

文章编号: 1007-4627(2017)03-0651-05

硫化温度对 ZnS 薄膜生长质量的影响

宋力刚^{1,2}, 朱特², 曹兴忠^{2,†}, 张仁刚^{1,†}, 况鹏², 靳硕学², 张鹏², 龚毅豪², 王宝义²

(1. 武汉科技大学理学院, 武汉 430000;

2. 中国科学院高能物理研究所, 北京 100049)

摘要: 采用热反应法对玻璃衬底上以磁控溅射制备的 Zn 薄膜进行硫化, 制备出 ZnS 薄膜。薄膜的微观结构、物相结构和表面形貌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) 进行分析和表征。利用慢正电子湮没多普勒展宽对四个不同硫化温度下得到的 ZnS 薄膜样品中膜层结构缺陷进行研究, 测量了薄膜中的空位型微观缺陷的相对浓度, 指出 445 °C 硫化样品中正电子注入能量在 1.5~4.5 keV 后 S 参数最小, 说明该硫化温度下反应生成的 ZnS 薄膜结构缺陷浓度最小, 膜的致密度最高。XRD 结果显示薄膜在 445 °C 以上硫化后, 呈 (111) 择优生长趋势。从扫描电镜的结果也可以看出, 在 445 °C 硫化后, 薄膜的晶粒明显地变得更大、更致密, 这是因为 ZnS 晶胞比 Zn 晶胞大以及硫化过程中 ZnS 固相再结晶的缘故。

关键词: 硫化锌薄膜; 磁控溅射; 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.34.03.651

1 引言

ZnS 是一种重要的直接跃迁型宽带隙化合物半导体材料, 其禁带宽度为 3.5~3.7 eV, 大于 CdS 的禁带宽度 (2.4 eV)^[1], 在可见光以及红外区域具有低的光学吸收和高的折射率^[2]。ZnS 可以有效地减少对蓝光的吸收, 增加光谱响应范围, 提高太阳能电池效率; 作为 n 型半导体的缓冲材料适合与 p 型的 CIGS 吸收层形成异质结且晶格失配率较低^[3], 组成多层膜结构的太阳能电池, 而且因其对环境友好、无污染, 是目前太阳能薄膜电池应用领域中研究最多的无 Cd 缓冲层材料之一。国内外 ZnS 的制备方式有许多种, 主要有气相方法和液相方法。其中气相方法主要包括磁控溅射法^[4]、热蒸发法、脉冲激光沉积方法和离子束沉积方法等。磁控溅射方法具有沉积速率快、膜附着力好、可大面积化、成分可控等诸多优点, 能够更好地覆盖衬底, 形成比较致密的薄膜, 已成为制备薄膜材料常用方法之一。在磁控溅射制备 ZnS 薄膜主要是采用 ZnS 靶材或者 Zn 靶材与反应气体 (主要是 H₂S) 组成的溅射体系。Hua 等^[5]在石英玻璃上溅射制备出可见光透射性在 80% 以上 ZnS 薄膜。磁控溅射法过程中沉积时间对 ZnS 薄膜的光学性质有重要影响, 沉积时间越长, 晶粒越小, 薄膜越致密, 透光性越好; 薄膜晶粒大小相近的情况下, 沉积时间越长, 则

折射率 n 越大^[6]。采用磁控溅射法制备的 ZnS 薄膜的性质与退火处理密切相关, 沉积过程中 ZnS 层容易产生大的内应力, 内应力的存在不仅直接影响薄膜的机械性能, 还对薄膜电学、光学以及长期稳定性有影响^[7]。在非晶玻璃上采用热蒸发法制备的 ZnS 薄膜的晶体结构和晶粒大小与衬底温度有着密切关系^[8, 9]。

近年来, 正电子湮没谱学技术已广泛用于半导体材料微观结构的研究, 该技术利用正电子的缺陷俘获湮没特性反映材料中缺陷周围的电子动量和密度、化学环境等^[10], 进而得到材料的微观结构信息。在化合物半导体中一般会存在负电性的阳离子空位和正电性的阴离子空位, 正电子在晶格中的扩散容易被负电性空位所捕获, 但对阴离子空位等正电性缺陷不敏感而难以被正电子湮没技术直接探测到。利用正电子湮没谱学测量结果结合其他测试手段如 X 射线衍射技术^[11]得到的晶体的结构、完整性以及扫描电镜^[12]给出的样品表面形貌特征、缺陷产生的形貌异常等信息, 进而分析出薄膜的微观结构特征。

实验选用金属 Zn 作为靶材, 采用磁控溅射法在玻璃衬底上沉积了 Zn 薄膜, 随后通过热反应法在硫气氛中制备出 ZnS 薄膜, 对 ZnS 薄膜的微观结构、物相结构、表面形貌进行了分析表征, 对 ZnS 薄膜硫化生长过程中薄膜的反应变化进行了讨论。

收稿日期: 2016-12-06; 修改日期: 2017-04-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (11505205, 11505192); 湖北省教育厅科研项目 (D20121109)

作者简介: 宋力刚 (1992-), 男, 湖北武穴人, 硕士研究生, 从事物理学研究; E-mail: songlg@ihep.ac.cn

† 通信作者: 曹兴忠, E-mail: caoxzh@ihep.ac.cn; 张仁刚, E-mail: whzrg@126.com。

2 实验方法

首先利用射频磁控溅射方法在玻璃上沉积 Zn 薄膜，依次将玻璃置于丙酮、乙醇、去离子水中超声清洗 20 min，吹干后放到腔体内作为衬底，纯度为 99.99% 的 Zn 靶作为溅射源，靶材和衬底的距离为 11 cm，溅射前将腔体真空度抽至 10^{-4} Pa，选用高纯 Ar 气作为溅射气体，沉积前预溅射 15 min 清洗靶材表面，沉积过程中腔体内气压维持在 1 Pa，射频功率控制在 100 W，溅射时间为 20 min。下一步通过热反应方法制成 ZnS 薄膜，将制备的 Zn 膜与 80 mg 的硫粉封装于真空石英管中，封装前的真空度为 10^{-5} Pa。将封装好样品置于管式炉内，缓慢升温至 350, 400, 445, 500 °C 下进行硫化，硫化时间均为 2 h，随炉冷却。

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) 对样品进行薄膜微观缺陷测试、薄膜物相分析和薄膜表面形貌测试。

3 实验结果与讨论

3.1 XRD 和 SEM 测试

图 1 是不同硫化温度条件下制得的 ZnS 薄膜 XRD 的测量结果，图谱中薄膜样品出现的 2θ 衍射角分别为 28.586° 、 33.127° 、 47.522° 、 56.426° 的衍射峰，与 PDF 65-1691 闪锌矿结构 ZnS 中 (111), (200), (220), (311) 衍射峰相一致，这与 Pathak 等^[13] 的结果类似。

在 350 °C 硫化温度下，薄膜仅出现峰强很低的 ZnS(111) 衍射峰；而在 400 °C 硫化温度下，(111) 衍射峰强度增大，而且开始出现了 (220) 衍射峰和 (311) 衍射峰；当温度达到 445 °C 时，(111) 衍射峰强度显著增大，薄膜呈现了 (111) 晶面方向的择优生长现象，这与闪锌矿硫化锌的配位多面体生长理论^[14] 较为一致，同时 (220) 和 (311) 衍射峰强度也相对增强；最后在 500 °C 硫化温度下，(111) 衍射峰强度有所降低，并出现了 (200) 衍射峰。在较高的 500 °C 条件下，(200) 晶面获得足够的能量开始生长并显露，说明在 500 °C 时随着表面原子的迁移率提高，晶格转变更易发生，形成多晶结构。

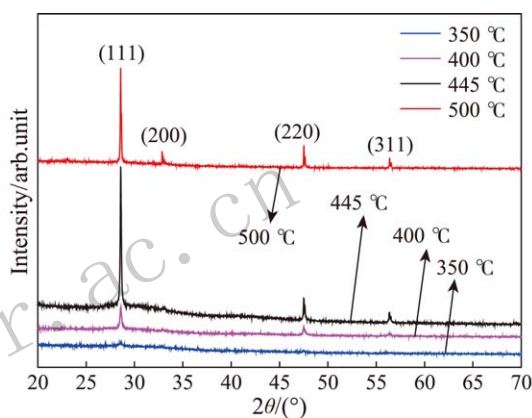


图 1 (在线彩图)在不同硫化温度 350, 400, 445, 500 °C 下制得的 ZnS 薄膜的 XRD 图谱

图 1 及图 2 显示，在 350 °C 硫化温度下，ZnS 的衍

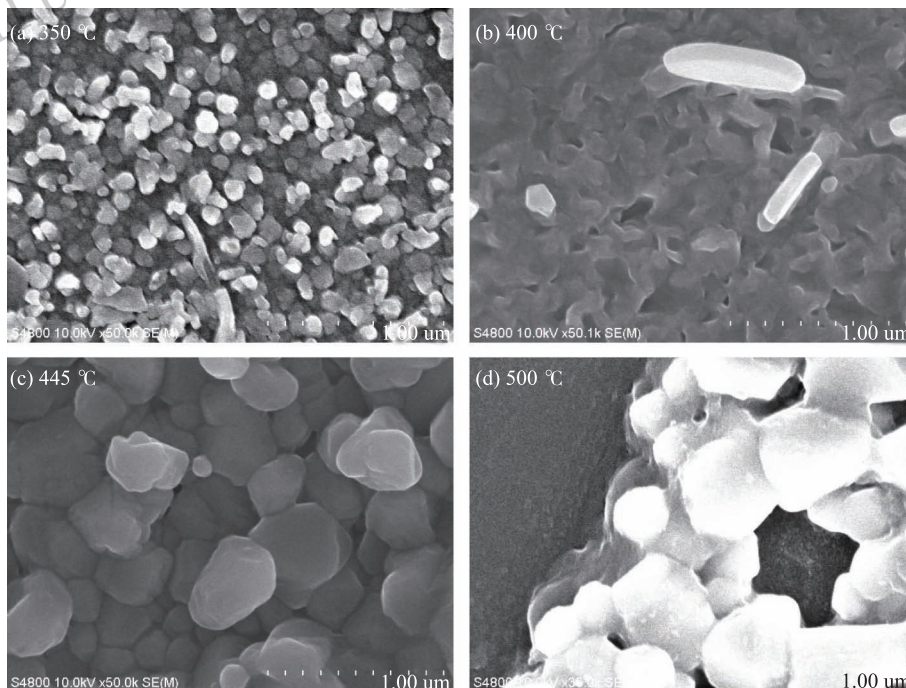


图 2 不同硫化温度下制得的 ZnS 薄膜的 SEM 图像

射峰较小，表明 ZnS 晶粒仅部分形成，大部分的硫颗粒附着在表面而未与 Zn 反应；当温度达到 400 °C 时，XRD 图谱中开始出现了闪锌矿结构 ZnS 衍射峰，说明表面的硫颗粒开始熔化并与 Zn 发生了反应；在 445 °C 接近锌的熔点进行硫化时，薄膜出现了 (111) 方向的择优生长，SEM 中大尺寸晶粒也清晰可见，由于 ZnS 晶胞比 Zn 晶胞大以及硫化过程中 ZnS 固相再结晶，薄膜的晶粒明显地变得更大、更致密；而当薄膜在 500 °C 硫化后，由于 ZnS 晶粒基本形成，较多剩余的硫粉气冷附着在表面，以及多晶结构的形成，使得 (111) 晶面方向的衍射峰强度有一定的减弱。

3.2 慢正电子束多普勒展宽测试

常用的描述多普勒展宽能谱的峰的参数有 S 参数、 W 参数。如图 3 所示， S 参数定义为从多普勒展宽能谱峰的中心 511 keV 处取一定宽度面积 A 与峰的总面积 Δ 之比，即 $S = A/\Delta$ ； W 参数则是取峰的两侧一定宽度面积 B 和 C 的和与峰的总面积 Δ 之比，即 $W = (B+C)/\Delta$ 。 S 参数的变化受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。 W 参数主要反映正电子与高动量电子(核芯电子)湮没的情况。

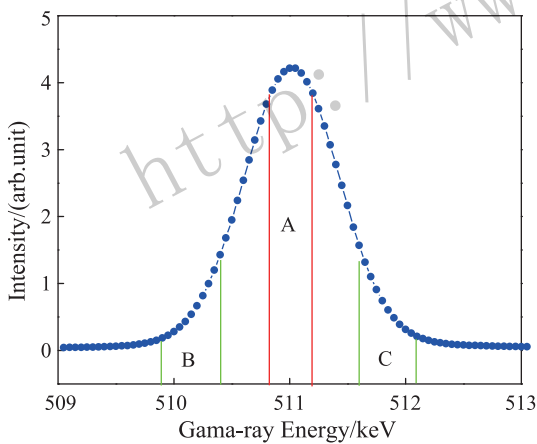


图 3 (在线彩图) 多普勒展宽 S 参数及 W 参数的定义区域

图 4 为不同硫化温度下的薄膜的正电子湮没多普勒展宽能谱曲线。在 $S(E)$ 曲线中，正电子入射能量为 0.18~1.5 keV 范围，400 °C 硫化条件下的薄膜的 S 参数最低，而温度为 500 °C 时薄膜的 S 参数较大，可能是由于薄膜表面残余硫的影响。而在 1.5~4.5 keV 范围内，445 °C 的硫化条件下生长的 ZnS 薄膜的 S 参数最小，说明薄膜的结构缺陷浓度最小，致密度高；在 $W(E)$ 曲线中，随着热硫化温度达到 445 °C，薄膜的 W 参数处于较高水平，说明薄膜中的空位浓度较低。

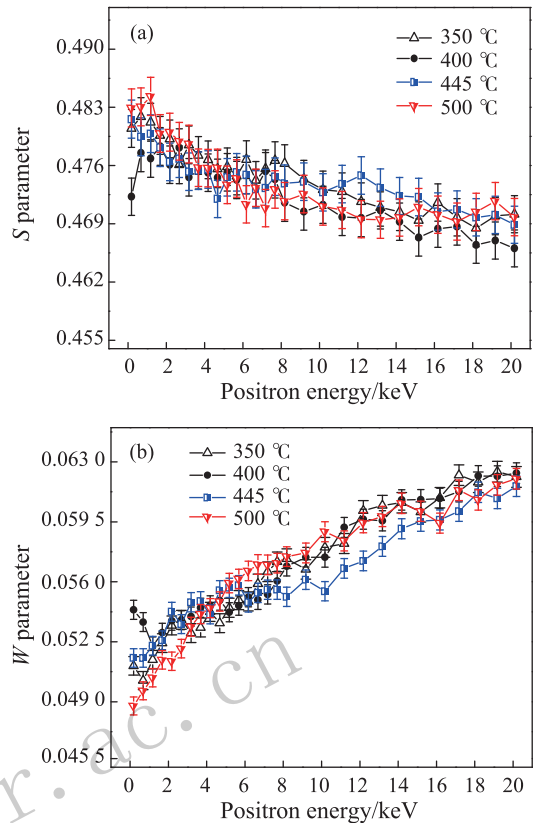


图 4 (在线彩图) 不同硫化温度下所得的 ZnS 薄膜正电子湮没多普勒展宽能谱 (a) 为薄膜的 $S(E)$ 曲线；(b) 为薄膜的 $W(E)$ 曲线。

根据图 2 及图 4 结果说明，在正电子入射能量为 0.18~1.5 keV 范围内，350 °C 硫化的薄膜仅有部分锌与硫发生反应，大部分锌与硫单质成颗粒状分布，对薄膜样品的致密度还未产生明显影响，因此 S 参数较低；之后由于表面残余硫的影响，400 °C 硫化后的薄膜表面的硫颗粒开始熔化并与 Zn 发生反应导致 S 参数降至最低，而在 500 °C 的硫化条件下，大量残余硫附着在表面使 S 参数明显升高；而正电子入射能量在 1.5~4.5 keV 范围内时，445 °C 下 ZnS 晶粒基本形成， S 参数最小， W 参数较高，说明反应生成的 ZnS 薄膜内缺陷浓度最小，成膜质量达到最优。

正电子湮没多普勒展宽能谱 (DBS) 通常以参数法^[15]来定义电子湮没的贡献，展宽谱的低能区与全谱面积之比定义为 S 参数，主要是正电子与价电子湮没，高能区与全谱面积之比定义为 W 参数，主要是正电子与核芯层电子湮没。通过 S 、 W 参数变化情况可以得到材料内缺陷的形成与运动情况。 S - W 关系曲线可以用于分析了解缺陷的种类和化学环境的变化，根据缺陷两态缺陷捕获模型， S 和 W 参数可以分别写为

$$S = (1 - f) S_b + f S_a,$$

$$W = (1 - f)W_b + fW_d。$$

式中： S_b 和 S_d 分别代表体态和缺陷态的 S 参数， W_b 和 W_d 分别代表体态和缺陷态的 W 参数。根据两式关系，进而得出参数 R ，其中 $R = (S_d - S_b) / (W_d - W_b)$ ， R 参数只与缺陷类型有关，而与缺陷的尺寸或密度没有关系。若 $S-W$ 曲线中数据分布在一条直线上，则说明了薄膜的缺陷类型未发生改变，而若缺陷的类型发生改变，在 $S-W$ 曲线中则反映为明显的偏转，当缺陷类型十分复杂时，曲线多次偏转，易形成数据点的小范围聚集。

锌与硫的反应过程主要通过扩散机制进行的，在表面及其附近易形成 ZnS 的晶体，晶体的缺陷类型主要为空位型缺陷，此薄膜区域趋于一种缺陷类型。 $S-W$ 曲线的偏转聚集发生在形成的 ZnS 晶体和未完全形成 ZnS 晶体的两种薄膜区域之间，而随着 ZnS 晶体不断形成，ZnS 薄膜的厚度也相应增加，该区域与之对应的 $S-W$ 曲线在同一斜率下不断延长。

图 5 为各温度下薄膜的 $S-W$ 曲线，其中在大于 400 °C 硫化条件下， $S-W$ 曲线出现了明显的聚集，而且随着硫化温度的升高，聚集区域不断往高的正电子入射能量方向移动，再根据图 1 和图 2 的结果，说明该区域可能为薄膜的反应区域，而且随着温度的提高，其分布范围逐渐向薄膜更深的区域移动；而在 350 °C 硫化条件下，曲线仅出现少量的偏转，可能由于在该温度下，锌与硫的反应程度较低。在 400, 445, 500 °C 硫化条件下，各聚集区域的起始点对应的正电子入射能量分别为 0.18, 4.5, 5.5 keV，终止点对应的正电子入射能量分别为 7.5, 10, 20 keV。当正电子入射能量超过该区域时，445 °C 硫化温度下薄膜的 W 参数低于其他温度下薄膜的 W 参数，说明在 445 °C 硫化温度下，未

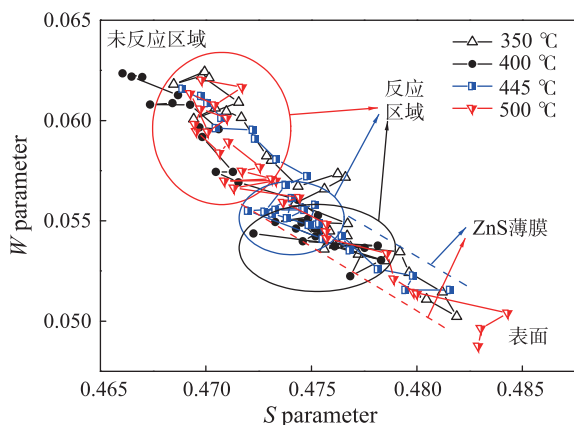


图 5 (在线彩图)不同硫化温度下所得的 ZnS 薄膜正电子湮没多普勒展宽能谱 $S-W$ 曲线

反应区域内的 Zn 空位浓度高于其他薄膜，可能是由于未反应区域内的 Zn 在不断往表面迁移与硫反应生长形成 ZnS 的过程中产生的 Zn 空位，而此时硫刚达到其沸点，不足以从生成的 ZnS 薄膜的表面扩散至其他深的薄膜区域；而在 500 °C 硫化条件下，硫的扩散能力得到进一步增强，因此易于扩散至更深的薄膜区域内与 Zn 发生反应，使反应区域范围明显增大，并使 Zn 的迁移受到了一定的限制，从而降低了 Zn 空位的浓度。

4 结论

将磁控溅射制备的 Zn 薄膜在硫气氛中热反应生成 ZnS 薄膜。利用正电子湮没技术 (PAT)、XRD、SEM 分析和表征薄膜的微观结构、物相结构和表面形貌。结果表明，在超过 400 °C 硫化温度条件时，各薄膜均出现了一定范围内的反应区域。在 350 °C 硫化温度下，锌与硫大部分呈颗粒未反应状态，而 400 °C 硫化温度下硫颗粒发生熔化并与 Zn 薄膜反应。随着温度增至 445 °C 时，略高于硫的沸点，硫的扩散能力增强，更易与锌发生反应，形成 ZnS 晶粒，并表现为 (111) 方向择优生长结构。当温度达到 500 °C 时，反应生长得到的 ZnS 薄膜形成了多晶结构，但有大量残余硫附着于表面，影响了薄膜的致密度。Zn 薄膜在 445 °C 以上硫化后，生成的 ZnS 薄膜结构缺陷浓度最小，而且薄膜内结构缺陷浓度相对与表面变化较低，并达到稳定值，说明膜的致密度最高。445 °C 以上硫化后，薄膜的晶粒明显地变得更大、更致密，这是因为 ZnS 晶胞比 Zn 晶胞大以及硫化过程中 ZnS 固相再结晶的缘故。

参考文献：

- [1] WANG Caifeng, HU Bo, LI Weibing, *et al.* Optik, 2014, **125**(1): 554.
- [2] BENYAHIA K, BENHAYA A, AIDA M S. Journal of Semiconductors, 2015, **30**: 103001.
- [3] NAGHAVI N, ABOU-RAS D, ALLSOP N, *et al.* Progress In Photovoltaics, 2010, **18**(6): 411.
- [4] HWANG D, AHN J, HUI K. Nanoscale Res Lett, 2012, **7**: 1.
- [5] HUA Yinqun, YU Jie, CHEN Ruifang, *et al.* Adv Mater Res-Switz, 2011, **194**: 2259.
- [6] MIAO Yiming, DENG Jinxiang, DUAN Ping, *et al.* Vaccum, 2015, **52**(1): 27. (in Chinese)
(苗一鸣, 邓金祥, 段苹, 等. 真空, 2015, **52**(1): 27.)
- [7] XIE Jing, LI Bing, LI Yuanjie, *et al.* Acta Phys Sin, 2010, **59**(8): 5749. (in Chinese)
(谢婧, 黎兵, 李愿杰, 等. 物理学报, 2010, **59**(8): 5749.)
- [8] LIU Zhaohong, CHEN Mouzhi, LIN Aiqing, *et al.* Semiconductor Information, 1998, **35**(1): 45. (in Chinese)
(柳兆洪, 陈谋智, 林爱清, 等. 半导体情报, 1998, **35**(1): 45.)

- [9] LIU Zhaohong, LIU Ruitang, SUN shunong, *et al.* Research & Progress of SSE, 1997, **17**(4): 347. (in Chinese)
(柳兆洪, 刘瑞堂, 孙书农, 等. 固体电子学研究与进展, 1997, **17**(4): 347.)
- [10] ZHANG Lihong, CHENGBin, Zhang Jie, *et al.* Sci Sin: Phys Mech Astron, 2012, **42**: 1217. (in Chinese)
(张礼红, 成斌, 张杰, 等. 中国科学: 物理学力学天文学, 2012, **42**: 1217.)
- [11] XIE Qiyun, WU Liaoshan. Physics, 2012, **41**(11): 727. (in Chinese)
(解其云, 吴小山. 物理, 2012, **41**(11): 727.)
- [12] CHEN Li, XU Jun, CHEN Jing. Science China: Earth Sciences, 2015, **45**(9): 1347. (in Chinese)
(陈莉, 徐军, 陈晶. 中国科学: 地球科学, 2015, **45**(9): 1347.)
- [13] PATHAK T K, KUMAR V, PUROHIT L P, *et al.* Physica E, 2016, **84**: 530.
- [14] ZHONG Weizhuo, LUO Haosu, HUA Sukun, *et al.* Journal of Synthetic Crystals, 2004, **33**(4): 471. (in Chinese)
(仲维卓, 罗豪甦, 华素坤, 等. 人工晶体学报, 2004, **33**(4): 471.)
- [15] HAN Rongdian, YE Bangjiao, WENG Huimin, *et al.* Progress in Physics, 1999, **19**(3): 306. (in Chinese)
(韩荣典, 叶邦角, 翁惠民, 等. 物理学进展, 1999, **19**(3): 306.)

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

SONG Ligang^{1,2}, ZHU Te², CAO Xingzhong^{2,†}, ZHANG Rengang^{1,†}, KUANG Peng², JIN Shuoxue², ZHANG Peng², GONG Yihao², WANG Baoyi²

(1. College of Science, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430000, China;

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

Abstract: ZnS thin films have been prepared by sulfurizing zinc thin films deposited on glass substrate by magnetron sputtering for two hours. The microstructure defects, crystallizations and surface morphology of zinc films sulfurized at different temperature were analyzed by PAT (positron annihilation technique), XRD(X-ray diffraction) and SEM (Scanning electron microscopy), respectively. For analyzing the structure defect of four samples with different sulfurization temperature, PAT has been used to obtain the relative concentration of defects. With the positron energy range of 1.5~4.5 keV, the S parameter of ZnS films is minimum. It demonstrates that ZnS films produced at 445 °C have the minimum structural defect concentration and the highest density. XRD results show that films are blende structure with the preference of (111) orientation above 445 °C. And from the result of SEM, because of ZnS films recrystallization, the crystal grains obviously become large and dense at 445 °C.

Key words: ZnS thin film; magnetron sputtering; sulfurization; positron annihilation spectroscopy

Received date: 6 Dec. 2016; Revised date: 10 Apr. 2017

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (11505205, 11505192); Educational Department of Hubei Province(D20121109)

† Corresponding author: CAO Xingzhong, E-mail: caoxzh@ihep.ac.cn; ZHANG Rengang, E-mail: whzrg@126.com.