

电子束蒸发法制备 CdS 薄膜光电特性研究

陈哲,董连和,孙艳军,冷雁冰,王丽

(长春理工大学光电工程学院,长春 130022)

摘要:采用电子束蒸发法,以高纯 CdS 块料为膜料在玻璃基底上制备了 CdS 薄膜,设计了 $L_9(3^4)$ 正交实验,研究了各工艺参数对薄膜光电性能的影响。结果表明,随着基底温度、蒸发速率的提高,薄膜的电阻值呈降低趋势达到最小值后稍有升高;薄膜的阻值随真空度的降低而降低,达到一定程度后阻值基本保持不变。薄膜的暗亮电阻比即光敏性,随基底温度的增大先增大达到最大值后开始减小;而随蒸发速率的提高光敏性先缓后急的增加;真空度对光敏性的影响与蒸发速率对光敏性的影响正好相反,表现为随真空度的增加光敏性先急后缓的降低。正交实验表明:当基底温度为 $150\text{ }^\circ\text{C}$,蒸发速率为 $1\text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$,真空度为 $3\times 10^{-3}\text{ Pa}$ 时,薄膜的光电性能最好。CdS 薄膜的光敏性达到 7.7×10^2 ,其中亮电阻的最小值为 $1350\text{ }\Omega/\square$ 。

关键词: CdS 薄膜; 电子束蒸发法; 正交实验; 光电性能

中图分类号: O484

文献标识码: A

文章编号: 1000-985X(2014)05-1137-07

Study on Photoelectrical Properties of CdS Thin Films Prepared by Electron Beam Evaporation Method

CHEN Zhe, DONG Lian-he, SUN Yan-jun, LENG Yan-bing, WANG Li

(School of OptoElectronic Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China)

(Received 23 December 2013, accepted 3 March 2014)

Abstract: CdS thin films were prepared by electron beam evaporation (EBE) method using high pure blocky CdS on glass substrate and L_93^4 orthogonal experiment was designed. The effects of different process parameters on the photoelectric properties were studied. The results show that the films' resistance decreases with increasing the substrate temperature and the evaporation rate, and reaches a minimum point, then increases slightly; the resistance of the film decreases with decreasing the vacuum degree, reaching a minimum point and then keeps stable. The dark light conductance ratio known as photosensitivity with the substrate temperature increases reaches a maximum point, then become decreases; with the evaporation rate first increases slow then fast; but the vacuum degree is opposite with the evaporation rate on the photosensitivity. The orthogonal experiment shows that: the thin films has the best photoelectric properties when the substrate temperature is $150\text{ }^\circ\text{C}$, the evaporation rate is $1\text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$, the vacuum is $3\times 10^{-3}\text{ Pa}$. The CdS thin film's photosensitivity reaches 7.7×10^2 , and the minimum light resistance is $1350\text{ }\Omega/\square$.

Key words: CdS thin film; electron beam evaporation method; orthogonal experiment; photoelectrical property

收稿日期: 2013-12-23; 修订日期: 2014-03-03

作者简介: 陈哲(1986-) 男, 山东省人, 博士研究生。E-mail: cz9368@163.com

通讯作者: 董连和, 教授。E-mail: custdong@126.com

1 引言

II-VI族化合物 CdS 是一种直接带隙半导体材料,禁带宽度约为 $2.42 \text{ eV}^{[1,2]}$ 。因其薄膜对大部分太阳光谱具有较高的透过率且光电效应优良,因此广泛的用作 CdTe, Cu(In,Ga)Se₂(CIGS), Cu₂InSn(CZTS) 等太阳能电池的窗口层,由于其优良的电学特性在发光器件,光传感器和光探测器等领域具有广阔的应用前景,是一种很有潜力的光电子材料。

国内外许多研究者对 CdS 薄膜各种性质进行了较多的研究,焦静等^[3]采用化学浴沉积 CdS 薄膜并对其光电性能进行了研究,表明工艺参数对 CdS 薄膜的性质有影响;王智平等^[4]研究了化学水浴沉积参数与制备 CdS 薄膜前驱物利用率的关系,发现利用率与前驱物的浓度、络合剂浓度以及反应温度密切相关;Bagdare^[5], Thanikakurasan^[6], Found^[7] 等研究了 CdS 薄膜的不同制备方法及其性质,表明制备 CdS 薄膜的方法及后处理工艺对薄膜的性质有影响;杨定宇^[8]等人研究了真空蒸发法制备 CdS 基底温度对薄膜光学性质的影响。虽然上述研究者对 CdS 薄膜的制备方法以及特性进行了细致研究,但针对制备工艺参数对 CdS 薄膜光电特性影响的研究并未见过报道。为此,本文采用电子束蒸发法制备 CdS 薄膜,利用光电子能谱仪(XPS)对薄膜表面的元素含量进行了分析,利用四探针测试仪,原子力显微镜(AFM),X射线衍射分析仪(XRD)对薄膜的光电特性,表面形貌和晶体结构进行了分析。本文主要针对真空蒸发法,通过改变基底温度、蒸发速率及真空度设计了 3 水平 3 因素的正交实验,系统分析了电子束蒸发法各工艺参数对薄膜光电特性的影响。

2 实验

2.1 正交实验设计

正交实验设计又称为田口法,由日本著名统计学家田口玄一提出的一种高效率、快速、经济的实验设计方法,是研究多因素水平的一种实验设计方法。它根据正交性从全面试验中挑选部分有代表性的点进行试验,这些有代表性的点具备了“均匀分散,齐整可比”的特点,正交试验设计是分式析因设计的主要方法^[9]。正交试验选择的水平组合列程表格,称为正交表。因此本文根据正交试验表设计实验如表 1 所示。

表 1 正交试验水平因素表

Table 1 Factors of orthogonal test levels

Number	(A) Substrate temperature/°C	(B) Evaporation rate/nm · s ⁻¹	(C) Vacuum degree/ × 10 ⁻³ Pa
I	100	0.5	0.3
II	150	1	3
III	200	1.5	30

2.2 CdS 薄膜的制备

CdS 膜层的制备实验是在 OPCO 惠州奥普康真空科技有限公司生产的 900 型镀膜机上完成的,此设备采用 GM-X07 光学膜厚控制系统,使用向下反式光路,直接监控膜层的光学厚度。而膜层的物理厚度和沉积速率采用 SQC-310 型晶体控制系统进行控制,且配有两个可自动转换的石英探头。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。本实验采用的 CdS 为 99.999% 高纯多晶材料,由于影响真空镀膜工艺参数较少且各因素间关系不甚复杂所以考察 3 水平 3 因素对实验结果的影响,选用 L₉(3⁴) 正交实验表设计沉积条件,实验安排如表 2 所示。

对于薄膜光电性能的表征,我们选用先分别测试亮暗方块电阻,再对暗方块电阻与亮方块电阻求比值的方法。由于方块电阻与薄膜的厚度有关,因此膜层在制备过程中对薄膜的光学膜厚和物理膜厚同时进行监控使膜层厚度控制在 $2 \pm 0.005 \mu\text{m}$ 范围内。采用广州四探针科技生产的 RTS-9 型四探针测试仪对薄膜的方块电阻进行测试,测试光源为白光 LED,光功率密度为 150 mW/cm^2 。XPS 测试在赛默飞世尔科技 ESCALAB 250 电子能谱仪上完成,使用单色化 Al K_α 源,能量分辨率为 1 eV,分析室真空度大约为 2×10^{-9}

mbar(打开 X 射线源的情况下) ,以表面污染 C(1s) (284. 8 eV) 为标准进行能量校正。

表 2 电子束蒸发法制备 CdS 薄膜制备工艺的正交实验安排

Table 2 Design of orthogonal experiment for deposition of CdS films

Number	A	B	C
1	100	5	0.3
2	100	10	3
3	100	15	30
4	150	5	3
5	150	10	30
6	150	15	0.3
7	200	5	30
8	200	10	0.3
9	200	15	3

3 结果与讨论

正交实验结果列于表 3。根据正交实验分析方法 ,分析各因素对实验指标的影响。由表 4 可以看出 ,A 因素(基底温度) 取 1 水平(100℃) 时 CdS 薄膜的光敏性 X_A ,光敏性数值和 I_A 及其平均值 K_A 为:

$$I_{A1} = X_{A1} + X_{A2} + X_{A3} = 10.6 + 26.4 + 13.4 = 50.4$$

$$K_{A1} = I_{A1} / 3 = 16.8$$

同理 ,基底温度为 150℃、200℃时 ,CdS 薄膜光敏性分别为:

$$K_{A2} = 820.4 , K_{A3} = 184.4$$

将计算数据 K_{A1} 、 K_{A2} 、 K_{A3} 绘制成曲线如图 1 所示。同理 ,绘制出图 2、图 3 ,分析各因素对实验结果的影响。

A 因素(基底温度) 的极差值 S_A 为:

$$S_A = K_{A \max} - K_{A \min} = 803.6$$

同理 ,求出因素 B 的极差值 S_B ,因素 C 的极差值 S_C 。

表 3 电子束蒸发法制备 CdS 薄膜的正交实验结果

Table 3 Results of orthogonal experiment for deposition of CdS films character

Number	Dark resistance/ $k\Omega \cdot \square^{-1}$	Light resistance/ $k\Omega \cdot \square^{-1}$	Dark/light(photosensitivity)
1	84791	7963	10.6
2	21768	826	26.4
3	9012	675	13.4
4	1578	60	26.3
5	3020	30	100
6	14010	6	2335
7	3517	17	206.9
8	2980	28	106.4
9	6239	26	240

表 4 电子束蒸发法制备 CdS 薄膜光敏性分析

Table 4 Analysis of CdS films' photosensitive prepared by electron beam evaporation

Level	A	B	C
I	50.4	243.8	2452
II	2461.3	232.8	292.7
III	553.3	2588.4	320.3
K_1	16.8	81.3	817.3
K_2	820.4	77.6	97.6
K_3	184.4	862.8	106.8
S	803.6	785.2	719.7

由表 1 可以看出 因素 A 的极差值 $S_A > S_B > S_C$ 。根据正交实验的极差分析法,因素的极差值越大说明此因素对实验结果的影响越重要^[10]。因此,可以得出基底温度对薄膜光敏性的影响最大,其次是蒸发速率,影响最小的为真空度。

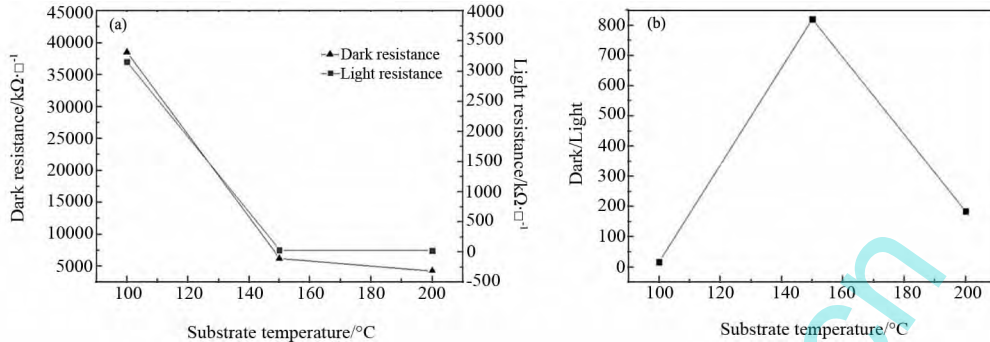


图 1 基底温度对薄膜方块电阻的影响 (a) 亮暗方块电阻; (b) 光敏性

Fig. 1 Substrate temperature on the film sheet resistance (a) light and dark sheet resistance; (b) photosensitivity

3.1 基底温度对薄膜光电导特性的影响

由图 1 可以看出,薄膜的方块电阻随基底温度的升高而下降,在温度超过 150 °C 后电阻变化趋于平稳。光敏性随基底温度的增加而增加,在 150 °C 时光敏性达到最大值然后开始下降。分析原因是由于在基底温度较低基底上吸附的 Cd 原子和 S 原子因为原子的能量较低在薄膜中不易迁移,进行原子的重新排列引起薄膜的取向性差;随着基底温度的升高吸附原子的能量增大,可以进行一定的迁移在成核能量较低的晶向生长使晶粒均匀长大,晶界间隙变少利于载流子的迁移^[11]。当基底温度进一步升高时吸附的 S 原子较 Cd 原子的激活能低,在获得足够的能量后容易逸出表面形成富 Cd 状态,相当于施主掺杂。对于 n-型导电的半导体,根据公式

$$R_s = \frac{\rho}{d} \quad (1)$$

$$\rho = \frac{1}{nq\mu} \quad (2)$$

$$\Delta\rho = \frac{1}{\Delta nq \Delta\mu_n} \quad (3)$$

$$\Delta n = f\tau_n \quad (4)$$

式中 R_s 为方块电阻, ρ 为电阻率, d 为薄膜厚度, n 为电子浓度, q 为电子电量, μ_n 为电子迁移率, $\Delta\rho$ 为光照后电阻率的变化值, Δn 为光照后载流子浓度的变化值, $\Delta\mu_n$ 为光照后电子迁移率变化值, f 为光照时量子产额, τ_n 为光生载流子寿命。 f 主要由光照强度决定,在光照强度一定时 f 保持不变。

$$\tau_n = \frac{1}{S_n v p_g} \quad (5)$$

式中 p_g 为未被电子占据的基态密度, v 表示自由电子的热运动速度, S_n 表示对载流子的捕获截面。基底温度升高,一方面使 μ_n 增大;另一方面使薄膜施主掺杂即使 n 增大。当 CdS 薄膜受光照时,激发出的载流子一部分填充了未被电子占据的基态密度使 τ_n 增大,进而使 Δn 增大, $\Delta\rho$ 减小光敏性增大。当基底温度升高到一定程度后 CdS 薄膜的自由载流子浓度和迁移率达到饱和状态,暗亮电阻低至一定值后保持稳定。光照前后基态密度几乎不变,光敏性减小。

3.2 蒸发速率对薄膜光电导特性的影响

蒸发速率对薄膜暗亮电阻和光敏性的影响如图 2 所示,不同蒸发速率下薄膜的 XPS 测试结果列于表 5。随蒸发速率的增大,薄膜的光敏性开始缓慢增加。当蒸发速率达到 1 nm/s 时,光敏性增大迅速,但暗亮电阻值的减小则由迅速变为平缓。在合适蒸发速率下 S 原子和 Cd 原子有充分的时间在基底表面迁移,选择合

适的结晶取向在 Cd 与 S 成键能量最低的位置化合成键。使 CdS 均匀成核表现出良好的结晶态, 利于载流子迁移率的增加, 暗亮电阻值降低。当蒸发速率过低 Cd 原子与 S 原子在基底表面的热运动停止时都没有遇到合适的成键原子, 影响 Cd 与 S 的键合使结晶质量下降。当蒸发速率过快 ($> 1 \text{ nm/s}$ 时), 由于 S 较 Cd 蒸汽压低容易蒸发, 当 S 原子到达基底表面时, Cd 原子尚未到达或是到达基底的 Cd 与 S 原子没有足够的时间迁移到能量最低的成键位置, 而是以杂乱的岛状或是团簇的形式聚集在基底表面^[12]。导致形成的 CdS 膜层形成 S 空位使 CdS 结晶质量变差膜层不够致密, 阻值变大。

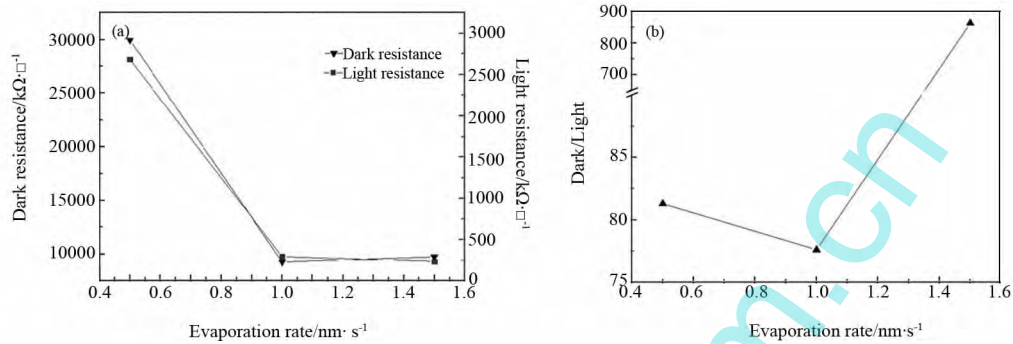


图 2 蒸发速率对薄膜方块电阻的影响 (a) 亮暗方块电阻; (b) 光敏性

Fig. 2 Effect of evaporation rate on the film sheet resistance (a) light and dark sheet resistance; (b) photosensitivity

表 5 基底温度为 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 真空度为 $3 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 时, 蒸发速率对薄膜元素含量的影响

Table 5 Effect of evaporation rate on the film atomic content when substrate temperature is $150\text{ }^\circ\text{C}$, vacuum degree is $3 \times 10^{-3} \text{ Pa}$

Name	5	10	15
Cd3d	26.42%	46.23%	38.96%
S2p	24.83%	45.89%	36.28%
C1s	38.4%	4.04%	10.38%
O1s	10.35%	3.84%	14.38%

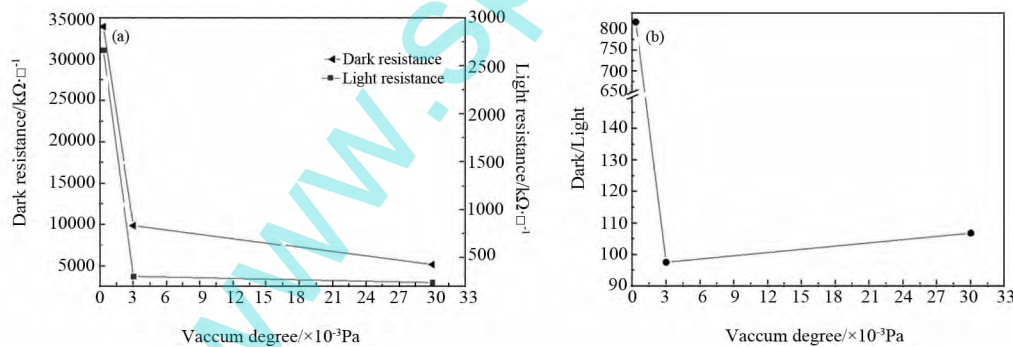


图 3 真空度对薄膜方块电阻的影响 (a) 亮暗方块电阻; (b) 光敏性

Fig. 3 Effect of vacuum degree on the film sheet resistance (a) light and dark sheet resistance; (b) photosensitivity

3.3 真空度对薄膜光电特性的影响

真空度对薄膜暗亮电阻和光敏性的影响如图 3 所示, 不同真空度下薄膜的 XPS 测试结果列于表 6。真空度对 CdS 薄膜沉积影响主要为: 气相分子的相互碰撞, 造成膜料分子能量损失或与残余气体发生化学反应。真空度的数值越低说明真空室内的气相分子越少真空度高, 反之数值越大则真空室内气相分子越多即真空度低。在高真空时, 蒸发的膜料分子与其它气相分子碰撞的机会减小, 平均自由程大, 可以稳定的到达基底表面形成薄膜。在低真空度时, 膜料分子与其它气相分子碰撞的几率增加, 膜料分子碰撞后动能降低不易到达基底表面或与基底的吸附能力很小膜层疏松不牢固^[13], 降低膜层内载流子的迁移率。但随着真空度的降低, 膜层电阻值

降低可能是由于真空室中的氧与 Cd 反应生成 CdO 使电阻降低。真空度在 3×10^{-3} Pa 时最为合适。

表 6 基底温度为 150 °C 蒸发速率为 1 nm/S 时,真空度对薄膜元素含量的影响

Table 6 Effect of vacuum degree on the film atomic content when substrate temperature is 150 °C , evaporation rate is 1 nm/s

Name	0.3	3	30
Cd3d	47.42%	46.23%	34.96%
S2p	47.18%	45.89%	31.28%
Cl _s	2.72%	4.04%	15.58%
O1 _s	2.68%	3.84%	18.18%

4 验证性实验

根据对正交实验结果对比分析,可以得出电阻值最低的实验组合为 $A_2B_3C_3$,光电导效果最好的实验组合为 $A_2B_2C_1$ 。由上可以看出,在电阻值最低时,没有明显的光电导效应,薄膜几乎为金属膜且高真空度成本高、费时。所以在综合考虑电阻值、光电导性能和成本的基础上,最优的实验组合为 $A_2B_2C_2$ 。

将优选的方案用于在玻璃基片上制备 CdS 薄膜(厚度约 2 μm)。薄膜的表面形貌和结晶性是在 CSPM-5500 型原子力显微镜和 PW1700 型 X 射线衍射仪(XRD)上测得的,分别如图 4、图 5 所示。从图 4 中可以清楚的看到薄膜表面均匀平整,没有突起的颗粒。经自带软件分析得,薄膜表面粗糙度 RMS 为 0.67 nm。从薄膜的 XRD 衍射谱(图 5)可以看出,薄膜结晶性良好与 JCPDS 标准卡片(NO. 41-1049)峰位数据吻合,(002)特征峰峰型锐利,说明薄膜为六方纤锌矿结构且沿垂直于基底的 c 轴择优生长。表 7 为薄膜不同点暗亮方块电阻的测试结果,由表 7 可以看出薄膜电阻值均匀性好,最小亮方块电阻为 1350 Ω/□,光敏性约为 770。

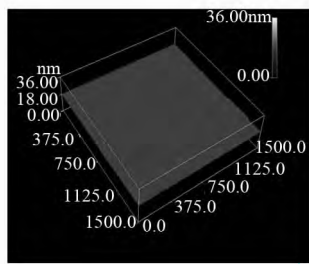


图 4 CdS 薄膜 AFM 照片

Fig. 4 AFM image of CdS thin film

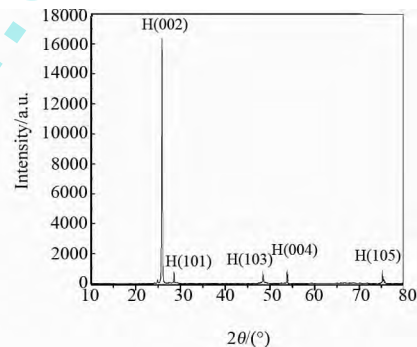


图 5 CdS 薄膜 XRD 图谱

Fig. 5 XRD pattern of CdS thin film

表 7 最优工艺制备 CdS 薄膜的光敏性

Table 7 Dark conductivities, photo conductivities and photosensitivity of CdS films with optimal process

Sampling point	Dark resistance/ $k\Omega \cdot \square^{-1}$	Light resistance/ $\Omega \cdot \square^{-1}$	Dark/Light(photosensitivity)
1	1052.862	1389	758
2	1035.984	1356	764
3	1052.16	1370	768
4	1039.5	1350	770
5	1041.93	1362	765
6	1055.769	1391	759
7	1061.676	1386	766

5 结 论

采用真空电子束蒸发法制备 CdS 薄膜时,各工艺参数对薄膜的亮暗电阻值和光敏性都有影响,通过上

述分析可知:

(1) 基底温度对所制备 CdS 薄膜的阻值和光敏性影响较大,且对于二者的影响趋势大致相同,基底温度的提高可以使薄膜的电学性能得到改善。

(2) 蒸发速率对于 CdS 薄膜的影响主要是由于 Cd 元素和 S 元素蒸气压的不同所导致的,大蒸发速率下制备的薄膜化学计量比失衡严重使得薄膜富 Cd,电阻值降低但暗亮电阻趋于同一值。

(3) 真空度的大小主要影响薄膜在基底的附着力。真空度高粒子能量高,平均自由程大,在基底表面的附着力好反之则不易附着成膜。

(4) 正交实验显示,真空电子束蒸发法制备 CdS 薄膜最佳的基底温度为 150 °C,蒸发速率 1 nm/s,真空度 3×10^{-3} Pa 时,薄膜的电学性能最好。

参 考 文 献

- [1] Shay J L, Wagner S, Kasper H M. Efficient CuInSe₂/CdS Solar Cells[J]. *Appl. Phys Lett* 1975 **27**(2): 89-90.
- [2] Krishnan S, Sanjeevb G, Pattabim, et al. Effect of Electron Irradiation on the Properties of CdTe/CdS Solar Cells[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2009 **93**(1): 2-5.
- [3] 焦 静,沈鸿烈,王 威,等. 化学浴法制备 CdS 薄膜及其光电性能研究[J]. *人工晶体学报* 2013 **42**(7): 1299-1304.
Jiao J, Shen H L, Wang W, et al. Study on Preparation and Photoelectric Properties of CdS Thin Films by Chemical Bath Deposition[J]. *Journal of Synthetic Crystals* 2013 **42**(7): 1299-1304.
- [4] 王智平,赵 静,王克振. 化学沉积参数对 CdS 薄膜前驱物利用率的影响[J]. *功能材料与器件学报* 2012 **18**(1): 75-81.
Wang Z P, Zhao J, Wang K Z. Influence of the Chemical Bath Deposition Parameters on the Utilization of Precursors of CdS Thin Films[J]. *Journal of Functional Materials and Devices* 2012 **18**(1): 75-81.
- [5] Bagdare P B, Patil S B, Singh A K. Phase Evolution and PEC Performance of Zn_xCd_{1-x}S Nanocrystalline Thin Films Deposited by CBD[J]. *J Alloys Compd* 2010 **506**(2): 120-124.
- [6] Thanikaikurasan S, Mahalingam T, Lee S, et al. Electrolysis and Studies on Cadmium-iron-sulphide Thin Films[J]. *Mater Sci Eng: B*, 2010 **174**(1): 231-235.
- [7] Founad O, Ahmed R, Sidi E B E, et al. Influence of Bath Temperature, Deposition Time and [S]/[Cd] Ratio on the Structure, Surface Morphology, Chemical Composition and Optical Properties of CdS Thin Films Elaborated by Chemical Bath Deposition[J]. *Journal of Modern Physics* 2011 **2**: 1073-1082.
- [8] 杨定宇,朱兴华,魏昭容,等. CdS 多晶薄膜的制备与光学性质研究[J]. *人工晶体学报* 2010 **39**(增刊): 123-126.
Yang D Y, Zhu X H, Wei Z R, et al. Preparation and Optical Properties of CdS Polycrystalline Thin Film[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2010 **39**(Supplement): 123-126.
- [9] 马希文. 正交设计的数学理论[M]. 北京: 人民教育出版社, 1981: 108-111.
- [10] 姬振豫. 正交设计的方法与理论[M]. 香港: 世界科技出版社, 2000: 133-143.
- [11] 黄 帅,李晨辉,孙宜华,等. 基底温度对直流溅射 Nb 掺杂 TiO₂ 薄膜性能的影响[J]. *无机材料学报* 2012 **27**(1): 64-68.
Huang S, Li C H, Sun Y H, et al. Influence of the Substrate Temperature on the Properties of Nb-doped TiO₂ Films Deposited by DC Magnetron Sputtering[J]. *Journal of Inorganic Materials* 2012 **27**(1): 64-68.
- [12] 罗坚义,周洋洋,陈润明,等. 高质量 WO₃ 薄膜的制备及其电致变色数码显示器件[J]. *人工晶体学报* 2013 **42**(1): 124-128.
Luo J Y, Zhou Y Y, Chen R M, et al. Preparation of the High Quality WO₃ Thin Film and Its Application in the Electrochromic Digital Display Devices[J]. *Journal of Synthetic Crystals* 2013 **42**(1): 124-128.
- [13] 乔 琦,季静佳,张光春,等. 用真空蒸镀法制备 Al 背场的研究[J]. *太阳能学报* 2008 **29**(5): 555-559.
Qiao Q, Ji J J, Zhang G C, et al. Investigation on Aluminum Back Surface Fields Prepared with Vacuum Evaporation Plating Technology[J]. *Acta Energetica Solaris Sinica* 2008 **29**(5): 555-559.
- [14] Senthil K, Mangalaraj D, Narayandass S K. Structural and Optical Properties of CdS Thin Films[J]. *Appl. Surf. Sci.* 2001 **169-170**: 476-479.
- [15] Riyad N, Ahmad-Bitar. Effect of Doping and Heat Treatment on the Photoluminescence of CdS Films Deposited by Spray Pyrolysis[J]. *Renew. Ener.* 2000 **19**: 579.