



低温硫化制备ZnS薄膜的物理性质研究

杨光 张仁刚 陈书真 柯进林 曹兴忠 张鹏 于润升 王宝义

Physical Properties of ZnS Thin Films Prepared by Low-temperature Sulfidation

YANG Guang, ZHANG Rengang, CHEN Shuzhen, KE Jinlin, CAO Xingzhong, ZHANG Peng, YU Runsheng, WANG Baoyi

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11804/NuclPhysRev.37.2019CNPC02>

引用格式:

杨光, 张仁刚, 陈书真, 柯进林, 曹兴忠, 张鹏, 于润升, 王宝义. 低温硫化制备ZnS薄膜的物理性质研究[J]. 原子核物理评论, 2020, 37(3):804–808. doi: 10.11804/NuclPhysRev.37.2019CNPC02

YANG Guang, ZHANG Rengang, CHEN Shuzhen, KE Jinlin, CAO Xingzhong, ZHANG Peng, YU Runsheng, WANG Baoyi. Physical Properties of ZnS Thin Films Prepared by Low-temperature Sulfidation[J]. Nuclear Physics Review, 2020, 37(3):804–808. doi: 10.11804/NuclPhysRev.37.2019CNPC02

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

硫化温度对ZnS薄膜生长质量的影响

Effect of Sulfurization Temperature on the Growth Quality of ZnS Thin Film

原子核物理评论. 2017, 34(3): 651–655 <https://doi.org/10.11804/NuclPhysRev.34.03.651>

铁冷轧形变以及热处理对形变缺陷的影响

Effect of Deformation and Heat-treatment on Deformation-induced Defects in Iron

原子核物理评论. 2017, 34(3): 646–650 <https://doi.org/10.11804/NuclPhysRev.34.03.646>重自共轭原子核中 α 凝聚体物理性质的理论研究(英文)Theoretical Studies of α Condensates in Heavy Self-conjugate Nuclei原子核物理评论. 2018, 35(4): 475–481 <https://doi.org/10.11804/NuclPhysRev.35.04.475>低能Cu₁₃团簇沉积薄膜的分子动力学模拟研究Molecular Dynamics Simulation Study on the Film Formation by Low Energy Cu₁₃ Clusters Deposition原子核物理评论. 2019, 36(2): 235–241 <https://doi.org/10.11804/NuclPhysRev.36.02.235>

单根Cu纳米线的制备与原位电学性质

Preparation of Single Cu Nanowire and *in-situ* Study of Its Electrical Properties原子核物理评论. 2019, 36(1): 91–95 <https://doi.org/10.11804/NuclPhysRev.36.01.091>

利用重离子径迹模版法制备出的钯纳米线阵列的表面等离激元共振现象研究(英文)

Surface Plasmon Resonances of Palladium Nanowire Arrays Prepared by Ion Track Technology

原子核物理评论. 2018, 35(3): 313–320 <https://doi.org/10.11804/NuclPhysRev.35.03.313>

文章编号: 1007-4627(2020)03-0804-05

低温硫化制备ZnS薄膜的物理性质研究

杨光¹, 张仁刚^{1,†}, 陈书真^{1,2}, 柯进林^{1,2}, 曹兴忠², 张鹏^{2,†}, 于润升², 王宝义²

(1. 武汉科技大学理学院, 武汉 430081;
2. 中国科学院高能物理研究所, 北京 100049)

摘要: 采用磁控溅射方法先在玻璃衬底上室温下沉积Zn金属薄膜, 接着先后在200和400℃温度下的硫蒸气和氩气流中进行退火, 生长出ZnS薄膜。薄膜样品的微观结构、物相结构、表面形貌和光学性质分别采用正电子湮没技术(PAT)、X射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和紫外-可见分光光度计进行表征。该ZnS薄膜在可见光范围具有约80%的高透光率, 随着硫化时间的增加, 其带隙由3.55增加到3.57eV, S/Zn原子比从0.54上升至0.89, 薄膜质量明显得到改善, 相对于以前报道的真空封装硫化所制备的ZnS薄膜, 硫过量问题得到了较好解决。此外, 慢正电子湮没多普勒展宽谱对硫化前后薄膜样品中膜层结构缺陷研究表明, 硫化后薄膜的S参数明显增大, 生成的ZnS薄膜结构缺陷浓度高于Zn薄膜。

关键词: ZnS薄膜; 磁控溅射; 低温硫化; 正电子湮没谱学

中图分类号: O782⁺⁷

文献标志码: A

DOI: [10.11804/NuclPhysRev.37.2019CNPC02](https://doi.org/10.11804/NuclPhysRev.37.2019CNPC02)

1 引言

ZnS是一种重要的II-VI族化合物半导体材料, 是最早被发现的半导体之一, 在原子结构和化学性质方面与ZnO相似, 立方相和六方相ZnS晶体禁带宽度分别约3.72和3.77eV^[1]。ZnS无毒、成本低、资源相对丰富, 具有优异的光电性能, 其化学稳定性和热稳定性好, 可应用于众多领域中, 包括发光器件、太阳能电池、生物医学、光催化等领域^[2-5]。制备高质量的ZnS薄膜是其在薄膜器件上成功应用的关键之一。ZnS薄膜能够通过磁控溅射^[6]、真空蒸镀^[7]、脉冲激光沉积(PLD)^[8]、化学气相沉积^[9]、化学水浴沉积(CBD)^[10]、电沉积^[11]、喷雾热解^[12]等多种方法制备。其中, 磁控溅射是制备薄膜材料的常用方法之一, 具有沉积速率快、膜附着力好、可大面积化等诸多优点。如Pathak等^[13]先制作了ZnS靶材, 然后采用射频磁控溅射方法于373K温度下和在不同衬底上生长了ZnS薄膜, 并研究其结构、光学和电学性能。Chalana等^[14]则研究了Mn掺杂浓度对射频磁控溅射沉积的ZnS薄膜材料性能的影响。此前大多学者以溅射法制备ZnS薄膜都是采用陶瓷靶材, 但陶瓷靶材制备成本高, 且大功率溅射时易出现靶材开裂, 薄膜化学成分可控性也不理想。而采用Zn靶材进行反应溅射沉积ZnS, 将使用有毒有害的H₂S气体。因此,

近几年, 我们采用Zn靶材, 通过溅射法沉积Zn薄膜, 然后在硫蒸气中退火制备ZnS薄膜, 并以正电子湮没技术(PAT)对其微观结构进行了研究^[15-17]。这是一种绿色的薄膜材料制备方法, 但薄膜中存在较多过量的残余硫, 其原因是在全密封石英管中过量硫蒸气冷却时吸附在薄膜上所导致, 影响薄膜的光学等性能。因此, 采用非全封闭的硫化法在铝箔衬底上制备ZnS薄膜, 则可以改善薄膜成分^[18]。

PAT在研究材料微观缺陷、微观结构方面有着独特的优势, 可以获取材料内部微观缺陷的种类与分布的关键信息。而慢正电子束流技术在半导体薄膜材料的表面和多层膜材料的界面的微观结构和缺陷的深度分布的研究中有着广泛的应用^[19]。将磁控溅射Zn薄膜和非全封闭条件下的硫蒸气中反应结合起来制备ZnS薄膜, 并利用PAT技术研究其微观结构及其薄膜生长机理, 目前鲜有文献报道。但这些研究对于ZnS薄膜硫化生长机理的完善和高质量ZnS薄膜制备的探索都非常重要。因此, 在本文中我们提出以磁控溅射沉积Zn薄膜, 然后在硫蒸气和氩气流中低温硫化生长ZnS薄膜材料, 以PAT等技术来分析其微观结构、形貌和光学性能。

2 实验方法

采用ADV-J-400高真空磁控溅射镀膜机在室温下

收稿日期: 2019-11-18; 修改日期: 2020-01-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(11705212, 11975173)

作者简介: 杨光(1995-), 男, 山西代县人, 硕士研究生, 从事物理学研究; E-mail:3166649677@qq.com

†通信作者: 张仁刚, E-mail: zhangrengang@wust.edu.cn; 张鹏, E-mail: zhangpeng@ihep.ac.cn。

先沉积Zn薄膜。所用金属Zn靶材纯度为99.99%，直径为60 mm，厚度为5 mm，以普通载玻片为基片材料，玻璃基片分别置于清洗液、去离子水、丙酮、乙醇中超声清洗10 min，吹干后置于真空镀膜机内。沉积前真空室的本底真空为 4×10^{-3} Pa，工作气体是高纯度的Ar气，溅射气压为1.5 Pa，沉积时间为3 min，直流溅射功率为80 W，靶材和衬底的距离为11 cm；然后，将溅射沉积的Zn金属薄膜和装有3 g升华硫的石英舟两者一起置于外直径35 mm×200 mm的一端封闭的小石英管中，并将该小石英管置于水平管式炉中，然后将管式炉密封抽真空至10 Pa，以减少残留空气对薄膜硫化的影响，随后通入高纯氩气并在0.1 MPa气压的氩气中退火，退火温度的选择可参考文献[16]，首先在200 °C预热1 h，随后于400 °C分别保温0.5和1 h，升温速率为5 °C/min，降温采用自然冷却，最后得到ZnS薄膜。实验结束后，发现：400 °C低温硫化0.5 h后，石英舟中还存在少量的残余硫，而400 °C低温硫化1 h后，石英舟中无残余硫。

分别利用慢正电子束流多普勒展宽、X射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、X射线能谱仪(EDS)和紫外-可见分光光度计对薄膜微观缺陷、物相、表面形貌、成分和光学性能进行分析。

3 实验结果与讨论

3.1 XRD 和 SEM 测试

图1为磁控溅射沉积Zn薄膜在200和400 °C硫化前后的XRD图。从图1中可以看到，硫化前的薄膜样品在大约36.6°、39.2°和43.6°出现了很明显的Zn衍射峰，对应于六方晶体结构Zn的(002)、(100)和(101)晶面(PDF卡片号为040831)，这说明溅射沉积Zn金属薄膜在室温下具有一定的结晶性。我们认为其原因可能是在溅射沉积Zn薄膜时，靶材和衬底距离较大，导致衬底表面Zn沉积慢，这有利于Zn的结晶生长。同时，还观察到，在硫蒸气中400 °C低温硫化0.5 h后，Zn的衍射峰完全消失，同时在约28.9°和47.6°出现了弱的立方ZnS(111)和(220)衍射峰(PDF卡片号为030570)，表明其结晶性很差，这很可能与低温硫化生长有关。当400 °C硫化时间增加到1 h时，可以清楚看到ZnS(111)峰的强度变大，表明硫化时间的增加导致了ZnS薄膜结晶性的提高。

另外，根据兰氏手册中物质蒸气压方程[20]，可以计算得到不同温度时液态硫的蒸气压大小，在200 °C时，硫蒸气压很低，约314 Pa；同样计算得到固态Zn在

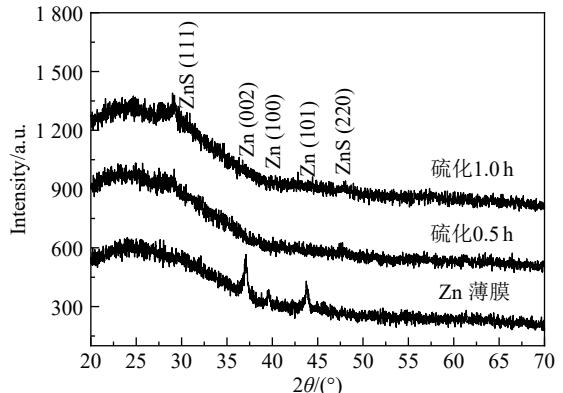
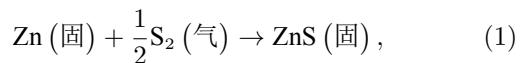


图1 溅射沉积Zn薄膜硫化前后XRD图谱

250 °C时，其蒸气压不到约0.01 Pa，因此在200 °C保温时，Zn蒸发完全可以忽略。200 °C温度高于硫熔点，使得石英舟中的硫粉融化完全、且均匀。在200 °C条件下保温1 h，硫蒸气压很低，当再继续升温到400 °C时，此时硫蒸气压力则增加至约为 5.06×10^4 Pa，充足的高活性S₂分子与Zn金属薄膜很容易反应生成ZnS并结晶生长，其反应方程如式(1)所示。在400 °C时，Zn蒸气压也增加明显，根据计算结果可知，其蒸气压相对于200 °C时约增加了1000倍(因为此时温度接近Zn的熔点419.5 °C)，但形成的ZnS熔点为1722 °C，远高于400 °C，可以抑制Zn蒸发损失，从而实现在低温下硫化Zn，并生成ZnS。 $\text{Zn} \rightarrow \text{ZnS}$ 硫化转变机理为[21]：(1)硫蒸气在Zn晶粒表面反应并形成ZnS层；(2)吸附在ZnS表面的硫内扩散至ZnS/Zn界面以及晶体中的锌外扩散到ZnS层表面；(3)在晶粒表面和ZnS/Zn界面再次发生硫化反应形成ZnS。由于固体中原子的扩散是一个热激活过程，扩散系数和温度的关系可以用式(2)[22]来表示，其中 E_d 是扩散激活能， D_0 为一常数，由该式可知，原子的扩散系数随温度上升而呈指数增加，因此在400 °C低温硫化中，S和Zn原子扩散系数较小，原子扩散较慢，导致生成的ZnS结晶性就会低一些，这很好地解释了在图1中观察到的ZnS衍射峰强度低于文献[21]中报道的结果。



$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right). \quad (2)$$

图2是硫化前后样品的SEM图。从该图可见，溅射沉积的Zn薄膜致密，晶粒比较均匀，而在400 °C低温硫化0.5 h后，形成的ZnS薄膜晶粒，其晶粒细小，且有少量的不均匀，这说明低温硫化0.5 h得到的ZnS薄膜结晶性较差。当400 °C硫化1 h后，薄膜明显变得

更加均匀，说明ZnS薄膜质量有了改善。这些与前面的XRD分析结果完全吻合。此外，从EDS测试结果，可以得到400℃分别低温硫化0.5和1h后制备的ZnS薄膜的S/Zn原子比分别为0.54和0.89，也说明延长退火

时间至1h使得Zn薄膜与硫蒸气的反应更加充分，所以在该ZnS薄膜中S/Zn原子比有了明显的改善。这一结果相较于此前在真空封装石英管的硫蒸气中反应制备ZnS薄膜而言，较好地解决了硫过量的问题。

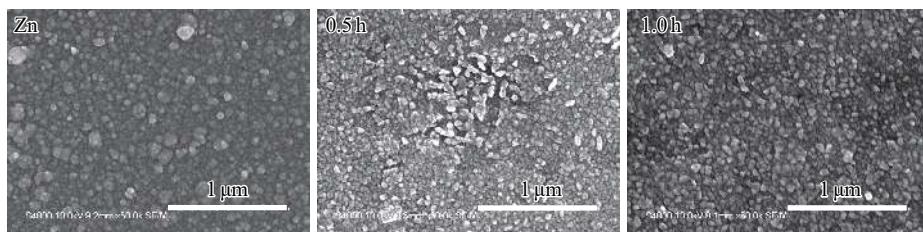


图2 溅射沉积Zn薄膜硫化前后的SEM图

3.2 光学性能测试

图3是Zn薄膜低温硫化前后的透过光谱图。从图中可以观察到，在硫化前，由于薄膜为Zn金属，其中存在大量的自由电子，因此在整个测量波长范围内都表现出对光的强烈吸收，导致光透过率非常低；而经过低温硫化反应后，其在400~1100 nm范围内，具有高的透光率，与直接以化合物陶瓷靶进行磁控溅射沉积ZnS薄膜的透光率很接近^[13-14]。此外，在340 nm附近出现了明显的ZnS特征吸收边，这进一步证实：Zn薄膜经过200和400℃低温硫化后，完全转变为ZnS晶体相。而且，400℃硫化1h比硫化0.5h所制备的ZnS薄膜的光吸收边更加陡峭，表明前者ZnS薄膜质量和均匀性更好，这与我们前面的XRD、SEM和EDS分析结果完全一致。根据透过光谱数据，可以计算得出，硫化制备的ZnS薄膜的光吸收系数 $(\alpha h\nu)^2$ 随光子能量的变化关系，如图4所示。通过该图，将吸收系数曲线中最陡峭的直线部分外推与光子能量横轴相交，从而得到400℃低温硫化0.5和1h生长的立方相ZnS薄膜光学带隙分别为3.55和3.57 eV。这一结果与其他研究人员报道的ZnS薄膜材料的带隙值相当^[13]。

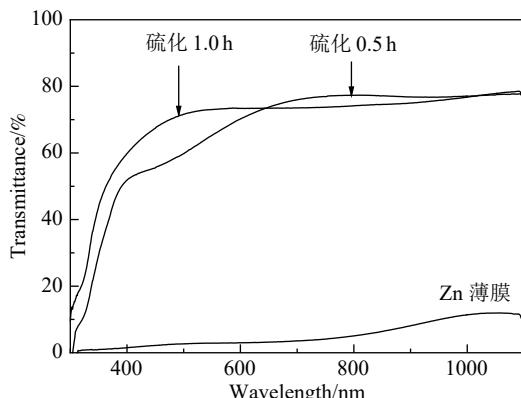


图3 溅射沉积Zn薄膜硫化前后的紫外-可见透过光谱

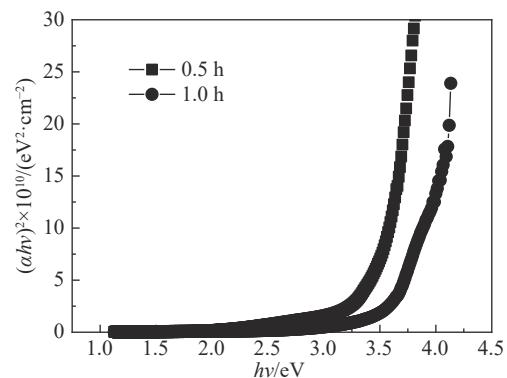


图4 硫化制备ZnS薄膜材料的光吸收系数 $(\alpha h\nu)^2$ 与光子能量 $h\nu$ 关系

3.3 慢正电子束多普勒展宽测试

众所周知，缺陷和杂质对半导体材料的物理性质和化学性质会产生决定性的影响，并且会严重影响半导体器件的性能和质量。而PAT在研究材料微观缺陷、微观结构方面有着其独特的优势，常用的多普勒展宽能谱测量就是缺陷研究的有用工具之一，是一种无损检测技术^[23]。在多普勒展宽能谱实验中，常常要定义二个参数，如图5所示，设图中曲线下总面积为 Δ ，三个阴影部分的面积分别为A、B、C，S参数和W参数定义如下： $S = A/\Delta$ ， $W = (B + C)/\Delta$ ，即从多普勒展宽能谱的中心(511 keV处)取一定宽度面积A与总面积 Δ 之比定义为S参数，其变化受多普勒展宽能谱峰中央区计数的影响大，主要反映正电子与低能电子(自由电子)湮没的情况。图6为Zn薄膜在200℃预热后再经400℃硫化0.5h前后S参数与正电子注入能量E的关系。由图可见，在9~20 keV内，Zn和ZnS薄膜的S参数差别很小，这表明正电子已经到达玻璃衬底。而在低于9 keV正电子能量时，ZnS薄膜的S参数明显要高于Zn薄膜，说明ZnS薄膜的微观缺陷浓度高于Zn薄膜，同

时意味着低温硫化生长的ZnS薄膜材料结晶质量较差, 这与前面的XRD和SEM分析结果完全一致。

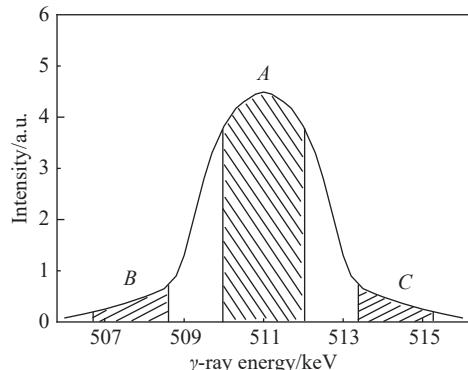


图5 多普勒展宽谱中参数定义

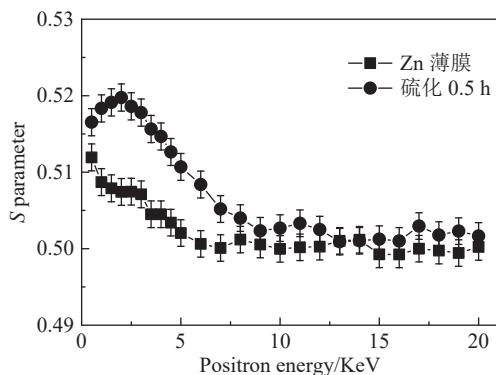


图6 溅射沉积Zn薄膜硫化前后的正电子湮没多普勒展宽能谱

4 结论

溅射沉积Zn薄膜经二步低温硫化退火成功制备了立方相ZnS薄膜, 这是一种低廉高效的硫化方法。结果表明, 在200℃预热后再经400℃分别低温硫化0.5和1h制备的ZnS薄膜, 其晶粒细小, 在可见光范围的透光率达到近80%, 其光学带隙为3.55和3.57eV, 增加硫化时间可以改善ZnS薄膜的质量。这种硫化方法制备的ZnS薄膜的S/Zn原子比明显比以前的石英管真空封装硫化研究的报道结果有明显改善, 薄膜中过量硫问题得到了解决。其低温硫化生长机理为: 硫蒸气分子 S_2 与Zn薄膜晶粒先反应形成ZnS层, 这些ZnS可以抑制Zn的蒸发, 然后Zn完全转变为ZnS是通过S和Zn的扩散以及表面和界面的硫化反应完成, 但是由于硫化温度低, S和Zn原子扩散慢, 导致ZnS薄膜中存在较多的微观缺陷, 因此该ZnS薄膜的结晶质量较低, 另外还发现延长硫化时间可以使Zn反应更加充分进而改善ZnS结晶性。下一步研究计划将会优化硫化制备ZnS薄膜的工艺参数, 结合PAT技术, 探索高质量ZnS薄膜

材料制备方法及其微观生长机理。优化后的低温硫化工艺有望应用于ZnS和其它II-VI族化合物薄膜材料制备及其光电器件方面。

参考文献:

- [1] FANG Xiaosheng, ZHAI Tianyou, GAUTAM U K, et al. *Progress in Materials Science*, 2011, 56: 175.
- [2] WANG Caifeng, HU Bo. *Optics and Laser Technology*, 2018, 104: 118.
- [3] KAUSHAL Y A, PATEL S L, PUROHIT A, et al. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2018, 101: 174.
- [4] GU Wenliang, GONG Suqin, ZHOU Yunlong, et al. *Biosensors and Bioelectronics*, 2017, 90: 487.
- [5] JABEEN U, SHAH SM, KHAN SU. *Surfaces and Interfaces*, 2017, 6: 40.
- [6] DONNE A L, CAVALCOLI D, MEREU R A, et al. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2017, 71: 7.
- [7] PRIYA K, RAO G K, ASHITH V K, et al. *Ceramics International*, 2019, 45: 2576.
- [8] YANG Ke, LI Bing, ZENG Guanggen. *Superlattices and Microstructures*, 2019, 130: 409.
- [9] WEI Naiguang, YANG Hai, YANG Deyu, et al. *Journal of Crystal Growth*, 2019, 517: 48.
- [10] KARIMI A, SOHRABI B, VAEZI M R. *Thin Solid Films*, 2018, 651: 97.
- [11] ZAKERIAN F, KAFASHAN H. *Superlattices and Microstructures*, 2018, 124: 92.
- [12] EBRAHIMI S, YARMAND B, NADERI N. *Thin Solid Films*, 2019, 676: 31.
- [13] PATHAK T K, KUMAR V, PUROHIT L P, et al. *Physical E*, 2016, 84: 530.
- [14] CHALANA S R, KAVITHA V S, KRISHNAN R R, et al. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 771: 721.
- [15] SONG Ligang, ZHU Te, CAO Xingzhong, et al. *Nuclear Physics Review*, 2017, 34(3): 651. (in Chinese)
(宋力刚, 朱特, 曹兴忠, 等. *原子核物理评论*, 2017, 34(3): 651.)
- [16] CHEN Shuzhen, SONG Ligang, ZHANG Peng, et al. *Chin Phys B*, 2019, 28(2): 024214.
- [17] CHEN Shuzhen, YU Runsheng, SONG Ligang, et al. *Applied Surface Science*, 2019, 498(31): 143876.
- [18] XU Jiaxiong, LUO Shaokui, XIN Fulian. *Jorurnal of Functional Materials*, 2015, 46(23): 23144. (in Chinese)
(许佳雄, 罗少魁, 辛辅炼. *功能材料*, 2015, 46(23): 23144.)
- [19] CAO Xingzhong, SONG Ligang, JIN Shuxue, et al. *Acta Phys Sin*, 2017, 66(2): 027801. (in Chinese)
(曹兴忠, 宋力刚, 靳硕学, 等. *物理学报*, 2017, 66(2): 027801.)
- [20] DEAN J A. *Lange's Handbook of Chemistry*[M]. 15th ed. USA: McGRAW-HILL, 1998: 5.
- [21] ZHANG Rengang, WANG Baoyi, WEI Long, et al. *Vacuum*, 2012, 86: 1210.
- [22] WU Ziqin, WANG Bing. *Growth of Thin Films*[M]. Beijing: Science Press, 2011: 143. (in Chinese)
(吴自勤, 王兵. *薄膜生长*[M]. 北京: 科学出版社, 2001: 143.)

- [23] YU Weizhong. Positron Physics and Its Application[M]. Beijing: Science Press,, 2003: 13. (in Chinese)
- (郁伟中. 正电子物理及其应用[M]. 北京: 科学出版社, 2003: 13.)

Physical Properties of ZnS Thin Films Prepared by Low-temperature Sulfidation

YANG Guang¹, ZHANG Rengang^{1,†}, CHEN Shuzhen^{1,2}, KE Jinlin^{1,2}, CAO Xingzhong²,
ZHANG Peng^{2,†}, YU Runsheng², WANG Baoyi²

(1. College of Science, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China;

2. Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: In the article, Zn thin films were deposited on the glass substrates at room temperature by magnetron sputtering from a zinc target. And ZnS thin films were prepared by annealing Zn thin films in sulfur vapor and Ar gas at 200 and 400 °C. The microstructure defects, crystallizations, surface morphology and optical properties of the samples were analyzed by PAT(positron annihilation technique), XRD(X-ray diffraction), SEM(scanning electron microscopy) and UV-VIS spectrophotometer. The resultant ZnS thin films exhibited a high optical transmittance of about 80% in the visible region. With the increase of sulfidation time, the band-gap value was increased from 3.55 to 3.57 eV, and the S/Zn atomic ratio was enhanced from 0.54 to 0.89, implying an obvious improvement of ZnS film quality. This demonstrated that the excess-sulfur problem in the ZnS films was well solved compared with those samples prepared by sulfidation in the vacuum-sealed quartz-glass ampoules. Besides, the structural defects of the thin films before and after sulfidation were investigated by positron annihilation Doppler broadening measurements. It was found that the *S* parameter of the samples after sulfidation was greater than that before sulfidation, implying the higher structural defect concentration for the former.

Key words: ZnS thin film; magnetron sputtering; low-temperature sulfidation; positron annihilation spectroscopy

Received date: 18 Nov. 2019; Revised date: 20 Jan. 2020

Foundation item: National Natural Science Foundation of China(11705212, 11975173)

† Corresponding author: ZHANG Rengang, E-mail: zhangrengang@wust.edu.cn; ZHANG Peng, E-mail: zhangpeng@ihep.ac.cn.