

doi:10.3788/gzxb20154408.0831003

溶液的 pH 值对化学浴法制备 CdS 薄膜光 电流响应性能的影响

焦静, 沈鸿烈, 张三洋, 李金泽, 王威

(南京航空航天大学 材料科学与技术学院 江苏省能量转换材料与技术重点实验室, 南京 210016)

摘 要:采用化学浴沉积法将氯化镉、氯化铵、硫脲和氨水的溶液体系合成 CdS 薄膜,用扫描电子显微镜、X 射线衍射仪和紫外可见吸收光谱等研究了 CdS 薄膜的形貌、相结构和光学性能,通过测试薄膜的光电流响应曲线分析了薄膜的光电性能.结果表明:溶液的 pH 值在 9~11 的范围内均可以制备均匀致密的 CdS 薄膜,其中 pH=10 时制备的 CdS 薄膜最为均匀致密且其 X 射线衍射仪衍射峰强度最强,对应的光学带隙约为 2.37 eV;光电流响应曲线显示该薄膜的光电导最高为 $2.94 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$,光暗电导比为 38.23,具有最佳的光敏性.

关键词:化学浴沉积法; CdS 薄膜; 光电流响应; 光电导; 光暗电导比; 光敏性

中图分类号:TB34

文献标识码:A

文章编号:1004-4213(2015)08-0831003-5

Influence of pH Value on Photo-current Response Property of Cds Film Prepared by Chemical Bath Deposition

JIAO Jing, SHEN Hong-lie, ZHANG San-yang, LI Jin-ze, WANG Wei

(College of Materials Science & Technology, Jiangsu Key Laboratory of Materials and Technology for Energy Conversion, Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing 210016, China)

Abstract: The CdS thin films were prepared by chemical bath deposition in a solution containing cadmium chloride, ammonium chloride, thiourea and ammonia. The morphological, structural and optical properties of CdS films were investigated by scanning electron microscope, X-ray diffraction and UV-vis-NIR spectroscopy. The photo-current response curves were also tested to study the optoelectrical performance of the films. It was found that uniform and compact CdS films could be prepared using pH values from 9 to 11. The CdS film prepared at pH=10 showed a most dense surface morphology and presented strongest peak intensities of the X-ray diffraction patterns and a band gap of about 2.37eV. According to photo-current response results, the CdS film with best quality has a highest photoconductivity of $2.94 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ and a largest light and dark conductivity ratio of 38.23.

Key words: Chemical bath deposition; CdS thin films; Photo-current response; Photoconductivity; Light and dark conductivity ratio; Photosensitivity

OCIS Codes: 310.6860; 310.6870; 160.5140; 160.6000; 120.7000

0 引言

硫化镉(CdS)是一种 II-VI 族的直接带隙半导体,主要有立方结构及六方结构两种晶体结构.硫化镉的光学带隙约为 2.42 eV^[1-2],易于实现 n 型导电性^[3],在

可见光范围内有良好的透过率,吸收系数大,电阻率低,与其它半导体容易形成欧姆接触,适宜作异质结太阳能电池的发射极^[4-6].CdS 薄膜可采用真空蒸发、分子束外延、丝网印刷烧结、喷雾热解和化学水浴沉积等方法制备^[7-12].其中,化学水浴沉积法所需的设备简单,

基金项目:国家自然科学基金(No. 61176062)、江苏省工业支撑项目(No. BE2012103)、江苏省前瞻性联合创新项目(No. BY2013003-08)和江苏高校优势学科建设工程项目资助

第一作者:焦静(1988—),女,硕士研究生,主要研究方向为光电薄膜材料. Email: jiaojing837@163.com

导师(通讯作者):沈鸿烈(1958—),男,教授,主要研究方向为光电薄膜材料及器件. Email: hlshen@nuaa.edu.cn

收稿日期:2015-01-28; **录用日期:**2015-06-15

<http://www.photon.ac.cn>

成本低,适合大规模生产,而被普遍采用.作为太阳能电池缓冲层的 CdS 很薄,通常不到 100 nm,一般只有 50 nm 左右,物理方法制备很难保证薄膜的完整性和致密性,而化学水浴沉积可以做到这点,目前国内外大都是采用这种方法制备硫化物薄膜太阳能电池的缓冲层 CdS.通过半导体薄膜的光暗电导比,既可以得知材料的光敏特性,又可以了解薄膜内部缺陷态的含量.通常情况下,如果薄膜的光暗电导比越大,薄膜的质量就越好,越适合作为太阳能电池材料.然而,国内对化学水浴沉积 CdS 薄膜这方面鲜有报道.

化学水浴沉积 CdS 薄膜受多种因素影响,如 pH 值、温度、反应溶液的浓度、搅拌速率等,其中 pH 值最重要,因为 pH 值影响溶液中硫脲的分解速率和络合剂的络合能力.随着 pH 值的增加,硫脲分解速率加快,溶液中 S^{2-} 的浓度增加,同时 Cd^{2+} 和 OH^- 的络合机率增加,薄膜中 $Cd(OH)_2$ 的含量随之增加,从而影响薄膜的形貌和性能.本文研究了 pH 值为 9、10 和 11 时制备的 CdS 薄膜的形貌、结构和光电性能,发现 pH 值为 10 时制备的 CdS 薄膜具有良好的综合性能.

1 实验方法

1.1 CdS 薄膜制备工艺

选用氯化镉、硫脲、氯化铵、氨水的溶液体系来制备 CdS 薄膜.实验开始前,首先对玻璃衬底进行严格仔细地清洗,清洗步骤为:

1) 用丙酮超声清洗 5 min,主要除去衬底表面附着的有机物,然后用超纯水冲洗;

2) 用无水酒精超声清洗 5 min,主要除去残留的丙酮,然后用超纯水冲洗;

3) 用超纯水超声清洗 10 min,主要除去衬底表面残留的酒精.

本实验中采用的试剂都为分析纯,氨水取用 28% 的氨水,首先分别配制浓度为 0.001 mol/L 的 $CdCl_2$ 溶液、0.04 mol/L 的 NH_4Cl 溶液以及 0.004 mol/L 的硫脲溶液,用磁力搅拌器将其搅拌均匀.然后将 NH_4Cl 溶液加入到 $CdCl_2$ 溶液中,混合均匀后再加入氨水使 pH 为 9、10、11,然后加入硫脲溶液,75℃ 水浴温度下沉积 60 min,沉积好的薄膜氮气吹干.

1.2 CdS 薄膜的表征

采用 Bruker D8 Advance X 射线衍射仪 (X-Ray Diffraction, XRD) 观察薄膜的晶体结构;通过 JSM-6300 扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscope, SEM) 观察薄膜表面形貌;用 UV-3600 岛津分光光度计测试薄膜的光学性质;采用 Keithley 2400 数字源表和卤钨灯测试薄膜的光电流响应曲线进而分析薄膜的光电性能.

2 结果与讨论

2.1 形貌分析

图 1 为不同 pH 值制备的 CdS 薄膜的表面 SEM 照片,图 1(a)、(b) 和 (c) 分别对应 pH=9、10 和 11.由图可见,pH=10 时制备的薄膜的均匀性比较好,表面较为平整光滑且致密,薄膜与衬底的粘附性都比较好.而 pH=9 和 pH=11 时表面比较粗糙,薄膜都由圆形颗粒构成,pH=9 时平均颗粒尺寸约 100 nm,pH=11 时由更大的平均颗粒尺寸约 200 nm 的颗粒组成,仔细观察可以发现圆形颗粒是由尺寸更小的颗粒构成.由水解团簇反应机理可知,CdS 主要是由 $Cd(OH)_2$ 转变得到的,所以 $Cd(OH)_2$ 的形核方式会最终影响 CdS 薄膜的形貌和性质.

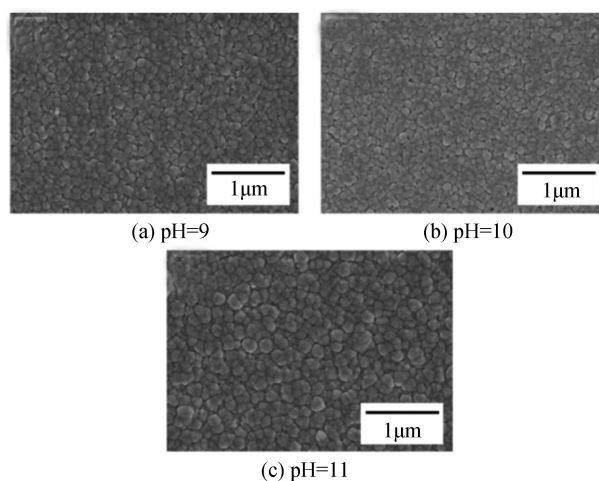


图 1 不同 pH 值制备的 CdS 薄膜的表面 SEM 照片
Fig. 1 SEM images of CdS films prepared at different pH values

当 pH 值 (pH=9、10) 较小时, $Cd(OH)_2$ 倾向于在衬底表面以异质形核的方式成核,因此薄膜的致密性和粘附性都比较好.但是由于 pH=9 时镉离子水解产生的 $Cd(OH)_2$ 的浓度很低,络合剂的络合能力较低,溶液中 Cd^{2+} 浓度相对较高,这时 Cd^{2+} 和 S^{2-} 会直接反应生成 CdS,生成的 CdS 会吸附到衬底表面的 $Cd(OH)_2$ 上聚集,最终的薄膜会比较粗糙.随着 pH 值升高到 11, $Cd(OH)_2$ 可能在溶液中以同质形核的方式成核,使生成的 CdS 薄膜致密性和粘附性比较差.同时, $Cd(OH)_2$ 易于聚集成更大的团簇而使 CdS 颗粒变大,生成膜的质量难以控制.由此可见,pH 值对 CdS 薄膜的表面形貌影响较大.

2.2 相结构分析

图 2 为不同 pH 值制备的 CdS 薄膜的 XRD 图谱.由图可见在 $2\theta=25.2^\circ, 26.9^\circ, 28.5^\circ, 44.3^\circ, 48.6^\circ$ 和 52.4° 位置有对应于六方结构 CdS 的 (100), (002), (101), (110), (103) 和 (112) 的特征衍射峰.其中在 $2\theta=26.9^\circ$ 位置均有明显的衍射峰,说明 CdS 薄膜内部

有明显的(002)择优取向. 所以,不同 pH 值制备的 CdS 薄膜具有相同的晶体结构. 但是,随着 pH 值增大,(002)衍射峰的位置略有偏移,逐渐向大角度方向偏移,表明薄膜的晶格常量逐渐减小,原因可能是薄膜中空位缺陷的出现以及硫间隙缺陷的减少^[13]. 当 pH=10 时,制备的 CdS 薄膜的(002)衍射峰最强并且半高宽最小,结晶程度提高,为较纯净的六方结构的 CdS. 所以从结晶性角度考虑,pH=10 为最佳. 根据德拜-谢乐公式计算得到 pH=10 时所制备 CdS 薄膜的晶粒尺寸约为 19.38 nm.

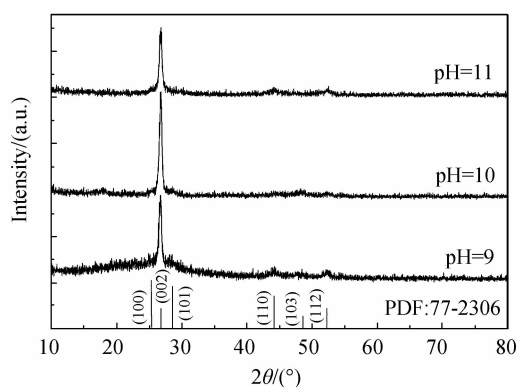
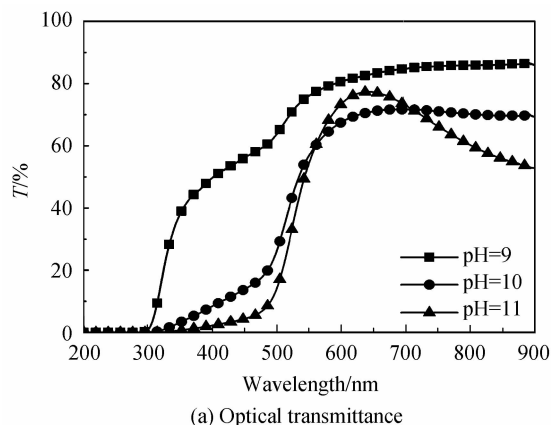


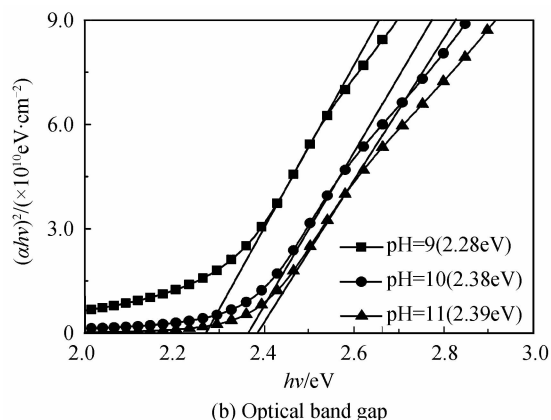
图 2 不同 pH 值制备的 CdS 薄膜的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD patterns of CdS thin films prepared at different pH values

2.3 光学特性分析

图 3(a)为不同 pH 值制备的 CdS 薄膜的透射率图谱,可以发现薄膜在大于波长 500 nm 时有较高的透射率,在波长 500 nm 处薄膜的透射率急剧减小,在波长小于 300 nm 时薄膜的透射率几乎为零,十分符合作为太阳能电池缓冲层的要求. 随着溶液中 pH 值的增加,薄膜的透射率呈现先降低再升高的趋势. 原因是随着 pH 值升高溶液中 OH⁻ 的浓度增加,而使溶液中 Cd²⁺ 和 OH⁻ 结合的概率增大,于是 CdS 薄膜中 Cd(OH)₂ 的含量增加,由于 Cd(OH)₂ 的透射率低于 CdS 的透射率,所以薄膜的透射率降低;但是 pH 值继续增加到 11,薄膜的致密度下降,薄膜的透射率升高,由于此时薄膜比较粗糙和疏松,薄膜质量较差,在 650 nm 以后透射率



(a) Optical transmittance



(b) Optical band gap

图 3 不同 pH 值制备的 CdS 薄膜的透射率和光学带隙
Fig. 3 Optical transmittance and optical band gap of CdS thin films prepared at different pH values

反而下降.

吸收系数(α)可以表示为

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{1}{T} \right] \quad (1)$$

式中 d 为薄膜厚度, T 为薄膜透射率. pH=9、10 和 11 制备的 CdS 薄膜的厚度分别为 100 nm、120 nm 和 150 nm.

根据^[14]

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad (2)$$

结合透射率数据,可以得到 $(\alpha h\nu)^n$ 和光子能量 $h\nu$ 的关系,其中 $h\nu$ 为某波长光子的能量, E_g 为光学带隙, A 和 n 为常量. 式中 n 取决于电子的跃迁类型, CdS 的能带结构属于直接带隙,因此计算中 n 取 2.

吸收率曲线中直线的延长线与横坐标的交点即为该薄膜的光学带隙值如图 3(b)所示. 根据计算结果得到 pH=9、10 和 11 制备的 CdS 薄膜的光学带隙分别为 2.28 eV、2.37 eV 和 2.39 eV,随着 pH 值的升高, CdS 薄膜的光学带隙值呈现上升趋势. 光学带隙的变化与所制备 CdS 薄膜中 Cd(OH)₂ 的含量有着密切关系. 当 pH 值较低时所制备薄膜中 Cd(OH)₂ 的含量较低,而当 pH 值较高为 11 时,水解速度较快,因此所制备薄膜中 Cd(OH)₂ 的含量也会相对提高. 随着 pH 值增大, Cd(OH)₂ 的含量增加,导致薄膜的光学带隙蓝移.

2.4 光电流响应特性分析

本文使用 Keithley 2400 数字源表和卤钨灯来测试薄膜的光电流响应曲线. 光功率密度为 100 mW/cm². 根据光电流响应曲线和薄膜的厚度,计算了该薄膜在光照及暗态下的电阻率. 对薄膜进行光电流响应测试时,实验中先在薄膜表面制备引线,用低温银浆使引线和薄膜之间形成良好的欧姆接触. 被测薄膜制备好引线后,将引线接到数字源表上,分别在光照、暗态下测量薄膜的 $I-V$ 曲线. 然后根据 $I-V$ 曲线确认引线

和薄膜形成了良好的欧姆接触后,开始计时并依次记录分别在暗态、光照、暗态下电流的变化,从而得到薄膜样品的光电流响应曲线。

不同 pH 值制备的 CdS 薄膜的光响应电流测试结果如图 4 所示,其中 0~9 s 为暗态下的电流,9~27 s 为光照下的电流(9 s 时光源突然打开),27~47 s 为光电流的衰减阶段(27 s 时光源突然关闭),测量时样品施加一个 5 V 的偏压以便引出光电流。

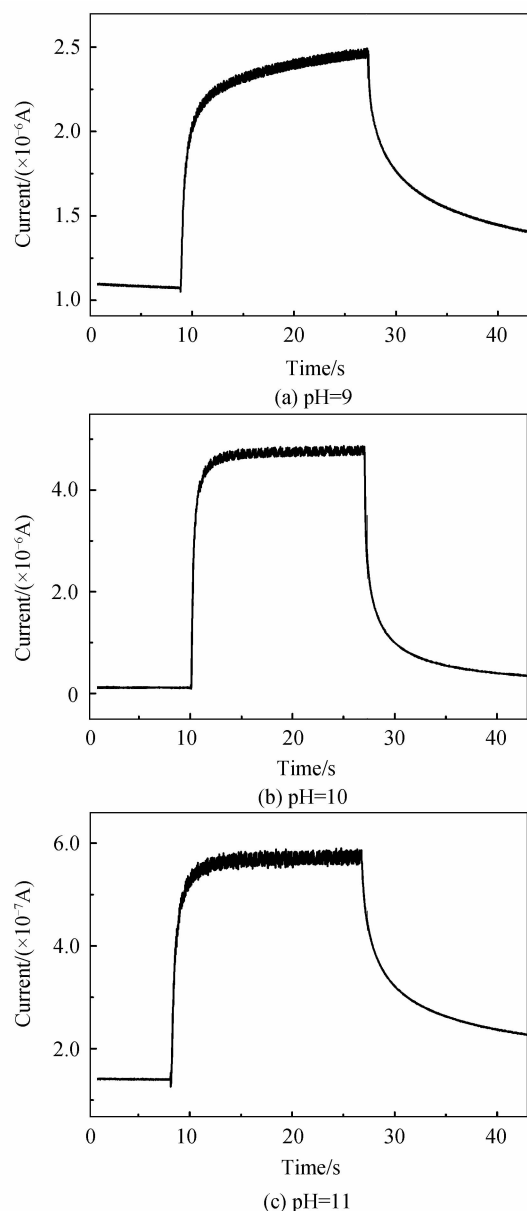


图 4 不同 pH 值制备 CdS 薄膜的光电流响应测试结果
Fig. 4 Photo-current response of CdS films prepared at different pH values

如图 4 所示,样品均显示了明显的光电导现象. CdS 薄膜在受到光源辐照 9 s 时,其电流明显增大,而在关闭光源之后(27 s 之后),电流先迅速减小,然后缓慢衰减. 电流的陡降是因为载流子的直接复合过程,电流的缓慢下降则是薄膜内部陷阱能级引起的. 光电流

响应结果可以分为两个过程:即光源打开后电流的增加过程和光源关闭后电流的衰减过程. 在光照下电流会明显增加,说明 CdS 薄膜具有很强的光敏性,当光照停止后相对较长时间的电流衰减说明薄膜内部存在着一些缺陷,即明显的半导体光电弛豫现象^[15]. 在光照下,CdS 薄膜内部会产生大量的光生载流子,这些光生载流子在偏压作用下会流过两个电极,所以此时电流便迅速增大至一个比较大的值. 当光照关闭后,光生载流子会逐渐复合,电流逐渐衰减到暗态时的大小.

三种样品在暗态及光照下的电导率(σ_d, σ_l)分别为 $3.62 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, $8.23 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (pH=9); $7.69 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, $2.94 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (pH=10); $4.61 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, $1.92 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (pH=11). pH=9,10 和 11 制备的 CdS 薄膜的光敏性 ($S=\sigma_l/\sigma_d$) 分别为 2.29,38.23,4.17. 在 27 s 关闭光源后,电流迅速下降,到 37 s 时 pH=9,10 和 11 制备的 CdS 薄膜的电流分别下降了约 39.27%,90.14%和 56.52%. 可见 pH=10 制备的薄膜的光电导最高,光响应最优,具有更优异的光敏特性,表明其缺陷态密度低. 根据 XRD 和 SEM 结果表明,当 pH=10 时所制备的 CdS 薄膜具有最佳的结晶性,且薄膜表面较为平整且致密,降低了薄膜中缺陷浓度,减少了光生载流子的复合,从而提高了薄膜的光敏特性.

3 结论

利用氯化镉、硫脲、氯化铵、氨水的溶液体系分别在 pH 值为 9、10 和 11 时成功制备出 CdS 薄膜,pH=9 时生成的薄膜表面比较粗糙,结晶性较差;pH=11 时生成的薄膜颗粒较大,粘附性差,质量难以控制;pH=10 时生成的薄膜表面平整且致密. 不同 pH 值制备的 CdS 薄膜均为六方相结构,(002)衍射峰的位置随着 pH 值增大逐渐向大角度方向偏移,表明薄膜的晶格常量逐渐减小. 随着 pH 值的增加,光学带隙值呈现增大的趋势. 不同 pH 值制备的薄膜均显示了明显的光电导现象,其中 pH=10 时制备的薄膜的光电导最大,光响应最优,到 37 s 时电流下降了约 90.14%,具有更优异的光敏特性.

参考文献

- [1] HAN J F, LIAO C, JIANG T, *et al.* An optimized multilayer structure of CdS layer for CdTe solar cells application [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, **509** (17): 5285-5289.
- [2] ALBOR AGUILERA M L, FLORES MARQUEZ J M, GONZALEZ TRUJILLO M A, *et al.* Influence of CdS thin films growth related with the substrate properties and conditions used on CBD technique [J]. *Energy Procedia*, 2014, **44**: 111-117.
- [3] ZHANG Ji-mei, XU Shi-chao, SONG Xiu-yun, *et al.* CdTe, core-shell CdTe/ CdS and CdTe/ ZnS quantum dots: their synthesis and characterization [J]. *Acta Photonica Sinica*,

- 2009, **38**(4): 905-910.
- 张纪梅,许世超,宋秀云,等. CdTe,核-壳型 CdTe/CdS 及 CdTe/ZnS 量子点的合成及表征[J]. 光子学报, 2009, **38**(4): 905-910.
- [4] OPANASYUK A S, KURBATOYL D I, IVASHCHENKO M M, *et al.* Properties of the window layers for the CZTSe and CZTS based solar cells[J]. *Journal of Nano and Electronic Physics*, 2012, **4**(1): 01024(1)-01024(3).
- [5] HAIGHT R, BARKHOUSE A, GUNAWAN O, *et al.* Band alignment at the $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4/\text{CdS}$ interface [J]. *Applied Physics Letters*, 2011, **98**(25): 253502(1-3).
- [6] HAN J F, SPANHEIMER C, HAINDL G, *et al.* Optimized chemical bath deposited CdS layers for the improvement of CdTe solar cells[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2011, **95**(3): 816-820.
- [7] ALEXANDER J N, HIGASHIYA S, CASKEY JR D, *et al.* Deposition and characterization of cadmium sulfide (CdS) by chemical bath deposition using an alternative chemistry cadmium precursor [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2014, **125**(SI): 47-53.
- [8] CAO M, SUN Y, WU J, *et al.* Effects of cadmium salts on the structure, morphology and optical properties of acidic chemical bath deposited CdS thin films[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, **508**(2): 297-300.
- [9] XIONG Zhi-hua, ZHONG Shi-chao, SONG Xiu-yun, *et al.* Density functional crystal structure and electronic structure calculations on co and Ti-Doped CdS [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2007, **36**(suppl): 99-102.
- 熊志华,钟都都,王建敏,等. CdS 掺 Ti 和 Co 几何结构及电子结构的密度泛函理论研究[J]. 光子学报, 2007, **36**(增刊): 99-102.
- [10] UDA H, YONEZAWA H, OHTSUBO Y, *et al.* Thin CdS films prepared by metalorganic chemical vapor deposition[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2003, **75**(1-2): 219-226.
- [11] CRUZ L R, FERNANDES J A S, FERREIRA C L, *et al.* Microstructural and optical properties of CSS and CBD-CdS thin films for photovoltaic solar cells[J]. *Matéria (Rio de Janeiro)*, 2014, **19**(3): 228-234.
- [12] ABD-ELKADER O H, SHALTOUT A A, Characterization and antibacterial capabilities of nanocrystalline CdS thin films prepared by chemical bath deposition[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2015, **35**: 132-138.
- [13] ZHANG Xian-feng, ZHANG Gong, ZHUANG Da-ming. The influence of pH value to the properties of CdS thin film [J]. *Acta Energiae Solar Sinica*, 2009, **30**(7): 870-873.
- 张险峰,张弓,庄大明. 溶液 pH 值对化学浴沉积 CdS 薄膜性能的影响[J]. 太阳能学报, 2009, **30**(7): 870-873.
- [14] MAHDI M A, HASSAN Z, NG S S, *et al.* Structural and optical properties of nanocrystalline CdS thin films prepared using microwave-assisted chemical bath deposition[J]. *Thin Solid Films*, 2012, **520**(9): 3477-3484.
- [15] JIANG F, SHEN H L, GAO C, *et al.* Preparation and properties of SnS film grown by two-stage process [J]. *Applied Surface Science*, 2011, **257**(11): 4901-4905.