

基片温度对电子束蒸发的 ZnS 薄膜性能的影响^{**}

黄红梁, 程树英^{**}, 黄碧华

(福州大学物理与信息工程学院, 福建 福州 350108)

摘要:采用电子束蒸发在不同基片温度下沉积 ZnS 薄膜,研究了基片温度对薄膜性能的影响。结果表明:不同基片温度下沉积的 ZnS 薄膜均呈多晶状态,为体心立方(闪锌矿)结构的 ZnS,并具有明显的(111)面择优取向,导电类型为 n 型。随着成膜时基片温度的提高,薄膜结晶度越来越好,透过率增大,载流子浓度增大,而电阻率减小。

关键词:ZnS 薄膜; 性能; 电子束蒸发; 基片温度

中图分类号:O484 **文献标识码:**A **文章编号:**1005-0086(2009)03-0355-04

Influence of substrate temperature on properties of ZnS films prepared by electron beam evaporation

HUANG Hong-liang, CHENG Shu-ying^{**}, HUANG Bi-hua

(College of Physics and Information Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

Abstract: ZnS thin films were deposited on glass substrates by electron beam evaporation technique at different substrate temperatures. The effects of substrate temperature on properties of films were investigated. The results show that the ZnS films are of n-type conduction, they are polycrystalline ZnS thin films with sphalerite structure, and the crystallites in the films are exclusively oriented along the (111) direction. With the increasing of the substrate temperature, the crystallinity of ZnS films becomes better, and the transmittance and the carrier concentration of the films increase, while their resistivity decreases.

Key words: ZnS thin films; properties; electron beam evaporation; substrate temperature

1 引言

ZnS 材料在 粒子监测器、薄膜电致发光、阴极射线荧光屏和红外光学窗口材料等有着广泛的用途^[1,2]。由于其具有禁带宽度大、透过率高等特点,已成为目前最具有开发潜力的薄膜太阳能电池窗口层材料之一^[3]。国内外开展了 ZnS 薄膜的制备和性能研究,但基片温度对 ZnS 薄膜表面性能影响的相关文献却很少^[4],本文采用电子束蒸发在玻璃基片上沉积 ZnS 薄膜,研究了基片温度对薄膜性能的影响,以期制备优化的 ZnS 薄膜,为研制新型薄膜太阳能电池窗口层材料奠定基础。

2 实验部分

实验是在 DMDE-450 光学多层镀膜机上进行的,采用纯度为 99.9% 的 ZnS 颗粒作为蒸发材料,以石墨坩埚作为蒸发源将 ZnS 电子束蒸发到玻璃基片上。镀膜前真空室真空度不低于 6.0×10^{-3} Pa,镀膜时电子束流为 5~10 mA,阳极电压为 6 kV,蒸发时间为 10 min。制备了基片不加热(真空室温度为 20)及加热至 80、140 和 200 4 种条件下的 ZnS 薄膜样品。

利用 X Pert-MPD 型 X 射线衍射(XRD)仪对薄膜进行物相结构分析,利用 CSPM5000 型原子力显微镜(AFM)对薄膜进行表面形貌分析,利用 Varian Cary 500 型 UV-VIS-NIR 分光光谱仪研究薄膜的光学性能,利用 HMS-3000 型霍尔测量系统研究薄膜半导体性能。

3 实验结果与分析

3.1 XRD 分析

图 1 是不同基片温度时沉积薄膜的 XRD 图。由(a)、(b)和(c)可见,出现的 3 个主要衍射峰均在 $2\theta = 28.55^\circ$ 晶面间距 d 为 31.24 nm, $2\theta = 47.57^\circ$, $d = 19.10$ nm, $2\theta = 56.61^\circ$, $d = 16.24$ nm 处附近。(d)只出现 $2\theta = 28.61^\circ$, $d = 31.17$ nm 的最强峰。由图可得出:电子束蒸发沉积的 ZnS 薄膜均为多晶结构,并呈现为明显的择优取向,当基片温度由 20 升高到 140 时,表现为最强峰愈来愈强,而次峰愈来愈弱;当基片温度达到 200 时,只出现最强峰,因此,提高成膜时的基片温度,有助于改善 ZnS 薄膜的结晶状态,减少缺陷,提高结晶的完好性。由图

* 收稿日期:2008-07-17 修订日期:2008-09-09

* 基金项目:教育部留学回国人员科研启动基金资助项目(LXKQ0801);福建省科技厅重点资助项目(2008J0019);福建省教育厅资助项目(JB08012)

** E-mail: sycheng@zu.edu.cn

可看出,最强峰的 2θ 值由 28.53° 增大至 28.61° ;因此,随着成膜时基片温度的提高,薄膜晶粒的择优取向愈加明显,但择优取向的晶向在 $2\theta = 28.55^\circ$ 附近并不改变。

但是 ZnS 晶体有体心立方(闪锌矿)结构的 γ -ZnS 和六方(纤锌矿)结构的 β -ZnS 两种形态^[5]。表 1 是根据 JCPDS 标准衍射卡给出的这两种晶体结构所对应的晶面指数和晶面间距

的数值。由表 1 可见: β -ZnS 的(008)、(110)、(118)面与 γ -ZnS (111)、(220)、(311)面所对应的晶面间距数值都非常接近。因此,尽管图 1 中的 3 个主要衍射峰的数据与表 1 中的两个 JCPDS 标准衍射卡给出的数据相吻合,但并不能确定沉积膜的晶体结构类型。

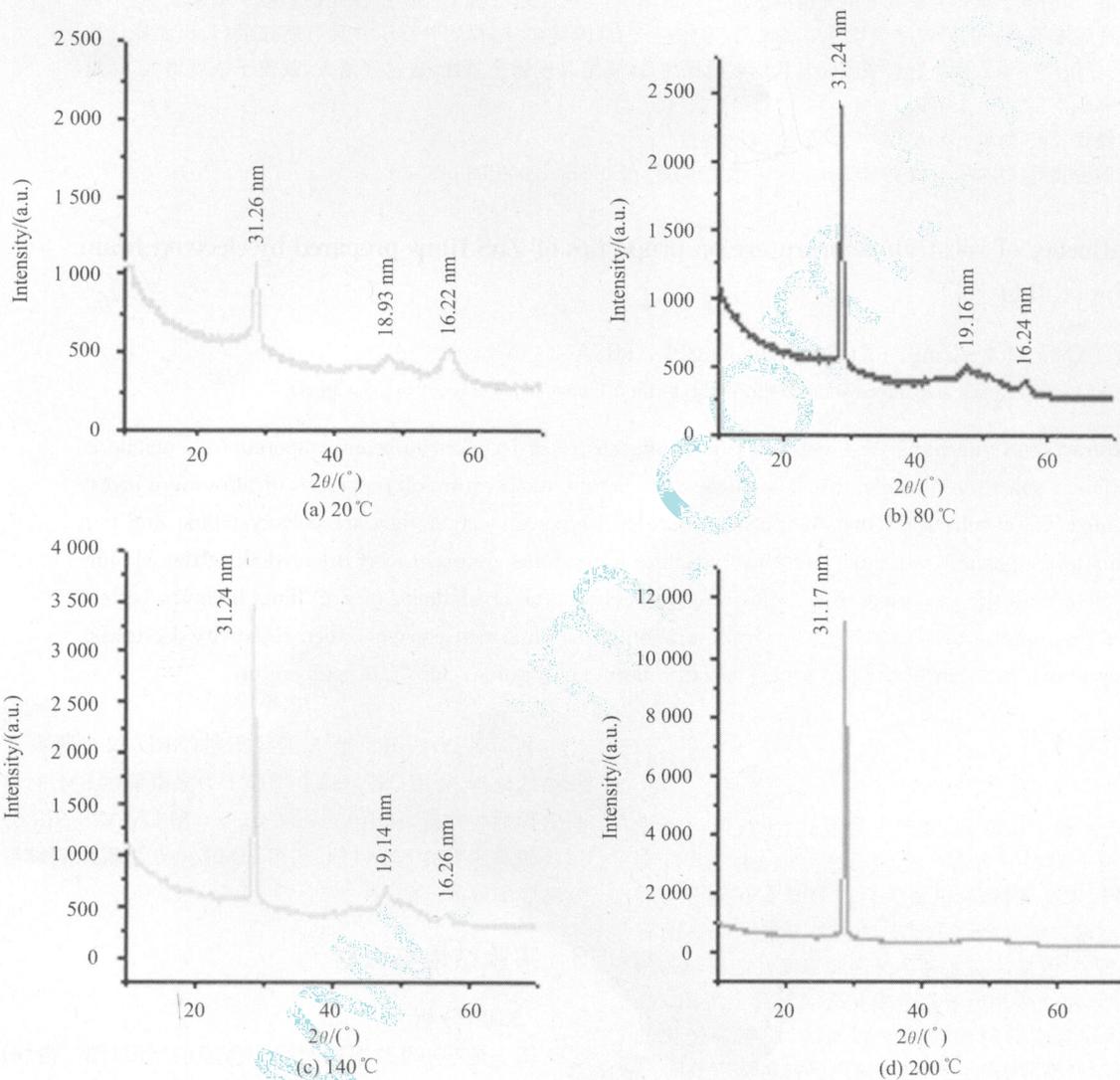


图 1 不同基片温度下制备的 ZnS 薄膜样品的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of the ZnS films deposited at different substrate temperatures

表 1 ZnS 的 XRD JCPDS 标准数据

Tab.1 JCPDS constants of XRD of ZnS

JCPDS 039-1363			JCPDS 005-0566		
γ -ZnS			β -ZnS		
<i>hkl</i>	<i>d</i> /nm	<i>I</i> /%	<i>hkl</i>	<i>d</i> /nm	<i>I</i> /%
008	31.20	100	111	31.23	100
110	19.04	50	220	19.12	51
118	16.26	35	311	16.33	30

3.2 表面形貌

图 2 是不同基片温度沉积 ZnS 薄膜的 AFM 三维显微图,可看出:随着基片温度的提高,ZnS 薄膜表面平均粗糙度呈现减小的趋势,由 20 时的 5.37 nm 减小到 200 时的 4.67 nm,这是由于基片温度较低时,原子迁移率小;当基片温度升高时,基片表面的原子迁移率增大,原子在表面上排列得更整齐。而颗粒平均直径随着基片温度的升高而增大,由 20 时的 85 nm 增大到 200 时的 141 nm,这表明,基片温度的提高有助于薄膜颗粒的增长。

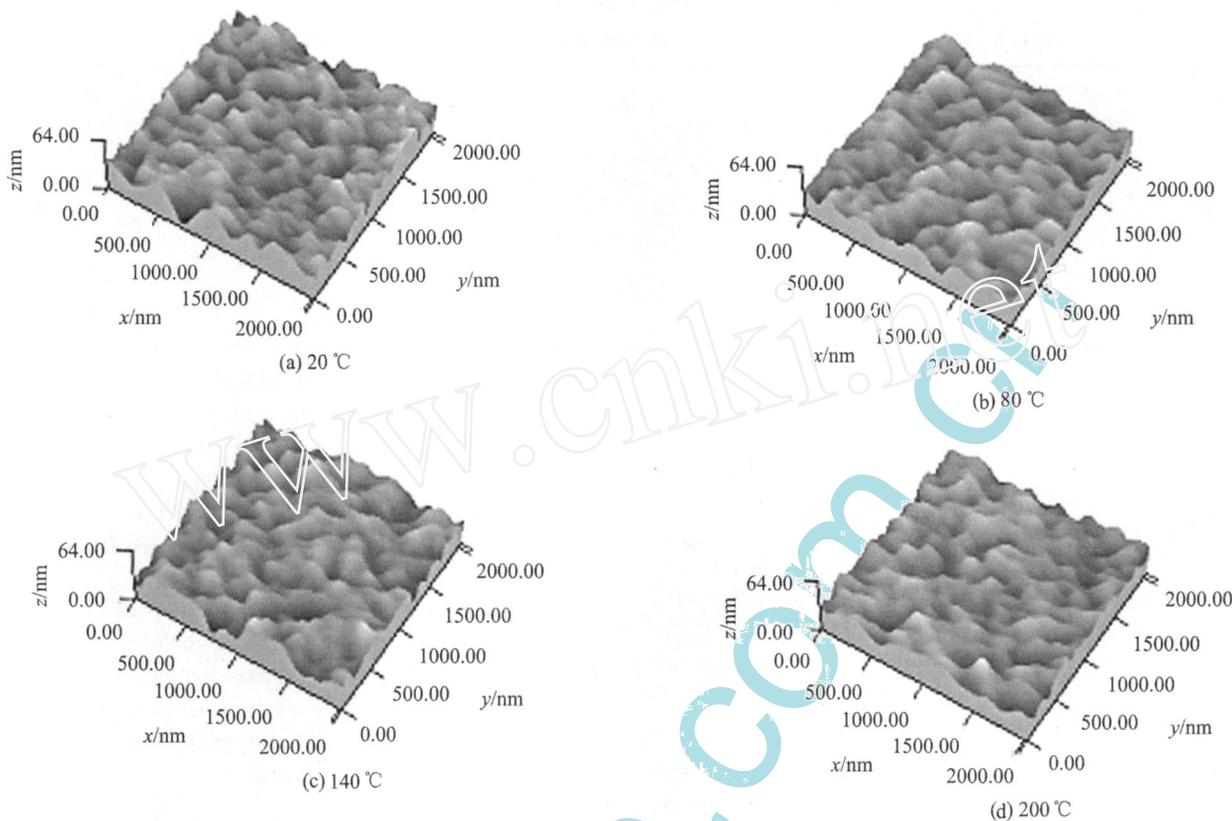


图 2 不同基片温度下制备 ZnS 薄膜的 AFM 图

Fig. 2 AFM profiles of the ZnS films deposited at different substrate temperatures

3.3 光学性能

考虑到体心立方的 α -ZnS 和六方的 β -ZnS 禁带宽度具有差异,如能确定薄膜的禁带宽度就可以确定 ZnS 薄膜的晶型^[6]。ZnS 薄膜的禁带宽度可以通过透射率-波长($T-\lambda$)关系曲线求得,由跃变处的波长可求得禁带宽度 $E_g = 1240/\lambda$ ^[6]。由图 3 可以看出,ZnS 薄膜 T 曲线具有明显的跃变处,在短波段基本不透过,可见光区具有较高的透过率,随着基片温度的升高,ZnS 薄膜的透过率呈现增大的趋势,并且透过率的跃变处逐渐向短波方向移动。这是因为随着基片温度逐渐升高,薄膜样品的结晶程度和择优取向会逐渐得到改善,样品中存在的缺陷也会逐渐地减少,因而对光的吸收和散射作用减少,从而呈现更好的透过率。当基片温度为 20 °C 时,跃变处发生在 366 nm 处附近,对应的 E_g 为 3.39 eV;当基片温度为 200 °C 时,跃变处发生在 346 nm 处附近,对应的 E_g 为 3.58 eV。因此可以得出:电子束蒸发生成的为体心立方的 α -ZnS,择优取向为 (111) 面。

3.4 电学性能

电场和磁场对运动电荷施加力的作用产生的效应称为霍尔效应,通过对样品霍尔效应测量,可判断半导体的导电类型以及计算多数载流子的浓度和迁移率,从 $\mu = 1/Nqu$ ^[7] 可以直观地看出载流子浓度、迁移率与电阻率的关系。表 2 列出了在不同基片温度下的薄膜样品的载流子浓度、霍尔迁移率、电阻率和霍尔系数。可看出:霍尔系数均小于 0,表明所制备的薄膜均为 n 型半导体材料。这是由于 ZnS 易形成 S 空位和 Zn 填

隙原子,这些缺陷在 ZnS 晶带中引入施主能级,使 ZnS 呈现 n 型半导体性质。随着基片温度的提高,载流子浓度在不断增大,而霍尔迁移率和电阻率在不断减小。当基片温度为 200 °C 时,电阻率降到 815.4 $\Omega \cdot \text{cm}$ 。这是由于薄膜的结晶状态随着基片温度的升高得到改善,薄膜中的晶界、位错和悬空键密度减少,载流子陷阱的减少使得被俘获的电子释放出来,增大载流子的浓度。因此,基片温度的提高能够改善薄膜的电学性能。

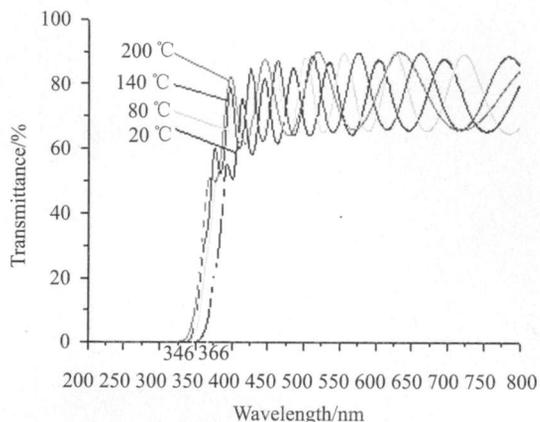


图 3 不同基片温度下制备的 ZnS 薄膜样品的透射光谱

Fig. 3 Transmittance spectrum of the ZnS films deposited at different substrate temperatures

表2 不同温度下制备的 ZnS 薄膜样品的霍尔测试

Tab.2 Results of Hall measurement for ZnS films deposited at different substrate temperatures

Substrate temperature /	Bulk concentration / cm^{-3}	Mobility/ $(\text{cm}^2 \cdot \text{v}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	Resistivity/ $(\Omega \cdot \text{cm})$	Average Hall coefficient / $(\text{m}^2 \cdot \text{c}^{-1})$
20	- 6.291E+12	178.3	5564	- 9.922E+05
80	- 1.742E+13	124.5	2878	- 3.584E+05
140	- 3.436E+13	71.12	2554	- 1.817E+05
200	- 1.542E+14	49.64	815.4	- 4.048E+04

4 结论

电子束蒸发制备的 ZnS 薄膜为体心立方结构的 -ZnS , 并具有明显的(111)面择优取向。提高成膜时的基片温度, 有助于改善 ZnS 薄膜的结晶状态, 减少缺陷, 提高结晶的完好性。所制备的 ZnS 薄膜在可见光区具有较高的透过率, 随着成膜时基片温度的提高, 透过率呈现递增趋势, 吸收边向短波方向移动, 出现“蓝移”现象。所制备的 ZnS 薄膜均为 n 型半导体材料, 基片温度的升高能够改善薄膜的电学性能。

参考文献:

- [1] Kashani H. Production and evaluation of ZnS thin film by the MOVCD technique as alpha-particle detectors[J]. Thin Solid Films, 1996, **288** (1):50-56.
- [2] NI Yong-hong, YIN Gui, HONG Jiann-ming, et al. Rapid fabrication and optical properties of zinc sulfide nanocrystallines in a heterogeneous system[J]. Materials Research Bulletin, 2004, **39**:1967-1972.
- [3] Lopez M C, Espinos J P, Martin F, et al. Growth of ZnS thin films obtained by chemical spray pyrolysis: The influence of precursors[J]. Journal of Crystal Growth, 2005, **285**:66-75.

- [4] WANG Cai-feng, LI Qing-shan, ZHENG Meng-meng. Effect of growth temperature of ZnS films on the structure and luminescence properties of ZnS/PS composite systems[J]. Journal of Optoelectronics · Laser(光电子·激光), 2008, **19**(4):490-492. (in Chinese)
- [5] Nasr T B, Kamoun N, Kanzari M, et al. Effect of pH on the properties of ZnS thin films grown by chemical bath deposition. Thin Solid Films, 2006, **500**:4-8.
- [6] HUANG Hui-Fen. Investigation on composition and structure of ZnS:Mn evaporation films with sulfur supply[J]. Vacuum, 1999, **55**:127-131.
- [7] LI Lir-na, SUN Jian, XUE Jie-ming, et al. Preparation and properties of indium tin oxide films deposited by preactive evaporation at different deposited rate[J]. Journal of Optoelectronics · Laser(光电子·激光), 2007, **18**(1):24-26. (in Chinese)

作者简介:

黄红梁 (1984-), 男, 江西人, 硕士研究生, 主要从事微纳米材料与器件的研究。