

文章编号: 1000-7032(2009)05-0634-06

退火处理对 ZnS 薄膜的结构和光学性质的影响

徐言东¹, 李清山^{1,3}, 蒙延峰³, 张霞², 于业梅¹, 李新坤¹, 丁旭丽¹

(1. 曲阜师范大学 物理工程学院, 山东 曲阜 273165;

2. 曲阜师范大学 激光研究所, 山东 曲阜 273165; 3. 鲁东大学, 山东 烟台 264025)

摘要: 在 200 °C 下利用激光沉积技术分别在玻璃和 Si(100) 上沉积制备了 ZnS 薄膜, 并在 300, 400, 500 °C 下退火 1 h。用 X 射线衍射 (XRD) 仪、紫外/可见光/近红外分光光度计、台阶仪和原子力显微镜 (AFM) 分别对不同衬底上样品的特征进行了观察。结果表明, 玻璃上的 ZnS 薄膜只在 28.5° 附近存在着 (111) 方向的高度取向生长。在可见光范围内透射率为 60% ~ 90%。计算显示薄膜的光学带隙在 3.46 ~ 3.53 eV 之间, 其小于体材料带隙的原因在于硫元素的缺失。根据光学带隙判断薄膜是单晶立方结构的 β -ZnS。Si(100) 上生长的是多晶 ZnS 薄膜, 500 °C 下退火后, 表面也比未退火表面更加平整致密, 变化规律与 ZnS/glass 的类似。说明高温下退火可以有效地促进晶粒的结合并改善薄膜质量。

关键词: 脉冲激光沉积; 薄膜; 光学带隙; 表面形貌

中图分类号: O484.1; O484.41 **PACS:** 78.66.Hf; 81.15.Fg **PACC:** 7865K; 8115I **文献标识码:** A

1 引 言

直接宽带隙半导体材料 ZnS 具有很多优异的光电特性, 近年来已经在光电二极管、太阳能电池、红外线窗口薄膜材料以及光电探测方面都得以非常广泛的应用, 尤其是作为最好的基质材料, 在薄膜电致发光 (掺杂各种金属元素或稀土元素, 如 Ag、Cu、Tb、Mn 等) 领域中又进一步得到了推广^[1~9, 18]。为此, 现在已经发展了许多先进的制备 ZnS 薄膜技术, 如: 分子束外延 (MBE) 法^[10], 金属有机化学气相沉积 (MOCVD) 法^[11], 磁控溅射法^[8, 12, 13], 激光沉积技术 (PLD)^[14~16], 化学室反应制备法^[17, 18] 和 ZnO 薄膜硫化制备法^[19]。但是, 采用化学方法制备容易受到各种杂质的影响, 致使薄膜的质量有所下降, 影响薄膜的性能。而分子束外延和溅射法则容易使衬底升到很高温度而改变薄膜的结晶结构。PLD 方法就有着自己独特的优势, 它在高真空中不直接接触衬底, 利用高能脉冲激光烧蚀高纯度靶材, 在瞬间高温下能蒸发靶材的局部表面并膨胀形成等离子体“羽辉”, 而这样烧熔的“羽辉”具有很强的定向性, 因此可以结晶于温度较低的并且可控的对应

转动衬底上, 避免了各种杂质因素的干扰, 同时又保持了样品化学成分的一致性, 从而有效的提高晶体的质量。本论文采用激光沉积技术制备了 ZnS 薄膜, 并就后退火处理对 ZnS 薄膜结晶质量的影响进行了研究。

2 实 验

图 1 是本实验采用的 PLD 设备的简图。采用的激光系统为德国 TuiLaser 公司制造的 Thin FilmStar-20 型 KrF 准分子激光器, 波长为 248 nm, 脉冲频率调至 5 Hz, 能量密度为 4 J/cm²。激光脉冲以 45° 角入射到靶材, 靶材选用纯度是 99.99%

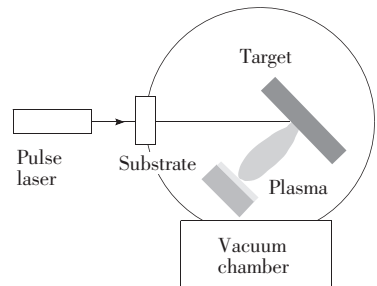


图 1 激光沉积设备的示意图

Fig. 1 The sketch map of PLD apparatus

收稿日期: 2008-11-10; 修订日期: 2008-12-08

基金项目: 山东省自然科学基金 (Y2002A09) 资助项目

作者简介: 徐言东 (1974 -), 男, 山东平阴人, 主要从事宽禁带直接半导体薄膜的制备与发光的研究。

E-mail: xyd008001@126.com

的 ZnS 烧结靶。本底真空度为 5×10^{-5} Pa。

衬底选用玻璃和 p-Si(100),在放入真空室前分别经过 10 min 的丙酮与无水乙醇超声波清洗,以去除表面的油渍。靶材与衬底之间的距离为 5 cm。激光烧蚀靶材时,衬底和靶材分别在电机的带动下各自匀速自转以保证薄膜结晶的厚度均匀。生长温度控制在 200 °C,激光脉冲个数是 3×10^4 个,然后样品分别在 300,400,500 °C 下各退火 1 h。实验测量仪器是日本 Rigaku 公司生产的 D/Max-2500 型多晶粉末衍射仪(XRD),用来测量薄膜的结晶情况,工作功率 8 kW,波长是 0.154 nm。用台阶仪测量玻璃上 ZnS 薄膜的厚度。用紫外/可见光/近红外分光光度计测量了其透射光谱。用原子力显微镜测量了硅基上 ZnS 薄膜的表面形貌。

3 结果与讨论

图 2(A)、(B)分别显示的是 200 °C 下生长,未退火和分别在 300,400,500 °C 下退火 1 h 制备的 ZnS/glass 和 ZnS/Si(100)的 XRD 图。

从图 2(A)中可以看出,只有 $2\theta = 28.5^\circ$ 附近存在着唯一的 ZnS(111)衍射峰,说明用激光烧蚀靶材沉积形成的薄膜是结晶情况良好的单晶 ZnS,在该方向上沉积晶粒具有最低的能量而择优生长。强度在 300 °C 时有所减弱但是半峰全宽却显著增大,根据 Scherrer 公式:

$$D = 0.9\lambda / (\beta \cos\theta)$$

可以计算退火后薄膜晶粒的平均尺寸,其中 λ 是 X 射线的波长, β 是半峰全宽, θ 是 Bragg 衍射角。因此,300 °C 下退火后,计算的颗粒尺寸由 12.2 nm 减小为 9.68 nm,如表 1 所示。分析原因可能是未退火时大量的等离子体快速地在衬底表面结晶,低温下粒子的迁移能不高,故此形成了较大的颗粒,而退火后会导致内部应力缓解,促使颗粒重新结晶分布得更加均匀,尺寸有所减少。虽然尺寸减小了,但是同时也会很好地改善薄膜表面的平整度。400 °C 和 500 °C 下退火的样品其衍射峰强度有所增加,颗粒尺寸又有所变大,说明随着温度的升高,更多的颗粒又聚集在一起结晶成较大的颗粒,其中 500 °C 下退火的强度最强,晶粒也最大,质量最好。Si(100)衬底上制备的 ZnS 薄膜也有类似的情况出现,如图 2(B)中所示,但是不同点在于 Si 上生长的薄膜不是单晶,而是多晶,分别

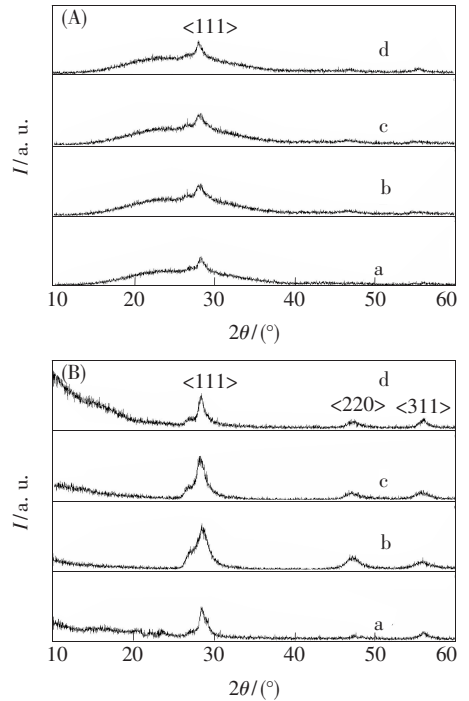


图 2 (A)和(B)分别是 200 °C 生长 ZnS/glass 和 ZnS/p-Si(100)的 XRD 图,(a)未退火;(b)300 °C 退火;(c)400 °C 退火;(d)500 °C 退火

Fig. 2 XRD patterns of ZnS films. (A) ZnS/glass and (B) ZnS/p-Si(100) grown at 200 °C, (a) unannealed films;(b) annealed at 300 °C;(c) annealed at 400 °C and (d) annealed at 500 °C.

在 28.5° 、 47.1° 和 55.8° 处对应着 ZnS 的 (111)、(220) 和 (311) 晶向,而且,主峰(111)在 300 °C 下退火 1 h 后强度是最强的,然后随着退火温度的升高又有所减弱,不过 300 °C 下退火处理后的薄膜晶粒尺寸比 400 °C 处理后的尺寸要小。在 Si 上生长的薄膜晶粒尺寸的变化情况和在玻璃上生长的情况一致,这一点可由表 1 和表 2 中数据的变化看出。(220) 衍射峰在 300 °C 下退火后会增强,400 °C 和 500 °C 处理后却又受到抑制,说明应力有所增加,不利于结晶,因此在 300 °C 下退火时(220) 晶向是最好的。(311) 峰值随着温度的升高一直在加强,说明退火会促进(311) 晶向的生长,并且 500 °C 下退火的强度最强。

为了研究退火对薄膜光学性质的影响,测量了 ZnS/glass 的透射光谱,如图 3 所示。

透射光谱显示在可见光范围内,透过率在 60% ~ 90% 之间,其中未退火、400 °C 和 500 °C 下退火后的薄膜透射较好,平均透过率超过 70%,而 300 °C 下退火后透过率却是 60%。不过,能从

表 1 不同退火条件下 ZnS 薄膜 XRD 谱的半峰全宽, 颗粒尺寸, 厚度, 光学带隙以及晶格常数

Table 1 FWHM of XRD, grain size, film thickness, band gap and crystal lattice of ZnS films annealed at different temperature

Temperature(°C)	FWMH(°)	Grain size(nm)	Film thickness(nm)	Band gap (eV)	Crystal lattice (nm)
200 °C 生长未退火	0.671	12.2	359	3.53	0.546
300 °C 下退火 1 h	0.847	9.68	346	3.46	0.539
400 °C 下退火 1 h	0.738	11.09	340	3.48	0.549
500 °C 下退火 1 h	0.662	12.37	350	3.52	0.546

表 2 不同退火条件下 ZnS/Si(100) XRD 谱的半峰全宽和晶粒尺寸

Table 2 FWHM of XRD and grain size of ZnS films on Si(100) annealed at different temperature

Substrate (Si) temperature(°C)	200 °C 生长未退火	300 °C 下退火 1 h	400 °C 下退火 1 h	500 °C 下退火 1 h
2θ(°)	28.34	28.54	28.30	28.30
FWMH(°)	0.685	0.883	0.796	0.600
Grain size(nm)	11.96	9.28	10.29	13.65

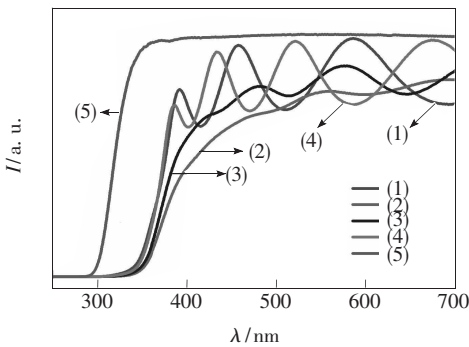


图 3 ZnS/glass 的透射光谱(1)未退火;(2)300 °C 退火;(3)400 °C 退火;(4)500 °C 退火;(5)玻璃

Fig. 3 Transmission spectra of ZnS/glass thin films annealed at different temperature (1)unannealed; (2) at 300 °C; (3) at 400 °C (4) at 500 °C and (5) pure glass.

图中清晰的看出随着退火温度从 300 ~ 500 °C 升高, 透过率也逐渐变大。从薄膜的外观看, 样品在 300 °C 和 400 °C 退火时会变成淡黄色, 透过率明显比 200 °C 生长未退火的要小, 吸收边出现红移现象, 并且也不如未退火和 500 °C 下退火的陡峭, 说明在 300 °C 和 400 °C 下退火会影响薄膜的透射, 造成透过率降低, 而且还会影响薄膜的光学带隙。分析认为 300 °C 退火后在改变薄膜结晶结构的同时, 可能会加大了硫元素的损失, 造成更多的缺陷而没能很好地改善薄膜质量。因此, 为进一步研究退火对光学性质的影响, 下面又计算了薄膜的光学带隙。根据公式:

$$\alpha = \ln(1/T)/x$$

和直接带隙半导体适用的 Tauc 关系式:

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

其中 α 是吸收系数, T 是透过率, x 是薄膜的厚度, A 是常数, E_g 就是光学带隙。作出 $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ 的图像, 如图 4 所示, 反向延长切线与 $h\nu$ 轴相交, 当 $h\nu = 0$ 时, 交点对应的能量就是薄膜的光学带隙 E_g 。

另外, 根据立方结构的面间距 d 与晶格常数 a 的计算关系式:

$$d = a / (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$$

表 1 列出了计算的晶格常数 a 、晶粒尺寸、光学带隙 E_g 以及薄膜的厚度等薄膜微结构参数。

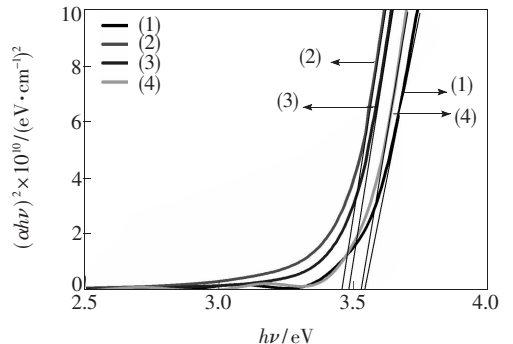


图 4 在不同温度下退火的 ZnS 薄膜的光学带隙(1)未退火;(2)300 °C 下退火;(3)400 °C 下退火;(4)500 °C 下退火

Fig. 4 Optical band gap of ZnS films annealed at different temperature, (1) unannealed; (2) at 300 °C; (3) at 400 °C; (4) at 500 °C.

从图4和表1可以看出,薄膜的光学带隙在3.5 eV附近,说明生成的ZnS是立方结构。但是数值普遍小于体材料的光学带隙3.6 eV,我们认为是在生长过程中出现的硫缺陷所导致。因为不同的Zn:S含量比甚至有可能使薄膜光学带隙从3.2~3.6 eV之间变化^[20,21]。实验中采用的激光脉冲沉积制备,虽然能较好地保持薄膜成分的一致性。但是在300℃和400℃下退火时仍有可能使薄膜的硫有所损失,因此影响了带隙的变化,造成带隙为3.46 eV和3.48 eV,并且在结构上还使晶粒尺寸减小、透过率也减少。但是在快速升高到500℃情况下退火却有较好的表现,颗粒变大,光学带隙接近于体材料,说明在更高的温度下会使薄膜向大尺寸再结晶,能有效的减少硫元素的缺失,改善晶体的质量。

为了方便地和玻璃衬底上生长的情况进行对比,下面选择了硅基上生长的ZnS薄膜(111)晶向来估算薄膜的平均颗粒,数据列入表2中。结

果显示,在Si(100)上生长的ZnS薄膜和在玻璃上生长的晶粒大小变化情况是类似的,也是随着退火温度的升高,在300℃下退火时的颗粒尺寸减小,然后又增大,500℃下退火1h后达到13.65 nm左右,为最大尺寸。

为了更清楚的观察薄膜的结晶情况,实验采用原子力显微镜检测了Si(100)上ZnS薄膜的表面形貌,如图5所示。可以看出,在200℃下生长未退火时,颗粒较大,但是表面较为粗糙。300℃下退火1h后,颗粒尺寸明显减小,平整度得到改善。400~500℃时晶粒尺寸又变大,并且500℃和未退火时比较,颗粒大小虽然相近,但是平整度却明显比200℃未退火的薄膜表面要好,晶粒结合的也更加致密,这样的结构有利于保持硫元素的成分,以减少缺失,这一点和表2计算的结果一致。说明在高温下退火对薄膜的结构有明显影响,500℃情况下退火要比300℃和400℃下退火更加有利于薄膜的再结晶。

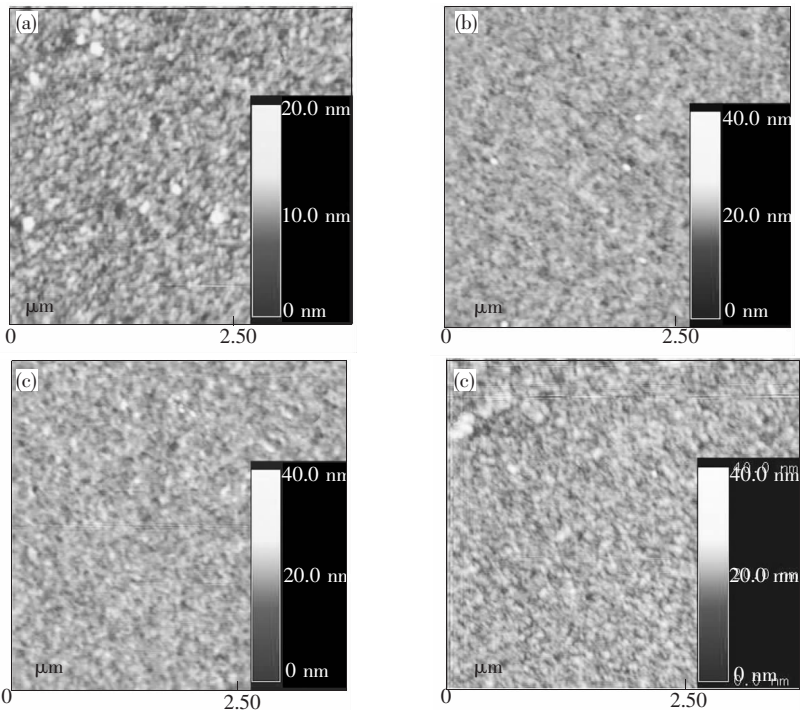


图5 ZnS/Si薄膜的AFM图(a)200℃生长未退火;(b)300℃退火;(c)400℃退火;(d)500℃退火

Fig. 5 AFM images of surface of ZnS/Si films grown at 200 °C and annealed (a) unannealed; (b) 300 °C; (c) 400 °C; (d) 500 °C.

4 结 论

在200℃采用脉冲激光沉积技术分别在玻璃和p-Si(100)衬底上制备了ZnS薄膜,并在300,400,500℃下退火1h。XRD测量显示,在玻璃上

生长的是单晶ZnS薄膜,只有唯一的(111)晶向,随着退火温度的升高,衍射峰的强度在300℃退火时有所减弱,半峰全宽变大,晶粒尺寸减小;500℃退火后衍射峰强度最大,结晶颗粒的尺寸比未退火时稍有增加,说明500℃退火处理后的结晶

度最好。在 Si(100) 上生长的 ZnS 有(111)、(220)和(311)三个晶向,其中(111)晶向峰值最强,为择优生长方向与(220)晶向的峰值变化一样,在 300 °C 下退火处理后最强,然后又减弱,而(311)晶向随着退火温度的提高一直在加强。晶粒尺寸的变化情况对于玻璃衬底和 Si 衬底而言,退火处理后变化一样,都是在 300 °C 下退火后最小,然后增大,计算结果与原原子力显微镜都证明了

这一点。结果表明:退火将有助于颗粒再结晶,改善薄膜表面的平整度。300 °C 下退火对薄膜透过率的影响较大,由 70% 减小为 60%,并导致光学带隙变窄,这可能是较高的退火温度将更容易缓解薄膜内部缺陷,使得再结晶更加致密,阻止硫元素的缺失,从而又增加透过率并增大其带隙。通过 XRD 衍射峰和光学带隙结合来判断所制备的 ZnS 薄膜具有立方相闪锌矿结构。

参 考 文 献:

- [1] Velumani S, Ascencio J A. Formation of ZnS nanorods by simple evaporation technique [J]. *Appl. Phys. A*, 2004, **79** (1):153-156.
- [2] Yano S, Schroeder R, Sakai H, *et al.* High-electric-field photocurrent in thin-film ZnS formed by pulsed-laser deposition [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **82**(13):2026-2028.
- [3] Fan Zhixin, Chen Junlin. Theoretical calculation for optimum Mn content in ZnS: Mn nanocrystals [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2002, **23**(4):373-376 (in Chinese).
- [4] Bandic Z Z, Piquette E C, McCaldin J O, *et al.* Solid phase recrystallization of ZnS thin films on sapphire [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **72**(22):2862-2864.
- [5] Zhang Dongfen, Zhang Yahui, Guo Lin, *et al.* Synthesis of α -ZnS nanoparticles and their photoluminescence and Raman properties [J]. *Acta Phys. Chim. Sin.* (物理化学学报), 2007, **23**(12):1985-1988 (in Chinese).
- [6] Wang Zhijian, Zhang Haiming, Zhang Ligong, *et al.* Preparation of ZnS nanopowder doped with Mn by a novel chemical process [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2002, **23**(4):364-368 (in Chinese).
- [7] Chen W, Malm J O, Zwiller V, *et al.* Energy structure and fluorescence of Eu^{2+} in ZnS: Eu nanoparticles [J]. *Phys. Rev. B*, 2000, **61**(16):11021-11024.
- [8] Tang Qian, Li Bing, Liu Cai, *et al.* Study of nano-magnitude ZnS thin films prepared by magnetron sputtering technique [J]. *J. Sichuan University* (Natural Science Edition) (四川大学学报, 自然科学版), 2008, **25**(3):619-622 (in Chinese).
- [9] Isaiiah O, Oladeji, Lee C. Synthesis and processing of CdS/ZnS multilayer films for solar cell application [J]. *Thin Solid Films*, 2005, **474**(1-2):77-83.
- [10] Wirth E, Sitter H, Bauer P, *et al.* Monocrystalline (100)-oriented ZnS layers grown on Si by molecular beam epitaxy [J]. *J. Cryst. Growth*, 1995, **146**(1-4):404-407.
- [11] Zhao Xiaowei, Zhang Jiying, Yang Baojun, *et al.* Effect of substrate temperature on the epilayer quality of ZnS grown on the Si substrate by LP-MOCVD [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2000, **21**(1):6-9 (in Chinese).
- [12] Varitimos T E, Tustison R M. Ion beam sputtering of ZnS thin films [J]. *Thin Solid Films*, 1987, **151**(1):27-33.
- [13] Cheng Jianbo, Qi Kangcheng, Li Junjian. ZnS · Ag cathodoluminescent thin film deposited by RF-sputtering [J]. *J. Vacuum Science and Technology* (真空科学与技术学报), 1999, **19**(3):196-200 (in Chinese).
- [14] Hillie K T, Curren C, Swart H C. ZnS thin films grown on Si(100) by XeCl pulsed laser ablation [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2001, **177**(1-2):73-77.
- [15] McLaughlin M, Sakeek H F, Maguire P, *et al.* Properties of ZnS thin films prepared by 248-nm pulsed laser deposition [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **63**(14):1865-1867.
- [16] Jiu Zhixian, Zhang Binglin, Yao Ning, *et al.* ZnS thin film deposited by pulsed lasers and its luminescent characteristic [J]. *Laser Technology*, 2004, **28**(6):620-624.
- [17] Fei Long, Wang Weimin, Cui Zhankui, *et al.* An improved method for chemical bath deposition of ZnS thin films [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2008, **462**(1-3):84-87.
- [18] Alireza Goudarzi, Ghaffar Motedayen Aval, Reza Sahraei, *et al.* Ammonia-free chemical bath deposition of nanocrystalline

ZnS thin film buffer layer for solar cells [J]. *Thin Solid Films*, 2008, **516**(2):4953-4957.

- [19] Zhang Rengang, Wang Baoyi, Zhang Hui, *et al.* The properties of the as-sputtered ZnO films under different deposition parameters after sulfidation [J]. *Acta Phys. Sin.* (物理学报), 2005, **54**(5):2389-2393 (in Chinese).
- [20] Ben Nasr T, Kamoun N, Kanzari M, *et al.* Effect of pH on the properties of ZnS thin films grown by chemical bath deposition [J]. *Thin Solid Films*, 2006, **500**(1-2):4-8.
- [21] Lopea M C, Espinos J P, Martí N F, *et al.* Growth of ZnS thin films obtained by chemical spray pyrolysis: The influence of precursors [J]. *J. Cryst. Growth*, 2005, **285**(1-2):66-75.

Influences of Annealing Treatment on Structure and Optical Properties of ZnS Films

XU Yan-dong¹, LI Qing-shan^{1,3}, MENG Yan-feng³,
ZHANG Xia², YU Ye-mei¹, LI Xin-kun¹, DING Xu-li¹

(1. College of Physics and Engineering, Qufu Normal University, Qufu 273165, China;

2. Laser Institute of Qufu Normal University, Qufu 273165, China;

3. College of Physics, Ludong University, Yantai 264025, China)

Abstract: ZnS films were prepared on glass and p-Si(100) substrates by pulse laser deposition at 200 °C temperature. Annealing treatment was conducted at 300, 400 and 500 °C. XRD spectra, ultraviolet-visible spectra, Alpha-step surface profiler and atomic force microscopy (AFM) was used to observe the characteristics of ZnS/glass and ZnS/Si(100). The results showed that highly oriented films are prepared with only one sharp XRD peak at $2\theta = 28.5^\circ$ corresponding to β -ZnS (111) crystalline orientation on glass substrates. The UV-Vis absorption showed that the films deposited on glass have a good transmission over 60% in visible region. The calculation of optical band gap ranged from 3.46 ~ 3.53 eV that can be ascribed to sulphur deficiency. The images from AFM showed that annealed treatment at 500 °C can increase the grain size and improve the quality of ZnS films on Si(100), making the film surface become more smooth and compact than that of as-grown films at 200 °C.

Key words: pulsed laser deposition; films; optical band gap; surface morphology

CLC number: O484.1; O484.41 **PACS:** 78.66.Hf; 81.15.Fg **PACC:** 7865K; 8115I **Document code:** A