

文章编号: 1004-4353 (2024) 02-0031-09

射频磁控溅射制备 CdS 薄膜性质研究

王昊民, 管雪, 顾广瑞

(延边大学 理学院, 吉林 延吉 133002)

摘要: 利用射频磁控溅射技术, 在玻璃和 Si(111) 的基板上沉积 CdS 薄膜, 并研究了溅射功率对薄膜的结构、光学和电学特性等影响. X 射线衍射结果表明, 在不同溅射功率下制备的 CdS 薄膜样品, 均表现为在 (002) 方向择优生长, 其晶粒尺寸和表面粗糙度均随溅射功率的增大而增大. 透射光谱分析表明, CdS 薄膜在近红外光区域具有较大的透射率. 对 Tauc 曲线进行分析显示, 薄膜的带隙随溅射功率的增大而减小. 霍尔效应测试表明, 薄膜的电阻率随着溅射功率的增加而降低, 而载流子浓度则随着溅射功率的增加而增大. 研究结果可为 CdS 薄膜在光电器件方面的应用提供参考.

关键字: CdS 薄膜; 射频磁控溅射; 溅射功率; 光学性质; 电学性质

中图分类号: O484.4 **文献标志码:** A

Properties of CdS thin films prepared by radiofrequency magnetron sputtering

WANG Haomin, GUAN Xue, GU Guangrui

(College of Science, Yanbian University, Yanji 133002, China)

Abstract: In this paper, CdS thin film is deposited on glass and Si(111) substrates by using radiofrequency magnetron sputtering technology, and the effects of sputtering power on the structural, optical and electrical properties of the films are studied. The X-ray diffraction results show that the CdS thin films prepared under different sputtering powers are preferentially grown in the (002) direction, and their grain size and surface roughness increase with the increase of sputtering power. Transmission spectroscopy analysis shows that the CdS thin film has a large transmittance in the near-infrared region. The results of Tauc curve show that the band gap of the films decreases with the increase of sputtering power. The Hall effect test shows that the resistivity of the films decreases with the increase of sputtering power, while the carrier concentration increases with the increase of sputtering power. The research results can provide a reference for the application of CdS thin films in optoelectronic devices.

Key words: CdS thin film; radiofrequency magnetron sputtering; sputtering power; optical properties; electrical properties

0 引言

硫化镉 (CdS) 是一种 II-VI 族半导体化合物, 由于其具有 2.42 eV 的直接带隙以及高折射率和良好的热稳定性, 因此在半导体材料领域中被广泛研究和应用. 近年来, 学者们对 CdS 薄膜的性质进行了较多的

收稿日期: 2024-05-01

基金项目: 国家自然科学基金 (51272224); 吉林省自然科学基金 (20210101163JC)

第一作者: 王昊民 (2001—), 男, 本科, 研究方向为功能材料物理.

通信作者: 顾广瑞 (1970—), 男, 教授, 研究方向为功能材料物理.

研究. 例如, Perillo 等^[1]研究了在不同退火时长下沉积的 CdS 薄膜的表面形貌以及其光学和电学性能; Tohidi 等^[2]研究了掺杂 Fe 的 CdS 薄膜的特性; Lakmal 等^[3]在改变衬底温度和环境氧浓度条件下, 利用中真空热蒸发技术探究了在掺氟氧化锡玻璃上沉积最佳含氧 CdS 薄膜的条件; Brijlata 等^[4]利用溶液—凝胶自旋镀膜法合成了不同 Fe 含量的 CdS 薄膜, 并探究了其结构特点和电学性质.

目前, 制备 CdS 薄膜的方法主要有射频磁控溅射法^[5]、化学气相沉积^[5]、物理气相沉积^[6]、溶液法^[7]、水热法^[8]、喷雾沉积法^[9]多种方法. 其中, 射频磁控溅射法因具有镀膜均匀、沉积速率快等优点而被学者们广泛应用. 研究表明, 磁控溅射参数(如溅射功率、溅射压强、Ar 流量、衬底温度、溅射时间等)会对薄膜材料的性能产生较大影响^[10-12], 其中溅射功率可直接影响等离子体的浓度以及溅射原子到达衬底时的能量, 进而对薄膜的性质产生影响. 目前, 通过改变溅射功率来研究 CdS 薄膜的相关性质的研究较少^[13]. 基于此, 本文利用磁控溅射方法及通过改变溅射功率制备了 CdS 薄膜, 并研究了溅射功率对 CdS 薄膜的光学性能和电学性能的影响.

1 实验方法和仪器

利用射频磁控溅射法分别在玻璃和 Si(111)衬底上制备 CdS 薄膜, 其中衬底尺寸为 1 cm^2 , 靶材为 3N 纯度 CdS 靶(质量分数为 99.9%, 直径为 50 mm, 厚度为 5 mm), 靶与衬底距离为 60 mm. 在制备之前, 首先将衬底依次浸入丙酮、无水乙醇、去离子水中, 并用超声波清洗器清洗 15 min; 然后取出衬底放在无尘纸上, 再用 N_2 吹干其表面, 以去除衬底表面的污染物. 实验背景真空度低于 $5.0 \times 10^{-4}\text{ Pa}$, 工作气体为氩气. 在正式溅射制备前, 先对靶材预溅射 15 min, 以去除靶材表面的杂质及可能存在的氧化物. 预溅射结束后, 分步将设备调整到实验所需参数并开始实验. 实验的具体参数如表 1 所示.

表 1 制备 CdS 薄膜的沉积参数

沉积参数	数值
背景真空度 /Pa	$< 5 \times 10^{-4}$
溅射功率 /W	20 ~ 100
溅射压强 /Pa	1.8
沉积时间 /min	60
沉积温度 /℃	20
氩气流速 /sccm	20

利用 X 射线衍射仪(XRD, 型号为岛津 5000)测量薄膜的结构特性, 利用场发射扫描电子显微镜(FESEM, 型号为 FEI Quanta FEG250)表征薄膜的表面形貌, 利用扫描电子显微镜附带的能量色散 X 射线光谱仪(EDAX)定性和定量地分析薄膜的元素组成, 利用紫外—可见—近红外分光光度计(UV-VIS-NIR, 型号为岛津 UV-3600)测量薄膜的光学性质, 利用霍尔效应测试系统(Lake Shore HMS Matrix 755)分析薄膜的电学性能.

2 结果与讨论

2.1 结构特性

图 1 为在不同溅射功率下沉积的 CdS 薄膜的 XRD 图谱. 由图 1 可以看出: XRD 图中有 7 个衍射峰, 表明薄膜具有良好的多晶性质. 使用 JCPDS 数据对 XRD 图谱进行识别显示, 这 7 个衍射峰依次对应衍射面(100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)、(112), 与 JCPDS 卡片(编号 #01-0783)相匹配.

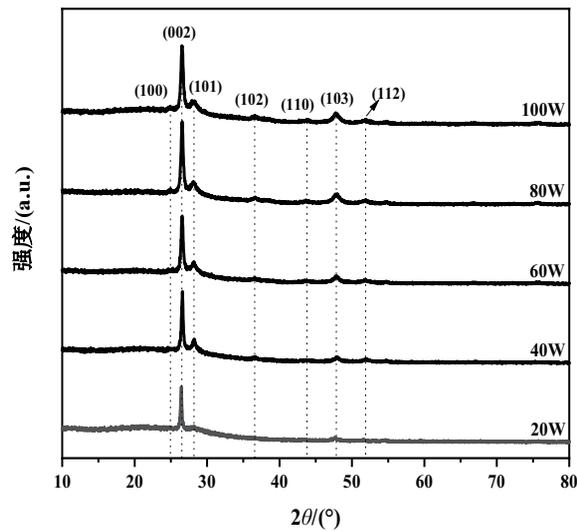


图1 以不同溅射功率制备的 CdS 薄膜的 XRD 图

以上结果表明: ①所沉积的 CdS 薄膜具有六方纤锌矿结构. 六方结构的 CdS 薄膜在 CdTe 太阳能电池中具有较高的透射率和良好的导电性^[14]. ②不同溅射功率下沉积的 CdS 薄膜在 $2\theta=26.5^\circ$ 附近均出现了 1 个强峰, 这表明溅射功率不会改变晶面的 (002) 择优取向. 另外, 所有衍射峰的位置均未随溅射功率逐渐增加 (增加到 100 W) 而发生明显变化. ③ XRD 图谱中的衍射峰的半高峰宽随着溅射功率的升高而逐渐减小.

谢乐公式^[15]为 $D = \frac{K\lambda}{B \cos \theta}$. 其中: D 为晶粒垂直于晶面方向的平均厚度; B 为样品衍射峰半峰高宽度; K 为 Scherrer 常数 (取 $K=0.89$); θ 为布拉格角; λ 为 X 射线波长 (取 $\lambda_{Cu}=1.54056\text{\AA}$). 利用谢乐公式对 XRD 图谱中 (002) 衍射峰的半高峰宽进行计算和分析显示, 晶粒尺寸与半高峰宽成反比, 即晶粒尺寸随半高峰宽的减小逐渐增大. 原因是增加射频功率会产生更多高能 Ar^+ 离子, 进而会在靶中溅射出更高能量的 CdS 粒子, 从而使得 CdS 薄膜能够在衬底上以特定的结构生长^[16], 且溅射功率越大, 峰值越高.

2.2 表面形貌分析

图 2 为在不同溅射功率下沉积的 CdS 薄膜的 FESEM 图像. 由图 2 可以看出, 在不同溅射功率下的沉积薄膜其表面形态不同. 当溅射功率为 20 W 时, 薄膜晶粒较小, 表面较为平整; 当溅射功率增加时, 薄膜的晶粒和表面粗糙度随之增大. 推测原因为: 低溅射功率下, 溅射粒子的能量不足, 难以实现薄膜的高结晶状态; 而在高溅射功率下, 在靶材中溅射出的粒子动能增大^[5], 可使使粒子能够迁移到更适当的晶格位置, 从而促进了薄膜的生长^[17]. 由于溅射功率超过 100 W 可能会导致溅射过程不稳定或击穿靶材, 因此本文实验将最高溅射功率设置为 100 W.

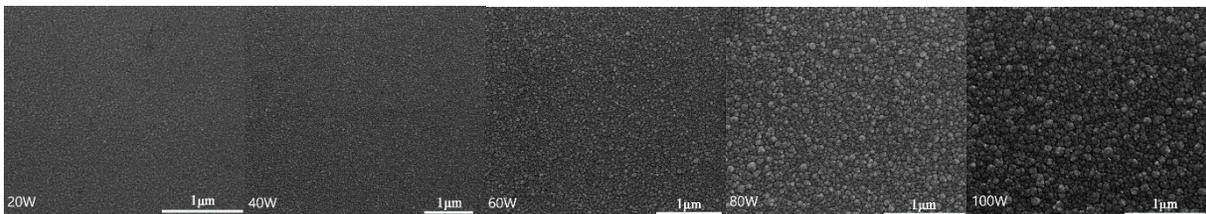


图2 以不同溅射功率制备的 CdS 薄膜的 FESEM 图

图 3 为不同溅射功率下 CdS 薄膜的横截面图. 由图 3 可以看出, 衬底上的薄膜未发生开裂、剥落等现象, 表明所合成的薄膜具有良好的稳定性.

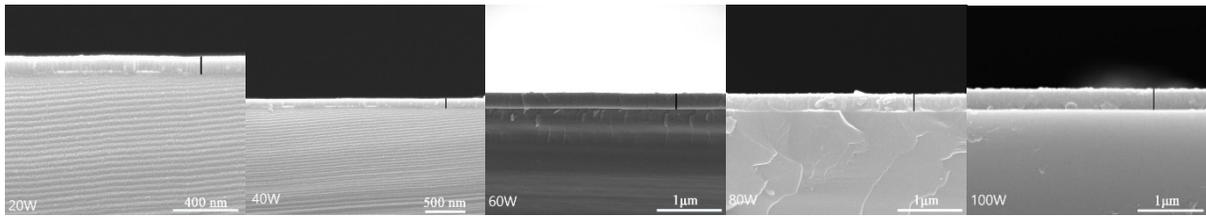


图 3 以不同溅射功率制备的 CdS 薄膜的横截面图

由于薄膜的厚度对薄膜的形态、光学和电学特性具有重要影响,因此本文根据薄膜的横截面图像计算了薄膜的厚度和沉积速率,结果如表 2 所示.由表 2 可以看出,当溅射功率从 20 W 增加到 100 W 时,薄膜的厚度从 105.26 nm 增加到了 333.33 nm.其原因是,随着溅射功率的增加,从靶表面溅射出的粒子数量增加,使得更多的粒子沉积在衬底上,进而形成了厚度更大的薄膜.该结果与上述 XRD 图谱中显示的结果相吻合.

表 2 以不同溅射功率制备的 CdS 薄膜的厚度和沉积速率

功率/W	薄膜厚度/nm	沉积速率/(nm/min)
20	105.26	1.75
40	125.00	2.08
60	245.61	4.09
80	280.70	4.68
100	333.33	5.56

图 4 为 CdS 薄膜的沉积速率与溅射功率的关系.由图 4 可以看出,薄膜的沉积速率随着靶溅射功率的增加而增加.其原因可能是:当功率过低时,能够逸出靶材表面的 CdS 粒子的数量较少,且其能量较低,因此使得 CdS 粒子难以在衬底上形成薄膜.当增加溅射功率时,等离子体、轰击靶材的粒子以及逸出靶材表面的 CdS 粒子的密度和能量得到增加,且靶的溅射速率会随之增加^[18],进而使得薄膜的沉积速率和薄膜的厚度随着磁控溅射功率的增加而增加.但由于过高的溅射功率会导致高能 CdS 粒子数量增多,而高能 CdS 粒子易使得薄膜表面产生缺陷,因此溅射功率过高易降低薄膜的结晶质量^[19].

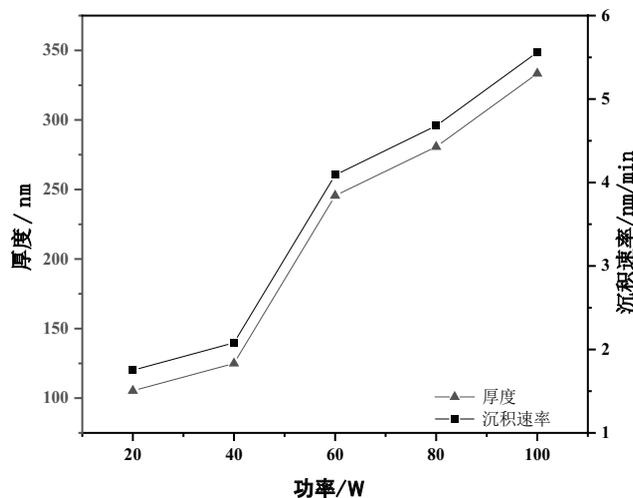


图 4 以不同溅射功率制备的 CdS 薄膜的厚度和沉积速率的变化情况

2.3 光学性质

为探究溅射功率对 CdS 薄膜光学性质的影响,采用紫外-可见-近红外分光光度计对所制备的 CdS 薄膜进行表征.

图 5 为 CdS 薄膜在 350 ~ 1800 nm 波长范围内的透光率图谱. 由图 5 可以看出, CdS 薄膜的透过率随着溅射功率的增加而降低, 且所有的薄膜吸收边均在 500 nm 左右. 为进一步研究制备样品的光学性质, 本文根据透过率数值计算了薄膜的平均透过率, 结果如图 6 所示. 由图 6 可以看出, 当溅射功率从 20W 增加到 100 W 时, 薄膜在可见光区的平均透过率从 60.50 % 降低到了 5.89 %, 近红外光区的平均透过率从 73.71 % 降低到了 23.68 %. 样品的平均透过率随着射频功率的增加而降低的原因可能是: 较厚的薄膜具有较大的表面粗糙度, 进而导致光的散射和反射增加, 薄膜透过率下降^[20].

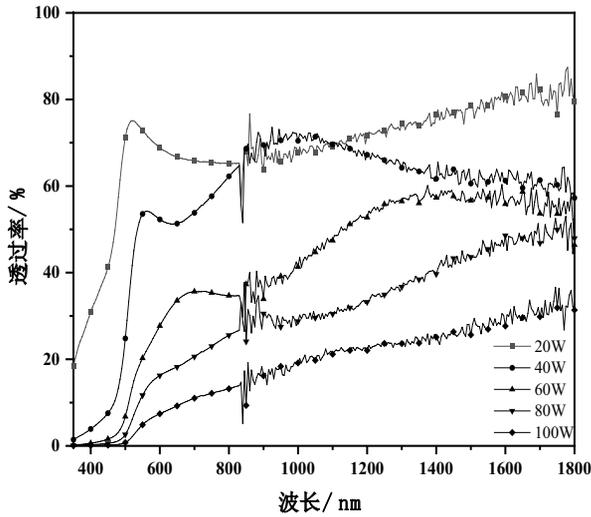


图 5 以不同溅射功率制备的 CdS 薄膜的透射图谱

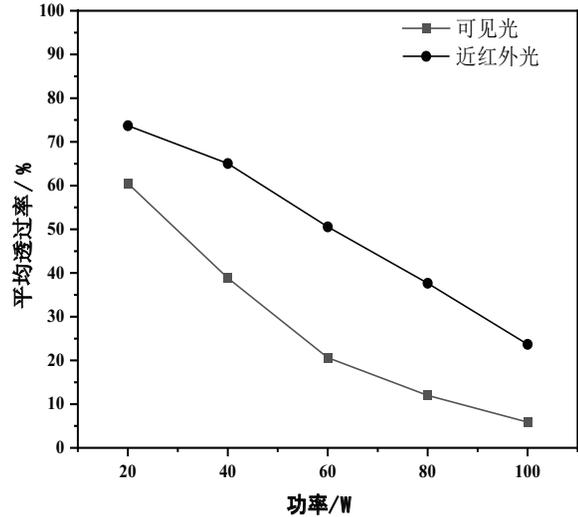


图 6 以不同溅射功率制备的 CdS 薄膜的平均透过率

图 7 为不同溅射功率下沉积制备的 CdS 薄膜的 Tauc 曲线. 为计算薄膜的带隙值, 绘制出了 $(\alpha h\nu)^2$ 与光子能量 $(h\nu)$ 曲线, 再将其线性部分外推到 $\alpha=0$ 处后得到了薄膜的带隙值, 如表 3 所示. 由图 7 中曲线斜率改变的临界点可以看出, 吸收边轻微地向较高的波长方向偏移 (红移), 这表明薄膜的光学带隙 (E_g) 随着射频功率的增加而呈系统地减小.

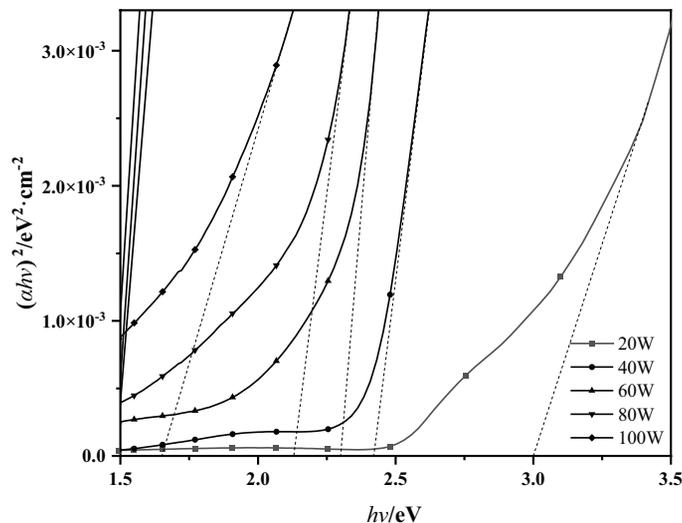


图 7 以不同溅射功率制备的 CdS 薄膜的 Tauc 曲线

表 3 以不同溅射功率制备的 CdS 薄膜的透射率和光学带隙

功率 /W	可见光区平均透射率 / %	近红外区的平均透射率 / %	带隙 /eV
20	60.50	73.71	3.00
40	38.86	65.05	2.42
60	20.62	50.56	2.30
80	12.00	37.67	2.13
100	5.89	23.68	1.65

图 8 为不同溅射功率下的光学带隙. 由图 8 可以看出: 随着溅射功率的增加, 带隙从 3.00 eV 逐渐减小到 1.65 eV, 其中溅射功率为 40 W 时, 所制备样品的 E_g 值为 2.42 eV, 该值与块状 CdS 材料的带隙值一致^[21]. 研究显示, 带隙的减小受多种因素的影响^[22, 23], 如晶粒尺寸、结构参数、载流子浓度和晶格应变等, 而这些因素均与薄膜厚度密切相关. 因此, 本实验中 E_g 值随着溅射功率的增加而减少可能与薄膜厚度的增加有关. 该结果与图 3 和图 6 中表现的现象(随着 CdS 薄膜厚度的增加, 可见光和近红外光的平均透过率逐渐降低)一致. 另外, 在利用化学浴沉积技术制备 CdS 薄膜的研究中也观察到了与上述结果类似的情况^[24].

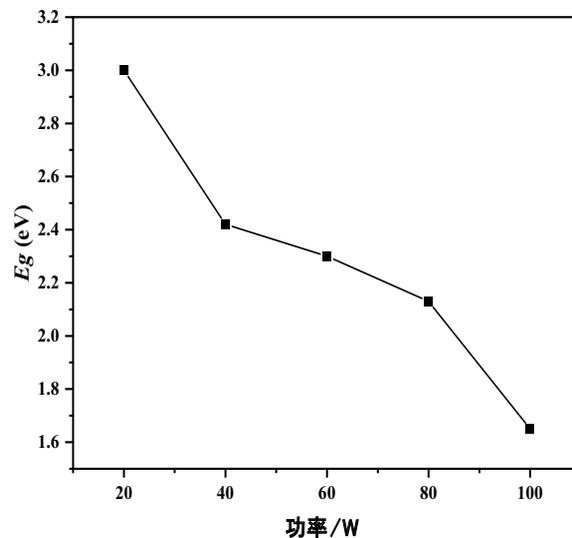


图 8 以不同溅射功率制备的 CdS 薄膜的带隙变化

2.4 电学性质

为探究溅射功率对薄膜电学性质的影响, 本文利用霍尔效应测试仪对所制备薄膜进行了测量, 所得结果如表 4 所示. 由表 4 可以看出, 所有薄膜的霍尔系数均为负数, 表明沉积的 CdS 薄膜具有 N 型电导率. 载流子浓度在 $10^{12} \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 范围内变化. 此外, 载流子浓度值的增加与图 4 中吸收边红移的现象相对应, 表明沉积的薄膜具有良好的导电性能.

表 4 不同溅射功率下 CdS 薄膜的电学参数

溅射功率 /W	电阻率 / ($\Omega \cdot \text{cm}$)	载流子浓度 / cm^{-3}	霍尔迁移率 / (cm^2/Vs)	霍尔系数	半导体类型
20	65.81	6.27×10^{12}	758.5100	-9.96×10^5	N
40	1.43	4.23×10^{17}	0.2940	-14.75	N
60	0.83	8.76×10^{17}	8.5927	-7.13	N
80	0.41	2.00×10^{18}	7.5840	-3.13	N
100	0.33	2.76×10^{18}	6.8909	-2.26	N

图 9 为 CdS 薄膜的电阻率和载流子密度随射频功率的变化折线图. 由图 9 可看出, 当射频功率增加到 40 W 时, 薄膜的电阻率降低了 2 个数量级; 当射频功率大于 40 W 时, 薄膜的电阻率随射频功率的增加逐

渐降低, 载流子浓度逐渐升高. 其原因可能是: 增加溅射功率有利于提高 CdS 薄膜的结晶性能, 因此电阻率得到降低^[25].

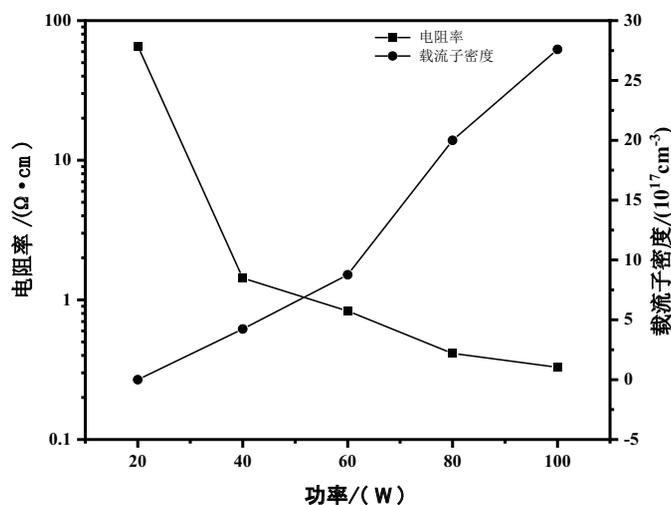


图 9 以不同溅射功率制备的 CdS 薄膜的电阻率及其载流子密度

3 结论

本文在不同的溅射功率下采用射频磁控溅射法制备了 CdS 薄膜, 对其光学性质和电学性质进行研究显示: 样品的择优取向为 (002) 方向; 薄膜样品的晶粒尺寸随溅射功率的增大而增大; 薄膜样品在近红外区的平均透射率可达到 73.71%; 当溅射功率由 20W 增加到 100W 时, 薄膜的带隙在区间为 1.65 ~ 3.00 eV 内变化, 电阻率区间为 0.33 ~ 65.81 Ω·cm, 载流子浓度在区间为 $6.27 \times 10^{12} \sim 2.76 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 内变化. 以上结果表明, 溅射功率对 CdS 薄膜的结构以及光电性质会产生较大影响. 本文研究结果可为 CdS 薄膜在光伏中的应用提供参考. 在今后的研究中, 将进一步研究不同元素掺杂对 CdS 薄膜性质的影响, 以验证研究结果的科学性及普适性.

参考文献:

- [1] PERILLO P M, RODRIGUEZ D F. Influence of low temperature annealing time on CdS thin films [J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2024, 680: 415828.
- [2] TOHIDI T, YOUSEFPOUR NOVINI N, JAMSHIDI-GHALEH K. Effect of Gamma irradiation on optical characteristics of Fe-doped CdS thin films prepared using chemical bath deposition [J]. *Optical Materials*, 2024, 151: 115394.
- [3] LAKMAL A A I, BANDARA K M N S, SENEVIRATNE V A, et al. Medium-vacuum thermal evaporation of CdS: O thin films towards industrial CdS/CdTe solar cells: Temperature and O₂% optimization [J]. *Optik*, 2023, 294: 171476.
- [4] SHARMA B, LALWANI R, DAS R. Nanocrystalline CdS thin films deposited by sol-gel spin coating method: Effect of aging and doping on structural, optical, and electrical properties [J]. *Optik*, 2023, 281: 170831.
- [5] DOROODY C, RAHMAN K S, ROSLY H N, et al. A comparative study of CdS thin films grown on ultra-thin glass substrates by RF magnetron sputtering and chemical bath deposition [J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2021, 133: 105935.
- [6] LUO R, LIU B, YANG X, et al. The large-area CdTe thin film for CdS/CdTe solar cell prepared by physical vapor deposition in medium pressure [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 360: 744-748.

- [7] SHENG C K, AMIN K A M, HONG L L, et al. Investigation of morphological, structural and electrical properties of Cds/ PMMA nanocomposite film prepared by solution casting method [J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2017, 12(11): 10023-10031.
- [8] TAN Y, ZHANG Z, GUO F, et al. Facile synthesis of hexagonal CdS nanofilm on FTO glass substrate via hydrothermal method [J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2020, 15(10): 10129-10140.
- [9] SHAIKH S S, SHKIR M, MASUMDAR E U. Facile fabrication and characterization of modified spray deposited cadmium sulphide thin films [J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2019, 571: 64-70.
- [10] PATTABI M, UCHIL J. Synthesis of Cadmium Sulphide nanoparticles [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2000, 63(4): 309-314.
- [11] TRIVEDI H, GHORANNEVIS Z, CHAUDHARY S, et al. Investigations on tailoring physical properties of RF magnetron sputtered Cadmium Sulphide thin films [J]. *Materials Letters: X*, 2023, 18: 100190.
- [12] DOROODY C, RAHMAN K S, ROSLY H N, et al. A comprehensive comparative study of CdTe thin films grown on ultra-thin glass substrates by close-spaced sublimation and RF magnetron sputtering [J]. *Materials Letters*, 2021, 293: 129655.
- [13] LISCO F, KAMINSKI P M, ABBAS A, et al. The structural properties of CdS deposited by chemical bath deposition and pulsed direct current magnetron sputtering [J]. *Thin Solid Films*, 2015, 582: 323-327.
- [14] YEH C-Y, LU Z W, FROYEN S, et al. Zinc-blende-urtzite polytypism in semiconductors [J]. *Physical Review B*, 1992, 46(16): 10086-10097.
- [15] 刘娟丽, 吴蓉, 祖一丹, 等. 采用 Rietveld 精修, 谢乐公式以及 Williamson-Hall 法分析不同煅烧温度 TiO₂ 的晶粒尺寸 [J]. *化工管理*, 2023(13): 151-155.
- [16] MURUGAN R, VIJAYAPRASATH G, MAHALINGAM T, et al. Effect of rf power on the properties of magnetron sputtered CeO₂ thin films [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2015, 26(5): 2800-2809.
- [17] 王晓倩, 基于磁控溅射技术的薄膜生长及模拟研究 [D]. 天津: 天津工业大学, 2022: 16-17.
- [18] KULKARNI R, RONDIYA S, PAWBAKE A, et al. Structural and Optical Properties of CdTe thin films deposited using RF magnetron sputtering [J]. *Energy Procedia*, 2017, 110: 188-195.
- [19] MARASAMY L, ARUNA-DEVI R, IVÁN DOMÍNGUEZ ROBLEDO O, et al. Probing the significance of RF magnetron sputtering conditions on the physical properties of CdS thin films for ultra-thin CdTe photovoltaic applications [J]. *Applied Surface Science*, 2022, 574: 151640.
- [20] SAKTHIVEL P, MURUGAN R, ASAITHAMBI S, et al. Influence of radiofrequency power on structural, morphological, optical and electrical properties of magnetron sputtered CdO: Sm thin films as alternative TCO for optoelectronic applications [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 765: 146-157.
- [21] OLIVA A I, SOLI, X, et al. Formation of the band gap energy on CdS thin films growth by two different techniques [J]. *Thin Solid Films*, 2001, 391(1): 28-35.
- [22] RAKHSHANI A E, AL-AZAB A S. Characterization of CdS films prepared by chemical-bath deposition [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2000, 12(40): 8745.
- [23] LEJMI N, SAVADOGO O. The effect of heteropolyacids and isopolyacids on the properties of chemically bath deposited CdS thin films [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2001, 70(1): 71-83
- [24] ENRÍQUEZ J P, MATHEW X. Influence of the thickness on structural, optical and electrical properties of chemical bath deposited CdS thin films [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2003, 76(3): 313-322
- [25] KOLHE S, KULKARNI S K, TAKWALE M G, et al. The electrical conduction insprayed CdS films [J]. *Solar Energy Materials*, 1986, 13(3): 203-211.