

文章编号:1007-4252(2007)03-0237-04

化学水浴法制备 ZnS 薄膜光学性能

王应民^{1,2,3}, 杜楠², 孙云^{1,3}, 张萌⁴, 蔡莉², 李禾², 程国安⁵, 徐飞⁴

(1. 南开大学信息技术科学学院, 天津 300071;

2. 南昌航空工业学院材料科学与工程学院, 南昌 330034;

3. 天津市光电子薄膜器件与技术重点实验室, 天津 300071;

4. 南昌大学材料科学与工程学院, 南昌 330047;

5. 北京师范大学材料系, 北京 100871)

摘要:利用薄膜分析系统测量不同沉积时间制备的 ZnS 薄膜透射谱, 通过分析薄膜透射谱, 来确定 ZnS 薄膜光学常数和禁带宽度。实验结果表明, 在线性生长阶段, 薄膜的沉积速率大约为 1 nm/min, 具有很好的线性关系, 沉积 0.5 h 的 ZnS 薄膜在可见光范围内光透过率为 82% 左右。

关键词:化学水浴沉积法; ZnS 薄膜; 消光系数; 禁带宽度

中图分类号: O414.24; TP212.2 **文献标识码:** A

Optical properties of ZnS films prepared by chemical bath deposition

WANG Ying-min^{1,2,3}, DU Nan², SUN Yun^{1,3}, ZHANG Meng⁴, CAI Li², LI He², CHENG Guoan⁵, XU Fei⁴

(1. Nankai University, College of information technical science, Tianjin 300071, China; 2. Nanchang Institute of Aeronautical Technology, College of Materials Science & Engineering, Nanchang 340034, China; 3. Tianjin key lab of photoelectronic thin films devices & technology, Tianjin 300071, China;

4. Nanchang University, College of Materials Science & Engineering, Nanchang 330047, China;

5. Beijing Normal University, Department of Materials, Beijing 100871, China)

Abstract: ZnS films prepared by chemical bath deposition at different deposition time have been investigated by measurement and analysis system of spectrophotometers. The transmission spectra of ZnS films were measured, optical constants and band-gap of ZnS films were obtained. The results indicate that the growth rate has a value of approximately 1 nm/min during the initial growth period, transmission index of ZnS films at 0.5 h is round 82% in the range of visible spectrum.

Key words: chemical bath deposition; ZnS films; extinction coefficient; band-gap

收稿日期: 2006-05-23; 修订日期: 2006-09-30

基金项目: 江西省材料中心基金 (No. ZX200401007), 南昌航空工业学院博士基金; 江西省教育厅科技项目 (No. DB200501107) 资助。

通讯作者: 王应民 (1969-), 男, 副教授, 博士后, 现从事硅基 ZnO 薄膜以及 CIGS 太阳能电池器件的研究 (E-mail: ncwym@yahoo.com.cn)。

0 引言

太阳能电池器件上广泛使用的缓冲层主要是采用化学水浴沉积法制备的 $\text{CdSe}^{[1]}$ 和 $\text{CdS}^{[2,3]}$, 由于在沉积含 Cd 缓冲层过程中会产生大量的含镉废水, 对环境污染较大, 同时太阳能电池器件的回收后处理也比较困难, 所以人们纷纷开始研究无 Cd 缓冲层, 特别是 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ 基太阳能电池器件。ZnS 薄膜是一种新兴的光电子材料, 可以替代 CdS, 在 $\text{ZnO}/\text{ZnS}/\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ 电池中充当缓冲层^[4], 而且 ZnS 禁带宽度比 CdS 更宽。对太阳光基本不吸收, 可以使更多的高能量光子被传送到电极上, 提高了电池光电转换效率。但这些器件的研究正处于探索阶段, 性能还有待提高, 为了制作出有实用价值的器件, 首先必须对 ZnS 薄膜的物理特性做深入的研究。而采用化学水浴沉积法制备 ZnS 薄膜的有关报道却很少, 因此有必要研究 ZnS 薄膜的结晶性能。本文通过测量 ZnS 薄膜透射谱, 利用薄膜分析系统所带的 Powell 法进行拟合, 得到 ZnS 薄膜光学常数。

1 实验过程和光学测试原理

实验采用化学水浴沉积法在玻璃上制备 ZnS 薄膜, 采用氨水和水合肼二元络合物, 控制游离的锌离子浓度, 降低 ZnS 薄膜的沉积速度, 得到 ZnS 薄膜。溶液的基本组成如表 1 所示, 沉积温度 80°C , 沉积时间分别为 0.5 h, 1.0 h, 1.5 h, 2.0 h, 2.5 h。

表 1 反应溶液的基本组成

Table 1 Chemical composition of solutions

$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (M)	$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (M)	$\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ (M)	$\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (M)
0.80	1.50	0.085	0.075

ZnS 薄膜的光学性能采用英国 Aquila 7000 薄膜分析系统测量。薄膜分析系统的原理图, 如图 1 所示。通过分析薄膜的透射和反射谱, 得到不同沉积时间 ZnS 薄膜的消光系数和禁带宽度。

光源经光学聚焦后, 进入单色器、光纤聚焦系统, 在光束管上装有折射率 N 检测器, 保证光源的单色性。一定波长的光照射到样品表面, 样品的透射光谱和反射光谱分别被透射检测器与反射检测器接受。通过分析 & 处理这些透射谱与反射谱数据, 来确定薄膜折射率 n 、消光系数 k 与薄膜厚度 d 。

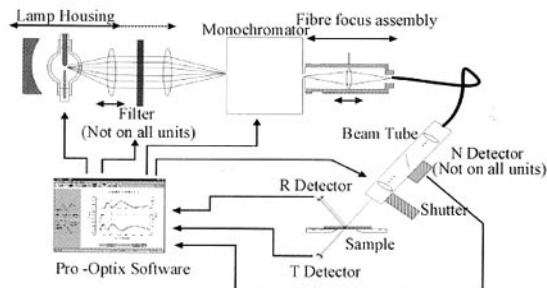


Fig. 1 Diagram of Measurement and analysis system of spectrophotometers

图 1 薄膜分析系统原理图

2 实验结果与讨论

2.1 不同沉积时间 ZnS 薄膜厚度

图 2 为不同沉积时间制备 ZnS 薄膜的厚度, 图 3 为不同沉积时间溶液 pH 值变化。从图 2 很明显看到, 薄膜生长分为两个阶段: 即薄膜的线性生长阶段 (沉积时间在 1.5 h 以前) 和后来的饱和生长阶段 (1.5 h 以后)。这与 Vidal J^[5] 报道的结果一致。在线性生长阶段, 薄膜的沉积速率大约为 $1 \text{ nm}/\text{min}$, 具有很好的线性关系; 在饱和生长阶段, 薄膜生长速率明显减慢, 延长沉积时间, 薄膜厚度基本不再增加, 获得的薄膜最大厚度约为 90 nm 左右。这可能是溶液中硫离子与锌离子基本消耗殆尽, 导致沉积停止。从图 3 也可以看出, 开始反应前, 溶液 $\text{pH} = 12.3$, 随沉积时间的延长, 溶液的 pH 呈直线下降, 当沉积时间为 90 min , 溶液的 $\text{pH} = 10.5$, 再延长沉积时间, 溶液的 pH 不再发生变化。从以上分析, 可以知道溶液的 pH 变化区间与薄膜生长阶段相吻合。

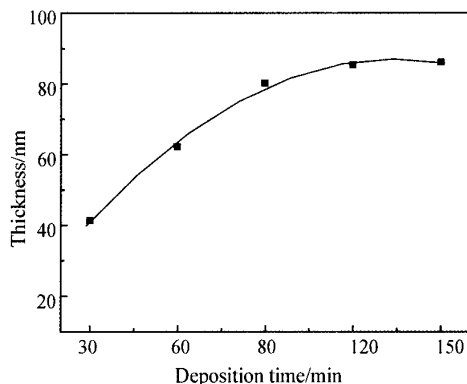


Fig. 2 ZnS films thickness at different deposition time

图 2 不同沉积时间 ZnS 薄膜的厚度

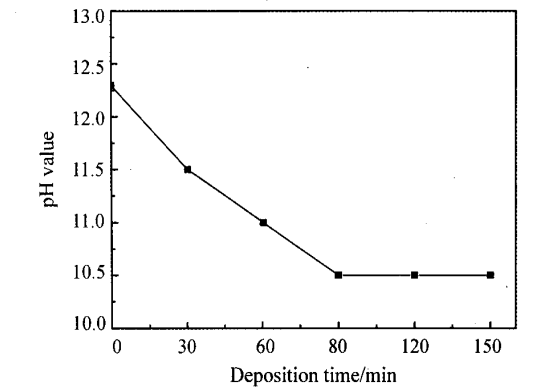


Fig. 3 Relation of pH value of the solution with different deposition time

图3 溶液 pH 值与沉积时间之间的变化关系

2.2 ZnS 薄膜的光学性能

图4为不同沉积时间 ZnS 薄膜透射谱。在短波长范围内薄膜透射谱线十分陡峭,在可见光范围内 ZnS 薄膜基本没有吸收,透过率基本保持不变,这与 Sambhu Kundu^[6]报道的典型 ZnS 薄膜透射谱一致。成膜初期,溶液的 pH 值较大,应该有较多的 Zn(OH)₂ 沉积到玻璃衬底上,这非常有利于吸附 Zn(NH₃)₄²⁺ 和 S²⁻。一旦形成 ZnS 薄膜,ZnS 薄膜的沉积速度加快,此时的薄膜表面也比较平整^[7]。从图4可以看到,沉积 0.5 h 的 ZnS 薄膜在可见光范围内光透过率基本保持在 82% 左右,而用作太阳能电池器件要求缓冲层厚度一般为 50 nm,完全满足太阳能电池器件的需求。随沉积时间的延长,溶液 pH 值下降,溶液 OH⁻ 浓度降低,Zn(OH)₂ 的介入可能性大大降低^[8],光透过率下降;但到达饱和生长区,

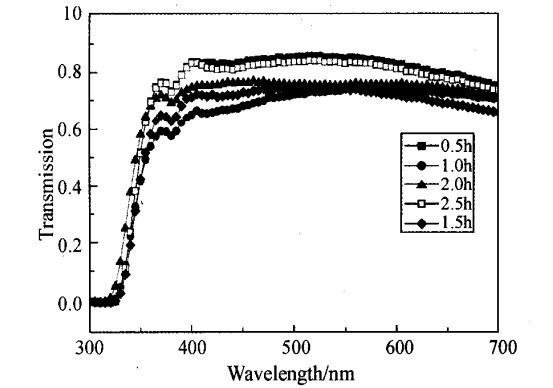


Fig. 4 Transmission spectra of ZnS films at different deposition time

图4 不同沉积时间 ZnS 薄膜透射谱

光透过率升高。

图5为不同沉积时间 ZnS 薄膜的消光系数。随着光波长的增加,薄膜的消光系数均在降低。虽然 ZnS 薄膜的沉积时间不同,在可见光范围内,消光系数非常接近。在波长为 300 ~ 400 nm 范围内,沉积时间为 0.5 h,1.0 h,1.5 h,2.0 h,2.5 h 制备的 ZnS 薄膜最大消光系数 k 值分别为 0.25,0.37,0.33,0.28,0.11。在波长为 400 ~ 700 nm 范围内,不同沉积时间制备的 ZnS 薄膜的 k 值相接近。由于 k 是表征光波在介质中衰减程度, k 值越小,薄膜光透过率越高。从图5可以看到沉积时间为 1.0 h 时沉积的 ZnS 薄膜 k 最大,比沉积时间为 2.0 h 时沉积的 ZnS 薄膜的 k 值大得多,因此薄膜的光透过率最差。

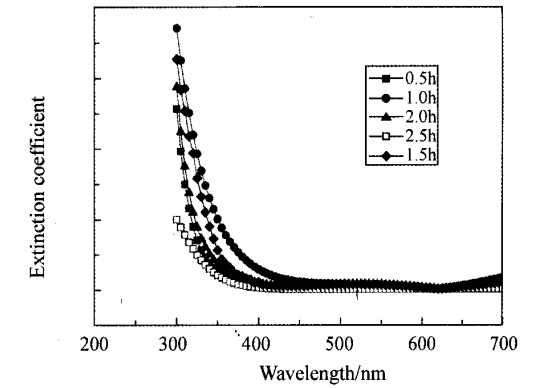


Fig. 5 Extinction coefficient of ZnS films at different deposition time

图5 不同沉积时间 ZnS 薄膜的消光系数

2.3 ZnS 薄膜的能带结构

ZnS 薄膜是直接带隙的半导体材料,吸收系数的平方(α^2)与光能($h\nu$)存在很好的线性关系,如公式(1)所示。

$$\alpha^2 = A(h\nu - E_g)$$
 (1)

其中 A 为常数,为禁带宽度。吸收系数则可以通过公式(2)得到:

$$\alpha = \frac{2\omega\kappa}{C} = \frac{4\kappa\pi}{\lambda}$$
 (2)

通过对薄膜的透射和反射谱拟合,得到了薄膜的消光系数 k ,由公式(1)和公式(2),得到了不同沉积时间下 α^2 与 $h\nu$ 的关系,拟合直线外推到零吸收,得到薄膜的禁带宽度 E_g ,如图6所示。

从图6可以看到沉积时间为 0.5 h,1.0 h,2.0 h 制备的薄膜禁带宽度值分别为 3.79 eV,3.91 eV 和 3.75 eV,其中沉积时间为 1.0 h 的 ZnS 薄膜的禁带

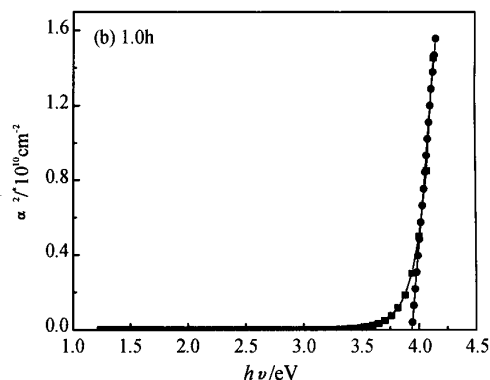
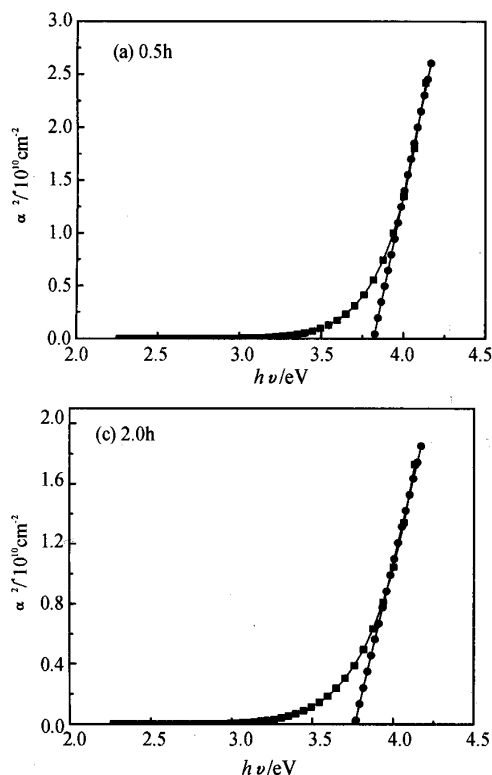


Fig. 6 Plot of α^2 versus $h\nu$ for ZnS films at different deposition time

图6 不同沉积时间 ZnS 薄膜 α^2 与 $h\nu$ 的关系图

宽度最大。ZnS 体材料的禁带宽度为 3.65 eV, 实验制备的 ZnS 薄膜的禁带宽度均大于此值。Oladeji I O^[8] 采用化学水浴沉积法制备 ZnS 薄膜的禁带宽度为 3.75 eV, 与沉积时间为 2.0 h 时得到薄膜的禁带宽度相同。Johnston D A^[9] 以氨水和柠檬酸二元络和体系, 采用化学水浴沉积法制备出禁带宽度为 4.0 eV 左右的 ZnS 薄膜, 与我们在沉积时间为 1.0 h 时沉积薄膜的禁带宽度结果相接近。

3 结论

(1) 采用化学水浴法制备 ZnS 薄膜, 在线性生长区, ZnS 薄膜的沉积速率大约为 1 nm/min, 随沉积时间的增加, 薄膜光透过率下降, k 值变大, 而在饱和生长区, 光透过率又开始升高, k 值变小。

(2) 沉积时间为 0.5 h, 1.0 h, 2.0 h 制备的薄膜禁带宽度值分别为 3.79 eV, 3.91 eV 和 3.75 eV, 其中沉积时间为 1.0 h 的 ZnS 薄膜的禁带宽度最大。

参考文献:

- [1] Mane R S, Lokhande C D. Studies on chemically deposited cadmium selenide (CdSe) films[J]. *Thin Solid Films*, 1997, (304): 56–60.
- [2] Fischer B M, Muffler Ch-H, Zweigart H-J, et al. Re-

placement of the CBD-CdS buffer and the sputtered i-ZnO layer by an ILGAR-ZnO WEL: optimization of the WEL deposition[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2003, (75): 101–107.

- [3] 李长健, 王俊清. CIS/CdS 薄膜太阳能电池工艺探讨[J]. 南开大学学报(自然科学版), 1998, 31(4): 95–100.
- [4] Battacharya R N, Ramanathan K. Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells with buffer layer alternative to CdS[J]. *Solar Energy*, 2004, (77): 679–683.
- [5] Vidal J, Melo de O, Vigil O, et al. Influence of magnetic field and type of substrate on the growth of ZnS films by chemical bath[J]. *Thin Solid Films*, 2002, (419): 118–123.
- [6] Sambhu Kundu, Larry C Olse. Chemical bath deposited zinc sulfide buffer layers for copper indium-gallium sulfur-selenide solar cells and device analysis[J]. *Thin Solid Films*, 2005, (471): 298–303.
- [7] 王应民, 张萌, 徐鹏, 等. 化学浴沉积法制备 ZnS 薄膜[J]. 南昌大学学报理科版, 2006, (3): 279–282.
- [8] Oladeji I O, Chow L. A study of the effects of ammonium salts on chemical bath deposited zinc sulfide thin films[J]. *Thin Solid Films*, 1999, (339): 148–153.
- [9] Johnston D A, Carletto M H, Reddy K T R, et al. Chemical bath deposition of zinc sulfide based buffer layers using low toxicity materials[J]. *Thin Solid Films*, 2002, (403): 102–106.