

纳米晶 ZnS 薄膜的制备方法及应用进展

杨 扬¹ 李 刚¹ 金克武² 王天齐² 彭赛奥²

(1.浮法玻璃新技术国家重点实验室,蚌埠 233000;
2.中建材蚌埠玻璃工业设计研究院有限公司,蚌埠 233018)

摘 要 纳米晶 ZnS 薄膜具有带隙宽度大、光学透过率高、介电常数低、化学稳定性好等特点,在透明导电膜、铜铟镓硒(CIGS)薄膜太阳能电池、发光器件、功能玻璃等领域表现出巨大的应用潜力。综述了纳米晶 ZnS 薄膜常用的制备方法,如磁控溅射法、化学浴沉积法、真空蒸发法和化学气相沉积法,同时还介绍了纳米晶 ZnS 薄膜的掺杂改性研究及其在相关领域的应用进展。

关键词 纳米晶 ZnS 薄膜,带隙宽度,透明导电膜,CIGS 太阳能电池

Preparation and application of nanocrystalline ZnS thin film

Yang Yang¹ Li Gang¹ Jin Kewu² Wang Tianqi² Peng Saiao²

(1.State Key Laboratory for Advanced Technology of Float Glass,Bengbu 233000;
2.CNBM Bengbu Design & Research Institute for Glass Industry Co.,Ltd.,Bengbu 233018)

Abstract Having the features of broad band gap, high optical transmittance, low dielectric constant and excellent chemical stability, nanocrystalline ZnS films possess great potential in transparent conductive films, CIGS solar cells, light-emitting devices and functional glass. The recent researches on the preparation of nanocrystalline ZnS films were presented, such as magnetron sputtering, chemical bath deposition, vacuum evaporation and chemical vapor deposition. At the same time, the doping and applications of ZnS films were also introduced.

Key words nanocrystalline ZnS thin film, band gap, transparent conductive film, CIGS solar cells

纳米晶 ZnS 薄膜是一种宽禁带直接带隙半导体材料,室温下其光学带隙约为 3.7 eV^[1]。由于其具有良好的光电性能,因此被广泛应用于薄膜太阳能电池、透明导电膜、电致发光器件、发光二极管等光电子器件领域^[2-8]。另外,纳米晶 ZnS 薄膜在 8~12 μm 红外光谱范围具有较高透过率及高熔点,也可以作为红外窗口材料应用于光学减反层、红外激光器窗口及导弹光罩等^[9-11]。基于此,笔者介绍了纳米晶 ZnS 薄膜的制备方法、掺杂改性研究及其在太阳能电池、透明导电膜等领域的应用。

1 纳米晶 ZnS 薄膜的制备方法

1.1 磁控溅射法

磁控溅射法制备的薄膜具有沉积速率快、附着力大、膜层致密等优势,在金属、氧化物、半导体和介质膜方面应用广泛。Shao 等^[12]采用磁控溅射法,通过金属 Zn 靶和 H₂S 气体反应,在玻璃基板温度

为 200℃ 条件下制备出具有立方结构的 β-ZnS 薄膜,其择优生长方向为〈1 1 1〉,晶粒尺寸为 50 nm,波长大于 350 nm 的薄膜透光率超过 65%,β-ZnS 薄膜带隙宽度在 3.59~3.72 eV。Ghosh 等^[13]在室温条件下应用射频磁控溅射技术分别在玻璃和硅表面沉积具有立方结构的纳米晶 ZnS 薄膜,该薄膜在 400~2600 nm 的波长范围内透过率高达 90%,其带隙宽度为 3.89~4.44 eV。Gayou 等^[14]成功在砷化镓(GaAs)表面制备纳米晶 ZnS 薄膜。研究结果表明:当基板温度小于 335℃ 时,得到具有立方向结构的纳米晶 ZnS 薄膜;当基板温度超过 335℃ 时,得到同时具有立方向和六方向结构的纳米晶 ZnS 薄膜,该薄膜晶粒的平均尺寸为 32 nm。Hwang 等^[15]通过改变溅射温度在玻璃表面制备纳米晶 ZnS 薄膜,当成膜温度在 350℃ 时,所制薄膜的可见光透过率达到 80%,带隙宽度为 3.79 eV,晶粒尺寸约为 69 nm。Yoo 等^[16]在柔性聚对苯二甲酸乙二醇酯

基金项目:安徽省科技重大专项(17030901085);安徽省重点科技攻关项目(1704a0902010 和 1704a0902014)

作者简介:杨扬(1982-),男,高级工程师,硕士研究生,主要研究方向为功能薄膜材料制备及应用、纳米粉体材料的合成及改性。

(PET)基底上制备纳米晶 ZnS 薄膜,发现当膜层厚度小于 200nm 时,纳米晶 ZnS 薄膜沿取向生长;当膜层厚度大于 200nm 时,纳米晶 ZnS 薄膜为立方向和六方向共存的多晶结构。

1.2 化学浴沉积法

化学浴沉积法是将表面经过处理的衬底浸入沉积液中,通过液相反应在衬底表面成膜的制备工艺。该方法制备工艺简单、成本低廉,适合大面积镀膜。Johnston 等^[17]采用柠檬酸钠作为络合剂制备出接近化学计量比的纳米晶 ZnS 薄膜,其可见光透过率超过 90%,带隙宽度为 4.05eV。Roy 等^[18]使用酒石酸作为络合剂得到具有六方向纤锌矿结构的纳米晶 ZnS 薄膜,经过低温退火处理后,该薄膜晶粒尺寸小于 100nm,可见光透过率大于 80%,带隙宽度为 3.69eV。Gode 等^[19]在更低温度下采用三乙醇胺和柠檬酸钠作为复合络合剂制备出多晶 ZnS 薄膜,该薄膜的可见光透过率为 66%~87%,可调带隙宽度为 3.79~3.93eV。Allouche 等^[20]使用硫酸锌和氯化锌 2 种不同的锌源作前驱体,在玻璃表面形成多层具有立方向结构的纳米晶 ZnS 薄膜,该薄膜的可见光透过率大于 70%。Yu 等^[21]通过改变前驱体中 Zn、S 的摩尔比在玻璃表面制备纳米晶 ZnS 薄膜,在 360~1000nm 波长范围内,薄膜的可见光透过率为 75%~88%,带隙宽度为 3.85~3.86eV。

1.3 真空蒸发法

真空蒸镀是通过在真空环境下加热固体材料,使其原子或分子从表面逸出并沉积到衬底上成膜的方法。Subbaiah 等^[22]在 200~350℃ 条件下通过热蒸发制备纳米晶 ZnS 薄膜,在 300℃ 条件下薄膜具有闪锌矿的立方结构,沿〈1 1 1〉面取向生长,晶粒尺寸为 40nm,直接带隙宽度为 3.61eV。Mohamed 等^[23]采用电子束蒸镀法在玻璃表面制备纳米晶 ZnS 薄膜,研究了薄膜厚度和热处理温度对薄膜性能的影响。研究表明:随着薄膜厚度从 50nm 增加到 400nm,薄膜的带隙宽度从 3.70eV 降低到 3.43eV;空气氛围下热处理温度为 500℃ 时,纳米晶 ZnS 薄膜转变为 ZnS 和 ZnO 复合相。Vishwakarma 等^[24]在不同基板温度条件下制备非化学计量比的纳米晶 ZnS 薄膜,该薄膜具有立方向闪锌矿结构,其最大晶粒尺寸为 43.82nm,最小带隙宽度为 3.43eV,最小电阻率为 $0.15 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

1.4 化学气相沉积法

化学气相沉积法是利用气态反应前驱物在衬底表面发生化学反应从而形成薄膜的方法。Medina

等^[25]通过超声热分解反应在玻璃表面制得 Eu 掺杂的纳米晶 ZnS 薄膜,该薄膜具有六方向纤锌矿结构,晶粒尺寸为 25nm,在中心波长为 454nm 下显示强烈的蓝光,其发光强度是未掺杂 ZnS 薄膜的 185 倍。Safeera 等^[26]在低温条件下采用化学气相沉积法制备纳米晶 ZnS 薄膜,研究硫含量对 ZnS 薄膜结构和光学性能的影响。研究表明,该薄膜在 Zn、S 摩尔比为 1:1 时质量最好,晶粒尺寸为 5nm;随着 S 含量的增加,与 ZnS 块体相比,纳米晶 ZnS 薄膜带隙宽度出现红移现象。

2 纳米晶 ZnS 薄膜的掺杂改性

由于纳米晶 ZnS 薄膜材料本身具有良好的光电性能,为了使其光学和电学性能得到进一步提升,越来越多的研究集中于纳米晶 ZnS 薄膜的掺杂改性。Song 等^[27]通过磁控溅射法制备 Ag 掺杂的纳米晶 ZnS 薄膜,考察了 Ag 掺杂量对薄膜微结构、光学和电学性能的影响。结果表明:随着 Ag 掺杂量的增加,所制复合膜的折射率逐渐下降,而吸光系数逐渐增加;Ag 含量小于 20% (体积分数,下同)有助于 ZnS 晶粒的增长;当 Ag 含量为 20% 时,所制复合膜导电性最强,这可能是 Ag 元素形成的导电网络所致。Xue 等^[28]采用射频溅射氧化锌掺铝 (AZO) 薄膜再硫化处理制备 Al 掺杂的纳米晶 ZnS 薄膜。研究表明,六方向结构的 AZO 薄膜在 550℃ 条件下退火 2h 能完全转变为立方向的 ZnS 薄膜,且薄膜呈现 N 型半导体特征,制备的掺 Al 纳米晶 ZnS 复合膜可见光透过率超过 75%,最小电阻率为 $0.4 \Omega \cdot \text{cm}$,该复合膜可用于光电子器件。Sreedhar 等^[29]采用 Cu 和 ZnS 复合靶分别在玻璃和 N 型硅表面室温沉积 Cu 掺杂的纳米晶 ZnS 薄膜。结果表明,随着 Cu 掺杂量的增加,所制复合膜的晶粒尺寸和表面粗糙度逐渐增大,而带隙宽度从 3.25eV 减小到 3.1eV,该复合膜的可见光透过率为 68%,吸收率为 30%,吸收边向高波长方向转移。Mukherjee 等^[30]采用化学浴蒸发法制备 Sn 掺杂的纳米晶 ZnS 薄膜。研究表明:所制复合膜为六方向纤锌矿结构,平均晶粒尺寸为 16.5nm,掺杂后的纳米晶 ZnS 薄膜其带隙宽度从掺杂前的 3.60eV 增加至 3.90eV;随着 Sn 掺杂量的增加,该复合膜荧光发光强度逐渐增强并伴随红移现象。

3 纳米晶 ZnS 薄膜的应用

3.1 在透明导电薄膜中的应用

透明导电薄膜是一种重要的光电材料,不仅具

有高导电性,在可见光范围内有很高的透光性,而且在红外光范围具有很强的反射性,因此被广泛应用于平板显示、太阳能电池、发光二极管和智能窗玻璃等领域。目前市场上主流的产品是氧化铟锡(ITO)透明导电薄膜,由于金属铟的稀缺性以及 ITO 薄膜挠性低无法在柔性基底上使用,因此越来越多的研究集中于具有介质层/金属层/介质层(D/M/D)的复合导电薄膜,纳米晶 ZnS 薄膜作为其中的介质层应用于该领域。Liu 等^[31]采用热蒸镀法在 SiO₂ 表面制备厚度为 12nm 的连续的单层 Ag 膜,并通过特征矩阵理论优化设计了 ZnS/Ag/ZnS 多层膜的最佳结构,基于上述设计制备的多层膜其最小方阻为 3Ω,在 550nm 波长下其品质因子为 7.3×10^{-2} ,可见光透过率为 90%,近红外反射率超过 90%。Yu 等^[32]通过粒子束辅助沉积的方法在柔性 PET 薄膜上室温沉积 ZnS/Ag/ZnS 复合膜,研究了 Ag 膜厚度对复合膜结构、光学性能以及电学性能的影响。结果表明:该复合膜的最小方阻为 10Ω,可见光透过率为 92.1%;当 Ag 膜厚度为 12nm 时,弯曲半径为 7mm,经过 1000 次弯曲测试后薄膜的电阻几乎不变。Kermani 等^[33]采用热蒸镀法在玻璃表面室温沉积纳米晶 ZnS/Ag/ZnS/Ag/ZnS(ZAZAZ)5 层复合膜,并研究烧结温度对复合膜性能的影响。结果表明,优化设计后所制复合膜中 ZnS 层的膜厚为 30nm,Ag 层膜厚为 12nm,在 100℃ 烧结温度下得到品质最优的透明导电薄膜,导电薄膜方阻为 2.6Ω,最大透过率为 77.86%。Yang 等^[34]在柔性 PET 基底上沉积 ZnS/Ag/ZnO/Ag/WO₃(ZAZAW)多层复合膜,并通过理论计算得到具有高透过率的膜层厚度,经过测量得知该复合膜的可见光透过率超过 80%,最低方阻为 2.17Ω,同时具有良好的抗弯折性能,可作为柔性有机发光二极管(OLED)的透明电极使用。

3.2 在铜铟镓硒薄膜太阳能电池中的应用

铜铟镓硒(CIGS)薄膜太阳能电池具有光吸收系数大、光电转换效率高、性能稳定等优点,是最具市场竞争力的光伏电池之一。传统的 CIGS 缓冲层材料多为硫化镉(CdS)层,由于 CdS 的带隙宽度偏窄,仅为 2.42eV,且 Cd 金属对人体有害,因此具有较宽带隙的纳米晶 ZnS 薄膜材料受到越来越多的关注。Jeon 等^[35]采用化学浴沉积法制备 ZnS 缓冲层,并通过改变实验条件优化电池效率。研究表明,有机胺的浓度和后处理温度影响 ZnS 缓冲层的结晶质量和透过率,当有机胺的浓度为 2mol/L 时,制

备的 CIGS 太阳能电池的转化效率最高。Shin 等^[36]研究了通过快速退火处理的 Zn(S,O,OH)缓冲层的带隙结构以及对电池光电效应的影响。研究表明:当退火温度为 200℃ 时,Zn(S,O,OH)/CIGS 电池的短路电流和效率逐渐增加;而温度升至 300℃,在波长 800~1100nm 范围内,由于更低的量子效应导致短路电流和填充因子较低;随着退火温度的升高,Zn(S,O,OH)的带隙值减小,Zn(S,O,OH)/CIGS 界面的导带偏离值减少形成了更低的能量势垒,从而更有利于短路电流和量子效应的提高。Wachau 等^[37]使用 ZnO/ZnS 复合靶材、采用磁控溅射法制备 Zn(O,S)缓冲层,并实现了从实验室到生产线的试生产。与现有 CIGS 电池生产工艺相比,该方法节省了 ZnO 窗口层制备和后处理的过程,尺寸为 50cm × 120cm 模组的转换效率为 13.2%,并且通过了室外 20 个月的老化实验。

4 结语与展望

纳米晶 ZnS 薄膜由于自身优良的性能,被广泛应用于光电子器件中,极大地提高了光电子器件的使用功效,掺杂其他物质的纳米晶 ZnS 薄膜的出现,拓宽了其在发光器件中应用范围。但目前纳米晶 ZnS 薄膜的研究也存在一些问题,如采用化学法制备的纳米晶 ZnS 薄膜成本低、掺杂容易,但薄膜质量不高,而采用物理法制备的薄膜质量较高,但精确控制掺杂元素的量比较困难。因此,如何简单方便地制备出高质量纳米晶 ZnS 薄膜,如何对其带隙宽度进行精确调控以适应相关器件的需求以及相关机理的研究还需要进一步探索。

参考文献

- [1] Chelvanathan P, Yusoff Y, Haque F, et al. Growth and characterization of RF-sputtered ZnS thin film deposited at various substrate temperatures for photovoltaic application[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 334: 138-144.
- [2] Zhang R G, Wang B Y, Wei L, et al. Growth and properties of ZnS thin films by sulfidation of sputter deposited Zn[J]. *Vacuum*, 2012, 86(8): 1210-1214.
- [3] Ummartyotin S, Infahsaeng Y. A comprehensive review on ZnS: from synthesis to an approach on solar cell[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, 55: 17-24.
- [4] Xu H, Wu L L, Wang W W, et al. The influence of hydrogen on the properties of zinc sulfide thin films deposited by magnetron sputtering[J]. *International Journal of Photo energy*, 2014, 2014: 1-6.
- [5] Kim S, Kim T, Kang M, et al. Highly luminescent InP/GaP/ZnS nanocrystals and their application to white light-emitting diodes[J]. *Journal of The American Chemical Society*, 2012,

- 134(8):3804-3809.
- [6] Chen S F, Xie J, Yang Y, et al. High-constrst top-emitting organic light-emitting diodes with a Ni/ZnS/CuPc/Ni contrast-enhancing stack and a ZnS anti-reflection layer[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2010, 36: 365101-365105.
- [7] Mkawi E M, Ibrahim K, Ali M K M, et al. Electrodeposited ZnS precursor layer with improved electrooptical properties for efficient $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin-film solar cells[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2015, 44(10): 3380-3387.
- [8] Nguyen M, Ernits K, Tai K F, et al. ZnS buffer layer for $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{SSe})_4$ monograin layer solar cell[J]. *Solar Energy*, 2015, 111: 344-349.
- [9] Leftheriotis G, Yianoulis P, Patrikios D, et al. Deposition and optical properties of optimised ZnS/Ag/ZnS thin films for energy saving applications[J]. *Thin Solid Films*, 1997, 306(1): 92-99.
- [10] 谢大兵, 华文深, 王运波, 等. ZnS: Cu, Pb, Mn 红外上转换薄膜的制备及其光谱特性研究[J]. *红外技术*, 2009, 31(8): 461-466.
- [11] 慈勇, 刘正堂, 郑修麟. 化学气相沉积制备 ZnS 块材料均匀性的研究[J]. *硅酸盐通报*, 1998, 17(4): 15-22.
- [12] Shao L X, Chang K H, Hwang H L. Zinc sulfide thin films deposited by RF reactive sputtering for photovoltaic applications[J]. *Applied Surface Science*, 2003, 212: 305-310.
- [13] Ghosh P K, Jana S, Nandy S, et al. Size-dependent optical and dielectric properties of nanocrystalline ZnS thins films synthesized via rf-magnetron sputtering technique[J]. *Materials Research Bulletin*, 2007, 42(3): 505-514.
- [14] Gayou V L, Hernandez B S, Constantino M E, et al. Structural studies of ZnS thin films grown on GaAs by RF magnetron sputtering[J]. *Vacuum*, 2010, 84(10): 1191-1194.
- [15] Hwang D H, Ahn J H, Hui K N, et al. Structural and optical properties of ZnS thin films deposited by RF magnetron sputtering[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2012, 7: 26-33.
- [16] Yoo D Y, Choi M S, Chung C L, et al. Characteristics of radio frequency-sputtered ZnS on the flexible polyethylene terephthalate(PET) substrate[J]. *Journal of Nanscience and Nanotechnology*, 2013, 13(12): 7814-7819.
- [17] 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.
- [18] Roy P, Ota J R, Srivastava S K, et al. Crystalline ZnS thin films by chemical bath depositon method and its characterization[J]. *Thin Solid Films*, 2006, 515(4): 1912-1917.
- [19] Gode F, Gumus C, Zor M. Investigations on the physical properties of the polycrystalline ZnS thin films deposited by the chemical bath deposition method[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2007, 299(1): 136-141.
- [20] Allouche N K, Nasr T B, Kamoun N T, et al. Synthesis and properties of chemical bath deposited ZnS multilayer films[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2010, 123(2): 620-624.
- [21] Yu F P, Ou S L, Yao P C, et al. Structural, Surface morphology and optical properties of ZnS films by chemical bath deposition at various Zn/S molar ratios[J]. *Journal of Nanomaterials*, 2014, 594952: 1-7.
- [22] Subbaiah Y P V, Prathap S, Reddy K T R. Structural, electrical and optical properties of ZnS films deposited by close-spaced evaporation[J]. *Applied Surface Science*, 2006, 253(5): 2409-2415.
- [23] Mohamed S H, Hagary M E, Ismail M E. Thickness and annealing effects on the optoelectronic properties of ZnS films[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2010, 43(7): 1-7.
- [24] Vishwakarma R. Effect of substrate temperature on ZnS films prepared by thermal evaporation technique[J]. *Journal of Theoretical and Applied Physics*, 2015, 9(3): 185-192.
- [25] Medina M J R, Torres J H, Olaizola J L B, et al. Synthesis of Europium-doped ZnS nano-crystalline thin films with strong blue photoluminescence[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(109): 107613-107621.
- [26] Safeera T A, Johns N, Anila E I. Effect of anionic concentration on the structural and optical properties of nanostructured ZnS thin films[J]. *Optical Materials*, 2016, 58: 32-37.
- [27] Song X P, Shi S W, Cao C B, et al. Effect of Ag-doping on microstructural, optical and electrical properties of sputtering-derived ZnS films[J]. *Journal of Alloy and Compounds*, 2013, 551: 430-434.
- [28] Xue S W. N-type ZnS: Al thin films prepared by sulfurization of radio frequency sputtered ZnO: Al[J]. *Physica Scripta*, 2013, 88(1): 1-4.
- [29] Sreedhar M, Reddy I N, Bera P, et al. Studies of Cu-doped ZnS thin films prepared by sputtering technique[J]. *Surface and Interface Analysis*, 2017, 49(4): 284-291.
- [30] Mukherjee A, Mitra P. Characterization of Sn doped ZnS thin films synthesized by CBD[J]. *Materials Research*, 2017, 20(2): 1-6.
- [31] Liu X J, Cai X, Qiao J S, et al. The design of ZnS/Ag/ZnS transparent conductive multilayer films[J]. *Thin Solid Films*, 2003, 441(1): 200-206.
- [32] Yu Z N, Leng J, Xue W, et al. Highly flexible transparent and conductive ZnS/Ag/ZnS multilayer films prepared by ion beam assisted depositon[J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258(7): 2270-2274.
- [33] Kermani H, Fallah H R, Hajimahmoodzadeh M, et al. Design and construction of an improved nanometric ZnS/Ag/ZnS/Ag/ZnS transparent conductive electrode and investigating the effect of annealing on its charcteristics[J]. *Thin Solid Films*, 2013, 539: 222-225.
- [34] Yang D Y, Lee S M, Jang W J, et al. Flexible organic light-emitting diodes with ZnS/Ag/ZnO/Ag/WO₃ multilayer electrode as a transparent anode[J]. *Organic Electronics*, 2014, 15(10): 2468-2475.
- [35] Jeon D H, Hwang D K, Kim D H, et al. Optimization of the ZnS buffer layer by chemical bath depositon for Cu(In,Ga)Se₂ solar cells[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2016, 16(5): 5398-5402.
- [36] Shin D H, Kim S T, Kim J H, et al. Study of band structure at the Zn(S,O,OH)/Cu(In,Ga)Se₂ interface via rapid thermal annealing and their effect on the photovoltaic properties[J]. *Applied Materials and interface*, 2013, 5(24): 12921-12927.
- [37] Wachau A, Schulte J, Agoston P, et al. Sputtered Zn(O,S) buffer layers for CIGS solar modules-from lab to pilot production[J]. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2017, 8(25): 4395-4410.

收稿日期: 2017-12-13

修稿日期: 2019-01-23