

不同柔性衬底上 CdS 薄膜退火前后的性能比较

丛家铭¹, 潘永强¹, 邬云华², 张传军², 王善力²

(1. 西安工业大学 光电工程学院, 陕西 西安 710032;

2. 上海太阳能电池研究与发展中心, 上海 201201)

摘要: 采用磁控溅射法分别在柔性 PI 衬底、柔性 AZO 衬底和柔性 ITO 衬底上制备 CdS 薄膜, 并在干燥空气中以 CdCl₂ 为源 380 °C 退火, 分别研究了不同柔性衬底及退火工艺对 CdS 薄膜形貌、结构和光学性能的影响。研究表明: 退火前在不同柔性衬底上的 CdS 薄膜形貌依赖于衬底类型, 退火后 CdS 薄膜的晶粒再结晶, 晶粒度增大明显, 且不再依赖于衬底类型。不同柔性衬底上 CdS 薄膜均为立方相和六角相的混相结构, 退火后, 六角相比比例增大, 薄膜的结晶质量提高。透过率退火后改善明显, 其中, 在柔性 AZO 衬底上的 CdS 薄膜透过率超过 80%。

关键词: 柔性衬底; CdS 薄膜; 磁控溅射; 退火处理

中图分类号: O484.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-2276(2014)04-1235-05

Comparison of CdS thin films on different flexible substrates before and after annealing

Cong Jiaming¹, Pan Yongqiang¹, Wu Yunhua², Zhang Chuanjun², Wang Shanli²

(1. School of Optoelectronics Engineering, Xi'an Technological University, Xi'an 710032, China;

2. Shanghai Center for Photovoltaics, Shanghai 201201, China)

Abstract: The CdS thin films were prepared on Flexible PI, AZO and ITO substrates by r.f. magnetron sputtering technique, and annealed at 380 °C in CdCl₂ and dry air. The morphology, structure and optical properties of all samples were characterized by the scanning electron microscopy, X-ray diffraction and ultraviolet-visible spectroscopy. The results show that the microstructures of all the CdS thin films dependent on the type of substrate by as-deposited and annealed CdS thin films on different substrates, grain recrystallizes, grain size increases significantly and no longer depend on the substrate type. The entire prepared CdS thin films show a mixed phase structure of cubic and hexagonal. After annealing, the proportion of hexagonal phase is increased, the crystallization quality of CdS thin film is improved. The optical transmittance changes obviously after annealing, among them, the optical transmittance of CdS thin film on flexible AZO substrate is over 80%.

Key words: flexible substrate; CdS film; magnetron sputtering; annealing

收稿日期: 2013-08-05; 修订日期: 2013-09-03

基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KGCX2-YW-384); 上海市 2012 年度“科技创新行动计划”节能减排领域项目(12dz1201000)

作者简介: 丛家铭(1989-), 男, 硕士生, 主要从事太阳能电池和材料方面的研究。Email: jiaming_smile@126.com

导师简介: 潘永强(1974-), 男, 博士, 教授, 硕士生导师, 主要从事光学薄膜方面的研究。Email: pyq_867@163.com

0 引言

硫化镉(CdS)薄膜是宽禁带直接带隙半导体材料,带隙为 2.42 eV,作为 CdS/CdTe 薄膜太阳能电池中 n 型的窗口材料^[1-2],与之有相对较好的晶格、化学和热膨胀匹配,一直受到广泛的研究。目前,以 CdS 薄膜作为窗口层的碲化镉(CdTe)薄膜太阳能电池的最高效率已达到 18.7%^[3]。CdS 薄膜的制备方法有很多,例如,电沉积^[4]、MOCVD^[5]、分子束外延^[6]、化学水浴法^[7]等。其中,磁控溅射 CdS 薄膜成膜速率快,工艺过程易于控制,可重复性高且制备温度低于 400 °C,是制备柔性 CdTe 薄膜太阳能电池的优选技术。透明导电薄膜作为 CdTe 太阳能电池中窗口层 CdS 与衬底之间的夹层,起到了重要的作用,由于不同 TCO 薄膜之间的技术性能有所差异,所以沉积在不同柔性 TCO 衬底上的 CdS 薄膜的性能也会受到影响^[8],同时,CdS 薄膜作为 CdTe/CdS 太阳能电池窗口层需要有较高的透射率以及适当的费米能级等,而退火前的 CdS 薄膜并不能达到很好的参数要求,所以还需要对薄膜进行退火处理加以改善。因此研究不同柔性 TCO 衬底退火前后对磁控溅射 CdS 薄膜性能的影响,其结果对于柔性薄膜太阳能电池窗口层的制备,有重要的参考价值。

文中参考上层配置 CdS/CdTe 薄膜太阳能电池的结构和制备工艺^[9],分别选取柔性聚酰亚胺薄膜(PI)、柔性 AZO 薄膜(PI/AZO)以及柔性 ITO 薄膜(PI/ITO)作为衬底,通过磁控溅射法生长以及在干燥空气中以 CdCl₂ 为源 380 °C 退火 CdS 薄膜,对其表面形貌、晶体结构、可见光透过率等特性进行了研究。

1 实验方法

实验中,分别选用 PI 薄膜以及柔性 AZO 薄膜和柔性 ITO 薄膜作为衬底,先用清洗剂清洗,再用丙酮、甲醇超声波清洗,最后用去离子水冲洗并用 N₂ 气吹干备用。

CdS 薄膜的制备采用射频磁控溅射镀膜系统。CdS 靶的纯度为 99.999%,本底真空度高于 4.2×10^{-4} Pa。衬底通过电阻丝加热,采用控温仪控制,采用氩气(Ar)作为放电气体,通过质量流量计控制气体流量。实验中,溅射功率为 35 W,工作真空度为 1.0 Pa,衬

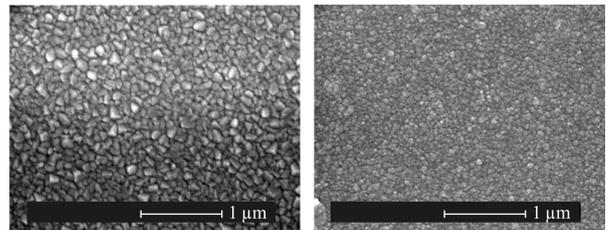
底温度为 300 °C,薄膜沉积时间为 30 min,薄膜沉积后停止加热待温度降至室温后取出样品存放在干燥环境中。在快速退火炉中退火,退火气氛为 CdCl₂ 和干燥空气,温度 380 °C,0.75 标准大气压(1 标准大气压=101.325 kPa)下退火 20 min,其中,CdCl₂ 源纯度为 99.999%,采用干法制备。

采用场发射扫描电子显微镜(Siron 200 1615)分析 CdS 薄膜的表面形貌,采用 X 射线衍射图谱(BRUKER D8 DISCOVER)测量薄膜的结构,测量条件为 Cu-K α 射线,扫描速度为 0.02(°)/s;采用探针式台阶仪(Veeco DekTak150)测试薄膜厚度和表面粗糙度;采用紫外可见分光光度计(Cary 5000)测量薄膜的透射光谱。

2 测试结果及分析

2.1 形貌分析

图 1 所示为在三种不同柔性衬底上沉积的 CdS 薄膜在退火前的 SEM 形貌。从图中可以看出,三种不同衬底上的 CdS 薄膜表面均具有连续、致密等特点,但三种不同衬底上所沉积的 CdS 薄膜的晶粒有着明显的差异。在 PI 衬底上沉积的 CdS 薄膜晶粒较大,约为 120~150 nm 之间,在柔性 ITO 衬底上生长的 CdS 薄膜的晶粒相对较小,表面光滑、平整,

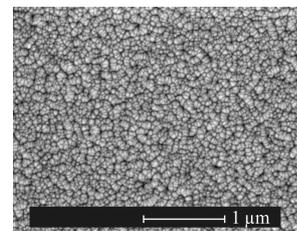


(a) PI 衬底

(b) 柔性 ITO 衬底

(a) PI substrare

(b) Flexible ITO substrare



(c) 柔性 AZO 衬底

(c) Flexible AZO substrare

图 1 不同柔性衬底退火处理前 CdS 薄膜的 SEM 形貌
Fig.1 SEM images of CdS films as-deposited on different flexible substrates

在柔性 AZO 衬底上生长的 CdS 薄膜晶粒由一些形状不规则的小晶粒紧密结合组成,晶粒度约为 70~130 nm 之间。通过对比不同衬底上 CdS 薄膜的形貌后可以发现,CdS 薄膜的表面形貌和晶粒大小与所沉积的衬底之间有着密切的关系。

图 2 所示为在上述三种不同衬底上沉积的 CdS 薄膜在 380 °C、0.75 标准大气压下退火 20 min 后的 SEM 照片。

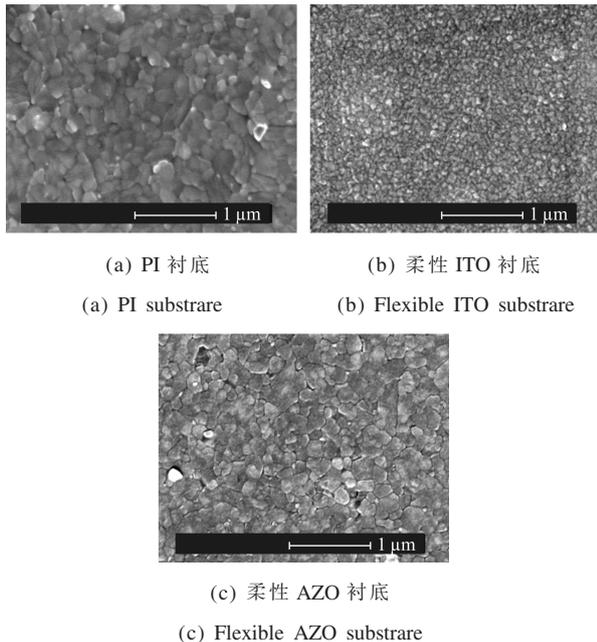


图 2 不同柔性衬底上退火处理后 CdS 薄膜的 SEM 形貌
Fig.2 SEM images of CdS films after annealing on different flexible substrates

与图 1 相比,图 2 中退火后的 CdS 薄膜表面晶粒明显增大,均匀性得到了进一步改善。其中,在 PI 衬底上制备的 CdS 薄膜退火后,晶粒完整,晶界更加清晰,有明显的晶面生长条纹,晶粒约 200 nm。在柔性 ITO 衬底上生长的 CdS 薄膜退火后,膜面粗糙度明显增大,晶粒大小增长至原来两倍,在柔性 AZO 衬底上生长的 CdS 薄膜退火后,膜面仍然连续、致密,晶粒分布均匀,晶粒增长明显,晶粒大小约为 170 nm。通过对比不同衬底上退火后 CdS 薄膜的形貌可以发现,退火可使不同衬底 CdS 薄膜发生再结晶,促使晶粒进一步长大。

2.2 结构分析

图 3 所示为采用射频磁控溅射在上述三种不同衬底上沉积的 CdS 薄膜在退火前后测试的 XRD 衍射图谱。

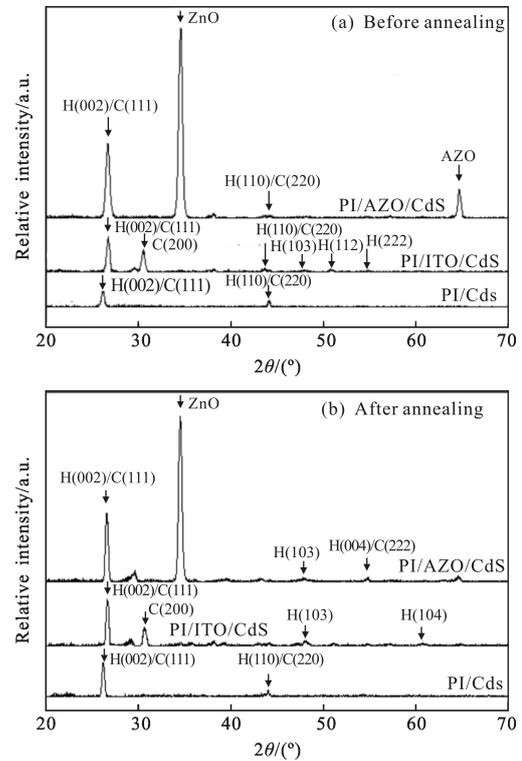


图 3 不同柔性衬底上制备 CdS 薄膜退火前后的 XRD 衍射图谱
Fig.3 XRD patterns of CdS films on different flexible substrates before and after annealing

图 3(a)比较了退火前的 CdS 薄膜在三种不同柔性衬底上的 XRD 谱。从图中可以看出,在三种衬底上沉积的 CdS 薄膜退火前在 2θ 等于 26.5° 、 43.68° 处为纤锌矿结构的六角相 H(002)、H(110)晶面和闪锌矿结构的立方相 C(111)、C(220)晶面,由于晶面间距很相近,二者晶面取向重叠在一起,难以区分,同时,在 2θ 等于 26.5° 的 H(002)/C(111)衍射峰相对强度远大于其他峰位的衍射峰,表明晶粒沿 H(002)/C(111)晶向择优取向生长,在 2θ 等于 47.83° 和 51.82° 分别出现六角相 H(103)、H(112)晶面的衍射峰位,在 2θ 等于 30.80° 、 54.58° 分别出现立方相 C(200)、C(222)晶面的衍射峰位,这表明不同柔性衬底类型上的 CdS 薄膜均为立方相和六角相的混相结构,观察各柔性衬底上的晶相结构发现,在柔性 ITO 衬底上沉积的 CdS 薄膜以六角相占优势,在 PI 衬底及在柔性 AZO 衬底上沉积的 CdS 薄膜晶面取向相对较为单一,表明柔性 AZO 衬底对 CdS 薄膜的晶相结构影响较小。图 3(b)为退火后不同柔性衬底上的 XRD 谱。由图中可以看到,主峰的位置仍未改变,在柔性 AZO 衬底上 2θ 等于 47.83° 和 54.58° 分别出现了六角相 H(103)晶面和六角相和立方相重合在一起的 H(004)/C(222)

晶面,在柔性 ITO 衬底上 2θ 等于 60.83° 出现了微弱的六角相 H(103)晶面,表明不同衬底类型上退火后的 CdS 薄膜是均为六角相占优势的混相结构。比较图 3(a)与图 3(b)可以看到,退火后主峰的峰强明显提高,六角相所占比例增大,同时,主峰变得相对尖锐,半峰宽变窄,结合扫面电镜分析得出退火改善了薄膜的晶体结构,促使薄膜的择优特性取向发生了变化,同时,提高了 CdS 薄膜的结晶质量。

2.3 光学性能分析

图 4 所示的为三种不同衬底上 CdS 薄膜退火前后透过率与波长之间的关系。由图中可以看到,不同柔性衬底上的 CdS 薄膜在退火前后均具有较高的透过率,表明所制备的薄膜质量较高。

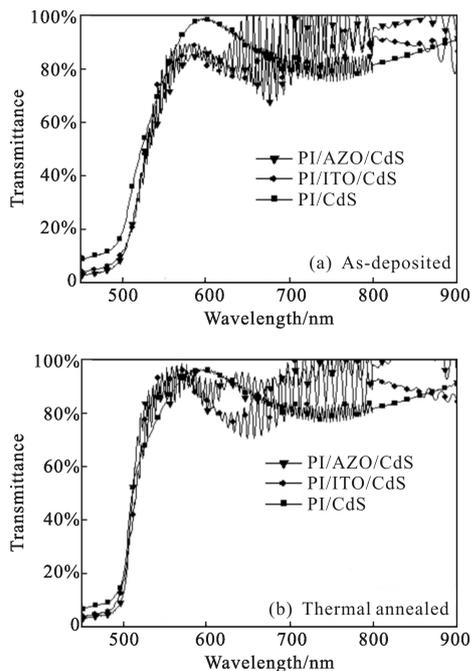


图 4 不同柔性衬底上制备 CdS 薄膜退火前后的透过率图谱

Fig.4 Optical transmittance spectra of CdS films on different flexible substrates before and after annealing

图 4(a)中不同柔性衬底上的 CdS 薄膜,在波长小于 500nm 的范围内对可见光均有较强的吸收,透过率很低,在大于 500nm 的波长范围内透过率快速上升并保持在 70%以上,结合图 5 可以看到,在不同衬底上 CdS 薄膜的透过率在 550~850nm 范围内的平均透过率基本相同,在 PI 衬底上的透过率相对略高,表明不同的 TCO 层对透过率存在一定的影响。图 4(b)为退火处理后 CdS 薄膜的透过率曲线,由图中可以看出:在波长小于 500nm 的范围内,在 PI 衬底上的 CdS 薄膜透过率有所下降,在其他衬底上的 CdS 薄膜透过率退火

前后无明显变化,在 500~550nm 波长范围内透过率几乎直线上升,吸收边变得特别陡峭,这表明退火可使 CdS 薄膜中晶粒的结晶性增强,结晶质量明显改善,在大于 550nm 波长范围内的透过率上升至饱和状态。

通过图 5 所示,退火处理后的 CdS 薄膜在 550~850nm 范围内的平均透过率明显上升,从高到低依次是:柔性 AZO 衬底、柔性 ITO 衬底、PI 衬底,这表明退火处理改善了 CdS 薄膜的质量,降低了晶粒间隙,从而进一步降低了光散射造成的损失。另外通过所测试的透射率光谱曲线,根据 $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ 的关系,外推得到了不同衬底上 CdS 薄膜退火前后的禁带宽度值,如图 6 所示。

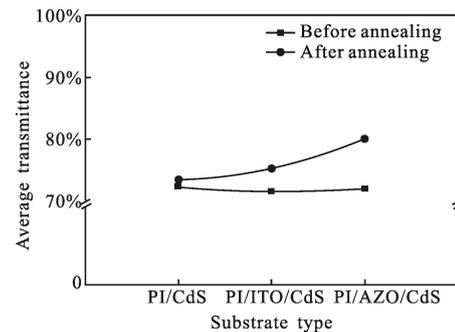


图 5 退火前后 CdS 薄膜在 550~850nm 范围内的平均透过率

Fig.5 Average transmittance in the range of 550~850 nm for CdS

films before and after annealing

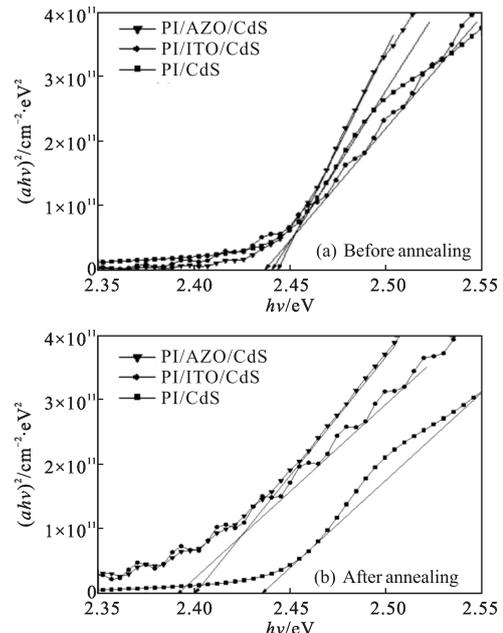


图 6 不同柔性衬底上制备 CdS 薄膜退火前后的禁带宽度

Fig.6 Plot of $(ah\nu)^2$ versus $h\nu$ for CdS films on different flexible substrates before and after annealing

表 1 给出了三种衬底上的 CdS 薄膜在退火前后

的厚度、晶粒大小、表面粗糙度以及禁带宽度。由表 1 可以看到,不同衬底上 CdS 薄膜退火前的禁带宽度值均在 2.44 左右,与其本征值(2.45 eV)比较接近。从退火前后的禁带宽度比较来看,退火后三种不同衬底上的 CdS 薄膜禁带宽度值均有所降低,其中 PI 衬底上 CdS 薄膜禁带宽度值在退火后变化量最小,其次是 AZO 衬底上沉积的 CdS 薄膜,而 ITO 衬底上沉积的 CdS 薄膜在退火前后禁带宽度之的变化量最大。这表明退火处理使得薄膜晶粒发生重结晶,促进了薄膜晶粒长大,能隙变窄^[10]。

表 1 CdS 薄膜的厚度(H)、晶粒大小(D)、表面粗糙度(Ra)和禁带宽度(E_g)

Tab.1 Thickness(H), grain size (D), surface roughness (Ra) and the band gap (E_g) of CdS thin films

Sample(conditions,substrate)	H/nm	D/nm	Ra/nm	E_g/eV
CdS(before annealing,PI/AZO)	256	70–130	2.512	2.443
CdS(before annealing,PI/ITO)	223	20–40	2.139	2.430
CdS(before annealing,PI)	241	120–150	2.383	2.447
CdS(after annealing,PI/AZO)	262	150–180	2.645	2.401
CdS(after annealing,PI/ITO)	251	60–80	2.311	2.289
CdS(after annealing,PI)	247	180–240	2.531	2.431

3 结 论

通过对比不同柔性衬底上退火前以及在 $CdCl_2$ 和干燥空气中 $380^\circ C$ 退火的 CdS 薄膜的形貌、结构和光学性能,得出如下结论:

(1) 退火前后对不同柔性衬底上的 CdS 薄膜形貌影响较大。退火前在不同柔性衬底上的 CdS 薄膜晶粒度差异明显,表面形貌依赖于衬底的类型,其中,在柔性 ITO 衬底上生长的 CdS 薄膜的晶粒度相对较小,表面光滑、平整。退火后,CdS 薄膜发生了再结晶,晶粒长大明显,均匀性得到了改善,此时,CdS 薄膜的形貌不再依赖于衬底。

(2) 退火处理前后在不同柔性衬底上的 CdS 薄膜均为立方相和六角相的混相结构。其中,在柔性 ITO 衬底上沉积的 CdS 薄膜以六角相占优势突出,相对而言,柔性 AZO 衬底对 CdS 薄膜的晶相结构影响较小。退火后,主峰的峰强均明显提高,六角相所占比例增大,同时,主峰变得相对尖锐,半峰宽变窄,CdS 薄膜的结晶质量明显提高。

(3) 退火处理前后在不同柔性衬底上的 CdS 薄膜均有较高的透过率。退火前的 CdS 薄膜中在 PI 衬底上的透过率相对略高,不同的 TCO 衬底对透过率存在一定的影响,退火后,透过率上升,在 550~850 nm 范围内光谱的平均透过率依次是 $T\%$ (柔性 AZO 衬底) $>T\%$ (柔性 ITO 衬底) $>T\%$ (PI 衬底),其中,在柔性 AZO 衬底上的 CdS 薄膜透过率上升显著,透光性最好,同时,退火降低了不同衬底上 CdS 薄膜的带隙宽度。

参考文献:

- [1] Tsuji M, Aramoto T, Ohyama H, et al. Characterization of CdS thin film in high efficient CdS/CdTe solar cells [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2000, 214–215: 1142–1147.
- [2] Repins I, Glynn S, Duenow J, et al. Required material properties for high-efficiency CIGS modules [C]//SPIE Solar Energy Technology, International Society for Optics and Photonics, 2009: 74090M–74090M–14.
- [3] First Solar Inc. First Solar Corporate Overview [EB/OL]. 2013–2–26. <http://www.Firstsolar.com>
- [4] Yao C Z, Wei B H, Meng L X, et al. Controllable electrochemical synthesis and photovoltaic performance of ZnO/CdS core-shell nanorod arrays on FTO [J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 207: 222–228.
- [5] Altosaar M, Ernits K, Krustok J, et al. Comparison of CdS films deposited from chemical baths containing different doping impurities[J]. *Thin Solid Films*, 2005, 480: 147–150.
- [6] Ringel S A, Sudharsanan R, Rohatgi A, et al. Effects of annealing and surface preparation on the properties of polycrystalline CdZnTe films grown by molecular beam epitaxy [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 1990, 8(3): 2012–2019.
- [7] Boyle D S, Bayer A, Heinrich M R, et al. Novel approach to the chemical bath deposition of chalcogenide semiconductors [J]. *Thin Solid Films*, 2000, 361: 150–154.
- [8] Moon B S, Lee J H, Jung H. Comparative studies of the properties of CdS films deposited on different substrates by RF sputtering[J]. *Thin Solid Films*, 2006, 511: 299–303.
- [9] Moon B S, Lee J H, Jung H. Comparative studies of the properties of CdS films deposited on different substrates by RF sputtering[J]. *Thin Solid Films*, 2006, 511: 299–303.
- [10] Zelaya-Angel O, Alvarado-Gil J J, Lozada-Morales R, et al. Band-gap shift in CdS semiconductor by photoacoustic spectroscopy: Evidence of a cubic to hexagonal lattice transition[J]. *Applied Physics Letters*, 1994, 64(3): 291–293.