

Ti 离子注入和退火对 ZnS 薄膜结构和光学性质的影响^{*}

苏海桥¹⁾ 薛书文²⁾ 陈 猛¹⁾ 李志杰¹⁾ 袁兆林¹⁾ 付玉军³⁾ 祖小涛^{1)†}

1)(电子科技大学应用物理系,成都 610054)

2)(湛江师范学院物理系,湛江 524048)

3)(兰州大学物理科学与技术学院,兰州 730000)

(2008 年 6 月 23 日收到,2009 年 2 月 11 日收到修改稿)

利用真空蒸发法在石英玻璃衬底上制备了 ZnS 薄膜,将能量 80 keV,剂量 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 的 Ti 离子注入到薄膜中,并将注入后的 ZnS 薄膜进行退火处理,退火温度 500—700 °C.利用 X 射线衍射(XRD)研究了薄膜结构的变化,利用光致发光(PL)和光吸收研究了薄膜光学性质的变化.XRD 结果显示,衍射峰在 500 °C 退火 1 h 后有一定程度的恢复,光吸收结果显示,离子注入后光吸收增强,随着退火温度的上升,光吸收逐渐降低,吸收边随着退火温度的提高发生蓝移,PL 显示,薄膜发光强度随退火温度的上升而增强.

关键词: ZnS 薄膜,离子注入,X 射线衍射,光致发光

PACC: 6180J, 7155G

1. 引 言

ZnS 是一种重要的 II-VI 族宽禁带半导体材料(禁带宽度约 3.65 eV),广泛应用于光电器件中,如蓝光发射二极管、薄膜电致发光设备、太阳能电池窗口材料^[1-4].制备高质量 ZnS 薄膜的方法有很多,包括溅射法^[5]、分子束外延^[6]、激光脉冲沉积^[7]、化学气相沉积^[8]、化学浴沉积^[9]、真空蒸发法^[10-12]等.

蒸发法的特点是所制得纳米薄膜表面清洁,成膜粒子的粒径可通过加热温度、压力等参数来调控.而且制作方便,对仪器要求不苛刻,成膜速度快.

掺杂可以改变材料的物理化学性质,可以扩展其应用范围.离子注入是半导体掺杂的主要方式,在半导体工业中应用极为广泛.它的优点是可以进行选区掺杂,不受掺杂物固溶度的影响,并能精确控制掺杂物的浓度.理论上,每一种元素都可以利用离子注入技术进行掺杂,因此,它是一种十分灵活和便利的掺杂技术.然而,离子注入过程中会产生大量缺陷,这些缺陷对材料的物理和化学性能可能造成很大的负面影响,这些负面影响一般可以通过后期的

退火处理来消除.在这方面已经有一些相关的报道,通过离子注入的方法来改良半导体和绝缘体材料的光电性能^[13-17].

目前,利用离子注入技术对 ZnS 薄膜进行掺杂的研究还不多见,注入 Ti 的研究就更少.ZnS 的光学和电学性质与掺杂元素的种类密切相关.通过注入 Ti 有望改变 ZnS 的光学和电学性质,因此具有重要的研究意义.

本文利用蒸发冷凝法制备了 ZnS 薄膜,将高剂量 Ti 离子注入到薄膜中,研究了 Ti 注入和热处理对薄膜结构和光学性质的影响.

2. 实 验

2.1. ZnS 薄膜的制备和 Ti 离子注入

本实验利用 DM-300 型镀膜机(北京仪器厂)在石英玻璃(1 cm × 1 cm)衬底上蒸镀 ZnS 膜.蒸镀 ZnS 膜之前,采用严格的化学清洗技术:首先在丙酮中超声波震荡 10 min 以去除衬底上的油脂,然后以去离子水冲洗 5 min,接着在乙醇中超声波震荡 10 min 以

^{*} 教育部新世纪优秀人才支持计划(批准号:NCET-04-0899)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: xiaotaozu@yahoo.com; xtzu@uestc.edu.cn

去除有机物,同样以去离子水冲洗 5 min;此后用 5%浓度的氢氟酸溶液浸泡 5 min,以去除衬底表面氧化物污染,最后再用去离子水冲洗 5 min,热空气吹干.为了进一步去除衬底表面吸附的气体以及部分残余有机物,衬底放入反应室后,将反应室真空度抽至 10^{-3} Pa,通过加热装置对衬底加热烘烤 10 min,以释放吸附气体,之后再进行薄膜的沉积.利用机械泵和扩散泵真空系统把真空室压强抽至 4×10^{-3} Pa,蒸发源加热装置用高纯钽片加工成舟状,通过 120 A 电流加热.蒸发源是 ZnS 粉末(99.99%),蒸镀时间为 5 min.

将制备好的 ZnS 薄膜进行 Ti 离子注入,靶室真空度为 2×10^{-3} Pa,加速电压为 40 kV,束流为 1 mA,离子注入时衬底温度保持在 30 °C,钛离子价态为混合态: +1, +2, +3, 加权平均后平均价态为 +2,因此注入能量为 80 keV,本实验的离子注入剂量为 1×10^{17} cm^{-2} .离子注入后,将薄膜置于管式石英炉中,在 500—700 °C 氩气环境中退火,退火时间均为 1 h.

2.2. 测量

利用 SPA-300HA 原子力显微镜 (AFM) 观察样品的表面形貌,利用 PHILIPS X'PERT PRO MPD X 射线衍射 (XRD) 仪研究了样品的结构;利用 SHIMADZU UV2550 紫外可见分光光度计测量了薄膜的吸收光谱,利用 SHIMADZU RF5301PC 荧光分光光度计测量了样品室温下光致发光光谱;激发波长为 360 nm;薄膜电阻率用四探针法测量.

3. 结果与讨论

3.1. ZnS 薄膜的表征

图 1 为真空蒸发法制备的 ZnS 薄膜的 AFM 图像,样品最小表面粗糙度均方根约为 5.04 nm,样品表面十分平整,晶粒大小约 105 nm.

图 2 是样品的 XRD 谱.根据图 2 可以看出薄膜的衍射峰很明显,显示了良好的择优取向,说明真空蒸发法制备的薄膜具有较高的质量. ZnS 晶体具有体心立方结构的 β -ZnS 和六方结构的 α -ZnS 两种形态,由 JCPDS 给出的晶面指数和晶面间距数值可以看到,六方结构 ZnS 的(002)面的晶面距 3.13 Å 和体心立方结构 ZnS 的(111)面的晶面间距 3.12 Å 非

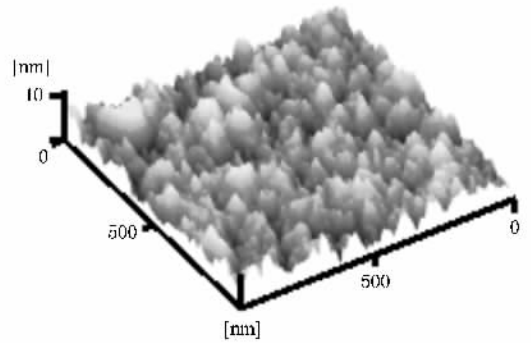


图 1 真空蒸发法制备的 ZnS 薄膜的 AFM 图像

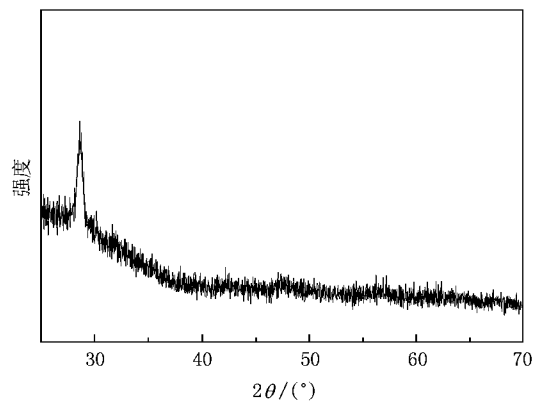


图 2 蒸发冷凝法制备的 ZnS 薄膜的 XRD

常的接近,所以仅仅根据图 2 中 $2\theta \approx 28.5^\circ$ 处的衍射峰并不能确定沉积薄膜的晶体结构类型.但是,众所周知, ZnS 的六方结构和体心立方结构的禁带宽度是不同的,六方结构 ZnS 的禁带宽度为 3.54 eV^[18],而体心立方结构 ZnS 的禁带宽度为 3.66 eV^[19].因此我们通过测量样品的禁带宽度来判断所得样品的晶型.图 3 是样品的光透射谱. ZnS 是直接带隙半导体,其吸收系数 α 在吸收边附近满足关系式^[20]:

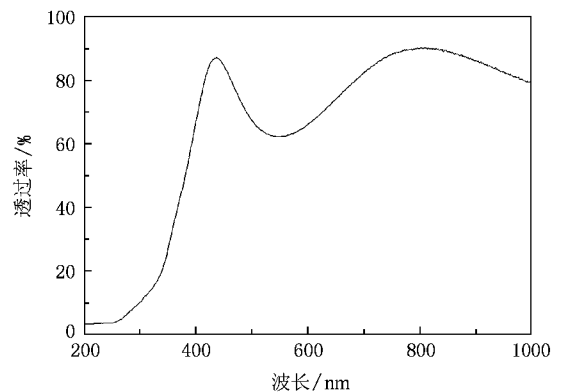


图 3 真空蒸发法制备的 ZnS 薄膜的光透射谱

$$\alpha^2 = A(h\nu - E_g), \quad (1)$$

$$T = (1 - R)^2 \exp(-\alpha d), \quad (2)$$

式中, A 为常数, $h\nu$ 为光子能量, T 为 ZnS 薄膜的透射率, R 为反射系数, d 为样品的厚度. 利用(1)和(2)式从图 3 透射率数据可得到 $(\alpha h\nu)^2$ 与 $h\nu$ 的函数关系曲线(见图 4), 由图 4 可得 ZnS 薄膜的光学禁带宽度约为 3.545 eV, 这非常接近六方结构 ZnS 的禁带宽度 3.54 eV, 从而可以判断图 2 中衍射峰为六方结构 ZnS 的(002)衍射峰.

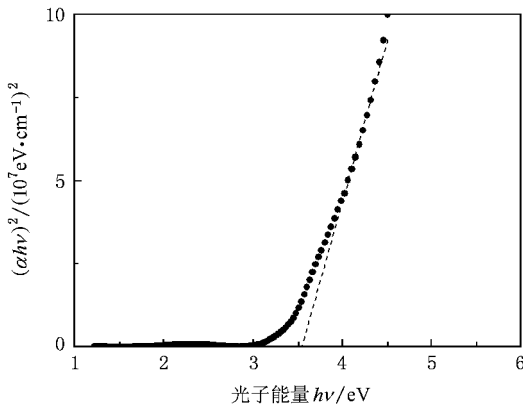


图 4 ZnS 薄膜的 $(\alpha h\nu)^2-h\nu$ 关系曲线

3.2. Ti 离子注入和退火的影响

3.2.1. 结构分析

为了研究 Ti 离子注入和退火处理对 ZnS 薄膜的结构的影响, 将 ZnS 薄膜中注入能量为 80 keV, 剂量为 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 的 Ti 离子, 然后置于 500—700 °C 的氩气氛中退火处理. 图 5 是 ZnS 薄膜离子注入和不同温度退火之后的 XRD 图.

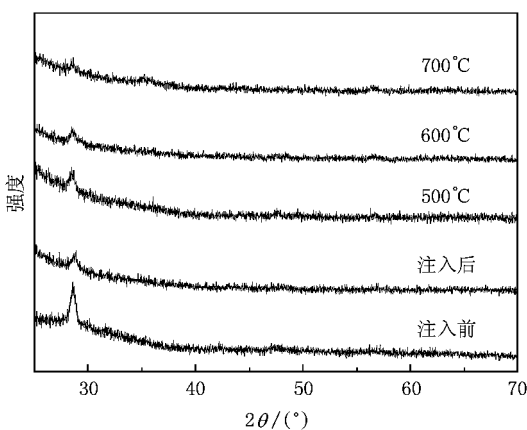


图 5 Ti 离子注入和退火后 ZnS 薄膜的 XRD 谱

Ti 离子注入后, ZnS 薄膜的 XRD 没有出现新的衍射峰, 原有的衍射峰强度明显降低, 这是由于离子注入引起的晶格无序(缺陷)造成的. 离子注入后 Ti 离子多处于晶格间隙位置, 随着后期热处理 Ti 离子将部分取代 Zn^{2+} , 也有部分 Ti 离子扩散到晶界位置或形成缺陷复合体. XRD 谱显示, 后期的热处理对注入 Ti 的 ZnS 薄膜的结构影响很大. 退火 500 °C 时, XRD 衍射峰有一定程度的恢复, 但是随着退火温度的进一步上升, 衍射峰却开始降低. 当退火温度达到 700 °C, ZnS 薄膜的衍射峰强度已经很微弱. 我们初步认为, 500 °C 退火时, 由于薄膜中大量的离子注入引起的缺陷被部分消除, 所以薄膜衍射峰强度增强, 薄膜结构也得到一定程度的恢复; 500 °C 以上退火时, 由于高温诱生的晶格无序(缺陷)急剧增加, 所以薄膜的衍射峰强度也随着退火温度的提高逐渐下降^[21].

3.2.2. 光学性质

图 6 为 ZnS 薄膜离子注入前后及退火后的吸收光谱. 从图 6 可以看出, 离子注入后, 薄膜在可见光范围对光的吸收显著增强, 在接着的退火处理中, 随着退火温度的上升, 薄膜在可见光区域的光吸收逐渐降低. 影响材料光吸收的因素比较多, 高剂量离子注入过程中形成的杂质纳米颗粒或团簇可以影响材料的光吸收. Xiang 等^[22, 23]已经在实验中观察到了高剂量离子注入后杂质纳米颗粒或团簇引起的表面等离子体共振吸收, 并且在 XRD 谱中也观察到了相应的相出现. 在我们的实验中, 可见光范围内的吸收光谱和 XRD 谱中均未发现杂质纳米颗粒或团簇的证据, 所以我们基本上排除了离子注入后杂质纳米颗粒或团簇对光吸收的影响. 半导体薄膜中的载流子浓度对薄膜的光吸收性能的影响也很大, 我们用四探针法测试了薄膜在各个阶段的电阻率, 发现薄膜的电阻率均超出仪器量程, 属于高阻膜, 载流子浓度很小, 所以载流子浓度的变化引起的光吸收变化也可以忽略不计. 这样, 排除了前面两个因素对薄膜光吸收的作用. 我们认为吸收光谱的变化主要是由于 ZnS 薄膜中缺陷浓度的变化造成的, 这个结论与前面对 XRD 的推测一致. 在 Ti 粒子注入后, 大量的缺陷引入到薄膜中, 这些缺陷可以成为电子俘获中心, 从而影响薄膜光吸收特性^[24, 25], 使薄膜的光吸收显著增强. 通过退火的方式可以降低薄膜中的缺陷浓度. 随着退火温度的增加, 薄膜的光吸收逐渐降低, 说明退火可以提高 ZnS 薄膜的光学性能.

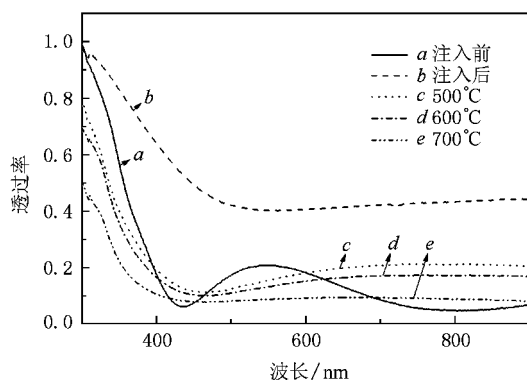


图6 ZnS 薄膜离子注入前后及退火后的吸收光谱

Ti 离子注入和退火对薄膜的禁带宽度也有明显的影响,如图 7 和图 8 所示,薄膜的光禁带宽度采用本文 3.1 节中的方法来确定.从图 8 中可以看出,Ti 离子注入后薄膜的光学带宽发生了红移,500—700 °C 的退火使薄膜禁带宽度发生蓝移.我们认为光学带宽的变化也是由薄膜内缺陷浓度的变化造成的,Ti 离子注入后薄膜产生大量缺陷,引入新的杂质能级,造成薄膜的光学带宽红移.通过退火,薄膜内缺陷浓度降低,薄膜禁带宽度发生蓝移.

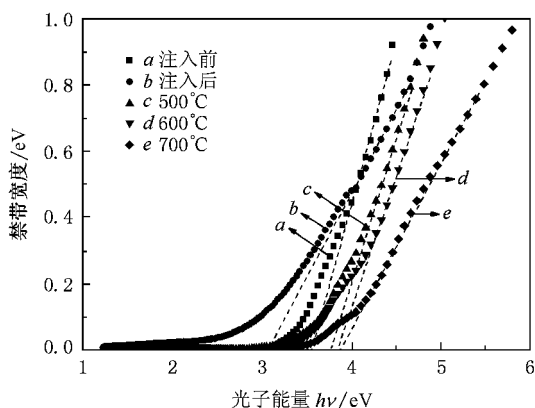


图7 Ti 离子注入前后及退火后 ZnS 薄膜的禁带宽度

图 9 是 Ti 离子注入前后和在室温下退火后的 ZnS 薄膜的光致发光(PL)谱.从图 9 可以看出,ZnS 薄膜的光致发光光谱在可见光区有一比较宽的与深能级缺陷相关的发光带(DLE),DLE 在 Ti 离子注入后消失,这是离子注入产生的缺陷造成的,离子注入产生的缺陷可以起到非辐射中心的作用^[26-28].Yodo 和 Tanaka^[26]研究了 Li 离子注入 ZnS 薄膜紫外区的光致发光,发现 Li 离子注入后薄膜的光致发光强度减小,峰的位置产生偏移,表明 Li 离子注入降低了薄膜的结晶质量.kumar 等^[27]研究了 Cu 离子注入

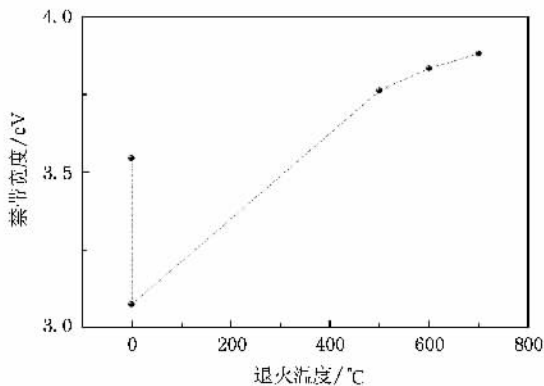


图8 Ti 注入后的 ZnS 薄膜光学带宽随退火温度的变化

ZnS,发现随着离子注入量的增加,发光峰的强度逐渐降低.Ti 离子注入后在可见光区也发现了相似的现象.与文献^[19]相比,本实验 Ti 离子注入后的 PL 谱几乎变成一条直线,原有的发光峰完全湮灭,我们认为这种差异可能与离子注入的条件和实验中使用的样品的性质有关.离子注入后的退火处理对样品的光致发光有很大的影响,随着退火温度的上升,缺陷被逐渐修复,发光性能也得到改善.

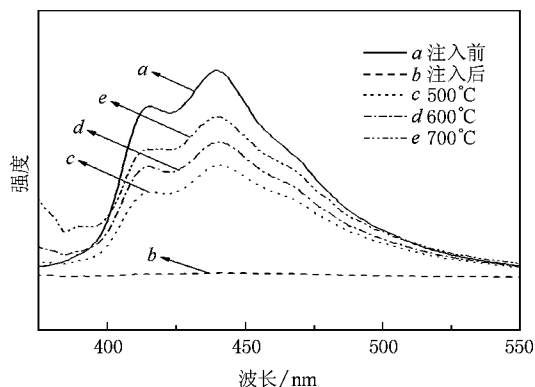


图9 Ti 离子注入前后和在室温下退火后的 ZnS 薄膜 PL 谱 激发波长为 360 nm

4. 结 论

我们在石英玻璃衬底上利用真空蒸发法制备了 ZnS 薄膜,能量 80 keV,剂量 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 的 Ti 离子注入对薄膜结构和光学性质产生了很大的影响.Ti 离子注入后,ZnS 薄膜的光致发光和 X 射线衍射强度都显著降低,光吸收显著增强.通过退火处理,离子注入过程中产生的缺陷可以有效地被消除,从而使 ZnS 的结构和光学性质得到一定程度的恢复.随

着退火温度的上升,光致发光强度逐渐增强,光吸收 逐渐降低.

- [1] Burton L C , Hench T L 1976 *Appl. Phys. Lett.* **29** 612
- [2] Mitsui T , Yamamoto N , Yoshino J , Tadokoro T , Ohta S , Yanashima K , Inoue K 1996 *Appl. Surf. Sci.* **100** 625
- [3] Dona J M , Herrero J 1997 *J. Electrochem. Soc.* **144** 4091
- [4] Laukaitis G , Lindroos S , Tamulevicius S , Leskela M , Rackaitis M 2000 *Appl. Surf. Sci.* **161** 396
- [5] Varitimos T E , Tustison R W 1987 *Thin Solid Films* **151** 27
- [6] Liu H F , Chen H , Li Z Q 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1132 (in Chinese)[刘洪飞、陈 弘、李志强 2000 物理学报 **49** 1132]
- [7] Yao Z G , Zhang X Q , Shang H K , Teng X Y , Wang Y S , Huang S H 2005 *Chin. Phys.* **14** 1205
- [8] Kashani H 1996 *Thin Solid Films* **288** 50
- [9] Nair P K , Nair M T S 1992 *Semicond. Sci. Technol.* **7** 239
- [10] Cheng X H , Song Z R 2006 *Rare Metal Materials and Engineering* **35** 1192
- [11] Li Y H , Zhang H 2005 *Journal of Inorganic Materials* **20** 1239 (in Chinese)[李玉红、张 弘 2005 无机材料学报 **20** 1239]
- [12] Hu X F , Qin S Y 1998 *Solar Energy Material* **15** 2072
- [13] Sridharan M , Narayandass S A K , Mangalaraj D , Lee H C 2003 *J. Mater. Sci.* **14** 69
- [14] Su Y K , Gan K J , Hwang J S , Tyan S L 1990 *J. Appl. Phys.* **60** 5564
- [15] Shiraki Y , Shimada T , Komatsubara K F 1974 *J. Appl. Phys.* **45** 3554
- [16] Murugan P , Kesavamoorthy R , Amirthapandian S , Saravanan R , Ramachandran K , Krishnamoorthy N 2002 *Physica B* **315** 56
- [17] Ramarao C S , Sundaram S , Schmidt R L , Comas J 1983 *J. Appl. Phys.* **54** 1808
- [18] Cheng J , Fan D , Wang H 2003 *Semicond. Sci. Technol.* **18** 648
- [19] Bhargava R N , Gallagher D 1994 *Phys. Rev. Lett.* **72** 416
- [20] Carballada-Galicia D M , Castando-Perz R , Jimenez-Sandoval O 2000 *Thin Solid Films* **371** 105
- [21] Xue S W , Zu X T , Shao L X , Yuan Z L , Zheng W G , Jiang X D , Deng H 2007 *J. Alloys Compd.* **4** 239
- [22] Xiang X , Zu X T , Bao J W 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 297
- [23] Xiang X , Zu X T , Zhu S 2006 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **250** 192
- [24] Machey J H , Smith H L , Halperin A 1966 *J. Phys. Chem. Solids* **27** 1759
- [25] Cohen A J , Janezic G G 1983 *Phys. Stat. Sol. A* **77** 619
- [26] Yodo T , Tanaka S 1992 *J. Cryst. Growth* **117** 415
- [27] Kumar S S 2006 *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **251** 435
- [28] Xue S W , Zu X T , Su H Q 2007 *Chin. Phys.* **16** 1119

Effects of Ti ion implantation and post-thermal annealing on the structural and optical properties of ZnS films^{*}

Su Hai-Qiao¹⁾ Xue Shu-Wen²⁾ Chen Meng¹⁾ Li Zhi-Jie¹⁾ Yuan Zhao-Lin¹⁾ Fu Yu-Jun³⁾ Zu Xiao-Tao^{1)†}

1) *Department of Applied Physics, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China*

2) *Department of Physics, Zhanjiang Normal College, Zhanjiang 524048, China*

3) *School of Physical Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China*

(Received 23 June 2008 ; revised manuscript received 11 February 2009)

Abstract

Ti ions were implanted into ZnS films at a dose of 1×10^{17} ions/cm² and energy of 80 keV by vacuum evaporation. After ion implantation, the as-implanted sample was annealed in argon ambient at different temperatures from 500 °C to 700 °C. The effects of ion implantation and post-thermal annealing on the structural and optical properties of ZnS films were investigated by x-ray diffraction (XRD), photoluminescence (PL) and optical absorption. The results showed that the diffraction peak intensity was recovered by annealing at 500 °C. The optical absorption in the visible region increased after Ti ion implantation and the absorption edge blueshifted with the increasing annealing temperature. The PL emission intensity increased with the increasing annealing temperature.

Keywords : ZnS thin films , ion implantation , x-ray diffraction , photoluminescence

PACC : 6180J , 7155G

^{*} Project supported by the Program for New Century Excellent Talents in University of Ministry of Education of China (Grant No. NCET-04-0899).

[†] Corresponding author. E-mail : xiaotaozu@yahoo.com ; xtzu@uestc.edu.cn