

文章编号:1001-9014(2011)06-0507-04

# 原位退火对磁控溅射制备的 ZnS 薄膜微结构和发光性能的影响

石刚<sup>1</sup>, 李亚军<sup>2</sup>, 左少华<sup>3</sup>, 江锦春<sup>3</sup>, 胡古今<sup>1,3</sup>, 褚君浩<sup>1,3</sup>

(1. 中国科学院上海技术物理研究所 红外物理国家重点实验室, 上海 200083;

2. 中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所, 江苏 苏州 215125;

3. 上海太阳能电池研究与发展中心, 上海 201201)

**摘要:**采用射频磁控溅射技术在玻璃衬底上制备了系列 ZnS 薄膜, 利用 X 射线衍射仪 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM) 和荧光分光光度计研究了 Ar 气氛中 300~500 °C 原位退火对薄膜微结构和发光性能的影响. 结果表明, 退火温度对 ZnS 薄膜的结晶性能和晶粒大小的影响不大, 但会显著影响其发光特性. 低温退火处理的薄膜的 PL 谱具有多个发光峰, 而 500 °C 退火的薄膜则表现为单一发光峰结构. PL 谱的这种变化是由于退火引起 ZnS 薄膜中的缺陷种类和浓度变化所致.

**关键词:** ZnS 薄膜; 原位退火; 光致发光; 磁控溅射

**中图分类号:** O484.4 **文献标识码:** A

## Effects of in-situ annealing on the structure and photoluminescence of ZnS thin films prepared by RF sputtering

SHI Gang<sup>1</sup>, LI Ya-Jun<sup>2</sup>, ZUO Shao-Hua<sup>3</sup>, JIANG Jin-Chun<sup>3</sup>, HU Gu-Jin<sup>1,3</sup>, CHU Jun-Hao<sup>1,3</sup>

(1. National Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China;

2. Suzhou Institute of Nano Tech and Nano Bionics, Chinese Academy of Sciences, Suzhou 215125, China;

3. Shanghai Center for Photovoltaics, Shanghai 201201, China)

**Abstract:** ZnS thin films have been deposited on glass substrates by RF magnetron sputtering. The effect of in-situ annealing in argon atmosphere at temperatures ranging from 300°C to 500°C on the structural and photoluminescence properties has been investigated by x-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and photoluminescence (PL) spectroscopy. It has been found that the annealing has little effect on the crystallinity and grain size of ZnS films, but affects the photoluminescence significantly. The PL spectra of the films annealed at lower temperatures show a multiple-peak structure, while only single luminescence peak is observed for the sample annealed at 500°C. The difference in the PL spectra may result from the variation of the defect type and density in the ZnS films aroused by different annealing temperatures.

**Key words:** ZnS films; in-situ annealing; photoluminescence; magnetron sputtering

**PACS:** 78.20.-e, 78.55.Et, 68.55.-a, 81.15.Cd

## 引言

ZnS (~3.7eV) 是 II-VI 族化合物中禁带宽度最大的一种直接带隙半导体材料, 具有优异的光电性能, 在太阳能电池<sup>[1]</sup>、发光二极管<sup>[2]</sup>及薄膜电致发光显示器件等领域得到广泛应用. ZnS 薄膜的制备方

法主要有化学水浴法 (CBD)<sup>[3]</sup>、热蒸发<sup>[4]</sup>、磁控溅射<sup>[5]</sup>、喷雾热解<sup>[6]</sup>和脉冲激光沉积 (PLD)<sup>[7]</sup>等. 其中, 磁控溅射技术可以很容易地实现大面积薄膜的沉积, 特别适合 ZnS 薄膜的工业化大规模生产.

ZnS 薄膜的结构和性能取决于具体的制备方法和工艺参数, 其中退火温度和气氛是影响其性能的

收稿日期: 2010-10-07, 修回日期: 2011-04-09

Received date: 2010-10-07, revised date: 2011-04-09

基金项目: 国家自然科学基金项目 (60821092); 中国科学院知识创新重要方向性项目 (07JCI4058); 上海市科委基础研究重点项目 (08JC1420900)

作者简介: 石刚 (1977-), 男, 湖北随州人, 博士研究生, 主要从事光伏材料与器件研究, E-mail: gshish@126.com.

重要因素. Roy 等<sup>[8]</sup>研究了氩气气氛下退火对化学水浴法制备的 ZnS 薄膜的结晶特性、形貌及发光性能的影响; Ates 等<sup>[9]</sup>则研究了氮气条件下退火对连续离子层吸附和反应法(SILAR)制备的 ZnS 薄膜的影响,发现其光学带隙随退火温度的升高而减小. 本文采用射频磁控溅射技术在玻璃衬底上制备了 ZnS 薄膜,并在氩气气氛中对其进行原位退火,研究了退火温度对薄膜微结构和光致发光性能的影响.

## 1 实验

采用射频磁控溅射(13.56 MHz)技术,用 ZnS (99.95%)陶瓷作为溅射靶,在玻璃衬底上制备 ZnS 薄膜,并对其在原位氩气退火. 当本底真空达到  $2 \times 10^{-4}$  Pa 时,通入氩气,对靶材预溅射 10 min,以去除表面污染物. 溅射镀膜时,衬底温度为室温,有效溅射功率为 120 W,氩气压力为 0.8 Pa. 在氩气气氛中,对上述条件下制备的 ZnS 薄膜进行原位退火,退火温度分别为 300°C、400°C 和 500°C,退火时间均为 1 h.

为了研究退火温度对薄膜性能的影响,利用 X 射线衍射仪(Bruker D8 Advance)分析薄膜的物相和结晶性;用扫描电子显微镜(FEI Sirion 200)观察薄膜的表面形貌和结构;用荧光分光光度计(Perkin-Elmer LS55)测量薄膜的室温光致发光特性,激发波长为 325 nm.

## 2 结果与讨论

### 2.1 薄膜微结构与形貌

图 1 为磁控溅射制备的 ZnS 薄膜经不同温度热处理后的 XRD 图谱. ZnS 晶体有立方(闪锌矿)和六方(纤锌矿)两种结构形态. 从图 1 中可以看出,无论是否经历退火,所制备的 ZnS 薄膜都只在  $2\theta = 28.6^\circ$  附近存在着唯一的立方相 ZnS (111) 衍射峰. 而且(111) 衍射峰的强度和半高宽几乎不变,由此可以推断出退火前后 ZnS 薄膜的结晶性能和晶粒大小没有发生显著的变化. 根据 Scherrer 公式<sup>[10]</sup>:  $D = 0.9\lambda / (\beta \cos\theta)$ , 可以计算出退火前后薄膜的平均晶粒尺寸,式中  $\lambda$  为 X 射线的波长,  $\beta$  为半高宽,  $\theta$  为衍射角. 计算得出退火前和经 300°C、400°C 和 500°C 退火 1 h 后薄膜的晶粒大小分别为 28.2 nm、29.7 nm、29.0 nm 和 29.1 nm. 上述结果表明, ZnS 薄膜在 300 ~ 500°C 范围内退火时不会发生相变,也不会引起结晶取向和晶粒尺寸的显著改变,这与 Mastio 等人<sup>[11]</sup>在对磁控溅射制备的 ZnS:Mn 薄膜进行退火处理研究时观测到的结果相一致.

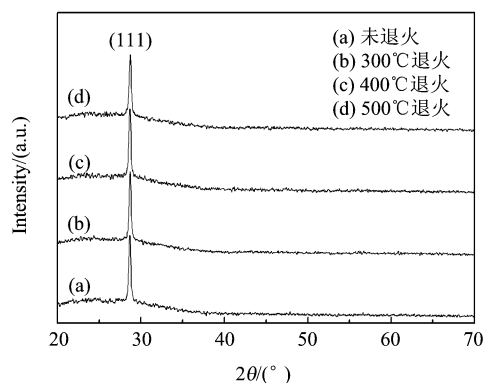


图 1 ZnS 薄膜的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns for ZnS films

退火前和经 500°C 原位氩气退火 1 h 后 ZnS 薄膜的表面 SEM 形貌图如图 2 所示. 由图 2 可见,退火前后的 ZnS 薄膜都具有均匀、致密的表面结构,且晶粒大小均匀,尺寸在 30 nm 左右,与通过 Scherrer 公式得出的晶粒尺寸值吻合. 实验中发现经 300°C 和 400°C 退火的 ZnS 薄膜具有与图 2 相似的表面形貌. 因此,通过 SEM 形貌研究,再次证实了在 300 ~ 500°C 范围内退火不改变 ZnS 薄膜的晶体结构.

### 2.2 薄膜的光致发光特性

图 3 为退火前和经不同温度原位氩气气氛退火 1 h 后 ZnS 薄膜的光致发光谱. 由图 3 可见,波长最短的 PL 峰(383 nm)对应的最大光子能量 3.24 eV 小于 ZnS 的禁带宽度 (~3.7 eV),由此可以判断 PL 谱上的所有发光峰均不是来自带间跃迁的复合发光,而是来自导带到缺陷态,或缺陷态到缺陷态,或缺陷态至价带的跃迁复合发光. 当退火温度低于 500°C 时, ZnS 薄膜的 PL 谱具有多个发光峰,峰的形状复杂,意味着薄膜中存在多种缺陷和表面态. 位于 383 nm、385 nm 和 443 nm 处的发光峰与锌空位缺陷紧密相关<sup>[12-13]</sup>; 位于 413 nm 和 432 nm 处的发光峰分别与硫填隙和硫空位缺陷有关<sup>[14]</sup>; 而位于 582 nm、583 nm 和 597 nm 处的发光峰则是由锌填隙缺陷引起的<sup>[15]</sup>. 另外,还在 663 nm 处观测到一个发光峰,该峰很少有报道,只有 Motlan 等人在 900°C 退火的 ZnS 纳米晶中观察到了峰位处于 676 nm 的一个发光峰,我们推测它可能与 ZnS 薄膜的表面态有关<sup>[16-17]</sup>.

从图 3 可以看出,退火处理显著影响 ZnS 薄膜的光致发光特性. 退火导致 663 nm 处的发光峰强度减弱,当退火温度达到 400°C 时,此峰已完全消失. 这很可能是退火引起 ZnS 薄膜表面缺陷态浓度逐渐

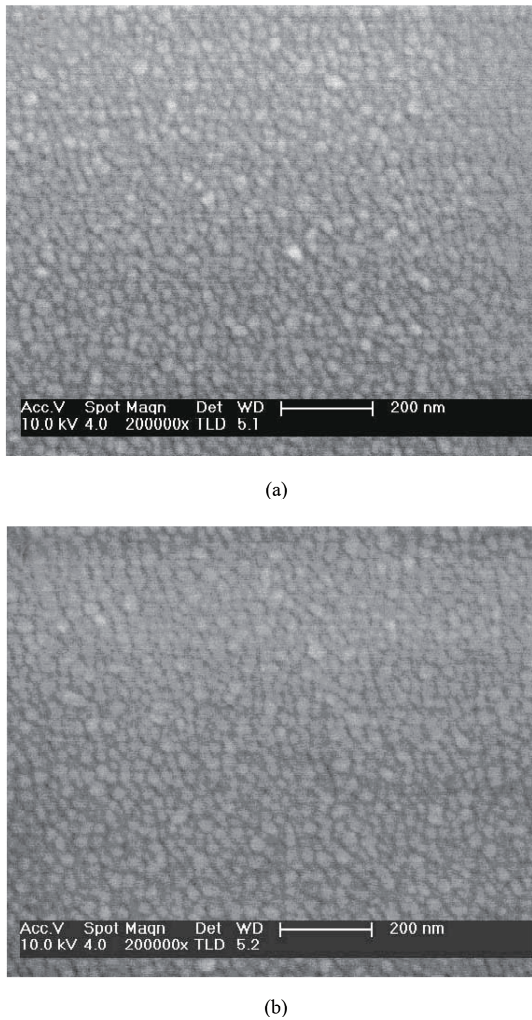


图2 ZnS 薄膜的 SEM 图 (a)未退火 (b)500℃退火 1 h  
Fig.2 SEM images for ZnS films (a) as-sputtered (b) annealed at 500℃ for 1 h

降低直至被彻底消除的结果. 同样,由图 3(b)可见,随着退火温度的提高,位于 383 nm、413 nm 和 432 nm 处的发光峰强度逐渐减弱,这是由于薄膜中的锌空位、硫空位和填隙硫等相关点缺陷密度随退火温度升高逐渐降低所致. 当退火温度提升至 500℃时, ZnS 薄膜中除填隙锌缺陷外,其它类型的点缺陷几乎被消除,因此, ZnS 薄膜的 PL 谱表现为单一的发光峰. 从图 3 还可以看出,随着退火温度的变化, PL 峰位并没有表现出退火时常见的红移<sup>[17]</sup>, 这也表明薄膜晶粒大小没有发生显著变化,与前述 XRD、SEM 研究结果相一致. 结合研究结果和文献[15]的数据,可以初步估计 300 ~ 500℃退火的 ZnS 薄膜中可能存在的点缺陷和表面态,其能级结构示意图如图 4 所示. 需要说明的是,要正确指认不同热处理条件下 ZnS 薄膜的各个光致发光峰的微观起源还需做

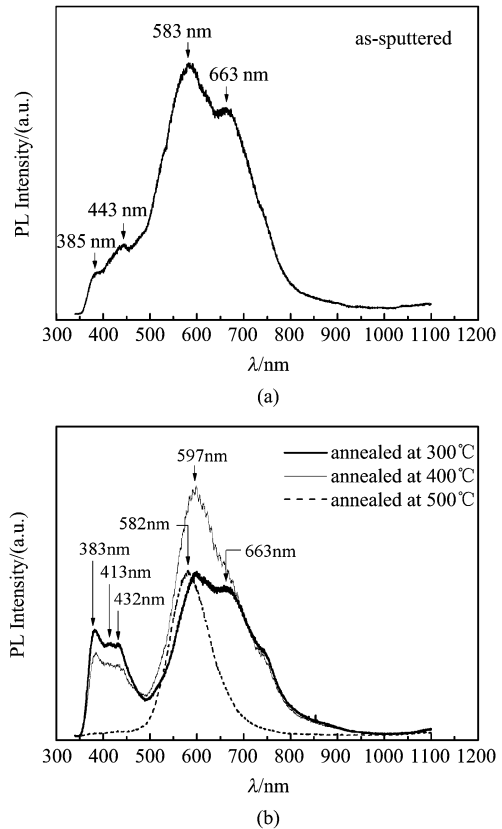


图3 ZnS 薄膜的 PL 谱 (a)未退火 (b)不同温度退火 1 h  
Fig.3 PL spectra of ZnS films (a) as-sputtered (b) annealed at various temperatures for 1 h

大量工作.

### 3 结论

采用磁控溅射技术,室温下在玻璃衬底上沉积了 ZnS 薄膜,并于 300℃、400℃和 500℃原位氩气退火,研究了退火对 ZnS 薄膜结构和光致发光性能的影响. XRD 和 SEM 研究结果表明,退火几乎不会影

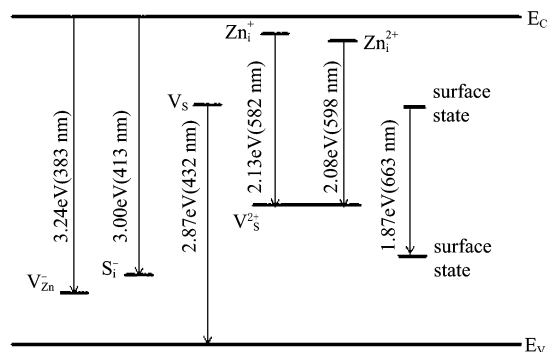


图4 退火 ZnS 薄膜中可能的点缺陷及表面态能级结构示意图  
Fig.4 Schematic energy level diagram for the point defects and surface state in annealed ZnS films

响 ZnS 薄膜的晶体结构和表面形貌. 退火前后的 ZnS 薄膜都具有均匀、致密的表面结构, 且晶粒大小维持在 29 nm 左右不变. 然而, 退火显著影响 ZnS 薄膜的发光性能. 低温退火时, PL 谱表现出多个发光峰, 而当退火温度升至 500°C 时, PL 谱则表现为单一发光峰. 退火对 ZnS 薄膜发光性能的影响是通过影响薄膜中缺陷态的种类和浓度来实现的.

## REFERENCES

- [1] Asenjoa B, Chaparroa A M, Gutierrez M T, *et al.* Study of CuInS<sub>2</sub>/ZnS/ZnO solar cells with chemically deposited ZnS buffer layers from acidic solutions[J]. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2008, **92**(3): 302 - 306.
- [2] Deulkara S H, Bhosalea C H, Sharonb M. A comparative study of structural, compositional, thermal and optical properties of non stoichiometric (Zn, Fe)S chalcogenide pellets and thin films[J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 2004, **65**(11): 1879 - 1885.
- [3] Sartale S D, Sankapal B R, Lux-Steiner M, *et al.* Preparation of nanocrystalline ZnS by a new chemical bath deposition route [J]. *Thin Solid Films*, 2005, **480 - 481**: 168 - 172.
- [4] Durrani S M, Al-Shukri A M, Iob A, *et al.* Optical constants of zinc sulfide films determined from transmittance measurements[J]. *Thin Solid Films*, 2000, **379**(1-2): 199 - 202.
- [5] Ghosh P K, Jana S, Nandy S, *et al.* Size-dependent optical and dielectric properties of nanocrystalline ZnS thin films synthesized via rf-magnetron sputtering technique[J]. *Mater. Res. Bull.*, 2007, **42**(3): 505 - 514.
- [6] Yazici A N, Oztas M, Bedir M. Effect of sample producing conditions on the thermoluminescence properties of ZnS thin films developed by spray pyrolysis method[J]. *J. Lumi.*,

- 2003, **104**(1-2): 115 - 122.
- [7] Hillie T K, Current 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.
- [8] Roy P, Ota J R, Srivastava S K. Crystalline ZnS thin films by chemical bath deposition method and its characterization [J]. *Thin Solid Films*, 2006, **515**(4): 1912 - 1917.
- [9] Ates A, Yildirim M A, Kundakci M, *et al.* Annealing and light effect on optical and electrical properties of ZnS thin films grown with the SILAR method[J]. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 2007, **10**(6): 281 - 286.
- [10] Cullity B D. *Elements of X-ray Diffraction* [M]. Reading: Addison-Wesley, 1978, 284.
- [11] Mastio E A, Craven M R, Cranton W M, *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]. *J. Appl. Phys.*, 1999, **86**(5): 2562 - 2570.
- [12] Lu H Y, Chu S Y, Tan S S. The characteristics of low-temperature-synthesized ZnS and ZnO nanoparticles [J]. *J. Cryst. Growth*, 2004, **269**(2-4): 385 - 391.
- [13] Lee J C, Park D H. Self-defects properties of ZnS with sintering temperature [J]. *Mater. Lett.*, 2003, **57**(19): 2872 - 2878.
- [14] Denzler D, Olschewski M, Sattler K. Luminescence studies of localized gap states in colloidal ZnS nanocrystals [J]. *J. Appl. Phys.*, 1998, **84**(5): 2841 - 2845.
- [15] Kurbatov D, Kosyak V, Opanasyuk A, *et al.* Native point defects in ZnS films[J]. *Physica B*, 2009, **404**(23-24): 5002 - 5005.
- [16] Chen W, Wang Z G, Lin Z J, *et al.* Absorption and luminescence of the surface states in ZnS nanoparticles[J]. *J. Appl. Phys.*, 1997, **82**(6): 3111 - 3115.
- [17] Motlan, Zhu G H, Drozdowicz-Tomsia K, *et al.* Annealing of ZnS nanocrystals grown by colloidal synthesis[J]. *Opt. Mater.*, 2007, **29**(12): 1579 - 1583.

(上接 489 页)

- [2] DOU Hong-Fei, LU Wei, CHEN Xiao-Shuang, *et al.* Thermo-modulation reflectance spectra assisted by the space thermal gradient[J]. *J. Infrared Millim. Waves* (窦红飞, 陆卫, 陈效双, 等. 空间热梯度辅助的热调制反射光谱. *红外与毫米波学报*), 1999, **18**(1): 93 - 96.
- [3] Mendez E E, Chang L L, Landgren G, *et al.* Observation of superlattice effects on the electronic bands of multilayer heterostructures[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1981, **46**(18): 1230 - 1234.
- [4] Chernikov M A, Ryabushkin O A. Microwave modulated light reflection in semiconductors [J]. *Technical Physics Letters*, 2001, **27**(12): 1038 - 1040.
- [5] Glembocki O J, Shanabrook B V, *Photoreflectance spectroscopy of microstructures, in semiconductors and semimetals* [M] Academic Press, New York, 1992: 221 - 292.

- [6] Luo H H, Qian X, Gu X F, *et al.* Effect of Ka-band microwave on the spin dynamics of electrons in a GaAs/Al<sub>0.35</sub>Ga<sub>0.65</sub>As heterostructure [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **94**(19): 192107.
- [7] Stern F. Dispersion of the index of refraction near the absorption edge of semiconductors [J]. *Phys. Rev. A*, 1964, **133**(6A): 1653 - 1664.
- [8] Varshni Y P. Temperature dependence of the energy gap in semiconductors [J]. *Physica*, 1967, **34**: 149 - 154.
- [9] Bennett B R, Soref R A, Del Alamo J A. Carrier-induced change in refractive index of InP, GaAs, and InGaAsP [J]. *IEEE J. Quantum Electron.*, 1990, **26**(1): 113 - 122.
- [10] Nilsson N G. Empirical approximations for the Fermi energy in a semiconductor with parabolic bands [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1978, **33**(7): 653 - 654.