

doi: 10.3969/j.issn.1007-9289.2010.05.003

## 水浴温度对化学浴沉积 CdS 薄膜性能的影响

段宇波, 张 弓, 庄大明

(清华大学 机械工程系, 北京 100084)

**摘 要:** 采用化学浴沉积法 (CBD) 在硫酸镉、硫脲、氨水、氯化铵溶液体系中制备了 CdS 薄膜, 研究了水浴温度对 CdS 薄膜的生长过程和物理性能的影响。试验表明, CdS 薄膜的生长速率随着水浴温度提高而显著增加, 薄膜从疏松变的致密, 但是过高的水浴温度会导致表面晶粒变的粗糙; 薄膜的结晶程度随着水浴温度提高而增强, 择优取向明显; 制得的 CdS 薄膜均有较高的光透过率, 随着水浴温度的提高, 薄膜厚度增加, 透过率在波长 560 nm 处出现峰值; 所得薄膜均是富 Cd 的, 且随着水浴温度的提高 Cd 含量也增加; 薄膜的暗电导率约为  $10^{-5} \sim 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ , 比光电导率小 2~3 个数量级, 电导率与水浴温度没有明显对应关系。

**关键词:** CdS 薄膜; 化学浴沉积 (CBD); 水浴温度

中图分类号: TK51

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2010)05-0021-06

### Effect of Bath Temperature on the Properties of CdS Thin Film Deposited by Chemical Bath Deposition

DUAN Yu-bo, ZHANG Gong, ZHUANG Da-ming

(Department of Mechanical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

**Abstract:** Cadmium sulphide (CdS) thin films were deposited by chemical bath deposition (CBD) from a bath containing cadmium sulfate, thiourea, ammonium hydroxide and ammonium chloride. Influence of the bath temperature on the growth process and properties of CdS thin films were investigated. The growth rate of CdS thin film increases prominently with the increase of bath temperature, accompanying with the increasing denseness of the film. However, the surface grains become coarse in exorbitant bath temperatures. The crystallization degree of CdS thin film increases with increasing bath temperature, as well as highly preferred orientation. With high values for all CdS thin films, the transmission has a maximum at the wavelength 560 nm when the bath temperature increases to higher values, as well as thicker CdS thin films. The dark conductivity of CdS thin film is in the range of  $10^{-5} \sim 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ , which is 2~3 orders of magnitude lower than the photo conductivity, whereas the bath temperature doesn't influence the conductivity distinctly.

**Key words:** CdS thin film; chemical bath deposition (CBD); bath temperature

### 0 引 言

CdS 薄膜缓冲层在 Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> (简称 CIGS) 薄膜太阳能电池中具有重要作用: CdS 薄膜与 CIGS 薄膜的晶格失配度较低, 尤其是立方相 CdS 与 CIGS 的晶格失配度仅为 1.4%<sup>[1]</sup>; 致密、无针孔的 CdS 薄膜完整地包覆在 CIGS 薄膜表面, 能够减少溅射本征 ZnO 时对 CIGS 薄膜的损伤, 从而消除由此引起的电池短路现象; CdS 薄膜中的 Cd 原子扩散到 CIGS 表面有序缺陷层进行微量掺杂, 能够显著改善异质结特性<sup>[2]</sup>;

CdS 的禁带宽度介于 CIGS 和 ZnO 之间, 能够有效调节导带边失调值, 有利于提高电池转化效率<sup>[3]</sup>。

CdS 薄膜的制备方法很多, 如物理气相沉积 (PVD)、喷涂热解法 (Spray Pyrolysis)、电化学沉积 (ED)、化学浴沉积 (CBD) 等<sup>[1-6]</sup>。D Abou-Ras 等人对比了 PVD 法和 CBD 法制备的 CdS 薄膜对 CIGS 太阳能电池性能的影响, 发现 CBD 法制备 CdS 薄膜所得到的电池的效率更高<sup>[7]</sup>。目前, CIGS 太阳能电池的最高光电转换效率为 19.9%, 由美国国家可再生能源实验室 (NREL) 获得, 其中的 CdS 缓冲层就是采用 CBD 法制备的<sup>[8]</sup>。日本太阳能公司

收稿日期: 2010-04-20; 修回日期: 2010-05-20

作者简介: 段宇波 (1984—), 男(汉), 陕西西安人, 硕士生。

Showa Shell Solar生产的Cu(In,Ga)(Se,S)<sub>2</sub>太阳能电池模块的效率已达到13.5%，其CdS缓冲层也是采用CBD法制备<sup>[9]</sup>。CBD方法以其性能优异、工艺简单、成本低廉、易于实现大面积生产等优点，已经成为应用最广泛的一种方法。

CBD方法制备CdS薄膜所需的反应物主要包括镉盐、硫脲、络合剂和缓冲剂，其中镉盐主要采用硫酸镉、乙酸镉、氯化镉和碘化镉，络合剂主要是氨水，也有采用柠檬酸钠、联胺的，缓冲剂主要采用氯化铵、硫酸铵、乙酸铵等铵盐。

文中采用硫酸镉、硫脲、氨水、氯化铵溶液体系，在不同水浴温度下沉积了CdS薄膜，研究了水浴温度对CdS薄膜沉积过程、表面形貌、晶体结构、可见光透过率、薄膜成分和电导率等特性的影响。

## 1 试验方法

采用硫酸镉、氯化铵、硫脲、氨水溶液体系，以化学浴沉积法制备CdS薄膜，所用药品均为分析纯试剂。各组分浓度为：硫酸镉 0.0015 mol/L，氯化铵 0.005 mol/L，硫脲 0.015 mol/L，氨水 0.5 mol/L。

室温下配制好溶液后，将玻璃基片竖直浸入溶液中，再将盛有溶液的烧杯放入已达到预定温度的恒温水浴槽中开始沉积薄膜；沉积过程中用搅拌器搅拌反应溶液，搅拌速率约为 150 r/min；薄膜的沉积时间从 10 min 到 30 min，间隔 5 min 取出一块基片用作测试。沉积结束后将基片放在去离子水中超声清洗 10 min，再用氮气吹干，存放在干燥环境中。

用美国 AMBIOS 公司生产的 XP-1 型台阶仪测试薄膜的厚度，用 UV-2802PC 型紫外可见分光光度计检测薄膜的可见光透过率，用 LEO-1530 型扫描电子显微镜、D/max-RB 型 X 射线衍射仪和 XRF-1700 型 X 射线荧光光谱仪测试 CdS 薄膜的表面形貌、晶体结构和成分，用 Keithley 2400 型数字源表测试薄膜的电导率。

## 2 试验结果与讨论

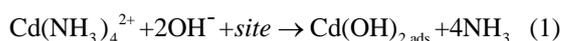
CBD 方法制备 CdS 薄膜时，水浴温度对薄膜的性能具有重要影响，因为水浴温度能够影响溶液中硫脲的分解速率、络合剂的络合能力以及溶液的 pH 值。温度对硫脲分解速率的影响十分显著<sup>[10]</sup>，pH 值为 13.0 时，硫脲在 80 °C 水溶液中的水解速率常数是  $3.8 \times 10^{-3}$ ，而当溶液温度提高到 100 °C 时，

水解速率常数增加至  $1.1 \times 10^{-2}$ ，是 80 °C 时的三倍。此外，水浴温度还会影响溶液中氨水的挥发速度。

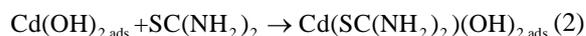
### 2.1 反应机理

关于 CBD 法沉积 CdS 薄膜的机理已有很多研究，其中以 Ortega-Borges<sup>[11]</sup>和 J Dona<sup>[12]</sup>的解释最为典型。

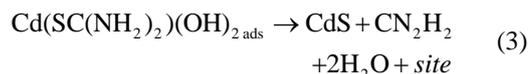
Ortega-Borges 认为，在基底上沉积 CdS 时，首先在基底活性点上发生 Cd(OH)<sub>2</sub> 的可逆吸附：



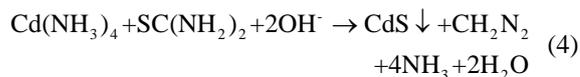
吸附在基底上的 Cd(OH)<sub>2</sub> 与硫脲形成亚稳态表面络合物：



亚稳态表面络合物不稳定，分解形成 CdS，并且释放新的活性点：



总化学反应方程式为：



J Dona 认为在基底上发生可逆吸附的是 Cd(OH)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2ads</sub>，相应的亚稳态表面络合物是 Cd(OH)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2ads</sub>，而反应过程与 Ortega-Borges 的模型相一致。

事实上，在 CBD 法制备 CdS 薄膜的过程中，既有发生在基底上的异质沉积，也有发生在溶液中的同质沉积。异质沉积包括两个过程：一种是离子-离子机制，使 CdS 薄膜致密、平整；另一种是同质沉积产生的 CdS 颗粒被基底吸附从而沉积在基底上，称之为簇-簇机制，这将导致薄膜表面形貌粗糙、疏松。

### 2.2 水浴温度对CdS薄膜厚度的影响

CBD 方法中 CdS 薄膜的沉积过程可以分为三个阶段：形核阶段，此时反应溶液温度较低，硫脲分解缓慢，基底上主要发生吸附形核过程，几乎没有连续的薄膜生成；线性生长阶段，薄膜厚度随沉积时间近似线性增长；饱和阶段，薄膜沉积速率降低，直至几乎停止生长，这是因为在沉积薄膜的同时，溶液中也在发生同质沉积，产生 CdS 沉淀，消耗了大量的反应物，使薄膜沉积反应达到了平衡，出现饱和现象。

图 1 为不同水浴温度下, 沉积时间从 10 min 到 30 min 所得到的 CdS 薄膜的厚度。从图中可以看出, 水浴温度对薄膜沉积过程中三个阶段的起止时间影响十分明显: 水浴温度 60 °C 时, 前 15 min 都处于形核阶段, 而在 80 °C 时形核已在前 10 min 内结束; 70 °C 时沉积 25 min 薄膜仍处于线性生长阶段, 而 90 °C 时沉积 25 min 薄膜生长已经进入了饱和阶段。

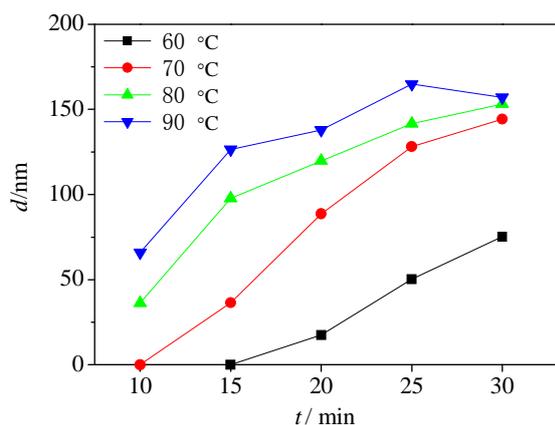
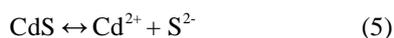


图 1 不同水浴温度下沉积的 CdS 薄膜的厚度

Fig.1 Thickness of CdS thin film deposited at various bath temperatures

从图 1 中还发现, 90 °C 时沉积 30 min 薄膜的厚度略低于沉积 25 min 薄膜的厚度, 这是因为在沉积薄膜的过程中, 同时存在着薄膜的生长与分解两个过程, 即存在以下可逆过程:



当薄膜生长进入饱和阶段时, 溶液中的  $\text{S}^{2-}$  和  $\text{Cd}^{2+}$  浓度十分有限, 导致 CdS 薄膜分解的速率可能大于生长的速率, 反应(5)向右进行, 薄膜厚度降低。

在沉积 CdS 薄膜的过程中, 薄膜生长处于线性生长阶段时, 通过控制沉积时间可以方便地控制薄膜厚度, 而且该阶段沉积的薄膜致密、平整, 薄膜质量好, 因此多选择在此阶段沉积 CdS 薄膜。图 1 可以看出, 在试验条件下, 70 °C 时薄膜沉积处于线性生长阶段的时间最长。

### 2.3 水浴温度对 CdS 薄膜表面形貌的影响

图 2 和图 3 为不同水浴温度下, 沉积 15 min 和 20 min 得到的 CdS 薄膜的表面形貌。

从图中可以看出, 60 °C 反应 15 min 时尚没有 CdS 沉积在基底上, 只有极少数颗粒吸附在基底

上, 对应薄膜形核阶段; 随着水浴温度的提高, 反应时间延长, CdS 薄膜对基底的覆盖由稀疏变得致密, 晶粒尺寸也变大, 此为薄膜线性生长阶段; 当水浴温度达到 90 °C、沉积时间为 20 min 时, CdS 薄膜表面晶粒变的非常粗糙, 薄膜生长进入了饱和阶段。

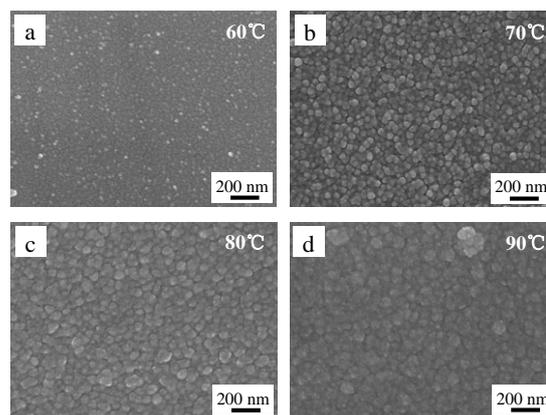


图 2 不同水浴温度下沉积 CdS 薄膜的 SEM 形貌 (沉积 15 min)

Fig.2 SEM image of CdS thin film deposited at various bath temperatures with 15 min

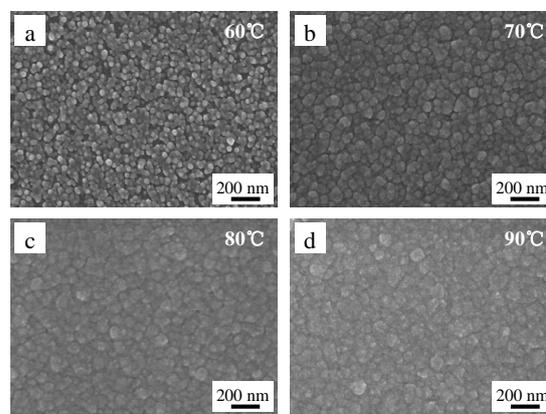


图 3 不同水浴温度下沉积 CdS 薄膜的 SEM 形貌 (沉积 15 min)

Fig.3 SEM image of CdS thin film deposited at various bath temperatures with 20 min

提高水浴温度可以加快硫脲的分解速率, 有利于反应(2)、(3)的进行, 从而使 CdS 薄膜生长速度加快, 晶粒长大。但是, 提高水浴温度会使络合剂的络合能力降低, 而且加快了溶液中氨水的挥发速度, 反应速率的提高还加剧了溶液中  $\text{OH}^-$  离子的消耗(由反应式(4)可知), 这些因素都会导致  $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4$  络合离子的分解更加容易进行, 使溶液中的  $\text{Cd}^{2+}$  离子浓度增加; 同时, 硫脲分解速率加快, 也使得

溶液中的  $S^{2-}$  离子浓度增加: 这些都促进了溶液中的同质沉积和异质沉积中的簇-簇机制, 容易导致 CdS 薄膜表面粗糙。此外, 水浴温度太高还会对已经沉积的 CIGS 薄膜造成损伤, 甚至导致 CIGS 薄膜脱落。

试验中还发现, 长时间沉积后, CdS 薄膜表面会出现白色附着颗粒, 而且这些颗粒随着水浴温度的提高和沉积时间的延长而增多, 尺寸也增大。这些颗粒可能是溶液中同质沉积形成的 CdS 颗粒或者  $Cd(OH)_2$  颗粒, 在 CdS 沉积过程中被吸附在薄膜表面, 进而被新生成的 CdS 薄膜裹挟而留下来的。这些白色附着颗粒对 CIGS 太阳能电池不利, 会影响 CdS 缓冲层与后续 ZnO 层的结合力, 增加串联电阻, 降低电池转化效率。此外, 这些颗粒与基底的结合力较弱, 可能会发生脱落, 从而导致电池短路。因此, 从薄膜形貌来看, 水浴温度太高或者太低都不利于 CdS 薄膜的沉积。综合考虑, 水浴温度为  $70\sim 80^\circ C$  比较合适。

#### 2.4 水浴温度对 CdS 薄膜晶体结构的影响

CdS 薄膜有六方和立方两种晶体结构, 在  $300^\circ C$  时立方结构会向六方结构转变。CBD 法制备的 CdS 薄膜根据溶液组成和反应条件的不同, 既有立方结构, 也有六方结构, 还有立方和六方的混合结构。

图 4 所示为不同水浴温度下沉积 20 min 得到的 CdS 薄膜的 XRD 衍射图。

可以看出, 随着水浴温度的提高, 薄膜沉积厚度增加, CdS 薄膜的主衍射峰峰强提高, 而其他衍

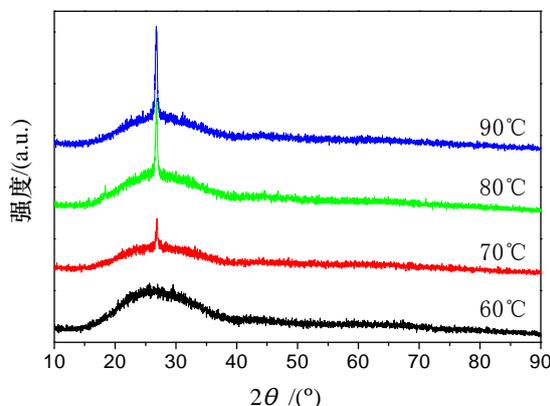


图 4 不同水浴温度下沉积 CdS 薄膜的 XRD 衍射图 (沉积 20 min)

Fig.4 XRD pattern of CdS thin film deposited at various bath temperatures with 20 min

射峰均不明显, 说明薄膜的结晶程度随着水浴温度的提高而增强, 薄膜的择优取向十分显著。主衍射峰位于  $26.78^\circ$ , 根据 PDF10-454 号卡片和 PDF77-2306 号卡片的数据分析, 该峰对应着立方晶的(111)晶面或者六方晶的(002)晶面, 但是不能确定到底是立方晶还是六方晶。

#### 2.5 水浴温度对 CdS 薄膜透过率的影响

图 5 给出了不同水浴温度下沉积的 CdS 双层膜的透过率与波长的关系。可以看出, 不同水浴温度下制备的 CdS 薄膜在波长大于 500 nm 时都有较高的透过率, 当波长小于 500 nm 时, 薄膜透过率急剧降低, 这符合 CdS 薄膜作为窗口层的要求, 即尽量吸收短波长范围内的可见光, 而让长波长的可见光透过到达 CIGS 层被吸收, 提高太阳能电池效率。

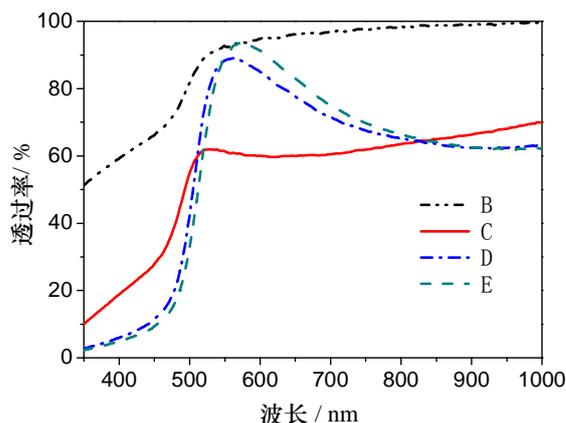


图 5 不同水浴温度沉积 CdS 薄膜的透过率与波长关系 (沉积 20 min)

Fig.5 Optical transmittance of CdS thin film deposited at various bath temperatures with 20 min

$60^\circ C$  时沉积的 CdS 薄膜透过率很高, 这是由于薄膜疏松多孔所致 (图 4(a))。  $80^\circ C$  和  $90^\circ C$  时沉积的 CdS 薄膜的透过率在波长 560 nm 左右处出现了峰值, 之后随着波长的增加透过率趋于稳定。试验中发现, 薄膜透过率是否出现峰值与薄膜的厚度有关: 当薄膜厚度大于 80 nm 时, 薄膜的透过率会出现峰值, 且随着薄膜厚度的增加, 透过率峰值对应的波长向更长波长方向移动, 产生这种现象的原因尚不明确, 可能与薄膜干涉有关<sup>[13]</sup>。当薄膜厚度小于 80 nm 时, 透过率随着薄膜厚度增加而降低。

CdS 是直接带隙材料, 其禁带宽度与吸收系数之间具有以下关系:

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

式中:  $v = c/\lambda$

而吸收系数与透过率关系如下:

$$\alpha = \frac{\ln(1/T)}{d}$$

其中  $d$  为薄膜厚度,  $T$  为透过率,  $E_g$  是材料的禁带宽度,  $\lambda$  为波长。

以  $(\alpha hv)^2 \sim hv$  作图, 曲线的直线部分延长至与 X 轴相交, 截距即为薄膜的禁带宽度, 据此求得水浴温度为 60、70、80、90 °C 时沉积得到 CdS 薄膜的禁带宽度分别为 2.426、2.449、2.438、2.419 eV (图略)。可见, 随着水浴温度的提高, 薄膜厚度增加, CdS 的禁带宽度随之减小, 这是因为薄膜厚度增加使晶格应变减小的缘故<sup>[14]</sup>。需要说明的是, 60 °C 沉积 20 min 时的 CdS 薄膜晶粒细小, 疏松多孔, 晶格应变尚不明显, 因此禁带宽度也较小。

## 2.6 水浴温度对 CdS 薄膜元素比例的影响

在氨水作为络合剂的条件下, CBD 法制备的 CdS 薄膜一般都是富 Cd 的, 这是由于在沉积过程中 Cd 离子优先吸附的原因 (如反应式(1)所示)。XRF 检测表明, CdS 薄膜主要含有 Cd、S 和 O, 其组成可能为 Cd(OH,S)<sup>[15]</sup>、Cd(O,S)<sup>[16]</sup> 或者 Cd(O,OH,S)<sup>[2,3]</sup>。试验中发现, 水浴温度 80 °C 沉积 30 min 的 CdS 薄膜的 XRD 衍射图谱中含有 Cd(OH)<sub>2</sub> 的衍射峰, 但是没有发现 CdO 的衍射峰, 说明 CdS 薄膜的主要组成是 Cd(OH,S)。表 1 是不同水浴温度下沉积 20 min 得到的 CdS 薄膜中 S/Cd 原子比。

表 1 不同水浴温度下沉积 CdS 薄膜的 S 和 Cd 的原子百分比

Table 1 The S/Cd ratio of CdS thin film deposited at various bath temperatures

水浴温度 / °C	S / %	Cd / %	S/Cd
60	49.8	50.2	0.99
70	42.2	57.8	0.73
80	41.7	58.3	0.72
90	40.4	59.6	0.68

从表中可以看出, 水浴温度对 CdS 薄膜的元素比例有比较明显的影响。相同沉积时间下, S/Cd 原子比随着水浴温度的提高而降低, 尤其是在低温段影响显著。这是因为, 在较高的水浴温度下, 反

应(2)、(3)的反应速率较高, CdS 薄膜的生长速率较快, 使得部分由反应(1)生成的 Cd(OH)<sub>2</sub> 来不及进行反应(2)、(3)就被新生成的 CdS 包裹起来, 残留在 CdS 薄膜中。随着水浴温度的提高, 反应(2)、(3)的反应速率越来越快, 被包裹的 Cd(OH)<sub>2</sub> 也越来越多, 导致 S/Cd 原子比降低。

一般而言, 富 Cd 的 CdS 薄膜为 n 型, 富 S 的 CdS 薄膜为 p 型。表 1 中 CdS 薄膜均富 Cd, 而 CIGS 太阳能电池需要的 CdS 缓冲层就是 n 型的, 因此就成分而言, 不同水浴温度沉积的 CdS 薄膜都可以作为 CIGS 太阳能电池的缓冲层。

## 2.7 水浴温度对 CdS 薄膜电导率的影响

用 Keithley 2400 型数字源表测试了室温下 CdS 薄膜的光电导率和暗电导率。测试暗电导率时薄膜先在暗室中存放 12 h; 测试光电导率时光强为 100 mW/cm<sup>2</sup>, 测试前所有样品在该光强下先照射 1 h。表 2 为不同水浴温度下沉积得到的 CdS 薄膜的暗电导率和光电导率。测得暗电导率为 10<sup>-5</sup>~10<sup>-4</sup> Ω<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>, 光电导率比暗电导率大 2~3 个数量级, 适合作为 CIGS 太阳能电池缓冲层。电导率与水浴温度之间没有明显的对应规律。

表 2 不同水浴温度下沉积的 CdS 薄膜的电导率

Table 2 Conductivities of CdS thin film deposited at various bath temperatures

水浴温度 / °C	$\sigma_d / \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	$\sigma_p / \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$
60	4.8×10 <sup>-5</sup>	1.2×10 <sup>-2</sup>
70	1.2×10 <sup>-4</sup>	8.0×10 <sup>-2</sup>
80	3.7×10 <sup>-5</sup>	7.6×10 <sup>-2</sup>
90	6.0×10 <sup>-4</sup>	1.3×10 <sup>-1</sup>

## 3 结 论

在硫酸镉、硫脲、氨水、氯化铵溶液体系中, 用 CBD 方法制备了 CdS 薄膜, 试验表明水浴温度对 CdS 薄膜的生长过程和物理性能有显著影响。

(1) CdS 薄膜的生长速度随着水浴温度的提高显著增加, 薄膜从疏松变的致密, 但是过高的水浴温度会加剧溶液中的同质沉积和异质沉积中的簇-簇机制, 导致薄膜表面晶粒变的粗糙。

(2) 随着水浴温度的提高, CdS 薄膜的主衍射峰峰强增加, 结晶程度增强, 薄膜择优取向明显。

(3) 制得的 CdS 薄膜均有较高的光透过率, 随

随着水浴温度的提高,薄膜厚度增加,透过率降低,厚度超过 80 nm 的薄膜的透过率在波长 560 nm 处出现峰值。

(4) 所得薄膜均是富 Cd 的,且随着水浴温度的提高 Cd 含量也增加,XRD 检测结果表明薄膜组成为 Cd(OH,S)。

(5) 薄膜的暗电导率为  $10^{-5} \sim 10^{-4} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ,光电导率比暗电导率大 2~3 个数量级,电导率与水浴温度之间没有对应关系。

#### 参考文献:

- [1] Xue Yuming, Sun Yun, He Qing, et al. Structural characteristic of CdS thin films and their influences on Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> (CIGS) thin film solar cells [J]. Chinese Journal of Semiconductors, 2005, 26(2): 226-229.
- [2] Sho Shirakata, Katsuhiko Ohkubo, Yasuyuki Ishiib, et al. Effects of CdS buffer layers on photoluminescence properties of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells. 2009, 93(6-7): 988-992.
- [3] Takashi Minemoto, Takuya Matsui, Hideyuki Takakura, et al. Theoretical analysis of the effect of conduction band offset of window/CIS layers on performance of CIS solar cells using device simulation [J]. Solar Energy Materials & Solar Cells. 2001, 67 (1-4): 83-88.
- [4] Sivaramamoorthy K, Asath Bahadur S, Kottaisamy M. Properties of CdS films deposited by the electron beam evaporation technique [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 503(1):170-176.
- [5] Raviprakash Y, Bangeraa Kasturi V, Shivakumara G. Growth, structural and optical properties of Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>S thin films deposited using spray pyrolysis technique [J]. Current Applied Physics, 2010, 10(1): 193-198.
- [6] Diso D, Muftah G, Patel V, et al. Growth of CdS layers to develop all-electrodeposited CdS/CdTe thin-film solar cells [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2010, 157(6): H647-H651.
- [7] Abou-Ras D, Kostorz G, Romeo A, et al. Structural and chemical investigations of CBD- and PVD-CdS buffer layers and interfaces in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-based thin film solar cells [J]. Thin Solid Films, 2005, (480-481): 118-123.
- [8] Repins I, Contreras M, Romero Y, et al. Characterization of 19.9 %-efficient CIGS absorbers [J]. IEEE Photovoltaics Specialists Conference Record, 2008, 33.
- [9] Tanaka Y, Akema N, Morishita T, et al. Improvement of V<sub>oc</sub> upward of 600mV/cell with CIGS-based absorber prepared by Selenization/Sulfurization [C]. Proceedings of 17th EC Photovoltaic Solar Energy Conference, Munich, 2001,10: 989-994.
- [10] Chu Ting L, Chu Shirley S. Thin film II-VI photovoltaics [J]. Solid-state Electronics, 1995, 38(3): 533-549.
- [11] R Ortega-Borges, Daniel Lincot. Mechanism of chemical bath deposition of cadmium sulfide thin films in the ammoni-athiourea system [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1993, 140(12): 3464-3473.
- [12] Dona J, Herrero J. Chemical bath deposition of CdS thin films: an approach to the chemical mechanism through Study of the film microstructure [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1997, 144(11): 4081-4091.
- [13] Ravichandran K, Philominathana P. Comparative study on structural and optical properties of CdS films fabricated by three different low-cost techniques [J]. Applied Surface Science, 2009, 255(11): 5736-5741.
- [14] Enrique 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: 313-322.
- [15] David W Niles, Gregory Herdt, Mowafak Al-Jassim. An X-ray photoelectron spectroscopy investigation of O impurity chemistry in CdS thin films grown by chemical bath deposition [J]. Journal of Applied Physics, 1997, 81(4): 1978-1984.
- [16] Oladeji I O, Chow L, Liu J R, et al. Copparative study of CdS thin films deposited by single, continuous, and multiple dip chemical processes [J]. Thin Solid Films, 2000, 359: 154-159.

作者地址: 北京市清华大学机械工程系 100084  
Tel: (010) 6278 9338  
E-mail: duanyb08@mails.tsinghua.edu.cn