

分类号_____

密级_____

UDC _____

编号_____

中国科学院研究生院

博士学位论文

ZnS 薄膜的制备及其结构特性的研究

张仁刚

指导教师_____魏 龙 研究员_____

_____中国科学院高能物理研究所_____

申请学位级别_____博 士_____学科专业名称_____凝聚态物理_____

论文提交日期_____2005 年 4 月_____论文答辩日期_____

培养单位_____中国科学院高能物理研究所_____

学位授予单位_____中国科学院研究生院_____

答辩委员会主席_____

摘 要

本文使用 Zn 金属靶材, 运用磁控溅射方法沉积了 ZnO 或 Zn 薄膜, 然后在 H₂S 或硫蒸气中硫化制备了 ZnS 薄膜。鉴于国内外关于硫化法制备 ZnS 薄膜的研究很不系统以及硫化机理的解释不完善, 利用 XRD、SEM、EDX、透过光谱、AES 等分析手段, 对 ZnS 薄膜的结构特性及其硫化特点进行了系统的研究。

溅射的 ZnO 薄膜在空气中退火后, 于 H₂S 气氛中进行了硫化。研究了 ZnO 薄膜在不同温度和不同时间下硫化后的结构、组成和光学性质的变化以及 ZnO→ZnS 的硫化转变机理。此外, 还将空气、N₂、O₂ 和真空下退火的 ZnO 薄膜在 H₂S 中进行了硫化研究。讨论了退火条件对硫化后薄膜性质的影响, 解释了在 O₂ 和真空中退火的 ZnO 薄膜未完全硫化的原因。

不同参数下沉积的 ZnO 薄膜直接在 H₂S 中进行了硫化, 研究了工作气压、Ar/O₂ 流量比和沉积时间等参数对 ZnS 薄膜性质的影响, 解释了透过光谱中吸收边宽化的原因, 比较了退火和未退火的 ZnO 薄膜硫化后的特性。

将 ZnO 薄膜分别在 H₂S 和硫蒸气中进行硫化, 研究了硫化气氛对 ZnS 薄膜性质和 ZnO→ZnS 转变过程的影响, 解释了硫化气氛所引起的 ZnS 晶粒大小、完全硫化的时间及吸收边的差异, 还讨论了 ZnO 薄膜在不同气压硫蒸气中的硫化。

RF 溅射的 ZnO 和 Zn 薄膜在硫蒸气中进行了硫化, 比较了 RF 溅射的和 DC 溅射的 ZnO 薄膜在硫蒸气中硫化的特点, 分别对 RF 溅射的 ZnO 和 Zn 薄膜的 ZnO→ZnS 和 Zn→ZnS 硫化机理进行了解释。

关键词: ZnS 薄膜 择优取向 磁控溅射 硫化

Abstract

In this dissertation, ZnO or Zn films are deposited by magnetron sputtering with a zinc target, and converted to ZnS films, after sulfidation in H₂S or sulfur-vapor. The structural properties of the ZnS films and characteristic of the sulfidation process are analyzed by means of XRD, SEM, EDX, optical transmission spectra and AES.

The as-sputtered ZnO films annealed in air, are sulfurized in H₂S atmosphere. The effects of sulfidation temperature and sulfidation time on the structure, composition and optical properties of the sulfurized films are studied in detail, while the mechanisms of ZnO→ZnS conversion are discussed. Besides, all the ZnO films, after annealing in air, N₂, O₂ or vacuum, are sulfurized in H₂S. Effects of annealing conditions on the properties of the sulfurized films are also investigated. In addition, the partial conversion of the annealed ZnO films in O₂ or vacuum is explained.

For the as-deposited ZnO films, which are directly sulfurized in H₂S, the influence of deposition pressure, Ar/O₂ ratio and deposition time on the properties of the sulfurized films are systematically investigated. The broadening of the absorption edge of the transmission spectra for the sulfurized films is explained well, with comparison of properties of the as-deposited and annealed ZnO films after sulfidation.

The properties of the as-deposited ZnO films after sulfidation in H₂S or sulfur-vapor are investigated, while the conversions of ZnO in various atmospheres are explained. The grain size, time for total conversion, and absorption edge for the sulfurized ZnO films in H₂S and sulfur-vapor are clearly studied. In addition, ZnO films transformed in the various-pressure sulfur-vapor are discussed.

RF magnetron sputtered ZnO and Zn films are sulfurized in sulfur-vapor. The comparisons are carried out for the RF and DC sputtered ZnO films after sulfidation in sulfur-vapor. The conversion mechanisms of the RF sputtered ZnO and Zn films are studied.

Key Words: ZnS films, Preferred orientation, Magnetron sputtering, Sulfidation

引 言

材料、能源和信息是人类社会赖以生存和发展的三大基础，人类社会要实现可持续性发展战略，必须发展新材料、新能源和信息技术，并保护自然环境和自然资源。长久以来，人类用煤炭、石油等化石燃料作为能源维系社会经济生活和发展，但它们属于不可再生能源，储量有限，尤其是，由于大量燃烧化石燃料造成的环境问题日益突出而被提上了世界议程，所以研究和开发新能源技术已成为许多国家发展的重大战略。

ZnS 作为一种重要的光电材料，在显示器件和太阳电池等方面都有很好的应用前景。信息显示是信息科学的重要组成部分，是人机对话的中介。目前，最常用且历史最悠久的显示器件是阴极射线管，它具有全色化、高分辨率、对比度好、亮度高以及经济等优点，通常使用掺杂的 ZnS 作为其蓝色和绿色荧光材料。但是，随着社会的快速发展，人们越来越需要具有轻便化、大画面化、显示板薄型化、低功耗化等特点的新型显示器件。在这类显示器中，薄膜电致发光显示器件往往以掺杂 Mn 和 Tb 的 ZnS 薄膜作为发光层，它具有全固体化、主动发光、视角大、分辨率高、响应速度快、抗震能力强和使用温度范围宽等优点，在科学仪器、便携式微机、航空航天和军事领域显示出广泛的用途。

太阳能是一种资源丰富，无需运输，又不会污染环境的自然能源。而太阳电池是一种能有效地吸收太阳辐射能，并使之转变成电能的半导体器件，具有寿命长、效率高、性能可靠、无污染、低成本等优点。大力发展太阳电池产业有利于降低环境污染并造福于人类，太阳电池也将成为人类未来能源的希望之星。目前，CdTe、Cu(In, Ga)Se₂、CuInS₂ 等化合物光吸收材料为直接带隙半导体，与太阳光谱很匹配，由于没有 Si 系太阳电池晶界的影响和光致衰退的问题，性能更加稳定，并且易于大规模生产，但它们常用的窗口层为 CdS 材料。所以，用宽带隙的 ZnS 替代 CdS 窗口材料 ($E_g=2.4\text{ eV}$)，对于实现高效、价廉、无 Cd 污染的新一代太阳电池将很有意义。

对显示器件、太阳电池等光电器件的研究和应用而言，材料的制备和研究是其关键之一。在各种薄膜沉积技术中，磁控溅射方法的特点是适用性广泛、膜致密且附着性好，能大面积制备、成本低、沉积速率较快。但此前溅射法制备 ZnS

薄膜的研究中，绝大多数使用化合物靶材，而较少使用 Zn 金属靶材，这无疑造成制备 ZnS 薄膜的工艺更繁琐、成本高，并且所得 ZnS 薄膜质量也不够好，从而影响了器件性能。另外，有关硫化法制备 ZnS 薄膜的研究很不系统，并且对于 ZnO→ZnS 转变机理解释的解释也不够完善。而以 ZnS 替代 CdS 作为 CdTe、CIGS 和 CuInS₂ 太阳能电池窗口层的研究也较少。

因此，我们使用 Zn 金属靶材，通过磁控溅射法沉积了 ZnO 或 Zn 薄膜，然后经过硫化处理得到 ZnS 薄膜，对 ZnS 薄膜的特性进行了系统的研究，并且讨论了各种硫化过程的特点。

第一章 ZnS 薄膜的研究进展及本文的研究目的和意义

1.1 国内外研究动态

ZnS 是一种很重要的直接宽带隙半导体材料,以其良好的光电性能而被广泛应用于各种光电器件,如电子显示器、太阳电池、发光二极管及透明电极等方面^[1-7]。

显示器是以视觉的形式将信息传达给人类的媒体,在已进入高度信息化社会的今天,人类社会比以往任何时候都离不开它。目前,最常用、历史最悠久的电子图象显示器件是阴极射线管(即 CRT 管),其特点是全色化、分辨率高、对比度好、亮度高及经济等。但它体积庞大、笨重、需要高电压、高功耗,并且在安全性方面会造成 OA 病,软 X 射线可能致癌,还有易爆炸的弊端,故越来越不适应现代社会的发展需要,而平板显示技术是信息时代对终端显示的基本要求。日本、美国等国家已于 20 世纪提出“90 年代将开始平板显示时代”。

在平板显示器中,薄膜电致发光显示器件(TFELD)具有全固体化、主动发光、视角大、分辨率高、响应速度快(μs 级)、抗震能力强及使用温度范围宽等优点,在科学仪器、便携式微机、航空航天和军事等领域显示出广泛的用途。TFELD 常以掺杂的 ZnS 薄膜作为其发光层,ZnS 电致发光材料的研究已有较长的历史。1936 年,法国玛丽·居里实验室的 G. Destriau^[8]观察到 ZnS:Cu 的发光,这是电致发光现象的第一次文献报道。由于当时其它外围材料和技术尚不成熟,故不可能制成电致发光显示器件(electroluminescent devices, ELD)。1947 年,美国人 McMaster 发明了导电玻璃,人们使用这种玻璃制作照明用光源,使 ELD 研究很快引起了人们的兴趣。但这种电致发光器件亮度低,使用不稳定,因此不适合制作一般的照明用光源。20 世纪 60 年代,电致发光研究再度引起人们关注,其焦点是显示技术方面的应用。1965 年,美国的 Sigmatron 公司研制出第一种交流驱动的薄膜点矩阵显示器,但未能生产出商用产品。其后的 Vecht 也用实验演示了第一个直流驱动的 TFELD 器件,但也未能将其商品化^[9]。

20 世纪 60 年代,薄膜技术取得了长足的进步,从而有力地促进了薄膜器件制备工艺的发展。1967 年, Russ 和 Kennedy 首次提出将发光层沉积在两个绝缘层之间的 TFELD 器件结构(也称为“三明治”结构),但并未受到重视。1974 年,日本的 Sharp 公司终于在 EL 显示技术上取得了突破,这种技术的关键是采用了 Russ

和 Kennedy 提出的“三明治”结构的思想。该器件象一个电容器结构，是将一个掺杂的 ZnS:Mn 发光层夹在两个绝缘层 Y_2O_3 氧化物之间（如图 1.1 所示）。这是第一个高亮度、长寿命的 EL 器件，使 EL 研究在显示器技术上应用开始成为可能。在外加电场时，其发光机理可以分四个步骤：(1) 界面态电子的隧道注入，其发射电流 J 可表示为：

$$J \propto E^2 \exp \left[\frac{-8\pi\sqrt{2m^*}(q\phi_B)^{3/2}}{3qhE} \right] \quad (1.1)$$

式中， E 为电场强度， m^* 为电子的有效质量， q 是电子电量， ϕ_B 是势垒高度， h 是普朗克常数。经验表明，当界面态深度为 1.0-1.3 eV 时，器件有较好的性能。(2) 电子加速到高能量状态。发光层中的电场强度(E_p)可以从 Maxwell 方程得到：

$$E_p = \frac{\epsilon_i}{\epsilon_i d_p + \epsilon_p (2)d_i} V_{tot} \quad (1.2)$$

其中， ϵ 是介电常数， d 是膜层厚度， i 和 p 分别表示绝缘层和发光层。注入电子在电场作用下很快就能被加速到高能量状态，假设电子输运过程中没有能量损失，则有如下表达式：

$$En_e(x) = E_p X \quad (1.3)$$

它表示在电场为 E_p 时电子的能量 (En_e) 与距离 (X) 的函数关系。在该条件下，一个电子能够在不到 11 nm 的距离内加速并获得足够高的能量，去碰撞激发一个发光中心。(3) 对发光中心的碰撞激发，发光中心的电子获得能量而处于激发状态。(4) 发光中心激发态的电子发生辐射跃迁或非辐射跃迁，前者产生发光现象，而后者则向晶格发射声子并产生热量。局部晶格缺陷和杂质，如点缺陷（填隙原子，空位）、线缺陷（位错）、体缺陷（晶界）等，就起着非辐射跃迁中心的作用，从而降低了辐射跃迁的效率。可见，高质量的发光层材料是提高器件发光效率的关键之一。最后，当电子到达相反界面后则被俘获。

在 1978 年，Sharp 公司成功地将交流驱动的单色 TFELD 器件实用化。1980 年，荷兰 Lohia 公司通过原子层外延方法（atomic layer epitaxy, ALE）制备了交流驱动的 TFELD 器件，使其性能进一步得到了提高。1983 年，日本 Sharp 公司研制的大显示容量交流驱动的 TFELD 显示屏投产。而美国 Planar Systems 公司的 Coover 等人则提出了多色显示，并于 1994 年研制了第一个交流驱动全色 TFELD

器件样品。目前, Sharp 和 Planar Systems 公司是世界主要的两家 ELD 生产制造商。虽然以 ZnS:Mn 作为发光层的单色 TFELD 早已实用化, 但全色 TFELD 的研制仍在进行中^[10, 11]。

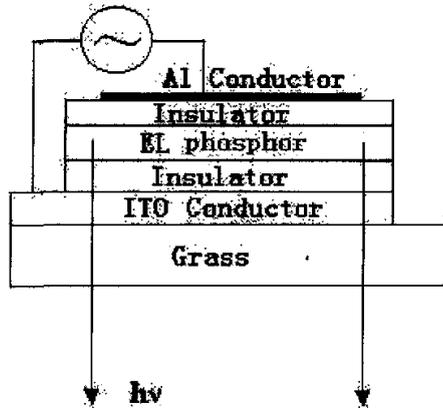


图 1.1 TFELD 结构简图

Fig. 1.1 TFELD device structure

同时, ZnS 半导体材料在能源领域也展现出很好的应用前景。众所周知, 能源是人类社会生存和发展的支柱之一, 同时世界经济现代化的发展, 也得益于化石能源, 如石油、天然气、煤炭等广泛的应用。然而, 这一经济的能源载体将在 21 世纪上半叶迅速地接近枯竭。解决危机的办法是大力发展可再生能源, 以其全面取代生化资源, 同时广泛倡导节约能源, 提高能源的利用效率。这不仅是人类生存的需要, 也是世界经济能持续发展所必需的, 特别是对于我国国民经济健康、持续、快速的发展至关重要。

太阳能作为一种潜力巨大的可再生能源, 其特点是清洁, 无环境污染。而太阳能光伏技术是指通过半导体 p-n 结的光伏效应把太阳辐射能转换成电能利用, 其结构如图 1.2 所示。太阳电池(也称光电池)的工作原理为: 当太阳光照射到半导体 p-n 结上时, 能量大于禁带宽度的光子会产生过剩载流子, 即电子-空穴对。在 p-n 结内建电场的作用下分开并各自向相反方向运动, 离开势垒区, 结果使 p 区电势升高, n 区电势降低, 从而在 p-n 结两端形成光生电动势。如果将 p-n 结与外电路接通, 就会有源源不断的电流通过电路, p-n 结起到了电源的作用^[12, 13]。实际上, 光伏效应是在 1839 年由法国人 Becquerel 第一次发现。1876 年在固态硒 (Se) 中

也观察到了光伏效应，随后开发出 Se/CuO 太阳电池。1954 年美国贝尔实验室研制出效率为 6% 的实用型单晶硅太阳电池，为太阳能光伏发电奠定了技术基础，成为现代太阳电池发展的划时代标志^[14, 15]。70 年代后期，用非晶硅制作的太阳电池已经问世。到 80 年代，这些廉价的太阳电池应用领域不断扩大，使用太阳电池的手表、计算器、电池充电器、便携式录音机、便携式电视等纷纷问世。过去的 10 年，世界光伏电池市场以每年 20-35% 速度递增，2003 年光伏产品达到 744 MW^[16]。

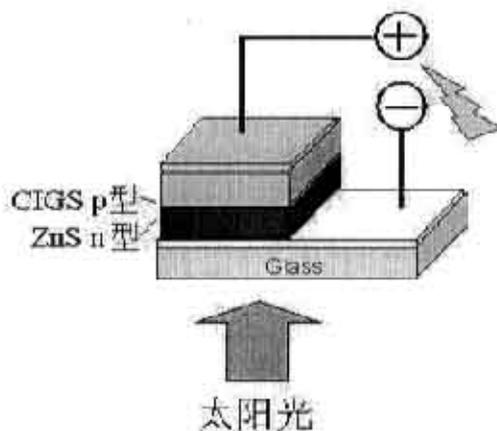


图 1.2 太阳电池结构图

Fig. 1.2 The structure of a thin film solar cell.

中国 12 亿人口中约 70% 居住在农村。虽然中国经济在最近 20 多年有了较快的发展，但能源问题对经济和环境的影响比较严重，农村则更为突出。中国能源供应中煤占一次能源总消耗的 73%~75%，占主导地位，但煤的直接燃烧给环境带来严重影响。而中国有丰富的太阳能资源，2/3 以上国土面积的年总日照量超过 5 GJ/M²，年平均日照超过 2,200 小时，有开发利用太阳能的有利条件。从环境和能源的双重考虑，中国政府计划并采取有效措施发展可再生能源技术。中国的太阳能光伏技术始于 20 世纪 70 年代，当时主要用于空间。70 年代后期，光伏技术应用逐渐扩大到地面并形成了中国的光伏产业。光伏发电在改善人民生活条件方面已发挥着重要作用，并将在 21 世纪发挥更大的作用。目前，日本在太阳能技术和商业生成上都处于世界领先地位，其光伏技术发展的主要方向为住宅、公共设施、

交通运输及民用品（如家电产品等）等领域。德国和美国紧随其后，我国与这些发达国家相比在研究和应用上都存在较大的差距^[17-19]。

太阳能电池能将多少入射光能量转换成电能，常由能量转换效率 η 评价，以太阳能电池的最大输出功率 (P_m) 和入射光功率 (P_{in}) 之比表示。此外，还有两个重要的参数是短路光电流 I_{SC} 和开路电压 V_{OC} ，而短路光电流等于光生电流 I_L ，开路电压可表示为：

$$V_{OC} = \frac{k_0 T}{q} \ln \left(\frac{I_L}{I_S} + 1 \right) \quad (1.4)$$

k_0 为玻尔兹曼常数， q 为电子电荷， T 为开氏温度， I_L 和 I_S 分别为光生电流和反向饱和电流。短路光电流 I_{SC} 和开路电压 V_{OC} 会随着材料的吸收光谱和太阳辐射的光谱匹配程度，以及半导体带隙能量的数值而发生相应的变化。制作太阳能电池主要以半导体材料为基础，对太阳能电池材料的一般要求为：(1) 半导体带隙应与太阳光谱相匹配，因为光电转换效率与材料的带隙有关，光吸收层的最佳带隙为 1.5 eV，而窗口层的带隙应大于 2.5eV，如 ZnS、CdS 等宽带隙半导体^[15, 20]；(2) 材料本身对环境不造成污染；(3) 材料便于工业化生产且材料性能稳定。

根据光吸收材料的不同，太阳能电池可以分为两类：(1) Si 系太阳能电池，包括单晶 Si 太阳能电池、多晶 Si 太阳能电池和非晶 Si 薄膜太阳能电池，其效率分别已达 24%、16%和 10%。图 1.3 给出了 2002 年世界薄膜太阳能电池的市场情况。由图 1.3 可见，太阳能电池市场的大部分仍为 a-Si 电池所占有。(2) GaAs、CdTe、Cu(In, Ga)(Se, S)₂ (CIGS)和 CuInS₂ 直接带隙化合物半导体薄膜太阳能电池。GaAs 太阳能电池的转换效率已超过 25%，但由于其材料造价很高，主要作为宇航用太阳能电池，以充分发挥它们的抗辐射性能。与 Si 太阳能电池相比，CdTe (1.52 eV)、CIGS (1.04~1.70 eV) 和 CuInS₂ (1.55 eV) 化合物为直接带隙半导体，它们的带隙与太阳光谱很匹配，由于没有 Si 系太阳能电池的晶界的影响和光致衰退问题，性能更加稳定，并且易于大规模生产，其效率已分别达到 16.5%、19.2%和 13%^[16]。在这些化合物太阳能电池中，常用窗口层材料为 CdS。因此，用大带隙的 ZnS 替代传统的 CdS ($E_g=2.4$ eV)，对于高效(>25%)、价廉和无 Cd 污染的新一代太阳能电池的实现很有意义。

此外，ZnS 材料在发光二极管 (LED) 和激光二极管 (LD) 方面也有很大的潜在应用价值^[21, 22]。如 H. Kalayama 等人在 1975 年就报道了 ZnS 基蓝色发光二极管。此后，也有一些关于 ZnS 基蓝色发光二极管的研究报道。最近几年，还出现

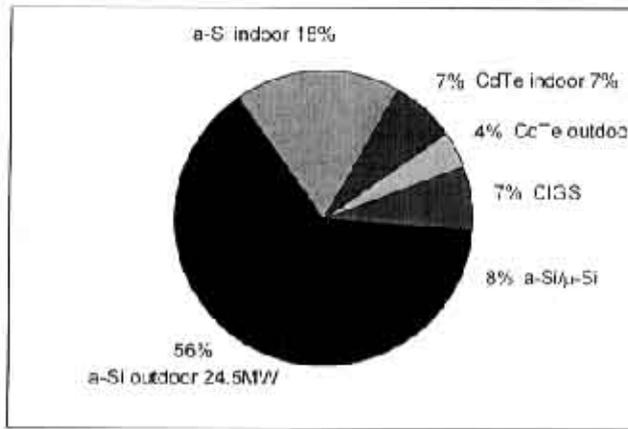


图 1.3 2002 年世界薄膜太阳能电池销售状况 (43.8 MW)

Fig. 1.3 World-wide sales of thin film solar cells 2002 (43.8 MW).

了关于 ZnS 基紫外发光二极管的报道。如 S. Nakamura 等人以低压金属有机物化学气相沉积法 (LP-MOCVD) 在(100) n^+ -GaAs 衬底上制得了 ZnS 基紫外发光二极管, 在室温下, 其电致发光谱峰在 339 nm 处。另外, 随着 InGaN 基激光器发展的成熟, 开发紫外光探测器变得越来越迫切。对短波具有高灵敏度的紫外光探测器可应用于火焰监测、污染探测、紫外天文学和先进的医疗设备上。如 I. K. Sou 等人在 GaP 和 Al 衬底上研制了高性能 Au/ZnSTe/ n^+ -ZnSTe:Al 肖特基紫外光探测器, 其量子效率大于 50%。ZnS 还可以作为透明电极而应用于平板显示器和电致变色器件上 [23-25]。透明导电薄膜不仅有好的导电性, 而且对可见光有高的透过率, 同时对红外光有高的反射能力。近几年, 绝缘体/金属/绝缘体 (dielectric/metal/dielectric, DMD) 多层膜结构开始被研究。与 $In_2O_3:Sn$ (即 ITO)、ZnO:Al 等常用的透明电极相比 ZnS/Ag/ZnS 显示出较好的光学和电学性能, 而且同 ITO 相比价格低廉而制备工艺简单, 使其成为理想的透明电极材料之一。如 G. Leftheriotis 等人制备了以 ZnS/Ag/ZnS 作为透明电极的低辐射电致变色器件。

1.2 ZnS 薄膜材料的制备方法

ZnS 有两种稳定的晶体结构 (如图 1.4 所示), 即闪锌矿结构 (立方晶系, β

相, $a=0.541\text{ nm}$) 和纤锌矿结构 (六角晶系, α 相, $a=0.381\text{ nm}$; $c=0.626\text{ nm}$), 都是直接带隙半导体材料。它们的相变温度为 1020°C , 低温煅烧形成 β 相, 高温煅烧形成 α 相^[26]。这两种结构 ZnS 材料的禁带宽度、密度、折射率、介电常数和温度系数分别为 3.6 eV 和 3.8 eV 、 4.09 g/cm^3 和 4.10 g/cm^3 、 $5.3\times 10^{-4}\text{ eV/K}$ 和 $3.8\times 10^{-4}\text{ eV/K}$ 。虽然晶体结构不同, 但它们都以正四面体为基础构成, 即一个 A 原子 (Zn 或 S) 在正四面体中心, 而四个顶点上为 B 原子 (S 或 Zn)。

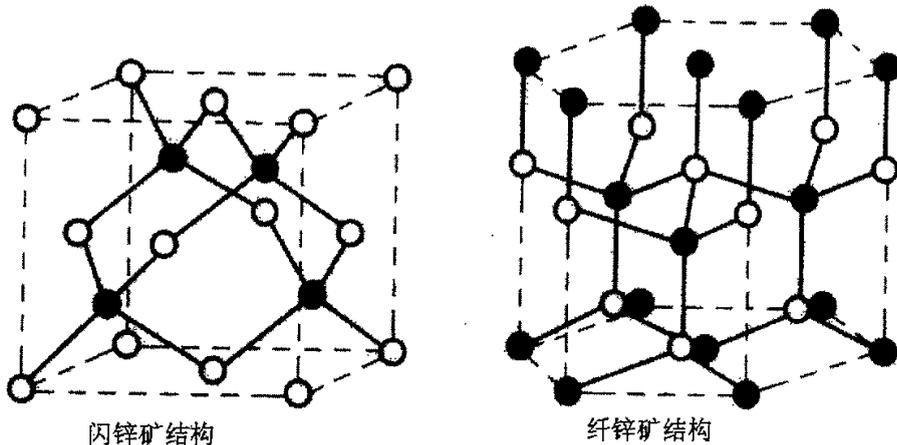


图 1.4 ZnS 闪锌矿结构和纤锌矿结构

Fig. 1.4 The diagram of the crystal structure of the Zinc Blende and Wurtzite ZnS.

ZnS 作为 TFELD 发光层的基质材料, 其带隙可达 3.8 eV , 对可见光透明, 所以对可见光波吸收很小。介电击穿强度约为 1 MeV/cm , 能使电子加速到足够高的能量状态, 从而有效地碰撞激发发光中心。在 ZnS 电致发光薄膜中, 激活剂 (发光中心) 主要有 Mn、Cu、Al、Tb、Ce、Er、Tm 等, 它们部分替换 ZnS 晶格格点上 Zn 的位置。其中, ZnS:Mn 发橙黄色光, 是目前 TFELD 中亮度 (300 cd/m^2) 和效率 (5 lm/W) 最高的发光材料, 其峰位在 585 nm 处, 该发射来自 Mn^{2+} 的 $3d-3d$ 壳层内跃迁^[9]。同时, 大的带隙使得 ZnS 材料在太阳光可见光范围内具有更大的透过率, 则有更多的光波到达吸收层并产生光生载流子, 这有利于提高太阳能电池的效率, 所以 ZnS 很适合作为薄膜太阳能电池的窗口层材料。

在这些光电器件中常常需要沉积 ZnS 薄膜, 其制备方法包括热蒸发、电子束蒸发 (electron-beam evaporation, EBE) 和脉冲激光沉积 (pulsed laser deposition, PLD)、分子束外延 (molecular beam epitaxy, MBE)、原子层外延 (ALE)、化学

气相沉积 (chemical vapor deposition, CVD)、磁控溅射 (magnetron sputtering, MS)、凝胶-凝胶法 (Sol-Gel)、化学浴沉积 (chemical bath deposition, CBD) 等^[27-29]。

1.2.1 热蒸发、电子束蒸发和脉冲激光沉积

真空蒸镀是最简便的镀膜方法,是在真空条件下把制作薄膜的物质加热蒸发,使其沉积在适当的衬底表面上。在 ZnS 薄膜制备中常用的加热方法有电阻法、电子束法和脉冲激光法。电阻热蒸发的主要优点是镀膜设备简单,但其缺点是坩锅、加热体可能污染薄膜,并且加热温度也受到限制。如东南大学的 H. F. Huang 等人^[30]使用两个铝舟共蒸发制备了六角晶体结构的 ZnS:Mn 薄膜,为了补偿薄膜中 S 的不足,又将样品与硫粉真空密封后在 500°C 进行退火。

EBE 与热蒸发相比,不仅薄膜沉积速率快、纯度高,而且可避免坩锅材料的污染。第一个实用化的 ZnS 薄膜电致发光器件就是由日本 Sharp 公司的研究人员以 EBE 方法制备成^[31]。为了获得高质量 ZnS 薄膜及其器件,人们探索了各种薄膜沉积技术。如美国的 T. N. Chin 等人^[32]以 EBE 方法制备了 ZnS 薄膜,并研究了其结构和组成。西班牙 Ciudad 大学^[33]、日本大阪大学^[34]、美国德克萨斯州立大学^[35]和墨西哥^[36]等国的学者们相继报道了 EBE 制备的 ZnS 或掺杂 ZnS 薄膜及器件等方面的研究。但是,电阻热蒸发和电子束蒸发的一个共同缺点是薄膜组成与源物质组成相差较大。

PLD 是以脉冲激光为加热能源将固体靶材蒸发并沉积到衬底上的一种薄膜生长方法,其特点是沉积速率快、加热温度高、易控制,尤其是能保持薄膜组成与靶材相同。在 20 世纪 80 年代,人们已经运用 PLD 方法成功地生长出了化合物和合金薄膜^[37-39]。较早以 PLD 方法生长 ZnS 薄膜则是由北爱尔兰阿尔斯特大学的 M. McLaughlin 等人完成的^[40]。此后,美国纽约州立大学和鲍林格林州立大学^[41, 42]、日本东京技术研究所^[43]以及香港理工大学^[44]的研究者们对 PLD 生长 ZnS 薄膜进行了深入的研究。

1.2.2 原子层外延和分子束外延

原子层外延和分子束外延方法的优点是所得薄膜质量高、膜厚可精确控制,但不易大面积制备、沉积速率慢、设备昂贵。其中,以 ALE 制备的 ZnS 发光材料

的发光亮度和效率是各种镀膜方法中最好的^[9]。如芬兰赫尔辛基大学的 M. Oikkonen 等人^[45]以无水醋酸锌和硫化氢作反应物,运用 ALE 方法制得了 40-80 nm 晶粒的 ZnS 薄膜。由于挥发性反应物对 ZnS 薄膜的性质有较大影响,所以波兰科学院的研究人员^[46]和比利时根特大学的研究人员^[47]尝试了采用其它挥发性锌盐和硫氢作为反应物来制备性能更好的 ZnS 薄膜。而 MBE 方法其实属于一种超高真空(达 10^{-8} Pa)蒸镀法,在各种光电薄膜及其器件中都有广泛的应用。如日本 Seiki 公司的 M. Yokoyama 等人^[48]以 Zn 和 S 分子束源通过 MBE 方法在 Si(100)衬底上生长出高质量的 ZnS 薄膜。英国 Bradford 大学和 Heriot-Watt 大学^[49,50]、美国亚特兰大的乔治亚技术研究所^[51]以及华南理工大学^[52]的学者们则研究了 ZnS 和 ZnS:Mn 薄膜的光学、结构等特性。

1.2.3 化学气相沉积

化学气相沉积是利用气态的先驱反应物在受热衬底表面发生化学反应,从而生成不挥发性薄膜的沉积技术,具有沉积薄膜纯度高、化学成分易控制等优点。如日本山梨(Yamanashi)大学的 T. Matsumoto 等人^[53]以金属锌盐和硫粉作反应源物质,以氢气作为载气,通过 CVD 方法在 GaP 衬底上生长出了 ZnS 薄膜。在这种薄膜制备过程中,挥发性反应物对 ZnS 薄膜的质量影响很大。此后,日本 Sharp 公司^[54,55]、台湾成功大学^[56]、俄罗斯无机化学研究所^[57]、以色列^[58]以及北京人工晶体研究所^[59]的科技人员进行了以不同载气和不同气体反应物来制备 ZnS 薄膜的研究。

1.2.4 磁控溅射法

溅射现象是在 1842 年由格洛夫(Grove)首次发现。自 1870 年开始,溅射就被用于薄膜的制备。在 1930 年以后,溅射镀膜法才被实用化并在工业中得到广泛应用。溅射法(特别是磁控溅射)现成为一种常用的薄膜沉积方法,它以高能离子(在电场中加速获得能量)轰击阴极靶材,使其表面原子溅射出来,这些溅射出来的原子具有一定的动能,并沿一定方向射向衬底表面,从而实现薄膜的沉积。溅射法的特点是适用性广泛、膜致密以及附着性好,并且能大面积制备、成本低、沉积速率较快。在 20 世纪 70 年代,英国 Marconi 研究院的 G. V. Bunton^[60]和美国

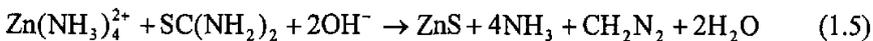
普林斯顿 RCA 实验室的 J. I. Pankove 等人^[61]报道了以射频溅射法制备 ZnS 薄膜的研究。在 80 年代,大多数研究者在溅射法制备 ZnS 薄膜的研究中采用射频溅射法,而磁控溅射制备 ZnS 薄膜的研究相对较少^[62-66]。进入 20 世纪 90 年代以后,磁控溅射沉积 ZnS 薄膜的研究得到了较快发展,大大提高了薄膜的沉积速率,但得到的 ZnS 薄膜质量不够好(如 ZnS 薄膜缺陷密度较高),因而影响了器件的性能。所以提高薄膜的结晶质量及其器件的性能是该领域的研究热点之一^[67-79]。如法国的 H. Xian 等人^[69]在沉积过程中通入少量的 H₂S,以解决 ZnS 薄膜中[S]/[Zn]比例偏低。而美国佛罗里达大学的 Q. Zhai 等人^[77]通过在 ZnS:Mn 晶体中共掺杂 KCl,改善其结晶状态,使发光亮度和效率都明显改善,但该制备工艺太繁琐。厦门大学柳兆洪等人进行了溅射法制备 ZnS 薄膜及其器件方面的研究。在这些溅射制备 ZnS 薄膜过程中,绝大多数采用 ZnS(或掺杂 ZnS)化合物靶材。

1.2.5 溶胶-凝胶法

Sol-Gel 方法包括浸渍法和旋覆法,与各种真空镀膜技术相比,Sol-Gel 法易于掺杂、能制备大面积薄膜,且无需真空设备、成本低廉,但其缺点是薄膜质量较差,而且必须多次涂覆。如印度的 Malay K. Karanjai 等人^[80]以硝酸锌和硫脲作为先驱反应物,通过浸渍法制备了非晶 ZnS 薄膜。爱尔兰都柏林城市大学的 W. Tang 等人^[81,82]以醋酸盐为原料先制备了 ZnO 薄膜,然后在 H₂S 气氛中经过硫化反应而制得 ZnS 发光薄膜,其结构是六角和立方相的混合晶体结构。

1.2.6 化学浴沉积

该方法是以锌盐(如 ZnSO₄·7H₂O)、硫脲(SC(NH₂)₂)和配位剂(如 NH₄OH)作为反应物,将这些反应物溶解在碱性水溶液中,当[Zn²⁺]₀·[S²⁻]₀大于 ZnS 的溶度积时,则在衬底上发生下列反应:



控制溶液的 PH 值、温度和时间,可制得 ZnS 薄膜。近几年,为了避免薄膜太阳能电池中的 Cd 污染,法国、日本、墨西哥、美国和韩国等国的研究人员进行了以 CBD 沉积 ZnS 薄膜并用于太阳能电池方面的研究^[83-90]。其优点是低廉高效、薄膜质量高且膜厚可控,但缺点是其溶液易出现沉淀,原料利用率低。

1.3 存在的问题

TFELD 器件的发展方向之一是单色显示 (ZnS:Mn 为发光层) 要实现更大面积、更大容量和更高灰度^[91]。同时, 新一代薄膜太阳能电池必需满足无 Cd 污染、高效率 (大于 25%) 及大面积化, 以 ZnS 替代 CdS 作为 CdTe、CIGS 和 CuInS₂ 薄膜太阳能电池的窗口层将是很有意义的研究之一^[92-96]。在各种薄膜制备方法中, 磁控溅射方法的特点是能制备大面积薄膜、沉积速率快、膜附着力好、可控性好、易规模化等。但目前以溅射法制备 ZnS 薄膜的研究中还存在以下问题和不足:

- (1) 在溅射法制备 ZnS 薄膜的研究中, 绝大多数使用化合物靶材。与 Zn 金属靶材相比, 制作化合物靶材更困难、更费时、成本高, 得到的 ZnS 薄膜质量也不好 (如 S/Zn 比偏低、缺陷密度大), 从而影响了器件的性能。
- (2) 目前, 有关硫化法制备 ZnS 薄膜的研究很不系统, 并且对于 ZnO→ZnS 转变机理的解释也不够完善。
- (3) CdS 薄膜制备工艺简单, 但 CdS 有毒, 且带隙仅为 2.41 eV, 而有关以 ZnS 替代 CdS 作为 CdTe、CIGS 和 CuInS₂ 太阳能电池窗口层的研究报道还较少。

1.4 本文的研究目的和意义

根据上述所存在的问题, 同时结合我们自身的研究条件, 我们提出了以磁控溅射-硫化法来制备 ZnS 薄膜, 即使用 Zn 金属靶材, 使用磁控溅射法沉积了 ZnO 或 Zn 薄膜, 然后经硫化得到 ZnS 薄膜, 并对 ZnS 薄膜的特性进行了深入的研究。本文的研究意义在于:

- (1) 使用 Zn 金属靶材, 通过磁控溅射-硫化法制备了 ZnS 薄膜, 这是对低廉而高效、大面积的 ZnS 薄膜制备方法的一种有益探索。
- (2) 系统地研究了各种因素对硫化后的薄膜性质的影响, 分析了不同硫化过程的特点, 并且对硫化转变机理提出了更合理的解释。
- (3) 对于以 ZnS 替代 CdS 用于 CdTe、CIGS 和 CuInS₂ 太阳能电池的研究应用提供了一些有意义的结果, 而且为磁控溅射-硫化法制备 CuInS₂/ZnS 太阳能电池的研究作了必要的准备, 这对于高效率、低廉、无污染的新一代太阳能电池的研究及应用具有一定的意义。

参考文献

1. T. Mitsui, N. Yamamoto, J. Yoshino *et al.* Correlation between cathodo luminescence and structural defects in ZnS/GaAs(100) and ZnSe/GaAs(100) studied by transmission electron microscopy. *Applied Surface Science*, 1996 100/101: 625-633
2. H. Kominami, T. Nakamura, K. Sowa *et al.* Low voltage cathodoluminescent properties of phosphors coated with In_2O_3 by sol-gel method. *Applied Surface Science*, 1997 113/114: 519-522
3. C. N. Xu, T. Watanabe, M. Akiyama *et al.* Preparation and characteristics of highly triboluminescent ZnS film. *Materials Research Bulletin*, 1999 34(10/11): 1491-1500
4. G. Leftheriotis, P. Yianoulis, D. Patrikios. Deposition and optical properties of optimized ZnS/Ag/ZnS thin films for energy saving applications. *Thin Solid Films*, 1997 306: 92-97
5. I. O. Oladeji, L. Chow. A study of effects of ammonium salts on chemical bath deposited zinc sulfide thin films. *Thin Solid Films*, 1999 339: 148-153
6. B. Li, J. Liang, X. Jiang *et al.* Solar energy storage using a ZnS thin film. *Energy Sources*, 2000 22: 865-868
7. P. J. Sebastian, J. Narvaez. Photosensitive ZnCdS nanoparticles in a CdS matrix formed by high temperature sintering of ZnS and CdCl_2 in argon. *Thin Solid Films*, 1996 287: 130-133
8. 柴天恩. 平板显示器件原理及应用. 第一版. 北京: 机械工业出版社, 1996, p. 1-10
9. Philip D. Rack, Paul H. Holloway. The structure, device physics, and material properties of thin film electroluminescent displays. *Materials Science and Engineering R*, 1998 21: 171-219
10. 滨川圭弘, 西野种夫著. 余广涛译. 第一版. 北京: 光电子学. 科学出版社, 2002, p. 99-105
11. Karen E. Waldrip, J. S. Lewis III, Q. Zhai *et al.* Improved brightness, efficiency, and stability of sputter deposited alternating current thin film electroluminescent ZnS: Mn by codoping with potassium chloride. *Applied Physics Letters*, 2000 76(10):1276-1278
12. 刘恩科 等. 光电池及其应用. 北京: 科学出版社, 1991, p. 40-72
13. 余金中. 半导体光电子技术. 第一版. 北京: 化学工业出版社, 2003, p. 124-126
14. 赵玉文. 太阳能电池新进展. 物理学与新能源材料专题, 2004 33(2): 99
15. 黄德群, 单振国, 干福熹. 新型光学材料. 第一版. 北京: 科学出版社, 1991, p. 290-299
16. Ayodhya N. Tivwaro. Special issue on thin film PV of the SEJ. *Solar Energy*, 2004 77: 665-666

17. M. A. Green. Recent developments in photovoltaics. *Solar Energy*, 2004 76: 3-8
18. Arnulf Jäger-Waldau. Status of thin film solar cells in research, production and the market. *Solar Energy*, 2004 77: 667-678
19. 池上彻彦, 松仓浩司著. 夏书强译. 光电子技术与产业. 第一版. 北京: 科学出版社, 2002, p. 124-126
20. 陈光华, 邓金祥. 新型电子薄膜材料. 第一版. 北京: 化学工业出版社, 2002, p. 286-291
21. I. K. Sou, Z. H. Ma, Z. Q. Zhang *et al.* Temperature dependence of the responsivity of ZnS-based UV detectors. *Journal of Crystal Growth*, 2000 214/215: 1125-1129
22. S. Nakamura, Y. Yamada, T. Taguchi. Room-temperature 340nm ultraviolet electroluminescence from ZnS-based light-emitting diodes. *Journal of Crystal Growth*, 2000 214/215: 1091-1095
23. X. L., X. Cai, J. Mao *et al.* ZnS/Ag/ZnS nano-multilayer films for transparent electrodes in flat display application. *Applied Surface Science*, 2001 183: 103-110
24. G. Leftheriotis, S. Papaefthimiou, P. Yianoulis. Development of multiplayer transparent conductive coatings. *Solid State Ionics*, 2000 136/137: 655-661
25. G. Leftheriotis, S. Papaefthimious, P. Yianoulis. Integrated low-emittanc-electrochromic devices incorporating ZnS/Ag/ZnS coatings as transparent conductors. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2000 61: 107-112
26. 刘恩科, 朱秉升, 罗晋生. 半导体物理学. 第一版. 北京: 电子工业出版社, 2003, p. 443-445
27. 陈宝清. 离子镀及溅射技术. 第一版. 北京: 国防工业出版社, 1990, p. 47-65
28. 唐伟忠. 薄膜材料制备原理·技术及应用. 第一版. 北京: 冶金工业出版社, 1998, p. 23-103
29. 王宝义, 张仁刚, 万冬云等. ZnS 基电致发光薄膜的研究进展. *材料导报*, 2004 17(11): 33-35
30. H. F. Huang. Investigation on composition and structure of ZnS:Mn evaporation films with sulfur supply. *Vacuum*, 1999 55: 127-131
31. T. Inoguchi, M. Takeda, Y. Kakihara *et al.* Stable High Luminance Thin Film Electroluminescent Panels. *Digest of the 1974 SID International Symposium*, (New York: L. Winner), 1974, p.84-85
32. T. N. Chin, O. B. ÓNeill and P. E. Houser. Growth and structure of electron-beam evaporated ZnS films. *Applications of Surface Science*, 1982 11/12: 553-562

33. I Esquivias, M Recio, T Rodriguez *et al.* Structural properties of electron beam evaporated zinc sulphide thin films. *Vacuum*, 1989 39: 723-725
34. M. Noma, S. Hosomi, S. H. Sohn, *et al.* An effect of oxygen content on ZnS:TbOF green color thin film electroluminescent devices prepared by electron-beam evaporation method. *J. Crystal Growth*, 1992 117: 1030-1034
35. S. Gupta, J. C. McClure, V. P. Singh. Phosphor efficiency and deposition temperature in ZnS:Mn A.C. thin film electroluminescence display devices. *Thin Solid Films*, 1997 299: 33-37
36. K. G. Kryshab, V. S. Khomchenko, V. P. Papusha *et al.* Thin ZnS:Cu, Ga and ZnO:Cu, Ga film phosphors. *Thin Solid Films*, 2002 403/404: 76-80
37. H. T. Yang and J. T. Cheung. Pulsed laser evaporated SnO₂ films. *J. Crystal Growth*, 1982 56: 429-432
38. G. P. Schwartz, V. E. Bondybey, J. H. English *et al.* Thermal and pulsed laser evaporation of single phase As_xP_{1-x} alloys. *Appl. Phys. Lett.*, 1983 42: 952-954
39. J. J. Dubowski, D. F. Williams, P. B. Sewell *et al.* Epitaxial growth of (100) CdTe on (100) GaAs induced by pulsed laser evaporation. *Appl. Phys. Lett.*, 1985 46: 1081-1083
40. M. McLaughlin, H. F. Sakeek, P. Maguire *et al.* Properties of ZnS thin films prepared by 248-nm pulsed laser deposition. *Appl. Phys. Lett.*, 1993 63: 1865-1867
41. W. P. Shen and H. S. Kwok. Crystalline phases of II-VI compound semiconductors grown by pulsed laser deposition. *Appl. Phys. Lett.*, 1994 65: 2162-2164
42. S. Yano, R. Schroeder, H. Sakai *et al.* High-electric-field photocurrent in thin-film ZnS formed by pulsed-laser deposition. *Appl. Phys. Lett.*, 2003 82: 2026-2028
43. Y.-Z. Yoo, Y. Osaka, T. Fukumura *et al.* High temperature growth of ZnS films on bare Si and transformation of ZnS to ZnO by thermal oxidation. *Appl. Phys. Lett.*, 2001 78: 616-618
44. K. M. Yeung, W. S. Tsang, C. L. Mak *et al.* Optical studies of ZnS:Mn films grown by pulsed laser deposition. *Appl. Phys. Lett.*, 2002 92: 3636-3640
45. M. Oikkonen, M. Blomberg and T. TuomiM. Tammenmaa. X-ray diffraction study of microstructure in ZnS thin films grown from zinc acetate by atomic layer epitaxy. *Thin Solid Films*, 1985 124: 317-321
46. A. Szczerbakow, E. Dynowska, M. Godlewski *et al.* Monocrystalline ZnS-sphalerite films grown by atomic layer epitaxy in a gas flow system. *J. Crystal Growth*, 1998 183: 708-710

47. Gert Stuyven, Patrick De Visschere, Andriy Hikavyy *et al.* Atomic layer deposition of ZnS thin films based on diethyl zinc and hydrogen sulfide. *J. Crystal Growth*, 2002 234: 690-698
48. M. Yokoyama, K. Kashiro, S. Ohta. High quality zinc sulfide epitaxial layers grown on (100) silicon by molecular beam epitaxy. *Appl. Phys. Lett.*, 1986 49: 411-412
49. I. P. McClean, C. B. Thomas. Photoluminescence study of MBE-grown films of ZnS. *Semicond. Sci. Technol.*, 1992 7: 1394-1399
50. S. A. Telfer, C. Morhain, B. Urbaszek *et al.* MBE growth of ZnS and ZnCdS layers on GaP. *J. Crystal Growth*, 2000 214/215: 197-201
51. W. Park, T. C. Jones, W. Tong *et al.* Luminescence decay kinetics in homogeneously and delta-doped ZnS:Mn. *J. Appl. Phys.* 1998 84: 6852-6858
52. L. Zhang, R. Szargan and T. Chassé. Electron-diffraction and spectroscopical characterisation of ultrathin ZnS films grown by molecular beam epitaxy on GaP(0 0 1). *Appl. Surf. Sci.*, 2004 227: 261-227
53. T. Matsumoto, T. Morita and T. Ishida. Epitaxial growth of ZnS on GaP by Zn-S-H₂ CVD method. *J. Crystal Growth*, 1981 53: 225-233
54. A. Mikami, K. Terada, K. Okibayashi *et al.* Chemical vapor deposition of ZnS:Mn electroluminescent films in a low-pressure halogen transport system. *J. Crystal Growth*, 1991 110: 381-394
55. A. Mikami, K. Terada, M. Yoshida *et al.* Chemical vapor deposition of ZnS:Tb electroluminescent films in a bypass-HCl flow system. *J. Crystal Growth*, 1992 117: 991-996
56. J. W. Li, J. D. Chiang, Y. K. Su *et al.* The preparation of ZnS thin films on an indium tin oxide /glass substrate by low-pressure metalorganic chemical vapor deposition. *J. Crystal Growth*, 1994 137: 421-426
57. V. G. Bessergenev, V. I. Belyi, A. A. Rastorguev *et al.* Electroluminescent ZnS:Mn films prepared at 220-450°C using complex compounds with sulphur-containing ligands. *Thin Solid Films*, 1996 279: 135-139
58. Y. Drezner, S. Berger, M. Hefetz. A correlation between microstructure, composition and optical transparency of CVD-ZnS. *Materials Science and Engineering B*, 2001 87: 59-65
59. Z. Fang, Y. Chai, Y. Hao *et al.* CVD growth of bulk polycrystalline ZnS and its optical properties. *J. Crystal Growth*, 2002 237-239: 1707-1710

60. G. V. Bunton and S. C. M. Day. Epitaxial thin films of ZnS and GaAs prepared by R.F. sputtering on NaCl substrates. *Thin Solid Films*, 1972 10: 11-20
61. J. I. Pankove, M. A. Lampert, J. J. Hanak *et al.* Dependence of DC electroluminescence and host-excited photoluminescence on Tb^{3+} concentration in sputtered ZnS:Tb³⁺ films. *J. Luminescence*, 1977 15: 349-352
62. C. B. Thomas, H. S. Reehal, A. J. Warren *et al.* Electrical conductivity of Al-implanted films of ZnS. *Appl. Phys. Lett.*, 1981 38: 736-738
63. A. F. Cattell and A. G. Cullis. The variation in the luminescent and structural properties of sputter-deposited ZnS:Mn thin films with post-deposition annealing. *Thin Solid Films*, 1982 92: 211-217
64. Y. Kawakami, T. Taguchi, A. Hiraki. Characterization of epitaxial ZnS films fabricated by sputtering in controlled H₂S vapor. *Surface Science*, 1986 168: 571-576
65. K. Okamoto and K. Watanabe. Electroluminescence and photoluminescence in sputtered ZnS:TbF_x thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 1986 49: 578-580
66. D. Sands, K. M. Brunson, C. B. Thomas *et al.* Effect of deposition process on the thin-film ZnS/p-Si interface. *Appl. Phys. Lett.*, 1987 51: 21-23
67. P. Boháč, L. Jastrabík, D. Chvostová *et al.* The optical properties of GeO₂, ZnS and Ge films produced by rf sputtering. *Vacuum*, 1990 41: 1466-1468
68. Y. J. Lin, Y. K. Su, M. Yokoyama. Crystallinity of ZnS:Tb,F thin films on green thin film electroluminescent devices prepared by RF-magnetron sputtering. *Applied Surface Science*, 1993 65/66: 461-464
69. H. Xian, P. Benalloul, C. Barthou *et al.* Quantitative analyses and crystallographic studies of ZnS:Mn thin films prepared by r.f. magnetron reactive sputtering. *Thin Solid Films*, 1994 248: 193-198
70. 邱伟彬, 柳兆洪, 刘瑞堂等. 硫化锌薄膜的结构分析. *电子器件*, 1997 20: 625-628
71. 柳兆洪, 王余姜, 陈智谋等. 溅射制备 ZnS:Er³⁺薄膜的光电子放射结构. *半导体情报*, 1998 35: 49-51
72. 陈智谋, 陈朋, 柳兆洪等. 硫化锌薄膜的微结构和表面特性研究. *固体电子学研究与进展*, 1998 18: 319-322
73. S. K. Mandal, S. Chaudhuri, A. K. Pal. Optical properties of nanocrystalline ZnS films prepared

- by high pressure magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 1999 350: 209-213
74. M. A. Tagliente, M. Penza, M. Gusso *et al.* Characterisation of ZnS:Mn thin films by Rietveld refinement of Bragg-Brentano X-ray diffraction patterns. *Thin Solid Films*, 1999 353: 129-136
75. E. A. Mastio, M. R. Craven, W. M. Cranton *et al.* The effects of KrF pulsed laser and thermal annealing on the crystallinity and surface morphology of radiofrequency magnetron sputtered ZnS:Mn thin films deposited on Si. *J. Appl. Phys.*, 1999 86: 2562-2570
76. E. A. Mastio, W. M. Cranton, C. B. Thomas. Lattice misfit versus performance of thin film electroluminescent structures. *J. Appl. Phys.*, 2001 89: 1605-1611
77. Q. Zhai, J. Li, J. S. Lewis *et al.* Microstructure and electroluminescence of ZnS:Mn doped with KCl. *Thin Solid Films*, 2002 414: 105-112
78. L-X. Shao, K-H. Chang, H-L. Hwang. Zinc sulfide thin films deposited by RF reactive sputtering for photovoltaic applications. *Applied Surface Science*, 2003 212/213: 305-310
79. J. P. Kim, M. R. Davidson, M. Puga-Lambers *et al.* Oxygen codoping of ZnS:Tb,F electroluminescent thin. *J. Luminescence*, 2004 109: 75-83
80. Malay K. Karanjai and Dhruva Dasgupta. Preparation and study of sulphide thin films deposited by the dip technique. *Thin Solid Films*, 1987 155: 309-315
81. W. Tang, D. C. Cameron. Electroluminescent zinc sulphide devices produced by sol-gel processing. *Thin Solid Films*, 1996 280: 221-226
82. Y. Kavanagh, D. C. Cameron. Zinc sulfide thin films produced by sulfidation of sol-gel deposited zinc oxide. *Thin Solid Films*, 2001 398/399: 24-28
83. M. Froment and D. Lincot. Phase formation processes in solution at the atomic level: Metal chalcogenide semiconductors. *Electrochimica Acta*, 1995 40: 1293-1303
84. J. Vidal, O. Vigil, O. de Melo *et al.* Influence of NH₃ concentration and annealing in the properties of chemical bath deposited ZnS films. *Materials Chemistry and Physics*, 1999 61: 139-142
85. G. Contreras-Puente, O. Vigil, M. Ortega-López *et al.* New window materials used as heterojunction partners on CdTe solar cells. *Thin Solid Films*, 2000 361/362: 378-382
86. T. Nakada, M. Mizutani, Y. Hagiwara *et al.* High-efficiency Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells with a CBD-ZnS buffer layer. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2001 67: 255-260
87. C. D. Lokhande, H. M. Pathan, M. Giersig *et al.* Preparation of Zn_x(O,S)_y thin films using

- modified chemical bath deposition method. *Applied Surface Science*, 2002 187: 101-107
88. T. Nakada, M. Hongo and E. Hayashi. Band offset of high efficiency CBD-ZnS/CIGS thin film solar cells. *Thin Solid Films*, 2003 431/432: 242-248
89. U. Gangopadhyay, Kyunghae Kim, D. Mangalaraj *et al.* Low cost CBD ZnS antireflection coating on large area commercial mono-crystalline silicon solar cells. *Applied Surface Science*, 2004 230: 364-370
90. Sambhu Kundu and Larry C. Olsen. Chemical bath deposited zinc sulfide buffer layers for copper indium gallium sulfur-selenide solar cells and device analysis. *Thin Solid Films*, 2005 471: 298-303
91. 谷千束著. 金轸裕译. 先进显示器技术. 第一版. 北京: 科学出版社, 2002, p. 85-90
92. T. Nakada, H. Ohbo, T. Watanabe *et al.* Improved Cu(In,Ga)(S,Se)₂ thin film solar cells by surface sulfurization. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1997 49: 285-290
93. R. N. Bhattacharya and K. Ramanathan. Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells with buffer layer alternative to CdS. *Solar Energy*, 2004 77: 679-683
94. S. Al. Alagappan, S. Mitra. Optimizing the design of CIGS-based solar cells: a computational approach. *Materials Science and Engineering B*, 2005 116: 293-296
95. G-C. Park, H-D. Chung, C-D.Kim *et al.* Photovoltaic characteristics of CuInS₂/CdS solar cell by electron beam evaporation. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1997 49: 365-374
96. R. Scheer, R. Klenk, J. Klaer *et al.* CuInS₂ based thin film photovoltaics. *Solar Energy*, 2004 77: 777-784

第二章 实验设计

2.1 ZnS 薄膜样品的制备

在磁控溅射-硫化法制备 ZnS 薄膜过程中,使用的原料和试剂为: Zn 金属靶材的直径和厚度分别为 60 mm 和 4 mm,纯度达 99.99%; Ar、O₂ 和 N₂ 的纯度为 99.999%; H₂S-N₂-H₂ 混合气体体积百分比分别为 20%:78%:2%; 硫粉的纯度为 99.5%; 乙醇和丙酮的纯度为化学纯级; 衬底为普通玻璃片、石英片、(001)-Si 片三种,衬底大小为 12 mm×12 mm。整个制备工艺的流程如图 2.1 所示:

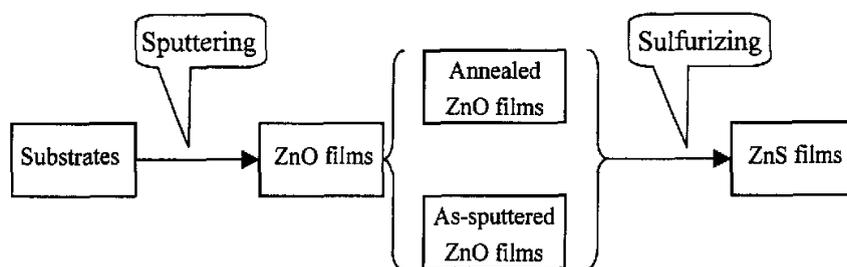


图 2.1 磁控溅射-硫化法制备 ZnS 薄膜的流程图

Fig. 2.1 Flow diagram of the magnetron sputtering-sulfidation process of ZnS films.

在制备过程中有两个步骤应先详细地说明如下:

- (1) 衬底清洗: 将衬底放置在体积比为 3:1 的浓硫酸+双氧水中煮沸 30 min, 然后以去离子水冲洗三次。在丙酮中超声清洗 15 min, 接着用去离子水冲洗。在乙醇中超声清洗 15 min, 接着用去离子水冲洗, 最后放于乙醇中待用。
- (2) 样品密封: 对于在硫蒸气中硫化, 应先在一端封闭的玻璃管中称量一定的硫粉, 然后将样品放入, 两者保持分开。将玻璃管的开口端接上真空系统, 通 Ar 气冲洗五次, 开扩散泵抽气使其保持一定真空。点燃喷枪, 将火焰调至合适的温度。将玻璃管先在火焰中预热, 接着将其加热至软化, 直到断开。最后, 真空封装的玻璃管容积约为 20 ml。

2.2 镀膜、封装和退火设备

2.2.1 FJL500 型超高真空磁控溅射与离子束溅射设备^[1,2]

该系统是由中国科学院沈阳科学仪器厂研制的产品，为双室立式结构。可用于制备单层或多层功能膜，如各种硬质膜、金属膜、半导体膜、介质膜和磁性膜等。可以单独或同时进行磁控溅射和离子束溅射镀膜，也可以联合制备磁控和离子束溅射复合膜。整个系统具有离子束制备超薄膜到中厚膜和用磁控溅射制备中厚膜的全部功能。

本系统主要由磁控溅射室、离子束溅射室、磁力送样机构、泵抽系统、真空测量系统、气路系统、电控系统、微机控制镀层系统、磁控靶（两个永磁靶，一个电磁靶，一个预留空靶位）、考夫曼离子枪及电源、直流电源、射频电源、偏压电源及水冷和加热转盘等组成。

系统的极限真空为 3.0×10^{-5} Pa, 从大气下开始抽气, 50 min 可以达到 6.6×10^{-4} Pa。靶材直径为 60 mm, 水冷。靶与样品的间距为 40~80 mm 连续可调。衬底位于靶的上方, 由下向上溅射成膜。衬底加热温度: 室温~800°C。直流、射频电源功率均为 500 W。镀膜过程采用计算机控制。

2.2.2 退火装置^[1,2]

实验中根据需要分别采用了 GSL-1200 和 GSL-1200X 管式高温试验电炉进行退火和硫化处理。而真空退火是通过移动分子泵机组来获得, 真空度可达 10^{-6} Pa。温度控制采用 ZK-1 通用型可控硅电压调解器与 AZ-2000 智能温度调解器(程控式)实现, 控制精度为 $\pm 2^\circ\text{C}$ 。

2.2.3 封装装置

该装置由本课题组自行研制, 由工作台、火焰喷枪、液化气瓶、Ar 气瓶、O₂ 气瓶、扩散泵、密封接口及气路和阀控等组成。喷枪火焰的温度可通过液化气/O₂ 的比例进行调节。

2.3 分析测试手段^[2-8]

2.3.1 X 射线衍射

X 射线衍射是研究材料的物相组成、晶体结构类型和晶体学数据的重要方法之一, 已被广泛地应用于物质的结构分析中。它的基本原理是: X 射线照射在样品上, 衍射现象发生的条件是 X 射线波长 λ 和样品晶面间距 d 满足布喇格方程:

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (2.1)$$

其中, θ 为衍射角。根据衍射峰的峰位, 考虑到不同原子的散射因子, 不同晶体结构的结构因子, 通过 X 射线衍射卡片 (PDF 卡片) 便可以确定物质的晶体结构和晶格参数。

本文采用的仪器型号为: 日本理学 (Rigaku) 公司的 D/max-2400 型 X 射线衍射仪。入射 X 射线为 Cu K_α 射线, 波长为 1.54 \AA , 扫描步长为 $0.02^\circ/\text{s}$ 。

该装置为北京航空航天大学所有。

2.3.2 扫描电镜 (SEM)

扫描电子显微镜是目前材料结构研究的最直接的手段之一。它是利用电子枪发射的电子束, 在样品表面进行点、线、面扫描, 激发出各种物理信号 (如二次电子、背散射电子), 其强度、衍射方向和量子能量反映了样品表面的形貌、化学成分和晶体取向等特征。这些信号经计算机数字化处理后可得到反映样品表面特征的各种电子图像和数据。

在实验中, 我们使用日本 HITACHI 公司生产的 S/3500N 型扫描电子显微镜来观察薄膜的表面形貌。电子能谱成分分析为其配套设备, 通过加速电子轰击样品产生标识 X 射线来进行元素分析, 为英国 OXFORD 公司生产的 Inca Energy Spectracy 能谱微分析系统。

其相关参数为:

最高分辨率: 3 nm

放大倍数: 5~200,000 (连续可调)

加速电压: 0.1~20 kV (连续可调)

元素分析范围: ${}^5\text{B}\sim{}^{92}\text{U}$

该装置为北京矿冶研究院的设备。

2.3.3 紫外-可见分光光度计

薄膜样品的光学透过率是材料的一个重要特性, 该性质的测试使用了紫外-可见分光光度计, 以空白石英片作参比物。该设备为 BECKMAN 公司生产的 DU-600 型紫外-可见分光光度计, 其波长范围为 190 nm~1100 nm, 可进行固定波长测量, 波长扫描, 反应动力学研究等。

该装置为本研究室自有设备。

2.3.4 膜厚测量仪

膜厚测量采用 Tencor 公司生产的 ALPHA-STEP200 型台阶仪。具体参数为:

载荷: 1~25 mg/mm² 可调

触针半径: 12.5 μm

扫描方法: 触针移动而样品静止

工作电压: 90~130 V 50/60 Hz

180~260 V 50/60 Hz

测量精度: 垂直方向 5 \AA 或 50 \AA

水平方向 400 \AA

该装置为北京工业大学的设备。

2.3.5 扫描俄歇微探针(SAM)

可进行样品表面的微区选点分析(包括点分析、线分析和面分析), 可进行深

度分析及化学价态研究。该仪器型号为 PHI-610, PC 机控制, 可输出文本数据。

主要技术指标:

主真空室: 1×10^{-10} Torr;

电子枪束斑: 75 nm;

信噪比: 大于 70:1;

能量分辨率: 0.3%

灵敏度: 225 KCPS

该装置为清华大学所有。

2.3.6 紫外-可见光致发光测试系统

紫外-可见光致发光 (PL) 测试系统的激发光源为氦镉 (He-Cd) 激光器, 其激发波长为 325 nm, 工作温度从 4.2 K 到室温连续可变。通过光致发光光谱可分析材料的缺陷、杂质等信息。

该装置为中国科学院半导体研究所的设备。

参考文献

1. 马创新. 中国科学院高能物理研究所, 博士学位论文, 2001.
2. 万冬云. 中国科学院高能物理研究所, 博士学位论文, 2004.
3. 陈宝清. 离子镀及溅射技术. 第一版. 北京: 国防工业出版社, 1990, p. 316-346
4. 田民波, 刘德令. 薄膜科学与技术手册. 第一版. 北京: 机械工业出版社, 1991, p. 663-678
5. 王成国, 丁洪太, 候绪荣. 材料分析测试方法. 第一版. 上海: 上海交通大学出版社, 1994, p. 98-128
6. 唐伟忠. 薄膜材料制备原理·技术及应用. 第一版. 北京: 冶金工业出版社, 1998, p. 148-181
7. 余焜. 材料结构分析基础. 第一版. 北京: 科学出版社, 2000, p. 175-204
8. 陈光华, 邓金祥. 新型电子薄膜材料. 第一版. 北京: 化学工业出版社, 2002, p. 454-461

第三章 硫化温度、硫化时间对 ZnS 薄膜结构特性的影响

磁控溅射镀膜具有大面积制备、成本低、沉积速率快、附着力好等特点,但此前溅射法制备 ZnS 或掺杂 ZnS 薄膜的研究中, Zn 金属靶材的使用却很少。如 H. Xian 等人^[1]将 ZnS 和 MnS 粉末先混合均匀,经烧结后得到掺杂 ZnS 靶材,最后通过 RF 反应磁控溅射制备了 ZnS:Mn。其他研究者也使用 ZnS 化合物靶材,通过 RF 磁控溅射法沉积了 ZnS 薄膜^[2,3]。但制备化合物靶材不仅工艺繁琐,而且所得靶材也不够均匀,从而影响了 ZnS 薄膜的质量。2003 年, L.-X. Shao 等人^[4]使用 Zn 金属靶材,在 H₂S-Ar 气氛中运用 RF 反应磁控溅射沉积了 ZnS 薄膜,但薄膜的结晶状态较差。并且,由于在工作气体中引入了 H₂S,为了避免被硫化,溅射室的工件都必需使用特定的不锈钢材料,又增加了成本,加大了工艺复杂性。

另外, CdTe 和 CIGS 作为最重要的化合物太阳能电池的光吸收层,常以 CdS 作为窗口层材料,但 CdS 有毒,且带隙仅 2.41 eV^[5-9]。所以,如果以 ZnS 替代 CdS,对 CdTe 太阳能电池而言可减少 Cd 污染,而对 CIGS 太阳能电池则可避免 Cd 污染^[10,11]。此外, CuInS₂ 化合物具有高的光吸收系数 (10⁵cm⁻¹) 和 1.55 eV 的带隙能量,是理想的太阳能电池材料之一^[12-17]。因此,如果以 CuInS₂ 和 ZnS 分别作为太阳能电池的吸收层和窗口层,可完全实现磁控溅射-硫化法制备,且该太阳能电池具有无污染和价格低廉的优点,是目前太阳能电池领域中的一个研究热点。对各种光电器件而言,材料的制备和研究是决定其性能的关键之一。

因此,我们提出了以磁控溅射-硫化法制备 ZnS 薄膜,该方法具有磁控溅射方法的许多优点。虽然, Y. Kavanagh 等人^[18]将 Sol-Gel 法沉积的 ZnO 薄膜硫化制备了 ZnS 薄膜,并认为 ZnO→ZnS 转变是通过 S 的内扩散、S 占据晶格中 O 的位置及 O 的外扩散完成。但他们对硫化过程的研究很不系统,且对硫化转变机理的解释也不够完善。所以,在本章中我们研究了硫化温度、硫化时间与 ZnS 薄膜特性之间的关系,同时也探讨了 ZnO→ZnS 的转变机理。

3.1 样品制备

使用 Zn 金属靶材,通过直流 (DC) 反应磁控溅射方法沉积了约 150 nm 厚度的 ZnO 薄膜。靶到衬底的距离为 6 cm, Ar-O₂ 混合气体 (体积比为 4:1) 分别用作

溅射气体和反应气体, 沉积前样品室的本底真空为 5×10^{-4} Pa, 清洗靶材 15 min 后进行镀膜, 沉积时间为 30 min、溅射功率为 40 W、工作气压为 1 Pa。然后, 将沉积的 ZnO 薄膜在空气中退火, 退火温度和退火时间分别为 500°C 和 1 h。最后, 将已退火的 ZnO 薄膜置于管式炉中, 在 1 atm 气压的 $\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2-\text{N}_2$ 气流中进行硫化热处理, 得到的 ZnS 薄膜厚度约 200 nm。在硫化温度的研究中, 温度范围为 $200^{\circ}\text{C} \sim 580^{\circ}\text{C}$, 硫化时间保持为 2 h。在硫化时间的研究中, 硫化温度保持为 500°C , 硫化时间为 0.5 h~11 h。除光学测试使用石英衬底外, 其余都使用普通玻璃衬底。

3.2 结果与讨论

3.2.1 硫化温度对 ZnS 薄膜结构特性的影响

图 3.1 给出了 ZnO 薄膜在退火前后的 XRD 谱图。由图 3.1 可见, 未退火的 ZnO 薄膜在 33.78° 出现了衍射峰, 对应于六角晶体结构 ZnO(002)晶面。同时, 还发现少量未被氧化的 Zn 衍射峰, 可能是由于低的衬底温度和小的 O_2/Ar 比所导致。在空气中退火后, ZnO(002)衍射峰变得更尖锐、强度更大, 且无残留 Zn。这表明, 退火后的 ZnO 薄膜的结晶状态更好, 薄膜沿(002)晶面择优取向生长。

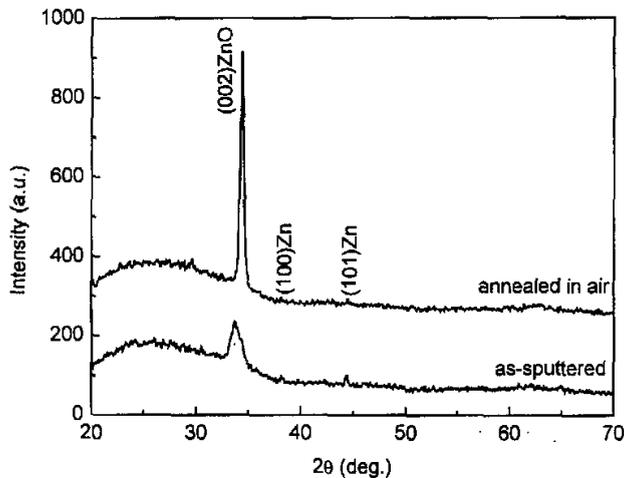


图 3.1 反应溅射的 ZnO 薄膜在空气中退火前后的 XRD 谱图

Fig. 3.1 XRD spectra of the as-deposited and annealed ZnO films.

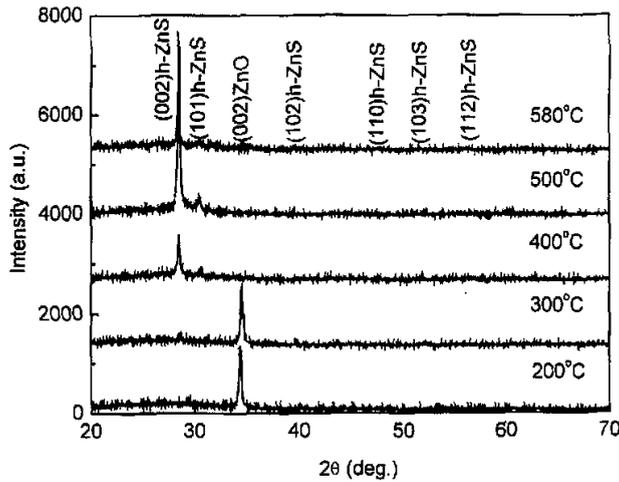
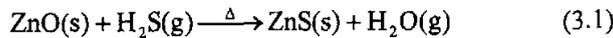


图 3.2 退火的 ZnO 薄膜在不同温度下硫化后的 XRD 谱图

Fig. 3.2 XRD spectra of the ZnO films sulfurized at various temperatures.

图 3.2 是退火的 ZnO 薄膜在不同温度硫化后的 XRD 谱图。从图 3.2 中可以发现，ZnO 薄膜在 200°C 硫化后未出现任何 ZnS 衍射峰。当硫化温度为 300°C 时，除了强的 ZnO(002)峰外，在 28.66° 出现了一个弱的 ZnS 衍射峰，对应于六角晶体结构 ZnS(002)晶面。薄膜中 ZnS 的出现表明，S 替换了 ZnO 晶格中部分的 O。当硫化温度上升到 400°C 时，除了 ZnS 衍射峰外，未发现残留 ZnO 衍射峰。这表明，ZnO 薄膜在 400°C 温度下硫化 2h，能全部转变为六角结构的 ZnS，且沿 ZnS(002)晶面择优取向生长，即六角晶体的 *c* 轴垂直于衬底表面。这与 Y. Kavanagh 等人^[18, 19]通过 Sol-Gel 方法制备的 ZnS 薄膜类似。当硫化温度为 500°C 时，仅观察到 ZnS(002)和(101)衍射峰，并且 ZnS(002)晶面的择优取向进一步增强。当硫化温度为 580°C 时，ZnS(002)衍射峰的强度反而降低，还出现了 ZnS(102)峰。我们认为，这可能是在较高温度(580°C)下硫化时，薄膜结晶状态变差的缘故。从图 3.2 中还发现，随着硫化温度从 200°C 上升到 400°C，ZnO 薄膜的硫化程度增加了。ZnO 薄膜在 H₂S 气氛中发生的硫化反应可表示为：



$$\Delta_r G_m^\circ = \sum_B \nu_B \Delta_f G_{m,B}^\circ \quad (3.2)$$

表 3.1 不同温度下硫化反应的标准摩尔吉布斯能变

Table 3.1 The standard Gibbs free energy change of reaction (3.1) at various temperatures.

	200 °C	300 °C	400 °C	500 °C	580 °C
$\Delta_r G_m^\circ$ (KJ/mol)	-66.421	-67.317	-68.223	-69.122	-69.827

根据各物质的标准生成吉布斯能变 $\Delta_f G_m^\circ$ [20], 我们由公式(3.2)可以得到在不同硫化温度下该反应的标准摩尔吉布斯能变 $\Delta_r G_m^\circ$, 如表 3.1 所示。由表 3.1 可知, 在 200°C~580°C 温度下, $\Delta_r G_m^\circ$ 都是负值, 并且随硫化温度变化很小。这表明, 在 200°C~580°C 范围内, 该硫化反应从左向右都能自发地进行。但是, XRD 数据显示, 在 200°C 低温下该反应不能发生, 而且随着硫化温度从 200°C 上升到 400°C, ZnO 薄膜的硫化反应程度有很大变化。因此, 虽然从热力学上该反应能够发生, 但实际上却受反应动力学因素控制, 因为与 H_2S 反应的是固态 ZnO 晶体而不是 ZnO 分子, 并且 ZnO 熔点为 1975°C [21]。我们认为, ZnO 薄膜硫化转变为 ZnS 薄膜应通过以下几个步骤来完成: (a) H_2S 通过薄膜表面和晶粒间隙吸附在晶粒表面上; (b) O 在晶粒表面与 H_2S 发生反应生成 S 和 $H_2O(g)$; (c) $H_2O(g)$ 通过解吸附离开晶粒表面; (d) 生成的 S 从晶粒表面向晶格内扩散并占据 ZnO 晶格格点上 O 的位置; (e) 晶格中的 O 则外扩散到晶粒表面。当温度不高时 ($\leq 580^\circ C$), 可以认为原子在晶格中的扩散是依靠缺陷来进行, 而扩散系数与温度的关系可表示为 [22]:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{\kappa T}\right) \quad (3.3)$$

这是一个玻尔兹曼分布函数, 扩散系数可分为二部分: 指数项前因子 D_0 和指数项 $\Delta H/\kappa T$, D_0 会轻微地依赖温度, 激活焓 ΔH 与温度无关。由公式(3.3)可知, 随着硫化温度上升, S 和 O 的扩散系数 D 呈指数增加, 使得晶格中 S 和 O 的扩散速率更快, 导致 ZnO 更容易转变成 ZnS, 即硫化程度随温度的增加而增加。由此可见, 晶格中 S 和 O 的扩散决定了整个硫化过程的快慢。

图 3.3 给出了不同温度下硫化制得的 ZnS 薄膜(002)峰的半高宽值 (FWHM) 及其平均晶粒大小。平均晶粒大小可以用 Scherrer 公式 [23] 计算:

$$D = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta} \quad (3.4)$$

式中, λ 、 θ 和 B 分别表示 X 射线波长 (1.5406Å)、Bragg 衍射角和 ZnS(002)峰的半高宽。由图 3.3 可见, 当硫化温度从 400°C 上升到 500°C 时, ZnS(002)衍射峰的 FWHM 值从 0.212° 减小为 0.165°, 表明硫化温度的上升会使 ZnS 薄膜的结晶状态变好。当温度上升到 580°C 时, ZnS 薄膜的结晶状态却变差。因为在较高的硫化温度 (580°C) 下, S 和 Zn 会具有更大的能量, 导致间隙原子 (如 S 和 Zn 原子等) 的出现, 从而使得薄膜结晶质量变差。在 580°C、500°C 和 400°C 制备的 ZnS 薄膜 (002)晶面的平均 d 值分别为 3.138Å、3.131Å 和 3.134Å, 其中在 580°C 所得的 d 值最大, 与图 3.2 的结论相吻合。此外, 由图 3.3 可知, 这些 ZnS 薄膜都是由纳米尺度的晶粒组成。在后面我们将对薄膜的 S/Zn 原子比、透过光谱特性进行对比研究。

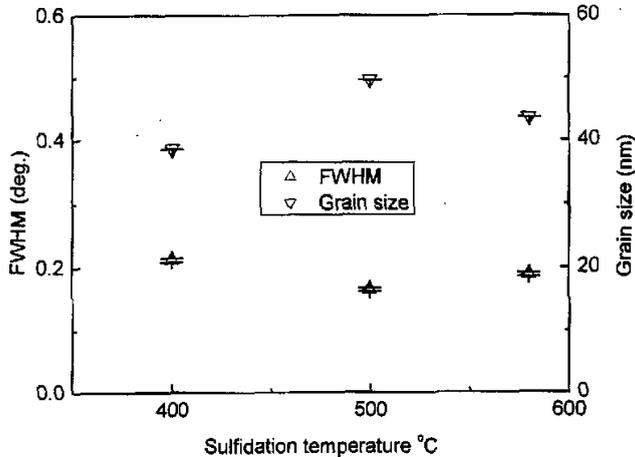


图 3.3 ZnS 薄膜(002)衍射峰的 FWHM 值及其平均粒径与硫化温度的关系

Fig. 3.3 Dependences of the FWHM value of the ZnS (002) peak and mean grain size on the sulfidation temperature.

图 3.4 是 ZnO 薄膜及其在不同硫化温度下所得的 ZnS 薄膜的表面形貌图。可以清楚地看到, 退火的 ZnO 薄膜是由细小的晶粒均匀地组成。当在 400°C 硫化后, 薄膜的晶粒明显地变得更大、更致密, 这是因为六角结构的 ZnS 晶胞比 ZnO 晶胞大以及硫化过程中 ZnS 固相再结晶的缘故。由图 3.4 可见, 在 500°C 硫化后, ZnS 薄膜的晶粒进一步地变大和变致密。而在 580°C 硫化后, 晶粒反而有些变小, 这与图 3.3 中 ZnS 薄膜的平均晶粒尺寸的变化一致。

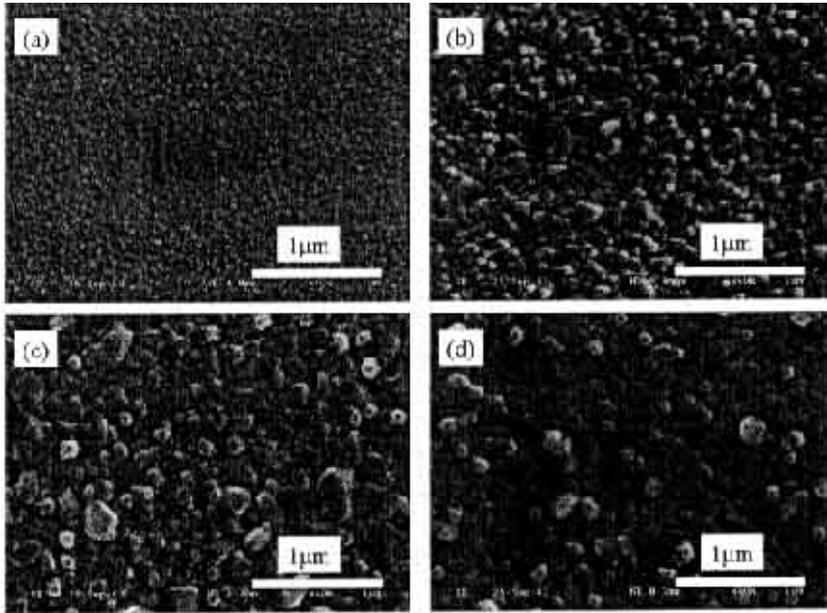


图 3.4 (a)退火的 ZnO 薄膜及其在(b)400°C、(c)500°C、(d)580°C 硫化后的 SEM 图
 Fig. 3.4 SEM images for the (a) annealed ZnO and ZnS films produced at (b) 400°C, (c) 500°C and (d) 580°C sulfidation temperature, respectively.

根据EDX (energy dispersive X-ray) 分析, 我们得到薄膜中各元素的原子浓度, 从而可以计算出薄膜的平均S/Zn比。图3.5是退火的ZnO薄膜硫化后的S/Zn原子比随硫化温度的变化关系。由图3.5可以发现, 在200°C硫化后, 薄膜的S/Zn原子比为0.07, 表明在薄膜中存在少量的硫。但由图3.2可知, ZnO薄膜在200°C硫化后未出现ZnS。因此, 我们认为, 当硫化温度低于硫的沸点(444.6°C)时, H₂S反应产生的残余硫可能吸附在薄膜表面。所以, 当ZnO薄膜在300°C和400°C硫化时, 薄膜表面也可能会吸附残余硫。这也解释了退火的ZnO薄膜在400°C硫化后, 其S/Zn原子比高于ZnS材料的标准化学计量比。如图3.5所示, 当硫化温度达到500°C (高于444.6°C) 时, ZnS薄膜具有较好的S/Zn原子比, 与图3.2和3.3中的结论完全一致。而当硫化温度上升到580°C时, 薄膜的S/Zn原子比增加到1.14, 更高于标准化学计量比。结合图3.3中的分析结果, 我们认为, 在580°C的较高温度下, S原子具有更大的几率进入晶格中的间隙位置, 而S间隙原子的产生可能导致了S/Zn比偏高。

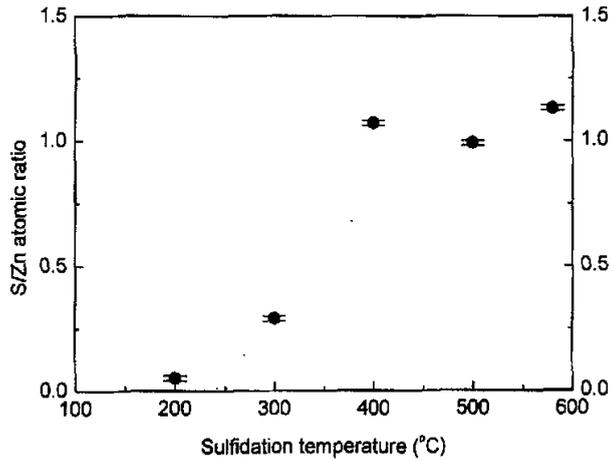


图 3.5 ZnO 薄膜硫化后的 S/Zn 原子比随硫化温度的变化关系

Fig. 3.5 S/Zn atomic ratios of the sulfurized ZnO films versus the sulfidation temperature.

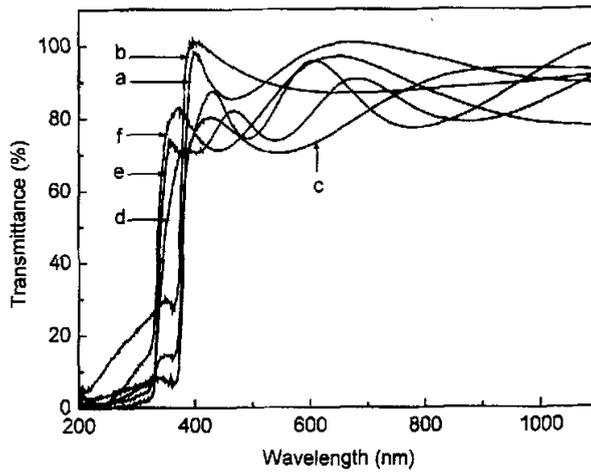


图 3.6 (a)退火的 ZnO 薄膜及其分别在(b)200°C、(c)300°C、(d)400°C、(e)500°C 和(f) 580°C 温度下硫化后的紫外-可见透过光谱

Fig. 3.6 Optical transmission spectra for (a) the annealed ZnO and sulfurized ZnO films at (b) 200°C, (c) 300°C, (d) 400°C, (e) 500°C and (f) 580°C, respectively.

图 3.6 是退火的 ZnO 薄膜及其硫化后的紫外-可见透过光谱。从图 3.6 中可以发现, ZnO 薄膜及其分别在 200°C 和 300°C 硫化后的吸收边都出现在 370 nm 处。而当硫化温度为 400°C 时, 吸收边移向 340 nm 处。这也表明, ZnO 薄膜在 400°C 硫化 2h 后, 完全转变为六角结构的 ZnS 薄膜。由图 3.6 还发现, 在 400°C、500°C 和 580°C 硫化温度下制备的 ZnS 薄膜在可见光范围的光透过率约为 80%。其中, 在 500°C 温度下得到的 ZnS 薄膜的吸收边最陡峭, 表明该 ZnS 薄膜的组成和晶粒大小的分布更加均匀。此外, 随着硫化温度从 400°C 上升到 580°C, ZnS 薄膜的吸收边向短波方向移动, 表明其带隙随着温度的上升而变大。

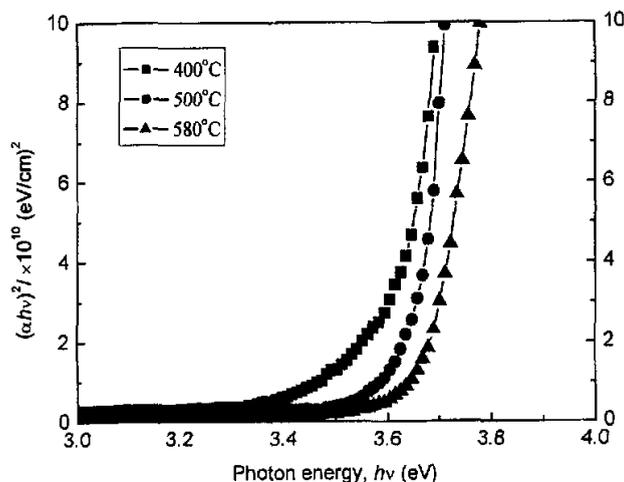


图 3.7 ZnO 薄膜在不同温度下硫化后的吸收系数 $(\alpha hv)^2$ 随光子能量 hv 的变化关系

Fig. 3.7 Profiles of $(\alpha hv)^2$ against hv for ZnO films sulfured at various temperature.

对直接带隙半导体(如 ZnS), 吸收系数 α 和入射光光子能量 hv 的关系^[24, 25]可以表示为:

$$(\alpha hv)^2 = A(hv - E_g) \quad (3.5)$$

式中, $\alpha = -\ln(T/d)$, $hv = (ch)/\lambda$, E_g 为材料的带隙能量, T 、 d 、 c 和 h 分别表示光透过率、薄膜厚度、真空中光速和普朗克常数。由图 3.6 的光透过率及膜厚等数据, 我们可以计算出相应的 $(\alpha hv)^2$ 与 hv 值, 图 3.7 给出了 $(\alpha hv)^2$ 与 hv 的关系曲线。将该曲线中的直线部分延长与横轴相交, 则可以获得 400°C、500°C 和 580°C 硫化温

度下制备的 ZnS 薄膜的带隙能量, 分别为 3.62 eV、3.66 eV 和 3.68 eV。这与 L.-X. Shao 等人^[4]通过反应磁控溅射沉积的 ZnS 薄膜的带隙能量相近。

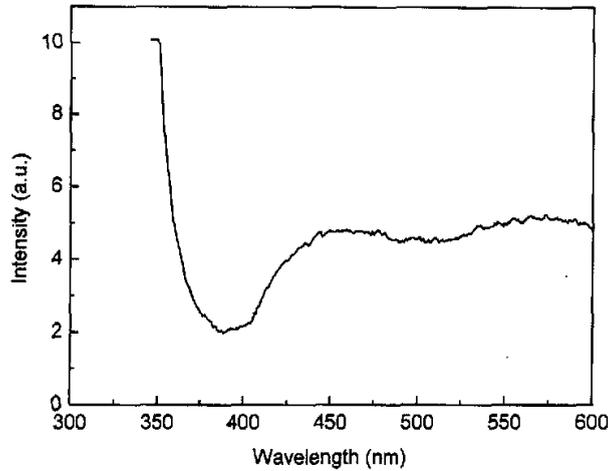


图 3.8 500°C 硫化温度下制得的 ZnS 薄膜的 PL 光谱图

Fig. 3.8 PL spectrum of the ZnS film produced at the 500°C sulfidation temperature.

图 3.8 是在 500°C 硫化温度下制备的 ZnS 薄膜的 PL 光谱图。由图 3.8 可见, 在~340nm 处出现了一个发光带发射边的部分, 但未发现文献报道的 ZnS 晶格中 S 空位在~440nm 的发光峰^[26, 27]。这表明, 在 500°C 硫化温度下制备的 ZnS 薄膜中, S 空位的浓度很低。

由退火的 ZnO 薄膜在不同温度下硫化后的对比研究, 可以得到如下结论:

- (1) 反应磁控溅射的 ZnO 薄膜经过空气中退火和 H₂S 气氛中硫化后, 可以得到六角晶体结构的 ZnS 薄膜, 沿 ZnS(002)晶面择优取向生长, 在可见光范围内的透过率约为 80%, 且在 400°C、500°C 和 580°C 硫化温度下得到的 ZnS 薄膜的带隙分别为 3.62 eV、3.66 eV 和 3.68 eV。
- (2) ZnO→ZnS 的硫化转变是通过 H₂S 的吸附、晶粒表面的 O 和 H₂S 反应、H₂O(g) 的解吸附以及 S 的内扩散和 O 的外扩散等步骤完成, 晶格中 O 和 S 的扩散步骤决定了整个硫化反应的快慢, 其扩散系数随温度上升而呈指数增加。只有硫化温度≥400°C 时, ZnO 薄膜才能全部转变成 ZnS。
- (3) 当硫化温度<444.6°C (硫的沸点) 时, H₂S 产生的残余硫会吸附在薄膜表面。而温度为 580°C 时, 晶格中会出现 S 间隙原子, 使 ZnS 薄膜的 S/Zn 比偏高。

最佳硫化温度为 500°C, 在该温度下得到的 ZnS 薄膜具有好的结晶状态、较理想的 S/Zn 原子比及均匀的晶粒分布。

3.2.2 硫化时间对 ZnS 薄膜结构特性的影响

在上一节中, 我们讨论了 ZnO 薄膜的硫化机理, 并得到了最佳硫化温度, 本节将讨论硫化时间对溅射-硫化法制备的 ZnS 薄膜性质的影响。图 3.9 是空气中退火的 ZnO 薄膜在不同时间硫化后的 XRD 图。由图 3.9 可见, 硫化前的 ZnO 薄膜仅仅出现 ZnO(002)衍射峰。而在 500°C 硫化 0.5 h 后, ZnO 衍射峰完全消失, 只有六角晶体结构 ZnS(002)和(101)衍射峰。这表明, 退火的 ZnO 薄膜在 500°C 硫化 0.5 h 后, 全部转变成六角晶体结构的 ZnS 薄膜, 且为 ZnS(002)晶面择优取向。随着硫化时间增加到 5 h, ZnS(002)衍射峰的强度达到最大, 但超过 5 h, (002)衍射峰的强度则下降。这种下降趋势与 Sol-Gel 方法得到的 ZnS 薄膜的研究报道不一样^[18]。

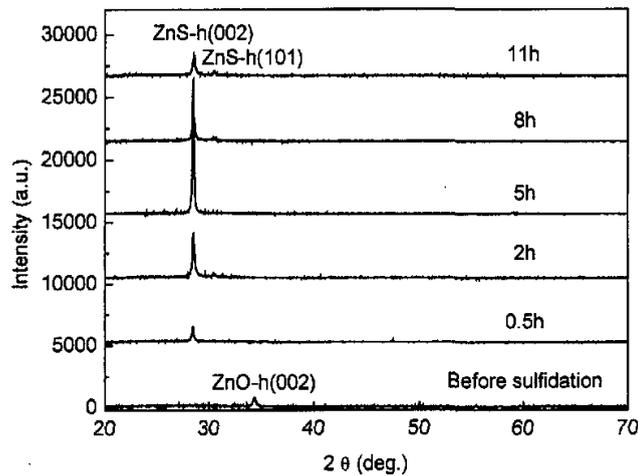


图3.9 退火的ZnO薄膜及其在不同时间硫化后的XRD谱图

Fig. 3.9 XRD spectra of the ZnO films sulfurized at various time.

众所周知, XRD 数据中的 FWHM 值和 d 值与薄膜的结构特性密切相关。因此, 图 3.10 和 3.11 给出了 ZnS 薄膜的平均粒径、FWHM 值及(002)晶面的 d 值随硫化时间的变化关系。由图 3.10 可见, 当硫化时间从 0.5 h 增加到 8 h 时, ZnS(002) 衍射峰的 FWHM 值和平均粒径几乎都保持为 0.165° 和 49 nm。当硫化时间为 11 h

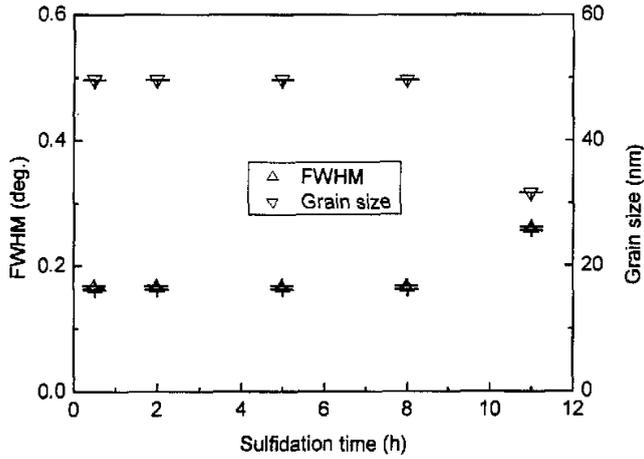


图3.10 ZnS薄膜(002)衍射峰的FWHM值及其平均粒径随硫化时间的变化关系

Fig. 3.10 Dependences of the FWHM values of the ZnS (002) peak and mean grain size on the sulfidation time.

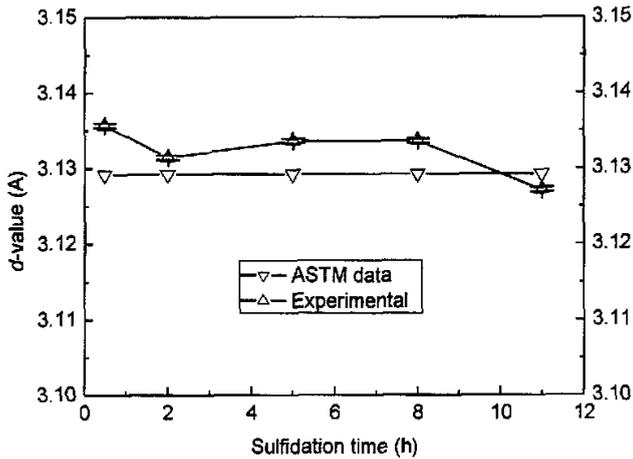


图 3.11 ZnS 薄膜(002)晶面的 d 值随硫化时间的变化关系

Fig. 3.11 Dependence of the d -spacing value along the ZnS (002) plane on sulfidation time.

时，FWHM 值和晶粒尺寸则变成 0.259° 和 31 nm。这表明，当硫化时间 >8 h 时，ZnS 薄膜的结晶状态会变差。另外，从图 3.11 中发现，当硫化时间从 0.5 h 增加到 2 h 时， d 值降低为 3.131\AA ，接近标准值 3.129\AA 。而当硫化时间为 5h 时， d 值又

增大到 3.134\AA 。可见，退火的 ZnO 薄膜在 500°C 硫化 2h 后，得到的 ZnS 薄膜具有最好的结晶状态，但图 3.9 显示，硫化 5h 得到的 ZnS 薄膜具有最强的 ZnS(002) 晶面择优取向性。我们认为，虽然在 2 h 硫化时间下能获得最好结晶质量的 ZnS 薄膜，但由于六角结构 ZnS(002)晶面具有最小的表面能，使得沿 ZnS(002)晶面易择优取向生长，所以当硫化时间增加到 5 h 时，ZnS(002)晶面的择优取向会进一步地增强。而当硫化时间为 11 h 时， d 值则减小为 3.127\AA ，低于标准值，表明 ZnS 薄膜的结晶状态有较大变差。这可能是因为 ZnS 薄膜中 S 空位的产生所导致。

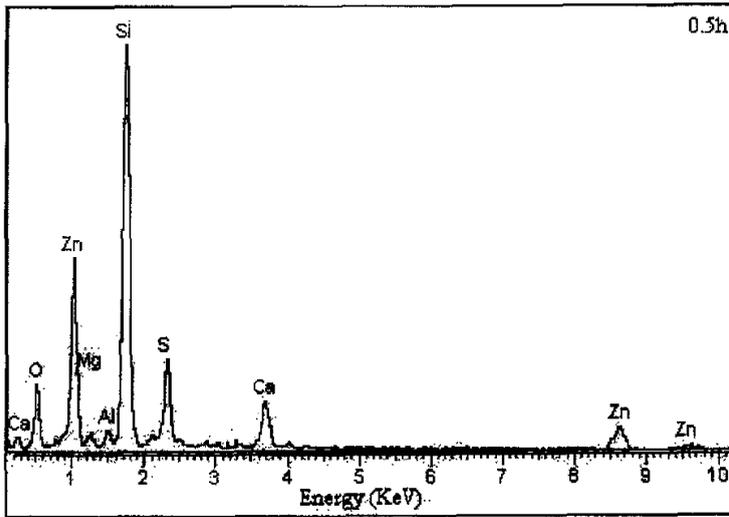


图3.12 在0.5h硫化时间下制备的ZnS薄膜的EDX谱图

Fig. 3.12 EDX spectrum of the ZnS film prepared at 0.5h sulfidation time.

图 3.12 是经 0.5h 硫化制备的 ZnS 薄膜的 EDX 谱图。由图 3.12 可见，除了薄膜中 Zn 和 S 的峰外，还有来自玻璃衬底的 Si、O、Mg 和 Al 的峰。ZnS 薄膜的 S/Zn 原子比随硫化时间的变化关系在图 3.13 中给出。随着硫化时间从 0.5 h 增加到 11 h，ZnS 薄膜的 S/Zn 原子比逐渐减小。其中，硫化 2 h 得到的 ZnS 薄膜的 S/Zn 比接近标准化学计量比。而硫化 11 h 后，ZnS 薄膜的 S/Zn 比最低，表明薄膜中 S 的缺乏，这与图 3.11 中的结论一致。我们认为，随着硫化时间的增加，S/Zn 原子比降低可能是由于薄膜中 S 外扩散进入衬底和 H_2S 气体的 S 不能及时地补充所导致的结果。由于 S 原子半径 ($r=1.09\text{\AA}$) 比 Zn 原子半径 ($r=1.53\text{\AA}$) 小，使得前者的扩散速率比后者快，最终扩散的结果是薄膜中平均 S/Zn 原子比下降。从图 3.14 中可以发

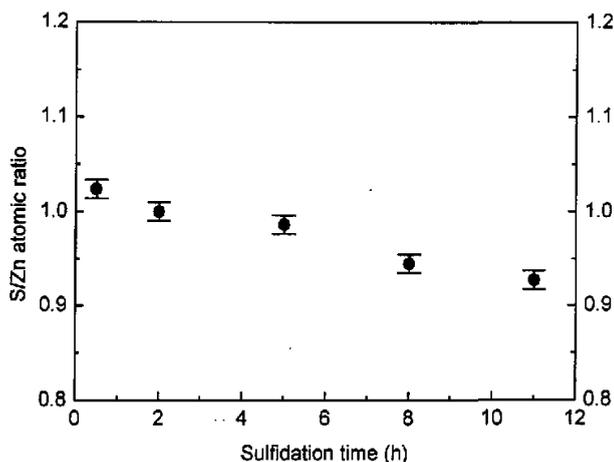


图3.13 不同硫化时间下制备的ZnS薄膜的S/Zn原子比

Fig. 3.13 S/Zn atomic ratios of the sulfurized ZnO films versus the sulfidation time.

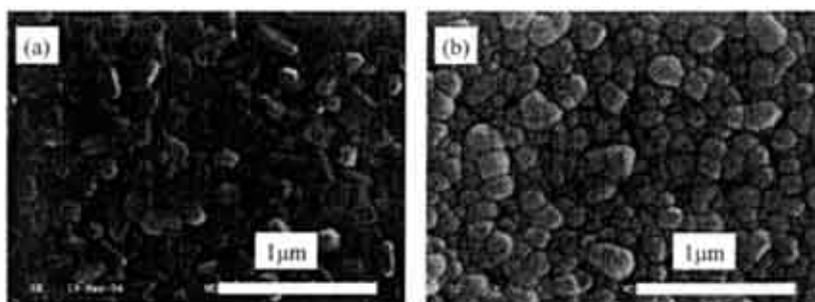


图 3.14 在 500°C 分别硫化(a)2h 和(b)5h 制备的 ZnS 薄膜的 SEM 图

Fig. 3.14 SEM patterns of the ZnS films produced at 500°C for the (a) 2h and (b) 5h sulfidation, respectively.

现，在相同的 500°C 温度下硫化 5 h 制备的 ZnS 薄膜，明显比硫化 2h 得到的薄膜更致密，而晶粒大小几乎没有变化。但薄膜越致密，固-气接触面积将会变小，则晶粒表面 H₂S 的吸附量减小，因而 S 内扩散进入晶格受到影响，无法及时地补偿 ZnS 薄膜中的 S 损失。所以，随着硫化时间的上升，薄膜的平均 S/Zn 原子比降低。对于硫化 11 h 得到的 ZnS 薄膜，由于部分 S 外扩散而损失，在薄膜晶格中可能产生了 S 空位，从而使得该 ZnS 薄膜的结晶状态较差。由以上分析可知，退火的 ZnO

薄膜在 500°C 硫化 2 h 后, 能得到结晶质量好的 ZnS 薄膜, 而硫化时间继续增加则会导致薄膜的结晶状态变差。

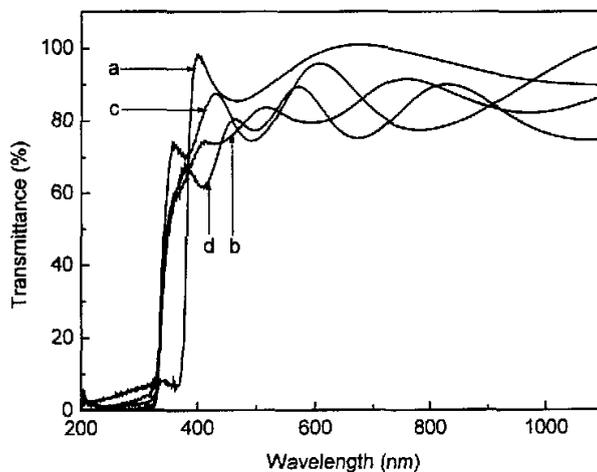


图3.15 (a)退火的ZnO薄膜及其分别硫化(b)0.5h、(c)2h和(d)5h后的透过光谱

Fig. 3.15 Optical transmission spectra for (a) annealed ZnO films and ZnS films prepared at the (b) 0.5h, (c) 2h and (d) 5h sulfidation time, respectively.

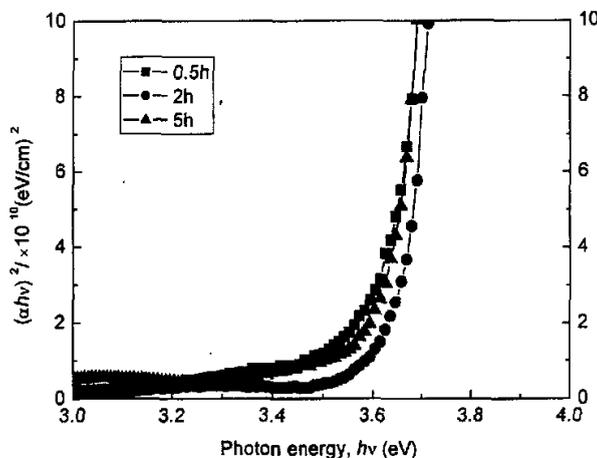


图3.16 不同时间硫化制备的ZnS薄膜的吸收系数 $(\alpha hv)^2$ 与光子能量 hv 的关系

Fig. 3.16 Profiles of $(\alpha hv)^2$ against hv for ZnS films produced at different sulfidation time.

图 3.15 是不同时间硫化得到的 ZnS 薄膜的紫外-可见透过光谱图。如图 3.15 所示,退火的 ZnO 薄膜的吸收边出现在 370 nm 处,而在 500°C 硫化 0.5 h 后,薄膜的吸收边出现在 340 nm 处,对应于六角晶体结构的 ZnS。这也进一步表明,ZnO 薄膜硫化 0.5 h 后,全部转变为六角结构的 ZnS 薄膜。从图 3.15 中还发现,不同时间硫化得到的 ZnS 薄膜,在可见光范围的透过率达 80%。其中,硫化 2 h 后制备的 ZnS 薄膜的吸收边比其它 ZnS 薄膜的吸收边更陡峭,表明该薄膜的晶粒和组成分布更加均匀。图 3.16 给出了不同时间硫化制备的 ZnS 薄膜的吸收系数 $(\alpha h\nu)^2$ 与入射光光子能量 $h\nu$ 的关系曲线。根据图 3.16,我们可以获得退火的 ZnO 薄膜分别硫化 0.5 h、2 h 和 5 h 后的带隙,即分别为 3.62 eV、3.66 eV 和 3.63 eV。

通过退火的 ZnO 薄膜在不同时间下硫化后的研究,我们可以得到如下结论:

- (1) ZnO 薄膜在 500°C 经过 0.5 h 硫化,可以完全转变为六角结构的 ZnS 薄膜,沿 ZnS(002)晶面择优取向。硫化 0.5 h、2 h 和 5 h 制备的 ZnS 薄膜在可见光范围内的透过率达 80%,禁带宽度分别为 3.62 eV、3.66 eV 和 3.63 eV。
- (2) 由于薄膜中 S 的外扩散和薄膜致密性的变化,随着硫化时间的增加,薄膜的 S/Zn 原子比不断下降。最佳的硫化温度和硫化时间为 500°C 和 2 h,在该条件下制备的 ZnS 薄膜具有好的结晶状态和 S/Zn 原子比。

参考文献

1. H. Xian, P. Benalloul, C. Barthou *et al.* Quantitative analyses and crystallographic studies of ZnS:Mn thin films prepared by r.f. magnetron reactive sputtering. *Thin Solid Films*, 1994 248: 193-198
2. M. A. Tagliente, M. Penza, M. Gusso *et al.* Characterisation of ZnS:Mn thin films by Rietveld refinement of Bragg-Brentano X-ray diffraction patterns. *Thin Solid Films*, 1999 353: 129-136
3. E. A. Mastio, W. M. Cranton, C. B. Thomas. Lattice misfit versus performance of thin film electroluminescent structures. *J. Applied Physics*, 2001 89: 1605-1611
4. L.-X. Shao, K.-H. Chang, H.-L. Hwang. Zinc sulfide thin films deposited by RF reactive sputtering for photovoltaic application. *Applied Surface Science*, 2003 212/213: 305-310
5. Miwa Tsuji, Tetsuya Aramoto, Hideaki Ohyama *et al.* Characterization of CdS thin film in high

- efficient CdS/CdTe solar cells. *Journal of Crystal Growth*, 2000 214/215: 1142-1147
6. K. Nakamura, M. Gotoh, T. Fujihara *et al.* Influence of CdS window layer on 2- μ m thick CdS/CdTe thin film solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2003 75: 185-192
 7. Alvin D. Compaan, A. Gupta, S. Lee *et al.* High efficiency, magnetron sputtered CdS/CdTe solar cells. *Solar Energy*, 2004 77: 815-822
 8. Y. Hashimoto, N. Kohara, T. Negami *et al.* Chemical bath deposition of CdS buffer layer for GIGS solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1998 50: 71-77
 9. Miguel A. Contreras, Manuel J. Romero, Bobby To *et al.* Optimization of CBD CdS process in high-efficiency Cu(In,Ga)Se₂-based solar cells. *Thin Solid Films*, 2002 403/404: 204-211
 10. T. Nakada, M. Mizutani, Y. Hagiwara *et al.* High-efficiency Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells with a CBD-ZnS buffer layer. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2001 67: 255-260
 11. T. Nakada, M. Hongo and E. Hayashi. Band offset of high efficiency CBD-ZnS/ CIGS thin film solar cells. *Thin Solid Films*, 2003 431/432: 242-248
 12. M. Gorska, R. Beaulieu, J. J. Loferski *et al.* CuInS₂ films prepared by spray pyrolysis. *Solar Energy Materials*, 1979 1: 313-317
 13. T. Watanabe, M. Matsui and K. Mori. Thin film solar cells based on CuInS₂ films through a two-stage process of sputtering and H₂S annealing. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1994 35: 239-245
 14. C. Dzionk, H. Metzner, S. Hessler *et al.* Phase formation during the reactive annealing of Cu-In films in H₂S atmosphere. *Thin Solid Films*, 1997 299: 38-44
 15. K. Ellmer, J. Hinze, J. Klaer. Copper indium disulfide solar cell absorbers prepared in a one-step process by reactive magnetron sputtering from copper and indium targets. *Thin Solid Films*, 2002 413: 92-97
 16. Y. B. He, T. Kramer, A. Polity *et al.* Influence of the preparation conditions on the properties of CuInS₂ films deposited by one-stage RF reactive sputtering. *Thin Solid Films*, 2003 431/432: 126-130
 17. Aldrin Antony, A. S. Asha, Rahana Yoosuf *et al.* Growth of CuInS₂ thin films by sulfurisation of Cu-In alloys. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2004 81: 407-417
 18. Y. Kavanagh, D. C. Cameron. Zinc sulfide thin films produced by sulfidation of sol-gel deposited zinc oxide. *Thin Solid Films*, 2001 398/399: 24-28

19. W. Tang, D. C. Cameron. Electroluminescent zinc sulphide devices produced by sol-gel processing. *Thin Solid Films*, 1996 280: 221-226
20. 巴伦(I. Barin)主编. 程乃良等译. 纯物质热化学数据手册. 第一版. 北京: 科学出版社, 2003.
21. S. J. Pearton, D. P. Norton, K. Ip et al. Recent progress in processing and properties of ZnO. *Progress in Materials Science*, 2005 50: 293-340
22. 杜经宁, J. W. 迈耶, L. C. 费尔德曼著. 黄信凡等译. 电子薄膜科学. 第一版. 北京: 科学出版社, 1997, p. 68
23. B. D. Cullity. *Elements of X-ray Diffraction*. Addison-Wesley, Menlo Park, 1978.
24. J.I. Pankove. *Optical Processes in Semiconductor*. Dover, New York, 1971, p. 34
25. 刘恩科, 朱秉升, 罗晋生. 半导体物理学. 第一版. 北京: 电子工业出版社, 2003, p. 327
26. J. W. Li, J. D. Chiang, Y. K. Su and M. Yokoyama. The preparation of ZnS thin films on an indium tin oxide/glass substrate by low-pressure metalorganic chemical vapor deposition. *J. Crystal Growth*, 1994 137: 421-426
27. N. I. Kovtyukhova, E. V. Buzaneva, C. C. Waraksa *et al.* Ultrathin nanoparticle ZnS and ZnS:Mn films: surface sol-gel synthesis, morphology, photophysical properties. *Materials Science and Engineering B*, 2000 69/70: 411-417

第四章 ZnO 退火条件对 ZnS 薄膜结构特性的影响

根据第三章的讨论, 我们知道 $\text{ZnO} \rightarrow \text{ZnS}$ 的硫化转变是通过吸附、表面反应、解吸附以及扩散等步骤完成, 最后S完全替换ZnO晶格中的O而得到ZnS, 同时还获得了最佳硫化温度 (500°C) 和硫化时间 (2 h)。ZnO通常以六角晶体结构的形式存在, 其晶格参数 $a=3.25 \text{ \AA}$, $c=5.21 \text{ \AA}$, 而六角结构的ZnS的晶格参数 $a=3.81 \text{ \AA}$, $c=6.26 \text{ \AA}$ ^[1, 2]。

在材料制备中经常用到的退火处理对材料性能有重要的影响。如X. Xu等人^[3]以DC反应溅射方法沉积了ZnO薄膜, 然后将其在空气中退火。结果发现, 600°C 退火使薄膜的结晶质量得到了明显的改善, 但当温度上升到 800°C 时, 出现了 Zn_2SiO_4 杂质相。而S-Y. Chu等人^[4]则运用RF磁控溅射方法在Si衬底上制备了ZnO薄膜, 将其在 500°C 的真空条件下退火1 h后发现, 真空退火能改善薄膜的结构和电学特性, 而且ZnO(002)晶面的择优取向更高、薄膜结构更致密、电阻增加以及膜应力减小。T. W. Kima等人^[5]将RF磁控溅射的ZnO薄膜在 N_2 气氛中进行了退火, 退火温度和退火时间分别为 900°C 和5 min。结果表明, 退火使薄膜结晶质量提高、表面结构得到改善。此外, 其他研究人员^[6-10]还对热蒸发、PLD、电子束蒸发、喷雾热分解和Sol-Gel等方法制备的ZnO薄膜进行了退火研究, 发现退火后的ZnO薄膜的结构、光学和电学性质都有不同程度的变化。

本章将对沉积的ZnO薄膜进行不同条件的退火处理, 然后将其在 H_2S 气氛中进行硫化, 研究了ZnO退火条件对硫化后的薄膜特性的影响。

4.1 样品制备

ZnO 薄膜沉积条件如第三章所述。然后, 将溅射沉积的 ZnO 薄膜分别在空气 ($1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$)、 N_2 ($1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$)、 O_2 ($1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$) 和真空 ($1.5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$) 条件下退火, 退火温度和退火时间分别为 500°C 和 1 h。最后, 将已退火的 ZnO 薄膜置于管式炉中, 在 1 atm 气压的 $\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2-\text{N}_2$ 气流中进行硫化热处理, 硫化温度和硫化时间分别为 500°C 和 2 h, 得到的 ZnS 薄膜厚度约 200 nm。除光学测试分析使用石英衬底外, 其它都使用普通玻璃衬底。

4.2 结果与讨论

图4.1是在不同条件下退火的ZnO薄膜硫化前后的XRD谱图。由图4.1可见，未退火的ZnO薄膜中仅仅出现一个宽的ZnO(002)衍射峰。而在不同条件下退火处理后，ZnO(002)衍射峰都明显变得更强和更尖锐，显示了(002)晶面强的择优取向特性，且薄膜结晶状态也得到改善。另外，从图4.1中还发现，在真空和O₂中退火的ZnO薄膜的择优取向比在N₂和空气中退火的ZnO薄膜的更强。图4.2给出了不同条件下退火的ZnO薄膜硫化后的XRD谱图。如图4.2所示，六角结构ZnS(002)衍射峰和(101)特征峰都出现在硫化后的薄膜中，表明ZnO薄膜硫化后转变为六角结构的ZnS。同时还发现，在N₂和空气中退火的ZnO薄膜硫化后能完全转变为ZnS，而在真空和O₂中退火的ZnO薄膜硫化后，仍出现ZnO(002)峰，表明这两种条件下退火的ZnO薄膜只是部分地生成了ZnS。

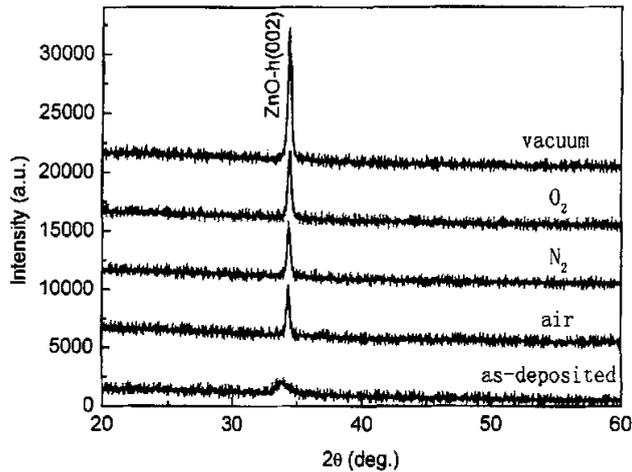


图4.1 在不同条件下退火的ZnO薄膜的XRD谱图

Fig. 4.1 XRD patterns of the annealed ZnO films under various conditions.

图4.3为在空气中退火的ZnO薄膜硫化后的EDX谱图。表4.1是不同条件下退火的ZnO薄膜硫化后的S/Zn原子比。很明显，在空气和N₂中退火的ZnO薄膜硫化后的S/Zn比更接近标准化学计量比，而在O₂和真空中退火的ZnO薄膜硫化后的S/Zn比则偏低，这与图4.2的结果完全一致。由第三章的讨论可知，ZnO转变为ZnS是通过吸附、表面反应、解吸附和扩散等步骤完成，最后S全部替换晶格中的O。在O₂中退

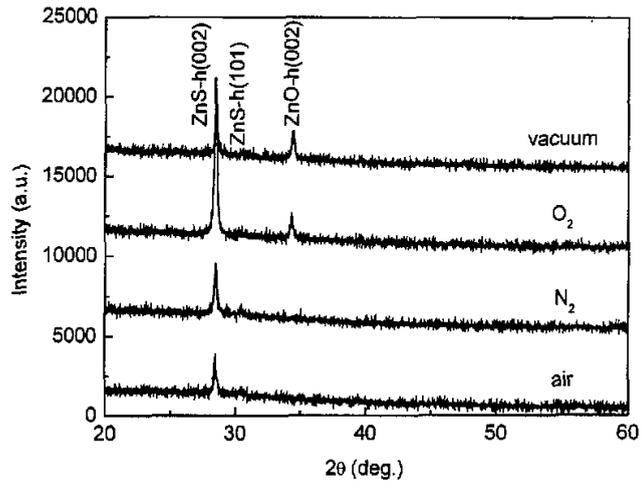


图4.2 在不同条件下退火的ZnO薄膜硫化后的XRD谱图

Fig.4.2 XRD patterns of the annealed ZnO films under various conditions after sulfidation in H₂S at 500°C for 2h.

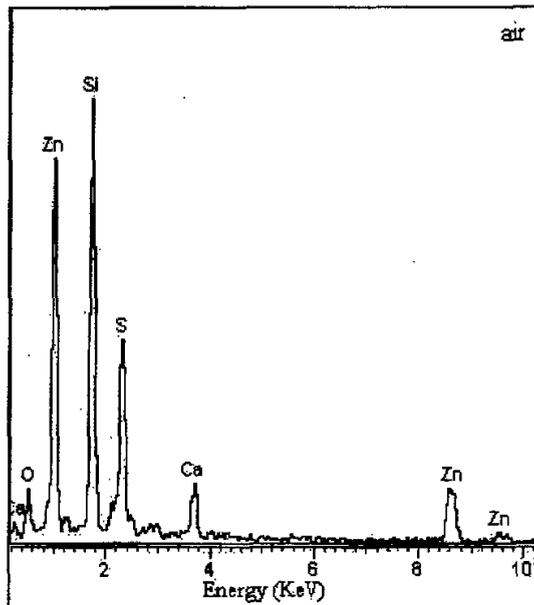


图4.3 空气中退火的ZnO薄膜硫化后的EDX谱图

Fig. 4.3 EDX spectrum of the in-air annealed ZnO film after sulfidation.

火的ZnO薄膜，由于处于富氧状态，当硫化2 h后，只有部分O外扩散并被S替换，剩余的O仍以ZnO形式存在。而在空气(~21%的O₂)和N₂中退火的ZnO薄膜，由于接近标准化学计量比状态，当硫化2 h后，晶格中的O全部被S替换而生成ZnS。真空中退火的ZnO薄膜，由于O原子的逃逸而处于贫氧状态^[11]。但其硫化2 h后，却不能全部转变为ZnS，可能与贫氧状态下ZnO晶粒的大小、致密度变化有关。

表4.1 不同条件下退火的ZnO薄膜硫化后的S/Zn原子比

Table 4.1 S/Zn atomic ratios of the annealed ZnO films in various conditions after sulfidation.

	air	N ₂	O ₂	vacuum
S/Zn比	0.99±0.01	1.03±0.01	0.81±0.01	0.68±0.01

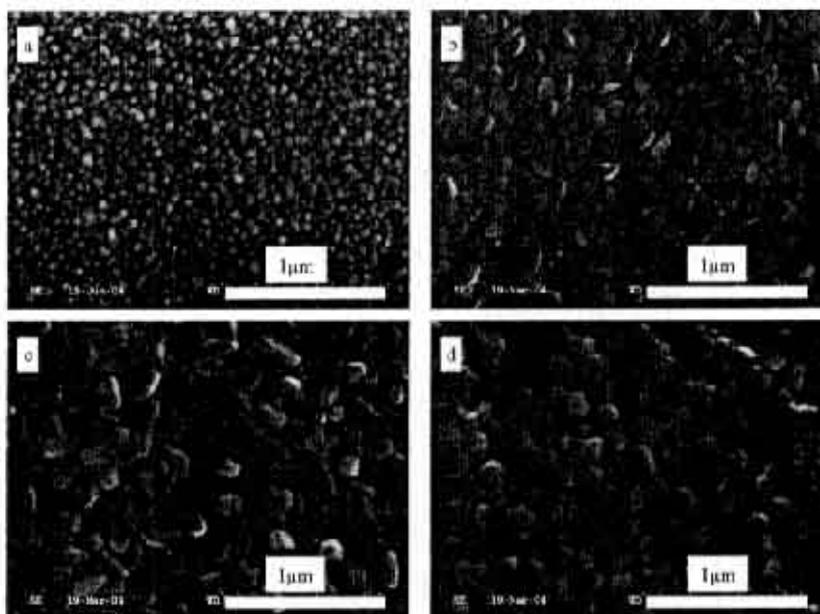


图4.4 退火的ZnO薄膜硫化前后的SEM图。(a)空气中退火但未硫化,(b)真空中退火但未硫化,(c)在空气中退火后硫化,(d)在真空中退火后硫化

Fig. 4.4 SEM images of ZnO and ZnS films. (a) in-air and (b) in-vacuum annealed ZnO, and (c) in-air and (d) in-vacuum annealed ZnO after sulfidation.

图4.4是在空气和真空中退火的ZnO薄膜硫化前后的SEM表面形貌图。由图4.4可见,在硫化前,真空中退火的ZnO薄膜与空气中退火的ZnO薄膜相比,前者晶粒尺寸更大、致密度更高。而晶粒变大和致密度的增加将分别导致晶格中O、S扩散距离的增加和固-气接触面积的减小,这些都不利于ZnO薄膜在H₂S气氛中硫化转变。所以,在H₂S中硫化2h后,真空退火的ZnO薄膜只能部分地转变为ZnS,而空气中退火的ZnO薄膜则能全部转变为ZnS。此外,从图4.4中还发现,硫化后的薄膜与硫化前相比,晶粒尺寸有明显的变大,这是因为ZnS晶胞比ZnO晶胞大以及硫化过程中ZnS晶粒的长大,即ZnS固相再结晶。

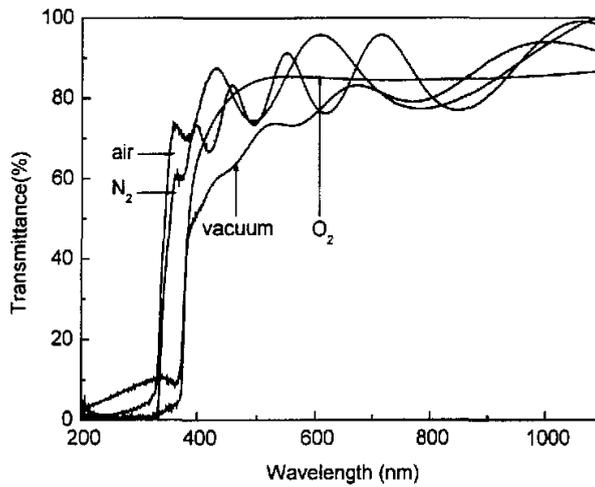


图4.5 不同条件下退火的ZnO薄膜硫化后的透过光谱

Fig. 4.5 Optical transmission spectra of the annealed ZnO films under various conditions after sulfidation in H₂S at 500°C for 2h.

图4.5是不同条件下退火的ZnO薄膜在500°C硫化2h后的紫外-可见透过光谱图。真空和O₂中退火的ZnO薄膜硫化后,吸收边出现在370 nm处,对应于ZnO特征吸收边。而在N₂和空气中退火的ZnO薄膜硫化后,吸收边出现在340 nm处,对应于ZnS特征吸收边。这进一步证实了前面的结论,在N₂和空气中退火的ZnO薄膜在500°C硫化2h后,能完全转变为六角结构的ZnS,而在真空和O₂中退火的ZnO薄膜,只是部分地生成ZnS。此外,在空气和N₂中退火的ZnO薄膜硫化后的透过率曲线出现了明显的振荡,这是由于光在薄膜表面和衬底/薄膜的界面相干涉的结果,能反映出

薄膜表面的平整性。另外，从图4.5中还发现，空气和 N_2 中退火的ZnO薄膜硫化生成的ZnS，在400-800 nm的波长范围内光透过率约为80%，但前者的吸收边明显比后者的吸收边更陡峭。这表明，空气中退火的ZnO薄膜硫化后的晶粒尺寸和组成分布更加均匀。此外，为了获得ZnS薄膜的禁带宽度(E_g)，我们根据透过光谱和薄膜的厚度得到了吸收系数 $(\alpha hv)^2$ 与 hv 的关系曲线，如图4.6所示。根据图4.6的 $(\alpha hv)^2$ 与 hv 关系，我们获得了在空气和 N_2 中退火的ZnO转变为ZnS薄膜后的禁带宽度，分别为3.66 eV和3.61 eV。

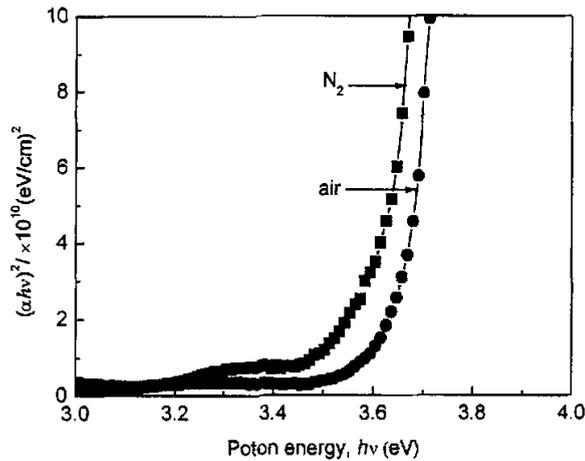


图4.6 在空气和 N_2 中退火的ZnO薄膜硫化后的 $(\alpha hv)^2$ 与 hv 关系

Fig. 4.6 Profiles of $(\alpha hv)^2$ against hv for the in-air or in- N_2 annealed ZnO films after sulfidation.

通过不同条件下退火的ZnO薄膜硫化后的特性研究，我们得到的结论如下：空气和 N_2 中退火的ZnO薄膜，由于接近ZnO标准化学计量比状态，在500°C硫化2 h后，能全部转变为六角结构的ZnS。而在 O_2 中退火的ZnO薄膜处于富氧状态，真空退火的ZnO薄膜处于贫氧状态，且晶粒更大、更致密，所以都只能部分地生成ZnS。其中，空气中退火的ZnS薄膜具有好的结晶状态和透过光谱特性。

参考文献

1. 刘恩科, 朱秉升, 罗晋生. 半导体物理学. 第一版. 北京: 电子工业出版社, 2003, p. 445

2. S. J. Pearton, D. P. Norton, K. Ip *et al.* Recent progress in processing and properties of ZnO. *Progress in Materials Science*, 2005 50: 293-340
3. X. Xu, C. Guo, Z. Qi *et al.* Annealing effect for surface morphology and luminescence of ZnO film on silicon. *Chemical Physics Letters*, 2002 364: 57-63
4. S-Y. Chu, W. Water, J-T. Liaw. Influence of postdeposition annealing on the properties of ZnO films prepared by RF magnetron sputtering. *Journal of the European Ceramic Society*, 2003 23: 1593-1598
5. T. W. Kima, K. H. Lee, H. S. Lee *et al.* Effect of thermal annealing on the surface and the microstructural properties of ZnO thin films grown on p-Si (100) substrates. *Journal of Crystal Growth*, 2004 262: 72-77
6. S. A. Aly, N. Z. El Sayed, M. A. Kaid. Effect of annealing on the optical properties of thermally evaporated ZnO films. *Vacuum*, 2001 61: 1-7
7. S. H. Bae, S. Y. Lee, H. Y. Kim *et al.* Effects of post-annealing treatment on the light emission properties of ZnO thin films on Si. *Optical Materials*, 2001 17:327-330
8. P. Nunes, E. Fortunato, R. Martins. Influence of the annealing conditions on the properties of ZnO thin films. *International Journal of Inorganic Materials*, 2001 3: 1125-1128
9. R. Al Asmar, G. Ferblantier, F. Mailly *et al.* Effect of annealing on the electrical and optical properties of electron beam evaporated ZnO thin films. *Thin Solid Films*, 2005 473: 49-53
10. R. Ghosh, B. Mallik, S. Fujihara *et al.* Photoluminescence and photoconductance in annealed ZnO thin films. *Chemical Physics Letters*, 2005 403: 415-419
11. 李伙全, 宁兆元, 程珊华等. 射频磁控溅射沉积的ZnO薄膜的光致发光中心与漂移. *物理学报*, 2004 53(3): 867-870

第五章 ZnO 沉积参数对 ZnS 薄膜结构特性的影响

在第四章中，我们讨论了不同条件下退火的 ZnO 薄膜硫化后的特性，同样，溅射 ZnO 薄膜过程中的沉积参数也是应考虑的重要因素之一。沉积参数与薄膜的沉积速率和沉积原子的动能等密切相关，从而影响了薄膜的性质^[1]。研究^[2-5]表明，沉积参数对 ZnO 薄膜的结构、光学和电学特性都有显著的影响。

因此在本章中，我们将研究不同溅射参数下沉积的 ZnO 薄膜直接在 H₂S 气氛中硫化，为了研究 ZnO 沉积参数对 ZnS 薄膜特性的影响。同时，我们也对退火和未退火的 ZnO 薄膜的硫化进行了分析比较。

5.1 样品制备

使用 Zn 金属靶材，通过 DC 反应磁控溅射方法沉积 ZnO 薄膜。靶到衬底的距离为 6 cm，Ar-O₂ 混合气体分别用作溅射气体和反应气体，Ar/O₂ 比取值为 8:1~1:1，沉积时间为 10~50 min，溅射功率为 40 W、工作气压为 0.5~3 Pa，沉积前的样品室本底真空为 5×10^{-4} Pa，清洗靶材 15 min 后进行镀膜。然后，将沉积的 ZnO 薄膜置于管式

表 5.1 不同溅射参数下沉积的 ZnO 薄膜、对应 ZnS 膜厚及其(002)峰的半高宽

Table 5.1 ZnO films deposited under various parameters, ZnS film thickness, FWHM values of ZnS (002) peak.

编号	工作气压 /Pa	Ar/O ₂ 比	溅射功率 /W	沉积时间 /min	ZnS 膜厚 /nm	半高宽 /(°)
1 [#]	3	4:1	40	30	50	—
2 [#]	1	8:1	40	30	700	0.21
3 [#]	1	4:1	40	30	400	0.19
4 [#]	1	2:1	40	30	200	0.22
5 [#]	1	1:1	40	30	100	0.22
6 [#]	0.5	4:1	40	30	500	0.19

炉中, 在1 atm气压的 $H_2S-H_2-N_2$ 气流中进行硫化处理, 硫化温度和硫化时间分别为 $500^\circ C$ 和2 h。最后, 在1 Pa工作气压和4:1的 $Ar:O_2$ 比条件下, 10 min、30 min和50 min溅射沉积的ZnO薄膜硫化后的厚度分别为120 nm、400 nm和650 nm。而在不同工作气压和 Ar/O_2 比下沉积的ZnO薄膜硫化后的部分测试数据已在表5.1中给出。除光学测试分析使用石英衬底外, 其它都使用普通玻璃衬底。

5.2 结果与讨论

5.2.1 工作气压、 Ar/O_2 比对 ZnS 薄膜结构特性的影响

图 5.1 是不同工作气压下溅射沉积的 ZnO 薄膜的 XRD 谱图。从图 5.1 中发现, 该组 ZnO 薄膜在硫化前, 仅仅观察到 ZnO(002)衍射峰, 随着气压的降低, (002) 峰的强度增加。这表明, 反应溅射沉积的 ZnO 薄膜为六角结构, 且沿 ZnO(002)晶面择优取向生长, 随着工作气压的降低, 择优取向变强。L-J. Meng 等人有过类似的报道^[6]。但 3 Pa 气压下沉积的 ZnO 薄膜没有出现 ZnO(002)峰, 我们认为, 这是由于薄膜太薄, 使得 ZnO 衍射峰太弱以致观察不到。而 ZnO 薄膜的择优取向变强, 则是因为薄膜厚度的增加所导致。图 5.2 是不同工作气压下沉积的 ZnO 薄膜硫化

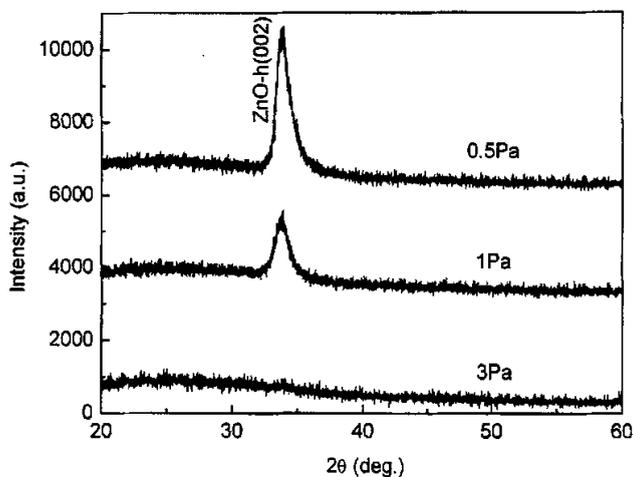


图 5.1 不同工作气压下沉积的 ZnO 薄膜的 XRD 谱图

Fig. 5.1 XRD patterns of the ZnO films sputtered at various deposition pressure.

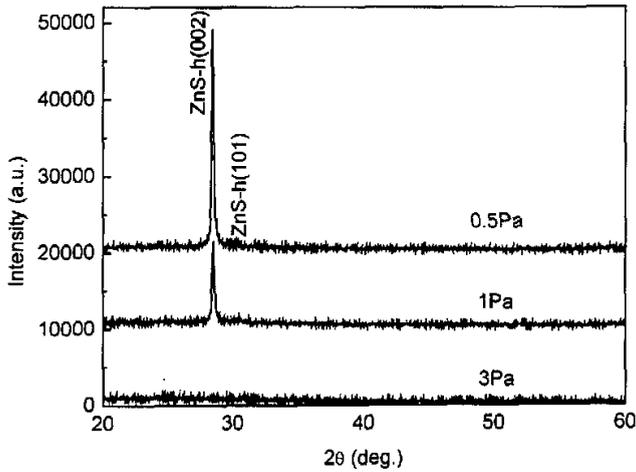


图 5.2 不同工作气压下沉积的 ZnO 薄膜硫化后的 XRD 谱图

Fig. 5.2 XRD patterns of the sputtered ZnO films at various deposition pressure after sulfidation.

后的 XRD 谱图。由图 5.2 可见，3 Pa 气压下沉积的 ZnO 薄膜硫化后，也未观察到任何 ZnS 衍射峰，这也是薄膜厚度太小（~50nm）而导致的结果。但随着工作气压降低到 1 Pa，出现了 ZnS(002)强峰和(101)弱峰，未发现任何残留 ZnO 衍射峰。这表明，溅射沉积的 ZnO 薄膜在 500°C 硫化 2 h 后，转变为六角晶体结构的 ZnS，且沿 ZnS(002)晶面择优取向生长。另外，如图 5.2 所示，随着工作气压的降低，薄膜的择优取向增强。由表 5.1 中数据可知，ZnS 薄膜择优取向的增强是薄膜厚度的增加所导致，而不是结晶质量的提高所引起。膜厚对 ZnO 和 ZnS 薄膜择优取向的影响，在下一节将会继续讨论。

图 5.3 是不同 Ar/O₂ 比下溅射沉积的 ZnO 薄膜的 XRD 谱图。由图 5.3 可见，所有 ZnO 薄膜仅出现 ZnO(002)衍射峰，沿(002)晶面择优取向。随着 Ar/O₂ 比从 1:1 增加到 4:1，ZnO 薄膜的择优取向不断增强。这是由于随着工作气体中 Ar 含量的增加，ZnO 薄膜的厚度也相应地增加，从而导致 ZnO(002)峰的强度和择优取向的增加，在其它文献中也有类似的报道^[7-9]。而当 Ar/O₂ 比增加到 8:1 时，ZnO 薄膜的择优取向反而降低。这是因为虽然薄膜的厚度随着 Ar/O₂ 比上升而增加，但工作气体中 O₂ 含量降低了，使得薄膜中 ZnO 含量也减少，许多 Zn 原子还未被氧化。图 5.4 给出了不同 Ar/O₂ 比下沉积的 ZnO 薄膜硫化后的 XRD 谱图。如图 5.4 所示，

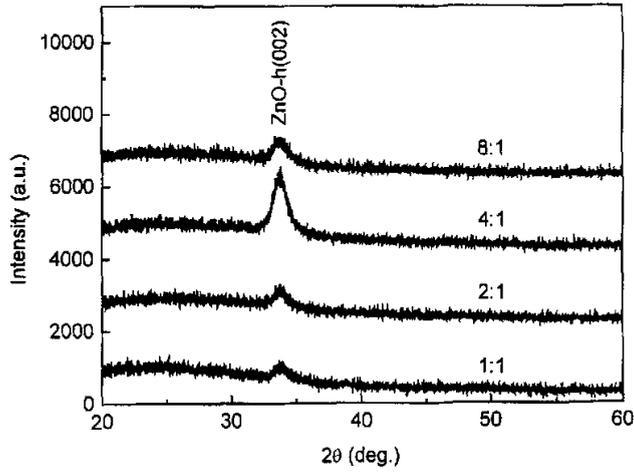


图 5.3 不同 Ar/O₂ 比下沉积的 ZnO 薄膜的 XRD 谱图

Fig. 5.3 XRD patterns of the ZnO films deposited with various Ar/O₂ ratios.

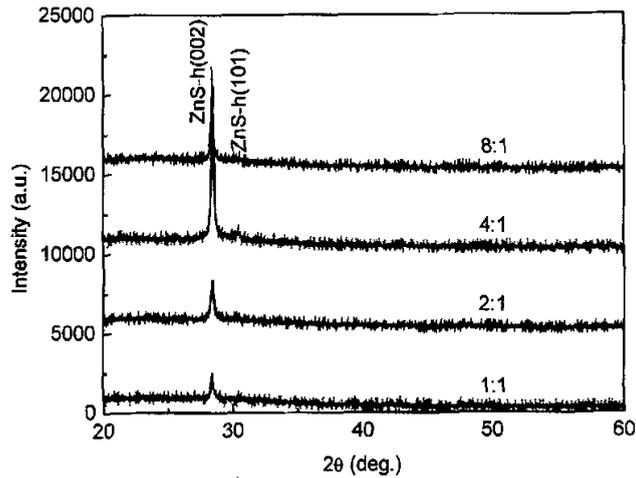


图 5.4 不同 Ar/O₂ 比下沉积的 ZnO 薄膜硫化后的 XRD 谱图

Fig. 5.4 XRD patterns of the deposited ZnO films with various Ar/O₂ ratios after sulfidation.

所有的薄膜也仅仅出现 ZnS(002)强峰和(101)弱峰,沿 ZnS(002)晶面择优取向生长,并且 ZnS 薄膜的择优取向随 Ar/O₂ 比的变化趋势与图 5.3 中的类似。由表 1 可知,

ZnS 薄膜择优取向的增强同样是因为薄膜厚度增加的结果。当 Ar/O₂ 比达到 8:1 时, ZnS 薄膜择优取向的降低可能是由于薄膜结晶状态的变差, 这从表 5.1 中的 FWHM 值的比较可以得出。

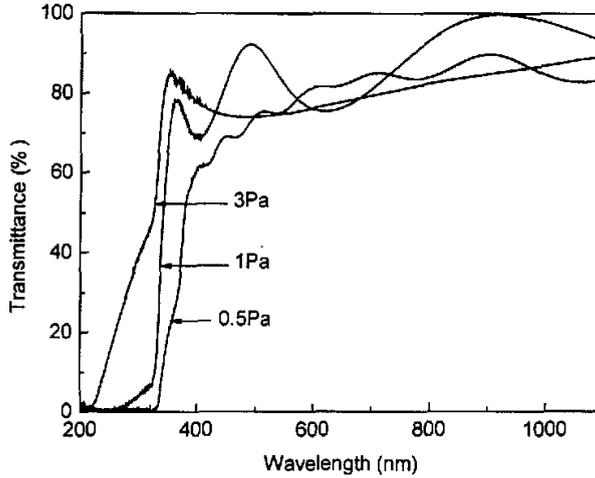


图 5.5 不同工作气压下沉积的 ZnO 薄膜硫化后的透过光谱

Fig. 5.5 Optical transmission spectra of the sputtered ZnO films at various deposition pressure after sulfidation.

图 5.5 是不同工作气压下沉积的 ZnO 薄膜硫化后的紫外-可见透过光谱。如图 5.5 所示, 该组薄膜在可见光范围内的透过率约为 80%, 1 Pa 气压下沉积的 ZnO 薄膜硫化后, 其吸收边出现在 340 nm 处, 对应于 ZnS 特征吸收边。这也显示, 1 Pa 气压下沉积的 ZnO 薄膜能全部转变为 ZnS。从图 5.5 中还发现, 3 Pa 气压下沉积的 ZnO 薄膜硫化后, 在 ~340 nm 处也出现了一个吸收边。这表明, 3 Pa 气压下也沉积了少量的 ZnO 薄膜, 硫化后全部转变为 ZnS, 但由于 ZnS 薄膜的厚度很小, 所以在图 5.2 中未能观察到 ZnS 衍射峰。而该吸收边的宽化可能是因为薄膜太薄, 易受到衬底的影响。如图 5.5 所示, 0.5 Pa 气压下沉积的 ZnO 薄膜硫化后, 吸收边也出现了宽化, 这可能是因为薄膜中还存在残余的 ZnO, 但其含量较少, 所以在图 5.2 中未发现 ZnO 衍射峰。我们认为, 由于 0.5 Pa 工作气压比 1 Pa 低, 使得被溅射出的 Zn 原子具有更大的平均自由程, 所以 Zn 原子到达衬底表面时的能量也更大, 从而导致溅射沉积的 ZnO 薄膜更加致密。这将使 H₂S 气相与 ZnO 固相的接

触面积变小, 而晶粒表面 H_2S 的吸附量也相应减小, 最终导致 ZnO 薄膜不能完全硫化而残留下少量的 ZnO。

图 5.6 是不同 Ar/ O_2 比下沉积的 ZnO 薄膜硫化后的紫外-可见透过光谱。由图 5.6 可见, 不同 Ar/ O_2 比下沉积的 ZnO 薄膜硫化后的带间吸收边都位于 340 nm 处, 表明不同 Ar/ O_2 比下沉积的 ZnO 薄膜硫化后, 全部都生成了 ZnS。而 1 Pa 工作压力和 Ar/ O_2 比为 4:1 条件下沉积的 ZnO 薄膜硫化后的吸收边最陡峭, 表明该 ZnS 薄膜的晶粒尺寸和组成分布更加均匀。

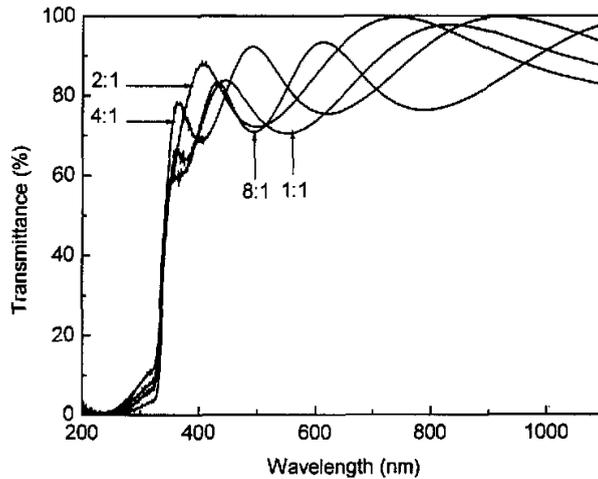


图 5.6 不同 Ar/ O_2 比下沉积的 ZnO 薄膜硫化后的透过光谱

Fig. 5.6 Optical transmission spectra of the deposited ZnO films with the different Ar/ O_2 ratios after sulfidation.

通过在不同工作压力和 Ar/ O_2 比条件下沉积的 ZnO 薄膜硫化后的特性研究, 可以得到如下结论:

- (1) 当工作压力高于 1 Pa 时, 得到很薄的 ZnS 薄膜, 因为受到衬底的影响, 吸收边有较大宽化; 低于 1 Pa 时, 沉积的 ZnO 薄膜太厚、太致密而不能完全硫化, 且吸收边也出现宽化。
- (2) 在较高的 Ar/ O_2 比下沉积的 ZnO 薄膜硫化后得到的 ZnS 薄膜, 具有好的结晶状态。但 Ar/ O_2 比过高 (大于 4:1) 时, ZnS 薄膜的结晶状态会变差。在 1 Pa 工作压力和 4:1 的 Ar/ O_2 比条件下沉积的 ZnO 薄膜, 硫化后能得到好的结晶质

量和好的透过光谱特性。

5.2.2 膜厚对 ZnS 薄膜结构特性的影响

图 5.7 是不同时间下沉积的 ZnO 薄膜的 XRD 谱图。从图 5.7 中发现,所有 ZnO 薄膜仅在 $\sim 34^\circ$ 出现一个衍射峰,对应于 ZnO(002)晶面。而且,薄膜的沉积时间越长,ZnO(002)晶面的择优取向越高,我们认为,这与图 5.1 和 5.3 一样也是因为薄膜厚度的增加而导致。图 5.8 给出了不同时间下沉积的 ZnO 薄膜硫化后的 XRD 谱图。如图 5.8 所示,除了六角结构 ZnS(101)衍射峰外,一个强的 ZnS(002)峰出现在所有被硫化后的薄膜中。这表明,不同时间下沉积的 ZnO 薄膜在 500°C 硫化 2 h 后,转变为六角晶体结构的 ZnS。该硫化反应是 S 替换 ZnO 晶格格点上 O 的过程,它是通过吸附、表面反应、解吸附以及 S 和 O 的扩散等步骤完成。由图 5.8 可见,随着沉积时间的增加,ZnS(002)晶面的择优取向变强,这也是薄膜厚度的增加所导致。同时,还观察到,ZnO(002)衍射峰仍出现在最厚的硫化后的薄膜中,而在其它硫化后的薄膜中,不存在残留的 ZnO 衍射峰。这表明,沉积时间 ≤ 30 min 时,溅射的 ZnO 薄膜硫化后能全部转变为 ZnS,而沉积时间 > 30 min 时,溅射的 ZnO 薄膜硫化后,只能部分地生成 ZnS。

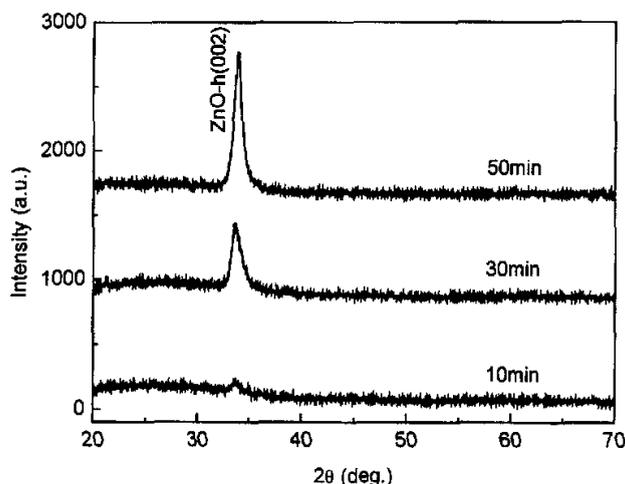


图 5.7 不同时间下沉积的 ZnO 薄膜的 XRD 谱图

Fig. 5.7 XRD spectra of the as-sputtered ZnO films with various deposition time.

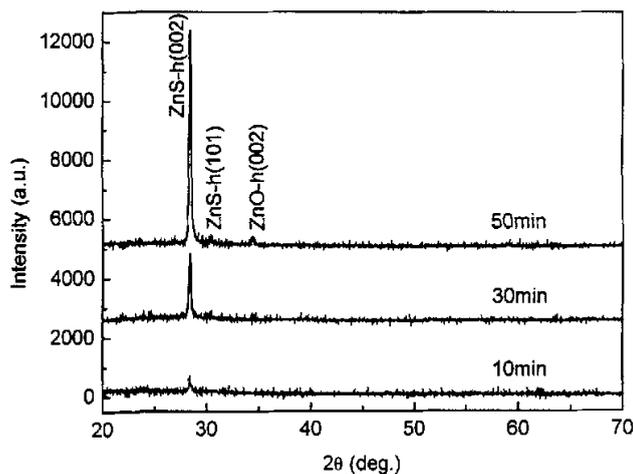


图 5.8 不同时间下沉积的 ZnO 薄膜硫化后的 XRD 谱图

Fig. 5.8 XRD spectra of the as-sputtered ZnO films with various deposition time after sulfidation.

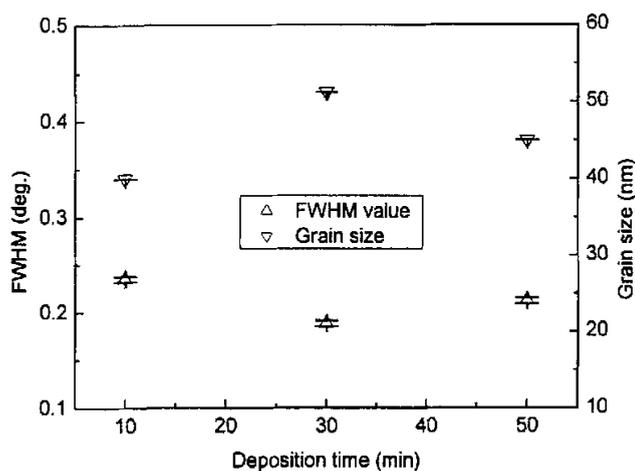


图 5.9 ZnS(002)衍射峰的 FWHM 值及其平均粒径与沉积时间的关系

Fig. 5.9 Dependences of the FWHM values of the ZnS (002) peak and mean grain size on the deposition time of the ZnO films.

图 5.9 是硫化后的薄膜 ZnS(002)衍射峰的 FWHM 值、平均粒径与 ZnO 薄膜沉积时间的关系。晶粒大小可由 Scherrer 公式计算。从图 5.9 中发现，随着沉积时间

从 10 min 增加到 30 min, ZnS(002)峰的 FWHM 值降低, 晶粒尺寸相应地增大。这表明, 较厚的 ZnO 薄膜在 500°C 硫化 2 h 后, 所得 ZnS 薄膜结晶状态更好, 而太薄的 ZnO 薄膜硫化后, 结晶状态较差。我们认为, 可能是衬底对薄的 ZnS 薄膜性质产生了较大的影响, 但较厚的 ZnS 薄膜受衬底的影响很小。当沉积时间增加到 50 min 时, FWHM 值反而变大, 平均粒径则相应地减小, 可能是因为太厚的 ZnO 薄膜仅部分硫化, 导致生成的 ZnS 结晶状态较差。

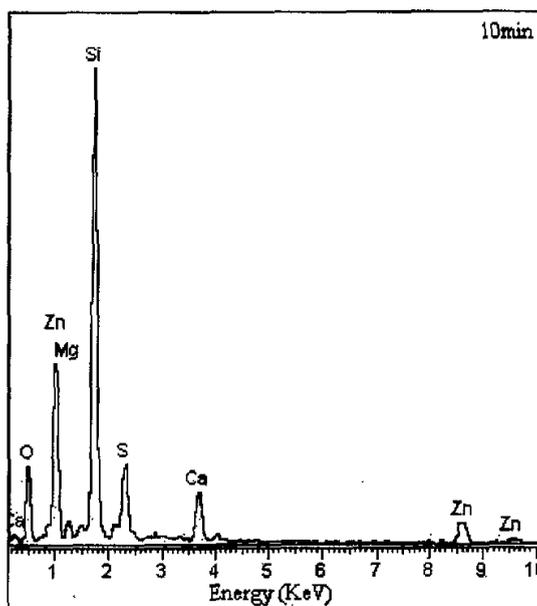


图 5.10 10min 溅射沉积的 ZnO 薄膜硫化后的 EDX 谱图

Fig. 5.10 EDX spectrum of the 10min deposited ZnO film after sulfidation.

图 5.10 是 10 min 溅射沉积的 ZnO 薄膜硫化后的 EDX 谱图。而不同时间下沉积的 ZnO 薄膜硫化后的 S/Zn 原子比在图 5.11 中给出。从图 5.11 中可以发现, 10 min 和 30 min 沉积的 ZnO 薄膜硫化后的 S/Zn 原子比接近标准化学计量比。这也证实了, 当沉积时间 ≤ 30 min 时, ZnO 薄膜硫化后能完全转变为 ZnS 薄膜。而沉积时间为 50 min 时, ZnO 薄膜硫化后的 S/Zn 比低于标准化学计量比, 即不完全硫化, 这与图 5.8 和 5.9 中的结果完全吻合。

图 5.12 是不同时间下沉积的 ZnO 薄膜硫化后的透过光谱图。由图 5.12 可见, 在 340 nm 处的吸收边出现在所有硫化后的薄膜中。其中, 400 nm 厚度的 ZnS 薄膜的吸收边最陡峭, 表明 30 min 沉积的 ZnO 薄膜硫化后的组成和晶粒分布更均匀。

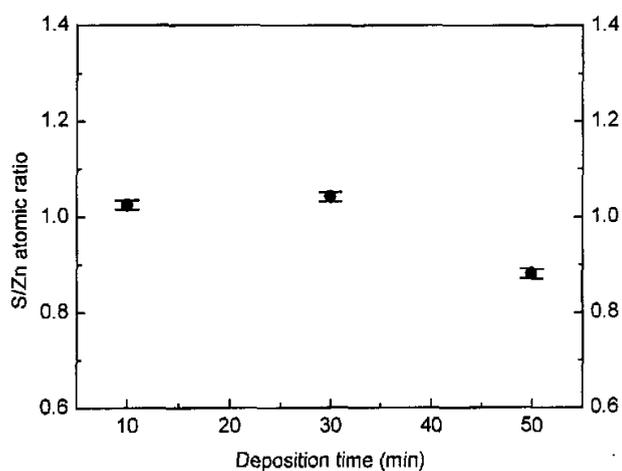


图 5.11 ZnO 薄膜硫化后的 S/Zn 原子比随沉积时间的关系

Fig. 5.11 S/Zn atomic ratios of the sulfurized ZnO films versus deposition time of ZnO films.

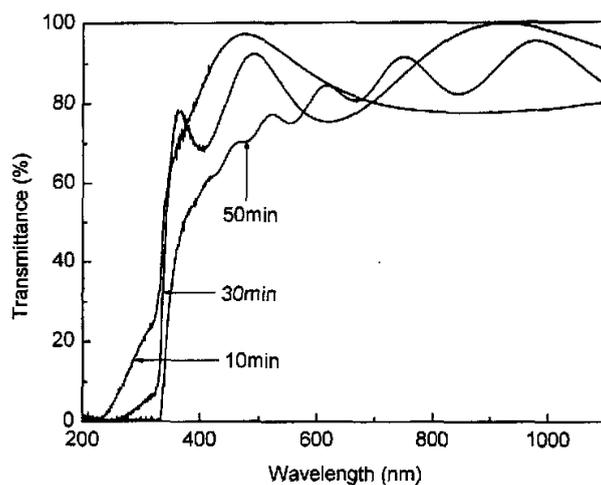


图 5.12 不同时间下沉积的 ZnO 薄膜硫化后的透过光谱

Fig. 5.12 Optical transmission spectra for the different-time as-deposited ZnO films after sulfidation.

如图 5.12 所示, 最薄的 120 nm 和最厚的 650 nm 的 ZnS 薄膜的吸收边都出现了宽化, 与图 5.5 中的结果很类似。我们认为, 前者是由于薄膜厚度太小, 衬底对薄膜

产生了较大影响,这在 CBD 沉积的 ZnS 薄膜中也有过类似的报道^[10]。而后者则是因为该薄膜中 ZnS 和 ZnO 两相同时存在,即 ZnO 薄膜不完全硫化,从而导致吸收边的宽化。此外,从图 5.12 中还观察到,400 nm 厚度的 ZnS 薄膜在可见光范围内的透过率达 80%。而图 5.13 给出了 $(\alpha h\nu)^2$ 与 $h\nu$ 的关系。根据图 5.13,我们得到了 10 min、30 min 和 50 min 沉积的 ZnO 薄膜硫化后的带隙,分别是 3.61 eV、3.68 eV 和 3.65 eV。

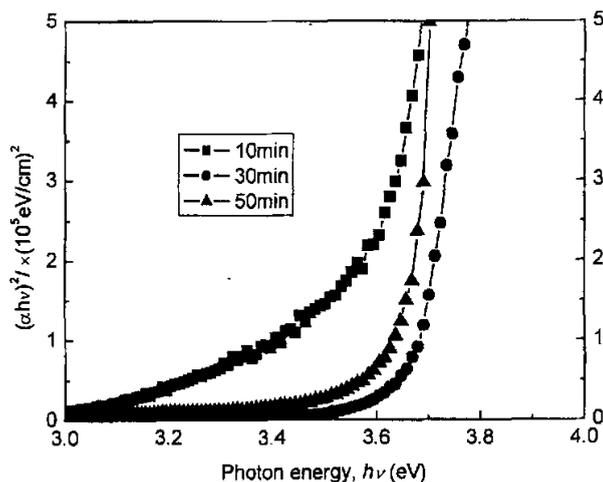


图 5.13 不同时间下沉积的 ZnO 薄膜硫化后的吸收系数 $(\alpha h\nu)^2$ 与入射光光子能量 $h\nu$ 的关系

Fig. 5.13 Profiles of $(\alpha h\nu)^2$ against $h\nu$ for the various-time as-deposited ZnO films after 500°C sulfidation for 2h.

综合以上讨论的结果,我们认为,30 min 沉积的 ZnO 薄膜直接硫化得到的 ZnS 薄膜,具有好的结晶状态、S/Zn 原子比和透过光谱特性。此外,在前面的第三、四章中,ZnO 薄膜先经过退火,然后进行了硫化。因此,我们也将未退火和退火的 ZnO 薄膜硫化后的特性进行比较。

图 5.14 是在 1 Pa 工作气压和 Ar/O₂ 为 4:1 条件下沉积的 ZnO 薄膜退火前后及其硫化后的表面形貌像。从图 5.14 中可以发现,ZnO 薄膜退火前后的晶粒大小和致密性几乎没有变化,这可能是由于在生长 ZnO 薄膜过程中,ZnO(002)晶面有高的择优取向特性。而 ZnO(002)晶面择优取向是因为六角结构(002)面具有最小的表面能,该(002)晶面对应于最密排列形式^[11,12]。由图 5.14 可见,当两种 ZnO 薄膜在

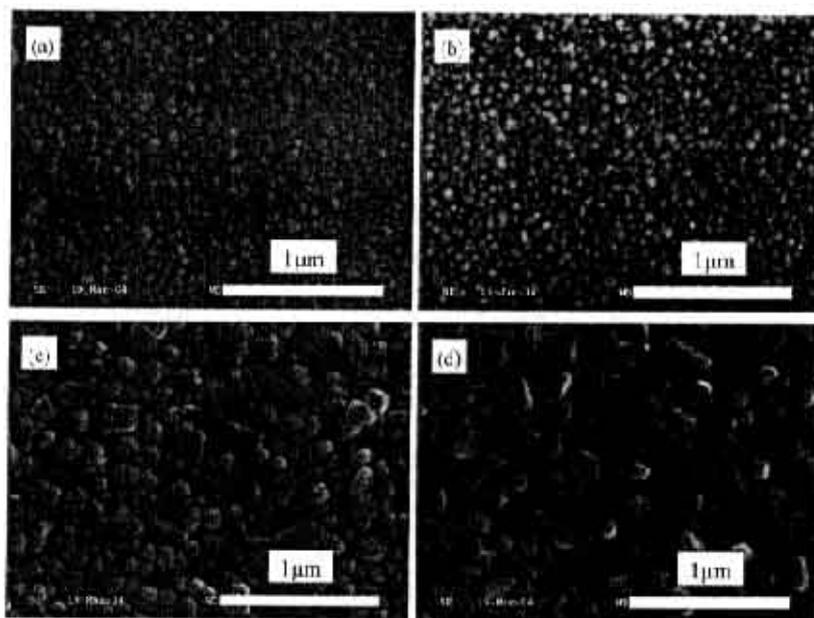


图 5.14 ZnO 薄膜硫化前后的表面形貌图. (a)未退火的 ZnO, (b)空气中退火的 ZnO, (c)未退火的 ZnO 硫化, (d)空气中退火的 ZnO 硫化

Fig. 5.14 SEM images of the (a) as-deposited and (b) in-air annealed ZnO films, and ZnS films converted from the (c) as-deposited and (d) in-air annealed ZnO films.

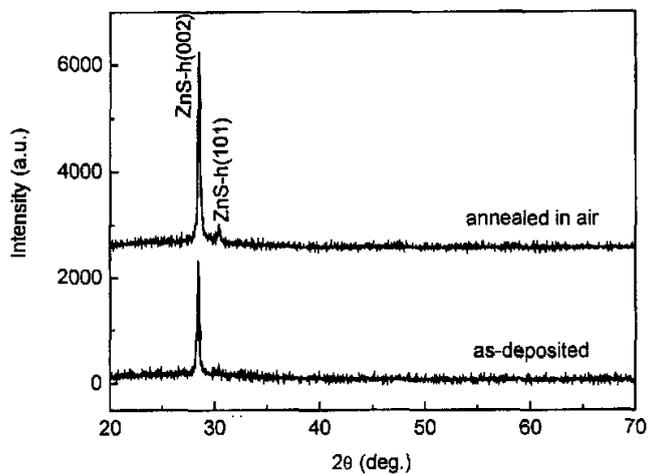


图 5.15 未退火和空气中退火的 ZnO 薄膜硫化后的 XRD 谱图

Fig.5.15 XRD spectra of the as-deposited and in-air annealed ZnO films after sulfidation.

500°C硫化2 h后, 由于ZnS晶胞比ZnO晶胞大以及硫化过程中ZnS再结晶生长, 导致ZnS薄膜的晶粒比ZnO薄膜的晶粒要明显大。而两种ZnS薄膜的晶粒大小几乎相同, 我们认为, 这也是由于ZnS(002)晶面易择优取向生长的缘故。

图 5.15 是未退火和空气中退火的 ZnO 薄膜硫化后 XRD 谱图。由图 5.15 可见, 两种条件下制备的 ZnS 薄膜都是六角晶体结构, 且沿 ZnS(002)晶面择优取向生长, ZnS(002)衍射峰的 FWHM 值分别为 0.188° 和 0.165° , 平均粒径分别为 43nm 和 49nm。这表明, 未退火和空气中退火的 ZnO 薄膜硫化后, 具有相当的结晶质量。

通过不同厚度的 ZnO 薄膜硫化后的研究以及未退火和退火的 ZnO 薄膜硫化后的对比, 我们得到如下结论:

- (1) 不同时间下沉积的 ZnO 薄膜硫化后, 生成了六角晶体结构的 ZnS, 沿 ZnS(002)晶面择优取向生长。当沉积时间 ≤ 30 min 时, 能完全转变为 ZnS, 而沉积时间 >30 min, 只能部分生成 ZnS。
- (2) 厚度太小的 ZnO 薄膜硫化后, 由于受到衬底的影响, 导致结晶状态变差和吸收边宽化。太厚的薄膜因未完全硫化, 也存在吸收边宽化。在 1 Pa 工作气压、Ar/O₂ 比为 4:1 以及 30 min 沉积时间下溅射的 ZnO 薄膜硫化后, 有较好的质量, 且与空气中退火的 ZnO 薄膜硫化后得到的 ZnS 薄膜具有相当的结晶质量。

参考文献

1. 薛增泉, 吴全德, 李浩等. 薄膜物理. 第一版. 北京: 电子工业出版社, 1991, p. 109-112
2. H. Gong, Y. Wang, Z. Yan *et al.* The effect of deposition conditions on structure properties of radio frequency reactive sputtered polycrystalline ZnO films. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2002 5: 31-34
3. G. Xiong, J. Wilkinson, B. Mischuck *et al.* Control of p- and n-type conductivity in sputter deposition of undoped ZnO. *Applied Physics Letters*, 2002 80: 1195-1197
4. 李伙全, 宁兆元, 程珊华等. 射频磁控溅射沉积的ZnO薄膜的光致发光中心和漂移. *物理学报*, 2004 53(3): 867-870
5. R. Hong, H. Qi, J. Huang *et al.* Influence of oxygen partial pressure on the structure and photoluminescence of direct current reactive magnetron sputtering ZnO thin films. *Thin Solid*

Films, 2005 473: 58-62

6. L.-J. Meng, M. P. dos Santos. Direct current reactive magnetron sputtered zinc oxide thin films -the effect of the sputtering pressure. *Thin Solid Films*, 1994 250: 26-32
7. L.-J. Meng and M P dos Santos. Characterization of ZnO films prepared by dc reactive magnetron sputtering at different oxygen partial pressures. *Vacuum*, 1995 46: 1001-1004
8. J. J. Chen, Y. Gao, F. Zeng *et al.* Effect of sputtering oxygen partial pressures on structure and physical properties of high resistivity ZnO films. *Applied Surface Surface*, 2004 223: 318-329
9. Y. Zhang, G. Du, D. Liu *et al.* Crystal growth of undoped ZnO films on Si substrates under different sputtering conditions. *J. Crystal Growth* , 2002 243: 439-443
10. J. Vidal, O. Vigil, O. de Melo, et al. Influence of NH_3 concentration and annealing in the properties of chemical bath deposited ZnS films. *Materials Chemistry and Physics*, 1999 61: 139-142
11. J. F. Chang, H. L. Wang and M. H. Hon. Studying of transparent conductive ZnO:Al thin films by RF reactive magnetron sputtering. *J. Crystal Growth*, 2000 211: 93-97
12. 杜经宁, J. W. 迈耶, L. C. 费尔德曼著. 黄信凡等译. 电子薄膜科学. 第一版. 北京: 科学出版社, 1997, p. 24-46

第六章 硫化气氛对 ZnS 薄膜结构特性的影响

在前面几章中,我们将 DC 反应磁控溅射的 ZnO 薄膜在 H_2S 气氛中进行硫化反应而转变为 ZnS,研究了硫化温度和硫化时间、ZnO 退火条件及 ZnO 沉积参数对溅射-硫化法制备的 ZnS 薄膜特性的影响。同时,也探讨了 ZnO 薄膜的硫化机理,知道 $\text{ZnO} \rightarrow \text{ZnS}$ 转变是通过吸附、表面反应、解吸附及扩散等步骤完成。

另外, H_2S 和硫粉是两种常见的 S 源物质。其中, H_2S 是一种具有臭鸡蛋气味、无色、有毒的气体,常温常压下 1 体积水能溶解 2.6 体积的 H_2S ,许多金属在热的 H_2S 气体中都能反应生成金属硫化物。而硫粉则为淡黄色晶体,沸点为 444.6°C ,单质形式为 $\text{S}_8^{[1-3]}$ 。如 L. Dloczik 等人^[4, 5]报道了电化学沉积的 ZnO 单晶柱状物在硫蒸气或 H_2S 中可转变成六角结构的 ZnS 纳米管,但系统深入地关于这方面的研究还未见报道。特别是, ZnO 薄膜在不同硫化气氛中进行反应及其性能的差异还未知,而这些可能会影响 ZnS 薄膜的性质及其器件(如薄膜太阳能电池)的性能。所以在本章中,我们将 DC 反应溅射的 ZnO 薄膜在硫蒸气中进行硫化,并且与 H_2S 气氛中硫化进行了对比分析。

6.1 样品制备

ZnO 薄膜沉积条件如第三章所述。然后,将沉积的 ZnO 薄膜与过量的硫粉一起真空密封于玻璃管中,硫粉质量分别为 100 mg、60 mg 和 20 mg。最后,将密封的玻璃管置于管式炉中,在 500°C 进行硫化处理,硫化时间为 2 h~11 h。根据 van der Waals 方程^[6]计算可以得到,100 mg、60 mg 和 20 mg 硫粉在 500°C 分别对应于 9.4 atm、5.6 atm 和 1.9 atm 的硫蒸气。作为对比,沉积的 ZnO 薄膜在 1 atm 气压的 $\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2-\text{N}_2$ 气流中和 500°C 温度下硫化 2 h,详细的制备过程在前面几章中已有描述。最终得到的 ZnS 薄膜的厚度约为 400 nm。

6.2 结果与讨论

图 6.1 是反应溅射的 ZnO 薄膜分别在 9.4 atm 气压的硫蒸气和 H_2S 中硫化后的 XRD 谱图。从图 6.1 中发现,硫化前的薄膜中仅出现六角结构的 ZnO(002)衍射峰。在硫蒸气中硫化 2 h 后,除了 ZnO(002)峰外,还分别出现了六角结构 ZnS(002)、(110)

和(112)衍射峰。这表明, ZnO 薄膜在硫蒸气中硫化 2 h 后, 只能部分地转变为 ZnS。由图 6.1 可见, 随着硫化时间从 2 h 上升到 11 h, 薄膜的 ZnO(002)衍射峰逐渐消失, 只存在 ZnS(002)、(110)和(112)三个衍射峰, 但没有择优取向的特性。而 ZnO 薄膜在 H₂S 气氛中硫化 2 h 后, 全部转变为六角结构的 ZnS 薄膜, 且沿 ZnS(002)晶面择优取向生长。可见, 在同样的硫化温度下, 相同的 ZnO 薄膜在硫蒸气中需硫化 11 h 才能完全转变为 ZnS, 其硫化时间远长于在 H₂S 气氛中硫化的时间。

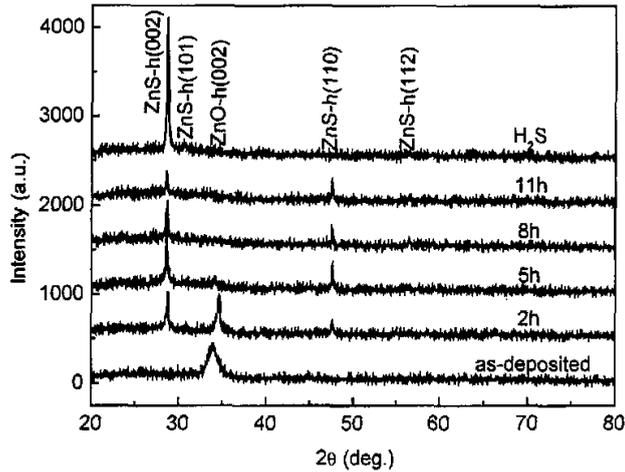
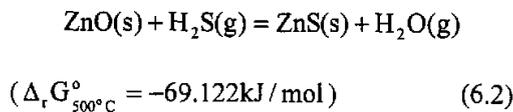
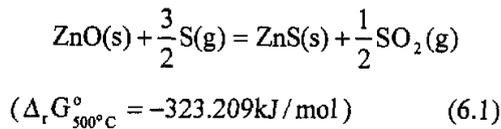


图 6.1 ZnO 薄膜及其在 9.4atm 气压的硫蒸气和 H₂S 中硫化后的 XRD 谱图

Fig. 6.1 XRD spectra of the as-sputtered ZnO films, before and after the 500°C sulfidation in the 9.4atm sulfur-vapor for 2h, 5h, 8h, and 11h, and in H₂S for 2h.

对于 ZnO 薄膜在硫蒸气和 H₂S 中硫化时间的差异, 我们可以从化学热力学上进行解释。ZnO 薄膜在两种硫化气氛中的反应可以表示如下:



而每个反应的标准吉布斯自由能变可由下列公式计算:

$$\Delta_r G_{500^\circ\text{C}}^\circ = \sum_B \nu_B \Delta_f G_{500^\circ\text{C},B}^\circ \quad (6.3)$$

$\Delta_r G_{500^\circ\text{C}}^\circ$ 和 $\Delta_f G_{500^\circ\text{C}}^\circ$ 分别表示在 500°C 温度下标准反应吉布斯能变和标准物质吉布斯形成能, $\Delta_f G_{500^\circ\text{C}}^\circ$ 可以由下式计算得到:

$$\Delta_f G_{773.15\text{K}}^\circ = \left\{ 0.7315 \times [\Delta_f G_{800\text{K}}^\circ - \Delta_f G_{700\text{K}}^\circ] + \Delta_f G_{700\text{K}}^\circ \right\} \quad (6.4)$$

其中, 纯物质的 $\Delta_f G_{700\text{K}}^\circ$ 和 $\Delta_f G_{800\text{K}}^\circ$ 能够直接从化学热力学数据文献中获得^[7]。由上述两个反应的 $\Delta_r G_{500^\circ\text{C}}^\circ$ 都为负值, 可以知道这两个反应从化学热力学上都能从左向右自发地进行, 而且 ZnO 薄膜在硫蒸气中反应似乎要比在 H₂S 气氛中反应更容易, 但这与图 6.1 给出的结果不一致。因此, 我们认为, 在实际的硫化反应中还存在动力学因素的影响。进一步的分析发现, 500°C 的硫蒸气并不是单一的 S 气体, 还包括 S₂、S₃、S₄、S₅、S₆、S₇ 和 S₈ 等气体组分。根据公式(6.4), 我们计算得到, 硫蒸气中各组分的标准摩尔形成吉布斯能如表(6.1)所示:

表 6.1 硫蒸气中各组分的 $\Delta_f G_{500^\circ\text{C}}^\circ$ 值

Table 6.1 $\Delta_f G_{500^\circ\text{C}}^\circ$ values for each component in sulfur-vapor.

	S	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅	S ₆	S ₇	S ₈
$\Delta_f G_{500^\circ\text{C}}^\circ$ (KJ/mol)	176.284	13.239	24.137	25.275	20.650	6.517	6.534	4.105

从表(6.1)中各组分的 $\Delta_f G_{500^\circ\text{C}}^\circ$ 值的比较可知, 在 500°C 硫化温度下, S 气体组分远不及硫蒸气中其它组分稳定, 这使得硫蒸气中 S 组分的含量很低, 并且硫蒸气中主要组分为 S₆、S₇ 和 S₈。另外, 我们从式(6.4)也计算得到, H₂S 在 500°C 的标准摩尔形成吉布斯能为 -45.345 kJ/mol, 表明 H₂S 比所有硫蒸气的组分都要稳定。在第三章中, 我们对 ZnO 薄膜在 H₂S 气氛中硫化的特性进行过讨论, 并提出了完成硫化转变所需的五个步骤。我们认为, 在硫蒸气中硫化的过程也是通过类似的五个步骤完成, 所以 ZnO 薄膜在不同硫化气氛中转变都要进行以下五个步骤: (a) 硫化气体通过薄膜表面和晶粒间隙吸附于晶粒表面; (b) 晶粒表面的 O 发生反应生成 SO₂(或 H₂O(g)和 S); (c) 生成的 SO₂(或 H₂O(g))通过解吸附离开晶粒表面; (d) S 从

晶粒表面向内扩散并占据晶格格点上 O 的位置；(e) 晶格中的 O 外扩散到晶粒表面。可见，虽然从化学热力学上分析，ZnO 薄膜在硫蒸气中硫化要比在 H₂S 气氛中硫化快，但由于两种硫化过程（ZnO→ZnS 转化）都是通过 O 的外扩散和 S 的内扩散等步骤完成，所以硫蒸气中 S 组分含量低将会导致整个硫化过程的速度慢，而在 H₂S 中却没有这样的影响。其它影响硫化过程的因素将在后面进一步讨论。

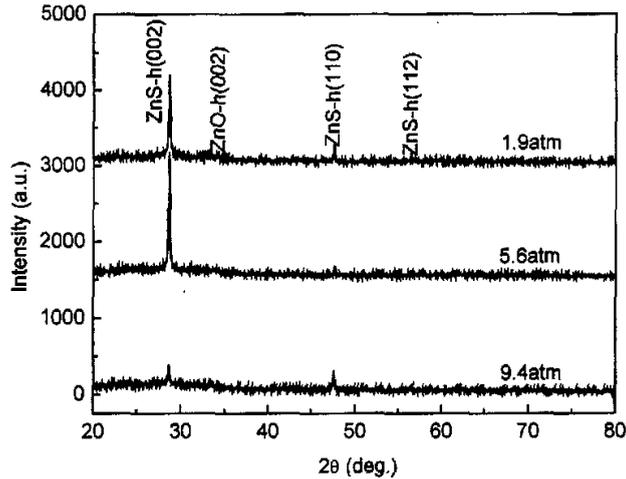


图 6.2 ZnO 薄膜在 500°C 温度下和不同气压的硫蒸气中硫化 11h 后的 XRD 谱图

Fig. 6.2 XRD spectra of the ZnS films formed in the 9.4atm, 5.6atm and 1.9atm sulfur-vapor at 500°C for 11h.

图 6.2 是 ZnO 薄膜在不同气压的硫蒸气中硫化后的 XRD 谱图。从图 6.2 中可以看到，随着硫蒸气气压从 9.4 atm 减小到 5.6 atm，薄膜开始出现 ZnS(002)晶面择优取向的特性。产生这种现象的原因可能是，硫蒸气气压的降低使得气体密度也相应地减小，S 原子之间以及 S 原子与其它组分之间碰撞形成 S₂、S₃、S₄、S₅、S₆、S₇ 和 S₈ 的概率将降低，从一定程度上增加了单位体积硫蒸气内 S 组分的含量，所以硫蒸气气压的降低有助于晶格中的 O 被 S 替换和 ZnO→ZnS 转变，导致 ZnS(002)晶面择优取向。但当硫蒸气气压太低（1.9atm）时，不仅 ZnS(002)晶面择优取向降低，而且在硫化后的薄膜中还出现了弱的 ZnO(002)衍射峰。这表明，当硫蒸气气压太低时，ZnO 薄膜硫化不完全。

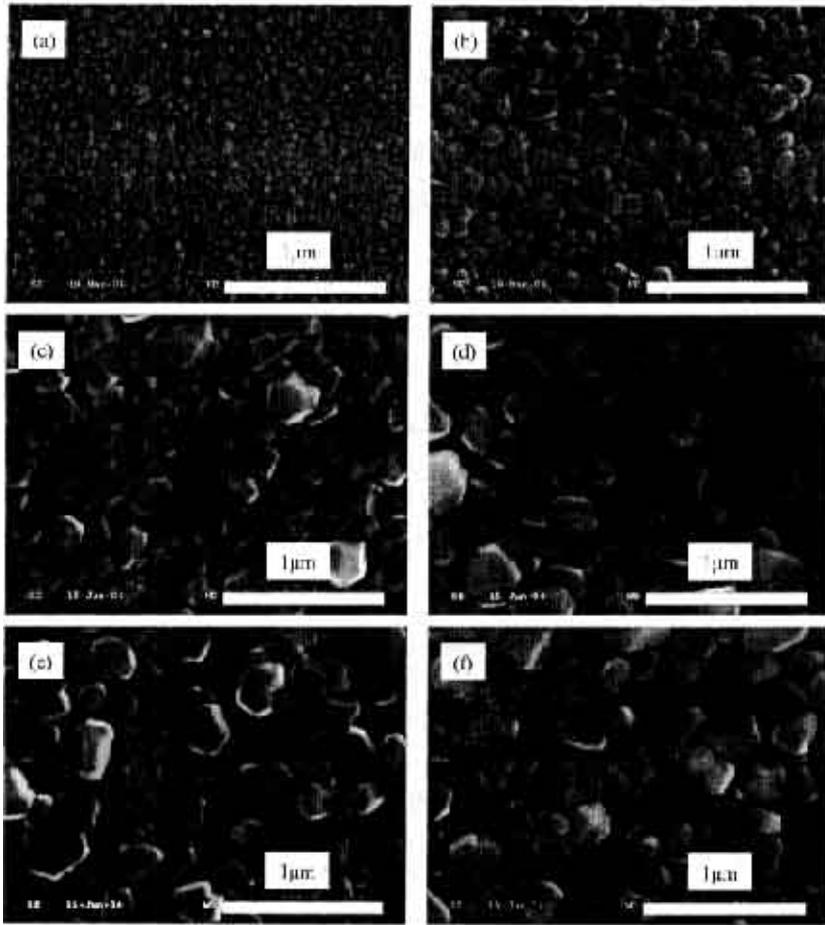


图 6.3 ZnO 薄膜硫化前后的 SEM 图. (a)ZnO 薄膜, (b)H₂S 中硫化, 在 9.4atm 硫蒸气中分别硫化(c)2h 和(d)11h 以及在(e)5.6atm 和(f)1.9atm 硫蒸气中硫化 11h

Fig. 6.3 SEM images of (a) as-sputtered ZnO films, and them sulfurized in (b) H₂S for 2h, in the 9.4atm sulfur-vapor for (c) 2h and (d) 11h, and in the (e) 5.6atm and (f) 1.9atm sulfur-vapor for 11h, respectively.

图 6.3 是 ZnO 薄膜硫化前后的 SEM 图。由图 6.3 可见, ZnO 薄膜硫化后, 其晶粒尺寸都有明显的增大。但 ZnO 薄膜在硫蒸气中硫化与在 H₂S 中硫化相比, 前者晶粒比后者晶粒更大。从图 6.3 中还发现, ZnO 薄膜在 9.4 atm 的硫蒸气中硫化 11 h 与硫化 2 h 相比, 前者晶粒有所变大。而当硫蒸气气压从 9.4 atm 降低到 1.9 atm 时, ZnS 薄膜的晶粒大小几乎没有变化。我们认为, 在不同气氛中硫化后的薄膜晶

粒大小的差异可能与这两种硫化气体的气压不同有关。当 ZnS 薄膜处于高压硫蒸气中时，高压硫蒸气不仅能阻止 ZnS 薄膜的蒸发，而且硫的富集有助于晶界的移动，这些都有利于 ZnS 再结晶生长^[8]。因此，我们认为，ZnO 薄膜在高压硫蒸气中硫化比在 H₂S 气氛中更容易进行 ZnS 固相再结晶，从而使得前者的晶粒比后者的晶粒更大。此外，在前面几章中，我们曾经讨论过，越致密的薄膜会使固/气接触面积更小，晶粒表面吸附的气体量也减少，结果导致 ZnO 薄膜硫化不完全或更难硫化。并且，薄膜晶粒的变大使得原子扩散距离变长，也会导致 ZnO 薄膜转变为 ZnS 需要更长的时间。

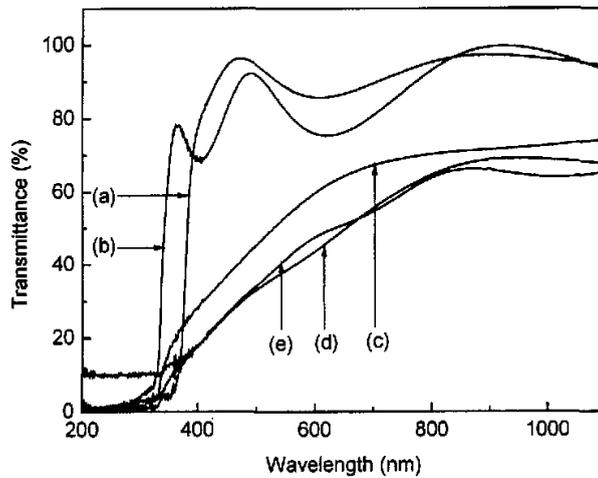


图 6.4 ZnO 薄膜硫化前后的紫外-可见透过光谱。(a)硫化前,(b)H₂S 中硫化,在(c)1.9atm、(d)5.6atm 和(e)9.4atm 的硫蒸气中硫化 11h

Fig. 6.4 Optical transmission spectra of (a) as-sputtered ZnO films and them after sulfidation in (b) H₂S for 2h and in the (c) 1.9atm, (d) 5.6atm and (e) 9.4atm sulfur-vapor for 11h.

图 6.4 是 ZnO 薄膜硫化前后的紫外-可见透过光谱。由图 6.4 可见，未硫化的 ZnO 薄膜的吸收边出现在 370 nm 处，而 ZnO 薄膜在 H₂S 或硫蒸气中硫化后，吸收边移向 340 nm 处，对应于 ZnS 的特征吸收边。从图 6.4 中还发现，ZnO 薄膜在 H₂S 中硫化与在硫蒸气中硫化相比，前者在可见光范围内的透过率达 80%，且吸收边很陡峭，表明该薄膜的组成比后者更加均匀。而 ZnO 薄膜在硫蒸气中硫化后，吸收边出现了很大的宽化，可能是由于在这些薄膜中除了 ZnS 外，还存在其它杂质相，这是因为不同的材料对应着不同的透过光谱特性^[9-13]。在第三章中，我们曾

讨论过, ZnO 薄膜在 H_2S 中经过长时间的硫化后, 薄膜中部分的 S 会外扩散进入衬底, 从而导致薄膜的 S/Zn 比降低。因此, 我们认为, ZnO 薄膜在硫蒸气中硫化 11 h 后, 除了 S 替换晶格中的 O 外, 薄膜中的一些 S 会外扩散进入衬底, 同时来自衬底的部分 O 和 Si 也可能内扩散进入薄膜中, 并在薄膜中形成 O 和 Si 的杂质相。在第七章中, 我们将对此进行详细的讨论。

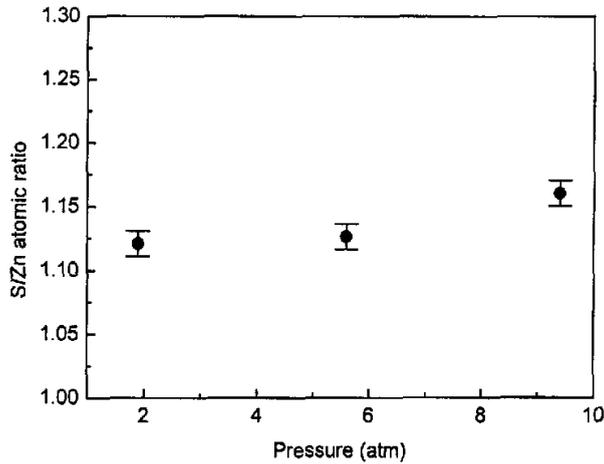


图 6.5 ZnO 薄膜在不同气压的硫蒸气中硫化后的 S/Zn 原子比

Fig. 6.5 S/Zn atomic ratios of the ZnS films formed in the various-pressure sulfur-vapor.

除了 O、Si 杂质相外, 在硫蒸气中制备的 ZnS 薄膜是否还有其它杂质相, 为此, 我们对薄膜进行了 EDX 分析。图 6.5 给出了 ZnO 薄膜在不同气压的硫蒸气中硫化后的 S/Zn 原子比。由图 6.5 可见, 这些薄膜的 S/Zn 比都高于标准化学计量比。在第三章中, 我们曾经发现, 在 H_2S 气氛中和 580°C 条件下硫化 2 h 得到的 ZnS 薄膜的 S/Zn 比为 1.14, 与硫蒸气中制备的 ZnS 薄膜的 S/Zn 比相当。但该薄膜的紫外-可见透过光谱中没有出现吸收边的宽化, 可能是由于该薄膜中过量的硫是以间隙原子形式存在的缘故。因此, 我们认为, 在硫蒸气中制备的 ZnS 薄膜表面会吸附有残余的硫, 它不仅导致了 ZnS 薄膜的 S/Zn 原子比偏高, 也是吸收边宽化的原因之一。很明显, 由于玻璃管中硫粉过量, 则在硫化完毕冷却的过程中, 部分残余的硫蒸气会沉积在薄膜表面, 形成残余的吸附硫。在第三章中, ZnO 薄膜在 H_2S 中硫化时, 当硫化温度 $< 444.6^\circ\text{C}$, 薄膜表面也会存在少量的残余硫。

通过 ZnO 薄膜在不同气氛中硫化的研究, 我们可以得到如下结论:

- (1) ZnO 薄膜在 H_2S 和硫蒸气中都能转变为六角结构的 ZnS, 但后者需要更长的时间, 这是由于硫蒸气中 S 组分的含量很低以及硫化时晶粒的长大的缘故, 而硫蒸气气压的降低则有利于 ZnS(002)晶面择优取向。
- (2) ZnO 薄膜硫化时, ZnS 再结晶在硫蒸气中比在 H_2S 中更容易进行, 导致前者有更大的晶粒, 同时由于薄膜中存在残余硫及 O、Si 等杂质相, 使其吸收边出现很大的宽化。
- (3) ZnO 薄膜在 H_2S 中容易转变为 ZnS, 且所得薄膜具有强的 ZnS(002)晶面择优取向和好的透过光谱特性。

参考文献

1. 张学铭, 耿守忠, 刘冰等. 化学小辞典. 第一版. 北京: 科学技术文献出版社, 1984, p. 279-282
2. 申泮文, 王积涛. 化合物词典. 第一版. 上海: 上海辞书出版社, 2002, p. 151-152
3. 周公度. 化学辞典. 第一版. 北京: 化学工业出版社, 2004, p. 442-446
4. L. Dloczik, R. Engelhardt, K. Ernst *et al.* Hexagonal nanotubes of ZnS by chemical conversion of monocrystalline ZnO columns. *Applied Physics Letters*, 2001 78: 3687-3689
5. L. Dloczik, R. Engelhardt, K. Ernst *et al.* Zinc sulfide columns by chemical conversion of zinc oxide. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2002 84: 33-36
6. J. A. Dean 主编. 魏俊发等译. 兰氏化学手册. 第一版. 北京: 科学出版社, 2003, p. 5.163-5.170
7. 巴伦(Ihsan Barin)主编. 程乃良等译. 纯物质热化学数据手册. 第一版. 北京: 科学出版社, 2003.10
8. Z. Z. Bandić, E. C. Piquette, J. O. McCaldin *et al.* Solid phase recrystallization of ZnS thin films on sapphire. *Applied Physics Letters*, 1998 72: 2862-2864
9. W. Tang, D. C. Cameron. Electroluminescent zinc sulphide devices produced by sol-gel processing. *Thin Solid Films*, 1996 280: 221-226
10. G. Shimaoka, Y. Suzuki. Preparation and optical properties of $Zn_xCd_{1-x}S$ films. *Applied Surface*

Science, 1997 113/114: 528-533

11. K. M. Yeung, W. S. Tsang, C. L. Mak *et al.* Optical studies of ZnS:Mn films grown by pulsed laser deposition. *J. Applied Physics*, 2002 92: 3636-3640
12. T. K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna. Effect of substrate temperature on the physical properties of DC reactive magnetron sputtered ZnO films. *Optical Materials*, 1999 13: 239-247
13. 刘恩科, 朱秉升, 罗晋生. 半导体物理学. 第一版. 北京: 电子工业出版社, 2003, p. 323

第七章 RF 磁控溅射的 ZnO 和 Zn 薄膜硫化的研究

目前,磁控溅射方法主要分为直流(DC)磁控溅射法和射频(RF)磁控溅射法。在前面几章中,我们运用 DC 磁控溅射法沉积了 ZnO 薄膜,然后将其进行硫化处理而得到 ZnS 薄膜。虽然运用这两种溅射方法,使用 Zn 金属靶材通过反应溅射(Ar-O₂气氛中)都能沉积 ZnO 薄膜,但 RF 磁控溅射法与 DC 磁控溅射法相比较,前者得到的薄膜更加致密,且不要求靶材具有导电性^[1, 2]。这是因为在 RF 溅射中,放电过程有以下三个特点:(1)在两极之间不断振荡运动的电子能从高频电场中获得足够的能量并使得气体分子电离,而由电极产生的二次电子对于维持放电的重要性相对下降。(2)高频电场可以经由其它阻抗形式耦合进入沉积室,而不必要求电极(即靶材)一定是导体。(3)在靶材上建立起负偏压,导致气体离子对其产生自发的轰击和溅射。因此,采用 RF 电源将使溅射过程摆脱靶材导电性的限制。

目前,DC 和 RF 反应磁控溅射法制备 ZnO 薄膜的研究报道也较多,而且所得 ZnO 薄膜都具有沿 *c* 轴择优取向生长的特征^[3-6]。如 Z. Li 等人^[7]对 DC 和 RF 磁控溅射沉积的 ZnO 薄膜的性质进行了对比研究,发现 RF 溅射沉积的 ZnO 薄膜的 XRD 衍射峰的 FWHM 值要优于 DC 溅射沉积的 ZnO 薄膜。而 K. Tominaga 等人^[8]则对反应溅射过程中 Zn 金属靶材的氧化进行了研究,结果表明,O₂分压的上升导致了靶材氧化程度的增加。因此,有必要对 RF 反应磁控溅射的 ZnO 薄膜进行硫化研究,并与前面几章中 DC 反应磁控溅射的 ZnO 薄膜的硫化进行比较。

此外,在本论文的绝大部分内容中,我们都围绕 ZnO→ZnS 转变来研究 ZnO 的硫化以及 ZnS 薄膜的特性。所以,在本章中,我们对 RF 磁控溅射的 Zn 薄膜进行了硫化研究,并将其与 ZnO 薄膜硫化进行对比,为了对 ZnS 薄膜的硫化法制备特点有一个全面的、深入的理解。

7.1 样品制备

ZnO 薄膜沉积条件如第三章所述,沉积时间和工作气压分别为 60 min 和 1 Pa,溅射功率为 40 W、80 W 和 120 W。80 W 和 120 W 功率下沉积的 ZnO 膜厚分别约为 100 nm 和 150 nm。然后,将沉积的 ZnO 薄膜与过量硫粉一起真空密封于玻璃管中,硫粉质量为 60 mg,在 500°C 对应于 5.6 atm 的蒸气压。最后,将密封的玻

璃管置于管式炉中, 在 500°C 进行硫化处理, 40 W、80 W 和 120 W 功率下沉积的 ZnO 薄膜的硫化时间分别为 11 h、11 h~26 h 和 22 h, 所得薄膜厚度分别约为 50 nm、150 nm 和 300 nm。而 Zn 薄膜的沉积时间、溅射功率和工作气压分别为 5 min、80 W 和 1 Pa, Ar 作为工作气体, 其它条件与 ZnO 薄膜的相同。然后, 将其与 60 mg 硫粉真空密封于玻璃管中进行硫化, 硫化温度为 200°C~500°C, 硫化时间为 1 h, 所得薄膜厚度约为 100 nm。作为对比的 DC 反应磁控溅射的 ZnO 薄膜, 其溅射功率、沉积时间、工作气压和 Ar/O₂ 比分别为 40 W、30 min、1 Pa 和 4:1, 然后在同样条件下硫化 11 h, 详细步骤见第六章。光学和 AES 测试分别使用石英和 Si 衬底, 其它测试都使用普通玻璃衬底。

7.2 结果与讨论

7.2.1 RF 磁控溅射的 ZnO 薄膜硫化的研究

图 7.1 是 80 W 功率下沉积的 ZnO 薄膜及其在不同时间硫化后的 XRD 图。从图 7.1 中发现, ZnO 薄膜中仅仅出现 ZnO(002)衍射峰, 未观察到任何 Zn 衍射峰。而 ZnO 薄膜在 500°C 硫化 11 h 后, 出现了六角晶体结构 ZnS(002)、(110)和(112)三个衍射峰, 同时还有残余的 ZnO 峰, 表明 ZnO 薄膜仅部分生成 ZnS, 但 ZnS(002)峰呈两个分裂的形式。如图 7.1 所示, 当硫化时间增加到 14 h 时, ZnS(002)衍射峰仍为两个分裂的形式, 同时还存在残余的 ZnO 衍射峰。当硫化时间增加到 18 h 时, 未观察到 ZnS(002)衍射峰的分裂, 并且残余的 ZnO 峰也很弱。当硫化时间为 22 h 时, ZnS 薄膜中残余的 ZnO 峰完全消失, 仅仅出现 ZnS(002)、(110)和(112)三个峰, ZnS(002)峰也未出现分裂。这表明, 在硫蒸气中, 80 W 功率下 RF 反应溅射的 ZnO 薄膜在 500°C 硫化 22 h 后才能完全转变为 ZnS, 远长于 DC 反应溅射的 ZnO 薄膜的硫化时间 (11 h)。在图 7.1 中, 当 ZnO 薄膜未完全转变为 ZnS 时, ZnS(002)峰会出现分裂, 我们认为这可能与衬底/薄膜之间的附着力以及 ZnO→ZnS 转变时体积的变化有关。但在前面几章中, 40 W 功率下 DC 溅射的 ZnO 薄膜硫化不同时间后, ZnS(002)衍射峰都未出现过分裂。DC 和 RF 溅射的 ZnO 薄膜硫化时出现的这种差异, 可能是由两种薄膜的附着力不同而造成。在其它沉积参数相同时, 80 W 功率下 RF 溅射与 40 W 功率下 DC 溅射相比, 前者溅射出来的靶材原子具有更大的能量, 这些高速原子沉积到衬底表面并形成附着力大、致密性高的 ZnO 薄膜。

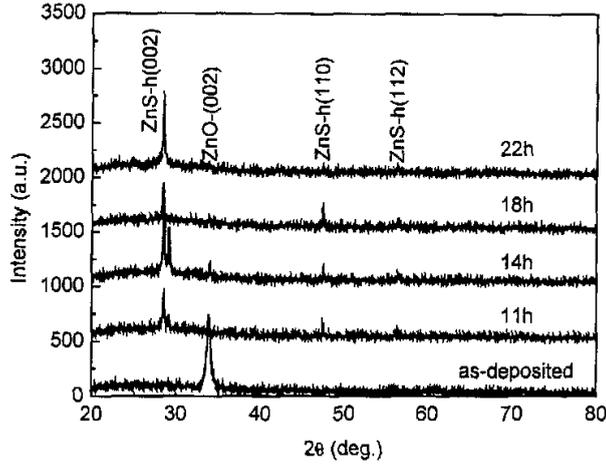


图 7.1 80W 功率下 RF 溅射的 ZnO 薄膜及其在硫蒸气中硫化后的 XRD 谱图

Fig.7.1 XRD spectra of the 80W RF sputtered ZnO films after the 500°C sulfidation in the 5.6atm sulfur-vapor.

当 RF 溅射的 ZnO 薄膜在 500°C 的硫蒸气中硫化时, ZnO→ZnS 转变会使晶体体积变大, 但薄膜的一个面附着在衬底上而被固定住, 这使得发生畸变的晶格得不到恢复, 从而产生压应力^[9]。根据布拉格衍射公式^[10]:

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda \quad (7.1)$$

式中, λ 、 θ 和 d_{hkl} 分别为入射的 X 射线波长、布拉格衍射角和相应的面间距。由式(7.1)可知, d_{hkl} 值减小会引起 θ 增大, 即衍射峰峰位向大角度方向移动, 因此出现了 ZnS(002)峰的分裂。很明显, 如果薄膜的附着力较小, 则产生的应力也小, 所以不会出现 ZnS 衍射峰的分裂。而当 RF 溅射的 ZnO 薄膜全部转变为 ZnS 时, 附着在衬底上的 ZnO 薄膜完全被 ZnS 替换, 此时薄膜厚度约 150 nm, 则晶格畸变很小或消失, 从而导致薄膜所受的应力很小或消失, 因此不会出现 ZnS(002)衍射峰的分裂。

图 7.2 是 DC 和 RF 反应磁控溅射的 ZnO 薄膜的 XRD 图。由图 7.2 可见, 40 W 功率下 RF 溅射的 ZnO 薄膜由于厚度太小, 未观察到任何 ZnO 衍射峰。而在其它条件下沉积的薄膜中, 都出现了六角晶体结构 ZnO(002)衍射峰, 且沿 ZnO(002)晶面择优取向生长。这表明, DC 和 RF 反应溅射的 ZnO 薄膜都具有沿 c 轴择优取向

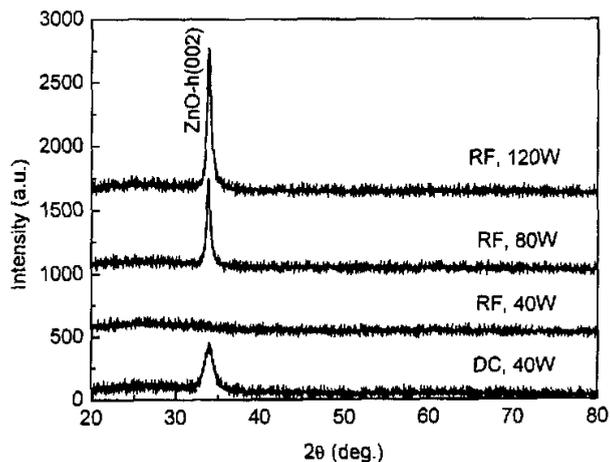


图 7.2 DC 和 RF 反应磁控溅射的 ZnO 薄膜的 XRD 谱图

Fig.7.2 XRD spectra of DC and RF reactively magnetron sputtered ZnO films.

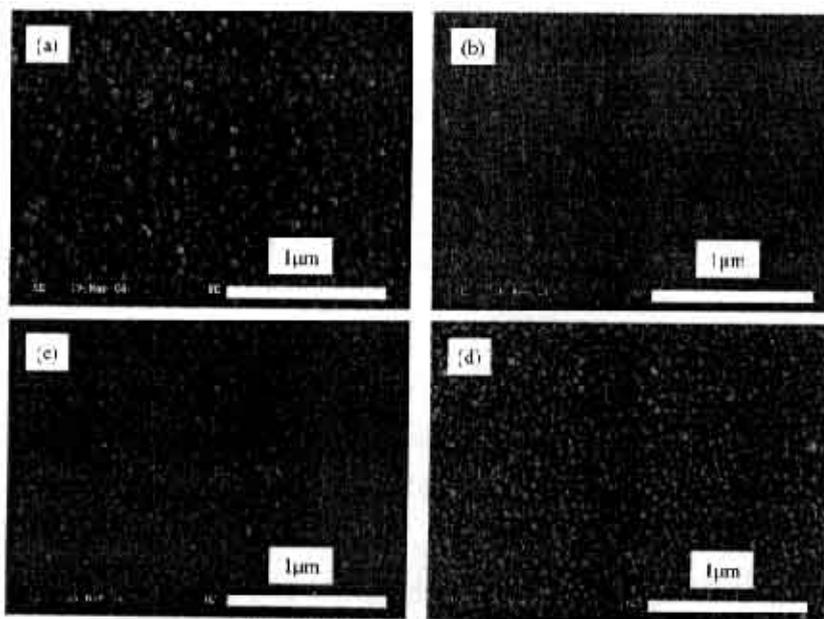


图 7.3 40W 功率下(a)DC 和(b)RF 溅射以及(c)80W 和(d)120W 功率下 RF 溅射的 ZnO 薄膜的 SEM 图

Fig.7.3 SEM images of the (a) 40W DC, (b) 40W RF, (c) 80W and (d) 120W RF reactively magnetron sputtered ZnO films.

的生长特性。图 7.3 是 DC 和 RF 反应磁控溅射的 ZnO 薄膜的表面形貌像。如图 7.3 所示, RF 反应溅射的 ZnO 薄膜与 DC 反应溅射的 ZnO 薄膜相比, 前者的晶粒要小一些, 但其薄膜更致密和更平整。而薄膜致密性的增加会使得固/气接触面积变小, 结果导致 80 W 功率下 RF 反应溅射的 ZnO 薄膜完全转变成 ZnS 需要更长的时间。从图 7.3 中还发现, 40 W 功率下 RF 溅射的 ZnO 薄膜的晶粒最细小, 这可能是由于薄膜厚度太小, 不利于 ZnO 晶粒生长, 使得在图 7.2 中也观察不到 ZnO 衍射峰。另外, RF 反应溅射的 ZnO 薄膜随着溅射功率的增加, 薄膜的晶粒尺寸也明显地变大。

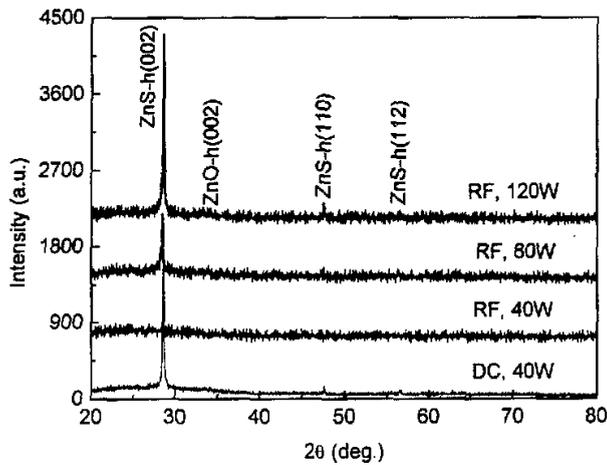


图 7.4 40W 功率下 DC 和 40W、80W 和 120W 功率下 RF 反应溅射的 ZnO 薄膜分别硫化 11h、11h、22h 和 22h 后的 XRD 谱图

Fig.7.4 XRD spectra of the 40W DC, and 40W, 80W and 120W RF sputtered ZnO films after 11h, 11h, 22h and 22h sulfidation, respectively.

图 7.4 是 DC 和 RF 反应磁控溅射的 ZnO 薄膜硫化后的 XRD 谱图。由图 7.4 可见, 40 W 功率下 RF 溅射的 ZnO 薄膜硫化 11 h 后, 出现了一个弱的 ZnS(002) 衍射峰, 表明衬底上存在 ZnS 薄膜, 但其厚度很小。而其它 ZnO 薄膜硫化后, 都观察到了六角结构 ZnS(002)、(110)和(112)三个衍射峰, 并且沿(002)晶面择优取向生长。从图 7.4 中还发现, 当 RF 溅射功率增大到 120 W 时, ZnO 薄膜硫化 22 h 后, 不仅出现了 ZnS 三个衍射峰, 沿 ZnS(002)晶面择优取向, 而且还存在 ZnO(002) 峰。我们认为, 这是由于 RF 溅射功率增大使得沉积的 ZnO 薄膜厚度增加、致密

性变高以及晶粒变大, 从而不利于 $\text{ZnO} \rightarrow \text{ZnS}$ 转变, 所以该 ZnO 薄膜在 500°C 的硫蒸气中硫化 22 h 后不能全部生成 ZnS。

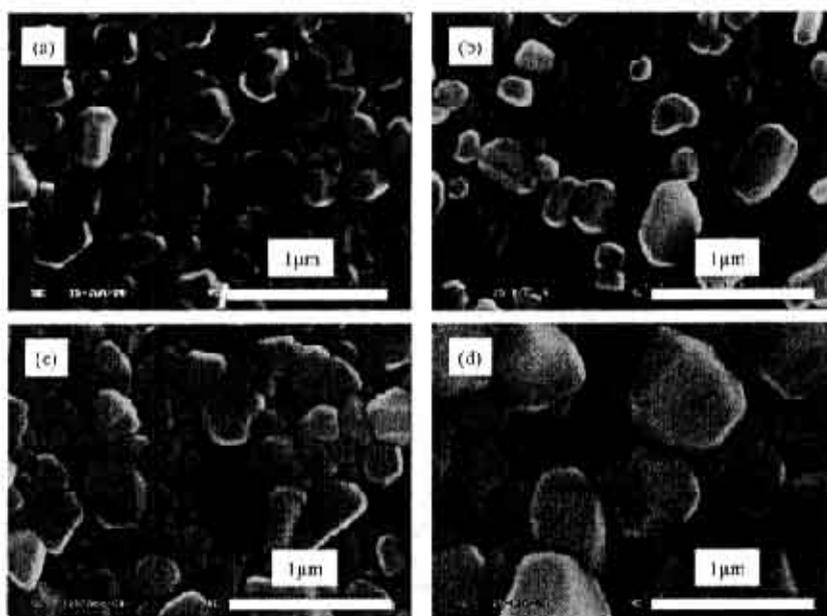


图 7.5 (a)40W 功率下 DC 和(b)40W、(c)80W 和(d)120W 功率下 RF 反应溅射的 ZnO 薄膜分别硫化 11h、11h、22h 和 22h 后的 SEM 图

Fig. 7.5 SEM images of the (a) 40W DC, and (b) 40W, (c) 80W and (d) 120W RF reactively sputtered ZnO films after the 11h, 11h, 22h and 22h sulfidation, respectively.

图 7.5 是 DC 和 RF 反应溅射的 ZnO 薄膜硫化后的表面形貌图。与图 7.3 相比, 硫化后的薄膜晶粒都显著地变大。从图 7.5 中可以发现, 在相同的 40 W 功率下, RF 溅射和 DC 溅射的 ZnO 薄膜硫化后, 晶粒大小几乎一样, 但前者晶粒明显地更稀疏。在第六章中, 我们曾经讨论过, ZnO 薄膜在高压硫蒸气中硫化时, ZnS 再结晶生长容易发生, 即几个小晶粒合并成一个大晶粒^[11, 12]。所以, 当厚度很小的 ZnO 薄膜在硫蒸气中硫化时, 除了 S 替换 ZnO 晶格中的 O 外, 还会发生 ZnS 晶粒的再结晶过程, 从而使得硫化后的薄膜晶粒变得很稀疏。如图 7.5 所示, 当 RF 溅射功率增加到 80 W 时, 所得 ZnS 薄膜与 40 W 功率下 DC 或 RF 溅射的 ZnO 薄膜硫化后相比, 前者晶粒更大, 且薄膜更加致密。当溅射功率增加到 120 W 时, 硫化后的薄膜晶粒又进一步变大, 其平均粒径约为 500 nm。由此可见, RF 溅射功率

的增大导致了膜厚和致密性的增加，这虽然不利于 ZnO 薄膜硫化转变为 ZnS，但有助于 ZnS 固相再结晶生长。因为膜厚的增加会使晶粒数增多，且晶粒之间接触更紧密，从而使得几个小晶粒合并为一个晶粒更容易，但晶粒长大将导致 S 更难替换晶格中的 O。

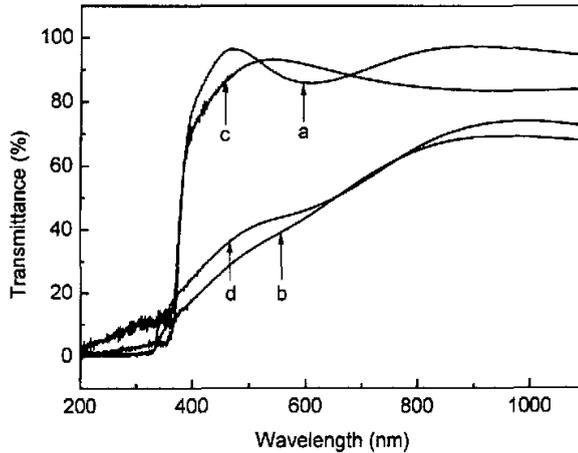


图 7.6 (a)40W 功率下 DC 溅射和(c)80W 功率下 RF 溅射的 ZnO 薄膜
分别硫化(b)11h 和(d)22h 后的紫外-可见透过光谱图

Fig. 7.6 Optical transmission spectra of the (a) 40W DC and (c) 80W RF sputtered ZnO
films and them after the (b) 11h and (d) 22h sulfidation, respectively.

图 7.6 是 40W 功率下 DC 溅射和 80W 功率下 RF 溅射的 ZnO 薄膜硫化前后的紫外-可见透过光谱图。由图 7.6 可见，DC 和 RF 溅射的 ZnO 薄膜的吸收边都出现在 370nm 处。而硫化后，吸收边都移到 340nm 的位置，且吸收边都出现很大的宽化。根据第六章的讨论，我们知道，在这里吸收边的宽化是由于该 ZnS 薄膜中还存在残余硫及 O、Si 等杂质相的缘故。

为了研究 ZnO 薄膜硫化后的组成特性，我们对 80 W 功率下 RF 溅射的 ZnO 薄膜硫化 22 h 后进行了 AES 分析，总共剥离了 16 min。图 7.7~7.9 分别给出了该薄膜表面及其在不同时间剥离后的 AES 谱的微分形式。由图 7.7 可见，除了 S 和 Zn 的俄歇峰外，薄膜中还出现了 C 和 O 的俄歇峰，而薄膜的 C 和 O 可能来自空气吸附或其它因素所导致。从图 7.8 中可以发现，当薄膜被剥离 6 min 后，除了 S 和 Zn 的俄歇峰外，O 的俄歇峰仍存在，并且还出现了 Si 的俄歇峰。我们认为，

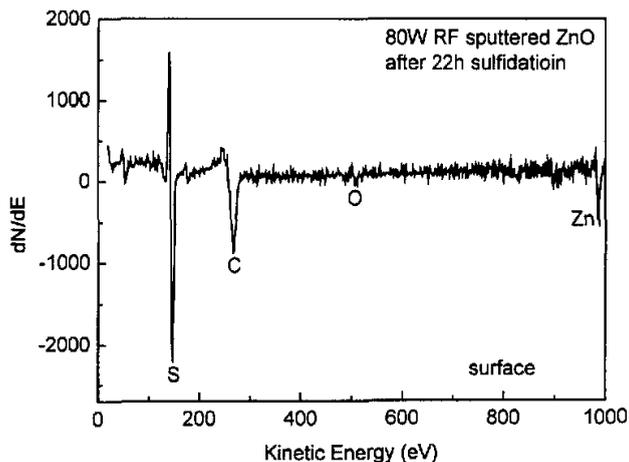


图 7.7 薄膜表面的 AES 谱图

Fig.7.7 AES pattern of the film surface.

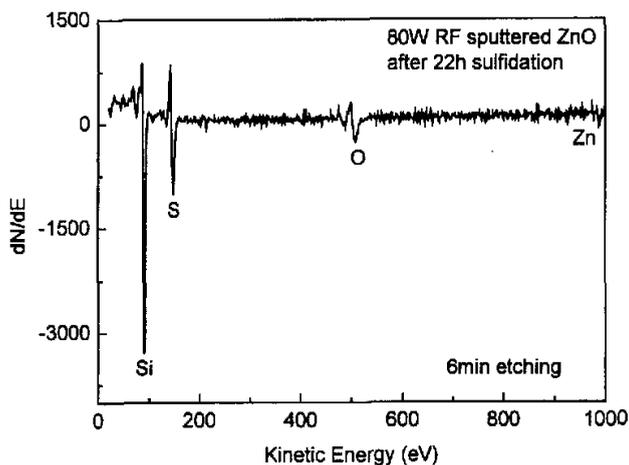


图 7.8 薄膜被剥离 6min 后的 AES 谱图

Fig.7.8 AES pattern of the 6min etched film.

Si 的出现应该是衬底中的 Si 向薄膜中扩散的结果，而 O 可能来自衬底表面的氧化物(SiO_x)或晶格中未被替换的残余 O。如图 7.9 所示，经过 16 min 剥离后，仅存在强的 Si 俄歇峰和弱的 S 俄歇峰，未观察到 Zn 和 O 的俄歇峰。由氦离子枪的剥离速率为 30 nm/min 可知，此时已进入 Si 衬底中。这表明，80 W 功率下 RF 溅射的

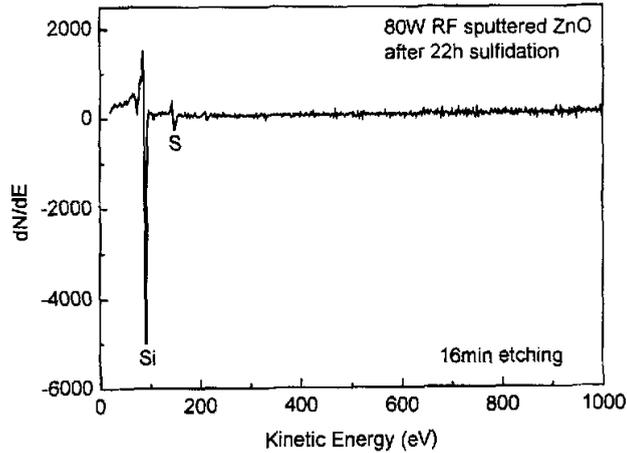


图 7.9 薄膜被剥离 16min 后的 AES 谱图

Fig.7.9 AES pattern of the 16min etched film.

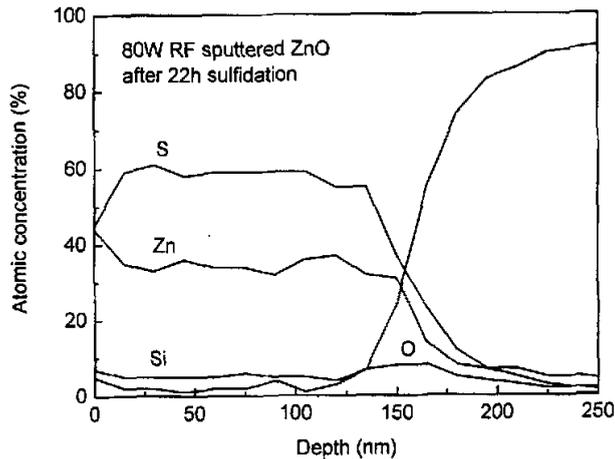


图 7.10 薄膜的原子百分比浓度随深度的变化关系

Fig.7.10 Variation of the atomic concentration of the film with the film depth.

ZnO 薄膜经过 22 h 硫化后, 薄膜中少量的 S 会外扩散进入 Si 衬底中。图 7.10 给出了该 ZnS 薄膜组成随深度的分布曲线。可以看到, 薄膜中 S 的含量约为 60at.%, Zn 的含量接近 40at.%, 同时还有少量的 Si 和 O。而在薄膜表层, S 和 Zn 的含量较接近。我们认为, 薄膜内的 S/Zn 原子比大于 1, 是因为在硫化冷却过程中, 残

余的硫蒸气会凝结并吸附于晶粒表面。如图 7.10 所示,在薄膜/衬底的界面处,即 ~150 nm 深度处, S 和 Zn 的含量下降很快,而 Si 的含量则迅速上升,表明了从薄膜向衬底的过渡。当剥离向衬底内继续深入时, Zn 和 O 的含量接近于 0。由此可见,在硫化过程中,薄膜/衬底之间存在明显的互扩散,使得薄膜中出现了 Si、O 等杂质,而薄膜中存在的残余硫、O 和 Si 等杂质相则是导致吸收边宽化的主要原因。同时,薄膜/衬底之间的互扩散也证实了第三、六章中的结论,即沉积在玻璃衬底上的 ZnO 薄膜经过长时间硫化后,不仅薄膜中的 S 会外扩散进入衬底,同时衬底中的 O、Si 也会内扩散进入薄膜。

通过 RF 和 DC 反应磁控溅射的 ZnO 薄膜硫化后的对比研究,我们可以得到如下结论:

- (1) 80 W 功率下 RF 溅射的 ZnO 薄膜在 500°C 的硫蒸气中需要硫化 22 h 后,才能完全转变为六角结构的 ZnS。而当其未完全硫化时,由于 RF 溅射的薄膜附着方力大,使得 ZnS(002)衍射峰会出现分裂。
- (2) RF 溅射的 ZnO 薄膜与 DC 溅射的 ZnO 薄膜相比,前者更致密,这有利于硫化过程中 ZnS 再结晶生长成大晶粒,但致密性的增加和晶粒的长大不利于 ZnO→ZnS 转变。另外,RF 溅射功率的增加使得 ZnO 薄膜更致密,导致其硫化后的晶粒显著变大。
- (3) 在硫化过程中,薄膜/衬底之间存在明显的互扩散,使得薄膜中出现了 Si、O 等杂质,而薄膜中残余的吸附硫及 Si、O 等杂质相导致了吸收边大的宽化。

7.2.2 RF 磁控溅射的 Zn 薄膜硫化的研究

图 7.11 是 80 W 功率下 RF 溅射的 Zn 薄膜硫化前后的 XRD 图。由图 7.11 可见,RF 溅射的 Zn 薄膜中出现了两个弱的 Zn(002)和(101)衍射峰。当 Zn 薄膜在 300°C 的硫蒸气中硫化 1 h 后,未观察到任何 ZnS 衍射峰,表明在低温下硫化时, Zn 不能反应生成 ZnS。而当硫化温度上升到 400°C 时,开始出现一个弱的 ZnS(002)衍射峰。当硫化温度为 500°C 时,出现了六角晶体结构 ZnS(002)、(110)和(112)三个衍射峰,且沿 ZnS(002)晶面择优取向,同时还发现在 ZnS(002)峰附近有一个很弱的分裂峰,但未发现 ZnO 衍射峰。我们认为,除了附着力的影响外,峰的分裂还可能与薄膜的厚度有关,因为厚度小的薄膜更易受到衬底的影响^[9, 13, 14]。Zn 薄膜

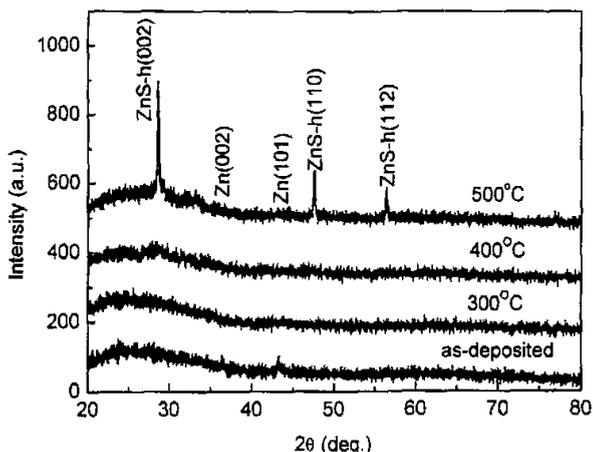


图 7.11 80W 功率下溅射的 Zn 薄膜及其在不同温度下硫化后的 XRD 谱图

Fig.7.11 XRD spectra of the 80W RF sputtered Zn films before and after sulfidation.

的硫化反应可以表示为:



而不同温度下标准反应吉布斯能变 $\Delta_r G^\circ$, 可以根据如下公式计算:

$$\Delta_r G^\circ = \sum_B \nu_B \Delta_f G_B^\circ \quad (7.3)$$

式中, 不同温度下标准物质吉布斯形成能 $\Delta_f G^\circ$ 又可由下式计算:

$$\Delta_f G_{T+73.15K}^\circ = \left\{ 0.7315 \times [\Delta_f G_{T+100K}^\circ - \Delta_f G_T^\circ] + \Delta_f G_T^\circ \right\} \quad (7.4)$$

其中, $T+73.15K$ 取值为 573.15K、673.15K 和 773.15K, 分别对应于 300°C、400°C 和 500°C, 纯物质的 $\Delta_f G_T^\circ$ 来自化学热力学数据文献^[15]。最后, 我们得到不同温度下 Zn 硫化反应的 $\Delta_r G^\circ$ 值, 如表 7.1 所示:

表 7.1 不同温度下 Zn 在硫蒸气中反应的 $\Delta_r G^\circ$

Table 7.1 $\Delta_r G^\circ$ values of reaction (7.2) at various temperatures.

	300°C	400°C	500°C
$\Delta_r G^\circ(\text{kJ/mol})$	-387.616	-373.367	-358.375

从表 7.1 中 $\Delta_r G^\circ$ 为负值可知, 在不同温度下, Zn 在硫蒸气中的反应都能向右自发地进行, 而且随着硫化温度的上升, $\Delta_r G^\circ$ 还有所增加, 这与图 7.11 中得到的结论不一致。因此, 我们认为, 该硫化反应实际上是由动力学因素所决定。因为在 Zn 薄膜中存在着较强的金属性结合, 它将 Zn 原子紧密地结合成为晶体, 使 Zn 原子固定在晶格格点位置上。因此, 硫蒸气中的 S 要与 Zn 薄膜反应, 首先必须破坏 Zn 晶体的结构。而从文献^[16]上得知, Zn 金属的熔点为 419.4°C, 所以当温度低于 Zn 的熔点时, 硫化反应很难进行。从图 7.11 中还发现, 当硫化温度上升到 500°C 时, 即大于 Zn 的熔点, Zn 晶体结构被完全破坏, Zn 都以自由原子形式存在, 从而使得硫蒸气中的 S 能与 Zn 原子反应生成 ZnS。

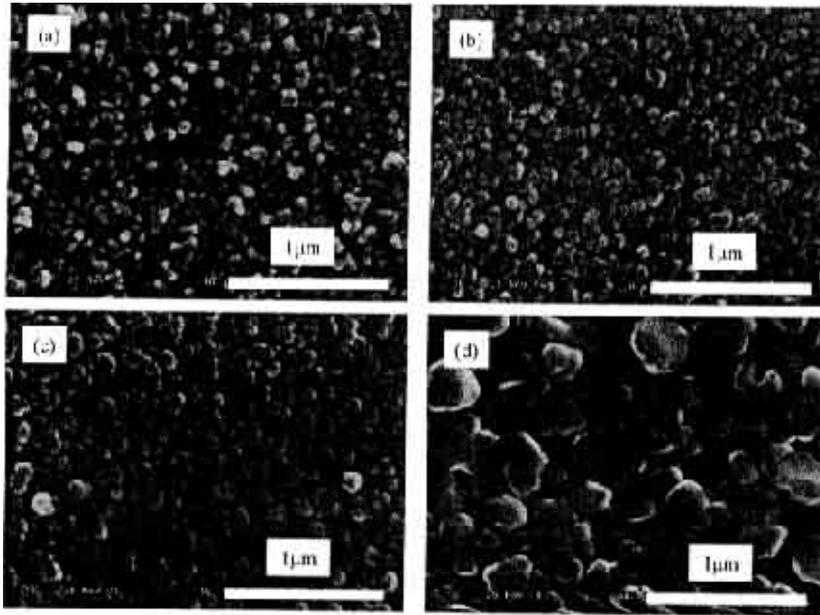


图 7.12 (a)Zn 薄膜及其在(b)300°C、(c)400°C 和(d)500°C 硫化 1h 后的表面形貌像

Fig.7.12 SEM images of (a) 80W RF sputtered Zn films and them after (b) 300°C, (c) 400°C and (d) 500°C sulfidation for 1h, respectively.

图 7.12 是 RF 溅射的 Zn 薄膜硫化前后的表面形貌像。从图 7.12 中发现, 在 300°C 硫化的薄膜与硫化前的 Zn 薄膜相比, 晶粒大小没有变化。而当硫化温度上升为 400°C 时, 薄膜的晶粒有所变大, 因为此时的温度较接近 Zn 的熔点, 一些能量高的 Zn 原子会脱离晶格的格点位置而成为自由原子, 并与 S 反应生成了 ZnS。

当 Zn 薄膜在 500°C 硫化后, 其晶粒大小有显著的增加。这表明, Zn 薄膜在 500°C 硫化时, 除了反应生成 ZnS 外, 还伴随着 ZnS 再结晶生长, 这些与图 7.11 的结论相吻合。

图 7.13 是 80W 功率下 RF 溅射的 Zn 薄膜及其在 500°C 硫化 1 h 后的紫外-可见透过光谱图。RF 溅射的 Zn 薄膜在整个波长范围内的透过率都很低, 因为薄膜中自由电子浓度很高, 使得载流子对光的吸收很强烈。当 Zn 薄膜硫化生成 ZnS 后, 在可见光范围内的透过率明显地增加, 但其吸收边也出现大的宽化, 表明薄膜内存在残余硫等杂质相。

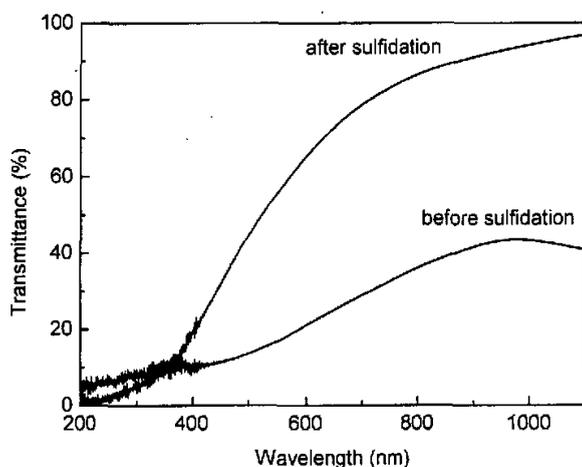


图 7.13 RF 溅射的 Zn 薄膜在 500°C 硫化前后的紫外-可见透过光谱

Fig.7.13 Optical transmission spectra of RF sputtered Zn films before and after sulfidation.

为了研究 Zn 薄膜硫化后的组成分布, 我们对其进行了 AES 测试。图 7.14 和 7.15 给出了该薄膜表面和 8 min 剥离后的 AES 谱的微分形式。由图 7.14 可见, 除了 S 和 Zn 的俄歇峰外, 还存在空气吸附或其它因素所造成的 C 和 O 的俄歇峰。从图 7.15 中发现, Zn 薄膜经过 8 min 剥离后, 仅存在强的 Si 俄歇峰和弱的 S 和 O 俄歇峰。同样, 根据计算, 经过 8 min 剥离已进入衬底, 表明 RF 溅射的 Zn 薄膜在 500°C 硫化 1 h 后, 也有少量的 S 外扩散进入到衬底中。图 7.16 是 RF 溅射的 Zn 薄膜硫化后的原子百分比浓度随深度的变化曲线。如图 7.16 所示, 薄膜内 S 的浓度约 60at.%, 而 Zn 的浓度不到 40at.%, S/Zn 原子比高于 1。我们认为, 与 RF

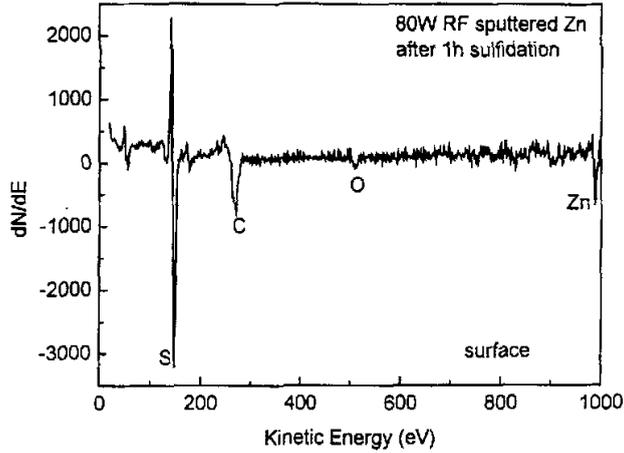


图 7.14 Zn 薄膜硫化后的表面 AES 谱图

Fig.7.14 AES profile of the sulfurized Zn film surface.

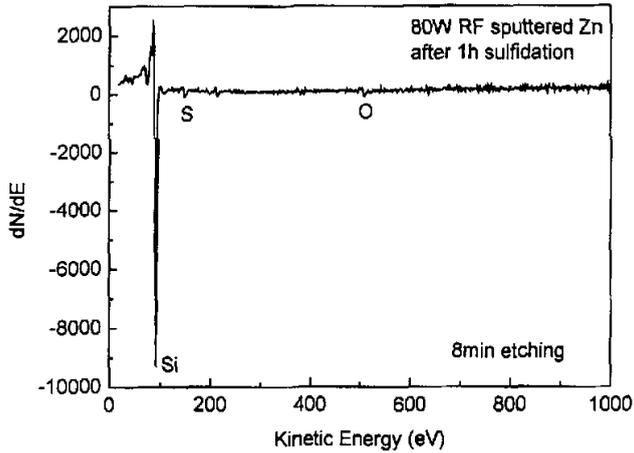


图 7.15 硫化后的 Zn 薄膜被剥离 8min 后的 AES 谱图

Fig.7.15 AES profile of the sulfurized Zn film after 8min etch.

溅射的 ZnO 薄膜硫化类似, 在该薄膜中也存在残余的吸附硫。从图 7.16 中还发现, 薄膜内也存在少量的 Si 和 O, 它们来自衬底, 而薄膜表层 Zn 的浓度高于 S 的浓度则是由于薄膜表层的部分 S 被氧化成 SO_2 而损耗。在薄膜/衬底的界面附近, 即 ~90 nm 深度处, S 和 Zn 的浓度都很快地降低, 而 Si 的浓度则迅速上升, 表明从

薄膜向衬底的过渡。当在 150 nm 深度处时, 已完全进入衬底中, S 和 Zn 的浓度已接近 0。

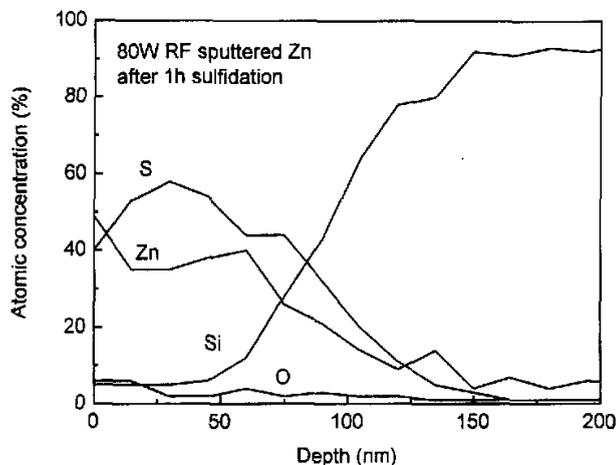


图 7.16 硫化后的 Zn 薄膜的原子百分比浓度随深度的变化曲线

Fig.7.16 Variation of the atomic concentration of the sulfurized Zn film with film depth.

最后, 我们也对 RF 溅射的 Zn 和 ZnO 薄膜硫化前后的结构特性进行了对比研究。图 7.17 是 80 W 功率下 RF 溅射的 Zn 和 ZnO 薄膜及其分别硫化 1 h 和 22 h 后的 XRD 图。硫化前, Zn 薄膜中出现了弱的 Zn(002)和(101)两个衍射峰, 而 ZnO 薄膜仅有一个强的 ZnO(002)衍射峰, 表明 ZnO 薄膜具有 ZnO(002)晶面择优取向的生长特性, 而 Zn 薄膜则没有择优取向特性。当 Zn 和 ZnO 薄膜在 500°C 的硫蒸气中硫化后, 都出现了六角结构 ZnS(002)、(110)和(112)三个衍射峰, 且沿 ZnS(002)晶面择优取向生长, 而没有残留的 Zn 或 ZnO 衍射峰。然而, Zn 薄膜完全硫化所需时间仅 1 h, 远低于 ZnO 薄膜的 22 h 硫化时间, 而其它的硫化条件完全相同。我们认为, Zn 金属薄膜与 ZnO 薄膜在硫化时间上存在的较大差异, 来源于金属与氧化物固体结合形式的不同。Zn 晶体是金属性结合, 而 ZnO 晶体为更强的离子性结合, 所以它们的熔点分别为 419.4°C 和 1975°C, 有较大的差别。当 Zn 和 ZnO 薄膜都在 500°C 的硫蒸气中硫化时, 前者由于硫化温度已高于 Zn 的熔点, 使得金属性结合的 Zn 晶体结构完全被破坏, 从而有利于 Zn 原子与硫蒸气中的 S 发生反应生成 ZnS, 但对于 ZnO 薄膜, 硫化温度远低于 ZnO 的熔点, 即 ZnO 仍以六角晶体结构形式存在, 所以硫蒸气中的 S 要与 ZnO 薄膜反应, 只有通过吸附、表面反

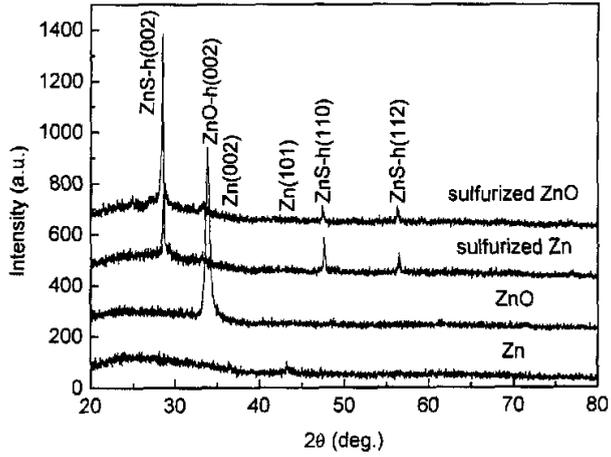


图 7.17 RF 溅射的 Zn 和 ZnO 薄膜及其在 500°C 分别硫化 1h 和 22h 后的 XRD 谱图
Fig.7.17 XRD spectra of RF sputtered Zn and ZnO films after 1h and 22h sulfidation, respectively.

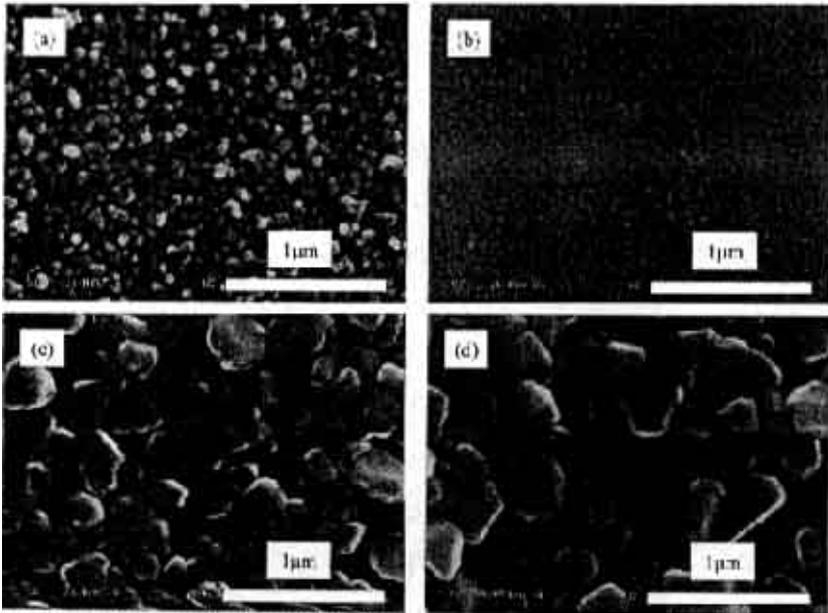


图 7.18 RF 溅射的(a)Zn 和(b)ZnO 薄膜及其在 500°C 分别硫化(c)1h 和(d)22h 后的 SEM 图
Fig.7.18 SEM images of the 80W RF sputtered (a) Zn and (b) ZnO films and them after the (c) 1h and (d) 22h sulfidation, respectively.

应、解吸附、S 和 O 的扩散等步骤来进行，最后 S 全部替换 ZnO 晶格中的 O。很明显，这种硫化过程的速度将大大低于 Zn 原子直接与 S 的反应。

图 7.18 是 RF 溅射的 Zn 和 ZnO 薄膜硫化前后的表面形貌图。可以发现，硫化前，ZnO 薄膜比 Zn 薄膜更加致密，但前者的晶粒尺寸要小些。在硫蒸气中硫化后，两种薄膜的晶粒都有显著的增大。这表明，Zn 和 ZnO 薄膜不仅硫化生成了 ZnS，而且在硫化过程中都伴随有 ZnS 再结晶生长。ZnO 薄膜硫化后的晶粒比 Zn 薄膜硫化后的晶粒大，这是因为前者 ZnS 再结晶过程进行的时间更长。

通过对 RF 溅射的 Zn 薄膜的硫化研究及其与 ZnO 薄膜硫化的对比分析，我们得到如下结论：

- (1) Zn 薄膜在硫蒸气中硫化时，只有硫化温度高于 Zn 的熔点时，才会发生明显的硫化反应，并完全转变为六角结构的 ZnS，沿 ZnS(002)晶面择优取向生长。
- (2) Zn 薄膜在 500°C 硫化后，薄膜中存在的残余吸附硫及来自衬底的 Si 和 O 等杂质相导致了其吸收边大的宽化。
- (3) RF 溅射的 Zn 和 ZnO 薄膜在 500°C 的硫蒸气中都能转变为六角结构的 ZnS，具有相同的择优取向特性。但它们完全硫化所需的时间存在较大的差异，因为 Zn 和 ZnO 薄膜固体结合形式的差异导致了它们硫化机理的不同。

参考文献

1. 陈宝清. 离子镀及溅射技术. 第一版. 北京: 国防工业出版社, 1990, p. 47-128
2. 唐伟忠. 薄膜材料制备原理·技术及应用. 第一版. 北京: 冶金工业出版社, 1998, p. 56-58
3. L.-J. Meng, M P dos Santos. Charaterization of ZnO films prepared by dc reactive magnetron sputtering at different oxygen partial pressures. *Vacuum*, 1995 46: 1001-1004
4. J. J. Chen, Y. Gao, F. Zeng *et al.* Effect of sputtering oxygen partial pressures on structure and physical properties of high resistivity ZnO films. *Applied Surface Science*, 2004 223: 318-329
5. Y. Zhang, G. Du, D. Liu *et al.* Crystal growth of undoped ZnO films on Si substrates under different sputtering conditions. *J. Crystal Growth*, 2002 243: 439-443
6. H. Gong, Y. Wang, Z. Yan *et al.* The effect of deposition conditions on structure properties of radio frequency reactive sputtered polycrystalline ZnO films. *Materials Science in*

- Semiconductor Processing, 2002 5: 31-34
7. Z. Li, W. Gao. ZnO thin films with DC and RF reactive sputtering. *Materials Letters*, 2004 58: 1363-1370
 8. K. Tominaga, T. Murayama, Y. Sato *et al.* Energetic oxygen particles in the reactive sputtering of Zn targets in Ar/O₂ atmospheres. *Thin Solid Films*, 1999 343/344: 81-84
 9. 田民波, 刘德令. 薄膜科学与技术手册(上). 第一版. 北京: 机械工业出版社, 1991, p. 415-416
 10. 梁敬魁. 粉末衍射法测定晶体结构(上). 第一版. 北京, 科学出版社, 2003, p. 97
 11. Z. Z. Bandić, E. C. Piquette, J. O. McCaldin *et al.* Solid phase recrystallization of ZnS thin films on sapphire. *Applied Physics Letters*, 1998 72: 2862-2864
 12. I. O. Oladeji, L. Chow. A study of the effects of ammonium salts on chemical bath deposited zinc sulfide thin films. *Thin Solid Films*, 1999 339: 148-153
 13. J. Vidal, O. Vigil, O. de Melo *et al.* Influence of NH₃ concentration and annealing in the properties of chemical bath deposited ZnS films. *Materials Chemistry and Physics*, 1999 61: 139-142
 14. 杜经宁, J. W. 迈耶, L. C. 费尔德曼著. 黄信凡等译. 电子薄膜科学. 第一版. 北京, 科学出版社, 1997, p. 115-126
 15. 巴伦(Ihsan Barin)主编. 程乃良等译. 纯物质热化学数据手册. 第一版. 北京: 科学出版社, 2003.10
 16. 申泮文, 王积涛. 化合物词典. 第一版. 上海: 上海辞书出版社, 2002.6

结 论

本文通过磁控溅射-硫化法制备了 ZnS 薄膜,研究了硫化条件、ZnO 退火条件和沉积参数、ZnO 和 Zn 薄膜对硫化后的薄膜结构特性的影响,同时也对各种硫化过程的机理和特点进行了分析。

通过硫化条件对 ZnS 薄膜性质影响的研究,结果发现:

- (1) 当硫化温度 $\geq 400^{\circ}\text{C}$ 时,退火的 ZnO 薄膜在 H_2S 中能全部转变为六角晶体结构的 ZnS,且沿 ZnS(002)晶面择优取向生长,可见光范围内的透过率达 80%。
ZnO \rightarrow ZnS 转变是通过 H_2S 的吸附、晶粒的表面反应、 H_2O 的解吸附、S 的内扩散和 O 的外扩散等步骤完成,并且扩散步骤决定了整个硫化反应的快慢。
- (2) 当硫化温度小于硫的沸点时,ZnS 薄膜中存在少量的残余硫,而温度达到 580°C 时,薄膜中出现 S 间隙原子。硫化时间的增加会导致 ZnS 薄膜的 S/Zn 原子比下降。在 500°C 硫化 2h 制备的 ZnS 薄膜,具有好的结晶状态、S/Zn 比和透过光谱特性。
- (3) 在 500°C 硫化温度下,溅射的 ZnO 薄膜在 H_2S 和硫蒸气中都能完全转变为 ZnS,但后者硫化时间长达 11h,因为硫蒸气中 S 组分含量低,使得硫化过程的速度慢。降低硫蒸气气压,有利于沿 ZnS(002)晶面择优取向生长。
- (4) 在高压硫蒸气中 ZnS 容易再结晶生长,使得 ZnO 薄膜硫化后的晶粒明显变大。而 ZnO 薄膜在 H_2S 中硫化较快,且所得薄膜具有好的透过光谱特性。

通过 ZnO 退火条件和沉积参数对 ZnS 薄膜性质影响的研究,结果发现:

- (1) 在空气和 N_2 中退火的 ZnO 薄膜在 500°C 的 H_2S 中硫化 2h 后,能全部转变为 ZnS,而在 O_2 中退火的 ZnO 薄膜处于富氧状态,在真空中退火的 ZnO 薄膜处于贫氧状态,但晶粒较大,所以都只能部分生成 ZnS。
- (2) 膜厚增加会导致 ZnS 薄膜(002)晶面择优取向增强。ZnO 薄膜太厚,只能部分硫化,并导致其吸收边宽化,但膜厚太小,由于其受到衬底的影响,也会使得 ZnS 薄膜结晶状态变差、吸收边宽化。
- (3) 在 1Pa 工作气压、Ar/ O_2 比为 4:1 和 30min 沉积时间下溅射的 ZnO 薄膜,在 H_2S 中硫化后能制得较好结晶质量的 ZnS 薄膜,且与空气中退火的 ZnO 薄膜硫化

后的结晶状态相当。

通过 RF 溅射的 ZnO 和 Zn 薄膜在硫蒸气中硫化的研究, 结果发现:

- (1) 80W 功率下 RF 溅射的 ZnO 薄膜, 在硫蒸气中完全硫化需要 22h。同时, 由于该薄膜附着力大, 当其未完全硫化时, ZnS(002)衍射峰会出现分裂。
- (2) RF 溅射的薄膜比 DC 溅射的薄膜更致密, 有助于 ZnS 再结晶生长, 但不利于 ZnO→ZnS 转变, 溅射功率增加使得硫化后的薄膜晶粒显著增大。
- (3) 当硫化温度高于 Zn 的熔点时, Zn 薄膜才会发生明显的硫化反应, 并完全硫化。Zn 和 ZnO 薄膜在 500°C 分别硫化 1h 和 22h 后, 都生成了相同结构的 ZnS。硫化时间的较大差异来源于反应机理不同, 前者为 S 直接与 Zn 原子反应, 而后者是通过 ZnO→ZnS 转变的五个步骤来实现。
- (4) 在硫化过程中, 薄膜/衬底之间的互扩散使得 ZnS 薄膜中出现了 Si 和 O 等杂质, 薄膜中的残余硫及 Si、O 等杂质相导致了其吸收边出现很大的宽化。

展 望

通过本文的研究,得到了有关磁控溅射-硫化法制备 ZnS 薄膜的一些结果,这对于提高 ZnS 薄膜的质量以及其在高性能薄膜电致发光器件、新一代的太阳电池上的应用具有一定的意义。但由于时间的限制,许多有意义的工作还未来得及进行,如 ZnO 薄膜经长时间硫化后的空位变化,因扩散在 ZnS 薄膜中出现的 Si、O 等杂质的价态,结合正电子湮没技术对未掺杂或掺杂的 ZnS 薄膜进行分析,这些工作有助于深入地理解 ZnS 薄膜中缺陷结构及其与薄膜的发光和光吸收性质之间的关系,对于提高薄膜显示器件和太阳电池的性能具有重要的意义。

致 谢

首先，我深深地感谢导师魏龙研究员。在博士生三年期间，魏老师在学习和工作上给予了我精心的指导，并在生活上给予了我无微不至的关怀。对于本论文的选题、进展以及论文的修改等各个环节，都给予了密切的关注和帮助。魏老师治学严谨、学识渊博、思想深邃、工作忘我、胸怀博大，令我深深敬佩，也使我终生受益，并将对我今后的学习和工作产生深远的影响。在此，谨向魏老师表示最崇高的敬意和最衷心的感谢。

衷心感谢导师王宝义研究员。本论文的顺利完成，也离不开王老师的悉心指导。王老师学识渊博、品德高尚、平易近人，他开朗的个性和宽容的态度，能够帮助我很快地融入到这个新的工作环境。在这三年期间，王老师不仅传授我做学问的方法，还教给我做人的道理。这些都让我受益匪浅。我愿借此机会向王老师表达最诚挚的谢意。

感谢马创新副研究员三年来在学习、工作上给予我的莫大支持和帮助，从他那里，我学到了许多实验技能。在此，致以深深的谢意。

感谢高能物理研究所同步辐射室的刘涛、奎热西以及北京工业大学的严辉教授在样品测量方面提供的帮助。

感谢和我一起工作的同学们，他们是章志明、张辉、万冬云、杨高强、李冬、周春兰、王雨田、曹兴忠、魏存峰、李道武、王平、马雁云、张兰芝、王丹妮、王燕萍、陈亚薇、郝小朋、秦秀波等，感谢他们给予的诸多帮助。

感谢高能物理研究所核分析室的全体老师和同学们给予的关心和帮助。

最后，我要特别感谢我的母亲、妻子和兄弟，正是他们在背后的支持和鼓励，才会使我的学业得以顺利完成，这篇论文同样也凝聚着他们的付出和期待。

感谢多年来关心和帮助过我的所有人，你们永远健康快乐是我最大的心愿。

作者简介

张仁刚，男，1973年2月5日出生于湖北省武汉市。1999年9月就读于武汉理工大学新材所，师从于刘韩星教授，从事能源材料方面的研究，并于2002年6月获得材料物理与化学专业的理学硕士学位。2002年9月进入中国科学院高能物理研究所，师从于魏龙研究员和王宝义研究员，攻读凝聚态物理专业的理学博士学位。

通讯地址：中国科学院高能物理研究所核分析技术重点实验室

北京 918 信箱，邮编：100049

电话：010-88235896

010-88233178

E-mail: zhangrg@mail.ihep.ac.cn