

电子束蒸发沉积 CdS 掺 Cl⁻ 薄膜及其性能研究

陈 哲 董连和 孙艳军 冷雁冰

(长春理工大学光电工程学院, 吉林 长春 130022)

摘要 以 CdS、CdCl₂ 混合物为薄膜材料运用电子束蒸发法, 制备了不同比例的 CdS 掺 Cl⁻ 薄膜。利用 X 射线衍射仪(XRD)、四探针测试仪和紫外可见光光谱仪, 对所制备薄膜的结构、光学及光电导性能进行了测试。结果表明: 采用此方法制备的 CdS 薄膜为六角纤锌矿结构的多晶薄膜, 且具有垂直于基底 *c* 轴的(002)晶面优势取向。Cl⁻ 掺杂摩尔分数为 0.1% 时可提高薄膜的结晶性且掺杂浓度变化对光能隙的影响很小, 仅变化 0.07 eV; 其中亮方块电阻最小值为 100 Ω/□, 光敏性达到了 2.9×10⁵。说明经过 Cl⁻ 的掺杂处理可以明显改善 CdS 薄膜结晶质量和光学及光电导性能。

关键词 薄膜; 太阳能电池; Cl⁻ 掺杂; CdS 晶体; 电子束蒸发法; 光电性能

中图分类号 O484 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS201434.0631001

Investigation on Properties of the Cl⁻ Doped CdS Thin Films Deposited by Electron Beam Evaporation

Chen Zhe Dong Lianhe Sun Yanjun Leng Yanbing

(School of Opto-Electronic Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun, Jilin 130022, China)

Abstract The structure, optical and electrical properties of different Cl⁻ concentrations doped CdS thin film deposited by electron beam evaporation using the mixture of CdS and CdCl₂ has been investigated by means of X-ray diffraction (XRD), four probe tester and ultraviolet-visible spectroscopy. The results indicate that the films prepared by this method are polycrystalline structure with preferred growth orientation (002) which perpendicular to plinth, known as hexagonal phase, the crystallinity of the samples can be improved when the Cl⁻ doping mole fraction is 0.1% and the influence on the optical energy gap is small, the variation is 0.07 eV. The minimum of the bright resistance is 100 Ω/□ and the photo sensitiveness reaches 2.9×10⁵. In conclusion, the crystallinity, optical and electrical properties of CdS thin films can be improved after the Cl⁻ doping process.

Key words thin films; solar cells; Cl⁻ doping; CdS crystal; electron beam evaporation; photoelectric properties

OCIS codes 310.6860; 160.2100; 040.5150; 230.5170

1 引 言

II-VI 族化合物 CdS 是一种重要的直接带隙半导体材料, 禁带宽度约为 2.42 eV。因在太阳能电池、光传感器、光探测器等器件中具有重要的应用而备受关注。与 CdTe 和 CuIn₂Se 等半导体材料具有很好的电学匹配性, 是制作高转换效率太阳能电池窗口层的良好材料。作为太阳能电池的窗口层通常

需要满足以下两个条件: 1) 低电阻率; 2) 高光学透射率。Pal 等^[1]指出半导体薄膜的电阻率和折射率与薄膜的晶粒尺寸密切相关, 而薄膜的晶粒尺寸强烈的依赖于制作工艺^[2], 但是纯 CdS 薄膜电阻率高达 10⁶ Ω·cm。因此, 仅通过改变薄膜的制备工艺无法满足上述要求。一种有效方法是在薄膜中掺入一价阴离子或三价阳离子作为施主杂质使薄膜呈 n-型

收稿日期: 2014-01-26; 收到修改稿日期: 2014-02-09

作者简介: 陈 哲(1986—), 男, 博士研究生, 主要从事光电导材料方面的研究。E-mail: cz9368@163.com

导师简介: 董连和(1953—), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事现代光学制造及光电材料方面的研究。

E-mail: custdong@126.com(通信联系人)

导电。在过去的几十年里,科技工作者对掺 Cu、Sn、Ni、In 等杂质进行^[3-6]研究,并报道了上述几种物质掺杂易于产生杂峰对薄膜性质及晶体结构都有较大影响,但对于 Cl 掺杂 CdS 薄膜性质的研究并不多见。由于 Cl 元素与 S 元素位于周期表相邻族,在替换后对晶体结构影响较小,这将在下文进行描述。

因此,采用电子束蒸发法以 CdCl₂ 为掺杂源制备了 Cl⁻ 掺杂 CdS 薄膜,分析了不同掺杂浓度对 CdS 薄膜结构、光学、光电导性能的影响。

2 实验

2.1 CdS 薄膜的制备

膜层由国产 900-SA 型真空镀膜机制备,基片为经去离子水和醇醚混合液超声清洗处理的 75 mm×25 mm×1.5 mm 载玻片。实验中采用的 CdS 是纯度为 99.999% 的多晶材料, CdCl₂ 为分析纯。为实施掺杂先将 CdCl₂ 水溶液与 CdS 粉末混合搅拌均匀,在 100 °C 温度下恒温 30 min 烘干水份然后用模压机压成厚度约为 3 mm,直径为 10 mm 的圆片。真空封入石英管内,850 °C 温度下烧结 1 h,使 Cl⁻ 充分扩散然后同源蒸发获得不同掺杂比例的 CdS 膜层。所制备膜层的 Cl⁻/CdS 摩尔比例根据范志新等^[7]的半导体材料最佳掺杂摩尔分数理论模型的计算结果分别定为 0.01%、0.05%、0.1%、0.15%、0.2%。基底温度设为 150 °C,真空度设定在 3×10⁻³ Pa,电子枪束流维持在 10 mA,膜层厚度通过单探头 IC/5 石英晶体膜厚控制仪控制在 (2.5±0.1) μm。

2.2 样品测试

采用荷兰菲利普 PW1700 型 X 射线衍射仪 (XRD) (Cu, K α , λ = 0.15406 nm, 40 kV, 150 mA, 连续扫描) 对薄膜晶体结构进行分析;采用紫外可见分光光度计 (UV-2600 型) 分析薄膜的光学吸收性质;采用四探针 (RTS-8 型) 测试薄膜的亮暗方块电阻。采用光照强度为 150 mW/cm² 的溴钨灯作为光源,待照射 2 s 后对亮方块电阻进行测量。

3 实验结果与讨论

3.1 薄膜的结构分析

由电子束蒸发法制得不同 Cl⁻ 掺杂比例 CdS 薄膜的 XRD 图谱,如图 1 所示。从图中可以看出所有薄膜均为纤锌矿六方结构,并没有 Cl⁻ 峰和其他物质峰出现。无掺杂 (掺杂量为零) 和轻掺杂 (掺杂摩

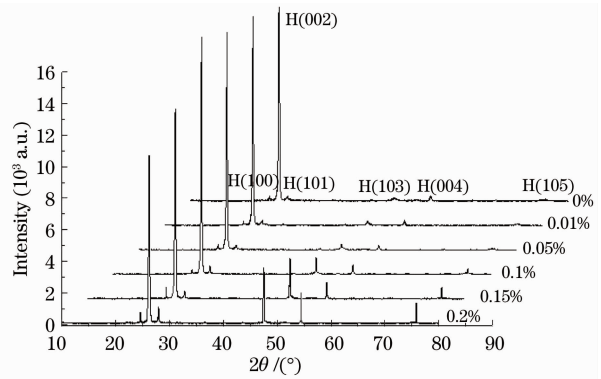


图 1 不同掺 Cl⁻ 摩尔分数下 CdS 薄膜的 XRD 谱
Fig.1 X-ray diffraction (XRD) patterns of CdS films with various Cl⁻ doping mole fraction

尔分数小于 0.15%) CdS 薄膜的 (002) 衍射峰,峰形尖锐,峰强度值较大,说明薄膜沿垂直于基板方向择优生长,同时有 (100)、(101)、(103)、(004)、(105) 等纤锌矿型衍射峰出现。重 Cl⁻ 掺杂 (掺杂摩尔分数 > 0.15%) 的 CdS 薄膜的 XRD 图谱显示, (002) 衍射峰强度值大幅降低,但 (103) 峰显著增强。可以看出薄膜的晶向随 Cl⁻ 掺杂摩尔分数的增大而改变,分析原因可能是在 Cl⁻ 掺杂浓度较低时, Cl⁻ 填补了因真空蒸发而遗失的 S²⁻ 的空位,由于 Cl 元素与 S 元素位于周期表相邻族系原子,半径相差小使 CdS 晶格趋于完整;随掺杂量的不断增加 Cl⁻ 较多的替换 S²⁻ 并进入 CdS 晶格间隙,使 CdS 晶格产生一定程度的破坏^[8-9]。较好的择优取向度与较大的晶粒是形成致密薄膜的关键,分别对 CdS 薄膜的择优取向度和晶粒大小进行了研究。

采用晶面织构系数对薄膜择优取向,程度做了一些估算,其表达式如下:

$$N_{hkl} = \frac{I_{hkl}}{\sum_i I_{h_i k_i j_i}} \times 100\%, \quad (1)$$

式中 I_{hkl} 为 (hkl) 晶面的 X 射线衍射峰积分强度, N_{hkl} 表示 (hkl) 晶面的择优取向程度。分母是对同一 CdS 薄膜 XRD 图谱中出现的所有衍射峰积分强度求和。对于所研究的六方相 CdS 材料,仅对 (002) 晶面的织构系数做了一些估算。同样 (002) 晶面的晶粒尺寸 D 可由下述公式计算出:

$$D = \frac{0.96\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (2)$$

式中 λ 为 X 射线波长, D 为晶粒尺寸, β 为衍射峰的半峰全宽, θ 为布拉格角。上述计算结果列于表 1。从表 1 中可以看出在轻掺杂时, (002) 晶面织构数和晶粒尺寸随 Cl⁻ 掺杂摩尔分数的增加而增大,在掺

杂比例为 0.1% 时达到最大值。而随着 Cl⁻ 掺杂浓度的进一步增大 (>0.15%), (002) 晶面的织构系数和晶粒尺寸反而明显的减小, 这与前面所分析重 Cl⁻ 掺杂时使薄膜的择优取向和对晶粒的损坏是一致的, 表明过量 Cl⁻ 掺杂对 CdS 薄膜择优取向和晶粒长大是十分不利的。

表 1 样品 (002) 晶面的织构系数

Table 1 Sample's texture coefficient of (002) crystal plane and grain size

Samples / (Cl ⁻ doping mole fraction, %)	N ₀₀₂ / %	D / nm
Pure CdS	45.31	44.9
0.01	45.16	47.0
0.05	59.46	48.7
0.1	81.52	50.6
0.15	49.55	37.0
0.2	43.12	35.6

3.2 薄膜的光学性能

厚度为 t 的薄膜在一定波长光照下, 其吸收满足:

$$\alpha t = \ln \frac{(1-R)^2}{T}, \quad (3)$$

式中 α 为吸收系数, R 为反射率, T 为光透过样品前后的强度比值。采用 UV-2600 型紫外可见分光光度计测量各样品的反射率 R 和光透过样品前后的光强并计算出 T , 用称重法计算出薄膜厚度 t , 即可由 (3) 式计算出吸收系数 α 。同时, 光学能隙 E_g 满

足 Tauc 公式^[10]:

$$(ah\gamma)^n = k(h\gamma - E_g), \quad (4)$$

式中 $h\gamma$ 为光子能量, k 为常数, n 为与材料能带结构有关的常数。对于直接能隙材料, 取 $n = 2$ 。作出 $(ah\gamma)^2/h\gamma$ 关系曲线 (如图 2 所示), 将曲线的线性部分外延至与 $ah\gamma = 0$ 直线相交所得的 $h\nu$ 值即为 CdS 的光学能隙 E_g , 结果见表 2。由表 2 中的数据可知, CdS 多晶薄膜的光学能隙并没有因 Cl⁻ 的掺杂而有较大的改变。禁带宽度由未掺杂时的 2.415 eV 变化到掺杂摩尔分数为 0.05% 时的 2.395 eV, 然后继续增大, 直到掺杂摩尔分数为 0.15% 时的 2.427 eV, 后又下降到掺杂摩尔分数为 0.2% 时的 2.38 eV。可以看出, 随掺杂摩尔分数的变化, CdS 薄膜的光能隙变化量只有约 0.07 eV 相对于 CdS 的禁带宽度 2.42 eV 来说变化很小, 说明 Cl⁻ 掺入摩尔分数的变化对 CdS 薄膜光学能隙的影响不大^[11-12]。这与 Petre 等^[13] 的结论基本一致, 他们研究了 CdS:Cu 的光学性质, 认为在一定浓度的掺杂范围内杂质原子对光能隙改变很小, 但同时发现杂质原子的掺入改变了 CdS 薄膜的弱吸收区 (即指数带尾) 的态密度。因篇幅有限, 对此不予以讨论。因此上述讨论只限于对能隙改变较大的线性变化吸收区。

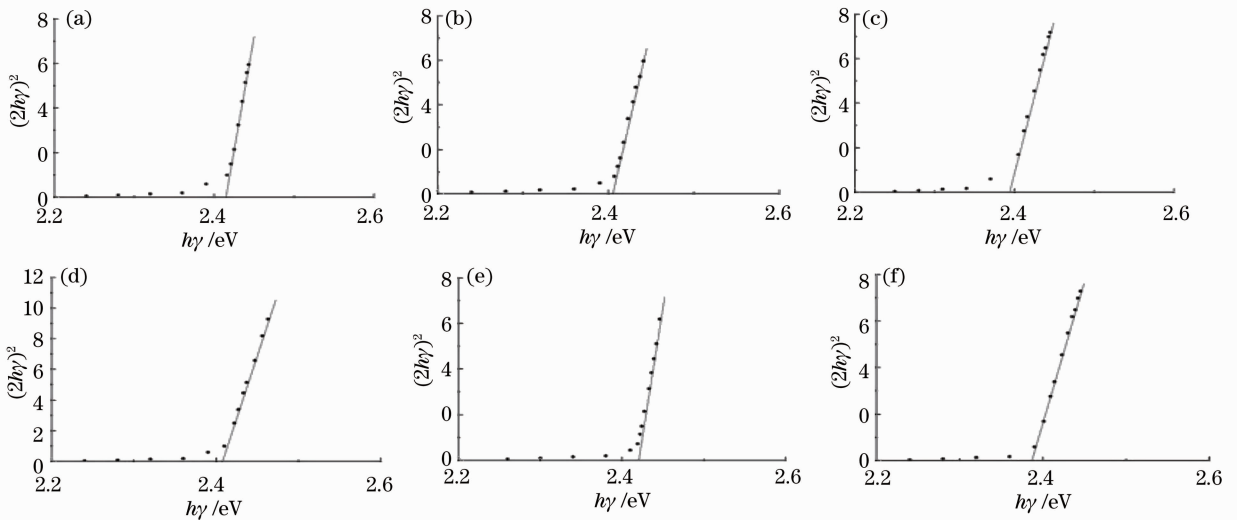


图 2 不同掺 Cl⁻ 摩尔分数 CdS 薄膜的光学隙图。(a) 纯 CdS 薄膜; (b)~(f) 分别为掺 Cl⁻ 摩尔分数为 0.01%, 0.05%, 0.1%, 0.15%, 0.2% 的 CdS 薄膜

Fig. 2 Optical bandgap of CdS films with various Cl⁻ doping mole fraction. (a) Undoped CdS film; (b)~(f) CdS films with 0.01%, 0.05%, 0.1%, 0.15%, 0.2%

表 2 不同掺 Cl⁻ 摩尔分数的 CdS 薄膜的光学能隙 E_g

Table 2 Optical bandgap E_g of CdS films with various Cl⁻ doping mole fraction

Doping mole fraction / %	0	0.01	0.05	0.1	0.15	0.2
E_g / eV	2.415	2.406	2.395	2.410	2.427	2.38

3.3 薄膜的光电导性能

由 RTS-8 型四探针测试仪对薄膜光电导性能进行测试,测试光源为白光发光二极管(LED),光功率密度为 150 mW/cm^2 。表 3 为测得的不同掺杂摩尔分数下 CdS 薄膜样品的亮暗方块电阻值。图 3 是 CdS 薄膜亮暗方块电阻值随掺杂摩尔分数的变化情况。由图 3 可以看出,随着 Cl^- 掺杂摩尔分数的增加,薄膜的暗亮方块电阻都随之减小,但亮电阻比暗电阻减小的更迅速,在掺 Cl^- 摩尔分数为 0.1% 时, CdS 薄膜的光敏度达到最大值 2.9×10^5 。随着 Cl^- 掺杂摩尔分数的进一步增加,亮暗阻值增大且趋于同一值。薄膜的方块电阻随掺杂浓度的增加而显著减小,这表明 Cl^- 的掺入有效改变了 CdS 薄膜的光电导性能。在用电子束蒸发沉积 CdS 膜料时, S^{2-} 较 Cd^{2+} 活泼不易附着成膜,从而使沉积的 CdS 薄膜附 Cd^{2+} 产生 S^{2+} 空位,因此 CdS 呈现微弱的 n 型导电^[14]。当掺入 CdCl_2 后, Cl^- 替换 S^{2-} 占据了晶格中格点的位置形成施主中心。在室温下 Cl^- 携带的电子全部

离化填充了未被电子占据的基态,使基态中捕获电子的缺陷减少降低了电子被捕获的几率,增大了光生载流子的寿命,使亮方块电阻显著增加而暗方块电阻的变化不明显。因此, Cl^- 作为施主杂质替换 S^{2-} 掺入 CdS 后,多产生一个自由电子起着敏化的作用,使 CdS 膜层的亮暗电阻相对减小。同时 Cl^- 填充了 S^{2-} 空位降低了晶粒的缺陷度使晶界处势垒减小,根据 Steo 的理论模型这有利于载流子的传输使 μ_n 提高。在 Cl^- 掺杂摩尔分数为 0.1% 时达到最小值 $100 \text{ } \Omega/\square$,当 Cl^- 掺杂量进一步增加时在 CdS 晶格中堆积破坏晶格结构,导致晶粒不完整晶界增多晶界势垒变大使载流子的输运通道受阻,使光生载流子不易传输亮方块电阻大幅升高,暗方块电阻也随之升高光电导下降。因此,认为适量 Cl^- 掺杂能使 CdS 薄膜变成导电性能很好的 n 型半导体,而过量的掺杂对改善光电导性能是不利的。

表 3 不同掺 Cl^- 比例 CdS 薄膜亮暗电阻

Table 3 Bright and dark sheet resistance of CdS films with various Cl^- doping mole fraction

Samples / (Cl^- doping mole fraction, %)	Light resistance / ($\text{k}\Omega/\square$)	Dark resistance / ($10^3 \text{ k}\Omega/\square$)	Photo sensitiveness (R_D/R_L)
Pure CdS	6.2	50	8.1×10^3
0.01	3.8	35	9.2×10^3
0.05	2.4	23	9.6×10^3
0.1	0.1	29	2.9×10^5
0.15	5	33	6.6×10^3
0.2	30	37	1.2×10^3

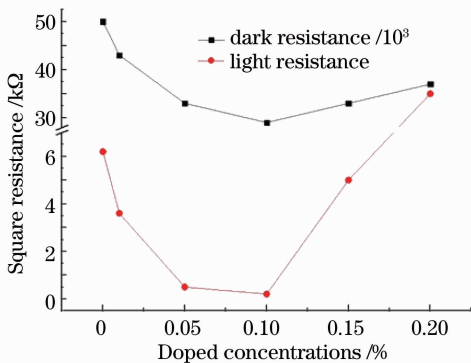


图 3 不同掺 Cl^- 摩尔分数 CdS 薄膜的方块电阻
Fig. 3 Sheet resistance of CdS films with various Cl^- doping mole fraction

4 结 论

采用电子束蒸发法制备了不同掺 Cl^- 摩尔分数的 CdS 薄膜,并对其结构、光学和光电性质进行了

测试和分析。结果表明,所制备的薄膜均为六角纤锌矿型结构,沿(002)晶向择优取向生长。随着 Cl^- 掺杂摩尔分数的增加,(002)晶面织构系数的占比增加,在摩尔分数 0.1% 时达到最大。进一步的增加掺杂摩尔分数可能由于杂质原子进入晶格而使晶格结构变化,结晶度降低。通过计算表明, Cl^- 的掺入摩尔分数变化对薄膜的光学能隙影响不大,归因于杂质原子能级相较于材料本身能级较低的原因。同时,在适当的掺杂浓度范围内 Cl^- 的掺入可以提高薄膜载流子的浓度增加光生载流子的寿命和提高迁移率,使电阻降低的同时增加薄膜的光敏性。总的来说,电子束蒸发制备样品的结晶度高,有较好的光学和光电导性能,在薄膜太阳能电池和光电探测器等领域可以得到较广的应用。

参 考 文 献

1 U Pal, R S Gonzalez, G M Montes, et al.. Optical

- characterization of vacuum evaporated cadmium sulfide films [J]. *Thin Solid Films*, 1997, 305(1): 345–350.
- 2 K L Narayanan, K P Vijayakumar, K G M Nair, *et al.*. Raman scattering and optical absorption studies of Ar⁺ implanted CdS thin films [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materals and Atoms*, 1997, 132(1): 61–67.
 - 3 R Mariappan, V Ponnuswamy, M Ragavendar, *et al.*. The effect of annealing temperature on structural and optical properties of undoped and Cu doped CdS thin films [J]. *Optik-International Journal for Light and Electron Optics*, 2012, 123(12): 1098–1102.
 - 4 Tülay Özer, Salih Köse. Some physical properties of Cd_{1-x}Sn_xS films used as window layer in heterojunction solar cells [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34(12): 5186–5190.
 - 5 F Atay, S Kose, V Bilgin, *et al.*. CdS: Ni films obtained by ultrasonic spray pyrolysis: effect of the Ni concentration [J]. *Materials Letters*, 2003, 57(22): 3461–3472.
 - 6 N M Megahid, M M Wakkad, E Shokr, *et al.*. Microstructure and electrical conductivity of In-doped CdS thin films [J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2004, 353(3): 150–163.
 - 7 Fan Zhixin, Pan Liangyu, He Liangming. The theoretical calculation of optimum doping content in tungsten trioxide electrochromic films [J]. *Acta Optica Sinica*, 2002, 22(11): 1303–1306.
范志新, 潘良玉, 何良明. 三氧化钨电致变色薄膜最佳掺杂含量的理论计算 [J]. *光学学报*, 2002, 22(11): 1303–1306.
 - 8 K Senthil, D Mangalaraj, S K Narayandass. Structural and optical properties of CdS thin films [J]. *Appl Surf Sci*, 2001, 169-170: 476–479.
 - 9 Li Chunxia, Dang Suihu, Zhang Keyan, *et al.*. Influence of pressure on CdS electronic structure and optical properties [J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, 31(6): 0616004.
李春霞, 党随虎, 张可言, 等. 压力效应对 CdS 电子结构和光学性质的影响 [J]. *光学学报*, 2011, 31(6): 0616004.
 - 10 Yan Jinliang, Zhao Yinnü. Optical properties of Cu-doped Ga₂O₃ thin films [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2012, 41(6): 704–707.
闫金良, 赵银女. Cu 掺杂 Ga₂O₃ 薄膜的光学性能 [J]. *光子学报*, 2012, 41(6): 704–707.
 - 11 Yan Wanjun, Zhou Shiyun, Xie Quan, *et al.*. Effect of Al doping concentration on electronic and optical properties of CrSi₂ [J]. *Acta Optica Sinica*, 2012, 32(5): 0516003.
闫万珺, 周士芸, 谢 泉, 等. Al 掺杂浓度对 CrSi₂ 电子结构及光学性质的影响 [J]. *光学学报*, 2012, 32(5): 0516003.
 - 12 Zhou Lu, Bo Baoxue, Wang Yunhua, *et al.*. Study of 940 nm semiconductor lasers with non-absorb window structure fabricated by impurity-free vacancy disordering [J]. *Chinese J Lasers*, 2012, 39(8): 0802001.
周 璐, 薄报学, 王云华, 等. 基于无杂质空位混杂法制备带有无吸收窗口的 940 nm GaInP/GaAsP/GaInAs 半导体激光器研究 [J]. *中国激光*, 2012, 39(8): 0802001.
 - 13 D Petre, I Pintilie, E Pentia, *et al.*. The influence of Cu doping on opto-electronic properties of chemically deposited CdS [J]. *Mater Sci Eng; B*, 1999, 58(3): 238–243.
 - 14 Li Chunxia, Dang Suihu, Han Peide. Vacancies effects on electronic structure and optical properties of CdS [J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, 30(5): 1406–1411.
李春霞, 党随虎, 韩培德. 空位缺陷对 CdS 电子结构和光学性质的影响 [J]. *光学学报*, 2010, 30(5): 1406–1411.

栏目编辑: 张浩佳