

联氨浓度对化学溶池沉积 ZnS 薄膜的影响

刘庭芝¹, 多树旺¹, 张 萌², 向军淮¹, 张荣发¹, 胡长员¹, 朱世峰¹

(1. 江西科技师范学院 江西省材料表面工程重点实验室, 南昌 330038;

2. 南昌大学 材料科学与工程学院, 南昌 330031)

摘 要: 采用化学溶池沉积法在玻璃衬底上制备 ZnS 薄膜。为了解联氨在沉积过程中的作用, 采用金相显微镜、XRD、nkd-薄膜分析系统对薄膜形貌、结构和光学性能进行分析。结果表明: 随着联氨浓度的增加, 衬底表面形核点数目增加, 分布均匀, 薄膜颗粒得到细化。结合 Zn^{2+} 的络合前驱体、络合常数及其三元络合常数计算、氢键及空间位阻等方面的分析, 认为会出现 3 种不同的络合前驱离子, 分别为 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 、 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_x(\text{N}_2\text{H}_4)_y^{2+}$ 、 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}$ 。这些 Zn^{2+} 的前驱体影响着衬底形核点的数目、分布与薄膜的均匀性。在适当条件下, 联氨不再起辅助沉积的作用, 而是与氨一起形成三元络合配位体系, 共同参与沉积。通过改变联氨浓度, 可以制备出在 550~1 000 nm 的波长范围内透过率达 95%以上、反射率与透过率相对应、均匀平整的非晶薄膜。

关键词: ZnS 薄膜; 化学水浴; 联氨浓度; 络合前驱体

中图分类号: O 484.4

文献标识码: A

Effect of N_2H_4 concentration on ZnS thin film prepared by chemical bath deposition

LIU Ting-zhi¹, DUO Shu-wang¹, ZHANG Meng², XIANG Jun-huai¹, ZHANG Rong-fa¹,
HU Chang-yuan¹, ZHU Shi-feng¹

(1. Jiangxi Key Laboratory of Surface Engineering, Jiangxi Science and Technology Normal University,
Nanchang 330038, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

Abstract: ZnS thin films were deposited on glass substrates by chemical bath deposition (CBD) method. The morphological, structural and optical properties of ZnS thin films were investigated by optical microscope, XRD and nkd-spectrophotometer. The results show that with N_2H_4 concentration increasing, the number of active points on the surface of substrate is improved and the grain size of thin films becomes smaller. At the same time, the uniformity of active points of surface is improved. Combining the analysis of complex precursor of Zn^{2+} , the stability constant of ternary complex and its calculation, hydrogen bond with steric crowding of complex, there are three major precursors, such as $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, $\text{Zn}(\text{NH}_3)_x(\text{N}_2\text{H}_4)_y^{2+}$ and $\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}$, which influence the number, distribution of active points and the uniformity of thin films with increasing N_2H_4 concentration. The appearance of $\text{Zn}(\text{NH}_3)_x(\text{N}_2\text{H}_4)_y^{2+}$ means that hydrazine is not also a usual complementary agent, it becomes a complex precursor of Zn^{2+} with amine. By changing the concentrations of N_2H_4 , the uniform, smooth and un-crystal ZnS thin films, whose reflectivity is larger than 95% at the wavelength ranging from 550 nm to 1 000 nm and the reflectivity spectra correspond well with their transmission spectra, can be obtained.

Key words: ZnS thin film; chemical bath deposition; N_2H_4 concentration; complex precursor

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50963003); 江西省教育厅青年科学基金资助项目(GJJ09566)

收稿日期: 2007-10-10; 修订日期: 2008-06-01

通讯作者: 多树旺, 教授; 电话: 0791-3831266; E-mail: swduo@126.com

ZnS 是一种 II-VI 族化合物, 属直接带隙半导体材料, 具有良好的光电性能, 可广泛地应用于各种光学和光电器件中。在国外, 把 ZnS 薄膜应用于太阳能电池的缓冲层中是研究热点之一, 其电池的转换效率达 18.6%^[1], 应用前景光明。而国内研究较少, 目前正被关注。

在高效率的铜铟镓硒(CIGS)太阳能电池的应用中, 制备 ZnS 薄膜的主要方法是化学溶池沉积法(CBD)^[2-11], 该法主要优点是设备简单、成本低, 不要求真空且沉积温度较低。DONA 和 HERRERO^[12]用氨和联氨的双络合剂制备了 ZnS 薄膜, 认为沉积过程中不一定需要联氨, 但它可以提高薄膜的沉积速率, 改善薄膜的亮度、均匀性及薄膜对衬底的黏附性。OLADEJI 和 CHOW^[13]指出, 单独使用氨或联氨作为络合剂时, 不能合成 ZnS 薄膜, 当两种络合剂一起使用时, 可以制备出薄膜; VIDAL 等^[2]和 BEN 等^[14]认为络合前驱离子是 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, BEN 等^[14]同时认为, 联氨在沉积中起桥梁作用, 它的存在有利于沉积离子的表面束缚; OLADEJI 等^[15]则认为前驱离子是 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}$, 它的存在是同离子或其它不为我们所知的效应造成的; BRIEN 等^[16]提出了三元络合体系在沉积中的重要性。目前, 中间络合离子很难界定。本文作者采用不同的联氨浓度制备 ZnS 薄膜, 了解薄膜的形貌、结构及光学性能, 探讨在沉积过程中由于联氨浓度的不同锌络合前驱离子的变化情况, 适当条件下联氨能和氨一起组成三元络合前驱体, 从而造成沉积机制发生变化。

1 实验

采用化学溶池沉积法(CBD)制备 ZnS 薄膜, 试剂为分析纯 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 、浓 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。溶液配制按表 1 进行。具体步骤如下: 把 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 混合溶于烧杯中, 用移液管将含有 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的溶液移入上述溶液中, 最后把预溶后的 $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 用玻璃棒引流至其中, 最终反应液为 100 mL。用玻璃棒搅拌后, 把烧杯放入图 1 所示的 ZnS 薄膜制备装置中加热至 70 ℃。玻璃衬底的清洗和刻蚀过程均在超声波清洗器中进行, 先用丙酮清洗 20 min, 再用乙醇清洗 20 min, 接着用 10% 的 HF 刻蚀 30 s, 然后把清洗后的玻璃放入配制好的溶液中, 用搅拌器搅拌均匀后, 反应开始进行, 温度控制在 70 ℃, 沉积时间为 0.5、1 和 2 h。

表 1 制备 ZnS 薄膜的溶液配方

Table 1 Preparation recipe for ZnS film deposition (mol/L)				
Reagent No.	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{SC}(\text{NH}_2)_2$	$\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
1	1.50	1.10	0.070	0.080
2	1.50	1.70	0.070	0.080
3	1.50	2.90	0.070	0.080

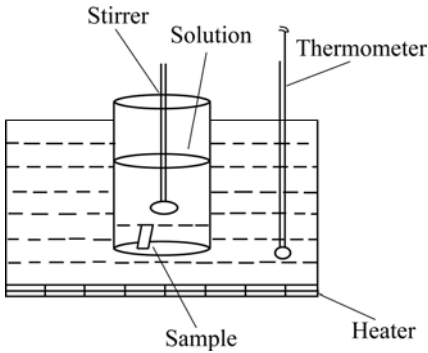


图 1 CBD 制备 ZnS 薄膜的实验装置
Fig.1 Schema of CBD system used for synthesis of ZnS thin films

采用 Bede-D1 型多功能高分辨 X 射线衍射仪分析薄膜结构; 利用 Axio Imager•Aem 金相显微镜观察薄膜形貌; 使用英国 Aquila 公司的 nkd(折射率、消光系数和薄膜厚度)-薄膜分析系统测试薄膜的透过率和反射率。

2 实验结果

2.1 薄膜外观

表 2 所列为各组分配方试样的外观, 随着联氨浓度的增加, 薄膜表面从有许多孤立的白点变为透明乳白。随着沉积时间的增加, 配方 1 试样表面从少许白点变为许多分布均匀孤立白点, 表明联氨浓度对薄膜表面影响很大。

表 2 配方 1、2 和 3 沉积 1 h 和 2 h 薄膜试样的外观

Table 2 Appearance of samples 1, 2 and 3 deposited for 1 and 2 h		
Sample No.	Time/h	Appearance
1	1	A few points
	2	Many and isolated points
2	1	Milky, transparent
3	1	Milky, transparent

图 2 所示为配方 1、2 和 3 沉积 0.5、1 h 试样的光学显微组织。随着联氨浓度的增加,白斑从大变小,最后消失。这一过程是薄膜颗粒由大变小的过程。出现白斑是由于联氨浓度对衬底形核点的活化程度不同,活化区域不同,导致薄膜在衬底上优先形核并生长,造成薄膜不能表面化。优先形核减少了衬底形核点的数目,使形核点有机会长大成为较大的颗粒,见图 2(a)和 2(c)。白斑的明显变小表明联氨对膜内颗粒有细化作用,这是衬底形核点数的激增限制了膜内形核点的长大,使得颗粒细化,提高了薄膜的平整性。另外,随着沉积时间的增加,白斑区域明显增大,这是颗粒长大与其相互合并的结果。

综上所述,联氨浓度的增加明显扩大了衬底的活化区域,使活化区域表面化,提高了衬底表面形核点的数目和分布的均匀性。形核点的增加降低了膜内颗粒的尺寸,而分布的均匀性提高了薄膜的高质量。

薄膜沉积的过程如下^[13-14]:

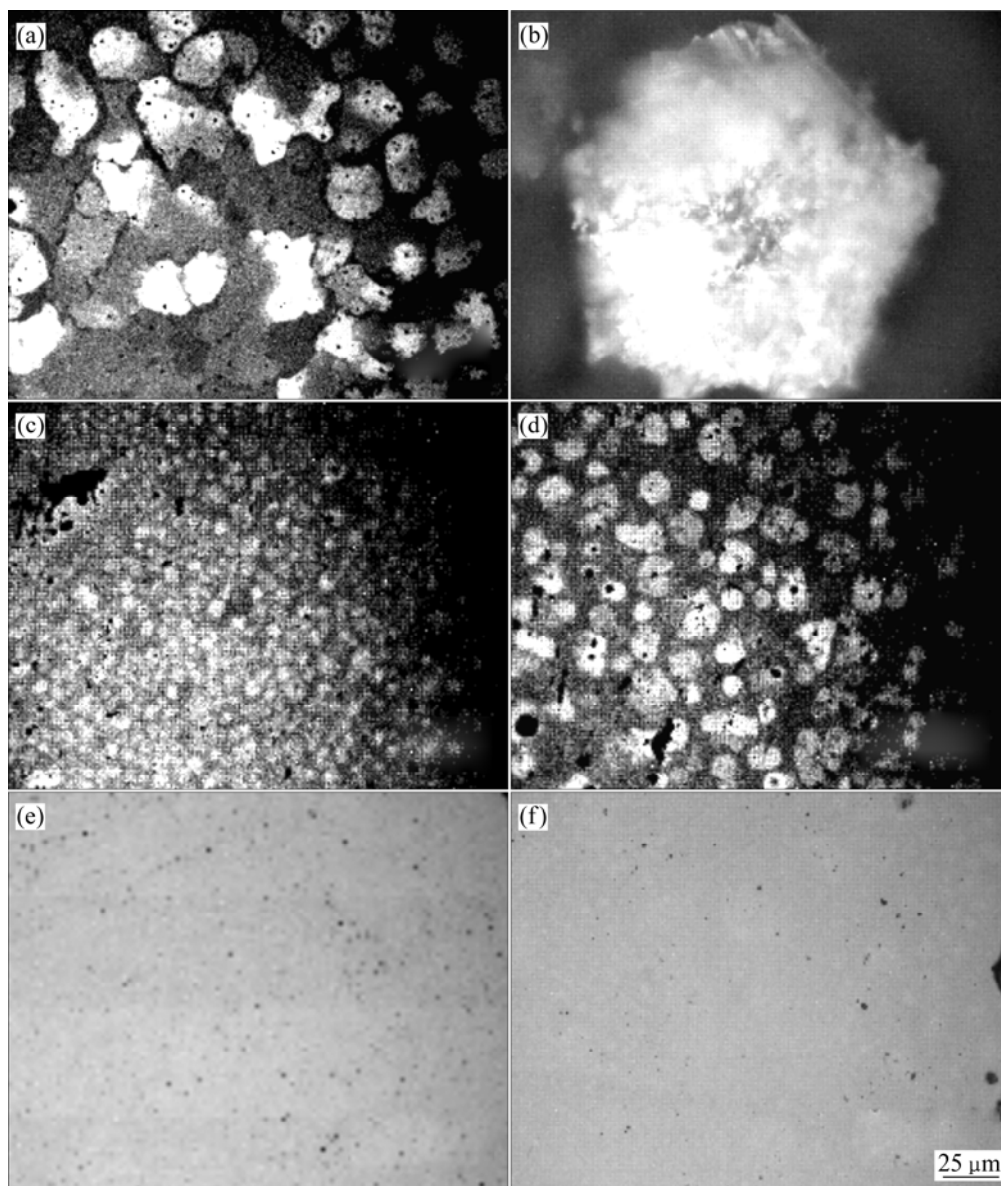
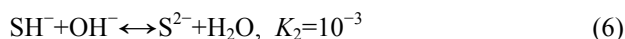
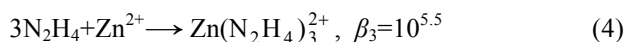
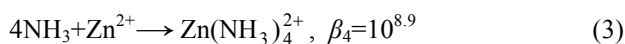
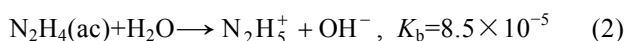
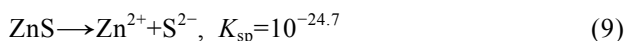
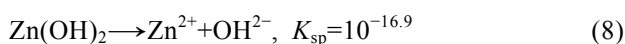
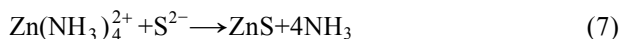


图 2 配方 1(a、b)、2(c、d)、3(e、f)沉积 0.5 h(a、c、e)和 1 h(b、d、f)试样的光学显微组织

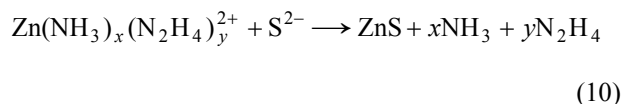
Fig.2 Optical micrographs of samples 1(a, b), 2(c, d) and 3(e, f) deposited for 0.5(a, c, e) and 1 h(b, d, f)



从反应历程看,一方面, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与金属离子形成络合离子,成为释放 Zn^{2+} 的前驱体;另一方面, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 提供 OH^- ,促使 $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 水解释放 S^{2-} 。络合离子(如 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$)与 S^{2-} 迁移到衬底上结合形成 ZnS (异质沉积)并释放 NH_3 。这是沉积高质量薄膜的必须途径。与之竞争的是同质沉积(溶液沉淀),当 OH^- 或 S^{2-} 和 Zn^{2+} 的浓度积大于它们的溶度积时,会在溶液中形成 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 或 ZnS 沉淀,它们可以进入衬底或作为形核点或以团簇的方式沉积。从该成膜机理看,络合前驱体的稳定常数及它在溶液中的扩散、迁移、吸附、结合 S^{2-} 、释放配位体等因素均是成膜的影响因素。 DONA 和 $\text{HERRERO}^{[12]}$ 认为 $\text{Zn}^{2+}-\text{NH}_3$ 键的断裂是成膜的速控步骤。由于 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 的稳定性好,造成 $\text{Zn}^{2+}-\text{NH}_3$ 键断裂困难,所以它不可能在任何条件下均在成膜中起主导作用。在该体系下,溶液中存在着 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 、 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}$ 、 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ 、 $\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}$ 、 $\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_4)_3^{2+}$ 、 $\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_4)_2^{2+}$ 和 $\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_4)^{2+}$ 等络合离子。同时,本文作者认为还应有 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_x(\text{N}_2\text{H}_4)_y^{2+}$ (其中稳定常数差的络合离子不能成为络合前驱体)。符合异质沉积条件的络合离子,诸如 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 、 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}$ 和 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_x(\text{N}_2\text{H}_4)_y^{2+}$ 等,本文作者认为不同的配方,络合前驱体不同,成膜的速控步骤不同。

配方 1、2 和 3 中 NH_3 和 N_2H_4 的浓度比分别为 1.5:1.1、1.5:1.7、1.5:2.9。当溶液中只有 NH_3 配位体或 N_2H_4 浓度不大的双配位体系时, NH_3 在沉积中起主导作用,按式(7)进行。但 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 在衬底上释放 Zn^{2+} 的速率很慢,故形核点很少,使颗粒有机会长大,如图 2(a)和 2(b)所示。当溶液中 NH_3 和 N_2H_4 两种配位体的浓度适中时,情况复杂。在此条件下,溶液络合方式发生了改变,沉积机理发生了变化。原因是 N_2H_4 中的 N 原子采取 sp^3 杂化,各有一对孤电子对,不仅可以做配位体,还可以与 H 原子形成氢键。与 NH_3 中的 H 原子相比, H_2O 中的 H 原子更缺电子,所以 N_2H_4 中的 N 原子更多地与 H_2O 中的 H 原子形成氢键。当 N_2H_4 较多地进入溶液时,氢键的作用加强。比较图 2(a)和 2(c)可以看出,薄膜的均匀性明显提高了。从这点来看,络合前驱离子的均匀性在沉积时得到了明显改善。该离子在一种情况下是可以提高它的迁移率和

它在溶液中的均匀性的,就是络合前驱体的配位基中含有 N_2H_4 ,而 N_2H_4 中的两个 N 原子一个参与络合,另一个与 H_2O 中的 H 原子形成氢键,依靠氢键的拉动作用,络合前驱体可以迅速地进入溶液并均匀地分布。 $\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_4)_3^{2+}$ 和 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 都不可能成为前驱体,前者的稳定常数低($10^{5.5}$),后者的迁移率和均匀度不会因 N_2H_4 的增加而得到明显改善。因此,络合前驱体应为 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_x(\text{N}_2\text{H}_4)_y^{2+}$ ^[16],此时式(7)应变为



不同 x 和 y 的络合物的稳定常数不同。一般地, $x+y=4$ 。 x 和 y 取值的多少,与溶液中的 $[\text{NH}_3]$ 、 $[\text{N}_2\text{H}_4]$ 和 pH 值均有关。在这种三元络合体系中,两种配位基不分主次,彼此协同,共同成为沉积的主导。另外,在此沉积过程中,氢键的作用并不影响前驱体向衬底的扩散、吸附、形核与释放配位体。络合前驱离子形核后,由于该离子的浓度势差,会不断地进入衬底。 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_x(\text{N}_2\text{H}_4)_y^{2+}$ 络合稳定常数 β_1 可以通过式(11) ^[16] 计算:

$$\lg \beta_1 = \left(\frac{x}{X} \right) \lg \beta_{x, \text{MA}_x} + \left(\frac{y}{Y} \right) \lg \beta_{y, \text{MB}_y} + \cdots + \lg S \quad (11)$$

通过计算, $\text{Zn}(\text{NH}_3)_3(\text{N}_2\text{H}_4)^{2+}$ 的 $\beta_{31}=10^{7.61}$,这个值很有效,它比 $\text{Zn}[\text{NH}_3]_4^{2+}$ 的 $\beta_4(10^{8.9})$ 小,当该络合物进入衬底时,降低了释放 Zn^{2+} 的难度,使衬底上的形核点增多。但由于 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_x(\text{N}_2\text{H}_4)_y^{2+}$ 的空间位阻大,其到达衬底较难,故衬底上的形核点数量依然受到限制,使这些形核点仍有机会长大。从图 2(c)和 2(d)可以看出,颗粒的形状几乎都是圆形,表明长大过程基本围绕形核点进行,络合前驱体可以较易地被形核点吸附并自由地在形核点边界上迁移与扩散,这就保证了颗粒的生长是各向同性的。由此可知,长大过程对形核点的依赖性较大。如果形核点不能平铺衬底,薄膜的生长方式将按三维岛状进行;当 NH_3 和 N_2H_4 浓度比较小时,由于 N_2H_4 浓度的增加, $\text{Zn}(\text{NH}_3)_x(\text{N}_2\text{H}_4)_y^{2+}$ 中的 y 值在增大(可增加到 3)。 y 值增大表明:氢键的作用在继续加强,此时的氢键虽然改善了该络合前驱体在溶液中的均匀性,却束缚了它向衬底的扩散,同时造成溶液相对稳定,迁移困难;前驱体的空间位阻进一步增大。两者都会阻碍该前驱体进入衬底,造成形核困难。故此时三元络合体系不应是 Zn^{2+} 的前驱体。由图 2(e)和 2(f)可以看出,白斑不见,明显的岛状生

长消失了,薄膜变得更均匀,这不仅说明 N_2H_4 的进一步介入还在改善衬底的形核,使形核点更多更均匀,长大更便利,这表明有其他的前驱体出现。由于溶液中 NH_3 浓度低,加之此时 N_2H_4 中有过量的 N 原子,它可以和与 NH_3 中的 H 原子形成氢键,抑制了 NH_3 的络合,故溶液中不会出现大量稳定的 $Zn(NH_3)_4^{2+}$,故此时只有 $Zn(NH_3)_3^{2+}$ [15] 是一种可能的前驱体,它的稳定常数为 $10^{6.6}$,这个值接近 $Cd(NH_3)_4^{2+}$ 的值($10^{6.9}$),且它的空间位阻很小,无论是迁移、扩散、吸附还是释放 Zn^{2+} 都较 $Zn(NH_3)_4^{2+}$ 和 $Zn(NH_3)_x(N_2H_4)_y^{2+}$ 更容易进入衬底并形核。当它作为前驱体时,自然会让薄膜更均匀。故此时式(7)又应改为



综上所述,结合图 2,通过对氢键、络合前驱体、络合常数及其计算、空间位阻等方面的分析,本文作者认为,随着联氨浓度的增加,会出现 3 种不同的络合前驱体,它们分别为 $Zn(NH_3)_4^{2+}$ 、 $Zn(NH_3)_x(N_2H_4)_y^{2+}$ 和 $Zn(NH_3)_3^{2+}$ 。在沉积过程中,形核对联氨浓度的依赖性较大,长大过程对形核点的依赖性较大,如果形核点不能平铺衬底,薄膜的生长方式将按三维岛状进行。改变联氨浓度可以明显改变薄膜的生长方式。

2.2 薄膜 XRD 分析

图 3 所示为配方 2、3 沉积 1 h 试样的 XRD 谱。由图 3 可知,随着联氨浓度的升高,试样 2 和 3 均为非结晶性薄膜,表明提高联氨浓度没有改善薄膜的结晶性。一般地,该法制备出的 ZnS 薄膜结晶性较差[2],这和薄膜颗粒进入纳米尺寸有关。

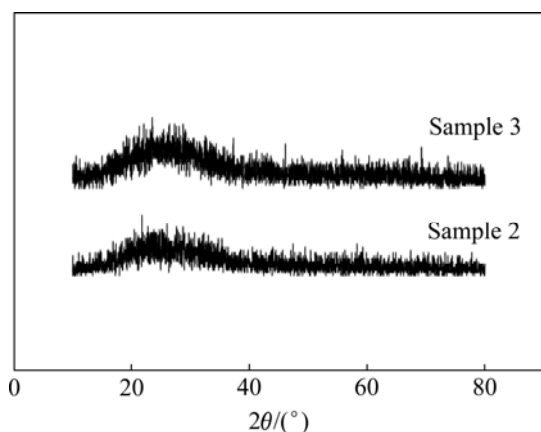


图 3 配方 2、3 沉积 1 h 试样的 XRD 谱

Fig.3 XRD patterns of samples 2 and 3 deposited for 1 h

2.3 薄膜光学性质

图 4 所示为是薄膜的透过率和反射率与联氨浓度的关系曲线。随着联氨浓度的增加,薄膜/玻璃透过率在红移方向明显增加。波长在 550 nm 以后配方 3 试样的透过率非常接近玻璃衬底的透过率,此时薄膜本身的透过率在 95% 以上。在反射图谱中,配方 3 沉积 1 h 的试样/玻璃在短波处的反射率较大,而中长波处的较低。该试样反射率及其透过率对应得较好,这表明薄膜平整性和粗糙度很好,且薄膜的光吸收较小 ($A=1-T-R$),有利于光能无损失地进入太阳能电池的吸收层。

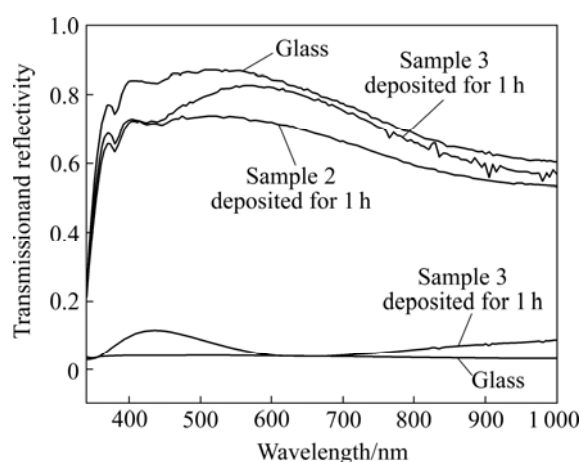


图 4 玻璃衬底及薄膜/玻璃的透过率和反射率

Fig.4 Transmission and reflectivity of glass substrate and ZnS/glass

3 结论

1) 用化学溶池沉积法在玻璃衬底上制备 ZnS 薄膜,结果表明:随着联氨浓度的增加,衬底表面形核点的数目增加,限制了颗粒的生长,造成薄膜颗粒细化。

2) 联氨浓度的增加导致活化点分布趋于均匀,活化区域表面化。通过对氢键、络合前驱体、络合常数及其计算、空间位阻等因素的分析,认为,随着联氨浓度的增加,会出现 3 种不同的络合前驱体,分别为 $Zn(NH_3)_4^{2+}$ 、 $Zn(NH_3)_x(N_2H_4)_y^{2+}$ 和 $Zn(NH_3)_3^{2+}$ 。因此,联氨不再是辅助沉积的作用,在适当条件下,可与氨一起形成三元络合体系,成为沉积主体。这些 Zn^{2+} 的前驱体在沉积过程中影响着衬底形核点的数目、分布与薄膜的均匀性。在沉积过程中,形核对联氨的依赖性较大,长大过程对形核点的依赖性较大,改变联

氨浓度可以明显改变薄膜生长方式。

3) 如果形核点不能平铺衬底, 薄膜的生长方式将按三维岛状进行。通过改变联氨浓度, 可以制备出长波透过率在 95%以上、反射率与其透过率对应较好、均匀的、平整的非晶薄膜。

REFERENCES

- [1] KONNAGA M. Thin-film solar cells program in Japan[C]//Tech Dig Inter PVSEV-14. Bangkok, Thailand, 2004: 657–660.
- [2] VIDAL J, VIGAL O, de MELO O, LOPEZ N, ZELAA-ANGEL O. Influence of NH_3 concentration and annealing in the properties of chemical bath deposited ZnS films[J]. *Mater Chem & Phys*, 1999, 61: 139–142.
- [3] KUNDU S, OLSEN L C. 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.
- [4] NAKADA T, HONGO M, HAYASHI E. Band offset of high efficiency CBD-ZnS/CIGS thin film solar cells[J]. *Thin Solid Films*, 2003, 431/432: 242–248.
- [5] LEE J, LEE S, CHO S, KIM S. Role of growth parameters on structural and optical properties of ZnS nanocluster thin films grown by solution growth technique[J]. *Mater Chem & Phys*, 2002, 77: 254–260.
- [6] IBANGA E J, LE LUYER C, MUGNIER J. Zinc oxide waveguide produced by thermal oxidation of chemical bath deposited zinc sulphide thin films[J]. *Mater Chem & Phys*, 2003, 80: 490–495.
- [7] 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: 136–141.
- [8] ROY P, OTA J R, SRIVASTAVA S K. Crystalline ZnS thin films by chemical bath deposition method and its characterization[J]. *Thin Solid Films*, 2006, 515: 1912–1917.
- [9] NAKADA T, MIZUTANI M, HAGIWARA Y, KUNIOKA A. High-efficiency $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ thin-film solar cells with a CBD-ZnS buffer layer[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2001, 67: 255–260.
- [10] ENNAOUI A, EISELE W, LUX-STEINER M, NIESEN T P, KARG F. Highly efficient $\text{Cu}(\text{Ga}, \text{In})(\text{S}, \text{Se})_2$ thin film solar cells with zinc-compound buffer layers[J]. *Thin Solid Films*, 2003, 431/432: 335–339.
- [11] ICHIBOSHI A, HONGO M, AKAMINE T, DOBASHI T, NAKADA T. Ultrasonic chemical bath deposition of $\text{ZnS}(\text{O}, \text{OH})$ buffer layers and its application to CIGS thin-film solar cells[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2006, 90: 3130–3135.
- [12] DONA J M, HERRERO F J. Process and film characterization of chemical-bath-deposited ZnS thin films[J]. *J Electrochem Soc*, 1994, 141: 205–210.
- [13] 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.
- [14] BEN NASR T, KAMOUN N, KANZARI M, BENNACEUR R. Effect of pH on the properties of ZnS thin films grown by chemical bath deposition[J]. *Thin Solid Films*, 2006, 500: 4–8.
- [15] OLADEJI I O, CHOW L. Synthesis and processing of CdS/ZnS multilayer films for solar cell application[J]. *Thin Solid Films*, 2005, 474: 77–83.
- [16] BRIEN P O, OTWAY D J, SMYTH-BOYLE D. The importance of ternary complexes in defining basic conditions for the deposition of ZnS by aqueous chemical bath deposition[J]. *Thin Solid Films*, 2000, 361/362: 17–21.

(编辑 李向群)