

doi:10.3788/gzxb20174603.0331003

溶液 pH 值对化学浴法制备的 $Cd_xZn_{1-x}S$ 薄膜光电性能的影响

姚函妤, 沈鸿烈, 焦静, 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: 采用氯化镉、氯化锌、硫脲、柠檬酸钠和氨水的溶液体系通过化学浴沉积法合成 $Cd_xZn_{1-x}S$ 薄膜, 利用 X 射线衍射分析、扫描电子显微镜、能谱仪和紫外可见近红外分光光度计等表征手段研究了 $Cd_xZn_{1-x}S$ 薄膜的形貌、相结构和光学性能, 测试了薄膜的光电流响应曲线并对薄膜的光电性能进行了分析. 结果表明: 在 pH 值为 10 至 13 范围内成功制备了均匀的 $Cd_xZn_{1-x}S$ 薄膜; 随着 pH 值升高, 薄膜中 Zn 原子比例与光学带隙减小; 制备的薄膜均表现出明显的光电导现象. pH 值为 11 和 12 时薄膜的表面最为平整致密, 结晶性最好, 光学带隙分别为 2.92 eV 和 2.72 eV, 光暗电导比均为 1.20, 光源关闭后电流下降过程最快, 10 s 后电流分别下降了约 68.55% 和 69.39%.

关键词: 太阳能电池缓冲层; $Cd_xZn_{1-x}S$ 薄膜; 化学浴沉积法; 光电流响应; 光电导现象; 光敏性

中图分类号: O734

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2017)03-0331003-7

Influence of Solution pH Value on Photoelectric Property of $Cd_xZn_{1-x}S$ Film Prepared by Chemical Bath Deposition

YAO Han-yu, SHEN Hong-lie, JIAO Jing, ZHANG San-yan, 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: $Cd_xZn_{1-x}S$ thin films were prepared by chemical bath deposition in a solution containing cadmium chloride, zinc chloride, thiourea, sodium citrate and ammonia. The morphological, structural and optical properties of $Cd_xZn_{1-x}S$ films were investigated by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, energy disperse spectroscopy and UV-vis-NIR spectroscopy. The photo-current response curves were also tested to study their electrical property. It was found that $Cd_xZn_{1-x}S$ thin films were successfully prepared at pH values from 10 to 13. With increasing of pH value, the ratio of zinc atom in the film and optical band gap decreased. All the films showed obvious photoconductive phenomenon. The $Cd_xZn_{1-x}S$ films prepared at pH = 11 and 12 showed uniform and dense surface morphology and presented good crystallinity. Their optical band gaps were about 2.92 eV and 2.72 eV respectively, with light and dark conductivity ratio of 1.20 both. The photo-currents in the samples fell more quickly when the light was turned off, with current reduction of about 68.55% and 69.39% after 10s.

Key words: Solar cell buffer layer; $Cd_xZn_{1-x}S$ thin films; Chemical bath deposition; Photo-current response; Photoconductive phenomenon; Photosensitivity

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

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. BY2016003-09)、江苏省研究生培养创新工程(No. KYLX16-0342)和江苏高校优势学科建设工程项目资助

第一作者: 姚函妤(1991-), 女, 博士研究生, 主要研究方向为功能薄膜制备. Email: yaohanyu@foxmail.com

导师(通讯作者): 沈鸿烈(1958-), 男, 教授, 博士, 主要研究方向为光电转换材料. Email: hlshen@nuaa.edu.cn

收稿日期: 2016-09-13; **录用日期:** 2016-11-14

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

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 型掺杂^[3-4],在可见光范围内有良好的透过率,且电阻率低,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缓冲层^[5-8].

虽然 CdS 作为缓冲层材料具有诸多优点,但是 Cd 有毒,会导致环境污染,且被认为是一种致癌物质,人吸入 CdS 会导致骨质疏松化和肾损伤,因此需要寻找其他环境友好型材料来代替有毒的 CdS,同时由于 CdS 薄膜光学带隙较小,只有 2.42 eV,所以会影响吸收层对短波长的光的响应. ZnS 是 n 型 II-VI 族半导体化合物,室温带隙为 3.7 eV,透射率高,非常适合用做异质结太阳能电池缓冲层材料,可以降低窗口吸收损耗,改进电池的短路电流.但是对于铜锌锡硫(Copper zinc tin sulfide, CZTS)异质结太阳能电池而言, ZnS 与 CZTS 晶格匹配性不好,不适合作为 CZTS 电池缓冲层.所以需要尝试制备低镉的 $Cd_xZn_{1-x}S$ ($0 < x < 1$) 薄膜,一方面减少 Cd 的含量,另一方面可以通过控制 $Cd_xZn_{1-x}S$ 薄膜中 Zn 的比例来调节其物理化学性能,使薄膜的带隙在 CdS(2.42 eV)到 ZnS(3.7 eV)之间变化^[9],将其调整到合适的比例使之和吸收层能带匹配并且能够使更多的太阳光入射到太阳能电池吸收层,来达到提高电池效率的目的.

$Cd_xZn_{1-x}S$ 薄膜的制备方法有热蒸发^[10]、喷雾热解法^[11]、化学汽相沉积^[12]、溶胶凝胶法^[13]、化学浴法沉积^[14]、脉冲激光沉积^[15],在这些方法中,化学浴法相对比较简单、方便、便宜,而且可以大面积沉积,不需要真空系统,这使它比其他化学物理气相沉积方法更有优势.2013 年, Kevin M. McPeak 运用一种微型反应器,采用化学浴法制备了带隙在 2.42 eV 到 2.75 eV 之间可调的 $Cd_{1-x}Zn_xS$ ($CdZnS$) 薄膜^[16],可用于电池缓冲层.2013 年,张天伟用氯化镉作为镉源,氯化锌作为锌源,硫脲作为硫源,三乙胺(Triethylamine, TEA)作为配位剂,氨水作为缓冲剂,并用 Ar 退火制备了高透射率的 $Cd_{0.9}Zn_{0.1}S$,薄膜表面均匀连续,带隙为 2.56 eV,可作为太阳能电池窗口层^[17].因此,化学浴法制备的 $Cd_xZn_{1-x}S$ 薄膜有望代替 CdS,是一种非常有前途的薄膜太阳能电池缓冲层材料.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.本文研究了不同 pH 值(10、11、12 和 13)对 $Cd_xZn_{1-x}S$ 薄膜的形貌、结构和光学性能的影响,重点是对其光电导特性的影响.

1 实验方法

1.1 $Cd_xZn_{1-x}S$ 薄膜的制备工艺

难溶物质的阴阳离子进入溶液的同时也会在固体表面沉积下来.当这两个过程的速率相等时,难溶物质的溶解就达到平衡状态,固体的量不再减少.这样的平衡状态叫沉淀溶解平衡,其平衡常数叫溶度积.由化学浴工艺制备的材料溶度积通常很小,例如 CdS 的溶度积为 1.4×10^{-29} , ZnS 的溶度积为 1.4×10^{-24} .^[18] 溶液中只要存在少量的 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 和 S^{2-} 就会迅速生成固体化合物沉淀.由于反应速率太快,溶液中会生成大量沉淀而不能形成薄膜.因此需要控制反应条件,使阴阳离子能够缓慢地释放并扩散到衬底附近,通过反应沉积在衬底上形成薄膜.因此,化学浴法中通常加入络合剂络合金属离子,以形成稳定的络合物来降低金属离子的释放速率,并且选择水解缓慢的含硫化合物如硫脲,降低 S^{2-} 释放速率.

本文选用氯化镉、氯化锌和硫脲分别提供镉源、锌源和硫源,柠檬酸钠作为络合剂来降低金属离子的释放速率,氨水用来调节溶液体系的 pH 值.实验开始前,首先对玻璃衬底进行严格仔细地清洗,具体的清洗步骤为:

- 1) 用去污粉超声清洗 5 min (加热),主要除去衬底表面的杂质和油污,然后用超纯水仔细冲洗;
- 2) 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;
- 3) 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;
- 4) 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,氨水的质量分数为 28%.本课题组前期曾研究了镉源浓度对 $Cd_xZn_{1-x}S$ 薄膜光电性能的影响^[19],发现当氯化镉浓度为 0.02 mol/L 时薄膜带隙为 2.72 eV 且其他性能相对较好,所以配制的溶液中氯化镉的浓度为 0.02 mol/L,氯化锌的浓度为 0.03 mol/L,柠檬酸钠的浓度为 0.5 mol/L,硫脲的浓度为 0.5 mol/L.实验时首先在烧杯中加入 200 mL 的超纯水,依次称取 0.6 mmol 氯化

镉,0.4 mmol 氯化锌,100 mmol 柠檬酸钠,100 mmol 硫脲并溶解,然后加入氨水调节 pH 分别为 10、11、12 和 13,用磁力搅拌器搅拌并超声(不加热) 5 min. 水浴温度为 75℃,沉积 60 min,沉积好的薄膜用氮气吹干.

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,采用 Cu 转靶,电压为 40 kV,X 射线波长为 0.154 056 nm,扫描范围为 $10^\circ \sim 80^\circ$,步长为 0.02° ;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,分析薄膜的光电性能.

2 结果与讨论

2.1 形貌分析

图 1 是 pH 值分别为 10、11、12 和 13 时制备的 $Cd_xZn_{1-x}S$ 薄膜的 SEM 照片.

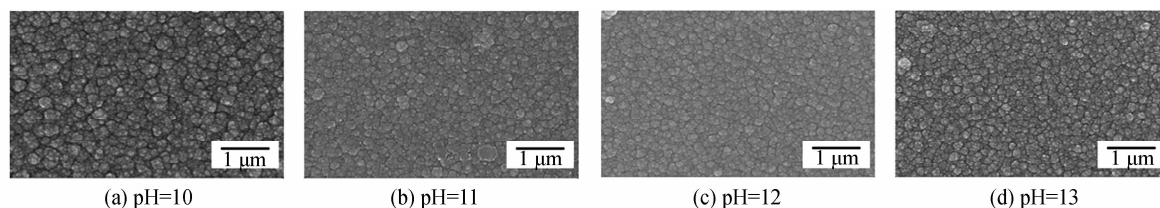


图 1 不同 pH 值制备的 $Cd_xZn_{1-x}S$ 薄膜的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of $Cd_xZn_{1-x}S$ films prepared at different pH values

由图可见,不同 pH 值制备的 $Cd_xZn_{1-x}S$ 薄膜均由大量纳米团簇组成,推测沉积机理为水解团簇机理——以 CdS 为例,当反应溶液 pH 值或溶液中的 Cd^{2+} 离子浓度偏高时,自由 Cd^{2+} 离子会水解形成 $Cd(OH)_2$ 胶体颗粒. $Cd(OH)_2$ 胶体颗粒和衬底的粘附性较好,因此衬底附近的 $Cd(OH)_2$ 胶体颗粒就会粘附在衬底表面,并且聚集成膜. 由于溶液中 CdS 的溶度积远低于 $Cd(OH)_2$ 的溶度积,衬底表面吸附的 $Cd(OH)_2$ 胶体颗粒会与溶液中的 S^{2-} 离子反应形成 CdS,持续发生最终得到 CdS 薄膜. 在本实验的溶液体系中,ZnS 的溶度积($1.4 \times 10^{-24.7}$)要大于 CdS (1.4×10^{-29}),所以 ZnS 更难沉积. CdS 颗粒会先沉积在衬底表面,当溶液中的镉离子浓度降低后,ZnS 才会生成,粘附在已经生成的 CdS 颗粒上并进入 CdS 晶格中形成 $Cd_xZn_{1-x}S$. 当 pH=10 时制备的薄膜存在少量孔洞,说明此时 pH 偏低不利于 $Cd_xZn_{1-x}S$ 薄膜的生长;pH=11 和 12 时制备的薄膜的均匀性较好且平整致密;pH=13 时,薄膜表面变得更加粗糙,生成的薄膜致密性和粘附性比较差. 所以 pH 值过低时 $Cd(OH)_2$ 和 $Zn(OH)_2$ 水解浓度很低,络合剂的络合能力较低,难以形成致密的薄膜;溶液 pH 值过高时,硫脲分解 S^{2-} 的速率加快,使得溶液中 Cd^{2+}/Zn^{2+} 阳离子和 S^{2-} 阴离子的离子积(阴阳离子浓度的乘积)增大,当离子积大于 CdS 和 ZnS 的溶度积时, $Cd(OH)_2$ 和 $Zn(OH)_2$ 在溶液中以同质形核的方式成核,在高浓度的 OH^- 环境中聚集成更大的团簇,使薄膜致密性和粘附性较差^[20]. 同时,硫脲的分解速率加快,反应速率也加快,生成膜的质量难以控制. 由此可见,pH 值对 $Cd_xZn_{1-x}S$ 薄膜的表面形貌影响较大.

2.2 物相结构与组分分析

不同 pH 值制备的 $Cd_xZn_{1-x}S$ 薄膜的 XRD 图谱如图 2. 由图可见在 $2\theta = 24.8^\circ, 26.4^\circ, 28.2^\circ, 43.8^\circ, 47.8^\circ$ 和 52.3° 位置有衍射峰,对照 PDF: 49-1302 卡片得出这些衍射峰都对应于六方结构 $Cd_xZn_{1-x}S$ 的(100), (002), (101), (110), (103) 和 (112) 的特征衍射峰^[21-22]. 其中在 $2\theta = 26.4^\circ$ 位置有强的衍射峰,说明 $Cd_xZn_{1-x}S$ 薄膜内部有明显的(002)择优取向. pH 的改变并没有改变薄膜的晶体结构,但是当 pH=10 时,主衍射峰半高宽最大,结合 SEM 照片分析得出,该 pH 值制备的薄膜覆盖程度低结晶性很差;pH 值增大,(002) 衍射峰变尖锐,

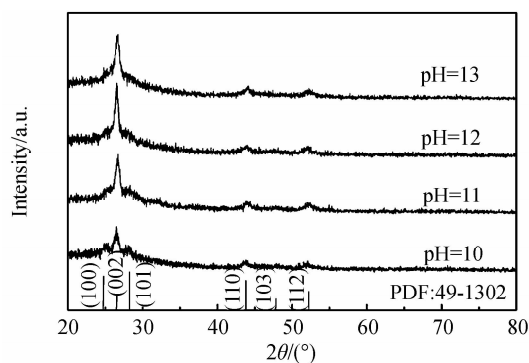


图 2 不同 pH 值制备的 $Cd_xZn_{1-x}S$ 薄膜的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD patterns of $Cd_xZn_{1-x}S$ thin films prepared at different pH values

结晶性变好;其中 pH=12 时,(002)衍射峰的半高宽最小,此时薄膜的结晶性最好;当 pH 值继续增加到 13 时,主峰半高宽增大,说明薄膜结晶性变差.这些结果与 SEM 照片得出的结论一致.同时,随着 pH 值的升高,制备出的薄膜主峰向大角度略微偏移,这可能是因为 Zn 含量的减少导致 CdS 相的增加.为了验证这一结论,采用能谱仪(Energy Dispersive Spectrometer, EDS)测试了沉积的薄膜中元素含量.

表 1 为 EDS 测试的不同 pH 值下制备薄膜样品的 Cd,Zn,S 的原子比例.由于碱性化学水浴制备的薄膜会含有少量的 Cd(OH)₂、CdO、Zn(OH)₂、ZnO,所以 S 的原子比例普遍偏少.随着 pH 值升高,薄膜中 Zn 的原子比例相对减小.结合 XRD 衍射图谱可以得出,Zn 含量的减少导致薄膜(002)衍射峰向大角度偏移.

2.3 光学特性分析

图 3(a)为不同 pH 值制备的 Cd_xZn_{1-x}S 薄膜的透射率图谱,可以发现薄膜在波长大于 480 nm 时有较高的透射率,在波长小于 320 nm 时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,薄膜的透射率降低,这是因为当 pH 值增大时,由于 OH⁻ 的增多使得薄膜中 Cd(OH)₂ 和 Zn(OH)₂ 的含量也增加,而 Cd(OH)₂ 和 Zn(OH)₂ 的透过率比 CdS 和 ZnS 的透过率小,使得薄膜的透过率随着溶液 pH 值的升高而下降.

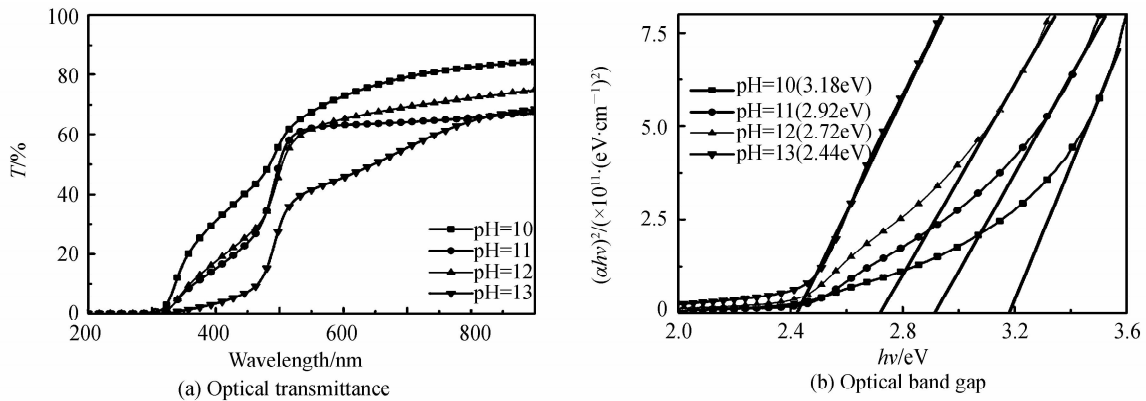


图 3 不同 pH 值制备的 Cd_xZn_{1-x}S 薄膜的透射率和光学带隙

Fig. 3 Optical transmittance and optical band gap of Cd_xZn_{1-x}S thin films prepared at different pH values

根据式(1)^[23]结合透射率数据,可以得到 $(\alpha h\nu)n$ 和光子能量 $h\nu$ 的关系为

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad (1)$$

式中 $h\nu$ 为某波长光子的能量, E_g 为光学带隙, A 和 n 为常数, n 取决于电子的跃迁类型. Cd_xZn_{1-x}S 的能带结构属于直接带隙,因此计算中 n 取 2^[24].如图 3(b)所示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.根据计算结果得到 pH=10、11、12 和 13 时制备的 Cd_xZn_{1-x}S 光学带隙分别为 3.18 eV、2.92 eV、2.72 eV 和 2.44 eV,随着 pH 值的升高,溶液中 OH⁻ 浓度增加,由于 CdS 的溶度积 1.4×10^{-29} 大于 ZnS 的溶度积 $1.4 \times 10^{-24.7}$,CdS 生成速率增加得会比 ZnS 快,使生成的薄膜的锌含量减少,于是 Cd_xZn_{1-x}S 薄膜的光学带隙值呈现减小趋势.这一结果与 EDS 显示的随着 pH 值的升高,Zn 含量下降结论一致.

2.4 光电流响应特性分析

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.光电流响应测试时,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,开始计时并分别依次记录在暗态、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.

通过测量不同 pH 值制备的 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ 薄膜的光响应曲线来判断薄膜的光敏特性和电学性能的优劣. 图 4 是不同 pH 值制备的 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ 薄膜的光响应电流测试结果,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),27~43 s 为光电流的衰减阶段(27 s 时光源突然关闭),测量时对样品施加一个 5 V 的偏压以便引出光电流.

如图 4,样品均表现出明显的光电导现象. $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ 薄膜在 9 s 暴露光源下时,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. 光电流的测试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 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ 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^[25]. 在光照下, $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ 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,所以此时电流迅速增大至一个比较大的值. 然而样品在光照时的电流没有达到稳态,是因为薄膜中缺陷较多,对载流子的复合率较大,很难达到稳定的阶段. 但是,由图 4 可以看出 pH=11 和 12 时,光照下的电流与 pH 值偏小(10)和偏大(13)时的电流相比,已经达到了一个接近稳定的状态,这说明 pH=11 和 12 时薄膜的结构相对致密完整,缺陷较少,这也与 SEM 照片和 XRD 结果相一致. 当光照关闭后,薄膜质量好的样品中光生载流子便会快速复合衰减,而薄膜质量差的样品中光生电流复合衰减较慢,弛豫时间更长.

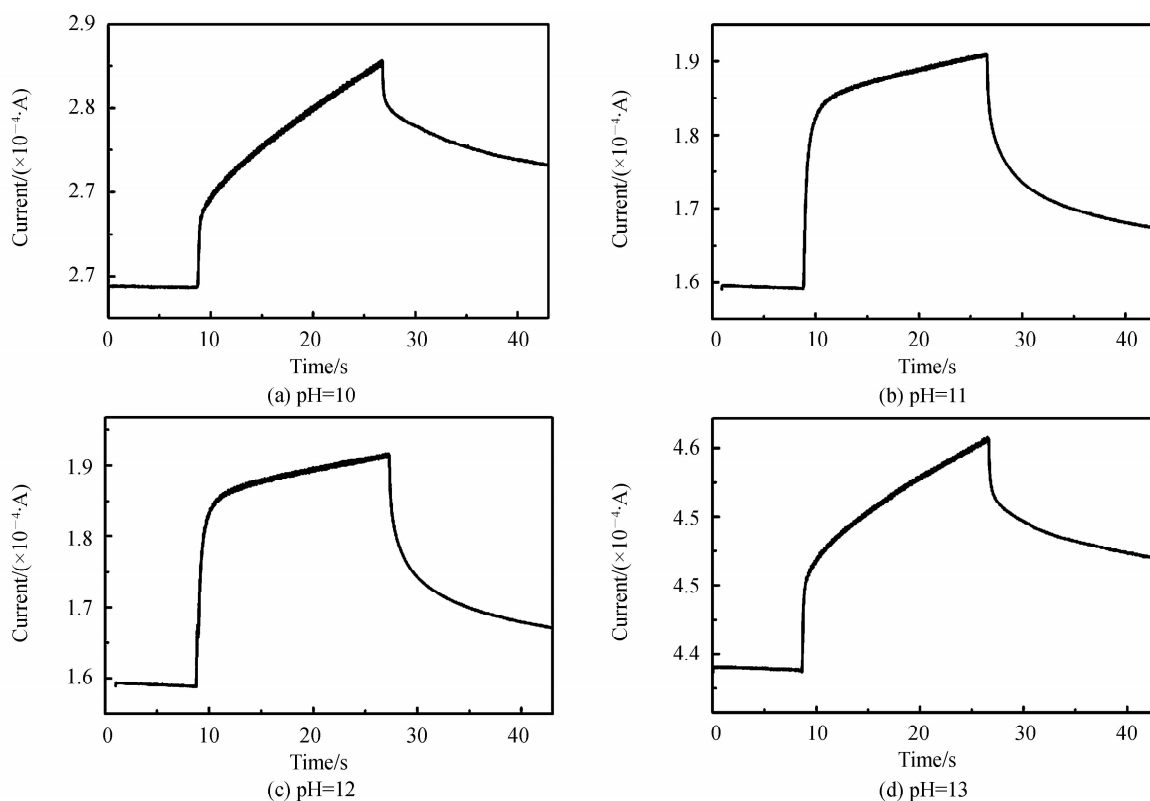


图 4 不同 pH 值制备的 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ 薄膜的光电流响应测试结果
Fig. 4 Photo-current response of $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ films prepared at different pH values

实验中的电导率 σ 的计算公式为

$$\sigma = \frac{I}{U} \cdot \frac{l}{s} \quad (2)$$

式中, I 为测试出的电流值, U 为加在测试薄膜上的电压, l 为两个电极之间的距离, s 为所测试薄膜的横截面积, s 由膜厚 d 和薄膜的宽度 w 相乘得到. 研究中,不同 pH 值得到的薄膜厚度 d 基本相同,均为 100 nm, $U=5\text{V}$, $l=0.5\text{cm}$, $w=3\text{cm}$. 暗态时的电流取第 8s,光照下的电流取第 26s 时的数值. 不同 pH 值制备的

$\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ 薄膜的暗态及光照下的电导率 (σ_d, σ_l) 见表 2. pH=10、11、12 和 13 制备的 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ 薄膜的光敏性 ($S = \sigma_l/\sigma_d$) 分别为 1.08、1.20、1.20 和 1.06, 均较为明显. 在 27 s 关闭光源后, 电流迅速下降, 到 37 s 时 pH=10、11、12 和 13 时薄膜的电流分别下降了约 42.11%、68.55%、69.39% 和 53.57%. 可见 pH=11 和 12 制备的 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ 薄膜光照关闭后电流陡降过程更加迅速, 说明此时薄膜的质量更好, 内部缺陷少, 更适合作为异质结太阳能电池的缓冲层.

3 结论

pH 值在 10 至 13 范围时, 氯化镉、氯化锌、硫脲、柠檬酸钠和氨水的溶液体系均能成功制备 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ 薄膜. 当 pH=11 和 12 时制备的薄膜的均匀性较好且致密, 结晶性也较好, pH 过小 (pH=10) 或过大 (pH=13) 时, 薄膜粗糙, 生成的薄膜致密性和粘附性比较差. 随着 pH 值的增加, 生成的薄膜的锌含量减少, 薄膜的光学带隙值减小, pH=10、11、12 和 13 制备的 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ 光学带隙分别为 3.18 eV、2.92 eV、2.72 eV 和 2.44 eV. 不同 pH 值制备的薄膜均表现出明显的光电导现象, pH=11 和 12 时制备的薄膜的光敏性最强, 光暗电导比均为 1.20; 光照关闭后其电流下降过程较为迅速, 10 s 后电流分别下降了约 68.55% 和 69.39%.

参考文献

- [1] ZHAO Xiang-hui, WEI Ai-xiang, ZHAO Yu. Preparation and optical properties of CdS nano-crystalline thin films[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2012, **40**(6): 1580-1586.
赵湘辉, 魏爱香, 招瑜. CdS 纳米晶颗粒薄膜的制备及其光学特性研究[J]. *人工晶体学报*, 2012, **40**(6): 1580-1586.
- [2] JIANG Wen-long, XUE Zhi-chao, CHANG Xi, et al. Influence of CdS thin layer on performance of white organic light emitting devices[J]. *Journal of Optoelectronics Laser*, 2013, **24**(1): 11-15.
姜文龙, 薛志超, 常喜, 等. CdS 薄层对有机电致发光器件性能的影响[J]. *光电子. 激光*, 2013, **24**(1): 11-15.
- [3] ZHANG Xian-feng, ZHANG Gong, ZHUANG Da-ming. The influences of pH value to the properties of CdS thin film [J]. *Acta Energiæ Solaris 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.
- [4] CHI Yu-juan, FU Hong-gang, SHI Ke-ying, et al. Electrodeposition of CdS nanoparticles on ITO/TiO₂ surface and the photoelectric performance of their composite thin films[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2008, **28**(12): 2364-2368.
池玉娟, 付宏刚, 史克英, 等. ITO/TiO₂ 表面电沉积 CdS 纳米粒子及其薄膜的光电性能[J]. *高等学校化学学报*, 2008, **28**(12): 2364-2368.
- [5] LI Fu-qiang, YIN Chun-hao, XU Jing, et al. Research of CdS electronic structure and optical properties[J]. *Journal of Xuzhou Institute of Technology (Natural Sciences Edition)*, 2009, **24**(3): 76-81.
李富强, 殷春浩, 徐婧, 等. CdS 电子结构和光学性质的研究[J]. *徐州工程学院学报(自然科学版)*, 2009, **24**(3): 76-81.
- [6] OPANASYUK A S, KURBATOV 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.
- [7] 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**: 816-820.
- [8] ZHAO Hui-kai, YANG Kun, QIN Ze-hua, et al. Preparation of CdS/bentonite composites and its photocatalytic activity [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2015, **36**(1): 33-38.
赵慧凯, 杨昆, 秦泽华, 等. CdS/膨润土复合材料的制备及其光催化性能[J]. *发光学报*, 2015, **36**(1): 33-38.
- [9] KUMAR T P, SARAVANAKUMAR S, SANKARANARAYANAN K. Effect of annealing on the surface and band gap alignment of CdZnS thin films[J]. *Applied Surface Science*, 2011, **257**(6): 1923-1927.
- [10] YANG Z X, ZHONG W, DENG Y, et al. Design and synthesis of novel single-crystalline hierarchical CdS nanostructures generated by thermal evaporation processes[J]. *Crystal Growth & Design*, 2011, **11**(6): 2172-2176.
- [11] GUNJAL S D, KHOLLAM Y B, AROTE S A, et al. Structural, optical and electrical properties of spray pyrolysis deposited CdS films[J]. *Macromolecular Symposia*, 2015, **347**(1): 9-15.
- [12] BARRECA D, GASPAROTTO A, MARAGNO C, et al. CVD of nanosized ZnS and CdS thin films from single-source precursors[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2004, **151**(6): G428-G435.

表 2 不同 pH 值制备的 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ 薄膜的暗态及光照下的电导率

Table 2 The dark and light electrical conductivity of $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ films prepared at different pH values

pH values	Dark electrical conductivity $\sigma_d/(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$	Light electrical conductivity $\sigma_l/(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$
10	8.84×10^{-1}	9.56×10^{-1}
11	5.33×10^{-1}	6.41×10^{-1}
12	5.33×10^{-1}	6.38×10^{-1}
13	8.87×10^{-1}	9.44×10^{-1}

- [13] SHARMA M, TRIPATHI S K. Optical and electrical properties of polyvinyl alcohol doped CdS nanoparticles prepared by sol - gel method[J]. *Journal of Materials Science Materials in Electronics*, 2015, **26**(5): 1-9.
- [14] WANG X J, CHEN Y X. Preparation and characterisation of $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ thin films grown in chemical bath deposition [J]. *Materials Research Innovations*, 2015, 19(s5): 208-211.
- [15] ULLRICH B, ARIZA-FLORES D, BHOWMICK M. Intrinsic photoluminescence Stokes shift in semiconductors demonstrated by thin-film CdS formed with pulsed-laser deposition[J]. *Thin Solid Films*, 2014, **558**(19):24-26.
- [16] McPEAK K M, OPASANONT B, SHIBATA T, *et al.* Microreactor chemical bath deposition of laterally graded $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ thin films: a route to high-throughput optimization for photovoltaic buffer layers[J]. *Chemistry of Materials*, 2013, **25**(3): 297-306.
- [17] ZHANG T W, ZHU C J, WANG C Z, *et al.* Preparation and characterization of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ buffer layers for thin film solar cells[J]. *Rare Metals*. 2013, **32**(1):47-51.
- [18] DONA J M, HERRERO J. Chemical bath codeposited CdS-ZnS film characterization[J]. *Thin Solid Films*, 1995, **268**(1): 5-12.
- [19] YAO H, SHEN H, ZHU X, *et al.* Influence of Cd source concentration on photo-current response property of $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ film prepared by chemical bath deposition[J]. *Ceramics International*, 2016, **42**(2):2466-2471.
- [20] MAHDI M A, HASSAN J J, HASSAN Z, *et al.* Growth and characterization of $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ nanoflowers by microwave-assisted chemical bath deposition[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, **541**: 227-233.
- [21] KANG S Z, JIA L, LI X, *et al.* Preparation of quasi-monodispersed $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ nanocrystals and their optical properties [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2012, **398**: 48-53.
- [22] WANG L, WANG X A, CHEN R, *et al.* Gallium doped n-type $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ nanoribbons: Synthesis and photoconductivity properties[J]. *Journal of Applied Physics*, 2014, **115**(6): 063108.
- [23] ORIMI R L, ABBASI M. Synthesis and characterization of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ nanopowder and its nanostructured thin films[J]. *The European Physical Journal D*, 2014, **68**(3): 1-5.
- [24] PATIDAR D, SAXENA N S, SHARMA T P. Structural, optical and electrical properties of CdZnS thin films[J]. *Journal of Modern Optics*, 2008, **55**(1): 79-88.
- [25] JIANG F, SHEN H, GAO C, *et al.* Preparation and properties of SnS film grown by two-stage process[J]. *Applied Surface Science*, 2011, **257**(11): 4901-4905.

Foundation item: The National Nature Science Foundation of China (No. 61176062), the Science and Technology Supporting Project of Jiangsu Province (No. BE2012103), the Joint Frontier Research Project of Jiangsu Province (No. BY2016003-09), the Funding of Jiangsu Innovation Program for Graduate Education (No. KYLX16_0342), the Priority Academic Program Development of Jiangsu Higher Education Institutions.