

不同衬底和 CdCl_2 退火对磁控溅射 CdS 薄膜性能的影响*

张传军¹⁾²⁾ 邬云骅²⁾ 曹鸿¹⁾²⁾ 高艳卿¹⁾ 赵守仁²⁾ 王善力^{2)†} 褚君浩¹⁾²⁾

1) (中国科学院上海技术物理研究所, 红外物理国家重点实验室, 上海 200083)

2) (上海太阳能电池研究与发展中心, 上海 201201)

(2013年3月9日收到; 2013年4月10日收到修改稿)

在科宁 7059 玻璃, FTO, ITO, AZO 四种衬底上磁控溅射 CdS 薄膜, 并在 CdCl_2 + 干燥空气 380 °C 退火, 分别研究了不同衬底和退火工艺对 CdS 薄膜形貌、结构和光学性能的影响. 扫描电子显微镜形貌表明: 不同衬底原位溅射 CdS 薄膜的形貌不同, 退火后相应 CdS 薄膜的晶粒度和表面粗糙度明显增大. XRD 衍射图谱表明: 不同衬底原位溅射和退火 CdS 薄膜均为六角相和立方相的混相结构, 退火前后科宁 7059 玻璃, FTO, AZO 衬底上 CdS 薄膜有 H(002)/C(111) 最强衍射峰, ITO 衬底原位溅射 CdS 薄膜没有明显的最强衍射峰, 退火后出现 H(002)/(111) 最强衍射峰. 紫外-可见分光光度计分析表明: AZO, FTO, ITO, 科宁 7059 玻璃衬底 CdS 薄膜的可见光平均透过率依次减小, 退火后相应衬底 CdS 薄膜的可见光平均透过率增大, 光学吸收系数降低; 退火显著增大了不同衬底 CdS 薄膜的光学带隙. 分析得出: 上述结果是由于不同衬底类型和退火工艺对 CdS 多晶薄膜的形貌、结构和带尾态掺杂浓度改变的结果.

关键词: CdS 薄膜, 磁控溅射, 退火再结晶, 带尾态

PACS: 81.40.jm, 81.15.Cd, 68.55.A-

DOI: 10.7498/aps.62.158107

1 引言

硫化镉 (CdS) 薄膜是 II - VI 族和 III - V 族化合物薄膜太阳能电池重要的窗口层材料, 例如以 CdS 薄膜作为窗口层的碲化镉 (CdTe)、铜铟镓硒 (CIGS) 和铜锌锡硫 (CZTS) 薄膜太阳能电池的最高效率分别达到 18.7%, 20.3% 和 11.1%^[1-3]. 与化学水浴 (CBD)^[4]、近空间升华 (CSS)^[5]、分子束外延 (MBE) 等制备技术相比, 磁控溅射 CdS 薄膜大面积均匀性好, 工艺过程易于控制, 制备温度低于 400 °C, 是低温制备 CdTe, CIGS 薄膜太阳能电池的优选技术^[6-8]. 然而磁控溅射 CdS 薄膜的小晶粒和表面粗糙度会直接影响 CdTe 吸收层的性能, 以及有载流子浓度低, 光学带隙值小等缺点, 解决上述

问题的一道关键工艺是在含 Cl 气氛中退火优化晶体结构和激活载流子, 以满足高效率薄膜太阳能电池的要求^[9,10]. 另外对不同衬底上生长的 CdS 薄膜的研究表明, 衬底类型和退火工艺对 CdS 薄膜的形貌结构和光电性能有很大的影响^[11]. 当前以 FTO, ITO, AZO 作为前电极透明导电薄膜 (TCO), 磁控溅射制备的 CdTe 薄膜太阳能电池效率都超过 10%^[12,13], 因此研究这三种 TCO 衬底对磁控溅射 CdS 薄膜性能的影响, 其结果对于薄膜太阳能电池窗口层的制备, 有重要的参考价值.

本文参考上层配置 CdS/CdTe 薄膜太阳能电池的结构和制备工艺, 选取科宁 7059 玻璃和在玻璃衬底上生长的 FTO, ITO, AZO 三种透明导电膜作为衬底, 制备了在其上原位溅射生长, 以及在 CdCl_2 + 干燥空气 380 °C 退火的 CdS 薄膜, 并对其

* 中国科学院知识创新工程重要方向项目 (批准号: KG CX2-YW-384) 和上海市 2012 年度“科技创新行动计划”节能减排领域项目 (批准号: 12dz1201000) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: wshanli@hotmail.com

形貌结构和光学性能进行了研究.

2 试验方法

样品衬底选取科宁 7059 玻璃, 以及在科宁 7059 玻璃上制备的 FTO, ITO, AZO 薄膜, 使用前在光学玻璃清洗液中超声清洗、去离子水冲洗后干燥氮气吹干. CdS 薄膜由普通商用磁控溅射系统制备, CdS 靶的纯度为 99.999%, 直径 2 英寸. 溅射参数为: 靶基距 5—8 cm; 射频源频率 13.56 MHz, 溅射功率 45—35 W; 衬底温度 300 °C; 工作气体压强 1.0 Pa, 氩气 (Ar) 流量由质量流量计控制; 样品制备前首先抽本底真空低于 4×10^{-4} Pa, 然后通入 Ar 气在 1.0 Pa 压强下预溅射 10 min, CdS 薄膜样品在相同条件下溅射 30 min. 在快速退火炉中退火, 退火条件为: 退火气氛为 CdCl₂+ 干燥空气, 温度 380 °C, 0.75 atm ($1 \text{ atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$) 下退火 15 min. CdCl₂ 源采用干法过程, 具体为: 石英玻璃涂敷 CdCl₂ 作为源片, 面朝上与 CdS 薄膜膜面相向放置于石墨舟中, 保持 2—3 mm 的间距, CdCl₂ 的纯度为 99.999%. 退火后用稀盐酸 (1:6) 腐蚀 6 s 去除薄膜表面氧化层.

使用场发射扫描电子显微镜 (Siron 200 1615) 分析薄膜表面形貌, X 射线衍射图谱 (BRUKER D8 DISCOVER) 分析薄膜结构, 测量条件为 Cu-K α 射线, 扫描速度为 0.02°/s; 使用探针式台阶仪 (Veeco Dektak150) 测试薄膜厚度和表面粗糙度; 使用紫外可见分光光度计 (Cary 5000) 测量薄膜的透射光谱, 双光束模式, 入射光从玻璃面垂直于样品薄膜表面, 测量中扣除衬底影响得到 CdS 薄膜的相对透射光谱.

3 结果和讨论

3.1 形貌分析

图 1(a)—(c) 所示是 FTO, ITO, AZO 三种 TCO 衬底的 SEM 形貌. 图中显示膜面连续、质密, 晶粒分布均匀, 其晶粒大小和表面粗糙度如表 1 所示, 制备工艺和性能参考文献 [14—16]. 本文实验在上述衬底上制备的 CdS 薄膜附着性好, 没有开裂、分层等发生, 原位溅射的 CdS 薄膜为橘黄色, 退火后的 CdS 薄膜呈现浅黄色.

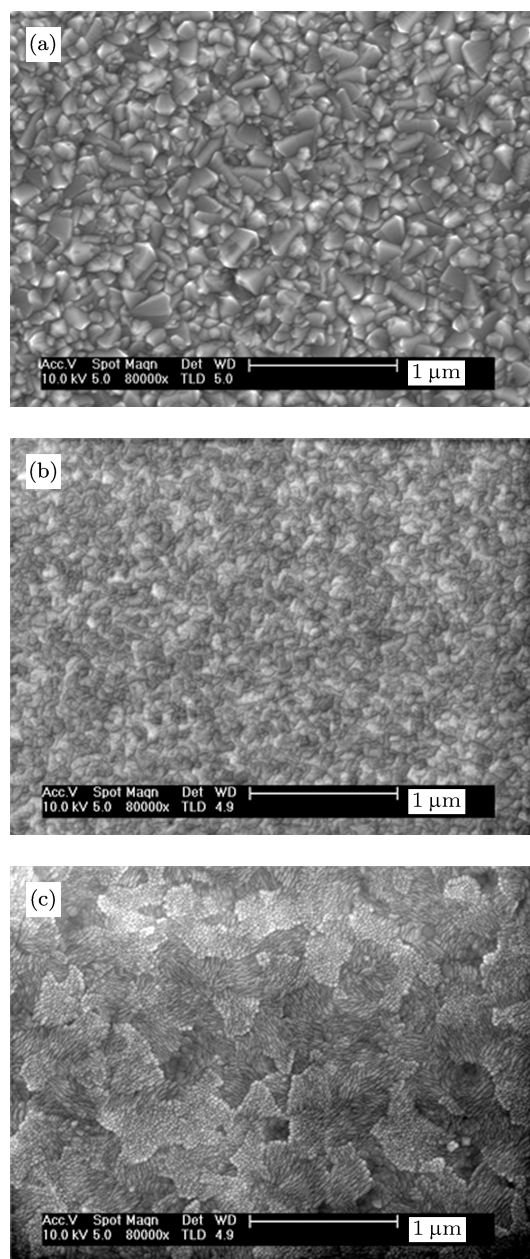


图 1 (a) FTO 衬底; (b) ITO 衬底; (c) AZO 衬底的 SEM 形貌

表 1 科宁 7059 玻璃, FTO, ITO, AZO 衬底的晶粒度 (D) 和表面粗糙度 (Ra)

| 衬底类型 | D/nm | Ra/nm |
|--------------|---------------|----------------|
| 科宁 7059 玻璃衬底 | — | 0.73 |
| FTO 衬底 | 100 | 2.48 |
| ITO 衬底 | 25 | 1.42 |
| AZO 衬底 | 50 | 1.05 |

图 2 所示在科宁 7059 玻璃, FTO, ITO, AZO 衬底上 300 °C 原位溅射 CdS 薄膜的 SEM 形貌. 图中

显示膜面连续、质密, 没有针孔等宏观缺陷, 不同衬底 CdS 薄膜的晶粒度 (D) 不同, 具体数值如表 2 所示. 图 2(a), (b), (d) 形貌显示晶粒分布均匀, 形貌清晰; 图 2(c) 形貌显示晶粒大小分布不均, 形貌破碎. 结合图 4 的 XRD 衍射图谱分析认为, 上述 SEM 形貌不同的原因在于, 首先衬底类型会影响到其上生长薄膜的形貌, FTO, ITO, AZO 衬底为 CdS 薄膜

的生长提供了异质形核, 并促进晶粒长大; 另外衬底的结构特点也会影响其生长薄膜的结构, 在科宁 7059 玻璃, FTO, AZO 衬底上生长的 CdS 薄膜沿 H(002)/C(111) 小指数晶面择优取向生长, 晶粒发育完整, 形貌清晰, ITO 衬底上生长的 CdS 薄膜没有明显的择优取向生长晶面, 不同晶向生长的晶粒大小不同, 晶界模糊.

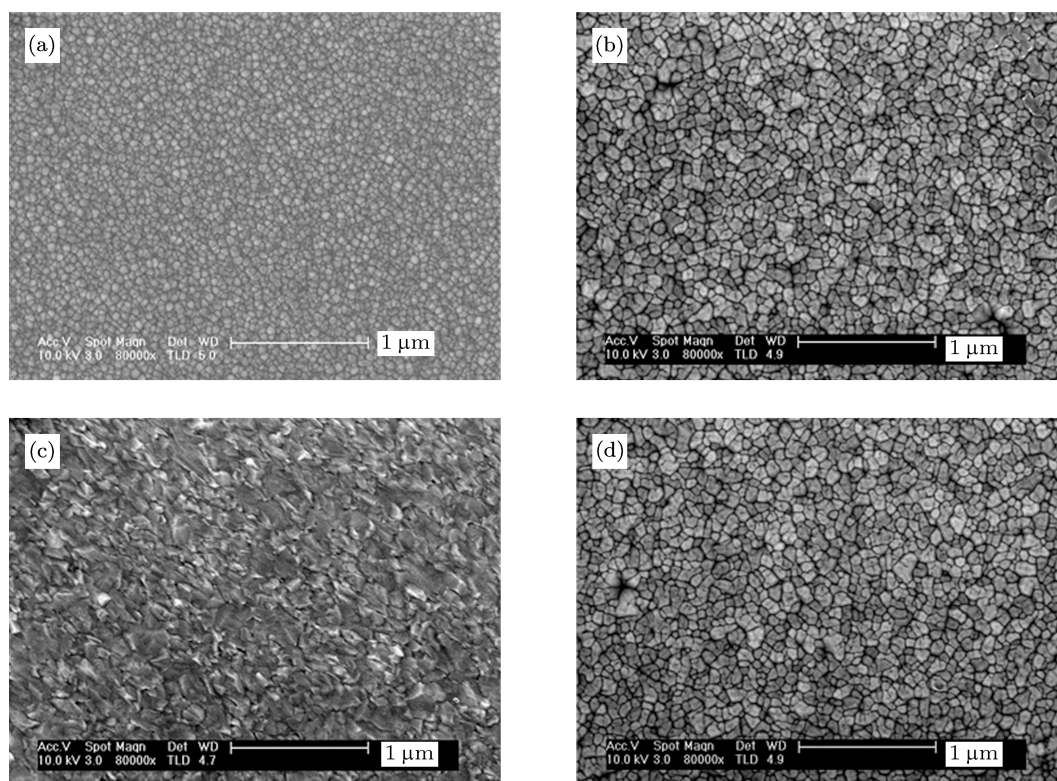


图 2 原位溅射 CdS 薄膜的 SEM 形貌 (a) 科宁 7059 玻璃衬底; (b) FTO 衬底; (c) ITO 衬底; (d) AZO 衬底

图 3 所示在 CdCl_2 + 干燥空气 380°C 退火 CdS 薄膜的 SEM 形貌. 图 3(a) 显示科宁 7059 玻璃衬底 CdS 薄膜退火后出现了大量随机分布的反常晶粒长大, 有明显的晶面生长条纹, 粗大的再结晶晶粒互相连接, 再结晶小晶粒成片分布在大晶粒四周, 小晶粒的晶粒度在 $70\text{--}100\text{ nm}$ 之间, 大晶粒的晶粒度在 $600\text{--}800\text{ nm}$ 之间. 图 3(b), (d) 显示 FTO 和 AZO 衬底 CdS 薄膜退火后, 膜面仍然连续、质密, 晶粒分布均匀, 再结晶和晶粒长大明显, 晶粒度在 $100\text{--}300\text{ nm}$. 图 3(c) 显示在 ITO 衬底上制备的 CdS 薄膜退火后, 晶粒完整, 晶界清晰, 有明显的晶面生长条纹, 晶粒度在 $150\text{--}400\text{ nm}$. 结合图 4 的 XRD 衍射图谱分析认为, 退火使不同衬底 CdS 薄

膜都发生了明显的再结晶和晶粒长大, 再结晶晶粒不依赖于衬底类型, 沿 H(002)/C(111) 晶面择优取向生长.

表 2 所示不同衬底 CdS 薄膜在退火前后的厚度 (H) 和表面粗糙度 (Ra). 分析表明: 原位溅射 CdS 薄膜的 Ra 值受衬底 Ra 大小的影响, 但是数值较小为 $1\text{--}3\text{ nm}$; 退火后薄膜表面粗糙度明显增加, 并且不再与衬底表面 Ra 值对应, 在 FTO, ITO, AZO 衬底上的 Ra 值为 $6\text{--}9\text{ nm}$, 在康宁 7059 玻璃上的 Ra 值达到 17.6 nm , 这与图 2 和图 3 所示的形貌是一致的, 可见随着退火再结晶和晶粒长大, CdS 薄膜的 Ra 值也明显增大.

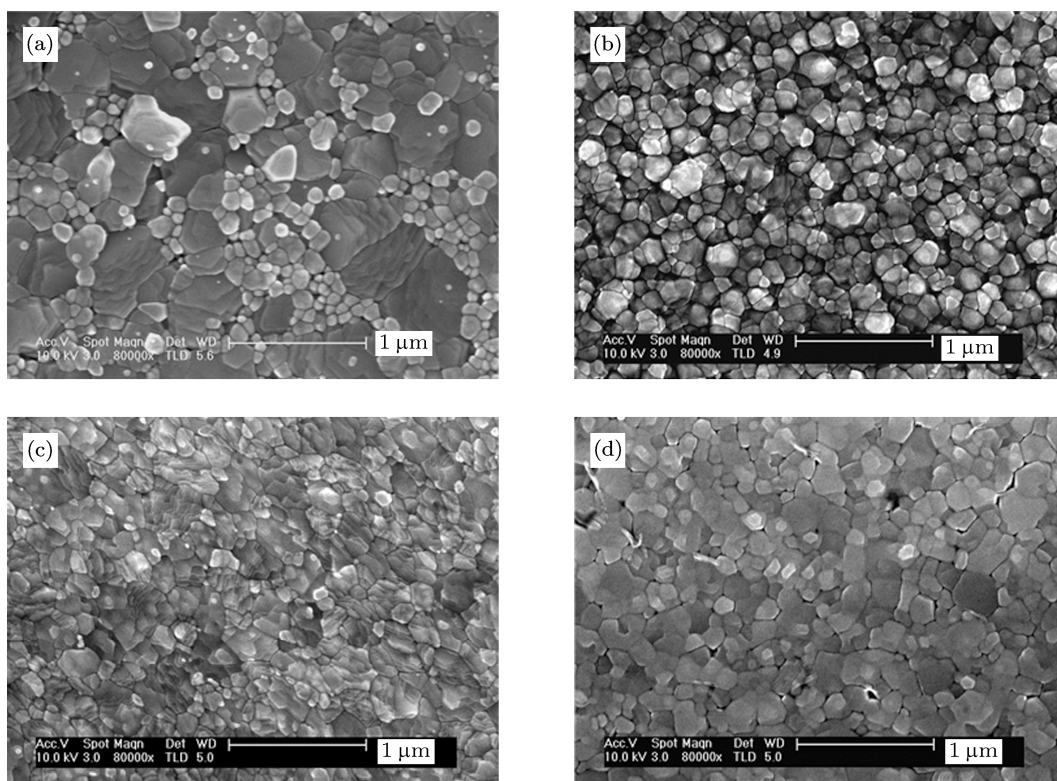


图3 退火 CdS 薄膜的 SEM 形貌 (a) 科宁 7059 玻璃衬底; (b) FTO 衬底; (c) ITO 衬底; (d) AZO 衬底

表2 CdS 薄膜的晶粒度 (D)、表面粗糙度 (Ra)、光学带隙 (E_g) 和乌尔巴赫参数 (E_0)

| 样品 (衬底, 退火条件) | D/nm | $H, Ra/nm$ | E_g/eV | E_0/meV |
|-------------------------|-------------------------|------------|----------|-----------|
| CdS(7059 玻璃) | 40—50 | 302, 1.6 | 2.401 | 104.32 |
| CdS(7059 玻璃, 380 °C 退火) | 70—100(小) 600—800(大) | 311, 17.6 | 2.446 | 38.89 |
| CdS (FTO) | 70—150 | 285, 3.1 | 2.415 | 99.89 |
| CdS(FTO, 380 °C 退火) | 100—300 | 288, 6.1 | 2.449 | 38.00 |
| CdS (ITO) | 70—230 | 286, 1.3 | 2.391 | 101.11 |
| CdS(ITO, 380 ° 退火) | 150—400 | 289, 6.9 | 2.446 | 39.60 |
| CdS (AZO) | 70—150 | 361, 1.3 | 2.415 | 72.40 |
| CdS(AZO, 380 ° 退火) | 100—300 | 367, 8.35 | 2.444 | 39.49 |

3.2 结构分析

图4所示是退火前后 CdS 薄膜的 XRD 衍射图谱. 多晶衍射峰清晰、尖锐, 表明薄膜的结晶性较好. 在 2θ 等于 26.48° , 44.02° 和 54.58° 处纤锌矿结构的六角相 H(002), H(110), H(004) 晶面和闪锌矿结构的立方相 C(111), C(220), C(222) 晶面的衍射

峰位相差很小, 难以区分. 在 2θ 等于 28.18° , 36.68° , 47.88° , 51.58° , 61.46° , 75.44° 和 77.30° 分别出现六角相 H(101), H(102), H(103), H(112), H(104), H(105) 和 H(204) 晶面的衍射峰位, 在 2θ 等于 30.14° 和 64.46° 分别出现立方相 C(200) 和 C(400) 晶面的衍射峰位, 表明不同衬底原位溅射和退火 CdS 薄膜均为六角相和立方相的混相结构. 图 4(a1), 4(b1),

4(d1) 所示在 2θ 等于 26.48° 的 H(002)/C(111) 衍射峰相对强度远大于其他峰位的衍射峰, 图 4(c1) 所示 CdS 薄膜在 2θ 等于 64.52° 出现了 C(400) 最强衍射峰, 在 2θ 等于 26.36° 和 77.72° 处 H(002)/C(111) 和 H(204) 衍射峰相对强度为 87% 和 95.3%. 表明在科宁 7059 玻璃, FTO, AZO 衬底上原位溅射的 CdS 薄膜沿小晶面择优取向生长, 在 ITO 衬底原位溅射 CdS 薄膜没有单一择优取向生长晶面. 图 4(a2)—(d2) 所示不同衬底 CdS 薄膜退火后在 2θ 等于 26.48° 处均出现 H(002)/C(111) 最强衍射峰, 表明再结晶晶粒趋向于沿 H(002)/C(111) 晶向择优取向生长, 上述结果与 SEM 形貌是一致的.

3.3 光学和电学性能分析

图 5 所示是不同衬底 CdS 薄膜的透射光谱. 分析发现, 退火后 CdS 薄膜在低能吸收边附近的透过率 ($T\%$) 有更加陡峭的下降曲线, 表明退火后晶粒质量有明显的改善. 直接带隙半导体薄膜在低能吸

收端的的光学吸收系数可以由下式得出:

$$\alpha hv = A(hv - E_g)^{1/2}, \quad (1)$$

式中 α 为吸收系数, hv 为入射光子能量, E_g 为光学带隙. 实验中入射光从玻璃面垂直入射, 忽略界面光反射的影响, 吸收系数由以下公式得出:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{I_0}{I} \right) \approx \frac{1}{d} \ln \left(\frac{1}{T} \right), \quad (2)$$

式中 d 为薄膜的厚度, I_0 为入射光强度, I 为透射光强度, T 为透射光谱. 图 5 右下角的插图是透射光谱的 $(\alpha hv)^2 - hv$ 关系图, 由 $(\alpha hv)^2 - hv$ 曲线在光学吸收边直线段外推至 $hv = 0$ 处得到光学带隙 E_g , 表 1 给出了不同衬底 CdS 薄膜退火前后的 E_g , 分析得出, CdS 薄膜的 E_g 均小于相应 CdS 单晶 (2.45 eV)^[17], 而退火显著改善了 CdS 薄膜的 E_g . 根据表 2 晶粒度 D 、光学带隙 E_g 和相应带尾态分布参数 E_0 的比较认为, CdS 薄膜 E_g 的增大是退火对再结晶组织形貌和结构的改变, 以及带尾态掺杂浓度减小共同作用的结果.

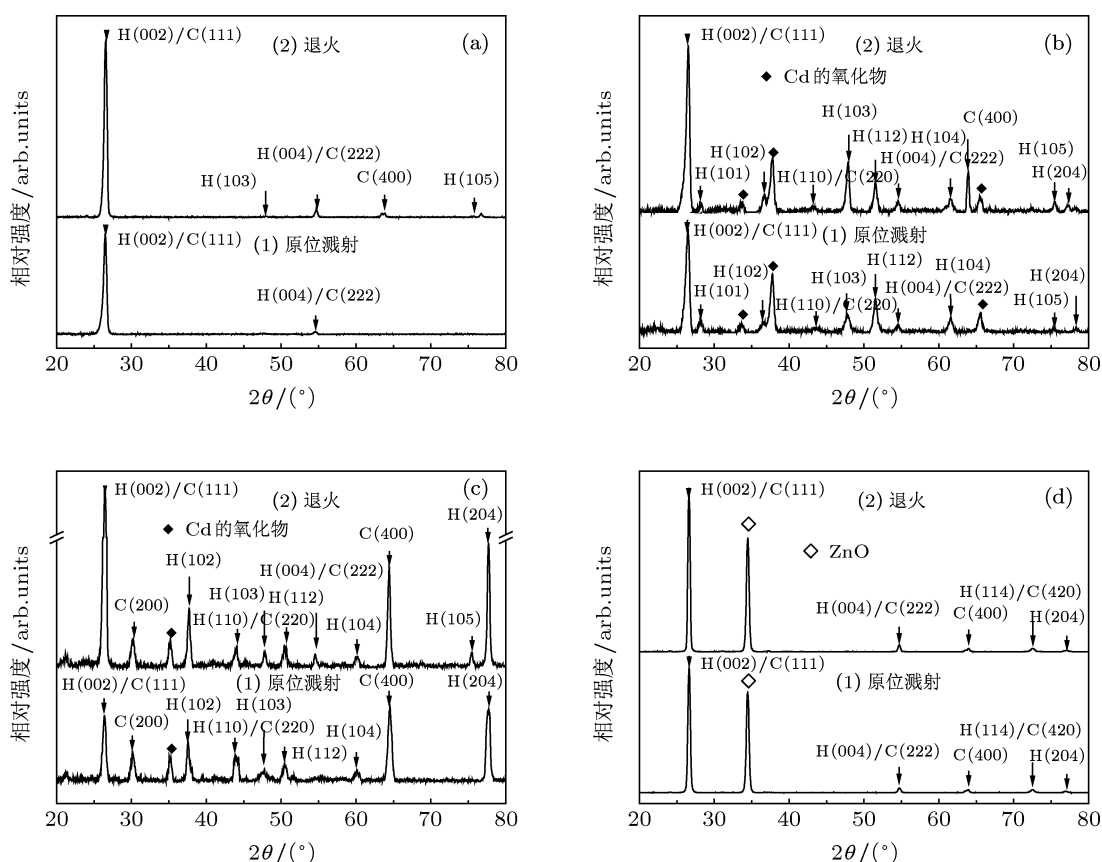


图 4 CdS 薄膜的 XRD 衍射图谱 (a) 科宁 7059 玻璃衬底; (b) FTO 衬底; (c) ITO 衬底; (d) AZO 衬底

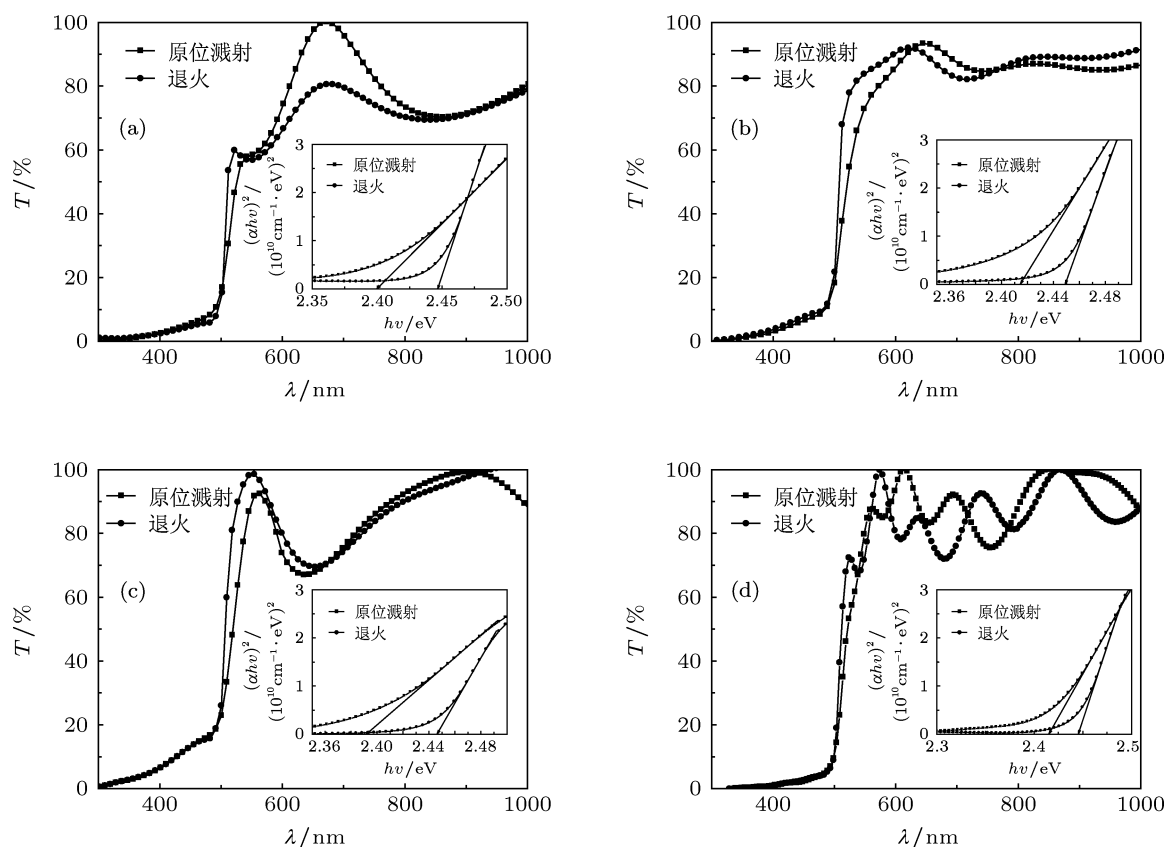


图5 CdS 薄膜的 T - λ 图 (a) 科宁 7059 玻璃衬底; (b) FTO 衬底; (c) ITO 衬底; (d) AZO 衬底

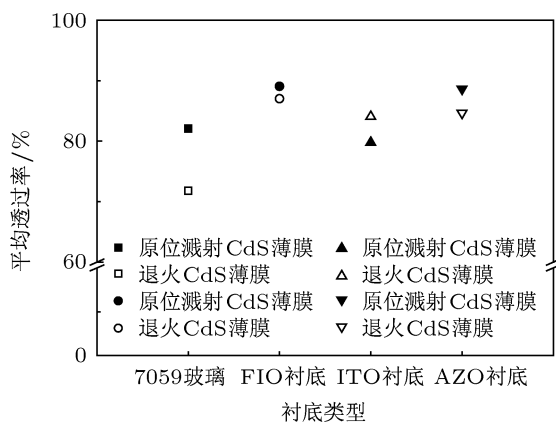


图6 CdS 薄膜的可见光谱平均透过率

图 6 所示是 CdS 薄膜的可见光谱平均透过率 (T' %)。图中显示: 不同衬底 CdS 薄膜 T' % 不同, 从高到低依次是: $T'_{\%(\text{AZO衬底})} > T'_{\%(\text{FTO衬底})} > T'_{\%(\text{ITO衬底})} > T'_{\%(\text{科宁7059玻璃衬底})}$, 退火增大了 AZO, ATO 和 ITO 衬底 CdS 薄膜的 T' %, 降低了科宁 7059 玻璃衬底 CdS 薄膜的 T' %。图 7 所示是

不同衬底 CdS 薄膜退火前后的光学吸收系数 (α) 与波长 (λ) 的关系, 图中显示: 退火后 CdS 薄膜在光学吸收边附近的吸收系数下降曲线更加陡峭, 显示了更好的晶体质量和更高的光学带隙。当波长大于光学吸收边附近, 在科宁 7059 玻璃上生长的 CdS 薄膜, 退火后光学吸收系数略微增大, 在 FTO, ITO, AZO 衬底上光学吸收系数稍微降低。结合图 2 和图 3 薄膜的 SEM 形貌和表 2 薄膜的表面粗糙度分析认为, 退火后在 FTO, ITO, AZO 衬底上 CdS 薄膜的光谱透过率增加和光学吸收系数降低的原因是: 薄膜晶体质量提高和晶界所占体积减少使入射光在薄膜内部传输过程中光散射损失的降低。科宁 7059 玻璃衬底上 CdS 薄膜光谱透过率减小和光学吸收系数降低增大的原因是: 薄膜的表面粗糙度增大引起入射光在薄膜表面反射的增加; 薄膜内部的宏观缺陷比如大的孔洞, 薄膜结构的不均匀比如晶粒度的不同, 以及其他微观缺陷等造成入射光在薄膜内部传输过程中光散射损失的增加。

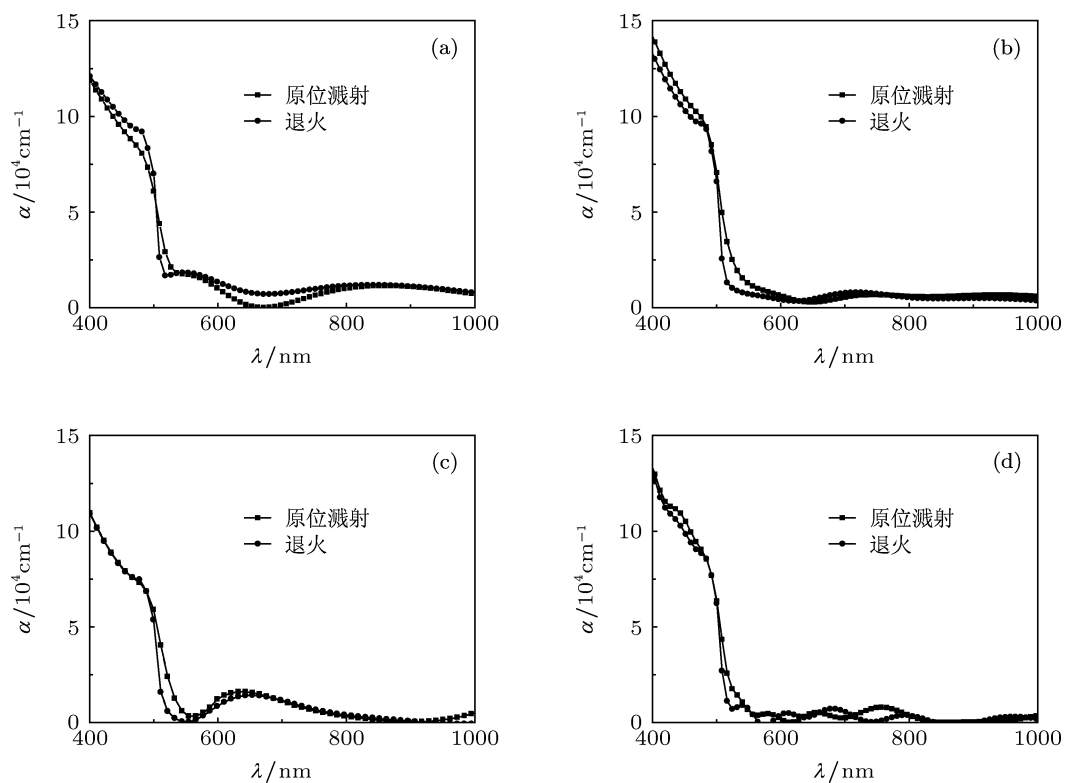


图7 CdS 薄膜的 α - λ 图 (a) 科宁 7059 玻璃衬底; (b) FTO 衬底; (c) ITO 衬底; (d) AZO 衬底

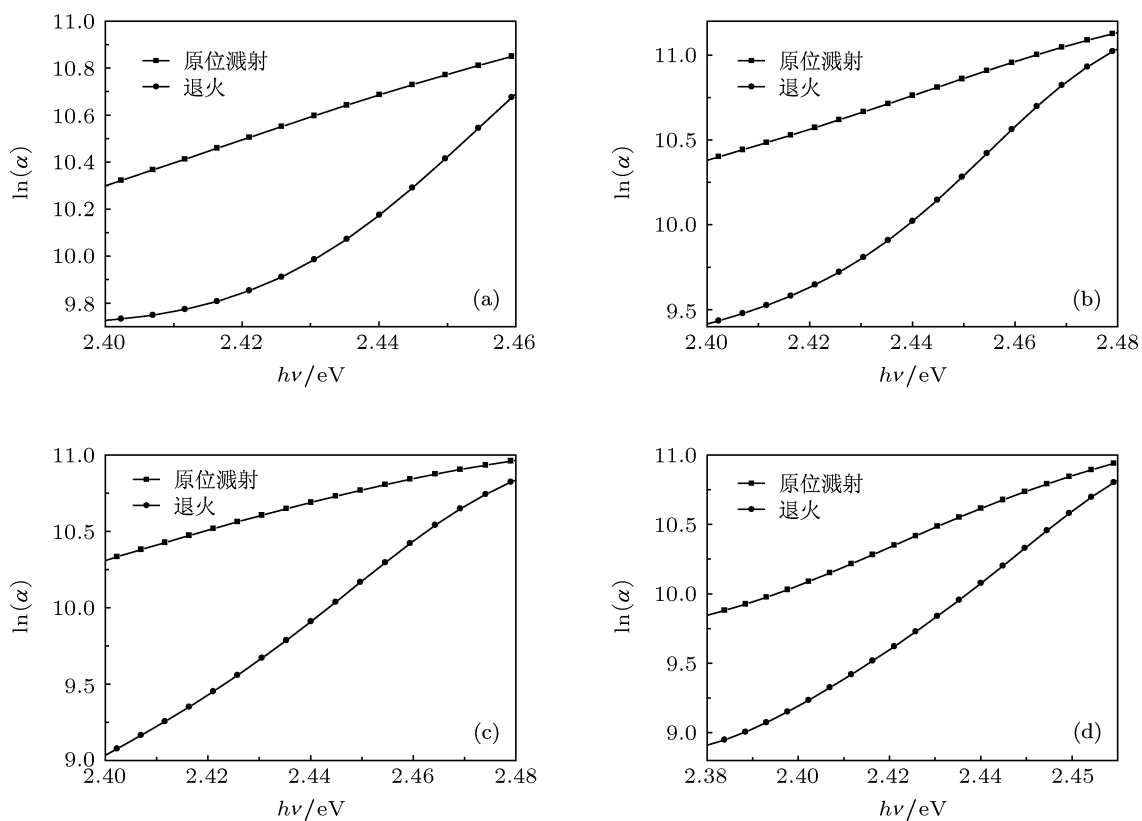


图8 CdS 薄膜的 $\ln(\alpha)$ - $h\nu$ 图 (a) 科宁 7059 玻璃衬底; (b) FTO 衬底; (c) ITO 衬底; (d) AZO 衬底

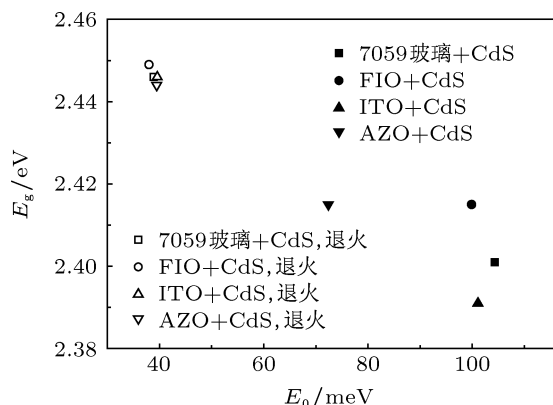


图9 CdS薄膜的光学带隙(E_g)和乌尔巴赫参数(E_0)之间的关系

图8所示是不同衬底CdS薄膜在退火前后的 $\ln(\alpha)-h\nu$ 图。通常认为带尾态大小是由掺杂浓度决定的,而在低能端吸收系数的规律可以表述为乌尔巴赫经验公式为^[18]

$$\alpha(h\nu) = AE_0^{3/2} \exp\left(\frac{h\nu}{E_g}\right)^{1/2}, \quad (3)$$

公式中乌尔巴赫带尾宽度 E_0 是带尾态分布的参数,反应了有效掺杂浓度的大小。CdS薄膜在退火前后的 E_0 由 $\ln(\alpha)-h\nu$ 曲线斜率的倒数计算得出,如表2所示。图9所示是CdS薄膜在退火前后的光学带隙 E_g 和带尾参数 E_0 之间的关系,分析得出:原位溅射CdS薄膜 E_0 较大, E_g 较小;退火后CdS薄膜 E_0 减小, E_g 增大; E_g 和 E_0 有着相关对应关系,随着 E_0 的减小 E_g 相应增大。

4 结论

在科宁7059玻璃,FTO,ITO,AZO衬底磁控溅射CdS薄膜,通过对比原位溅射和在CdCl₂+干燥空气,380℃退火的CdS薄膜的形貌、结构和光学性能,结论如下:

1. 不同衬底类型对于原位溅射CdS薄膜的形貌结构有较大影响。其中科宁7059玻璃原位溅射CdS薄膜晶粒较小,FTO,ITO,AZO衬底原位溅射CdS薄膜晶粒较大;退火再结晶和晶粒长大,明显改变了CdS薄膜的晶体形貌,晶粒度和表面粗糙度增大;再结晶晶粒不依赖于衬底类型,沿H(002)/C(111)小晶面择优取向生长。

2. 不同衬底原位溅射和退火CdS薄膜光谱透过率和光吸收不同,可见光谱的平均透过率依次是: $T\%_{(AZO衬底)} > T\%_{(FTO衬底)} > T\%_{(ITO衬底)} > T\%_{(科宁7059玻璃衬底)}$,退火后AZO,FTO和ITO衬底CdS薄膜的光谱平均透过率升高光学吸收系数降低,表明不同TCO衬底对于CdS薄膜有显著的影响,其中AZO前电极透明导电膜上溅射的CdS薄膜窗口层的光透过率 $> 90\%$,而CdCl₂+干燥空气的退火工艺是提高CdS薄膜窗口层光谱透过率的有效手段。

3. 退火明显减小了CdS薄膜的带尾态掺杂浓度 E_0 ,增大了光学带隙 E_g ,是退火引起CdS薄膜形貌、结构和带尾态有效掺杂浓度变化的结果,表明CdCl₂+干燥空气的退火工艺有利于增大CdTe/CdS薄膜太阳能电池对太阳光谱域的利用率。

- [1] First Solar Inc. <http://www.Firstsolar.com/> [2013-2-26]
- [2] Jackson P, Hariskos D, Lotter E, Paetel S, Wuerz R, Menner R, Wischmann W, Powalla M 2011 *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **19** 894
- [3] Todorov T K, Tang J, Bag S, Gunawan O, Gokmen T, Zhu Y, Mitzi D B 2013 *Adv. Energy Mater.* **3** 34
- [4] Cai Y P, Li W, Feng L H, Li B, Gai W, Lei Z, Zhang J Q, Wu L L, Zheng J G 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 0438 (in Chinese) [蔡亚平, 李卫, 冯良桓, 黎兵, 蔡伟, 雷智, 张静全, 武莉莉, 郑家贵 2009 物理学报 **58** 0438]
- [5] Xia G P, Feng L H, Cai Y P, Li B, Zhang J Q, Zheng J G, Lu T C 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 6465 (in Chinese) [夏庚培, 冯良桓, 蔡亚平, 黎兵, 张静全, 郑家贵, 卢铁城 2009 物理学报 **58** 6465]
- [6] Vasko A C 2009 *proceedings of the 34th IEEE Photovoltaic Specialists Conference Philadelphia, Pennsylvania USA, June 7-12, 2009* p001552
- [7] Hernandez-Contreras H, Contreras-Puente G, Aguilar-Hernandez J, Morales-Acevedo A, Vidal-Larramendi J, Vigil-Galan O 2002 *Thin Solid Films* **403-404** 148
- [8] Xie D T, Zhao K, Wang L F, Zhu F, Quan S W, Meng T J, Zhang B C, Chen J E 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1377 (in Chinese) [谢大弢, 赵夔, 王莉芳, 朱风, 全胜文, 孟铁军, 张保澄, 陈佳洱 2002 物理学报 **51** 1377]
- [9] Lee J H, Lee D J 2007 *Thin Solid Films* **515** 6055
- [10] Lee J H 2011 *Current Applied Physics* **11** s103
- [11] Moon B S, Lee J H, Jung H 2006 *Thin Solid Films* **511-512** 299
- [12] Treharne R E, Seymour-Pierce A, Durose K, Hutchings K, Roncallo S, Lane D 2011 *J. Phys.: Conf. Ser.* **286** 012038
- [13] Gupta A, Compaan A D 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 684
- [14] Hao X T, Ma J, Xu X G, Yang Y G, Zhang D H, Yang T L, Ma H L 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 0351 (in Chinese) [郝晓涛, 马瑾, 徐现刚, 杨莺歌, 张德恒, 杨田林, 马洪磊 2002 物理学报 **51** 0351]
- [15] Yang Z W, Han S H, Yang T L, Zhao J Q, Ma J, Ma H L, Cheng C F 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1196 (in Chinese) [杨志伟, 韩圣浩, 杨田林, 赵俊卿, 马瑾, 马洪磊, 程传福 2000 物理学报 **49** 1196]

- [16] Chen Z Q, Liu M H, Liu Y P, Chen W, Luo Z Q, Hu X W 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 4260 (in Chinese) [陈兆权, 刘明海, 刘玉萍, 陈伟, 罗志清, 胡希伟 2009 物理学报 **58** 4260]
 [17] Wang S 1989 *Fundamentals of Semiconductor Theory and Device*

- Physics* (New York: Prentice-Hall) p222
 [18] Pankove J I 1971 *Optical Process in Semiconductors, Solid State Physical Electronics* (NJ: Prentice-Hall) p422

Effects of different substrates and CdCl₂ treatment on the properties of CdS thin films deposited by magnetron sputtering*

Zhang Chuan-Jun¹⁾²⁾ Wu Yun-Hua²⁾ Cao Hong¹⁾²⁾ Gao Yan-Qing¹⁾
 Zhao Shou-Ren²⁾ Wang Shan-Li^{2)†} Chu Jun-Hao¹⁾²⁾

1) (National Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Science, Shanghai 200083, China)

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

(Received 9 March 2013; revised manuscript received 10 April 2013)

Abstract

CdS films were deposited on corning 9059 glass, FTO, ITO and AZO substrates by r.f. magnetron sputtering, and annealed at 380 °C in CdCl₂+ dry air. Effects of different types of substrate and thermal annealing on the morphology, structure and optical properties were investigated. Field emission scanning electron microscope shows: the morphology of as-deposited and annealed CdS thin films on different substrates is different, grain size and surface roughness increase significantly with annealing. XRD diffraction patterns show: the structure of as-deposited and annealed CdS thin films on different substrates are mixed phase structure of hexagonal and cubic phases, there is a preferential orientation of the crystallites with the hexagonal (002) and cubic (111) peak for as-deposited and annealed CdS films on corning 9059 glass, FTO, and AZO substrates, for as-deposited CdS film on ITO substrate there is no preferentially oriented diffraction peaks, but has highly oriented with hexagonal (002) or cubic (111) peak after annealing; UV-Vis spectrophotometer spectrum analysis shows: the average transmittance in visible spectrum of CdS thin films deposited on AZO, FTO, ITO and Corning 7059 glass substrates in turn decreases, annealing increases the corresponding substrate of CdS films in visible light transmittance, reduces the optical absorption coefficient; annealing significantly increases the band gap of CdS films on different substrates. Analysis reveals that the performance comes from the result of different types of substrate and annealing process for morphology and structure of CdS thin films, and the band tail states changes, due to variation of doping concentration.

Keywords: CdS thin films, magnetron sputtering, annealing and recrystallization, band tail states

PACS: 81.40.jm, 81.15.Cd, 68.55.A–

DOI: 10.7498/aps.62.158107

* Project supported by the Main Direction Program of Knowledge Innovation of Chinese Academy of Sciences (Grant No. KGCX2-YW-384), and 2012 Annual Energy-Saving and Emission Reduction Projects “Scientific and Technological Innovation Plan of Action” of Shanghai, China (Grant No. 12dz1201000).

† Corresponding author. E-mail: wshanli@hotmail.com