

磁控溅射法制备的 CdS:Al 薄膜的性质研究

王佛根, 陈蕴璐, 任胜强, 张家远, 武莉莉, 冯良桓

(四川大学 材料科学与工程学院, 成都 610064)

摘 要: 采用 Al 和 CdS 双靶共溅射的方法, 调控 Al 和 CdS 源的沉积速率, 制备出不同 Al 掺杂浓度的 CdS:Al 薄膜。通过 XRD、SEM、AFM、紫外-可见透射光谱分析、常温霍尔测试对 CdS:Al 薄膜的结构、形貌、光学和电学性质进行表征。XRD 结果表明, 不同 Al 掺杂浓度的 CdS:Al 薄膜均为六方纤锌矿结构的多晶薄膜, 并且在(002)方向择优生长。SEM 和 AFM 结果表明, CdS:Al 薄膜的表面均匀致密, 表面粗糙度随着 Al 掺杂浓度的增加略有增加。紫外-可见透射光谱分析表明, CdS:Al 薄膜禁带宽度在 2.42~2.46 eV 之间, 随着 Al 掺杂浓度的增加而略微减小。常温霍尔测试结果证明, 掺 Al 对 CdS 薄膜的电学性质影响显著, 掺 Al 原子浓度 3.8%以上的 CdS 薄膜, 载流子浓度增加了 3 个数量级, 电阻率下降了 3 个数量级。掺 Al 后的 CdS 薄膜 n 型更强, 有利于与 CdTe 形成更强的内建场, 从而提高太阳电池效率。用溅射方法制备的 CdS:Al 薄膜的性质适合用作 CdTe 薄膜太阳电池的窗口层。

关 键 词: CdS:Al 薄膜; 射频磁控溅射; CdTe 太阳电池

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Properties of CdS:Al Films Deposited by Magnetron Sputtering

WANG Fo-Gen, CHEN Yun-Lu, REN Sheng-Qiang, ZHANG Jia-Yuan, WU Li-Li, FENG Liang-Huan

(College of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

Abstract: CdS:Al thin films with different doping concentrations were deposited by controlling deposition rate of CdS and Al targets in co-sputtering process. The morphological, structural, optical, and electrical properties of as-prepared CdS:Al films were investigated by X-ray diffraction (XRD), atomic force microscope (AFM), UV-visible absorption spectrum, and room temperature Hall-system. XRD patterns indicates that all the CdS:Al films are polycrystalline films with hexagonal wurtzite structure and have a preferential orientation in (002) direction. The uniform and compact films can effectively be formed on insulating substrates. It is worth noting that the average grain size increases with Al doping concentration. On the other hand, the surface root-mean-square (RMS) roughness also shows slightly increase. UV-visible transmittance spectra show that the band gap of CdS:Al film decreases slightly in the range of 2.42–2.46 eV with increasing Al doping concentration. The Hall measurements indicate that the effect of Al doping concentration on electrical property of CdS films is apparent. In comparison with the un-doped CdS thin films, the carrier concentration of CdS:Al films increases by three orders of magnitude when the Al concentration is higher than 3.8%, while the resistivity of which decreases by three orders of magnitude. The doping level of CdS films is improved by doping with Al atoms to enhance the built-in electric field, which may realize high open voltage (V_{oc}) for CdTe thin film solar cells. The properties of CdS:Al film prepared by co-sputtering are suitable as a window layer of CdTe thin film solar cells.

收稿日期: 2016-06-06; 收到修改稿日期: 2016-10-07

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863 计划)(2015AA050610)

National High Technology Research and Development Program of China (2015AA050610)

作者简介: 王佛根(1991–), 男, 硕士研究生. E-mail: Faganwang@163.com

通讯作者: 武莉莉, 教授. E-mail: wulily77@163.com

Key words: CdS:Al films; RF magnetron sputtering; CdTe solar cells

CdS 是化学性能稳定的宽禁带半导体材料,在可见光范围内具有较高的透光性,在薄膜太阳能电池中常常作为 n 型窗口层和缓冲层材料,与 p 型 CdTe 形成异质结太阳能电池^[1-2]。同时 CdS 还具有优异的光电转换和发光性能,在红外探测、发光二极管、传感器和光电显示器件等领域也有广泛应用^[3-4]。CdS 多晶薄膜的制备方法有很多,比较常用的有磁控溅射法^[5]、化学水浴法^[6]、化学沉积法^[7]、电沉积法^[8]、丝网印刷法^[9]、激光烧蚀法^[10]和近空间升华法^[11]等,而磁控溅射法制备 CdS 多晶薄膜具有易操作、高致密度、高粘附性、易掺杂和可重复操作大面积制备等优点。

为了得到高效率的光伏器件,需要对CdS薄膜进行适当的掺杂^[12-14],使其电阻率降低,同时具有较高的可见光透过率^[15]。可以通过改变Cd和S的比例^[15],或者掺入Cu、Zn、In、Al元素^[16-19]对CdS薄膜进行掺杂。然而,CdS掺入Cu后,由于Cu会快速地扩散到CdS晶体结构中,得到P型半导体,并且Cu掺杂的CdS窗口层应用于CdTe太阳能电池,会降低填充因子和开路电压,变温下C-V测试结果也是不稳定的,因此不适用于CdTe薄膜太阳能电池^[16]。CdS薄膜掺Zn,电阻率不降反升,而且掺杂后光透过率降低,也不适合用于太阳电池^[17]。CdS薄膜掺In,可以降低薄膜的电阻率,导电性良好,并且增加薄膜的粗糙度,薄膜的禁带宽度没有显著的变化。但In元素具有放射性,在地壳中含量稀少,价格昂贵,难以进行规模化生产^[18]。Al元素在地壳中储存丰富,绿色环保没有毒性,且Al为III族元素,掺入CdS薄膜可以提高薄膜n型导电性。已有文献报导采用水浴法沉积Al掺杂的CdS薄膜,其表面光滑、连续、致密且透过率较高,薄膜的禁带宽度随掺杂浓度增加而减小^[19]。

在CdTe太阳电池结构中,为了提高电池短路电流密度,窗口层CdS薄膜的厚度越来越薄,难以用水浴法沉积厚度小于60 nm的CdS薄膜。磁控溅射方法具有可精确控制薄膜厚度和掺杂浓度的优点,且该方法重复性好,成膜均匀,易于规模化生产。本工作采用射频磁控溅射法制备CdS:Al薄膜,通过改变Al靶的溅射功率来控制Al的掺杂浓度,从而得到n型CdS薄膜,并研究Al掺杂CdS薄膜的结构、电学和光学等性质。

1 实验方法

1.1 CdS:Al 薄膜的制备

采用射频磁控溅射法在石英玻璃(锦州晶诚石

英玻璃制品厂, SiO₂含量99.999%)上沉积CdS:Al薄膜。两个射频电源的靶材分别是CdS靶材(99.99%)和Al(99.999%)靶材。背底真空为 5.0×10^{-4} Pa, 通入高纯Ar气,调节气压到1 Pa。CdS靶材的功率为100 W,调节Al靶的功率,通过双靶共溅射制备出Al掺杂浓度分别为0、1.5at%、3.8at%、5.2at%、6.3at%和7.4at%的CdS:Al薄膜,薄膜厚度均为150 nm。

1.2 表征方法

使用 Perkin Elmer 公司的 Lambda-950 紫外-可见分光光度计测试薄膜的透过谱,测量光谱范围为200~2500 nm,扫描波长精度 ± 0.1 nm。使用型号 Ambios Technology XP-2 的探针式台阶仪测定薄膜厚度。采用丹东方圆仪器有限公司的 DX-2600 型 X射线衍射仪测定样品的 XRD 图谱(Cu-K α 辐射),扫描范围为 $10^\circ \sim 70^\circ$ 范围。采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, SPECTRO ARCOS, 德国)测定薄膜的 Al 原子含量。采用型号 HITACHI S4800 的扫描电子显微镜(SEM)观察薄膜表面形貌。采用型号(MFP-3D-BIO, Asylum Research, USA)的原子力显微镜(Atomie Force Microscope, AFM)观察材料表面的微观形貌,并获得薄膜表面粗糙度的信息。采用 Hall 效应测试系统测量薄膜的体电阻率、方块电阻、迁移率和载流子浓度。

2 结果与讨论

2.1 CdS:Al 薄膜的组分与结构

通过 CdS 和 Al 双靶共溅射的方法控制 CdS 和 Al 靶材的溅射功率来调控两者的溅射速率,制备出不同 Al 掺杂浓度(X)的 CdS:Al 薄膜。使用 ICP-OES 测量薄膜的 Al 原子含量,结果如表 1 所示。从测试

表 1 不同 Al 掺杂浓度的 CdS 薄膜的目标和实际原子浓度
Table 1 Target and actual atomic concentrations of CdS:Al films

Target concentration of Al atoms(X_0)	Actual concentration of Al atoms(X_1)	Deviation (X_1-X_0)
1.0%	1.5%	0.5%
3.0%	3.8%	0.8%
4.6%	5.2%	0.6%
6.0%	6.3%	0.3%
7.0%	7.4%	0.4%

结果看, 薄膜的实际组分与目标成分相差较小, 表明采用共溅射方法能够比较精确可靠地控制薄膜的 Al 掺杂浓度。后文均采用实际测量的 Al 原子浓度进行讨论。

图 1 给出不同 Al 掺杂浓度下 CdS 薄膜的 XRD 图谱, 从图中看出, 掺 Al 的 CdS 薄膜具有六方纤锌矿结构, 多个衍射峰表明薄膜呈多晶形态。通过物相检索分析, 在 $2\theta=27^\circ$ 、 47° 及 54° 处出现的衍射峰分别对应(002)、(103)及(004)晶面的衍射峰。不同 Al 掺杂浓度的 CdS 薄膜都具有 (002)择优取向。

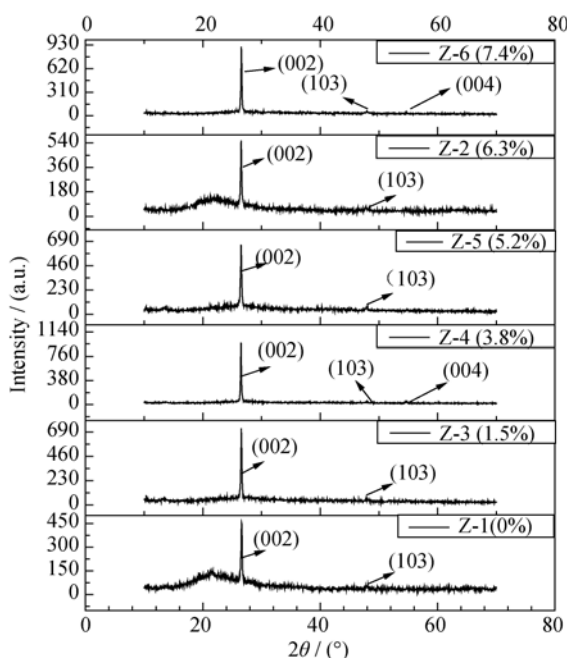


图 1 未掺杂和不同 Al 掺杂浓度的 CdS 薄膜的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of un-doped and Al-doped CdS films

2.2 SEM 与 AFM 分析

图 2 给出了 CdS:Al 薄膜的表面 SEM 形貌, 所有的 CdS 薄膜表面光滑、颗粒均匀致密、无明显针孔。使用“ImageJ”软件统计分析了不同 Al 掺杂浓度的沉积态 CdS 薄膜的晶粒尺寸, 统计结果如图 3 所示, 表明随着 Al 掺杂浓度增加, CdS 薄膜平均晶粒尺寸逐渐增大, 约在 24~47 nm 范围内波动。

图 4 给出了从原子力显微镜得到的 CdS:Al 薄膜的表面粗糙度与 Al 掺杂浓度的关系曲线, 从图中可以看出, 所有 CdS 薄膜表面的粗糙度都较低, 约在 0.8~2.2 nm 范围。随着 Al 掺杂浓度的增加, 薄膜表面粗糙度略微变大, 这可能是由于 Al 原子的掺入影响了原有薄膜的结晶生长, 使得表面更粗糙, 这与 SEM 分析结果一致。

2.3 CdS:Al 薄膜的光学性质

图 5 给出不同 Al 掺杂浓度的 CdS:Al 薄膜的紫外-可见光的透过谱。从图 5 可见, CdS 薄膜掺入 Al 后, 在 500~800 nm 的可见光范围透过率降低, 并且透过率随着 Al 掺杂浓度的增加而逐渐降低, 同时薄膜的吸收边也略向长波方向移动。

由半导体光吸收理论可知, 直接带隙半导体材料的吸收系数与光能隙满足 Tauc 公式^[20]:

$$\alpha h\nu = K(h\nu - E_g)^2 \quad (1)$$

其中: α 为吸收系数, E_g 为禁带宽度, $h\nu$ 为光子能量, K 为常数。根据公式(1)作出 $(\alpha h\nu)^{1/2} \sim h\nu$ 关系曲线, 当 $(\alpha h\nu)=0$ 时得到的横轴截距即为 E_g , 从而得到不同薄膜的禁带宽度, 直接带隙的吸收边为 $\lambda=1240.5/E_g$ 。

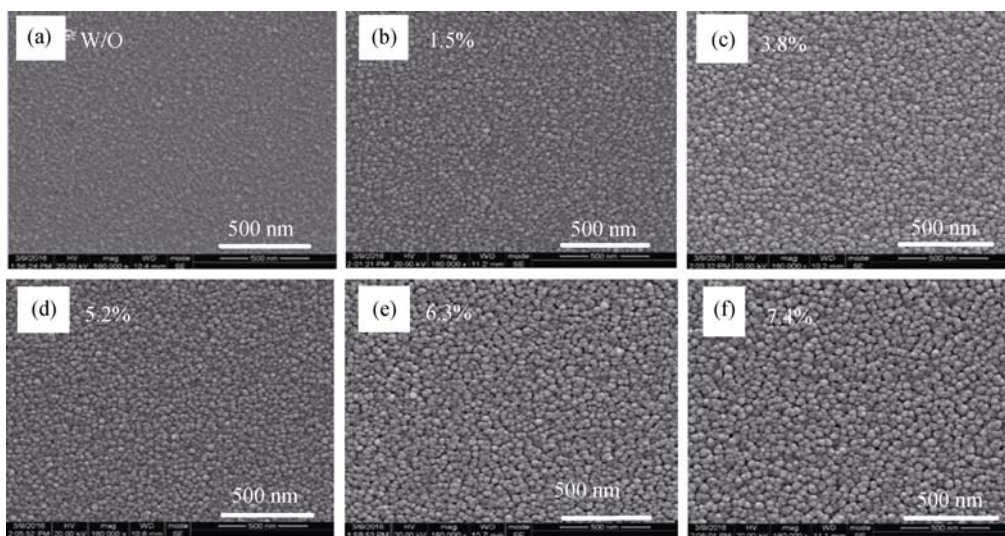


图 2 未掺杂和不同 Al 掺杂浓度的 CdS 薄膜的表面 SEM 照片

Fig. 2 SEM surface images of un-doped and Al-doped CdS films

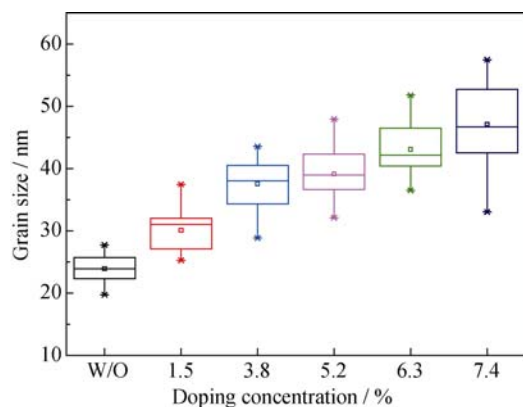


图 3 未掺杂和不同 Al 掺杂浓度 CdS 薄膜的晶粒尺寸分布图
Fig. 3 Distribution of average grain size of undoped and Al doped CdS films

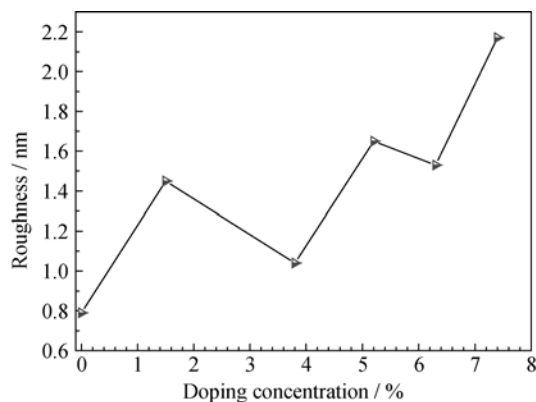


图 4 未掺杂和不同 Al 掺杂浓度的 CdS 薄膜的粗糙度
Fig. 4 Roughness of un-doped and Al-doped CdS films

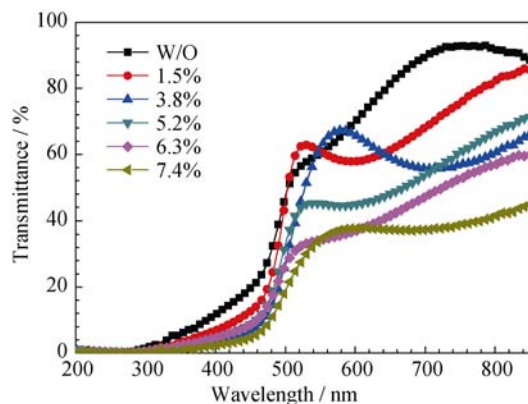


图 5 未掺杂和不同 Al 掺杂浓度的 CdS 薄膜的紫外-可见透过谱
Fig. 5 UV-visible absorption spectra of undoped and Al doped CdS films

图 6 为 CdS:Al 薄膜的禁带宽度随 Al 掺杂浓度的变化关系。未掺杂的 CdS 薄膜禁带宽度最大为 2.46 eV, 随着 Al 掺杂浓度的增加, CdS 薄膜的禁带宽度逐渐减小, 当 Al 掺杂浓度达到 7.4% 时, 禁带宽度降到 2.42 eV。禁带宽度减小对窗口层来说虽然不利, 但由于变化幅度较小不会产生太大影响。

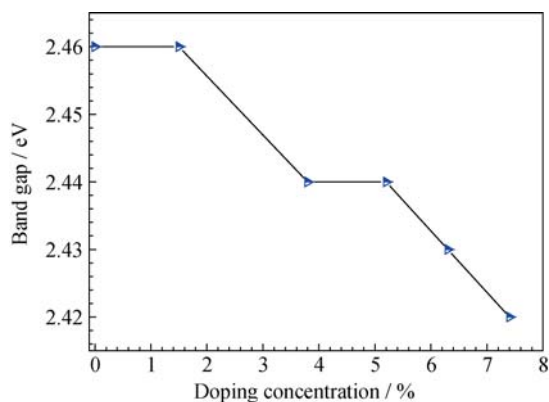


图 6 CdS:Al 薄膜的禁带宽度与掺杂浓度的关系
Fig. 6 Relationship between energy band gap of CdS:Al film and Al doping concentration

2.4 CdS:Al 薄膜的电学性质

在温度为 295 K, 磁场强度为 3026 Gs 的暗态条件下, 测量了 CdS:Al 薄膜的电阻率、迁移率以及载流子浓度, 结果显示所有的薄膜均为 n 型半导体, 电子学的具体参数如图 7 和图 8 所示。

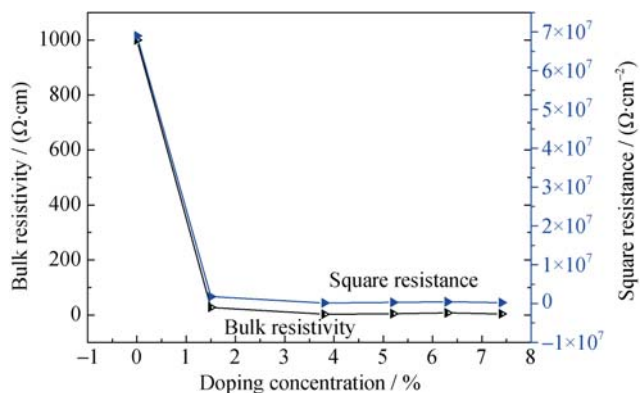


图 7 CdS:Al 薄膜的电阻率与掺杂浓度的关系图
Fig. 7 Relationship between resistance of CdS:Al film and Al doping concentration

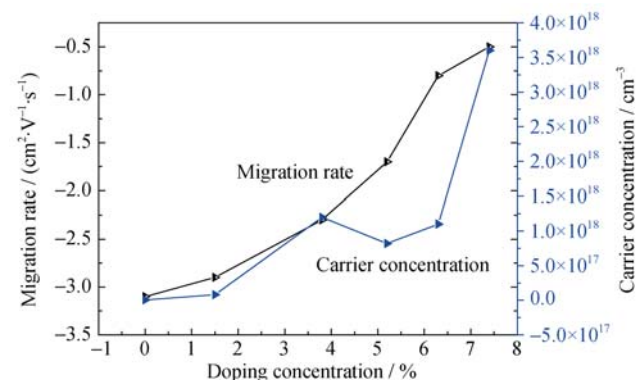


图 8 CdS:Al 薄膜的迁移率以及载流子浓度与掺杂浓度的关系图
Fig. 8 Migration rate and carrier concentration of CdS:Al films prepared with different Al doping concentrations

从图7和图8中可以看出,未掺杂的CdS多晶薄膜体电阻率高达 $10^3 \Omega\cdot\text{cm}$,方块电阻为 $6.9\times 10^7 \Omega/\text{cm}^2$,载流子浓度仅为 $4.7\times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ 。当CdS薄膜掺Al之后,体电阻率有了明显的下降,当Al掺杂浓度为3.8%时,体电阻率降到了 $2.34 \Omega\cdot\text{cm}$,方块电阻下降到 $1.6\times 10^5 \Omega/\text{cm}^2$ 。同时,薄膜的载流子浓度随着Al掺杂的增加而迅速上升,当Al掺杂浓度为3.8%时,载流子浓度已达到 $1.2\times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 。薄膜载流子的迁移率基本不变,在 10^0 数量级,与Al的掺杂浓度无关。

本征半导体经过掺杂,导带电子浓度 n_0 增加,形成n型半导体。未掺杂的CdS多晶薄膜是n型半导体,掺杂Al后, Al^{3+} 替代 Cd^{2+} 位置,多出一个电子,所以掺杂Al的CdS多晶薄膜n型变强。当n型和p型的两块半导体结合,由于它们之间存在载流子浓度梯度,导致空穴从p区到n区,电子从n区到p区的扩散运动,因此在p区一侧出现负电荷区,n区一侧出现正电荷区。在这个空间电荷区内,产生了从正电荷指向负电荷的电场,即内建电场。载流子浓度增大后,空间电荷区变大,内建电场增强,有利于提高太阳电池的转换效率。

3 结论

采用Al和CdS双靶共溅射的方法,通过调节Al和CdS的沉积速率,制备出不同Al原子含量的CdS:Al薄膜。未掺杂和不同Al掺杂浓度的CdS薄膜都是六方纤锌矿结构的多晶薄膜,并且在(002)方向择优生长。CdS:Al薄膜的表面均匀致密,表面粗糙度随着Al掺杂浓度的增加略有增加。CdS:Al薄膜禁带宽度在2.42~2.46 eV之间,随着Al掺杂浓度的增加而略微减小。掺Al对CdS薄膜的电学性质影响显著,掺Al含量3.8%以上,薄膜的载流子浓度增加了3个数量级,电阻率下降了3个数量级。掺Al后的CdS薄膜n型变强,有利于与CdTe形成更强的内建电场,提高太阳电池效率。结果表明,用溅射方法制备的CdS:Al薄膜的性质适合用作CdTe薄膜太阳电池的窗口层。

致谢:感谢四川大学分析测试中心吴曦老师对ICP-OES组分测试及SEM形貌分析测试所提供的帮助;感谢四川大学材料学院朱居木教授对XRD测试数据分析所提供的帮助;感谢四川大学生物材料工程研究中心的路娇老师在AFM测试方面的支持。

参考文献:

- [1] MOUTINHO H R, ALBIN D, YAN Y, *et al.* Deposition and properties of CBD and CSS CdS thin films for solar cell application. *Thin Solid Films*, 2003, **436** (2): 175–180.
- [2] BONNET D. Manufacturing of CSS CdTe solar cells. *Thin Solid Films*, 2000, **361**(7): 547–552.
- [3] DUAN X F, LIEBER C M. General synthesis of compound semiconductor nanowires. *Adv. Mater.*, 2000, **12**(4): 298–301.
- [4] JUN Y W, LEE S M, KANG N J, *et al.* Controlled synthesis of multi-armed CdS nanorod architectures using monosurfactant system. *Am. Chem. Soc.*, 2001, **123** (21): 5150–5153.
- [5] LEE JAE-HYEONG, LEE DONG-JIN. Effects of CdCl_2 treatment on the properties of CdS films prepared by r.f. magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 2007, **5**(15): 6055–6059.
- [6] NAIR P K, NAIR M T S, GARCÍA V M, *et al.* Semiconductor thin films by chemical bath deposition for solar energy related applications. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 1998, **52**(3/4): 313–344.
- [7] WU X J, ZHANG J Y, ZHANG Z Z, *et al.* Effect of Fe doping on the optical properties of GdS. *Chinese Journal of Luminescence*, 2008, **29**(1): 144–148.
- [8] BONILLA S, DALCHIELE E A. Electrochemical deposition and characterization of CdTe polycrystalline thin films. *Thin Solid Films*, 1991, **204**(2): 397–403.
- [9] KOBAYASHI M, NAKAMURA S, KITAMURA K, *et al.* Luminescence properties of CdS quantum dots on ZnSe. *Journal of Vacuum Science & Technology*, 1999, **17**(17): 2005–2008.
- [10] SAKAI H, TAMARU T, SUMOMOGI T, *et al.* Crystal direction of CdS thin film produced by laser ablation. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1998, **37**(7A): 4149–4153.
- [11] FELDMER E M, FUCHS A, SCHAFFNER J, *et al.* Comparison between the structural, morphological and optical properties of CdS layers prepared by close space sublimation and RF magnetron sputtering for CdTe solar cells. *Thin Solid Films*, 2011, **519**(21): 7596–7599.
- [12] FERIKIDES C S. High efficiency CSS CdTe solar cells. *Thin Solid Films*, 2000, **361–362**(99): 520–526.
- [13] MIREMADI B K, COLBOW K, HARIMA Y. A CdS photoconductivity gas sensor as an analytical tool for detection and analysis of hazardous gases in the environment. *Rev Sci Instrum. Review of Scientific Instruments*, 1997, **68**(68): 3898–3903.
- [14] KOBAYASHI M, KITAMURA K, UMEYA H, *et al.* Growth of CdS self-organized quantum dots by molecular beam epitaxy and application to light emitting diode structures. *Journal of Vacuum Science Technology B Microelectronics & Nanometer Structures*, 2000, **18**(3): 1684–1687.
- [15] WILSON J I B, WOODS J. The electrical properties of evaporated films of cadmium sulphide. *Journal of Physics & Chemistry of Solids*, 1973, **34**(2): 171–181.
- [16] DENG Y, YANG J, YANG R, *et al.* Cu-doped CdS and its application in CdTe thin film solar cell. *AIP Advances*, 2016, **6**(1): 015203–1–10.
- [17] HOSSAIN M S, ISLAM M A, HUDA Q, *et al.* Growth optimization of $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ thin films by radio frequency magnetron co-sputtering for solar cell applications. *Thin Solid Films*, 2013, **548**(12): 202–209.
- [18] ATAY F, BILGIN V, AKYUZ I, *et al.* The effect of In doping on some physical properties of CdS films. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2003, **6**(4): 197–203.
- [19] PATIL B N, NAIK D B, SHRIVASTAVA V S. Synthesis and characterization of Al doped CdS thin films grown by chemical bath deposition method and its application to remove dye by photocatalytic treatment. *Chalcogenide Letters*, 2011, **8**(2): 117–121.
- [20] XU H, WU L, WANG W, *et al.* The Influence of hydrogen on the properties of zinc sulfide thin films deposited by magnetron sputtering. *International Journal of Photoenergy*, 2014, **2014**(1): 1–6.