

# 不同参数溅射的 ZnO 薄膜硫化后的特性\*

张仁刚 王宝义 张 辉 马创新 魏 龙†

(中国科学院高能物理研究所核分析技术重点实验室, 北京 100049)

(2004 年 9 月 22 日收到, 2004 年 10 月 18 日收到修改稿)

采用直流反应磁控溅射法在玻璃和石英衬底上沉积了 ZnO 薄膜, 然后将它们在 H<sub>2</sub>S 气流中硫化得到 ZnS 薄膜. 用 x 射线粉末衍射仪(XRD)扫描电子显微镜(SEM)和 UV-VIS 透过光谱对 ZnS 薄膜样品进行了分析. 结果表明, 该 ZnS 薄膜为六角晶体结构, 沿(002)晶面择优取向生长, 其结晶状态和透过光谱与工作气压、Ar/O<sub>2</sub> 流量比密切相关. 当气压高于 1 Pa 时, 得到厚度很小的 ZnS 薄膜; 而气压低于 1 Pa 时, 沉积的 ZnO 薄膜则不能全部反应生成 ZnS. 另外, 当 Ar/O<sub>2</sub> 流量比低于 4:1 或高于 4:1 时, 结晶状态都会变差. 此外, 由于 ZnS 薄膜具有高的沿(002)晶面择优取向的生长特性, 使得退火或未退火 ZnO 薄膜硫化后的晶粒尺寸变化很小.

关键词: ZnS 薄膜, 磁控溅射, ZnO 硫化, 太阳能电池

PACC: 8115C, 8140T

## 1. 引 言

ZnS 薄膜作为一种重要的半导体光电材料, 被广泛应用于各种光电器件中, 特别是电致发光器件和薄膜太阳能电池方面<sup>[1-8]</sup>. 在各种 ZnS 薄膜沉积技术之中, 反应磁控溅射法的特点是低廉、高效且能制备大面积薄膜, 特别是和 Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub>(CIGS)吸收层和 ZnO 窗口层的溅射沉积工艺很好地相容, 使得实现一个完全在线的溅射技术成为可能. 但它也存在不足之处, 如所制备的 ZnS 薄膜质量较差, 而且整个溅射室的工件都必须用特定的不锈钢材料制成, 以防止被硫化. 最近, 我们提出了一种将 ZnO 薄膜硫化而制备 ZnS 薄膜的方法<sup>[9,10]</sup>. 它能较好地克服反应磁控溅射法的不足之处. 同时, 我们也对硫化条件、ZnO 的退火条件对 ZnS 薄膜特性的影响进行了研究. 此外, 还直接将未退火的和退火的 ZnO 薄膜硫化而得到 ZnS 薄膜并进行了研究<sup>[11]</sup>.

众所周知, 沉积参数对 ZnO 薄膜的特性有重要的影响, 但它们对未退火的 ZnO 薄膜硫化后的特性的影响还未知. 而这可能对研究和探索低廉且高效的 ZnS 薄膜沉积技术很重要. 因而本文研究了 ZnO 薄膜的沉积参数对反应溅射的 ZnO 薄膜硫化后特

性的影响.

## 2. 实 验

首先采用 FJL560 型超高真空直流磁控溅射仪分别在玻璃和石英衬底上沉积 ZnO 薄膜. 纯度为 99.99% 的金属 Zn 靶的直径和厚度分别为 60 mm 和 4 mm; 靶到衬底的距离为 6 cm; 工作气体是氩和氧的混合气体, 分别作为溅射气体和反应气体; 沉积前背底真空度达到  $5 \times 10^{-4}$  Pa, 清洗靶材 15 min 后进行镀膜. 然后, 将沉积的 ZnO 薄膜在  $10^5$  Pa 气压下、体积比为 10:1:38 的 H<sub>2</sub>S-H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 的混合气流中硫化, 硫化温度和时间分别是 500°C 和 2 h. 所有 ZnO 薄膜的沉积参数及其对应的 ZnS 薄膜(已编号表示)的部分测试数据列于表 1. 作为比较, 我们还将 1 Pa 工作气压和 Ar/O<sub>2</sub> 比为 4:1 时反应溅射的 ZnO 薄膜先在空气中退火, 接着于上述条件下硫化得到 200 nm 厚的 ZnS 薄膜<sup>[9,10]</sup>. 利用 x 射线衍射仪对样品进行了 XRD 测试, x 射线源为 CuK $\alpha$ . 用台阶仪对薄膜的厚度进行了测试. 用扫描电子显微镜(SEM)观察样品的表面形貌. 用 DU-640 型 UV-VIS 分光光度计测试了样品的透过光谱.

\* 国家自然科学基金(批准号:10275077)资助的课题.

† E-mail: weil@mail.ihep.ac.cn

表1 ZnO 薄膜的沉积参数、对应 ZnS 的膜厚及其(002)峰的半高宽

编号	工作气压/Pa	Ar/O <sub>2</sub> 比	溅射功率/W	沉积时间/min	ZnS 膜厚/nm	半高宽/(°)
1#	3	4:1	40	30	50	—
2#	1	8:1	40	30	700	0.21
3#	1	4:1	40	30	400	0.19
4#	1	2:1	40	30	200	0.22
5#	1	1:1	40	30	100	0.22
6#	0.5	4:1	40	30	500	0.19

### 3. 结果与讨论

图 1 是不同工作气压条件下溅射沉积的 ZnO 薄膜及其硫化后的 XRD 图谱. 从图 1(a) 发现, 该组 ZnO 薄膜在硫化前, 仅观察到 (002) 衍射峰, 而且随着气压的降低, (002) 峰的强度增加. 这表明我们反应溅射制备的 ZnO 薄膜为六角晶体结构, 沿 (002) 晶面择优取向生长, 并且随着工作气压的降低, ZnO 薄膜的择优取向变强. Meng 等也有过类似的报道<sup>[12]</sup>. 但 3 Pa 气压下沉积的 ZnO 薄膜没有出现 (002) 峰, 我们认为这是由于该薄膜太薄, 使得 ZnO 薄膜的衍射峰太弱以致观察不到. 而 ZnO 薄膜的择优取向变强则是由于 ZnO 薄膜厚度的增加所导致. 图 1(b) 是其硫化后的 XRD 图谱. 从图 1(b) 中发现, 3 Pa 气压下沉积的 ZnO 薄膜硫化后也未观察到任何 ZnS 的衍射峰, 这同样是薄膜厚度很小 (50 nm) 而导致. 但随着工作气压降低到 1 Pa, 出现了 ZnS 相的 (002) 强峰和 (101) 弱峰, 而未发现任何残留 ZnO 的衍射峰. 这表明溅射沉积的 ZnO 薄膜在 500°C 硫化 2 h 后, 能全部转变为六角晶体结构的 ZnS, 而且该 ZnS 薄膜沿 (002) 晶面择优取向生长. 另外, 如图 1(b) 所示, 随着工作气压的降低, ZnS 薄膜的 (002) 晶面的择优取向变强. 从表 1 中 ZnS 薄膜的厚度和 (002) 峰的半高宽值的比较可知, ZnS 薄膜择优取向的增强是薄膜厚度的增加所导致而非结晶质量的提高. 薄膜厚度对 ZnO 和 ZnS 薄膜择优性的影响与我们此前的文献报道完全一致<sup>[11]</sup>.

图 2 是不同 Ar/O<sub>2</sub> 比条件下溅射沉积的 ZnO 薄膜及其硫化后的 XRD 图谱. 从图 2(a) 可见, 所有 ZnO 薄膜也仅出现 (002) 的衍射峰, 沿 (002) 晶面择优取向生长. 随着 Ar/O<sub>2</sub> 比从 1:1 增加到 4:1, ZnO 薄膜的择优取向不断变强. 我们认为这是由于随着工作气体中 Ar 含量的增加, ZnO 薄膜的厚度也相

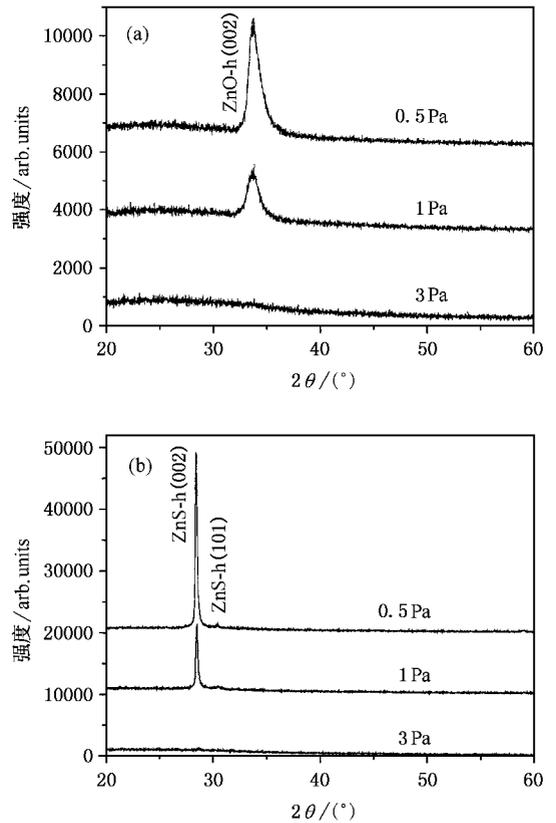


图 1 不同气压下溅射的 ZnO 薄膜硫化前后的 XRD 图谱 (a) 硫化前, (b) 硫化后

应地增加, 从而导致 (002) 峰的强度和择优取向的变强, 其他文献中也有类似的结果<sup>[13-15]</sup>. 而当 Ar/O<sub>2</sub> 比值增加到 8:1 时, ZnO 薄膜 (002) 晶面的择优取向性反而变小. 这是因为虽然薄膜的厚度随着 Ar/O<sub>2</sub> 比的增加而增加, 但由于工作气体中 O<sub>2</sub> 含量的降低, 使得薄膜中 ZnO 量相对减小, 许多 Zn 原子未被氧化. 图 2(b) 给出了不同 Ar/O<sub>2</sub> 流量比条件下沉积的 ZnO 薄膜硫化后的 XRD 图谱. 在图 2(b) 中也仅出现 ZnS 的 (002) 强峰和 (101) 弱峰, 且所有的 ZnS 薄膜沿 (002) 晶面择优取向生长. 从图 2(b) 还观察到, ZnS 薄膜的择优取向随 ZnO 沉积时的 Ar/O<sub>2</sub> 比的变化趋势与图 2(a) 一样. 由表 1 可知, ZnS 薄膜择优取向的变强同样是薄膜厚度增加的结果. 当 Ar/O<sub>2</sub> 比达到 8:1 时, ZnS 样品的择优取向的降低则是因为 ZnS 薄膜结晶状态变差, 这可以从表 1 中 ZnS 薄膜 (002) 峰的半高宽值的比较得知.

图 3 是不同条件下沉积的 ZnO 薄膜硫化后的紫外—可见透过光谱图. 图 3(a) 是不同工作气压下沉积的 ZnO 薄膜硫化后的透过光谱. 从图 3(a) 中发现, 1 Pa 气压下沉积的 ZnO 薄膜硫化后, 其吸收边

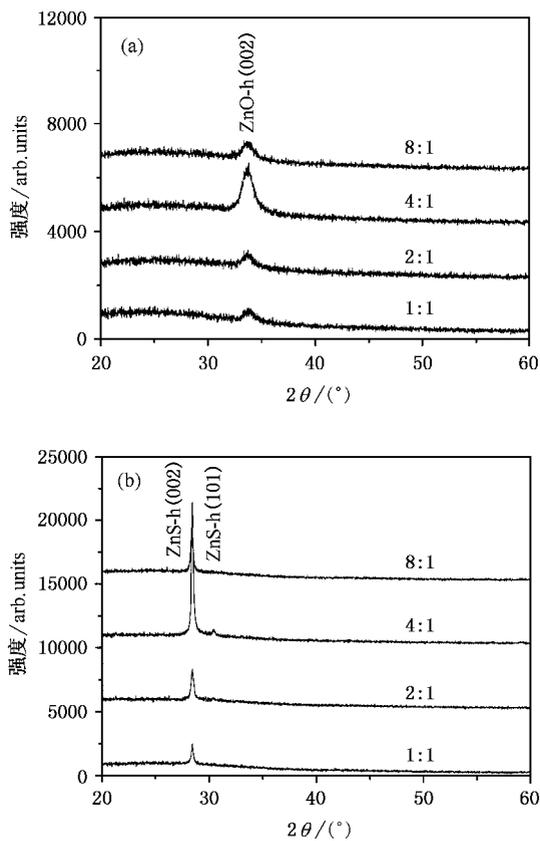


图2 不同 Ar/O<sub>2</sub> 比下溅射的 ZnO 薄膜硫化前后的 XRD 图谱  
(a) 硫化前, (b) 硫化后

位于 340 nm 处, 对应于 ZnS 的特征吸收边. 这也进一步证实 3<sup>#</sup> 样品全部转变为 ZnS 相. 而 3 Pa 气压下沉积的 ZnO 薄膜硫化后在 340 nm 附近也出现一个吸收边. 由此可见, 3 Pa 气压下在基片上也沉积了少量的 ZnO 薄膜, 硫化后全部转变为 ZnS. 但由于 ZnS 薄膜的厚度只有 50 nm, 所以在 XRD 图谱中未能观察到其衍射峰. 此外, 由图 3(a) 还发现, 该组薄膜在可见光范围内的光透过率约为 75%, 而且随着 ZnO 薄膜沉积过程中工作气压从 0.5 Pa 上升到 3 Pa, 其硫化后的吸收边逐渐向短波方向移动. 其中, 6<sup>#</sup> 样品的吸收边位于 370 nm 附近, 对应于 ZnO 的特征吸收边, 表明薄膜中还存在残余的 ZnO, 但因为 ZnO 的量很少, 所以在图 1(b) 中未发现其衍射峰. 我们认为这是由于 0.5 Pa 工作气压比 1 Pa 低, 使得被溅射出 Zn 原子的平均自由程更大, 因而 Zn 原子到达基片时的能量也大, 从而导致溅射沉积的 ZnO 薄膜更加致密. 这使得 H<sub>2</sub>S 气相与 ZnO 固相的接触面减小, 最终导致 ZnO 薄膜不能完全硫化而残留少量的 ZnO. 而 6<sup>#</sup> 样品与 3<sup>#</sup> 样品相比,

其吸收边向短波方向移动. 这可能是由于该 ZnS 薄膜太薄(50 nm), 硫化时不利于 ZnS 晶粒的生长, 因而其小的纳米晶粒导致了带间吸收边向短波方向移动. 图 3(b) 是不同 Ar/O<sub>2</sub> 流量比下沉积的 ZnO 薄膜硫化后的紫外—可见透过光谱. 由图 3(b) 可见, 不同 Ar/O<sub>2</sub> 流量比条件下沉积的 ZnO 薄膜硫化后的带间吸收边都位于 340 nm 附近. 这进一步表明, 不同 Ar/O<sub>2</sub> 流量比下沉积的 ZnO 薄膜经硫化后全部都生成了 ZnS. 而 1 Pa 工作气压和 Ar/O<sub>2</sub> 流量比为 4:1 条件下沉积的 ZnO 薄膜, 硫化生成 ZnS 后, 其带间吸收边最陡峭, 表明该 ZnS 薄膜的形貌、晶粒尺寸和组成的分布更均匀.

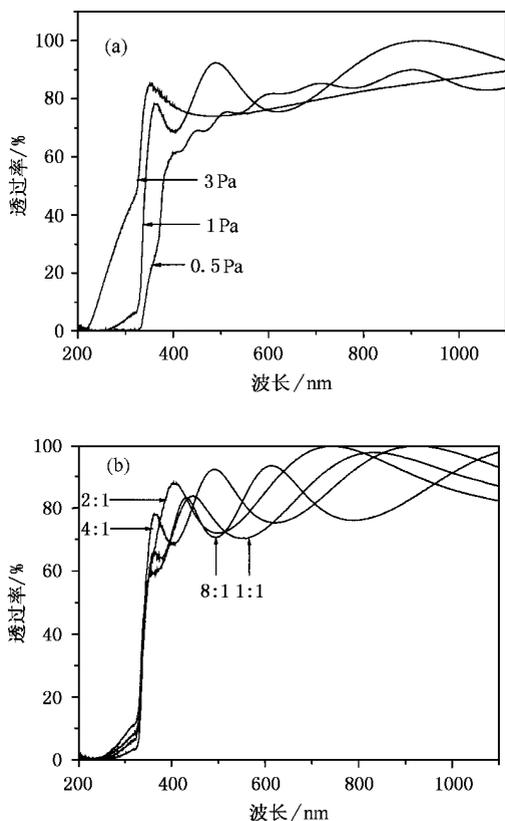


图3 不同条件溅射的 ZnO 薄膜硫化后的 UV-VIS 透过光谱

图 4 是 1 Pa 工作气压和 Ar/O<sub>2</sub> 为 4:1 条件下沉积的 ZnO 薄膜退火前后和硫化前后的 SEM 表面形貌像. 对比图 4(a) 和 (b) 发现, ZnO 薄膜退火前后的晶粒大小和晶粒密度几乎没有变化, 这是由于在生长 ZnO 薄膜时沿 (002) 晶面有很高的择优取向性. (002) 面高的择优取向生长特性是因为在六角晶体结构中有最小的表面能, ZnO 晶粒的 C-平面对应着最紧密排列的面<sup>[11,16]</sup>. 对比图 4(a) 和 (c), (b) 和

(d)可见,当两种 ZnO 薄膜在 500℃ 硫化 2h 后,由于硫化过程中晶粒的长大以及 ZnS 的晶胞比 ZnO 的

大,使得 ZnS 薄膜的晶粒尺寸比相应 ZnO 薄膜的要大.同时还发现,两种 ZnS 薄膜的晶粒大小几乎相

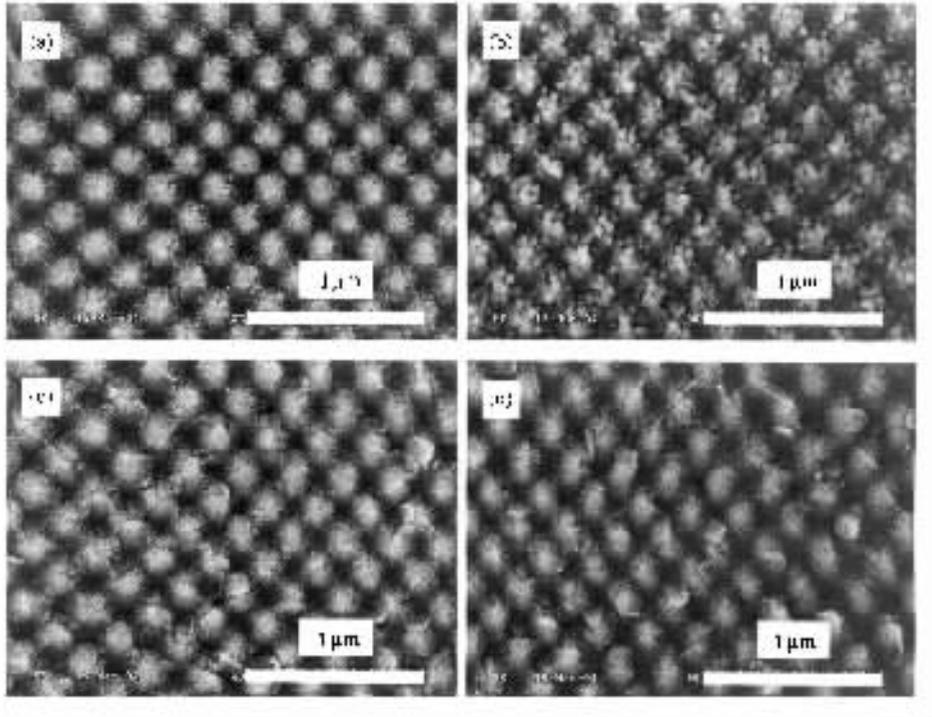


图 4 未退火和退火的 ZnO 薄膜硫化前后的 SEM 表面形貌像 (a)未退火的 (b)空气中退火的,(c)未退火的 ZnO 硫化后,(d)空气中退火的 ZnO 硫化后

同,我们认为这也是因为 ZnS 薄膜沿(002)晶面高的择优取向生长的缘故.但是未退火的 ZnO 薄膜硫化后比空气中退火的 ZnO 薄膜硫化后要更加致密.

## 4. 结 论

本文以直流反应磁控溅射法沉积了 ZnO 薄膜,然后将它们在 H<sub>2</sub>S 气流中硫化而制备了 ZnS 薄膜.通过改变工作气压和工作气体中 Ar/O<sub>2</sub> 流量比,研究了 ZnO 薄膜的沉积参数对硫化法制备的 ZnS 薄膜结构和光学特性的影响.结果显示,我们制备的

ZnS 薄膜为六角晶体结构,沿(002)晶面择优取向生长.当气压高于 1 Pa 时,得到厚度很小的 ZnS 薄膜;而气压低于 1 Pa 时,沉积的 ZnO 薄膜则不能全部反应生成 ZnS.而在高的 Ar/O<sub>2</sub> 流量比下沉积的 ZnO 薄膜,硫化后得到的 ZnS 薄膜具有好的结晶状态.但 Ar/O<sub>2</sub> 比过高(大于 4:1)时,得到的 ZnS 薄膜结晶状态变差.1 Pa 气压和 Ar/O<sub>2</sub> 比为 4:1 时沉积的 ZnO 薄膜硫化后得到的 ZnS 薄膜具有好的结晶质量和好的透过光谱特性.此外,由于 ZnS 薄膜具有高的(002)晶面择优取向的生长特性,使得退火或未退火 ZnO 薄膜硫化后的晶粒尺寸变化很小.

[1] Zhao H *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1867 (in Chinese) [赵辉等 2000 物理学报 **49** 1867]  
 [2] Deng C Y, Zhao H and Wang Y S 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1385 (in Chinese) [邓朝勇、赵辉、王永生 2001 物理学报 **50** 1385]  
 [3] Karen E *et al* 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 1276  
 [4] Bandic Z Z *et al* 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 2862  
 [5] Contreras-Puente G *et al* 2000 *Thin Solid Films* **361/362** 378  
 [6] Johnston D A *et al* 2002 *Thin Solid Films* **403/404** 102

[7] Shao L X, Chang K H and Hwang H L 2003 *Appl. Surf. Sci.* **212/213** 305  
 [8] Gangopadhyay U *et al* 2004 *Appl. Surf. Sci.* **230** 364  
 [9] Zhang R G *et al* 2004 *Optical Materials* **27** 419  
 [10] Wang B Y *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* (in Chinese) **54** 1874 [王宝义等 2005 物理学报 **54** 1874]  
 [11] Zhang R G *et al* 2005 *Appl. Surf. Sci.* **241** 435  
 [12] Meng L J and dos Santos M P 1994 *Thin Solid Films* **250** 26

[ 13 ] Meng L J and dos Santos M P 1995 *Vacuum* **46** 1001

[ 16 ] Chang J F , Wang H L and Hon M H 2000 *J. Crystal Growth* **211**

[ 14 ] Chen J J *et al* 2004 *Appl. Surf. Sci.* **223** 318

93

[ 15 ] Zhang Y T *et al* 2002 *J. Crystal Growth* **243** 439

## The properties of the as-sputtered ZnO films under different deposition parameters after sulfidation<sup>\*</sup>

Zhang Ren-Gang Wang Bao-Yi Zhang Hui Ma Chuang-Xin Wei Long

( *Key Laboratory of Nuclear Analysis Techniques , Institute of High Energy Physics ,  
Chinese Academy of Sciences , Beijing 100049 , China* )

( Received 22 September 2004 ; revised manuscript received 18 October 2004 )

### Abstract

ZnS films are produced on the glass and quartz substrates by sulfidation of the as-sputtered ZnO films in the H<sub>2</sub>S-H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> mixture. The properties of the films are characterized by using the XRD , SEM and transmission measurements. The results show that the ZnS films with a hexagonal structure have a ( 002 ) preferred orientation. The crystallinity and optical transmission spectra of the ZnS films are related to working pressure and Ar/O<sub>2</sub> ratio during the deposition of the ZnO films. At the pressure > 1 Pa , the thickness of the ZnS films is very small , while at the pressure < 1 Pa the ZnO films are not converted completely to ZnS phase . In addition , an Ar/O<sub>2</sub> ratio higher or lower than 4 : 1 will leads to the poor crystalline ZnS films. Also it is found that the ZnS films formed from the unannealed ZnO films almost have the same grain size as those formed from the in-air annealed ZnO films , due to the high ( 002 ) preferred orientation during the growth of the ZnS films.

**Keywords** : ZnS films , magnetron sputtering , sulfidation of ZnO , solar cells

**PACC** : 8115C , 8140T

<sup>\*</sup> Project supported by the National Nature Science Foundation of China ( Grant No. 10275077 ).