液中 CdSO_4 浓度的下降导致薄膜中 V_s 施主缺陷的减少, 从而降低了薄膜的载流子浓度及电导率。

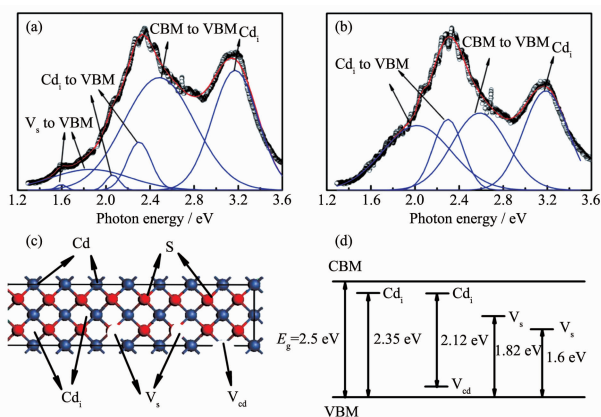


图 4 不同 CdSO_4 浓度制备的 CdS 薄膜室温光致发光光谱(PL): (a) $0.06 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, (b) $0.04 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; CdS 本征缺陷 (c)和相应的能级示意图 (d)

Fig.4 Room temperature photoluminescence spectra (PL) of CdS films with the CdSO_4 concentration of (a) $0.06 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ and (b) $0.04 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; Schematic Representations of CdS lattice structure with intrinsic defects(c) and energy level diagram of CdS(d)

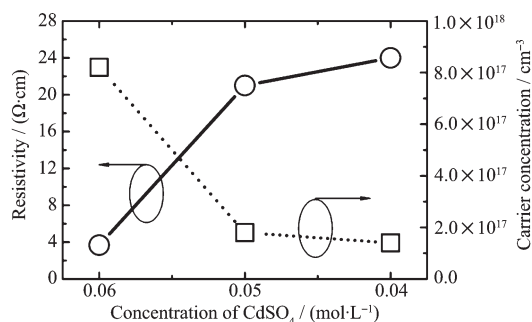


图 5 CdS 薄膜电阻率及载流子浓度与 CdSO_4 浓度关系图

Fig.5 Resistivity and carrier concentration of the CdS thin films prepared with various CdSO_4 concentration

2.5 光学性质分析

采用紫外可见分光光度计对不同 CdSO_4 浓度溶液制备的 CdS 薄膜的透射、吸收谱以及带隙进行了测量, 见图 6。从图 6(a)中可以看出, 随着 CdSO_4 浓度的下降, 制备出的 CdS 薄膜透过率大幅度升高, 在可见光范围内最高可达到 75%~80%。同时,

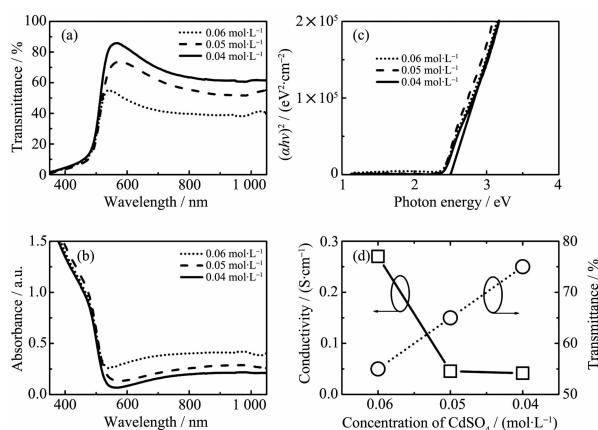


图 6 (a) CdS 薄膜透射谱; (b) CdS 吸收光谱; (c) CdS 光学带隙; (d) 不同 CdSO₄ 浓度下制备的薄膜电导率与透过率的关系图

Fig.6 (a) Transmittance spectra of CdS; (b) Absorption spectra of CdS; (c) Plot of $(\alpha h\nu)^2$ versus E curves for the optical band gap determination of CdS thin films; (d) Conductivity and transmittance of CdS thin films prepared with various CdSO₄ concentration

从图 6(c)中可以看出,3 个 CdS 薄膜的带隙没有发生明显变化,均为 2.5 eV 左右。说明适当降低溶液中 CdSO₄ 的浓度不会对薄膜带隙产生影响,但是会大幅度提高 CdS 薄膜的透过率。薄膜透过率取决于薄膜对光的吸收程度,通常用消光系数以及吸收系数加以表征。因为光具有波粒二相性,光波即为电磁辐射且在传播过程中服从麦克斯韦电磁理论^[23],根据以上理论推导出薄膜的透过率及其与电导率相互关系的公式为

$$T=(1-R)^2e^{-\alpha d} \quad (1)$$

$$\alpha=\frac{2\pi k}{\lambda} \quad (2)$$

$$k^2=-\frac{1}{2}\varepsilon_r\left[1-\left(1+\frac{\sigma^2}{\omega^2\varepsilon_r\varepsilon_0}\right)^{1/2}\right] \quad (3)$$

其中, $T, R, \alpha, d, k, \lambda, \sigma, \omega, \varepsilon_0, \varepsilon_r$ 分别表示薄膜透过率、反射率、吸收系数、薄膜厚度、消光系数、入射光波长、电导率、角频率、真空及相对介电常数。综合以上公式,说明薄膜透过率(T)与电导率(σ)成 e 指数反比关系,这是由于在半导体内有自由电子的存在,光波在半导体内传播过程中激起传导电流,光波的部分能量转换为电流的焦耳热,因此,半导体薄膜的吸收系数决定于薄膜电导率。如图 6(d)所示,随着 CdS 薄膜电导率以及载流子浓度的适当下降,薄膜的透过率得到了大幅度的上升,与上述观

点相一致。同时,从图 6(b)可以看出,CdS 薄膜在可见光范围内的光吸收随溶液中 CdSO₄ 浓度的降低而降低,这是因为 V_s 本征缺陷的减少引起深能级杂质吸收逐渐减弱,在一定程度上也提高了 CdS 薄膜的透过率^[23]。综上所述,CdS 薄膜中 V_s 及 Cd_i 等本征缺陷的存在对薄膜的透过率具有不利影响,通过降低制备溶液中 CdSO₄ 浓度,可以有效抑制 CdS 薄膜中 V_s 缺陷的产生,在适当降低薄膜电导率的情况下能有效地提高 CdS 薄膜的透过率。

3 结 论

本文采用化学水浴法,通过改变溶液中 CdSO₄ 浓度,制备出 Cd 相对含量不同的贫硫富铜型 CdS 薄膜。对薄膜中本征缺陷、电学及光学性质进行分析后发现在贫硫富铜型 CdS 薄膜中主要存在 V_s 及 Cd_i 等施主缺陷,而这些施主缺陷的存在一定程度上提高了薄膜的电导率却大幅度降低了薄膜的透过率。根据透过率及其相关公式得出 CdS 薄膜透过率与电导率之间存在 e 指数反比关系。因此,通过降低制备溶液中 CdSO₄ 的浓度,能有效地减少 V_s 施主缺陷的产生,得到了具有高透过率且合适电导率的 CdS 薄膜。但是,影响 CdS 本征缺陷的因素有很多,如 CdS 化学配比、制备工艺等,对于其他因素对 CdS 薄膜缺陷的影响有待进一步研究。

参考文献:

- [1] Singh O P, Muhunthan N, Singh V N, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2014**,**146**:452-455
- [2] Suryawanshi M P, Agawane G L, Bhosale S M, et al. *Mater. Technol.*, **2013**,**28**:98-109
- [3] Shirakata S, Ohkubo K, Ishii Y, et al. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2009**,**93**:988-992
- [4] Ghosh B, Ghosh D, Hussain S, et al. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **2014**,**24**:74-82
- [5] Sho S, Hiroyuki O, Kouichi I, et al. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2014**,**53**:05FW11
- [6] Akiko A, Masakazu Y, Sho S. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2014**,**53**:05FW12
- [7] de Melo O, Hernández L, Zelaya-Angel O, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **1994**,**65**:1278-1280
- [8] Boyle D S, Bayer A, Heinrich M R, et al. *Thin Solid Films*, **2000**,**361-362**:150-154
- [9] Cao M, Sun Y, Wu J, et al. *J. Alloys Compd.*, **2010**,**508**:297-300
- [10] Tsai C T, Chuu D S, Chen G L, et al. *J. Appl. Phys.*, **1996**,

- 79:9105-9109
- [11]Cortes A, Gómez H, Marotti R E, et al. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2004**,**82**:21-34
- [12]Abken A E, Halliday D P, Durose K. *J. Appl. Phys.*, **2009**, **105**:064515
- [13]Seo W O, Jung Y, Kim J, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2014**,**104**: 133902
- [14]Subba Ramaiah K, Pilkington R D, Hill A E, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2001**,**68**:22-30
- [15]Ortega-Borges R, Lincot D. *J. Electrochem. Soc.*, **1993**,**140**: 3464-3473
- [16]Kim M, Min B K, Kim C D, et al. *Curr. Appl. Phys.*, **2010**, **10**:S455-S458
- [17]Muthusamy M, Muthukumaran S, Ashokkumar M. *Ceram. Int.*, **2014**,**40**:10657-10666
- [18]Ariza-Calderon H, Lozada-Morales R, Zelaya-Angel O, et al. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **1996**,**14**:2480-2482
- [19]Vigil O, Riech I, Garcia-Rocha M, et al. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **1997**,**15**:2282-2286
- [20]Aguilar-Hernández J, Contreras-Puente G, Morales-Acevedo A, et al. *Semicond. Sci. Tech.*, **2003**,**18**:111-115
- [21]Agata M, Kurase H, Hayashi S, et al. *Solid State Commun.*, **1990**,**76**:1061-1065
- [22]Mejía-García C, Escamilla-Esquivel A, Contreras-Puente G, et al. *J. Appl. Phys.*, **1999**,**86**:3171-3174
- [23]LIU En-Ke(刘恩科), ZHU Bing-Sheng(朱秉升), LUO Jin-Sheng(罗晋生). *Semiconductor Physics*(半导体物理学). Beijing: Electronic Industry Press, **2012**.