doi: 10.3969/j.issn.1007-9289.2011.04.012

联氨浓度对化学水浴沉积 ZnS 薄膜性能的影响*

叶亚宽,张 弓,庄大明

(清华大学 机械工程系,北京 100084)

摘 要:利用化学水浴法(CBD)在硫酸锌、氨水、联氨、硫脲的沉积体系下制备 CIGS 太阳能电池的 ZnS 缓冲层薄膜, 研究了联氨浓度对缓冲层 ZnS 薄膜的生长过程、晶体结构及物理性能的影响。结果表明,联氨浓度能够显著影响 ZnS 薄膜的生长速度,联氨浓度越高,薄膜厚度越大,薄膜的致密性也随之提高;联氨浓度对薄膜的结晶性影响较小,CBD 法 制备的 ZnS 薄膜均为非晶薄膜;制备的 ZnS 薄膜有较高的透过率,禁带宽度为 3.85 eV 左右,能够使更多短波、高能量 光子透过缓冲层到达 CIGS 吸收层,从而提高电池性能。

关键词: ZnS 薄膜; 联氨浓度; 化学水浴沉积(CBD)

中图分类号: TB43

文章编号: 1007-9289(2011)04-0055-05

Effects of Hydrazine Concentration on the Properties of ZnS Thin Film Deposited by Chemical Bath Deposition

YE Ya-kuan, ZHANG Gong, ZHUANG Da-ming

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

Abstract: The ZnS thin film was deposited by Chemical Bath Deposition (CBD) for the CIGS thin film solar cells as the buffer layer. The Influences of the hydrazine concentration on the growth process and properties of ZnS thin films were investigated. The results show that the hydrazine influences the growth rate distinctly, the increasing of the hydrazine concentration makes the ZnS thin film more compact and thicker. But the hydrazine influences the crystalline of ZnS hard-ly. All the ZnS thin films are amorphous and of high optical transmittance, and their band gaps are about 3. 80 eV, which is suitable for the low wavelength photons to reach the CIGS absorber layer and improve the cell performance.

Key words: ZnS thin film; hydrazine concentration; chemical bath deposition (CBD)

文献标识码: A

0 引 言

近年来 Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂(CIGS)薄膜太阳能 电池发展十分迅速,其转换效率已达 19.9%^[1]。 传统的 CIGS 太阳能电池结构以 CdS 作为 CIGS 吸收层与 ZnO 窗口层间的缓冲层材料。然而, CdS 缓冲层由于其较低的禁带宽度(2.42 eV)会 限制太阳能电池的短波响应,并且 Cd 是有毒重 金属元素,其在工业应用中会受到极大的限 制^[24]。因此,发展高效率无镉 CIGS 太阳能电池 受到广泛的关注。

目前以化学水浴(CBD)法制备的无毒性 ZnS为缓冲层的CIGS太阳能电池的转换效率已 达18.6%^[5]。因此,ZnS是最有希望替代CdS的 缓冲层材料。ZnS缓冲层薄膜的制备方法包括: 金属有机化学气相沉积、分子束外延、溅射等^[6],其 中化学水浴法^[7,8]因其工艺简单、成本低、对设备 要求不高、沉积温度低、能制备得到高质量多晶或 非晶薄膜,成为制备ZnS缓冲层薄膜的主流方法。

文中采用硫酸锌、硫脲、氨水、联氨溶液体系 进行化学水浴沉积(CBD)制备 ZnS 薄膜,考察了 联氨浓度对 ZnS 薄膜的沉积过程、表面形貌、晶 体结构、可见光透过率、薄膜成分等的影响。

1 试验方法

1.1 试验原理

化学水浴法制备薄膜的原理是:当溶液中的 离子浓度积超过其溶解度时,将在溶液中形成沉 淀或者在基底上吸附沉积。制备 ZnS 薄膜的原 理与 CdS 相似,主要区别在于所用原料不同。其 原理是^[9,10]:

收稿日期:2011-03-08; 修回日期:2011-05-17 基金项目: * 福建省自然科学基金(E0810006) 作者简介: 叶亚宽(1986一),男(汉),福建厦门人,硕士生。

溶液中游离的锌离子与络合物氨水、联氨形 成络合离子:

 $Zn^{2+} + 4NH_3 \rightarrow Zn(NH_3)_4^{2+}$

$$Zn^{2+} + 3N_2H_4 \rightarrow Zn(N_2H_4)_3^{2+}$$

硫脲水解,释放 S2-离子:

 $SC(NH_2)_2 + 2OH^- \rightarrow S^{2-} + CH_2N_2 + 2H_2O$

络合离子释放的 Zn²⁺离子与 S²⁻离子反应 生成 ZnS:

 $Zn^{2+} + S^{2-} \rightarrow ZnS$

硫化锌在水中的溶解度很低,通过控制相应 的反应物浓度能够控制溶液中 Zn²⁺、S²⁻离子浓 度,进而控制沉积速度及沉积过程.

1.2 试验过程

采用硫酸锌、硫脲、氨水、联氨溶液体系制备 ZnS薄膜,所用药品均为分析纯试剂。各组分浓 度见表1。室温下配置好溶液后同时放入1L烧 杯中,将玻璃基底竖直置于溶液中,然后将烧杯放 入加热到预定温度(80℃)的恒温水浴槽中沉积 60 min,沉积过程中用搅拌棒搅拌溶液,搅拌速率 约为150 r/min;反应结束后将基片取出用去离子 水清洗,然后再用氮气吹干,存放在干燥环境中。



编号	$ZnSO_4/$ (mol • L ⁻¹	$\frac{\mathrm{SC(NH}_2)_2}{\mathrm{(mol} \cdot \mathrm{L}^{-1})}$	$\frac{\mathrm{NH}_{3} \cdot \mathrm{H}_{2} \mathrm{O}}{(\mathrm{mol} \cdot \mathrm{L}^{-1})}$	$N_2 H_4 \cdot H_2 0/$ (mol · L ⁻¹)
1	0.025	0.25	2.5	0.4
2	0.025	0.25	2.5	0.8
3	0.025	0.25	2.5	1.0
4	0.025	0.25	2.5	1.2

利用 LEO-1530 型扫描电镜、D/max-RB 型 X 射线衍射仪和 XRF-1700 型 X 射线荧光光谱 仪分别测试 ZnS 薄膜的表面形貌、晶体结构和成 分,UV-2802PC 型紫外可见分光光度计检测薄 膜的可见光透过率。

2 试验结果与讨论

2.1 联氨浓度对 ZnS 薄膜表面形貌的影响

图 1 为不同联氨浓度下,沉积得到的 ZnS 薄膜的表面形貌。从图中可以看出,当联氨浓度为 0.4 mol/L 时,沉积得到的薄膜较为疏松多孔,随



(a) 0.4 mol/L (b) 0.8 mol/L (c) 1.0 mol/L (d) 1.2 mol/L

图 1 不同联氨浓度下沉积 ZnS 薄膜的表面形貌 Fig. 1 SEM images of ZnS thin film deposited at various hydrazine concentration 着联氨浓度的提高,ZnS 薄膜变得越来越致密, 同时在薄膜表面也会出现少许的白色颗粒。这 些白色颗粒可能是溶液中析出的 Zn(OH)2 在表 面吸附沉积后形成的,会对 CIGS 电池吸收层与 缓冲层结合力产生不利影响,造成脱落,因此,应 该尽量避免这些白色颗粒的出现。关于联氨在 沉积过程中的作用,目前主要有两种观点。Liangyan Chen 等^[11]认为沉积体系中必须含有氨水、 联氨二者共存的络合体系,否则不能得到 ZnS 薄 膜。而刘庭芝等[14]认为联氨是起到加速反应的 作用,并不是必须的络合物。联氨与 Zn²⁺ 络合离 子的稳定性相比氨水与 Zn²⁺ 络合离子差,其在溶 液中更易分解得到游离态的 Zn²⁺离子,从而使得 溶液中 Zn²⁺离子浓度更大,更容易与 S²⁻结合生 成 ZnS 薄膜。本研究发现,当联氨浓度为 0.4 mol/L 时,其络合离子量不足以释放出足够的游 离态 Zn²⁺,导致沉积体系的形核密度不足,不能 形成致密的 ZnS 薄膜(图 1(a))。

随着联氨浓度的增加,其络合离子浓度增加 导致所能释放的 Zn²⁺离子增加,并且联氨浓度的 提高提供了 OH⁻离子促进了硫脲的水解,进而 提高了形核密度。形核密度的提高促进了 ZnS 在基底吸附生成 ZnS 薄膜。另外,由于联氨的碱 性特性,其量的增加将使得溶液体系的 pH 值提 高,促进了溶液中形成 Zn(OH)₂,这些颗粒可能 被吸附到 ZnS 薄膜表面,造成结合力减弱,从而 导致脱落现象及引起串联电阻的增加,降低电池 效率。因此,反应体系联氨也不能太高。

2.2 联氨浓度对 ZnS 薄膜晶体结构的影响

图 2 所示为沉积 60 min 的 ZnS 薄膜的 XRD 图谱,可见沉积得到的 ZnS 薄膜的衍射峰不明 显,具有相同的结晶特性,说明 ZnS 的结晶性不 好,得到的薄膜为非晶薄膜。这和其他文献^[12,13] 所得到的结果相似。

2.3 联氨对 ZnS 薄膜成分的影响

表 2 列出了不同沉积条件下 ZnS 薄膜的 XRF 成分分析结果。在氨水及联氨作为络合剂 体系下,CBD 法制备得到的 ZnS 一般都是富 Zn 的。文献指出^[14],ZnS 薄膜主要含有 Zn、S、O,其 组成可能是 Zn(O,S)、Zn(OH,S)或者 Zn(O, OH,S)。XRF 分析发现,试验得到的 ZnS 薄膜 也是富 Zn 的,在低联氨浓度时得到的 Zn/S 约为 1.85(1 号试样),随着联氨浓度的提高,Zn/S 比 例随之降低,趋向1.5(4号试样)。这是由于,当 联氨浓度较低时,溶液中的Zn²⁺离子量不足,形 核不足导致生长速度较低,从而使得Zn(OH)₂ 与ZnS生长速度相差不多,形成的薄膜中含有较 多Zn(OH)₂;当联氨浓度提高后,溶液中Zn²⁺离 子的溶度随之提高,使得ZnS生长速度提高相比 Zn(OH)₂较高,从而使得薄膜中Zn/S比提高, 薄膜含有更多ZnS。联氨浓度提高促进了ZnS 薄膜的沉积速度,提高了薄膜中ZnS含量。



图 2 联氨浓度下沉积 ZnS 薄膜的 XRD 衍射图 Fig. 2 XRD Pattern of ZnS thin film deposited at various hydrazine concentration

表 2 不同联氨浓度下沉积 ZnS 薄膜的 Zn、S 原子数分数 Table 2 The Zn/S ratio of ZnS deposited at various hydrazine concentration

编号	$Zn/\frac{0}{0}$	S/ %	Zn/S
1	64.86	35.14	1.846
2	61.14	38.86	1.573
3	60.41	39.59	1.526
4	60.13	39.87	1.508

2.4 联氨对透过率的影响

图 3 是不同联氨浓度条件下沉积得到 ZnS 薄膜的透过率曲线图。从图中可以看到不同联 氨浓度条件下制备得到的 ZnS 透过率都较高,当 波长大于 400 nm 时其透过率都大于 65%。当波 长为 320 nm 左右时,透过率急剧降低趋向 0,与 CdS 缓冲层相比,使更多的短波高能光子透过缓 冲层到达吸收层,ZnS 较 CdS 性能更好,即使得 更多的高能量光子到达吸收层以提高电池效率。 当联氨浓度为 0.4 mol/L 时 ZnS 薄膜较薄,且疏 松多孔,因此其透过率也相对较高,随着联氨浓 度增加薄膜厚度增加,薄膜致密性提高导致了透 过率的降低。所有的薄膜都在波长 380 nm 左右 出现一个小"凹槽"。这个现象可能与 CBD 法制 备 ZnS 薄膜中含有 ZnO 有关, ZnO 的特征波长 为 380 nm 左右,当薄膜中含有少量 ZnO 时在波 长为 380 nm 左右的光子将会被 ZnO 吸收。因 此,导致了 380 nm 左右出现一个小"凹槽",从中 也进一步验证了 CBD 法制备的 ZnS 含有部分 ZnO。



图 3 不同联氨浓度下沉积的 ZnS 薄膜的光学透过率 Fig. 3 The transmittance of ZnS thin film deposited at various hydrazine concentration

ZnS是直接带隙材料,其禁带宽度(E_g)与吸收因数具有如下的关系:

$$\begin{cases} \alpha h\nu = A(hv - E_g)^{\frac{1}{2}}, h\nu \geqslant E_g \\ \alpha = 0, h\nu < E_g \end{cases}$$

其中,V=C/λ,吸收因数 α 又与透过率有如 下关系:

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

其中,d 为薄膜厚度,T 为薄膜透过率。因此, $U(\alpha hv)^2 \sim hv$ 关系作图,将其线性部分延长 与 X 轴相交所得截距即为薄膜的禁带宽度。据此分别求得联氨浓度为 0.4 mol/L、0.8 mol/L、1.0 mol/L、1.2 mol/L 时沉积得到 ZnS 薄膜的 禁带宽度分别为: 3.87 eV、3.85 eV、3.85 eV、3.87 eV(图 4)。因此,可以看出随着联氨浓度的 变化 ZnS 薄膜的禁带宽度基本不变。

3 结 论

在硫酸锌、氨水、联氨、硫脲的沉积体系下, 用 CBD 法制备了 CIGS 薄膜太阳能缓冲层 ZnS, 结果表明联氨浓度对 ZnS 薄膜的生长过程和物 理性能产生显著影响。联氨浓度提高促进了形



图 4 不同联氨浓度的 ZnS 薄膜禁带宽度

Fig. 4 Band gap of ZnS thin film deposited at various hydrazine concentration

核从而增大了薄膜生长速度,提高了薄膜的致密性;联氨促进了薄膜中 ZnS 含量的增加,制备得到的 ZnS 薄膜为非晶。不同联氨浓度下制备的 ZnS 薄膜禁带宽度均在 3.85 eV 左右,可以使得 更多短波、高能量光子透过缓冲层到达吸收层以 提高电池性能。

参考文献

- [1] Repins I, Contreras M, Romero Y, et al. Characterization of 19.9%-efficiency CIGS absorbers [J].
 IEEE Photovoltaics Specialists Conference Record, 2008, 33.
- [2] Oladeji I O, Chow L, Liu J R, et al. Comparative study of CdS thin films deposited by single, continuous, and multiple dip chemical process [J]. Thin Solid Films, 2000, 359: 154-159.
- [3] Hui Zhang, Xiangyang Ma, Jin Xu J, et al. Directional CdS nanowires fabricated by chemical bath deposition [J]. Journal of Crystal Growth, 2002, 246: 108-112.
- Hubert C, Naghavi N, Roussel O, et al. The Zn (S,O,OH)/ZnMgO buffer in thin film Cu(In,Ga) (S,Se)₂-based solar cells part I: fast chemical bath deposition of Zn(S,O,OH) buffer layers for industrial application on Co-evaporated Cu(In,Ga)Se₂ and electrodeposited CuIn(S,Se)2 solar cells [J]. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 2009, 17: 470-478.
- [5] Contreras M A, Nakada T, Hongo M, et al. Proceedings 3rd world conference of photovoltaic energy conversion, osaka, Japan [C]. New York: IEEE, 2003; 570.
- [6] Mandal S K, Chauhuri S, Pal A K. Optical proper-

ty of nanocrystalline ZnS films prepared by high pressure magnetron sputtering [J]. Thin Solid Films, 1999, 350(1-2): 209-213.

- [7] Vidal J, O de Melo, Vigil O, et al. Influence of magnetic field and type of subtract on the growth of ZnS film by chemical bath [J]. Thin Solid Films, 2002, 419(1-2): 118-123.
- [8] Zhang Hui, Ma Xianyang, Yang Deren. Effects of complexing agent on CdS thin films prepared by chemical bath deposition [J]. Materials Letters, 2003, 58(1): 5-9.
- [9] Chaure N B, Young J, Samantilleke A P, et al. Electrodeposition of pin type CuInSe₂ multilayers for photovoltaic applications [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2004, 81(1): 125-133.
- [10] 汤会香,严密,张辉,等. 不同络合剂对化学水浴法 制备 ZnS 薄膜性能的影响 [J]. 太阳能学报, 2006,27(4):373-376.
- [11] Chen Liangyan, Zhang Daoli, Chen Qian. The effects of the complexing agents on the growth and properties of modified chemical bath deposited ZnS

thin films [J]. Proceedings of 1st IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems, 2006, 599-602.

- [12] 刘庭芝,多树旺,张萌,等.联氨浓度对化学水浴 沉积 ZnS 薄膜的影响 [J]. 中国有色金属学报, 2009,19(9):1706-1711.
- [13] Liudmila Larina, Dong Hyeop Shin, Nikolay Tsvetkov, et al. Growth of ultrathin Zn compound buffer layer by a chemical bath deposition for Cu (In,Ga)Se₂ solar cells [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2009, 156(11): 469-473.
- [14] Nakada T, Mizutani M, Hagiwara Y, et al. High-efficiency Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells with a CBD-ZnS buffer layer [J]. Solar Energy Materials
 & Solar Cells, 2001, 67: 255-260.

作者地址:北京市海淀区双清路 30 号 100084 清华大学西主楼 3 区 501 室 Tel: (010) 6278 9338 E-mail: alexye619@gmail.com

第十一届等离子基离子注入与沉积国际会议通知

第十一届等离子基离子注入与沉积国际会议(简称 PBII& D2011)将于 2011 年 9 月 8~12 日在我 国黑龙江省哈尔滨市召开,同时举行相关产品的展览。会议由哈尔滨工业大学和先进焊接与连接国家 重点实验室进行组织。

会议旨在提供一个 PBII&D 相关领域最新研究成果展示与交流的平台,主题包括等离子基离子注 入与沉积、高功率脉冲磁控溅射、系统与工业应用、等离子体诊断、仿真与理论、纳米结构、材料表面加 工与分析、半导体、类金刚石薄膜、生物材料、聚合物、表面物理、等离子源、离子束辅助沉积、离子束注 入和等离子体氮化等。

论文摘要应不少于 250 字,全文经同行专家评审后,将发表在 SCI 期刊(SCT 和 NIMB)作为专集 出版,论文最大篇幅限为期刊页 4 页,每位注册参会者只接收一篇论文的投稿。全文提交截止日期为 2011 年 9 月 21 日。

会议地址:中国哈尔滨市南岗区一匡街 2 号 2H 栋哈尔滨工业大学国际会议中心(150080)

联系人: 巩春志,吴忠振

通讯地址:黑龙江省哈尔滨市哈尔滨工业大学材料科学与工程学院 514 室(150001)

联系邮箱: PBIID2011@163.com, wuzhongzhen2003@163.com

相关网址: http://www.pbiid2011.org

(王文宇 供稿)