

# 蒸发速率对电子束蒸发法制备CdS薄膜性质影响

陈哲, 董连和, 王丽, 孙艳军, 冷雁冰

(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。利用X射线衍射仪和原子力显微镜表征其晶体结构和表面形貌, 用四探针电阻测试仪和紫外可见分光光度计分析其电学及光学特性。结果表明, 蒸发速率对薄膜结构及特性有显著影响, 其中在蒸发速率为 $10\text{ÅS}^{-1}$ 制备的CdS薄膜均匀致密且其XRD衍射峰强度最大, 薄膜的光电性能最好。这些CdS薄膜的光敏性达到 $7.7\times 10^2$ , 其中亮电阻的最小值为 $1350\Omega/\square$ 。

**关键词:** CdS薄膜; 电子束蒸发法; 蒸发速率; 光电性能

中图分类号: O484

文献标识码: A

文章编号: 1672-9870(2015)01-0115-04

## Influence of Evaporation Rate on the Properties of CdS Thin Films by Electron Beam Evaporation

CHEN Zhe, DONG Lianhe, WANG Li, SUN Yanjun, LENG Yanbing

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

**Abstract:** CdS thin films were prepared by electron beam evaporation (EBE) method with using high pure blocky CdS on glass substrate. The crystal structure and surface morphology of the films were characterized by X-ray diffraction and atomic force microscopy; the optical and electrical properties of the films were analyzed by four probe resistance tester and ultraviolet visible spectrophotometer. The results showed that the evaporation rate had significant effects on the films structure and properties. The CdS films prepared at  $10\text{ÅS}^{-1}$  were uniform and dense surface morphology and were presented the strongest peak intensities of the XRD patterns. The photoelectric properties were best. Moreover, the photo sensitiveness reached  $7.7\times 10^2$ , the minimum light resistance was  $1350\Omega/\square$ .

**Key words:** CdS thin film; electron beam evaporation method; evaporation rate; photosensitive

硫化镉(CdS)是一种II-VI族化合物半导体材料,直接带隙禁带宽度约 $2.42\text{eV}^{[1,2]}$ 。由其制成的薄膜可以透过很大一部分太阳光产生光电效应,在Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>(CIGS),Cu<sub>2</sub>InSn(CZTS)等太阳能电池中作为窗口层而被广泛应用,同样在发光、光传感和光探测等光电子器件领域具有很大的应用前景。

CdS薄膜的制备方法有很多,如溅射、丝网印刷、电沉积、化学浴沉积、真空电子束蒸镀等。国内外许多研究者采用不同方法对制备出的CdS薄膜性质进行了较多的研究,焦静<sup>[3]</sup>和王智平<sup>[4]</sup>等人均采用化学浴法沉积制备了CdS薄膜并对其光电性能、沉积参数、前驱物利用率等进行了研究,表明工艺参数对CdS薄膜的性质有影响;发现利用率与前驱物、络

合剂的浓度及反应温度密切相关;S.Thanikakurasan<sup>[5]</sup>, Found Ouachtaril<sup>[6]</sup>, P.B.Bagdare<sup>[7]</sup>等研究了不同制备CdS薄膜的方法及所制备薄膜的性质,表明制备方法及后处理工艺对薄膜的性能有显著影响。虽然上述研究者对CdS薄膜的制备方法及其特性进行了研究,但关于蒸发速率对电子束蒸发法制备CdS薄膜特性影响的研究未见报道。为此本文采用电子束蒸发法制备CdS薄膜,利用四探针方阻测试仪、光电子能谱仪(XPS)对薄膜表面的元素含量进行了分析,用原子力显微镜(AFM)、X射线衍射仪(XRD)等仪器设备对薄膜的光电导特性、表面形貌和晶体结构进行了测试分析。本文主要采用真空蒸发法制备CdS薄膜,研究了蒸发速率对CdS多晶薄膜性质的

收稿日期: 2014-07-28

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

通讯作者: 董连和(1953-),男,教授,博士生导师, E-mail: custdong@126.com

影响。

## 1 实验

CdS膜层的制备实验是在奥普康公司生产的900-SA型真空镀膜机上完成的,此设备采用GM型光学厚度控制仪使用下反式光路直接对薄膜的光学厚度进行监控。采用SQC-310型晶体控制系统对膜层的物理厚度和沉积速率进行控制。基片是经去离子水和醇醚混合液超声清洗处理的 $50\times 50\times 1\text{mm}^3$ 光学玻璃。实验中采用的CdS为高纯多晶材料。为了研究不同蒸发速率对制备的CdS薄膜的晶体结构和性能的影响,将蒸发速率控制在 $5\text{\AA}\text{s}^{-1}$ ,  $10\text{\AA}\text{s}^{-1}$ ,  $15\text{\AA}\text{s}^{-1}$ 。

采用荷兰菲利普PW1700型X射线衍射仪(XRD)(Cu,  $K=0.15406\text{nm}$ ,  $40\text{kV}$ ,  $150\text{mA}$ , 连续扫描)对薄膜晶体结构进行分析;采用CSPM5000型原子力显微镜(AFM)对薄膜表面形貌进行分析;采用紫外可见分光光度计UV-2600型分析薄膜的光学吸收性质;薄膜光电导性能的测试,先分别测试亮暗方块电阻,再通过求暗方块电阻与亮方块电阻比值的方法表征。由于方块电阻的大小与膜层的厚度密切相关,因此在制备过程中采用双系统对膜厚进行监控,同时对薄膜的光学和物理厚度进行监控使薄膜厚度控制在 $2\pm 0.005\mu\text{m}$ 范围内。采用国产RTS-8型四探针测试仪测试薄膜的方块电阻,选用卤钨灯作为照明光源,光功率密度为 $200\text{mW}/\text{cm}^2$ 。

## 2 实验结果与分析

### 2.1 表面形貌

图1为电子束蒸发法在蒸发速率分别为 $5\text{\AA}\text{s}^{-1}$ ,  $10\text{\AA}\text{s}^{-1}$ ,  $15\text{\AA}\text{s}^{-1}$ 条件下制备的CdS薄膜的AFM形貌图,扫描范围为 $1.5\times 1.5\mu\text{m}^2$ 。从图1可以观察到当蒸发速率为 $5\text{\AA}\text{s}^{-1}$ 时,CdS薄膜表面出现晶粒的非均匀生长和少数的晶粒定向生长,这些异常的晶粒长大

行为,使得晶粒边界变得不致密出现缝隙,导致结构松散产生个别突出的晶粒。当蒸发速率升高达到 $10\text{\AA}\text{s}^{-1}$ 时,薄膜表面结构发生明显改善,表面较为平整致密晶粒大小均匀,此时获得的薄膜样品质量最高。当蒸发速率继续增大到 $15\text{\AA}\text{s}^{-1}$ 时,薄膜表面又开始变的粗糙且团聚现象明显。本文用原子力显微镜自带分析软件对薄膜样品的表面粗糙度进行了定量分析,并用算术平均粗糙度( $R_a$ )和方均根粗糙度(RMS)来表征(见表1)。

表1 不同蒸发速率下制备CdS薄膜样品的表面粗糙度

蒸发速率 ( $\text{\AA}\text{s}^{-1}$ )	算术平均粗糙度 ( $R_a$ )(nm)	方均根粗糙度 (RMS)(nm)
5	1.79	2.25
10	0.417	0.726
15	0.834	1.09

分析以上结果出现的原因可能是,在适宜的速率下蒸发出的S和Cd原子有充分的时间在基底表面运动,选择成键能量低的位置键合。使CdS均匀成核表现出良好的结晶态,表面形貌平整致密。在蒸发速率减小时,到达基底表面的Cd、S原子的热运动结束时都没有碰到适宜的键合原子或是造成较多的原子聚集在一起出现无规律性的大晶粒。当蒸发速率过快( $> 10\text{\AA}\text{s}^{-1}$ 时),由于S元素相较于Cd元素的蒸汽压低易于蒸发因此Cd和S原子不能同时蒸发,当S原子到达基底表面时Cd原子尚未到达或是已经到达基底的Cd、S原子没有足够的时间运动到成键能量最低的位置,便被后续到达的原子覆盖以无规则的岛状或是团簇的形式聚集<sup>[8]</sup>,使膜层粗糙出现图1(c)所示的现象。

### 2.2 结构分析

图2为不同蒸发速率下制备的CdS薄膜样品的XRD图谱。由图可知,不同蒸发速率下制备的CdS薄膜在 $2\theta=24.8^\circ$ ,  $26.5^\circ$ ,  $28.1^\circ$ ,  $47.8^\circ$ ,  $54.6^\circ$ ,  $75.5^\circ$ 位置有明显的衍射峰,与JCPDS标准卡片(NO.41-

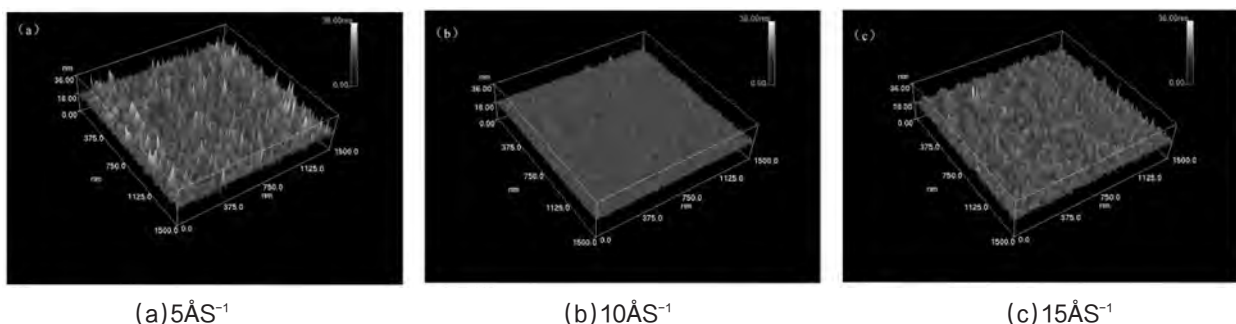


图1 不同蒸发速率下制备CdS薄膜的AFM形貌图

1049)峰位数据吻合得出这些衍射峰都对应于六方结构的 CdS 材料的(100)(002)(101)(103)(004)(105)的特征衍射峰。所有薄膜都在位于  $2\theta = 26.5^\circ$  处的衍射峰最强,说明薄膜晶格具有明显的(002)择优取向均为六方结构。通过对不同速率薄膜 XRD 图谱的对比分析,可以看出三者峰位角度一致并没有发生偏移,说明无其它杂质原子掺入<sup>[9]</sup>且在蒸发速率为  $10\text{\AA}^{-1}$ 所制备的薄膜(002)衍射峰峰型锐利衍射强度大,其余衍射峰强度值减小。说明此时薄膜的结晶状态良好,且晶粒较大与 AFM 测试结果一致。

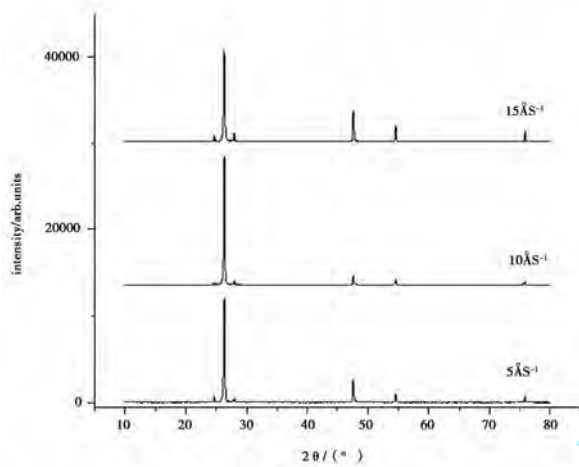


图2 不同蒸发速率下制备 CdS 薄膜样品的 XRD 图谱

### 2.3 光学性质

厚度为  $t$  的薄膜在一定波长光照下,其吸收满足:

$$\alpha t = \ln \frac{(1-R)^2}{T} \quad (3)$$

式中,  $\alpha$  为吸收系数,  $R$  为反射率,  $T$  为光透过样品前后的强度比值。采用 UV-2600 型紫外可见分光光度计测量各样品的反射率  $R$  和光透过样品前后的光强并计算出  $T$ ,用称重法计算出薄膜厚度  $t$ ,即可由式(3)计算出吸收系数  $\alpha$ 。同时,光学能隙  $E_g$  满足 Tauc 公式<sup>[10]</sup>:

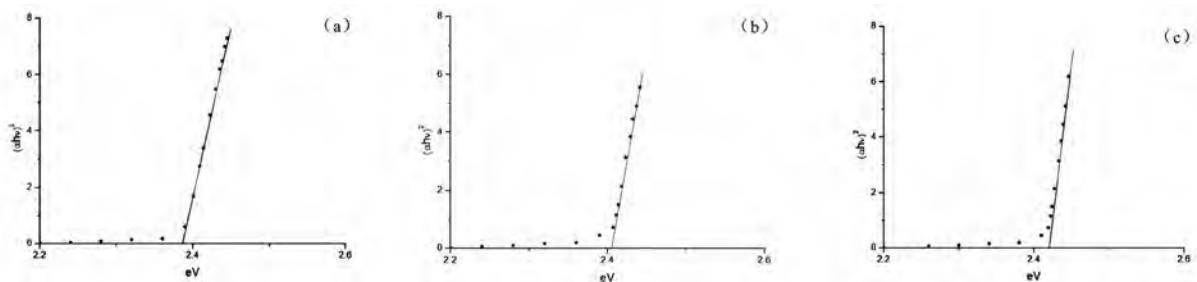


图3 不同蒸发速率下制备 CdS 薄膜的光学能隙图

$$(ah\nu)^n = k(h\nu - E_g) \quad (4)$$

式中,  $h\nu$  为光子能量,  $k$  为常数,  $n$  为与材料能带结构有关的常数。对于直接能隙材料,取  $n=2$ 。作出  $(h\nu \sim E_g)$  关系曲线(如图3),将曲线的线性部分外延至与直线相交所得值即为 CdS 的光学能隙  $E_g$ ,由此得出,不同蒸发速率下制备 CdS 薄膜的能隙分别为:  $E_g (5\text{\AA}^{-1})=2.38\text{eV}$ ,  $E_g (10\text{\AA}^{-1})=2.41\text{eV}$ ,  $E_g (15\text{\AA}^{-1})=2.44\text{eV}$ 。为了得到更好的晶体质量以及较大均匀的晶粒尺寸,在蒸发速率为  $10\text{\AA}^{-1}$ 时生长的 CdS 薄膜的光学能隙接近 CdS 晶体值(2.42eV),这表明合适的蒸发速率下制备的 CdS 薄膜的结晶质量较高,缺陷态减少且接近 CdS 化学计量比<sup>[11]</sup>。

### 2.4 光电导特性

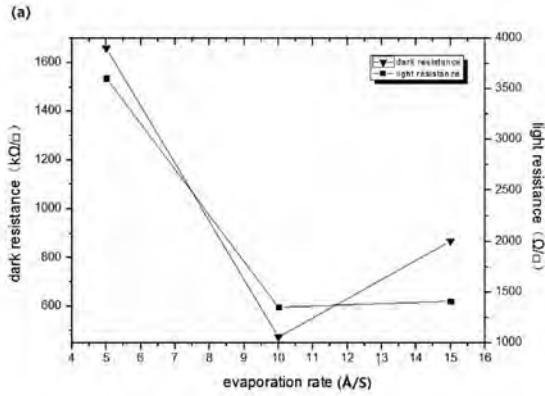
蒸发速率对薄膜方块电阻和光敏性的影响如图4所示,不同蒸发速率下薄膜的 XPS 测试结果列于表2。随着蒸发速率的增大,薄膜的光敏性缓慢减小。当蒸发速率达到  $10\text{\AA}^{-1}$ 时,光敏性急剧增加,与此同时暗、亮方块电阻值由减小开始变为增加。如前所述,在适宜蒸发速率下相应的原子可以自由的在基底表面进行热运动,寻找适宜的晶向使 Cd、S 成键时消耗的能量最少。形成的 CdS 成核均匀表现出良好的结晶态,晶粒大小均匀且晶界间隙小,利于载流子迁移率的增加<sup>[12]</sup>,暗、亮方块电阻值同时降低。当蒸发速率降低, Cd、S 原子没有足够的能量在基底表面的运动等待理想的成键原子,影响 Cd、S 的键合导致难以结晶。当蒸发速率升高 ( $> 10\text{\AA}^{-1}$ )时,容易蒸发的 S 元素原子早于 Cd 原子到达基底表面或是到达基底的 Cd、S 原子被后续原子覆盖结合,无规律地聚集成簇或是形成岛状结构,使形成的 CdS 膜层产生空位,导致结晶质量变差,晶界间隙增大,势垒增加。根据 Petritz 的理论<sup>[13]</sup>,多晶薄膜的电子迁移率  $\mu$  及电导率  $\sigma$  可表示如下

$$\mu = \mu_0 e^{-q\phi kT} \quad (1)$$

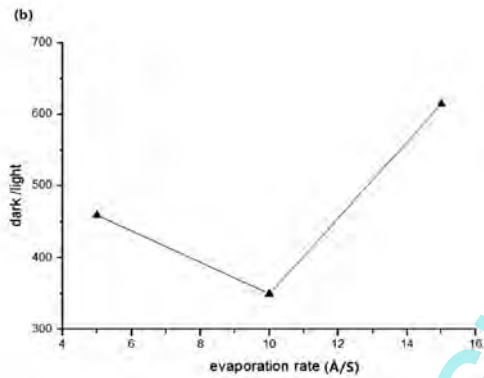


$$\sigma = qn\mu \quad (2)$$

式中,  $\mu_0$  为常数,  $\varphi$  为晶粒间的界面势垒,  $n$  为晶粒中电子浓度。因此当势垒增加时, 薄膜的电导率减小, 阻值增大。



(a) 亮暗方块电阻



(b) 光敏性

图4 蒸发速率对薄膜方块电阻的影响

表2 不同蒸发速率对薄膜元素含量的影响

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

### 3 结论

本实验利用电子束蒸发法制备 CdS 薄膜, 分析了蒸发速率对薄膜性质的影响。在适宜的蒸发速率 (10 Å/S) 下, 薄膜 (002) 择优取向特征明显且峰型锐利衍射强度大半高宽小, 薄膜结晶度增大利于晶粒生长。光学能隙随蒸发速率的升高而增大 (2.38–2.40 eV), 但变化不是十分明显。说明蒸发速率的变化对薄膜光学能隙的影响较小。薄膜的光电导性能随蒸发速率的增加, 光敏性先增大后减小, 相应的暗亮电阻先减小后增大。在蒸发速率为 10

Å/S 时薄膜的光电导性能最佳。

### 参考文献

- [1] Shay J L, Wagner Sigurd, 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.
- [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.
- [5] Thanikaikurasan S, Mahalivngam T, Lee S, et al. Electrosynthesis and Studies on Cadmium–iron–sulfide Thin Films [J]. Mater Sci Eng: B, 2010, 174 (1):231–235.
- [6] 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.
- [7] Bagdare P B, Patil S B, Singh A K. Phase Evolution and PEC Performance of Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>S Nanocrystalline Thin Films Deposited by CBD [J]. J Alloys Compd, 2010, 506(2):120–124.
- [8] Riyad N, Ahmad–Bitar. Effect of Doping and Heat Treatment on the Photoluminescence of CdS Films Deposited by Spray Pyrolysis [J]. Rene. Ener, 2000 (19):579.
- [9] 邢伯阳, 牛世峰. 脉冲激光沉积法制备 Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>O 薄膜及结构和光学性能研究 [J]. 长春理工大学学报: 自然科学版, 2011, 34(4):94–96.
- [10] 闫金良, 赵银女. Cu 掺杂 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜的光学性能 [J]. 光子学报, 2012, 41(6):704–707.
- [11] Senthil K, Mangalaraj D, Narayandass S K. Structural and Optical Properties of CdS Thin Films [J]. Appl. Surf. Sci, 2001:169–170, 476–479.
- [12] 徐维, 徐贵, 曹杰. 未掺杂条件下载流子平衡提高有机电致发光器件效率的研究 [J]. 长春理工大学学报: 自然科学版, 2009, 32(4):560–564.
- [13] Richard L Petritz. Theory of Photoconductivity in Semiconductor Films [J]. Physical Review, 1956, 104 (6):1508–1512.