电子束蒸发制备用于薄膜太阳能电池的 CdS 多晶薄膜

耿　雷[1]，方　力[1]，徐　岭[1]，苏为宁[2]，
于　瑶[2]，肖金荣[1]，徐　骏[1]，马忠元[1]

（1. 南京大学电子科学与工程学院，南京　210093；
2. 南京大学物理学院，南京　210093）

摘要：利用电子束蒸发方法，在 p 型硅及玻璃衬底上制备了 CdS 多晶薄膜。对不同衬底温度制备的样品，通过 X 射线衍射（X-ray diffraction，XRD）、原子力显微镜（atomic force microscope，AFM）、光学透过率谱和吸收谱等测试手段研究 CdS 多晶薄膜结构和光电性能。结果表明：CdS 薄膜表面均匀、致密，均表现出沿＜002＞晶向择优生长，随着衬底温度的升高，晶粒尺寸增大，择优取向增强。CdS 薄膜的光学带隙在 2.42～2.48 eV 之间，随着衬底温度的升高而升高。CdS 多晶薄膜与 p 型硅衬底形成的异质结表现出良好的整流特性和光伏效应，适合作为薄膜太阳能电池的窗口层。

关键词：微电子学与固体电子学；CdS；多晶薄膜；电子束蒸发；薄膜太阳能电池
中图分类号：O484　　**文献标识码**：A　　**文章编号**：1674-2850(2012)08-1454-6

Electron beam evaporated cadmium sulphide thin films for thin-film solar cell applications

GENG Lei[1], FANG Li[1], XU Ling[1], SU Weining[2], YU Yao[2],
XIAO Jinrong[1], XU Jun[1], MA Zhongyuan[1]

(1. *School of Electronic Science and Engineering, Nanjing University, Nanjing* 210093, *China*;
2. *School of Physics, Nanjing University, Nanjing* 210093, *China*)

Abstract: Cadmium sulphide (CdS) thin films were deposited by electron beam evaporation at different substrate temperatures. The structural characteristics were studied by the X-ray diffraction (XRD) pattern. The CdS films are polycrystalline, exhibiting a preferred orientation along the (002) plane. Atomic force microscopy (AFM) reveals that the root mean square (RMS) roughness of the films increases as the substrate temperature increases. The optical band gap values of CdS films increase slightly with the increasing substrate temperature, in the range of 2.42-2.48 eV. The electrical characteristics of CdS/p-Si heterojunctions were investigated. Excellent rectifying and photovoltaic properties were observed.

Key words: microelectronics and solid state electronics; CdS; polycrstalline thin films; electron beam evaporation; thin-film solar cell

0　引言

对 CdTe，CuInSe 等太阳能电池的研究，使得 CdS 薄膜受到广泛关注。CdS 作为一种直接禁带的

基金项目：国家自然科学基金（50872051，60976001）；高等学校博士学科点专项科研基金（20090091110010）；江苏省国际科技合作计划（BZ2010068）；国家重点基础研究发展计划（973 计划）（2007CB613401，2010CB934402）
作者简介：耿雷（1986—），男，硕士研究生，主要研究方向：半导体材料
通信联系人：徐岭，教授，主要研究方向：II-VI 族半导体纳米晶体光电特性. E-mail：xuling@nju.edu.cn

n 型半导体，禁带宽度约为 2.42 eV，是良好的薄膜太阳能电池窗口层材料，通常淀积在 p 型半导体材料如 CdTe[1~3]，$CuInSe_2$[4]上以组成异质结薄膜太阳能电池。为进一步提高 CdTe 等化合物薄膜太阳能电池的效率，缩小其与传统 Si 太阳能电池的差距，改进 CdS 薄膜的制备方法和性能成为研究的热点问题。

目前，CdS 薄膜的制备方法主要有物理方法，如溅射（sputtering)[5~6]、真空蒸发（vacuum evaporation)[2]等，以及化学方法，如喷雾热分解法（spray pyrolysis)[3]、化学浴沉积法（chemical bath deposition，CBD)[1,7~8]、电化学沉积法（electrodeposition)[9]等。其中，CBD 制备 CdS 薄膜因其成本低、工艺较简单，为最常见的制备手段。但与干法制备工艺相比较，湿法工艺带来不可避免的废液问题，同时因为吸收层一般采用干法制备[1,10]，干法和湿法相结合的制作程序不利于生产流水线作业。因此，采用全干法的工艺是努力的方向。

电子束蒸发具有成本低、生产工艺简单、可大面积镀膜等优点。目前，利用电子束蒸发制备 CdS 薄膜鲜见报道。为此，课题组采用电子束蒸发制备了 CdS 多晶薄膜，并对其结构、表面形貌、光学及电学性质进行表征，研究不同衬底温度的影响，为该工艺的可行性和进一步优化提供参考。

1 实验

采用成都南光仪器有限公司生产的 ZZS450-1/D 型电子束蒸发系统，在高真空下淀积 CdS 薄膜。利用涡轮分子泵实现真空，本底真空度为 4×10^{-4} Pa. 通过管状加热器对衬底加热，衬底温度设置为 25，100，150，200℃. 托盘架在淀积时维持匀速转动，以保证薄膜的均匀性。蒸发源采用纯度为 4N 的 CdS 粉末，由经高压加速的偏转电子束加热。玻璃衬底用丙酮超声清洁，P 型硅 Si 衬底用热碱液清洗后，在浓度为 2%的氢氟酸中浸泡 30 s，以去除自然氧化层。电子枪蒸发束流维持在 25 mA，高压 6 kV. 淀积速率为 0.2 nm/s，淀积厚度为 150 nm，由晶振膜厚仪检测。

不同衬底温度下生长的样品，采用 X 射线衍射仪（Bruker-AXS，D8 ADVANCE，40 kV，25 mA，铜靶，Kα 线，λ=0.154 nm）对其结构进行表征；表面形貌采用 AFM（Veeco，NS3D）进行观察；采用紫外-可见分光光度计（Shimazu，UV 3600）测量薄膜的光学性质；在无光照和 100 mW/cm^{2}的辐射强度下分别测量了 CdS/p-Si 异质结的 I-U 特性曲线（Keithley，2611A；Newport，Sol2A)。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

图 1 为不同衬底温度下淀积的 CdS 薄膜的 XRD 谱，可以看出：得到的 CdS 薄膜均为六方相，并呈现沿＜002＞晶向的择优取向生长。随着衬底温度的升高，择优趋势增强，对应于＜002＞晶向的衍射峰强度增加，半高宽变窄，显示晶粒不断长大。同时，其他晶向的衍射峰开始出现。结晶度好的 CdS 薄膜可以有效降低太阳能电池串联电阻，减少缺陷态密度，改善光生载流子的收集。并且，六方相的 CdS 比四方相更加稳定[11]，更适合用作太阳能电池的窗口层。根据谢乐（Scherer）公式［式（1)］估算出 CdS 薄膜的晶粒尺寸，如表 1 所示。

$$D = k\lambda/\beta\cos\theta, \qquad (1)$$

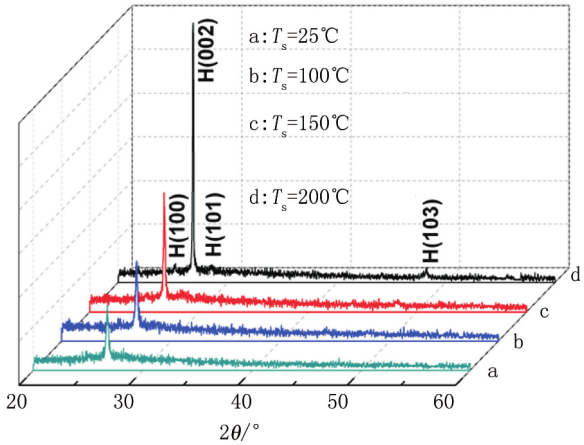


图 1 不同衬底温度制备的 CdS 薄膜的 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of CdS thin films deposited at different substrate temperatures

其中，β为衍射峰的半高；λ=0.154 nm；k为常数；θ为衍射角。

表 1　不同衬底温度制备的 CdS 薄膜<002>晶向晶粒尺寸

Tab. 1　Structural parameters of the CdS thin films

沉积温度/℃	<002>晶向衍射峰半高宽/°	晶粒尺寸/nm
25	0.252	32
100	0.218	37
150	0.172	47
200	0.110	73

2.2　表面形貌

图 2 为在不同衬底温度下淀积的 CdS 薄膜的 AFM 照片。可以看到：薄膜表面连续、致密，这有利于后续薄膜的淀积，同时还可以避免在吸收层和顶电极之间产生漏电通道，可提高电池器件的转换效率和稳定性，初步显示了电子束蒸发的优势。随着衬底温度的升高，薄膜中的晶粒尺寸逐渐增大，与由谢乐公式计算所得的趋势一致。同时，样品表面粗糙度（RMS roughness）随衬底温度呈现显著增大趋势，如图 3 所示，而粗糙度已知与晶粒尺寸强烈相关[6]，该变化趋势与从 XRD 谱得到的结论一致。此外，这种变化对于窗口层材料有着重要的作用，因为表面粗糙度的增加可减少因反射造成的损失，可有效提高薄膜太阳能电池性能[12]。

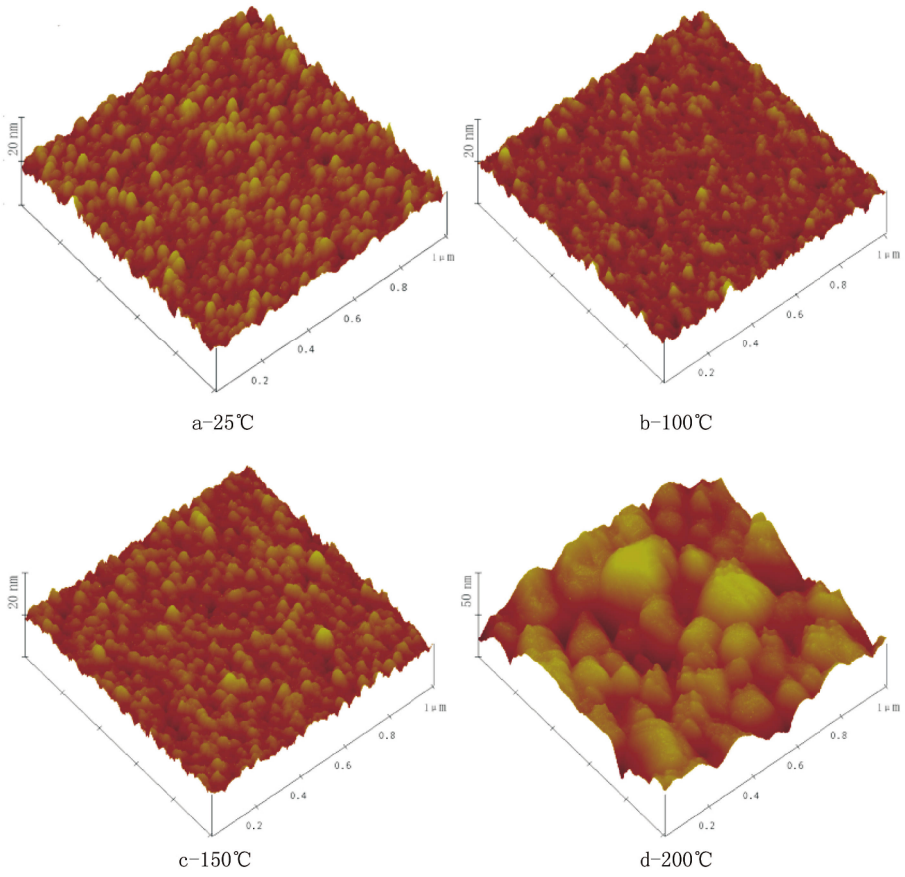


图 2　不同衬底温度制备的 CdS 薄膜的 AFM 照片

Fig. 2　AFM images of CdS thin films deposited at different substrate temperatures

2.3　紫外-可见吸收谱

CdS 薄膜的反射和透射光谱测试如图 4、图 5 所示。随着衬底温度的升高，薄膜的反射率降低，与

AFM 分析得出的推论一致。薄膜光透过性良好，550 nm 以后波段平均透过率在 60%以上。衬底温度升高，曲线的吸收边趋于陡直。同时，吸收边随着衬底温度升高，有向短波长方向移动的趋势（burstein-moss shift），因为它提高了 CdS 薄膜在太阳光谱最强波段的透射率[13]，对于增加吸收层材料对太阳光的吸收有积极意义。

CdS 吸收边的移动与其光学带隙的变化相关，已知 CdS 属于直接带隙的半导体，对于直接带隙的半导体，吸收系数 α 与光子能量 $h\nu$ 满足下列方程[14]：

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g), \qquad (2)$$

其中，A 为常数；E_g 为光学带隙。根据其光吸收系数 α 数据做出 $(\alpha h\nu)^2$-$h\nu$ 的关系图，通过将曲线的线性部分

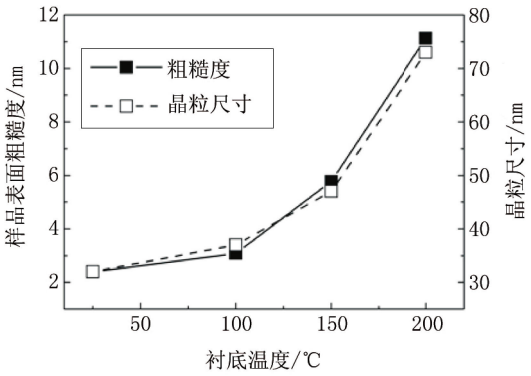


图 3 不同衬底温度淀积的样品表面粗糙度及晶粒尺寸的变化

Fig. 3 Variation of the RMS roughness and grain sizes of CdS thin films

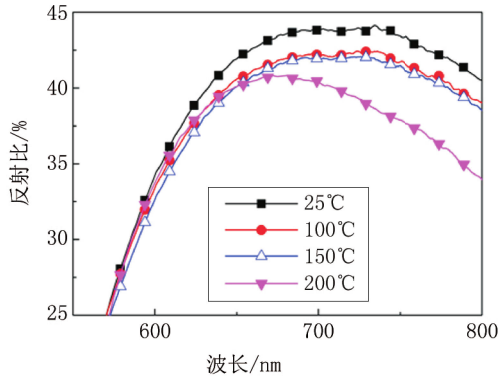


图 4 不同衬底温度淀积的薄膜样品的反射谱

Fig. 4 Optical reflectance spectra of CdS thin films deposited at different substrate temperatures

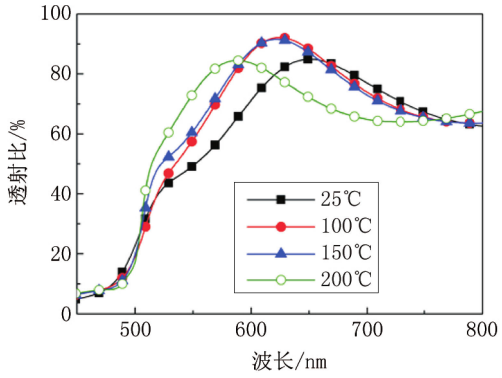


图 5 不同衬底温度制备的 CdS 薄膜透射谱

Fig. 5 Optical transmittance spectra of CdS thin films deposited at different substrate temperatures

反向延长，与能量轴相交得出不同衬底温度淀积的 CdS 薄膜的光学带隙，如图 6 所示。可以发现：样品的光学带隙随衬底温度的上升而增大，由室温时的 2.42 eV 增大为 200℃时的 2.48 eV. 光学带隙随生长温度变化的主要原因是薄膜中 Cd 含量不同。随着衬底温度的升高，Cd 的附着系数降低[15]，导致 CdS 薄膜化学计量比发生变化。因此，低温时淀积的薄膜相对于高温下淀积的样品，为富 Cd 的 CdS. 而 Cd 的含量增加会导致光学带隙变小[8]。

2.4 电学特性

已知 CdS 是一种 n 型半导体[16~17]，作为窗口层材料，对其电学性能的测试也很重要。在去除自然氧化层的 p 型硅衬底上淀积了 300 nm 的 CdS 薄膜，制备了面积为 0.5 cm^2 的 CdS/p-Si 异质结，利用热蒸发的方法在 CdS 薄膜上蒸镀了铝电极。铝的功函数为 4.4 eV，与 CdS 的电子亲和能 4.5 eV 接近，因此 CdS 薄膜与 Al 接触不会产生势垒，可以形成欧姆接触[18]。对异质结进行了光、暗电导的测试，其 J-U 特性曲线如图 7 所示。由图 7 可知：在正负偏压下不对称的电流密度曲线表明异质结具有良好的整流特性。光照时，电流增大，异质结表现出光生伏特效应。结果表明：电子束蒸发工艺制备的 CdS 薄膜适合用作窗口层材料。需要指出，文中样品均为原始淀积，其他工艺制备的 CdS 薄膜通常需后续退火处理[6,19]，特别是在 $CdCl_2$ 气氛下退火[20~21]，以改善薄膜结晶程度，从而显著改善薄膜的电学特性，提高器件表现。

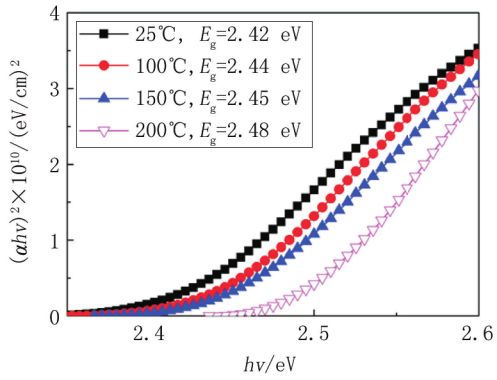


图 6　不同衬底温度制备的 CdS 薄膜的 $(\alpha hv)^2$-hv 曲线

Fig. 6　Tauc plot of $(\alpha hv)^2$-hv for CdS thin films deposited at different substrate temperatures

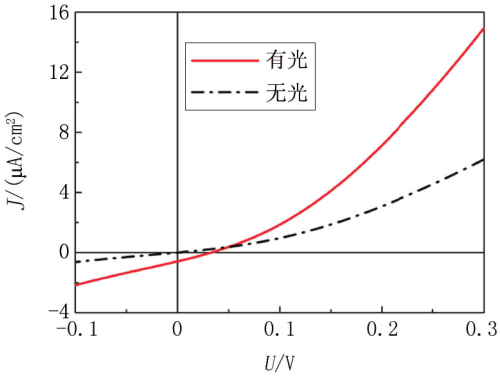


图 7　CdS/p-Si 异质结的 J-U 曲线

Fig. 7　J-U plot for the CdS/p-Si heterojunction

3　结论

采用高真空电子束蒸发系统，在不同衬底温度下淀积的 CdS 多晶薄膜均为六方相结构，并具有高度择优取向生长特征。衬底温度升高，优势方向生长增强。CdS 多晶薄膜表面致密连续，晶粒尺寸随衬底温度升高而增大。CdS 薄膜的吸收边随生长温度增加而趋于陡直，光学带隙增大。n 型 CdS 与 p 型硅衬底形成的异质结表现出良好的整流效应，并具有光伏特性。采用电子束蒸发工艺制备出优良的 CdS 多晶薄膜，可望在薄膜太阳能电池中得到运用。

[参考文献] (References)

[1] BRITT J, FEREKIDES C. Thin-film CdS/CdTe solar cell with 15.8% efficiency[J]. Applied Physics Letters, 1993, 62(22): 2851-2852.

[2] BAYHAN H, ERCELEBI C. Electrical characterization of vacumm deposited n-CdS/p-CdTe heterojunction devices[J]. Semiconductor Science and Technology, 1997, 12(5): 600-608.

[3] MA Y Y, FAHRENBRUCH A L, BUBE R H. Photovoltaic properties of n-CdS/p-CdTe heterojunctions prepared by spray pyrolysis[J]. Applied Physics Letters, 1977, 30(8): 423-424.

[4] SHAY J L, WAGNER S, KASPER H M. Efficient $CuInSe_2$/CdS solar cells[J]. Applied Physics Letters, 1975, 27(2): 89-90.

[5] BYUNG-SIK M, JAE-HYEONG L, HAKKEE J. Comparativestudies of the properties of CdS films deposited on differentsubstrates by R. F. sputtering[A]. Symposium F on Thin Film and Nanostructured Materials for Photovoltaics, EMRS 2005 Conference[C]. Strasbourg: 2006. 299-303.

[6] KIM N H, RYUA S H, NOH H S, et al. Electrical and optical properties of sputter-deposited cadium sulphide thin films optimized by anealing temperature[J]. Mat. Sci. Semicond Process, 2012, 15(2): 125-130.

[7] MOUALKIA H, HARIECH S, AIDA M S. Structural and optical properties of CdS thin films grown by chemical bath deposition[J]. Thin Solid Films, 2009, 518(4): 1259-1262.

[8] MENDOZA-PÉREZ R, AGUILAR-HERNÁNDEZ J, SASTRE-HERNÁNDEZ J, et al. Photoluminescence characteristics of CdS layers deposited in a chemical bath and their correlation to CdS/CdTe solar cell performance[J]. Solar Energy, 2006, 80(6): 682-686.

[9] SASIKALA G, DHANASEKARAN R, SUBRAMANIAN C. Electrodeposition and optical characterisation of CdS thin films on ITO-coated glass[J]. Thin Solid Films, 1997, 302(1): 71-76.

[10] SCHMIDT J, ROSCHER H H, LABUSCH R. Preparation and properties of $CuInSe_2$ thin films produced by selenization of co-sputtered Cu-In films[J]. Thin Solid Films, 1994, 251(2): 116-120.

[11] CORTES A, GOMEZ H, MAROTTI R E, et al. Grain size dependence of the bandgap in chemical bathdeposited CdS thin films[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2004, 82(1-2): 21-34.

[12] TIGAU N, CIUPINA V, PRODAN G. Structural, optical and electrical properties of Sb_2O_3 thin films with different thickness[J]. Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 2006, 8(1): 37-42.

[13] JÄGER H, SEIPP E. Burstein-moss shift in heavily in-doped evaporated CdS layers[J]. Journal of Applied Physics, 1981, 52(1): 425-427.

[14] TAUC J. Amorphous and liquid semiconductors[M]. New York: Plenum Press, 1974.

[15] WILSON J I B, WOODS J. The electrical properties of evaporated films of cadmium sulphide[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1973, 34(3): 171-181.

[16] RAVICHANDRAN K, PHILOMINATHAN P. Investigations on microstructural and optical properties of CdS films fabricated by a low-cost, simplified spray technique using perfume atomizer for solar cell applications[J]. Solar Energy, 2008, 82(11): 1062-1066.

[17] CHAVEZ H, JORDAN M, Mc CLURE J C, et al. Physical and electrical characterization of CdS films deposited by vacuum evaporation, solution growth and spray pyrolysis[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 1997, 8(3): 151-154.

[18] MAHMOUD S A, IBRAHIM A A, RIAD A S. Physical properties of thermal coating CdS thin films using a modified evaporation source[J]. Thin Solid Films, 2000, 372(1): 144-148.

[19] KIM H, KIM D. Influence of CdS heat treatment on the microstructure of CdS and the performance of CdS/CdTe solar cells[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2001, 67(1-4): 297-304.

[20] RINGEL S A, SMITH A W, Mac DOUGAL M H, et al. The effects of $CdCl_2$ on the electronic properties of molecular-beam epitaxially grown CdTe/CdS heterojunction solar cells[J]. Journal of Applied Physics, 1991, 70(2): 881-889.

[21] LEE J H, LEE D J. Effects of $CdCl_2$ treatment on the properties of CdS films prepared by R. F. magnetron sputtering[J]. Thin Solid Films, 2007, 515(15): 6055-6059.