

射频磁控溅射法制备 ZnS 多晶薄膜及其性质*

谢 婧 黎 兵[†] 李愿杰 颜 璞 冯良桓 蔡亚平 郑家贵
张静全 李 卫 武莉莉 雷 智 曾广根

(四川大学材料科学与工程学院, 成都 610064)

(2009 年 11 月 26 日收到; 2009 年 12 月 22 日收到修改稿)

实验采用射频磁控溅射法在玻璃衬底上沉积了 ZnS 多晶薄膜, 研究了沉积气压、退火温度和衬底温度对 ZnS 薄膜质量的影响. 利用 X 射线衍射 (XRD) 分析了薄膜的微结构, 并计算了内应力值. 通过紫外-可见分光光度计测量了薄膜的透过谱, 计算了 Urbach 能量和禁带宽度. 利用扫描电子显微镜 (SEM) 观察了薄膜的表面形貌. 结果表明: 衬底温度为室温时沉积的 ZnS 薄膜具有较大的压应力, 并且内应力值随着工作气压增大而增大, 在 300 °C 下进行退火处理后内应力松弛, 衬底温度为 350 °C 时制备的 ZnS 薄膜内应力小, 透过率高, 经 300 °C 退火处理后结晶质量有所提高.

关键词: ZnS 薄膜, 射频磁控溅射, 内应力

PACC: 7360F, 7820P, 7865K

1. 引 言

由于 CdTe 薄膜太阳能电池与太阳光谱非常匹配, 吸收系数大, 性能稳定, 具有很高的发展潜力而受到研究者的广泛关注并取得了令人瞩目的进展^[1]. 目前小面积 CdTe 电池的最高效率达到了 16.5%^[2], 但这离理论计算的转换效率 27% 还有较大的距离. 为了进一步提高电池转换效率, Green 等人提出了多能带太阳能电池结构, 即在标准太阳能电池的导带与价带之间引入额外的能带, 借此可以获得比单结电池更高的转换效率^[3,4]. 因为中间能带使能量小于两条主能带之间带隙的部分光子被吸收, 激发为载流子, 从而有效提高了太阳光的能量吸收. 这种结构的电池还只是设想, 目前没有获得成功的报道. 使用材料的量子结构, 如量子阱, 量子点, 超晶格, 纳米颗粒等都是可以获得额外能级或能带的途径. 我们认为由于 ZnS/CdS 超晶格与 CdTe 太阳能电池相匹配, 在窗口层和吸收层之间引入 ZnS/CdS 超晶格结构是 CdTe 太阳能电池获得额外能带的极好方法.

目前, 用于制备超晶格薄膜的技术主要有真空

蒸发法、分子束外延法、金属有机化学气相沉积和磁控溅射等^[5-10]. 其中磁控溅射法制备的薄膜具有沉积速率高、薄膜与衬底间附着性好、膜厚易控制、可以在较大面积上获得厚度均匀的薄膜等优点, 是制备 ZnS/CdS 超晶格薄膜的理想选择. ZnS 是一种半导体材料, 所以本文采用射频磁控溅射法制备 ZnS 薄膜. 它的性质和制备条件以及退火处理密切相关, 此前的实验发现, 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^[11-13]. 观察到由于 ZnS 薄膜中存在大的内应力, 导致了薄膜易于剥落、吸收边红移、禁带宽度变窄等问题. 为了解决这些问题和制备出高质量的 ZnS 薄膜, 本实验采用射频磁控溅射法制备了 ZnS 单层薄膜, 并研究了不同溅射参数和退火条件对薄膜的微结构、内应力、光学性能及微观形貌的影响. 为制备 ZnS/CdS 超晶格做了前期实验基础.

2. 实 验

磁控溅射在沈阳科学仪器研究所制造的 JPG350 型磁控溅射镀膜机上进行. 衬底为普通玻

* 国家自然科学基金 (批准号: 60506004), 国家高技术研究发展计划 (批准号: 2003AA513010) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: libing70@126.com

璃,工作气体为 Ar 气,有效射频功率为 100 W,预溅射 10 min 后进行镀膜,溅射时间为 50 min.

沉积温度有两种状态: 1) 在室温下进行溅射,工作气压分别为 0.3, 0.5 和 0.75 Pa; 后将 0.5 Pa 下沉积的 ZnS 薄膜分别在 200, 300, 400 °C 的 N₂ 气氛中退火 1 h. 2) 在 350 °C 下进行溅射,工作气压为 0.5 Pa, 后将样品在 300 °C 下进行退火处理 1 h.

利用 X 射线衍射仪对样品进行了 XRD 测试,用美国 AMBIOS 公司生产的 XP-2 型台阶仪测量了膜厚,用岛津公司生产的 UV-2100 型分光光度计测试了样品的透过光谱,并用扫描电子显微镜测试了样品微观形貌.

3. 结果与讨论

由于 ZnS 多晶薄膜的制备及性质与工作气压、退火温度、衬底温度等条件关系密切. 为了较全面地研究射频磁控溅射法制备的 ZnS 多晶薄膜性质,本文分别从工作气压、退火温度、衬底温度三个方面来考察.

3.1. 工作气压的影响

为了研究工作气压对 ZnS 薄膜的影响,本文在不同工作气压下制备了 ZnS 薄膜.

3.1.1. XRD 分析

图 1 给出了衬底温度为室温时,不同工作气压下制备的 ZnS 薄膜的 X 射线衍射谱.

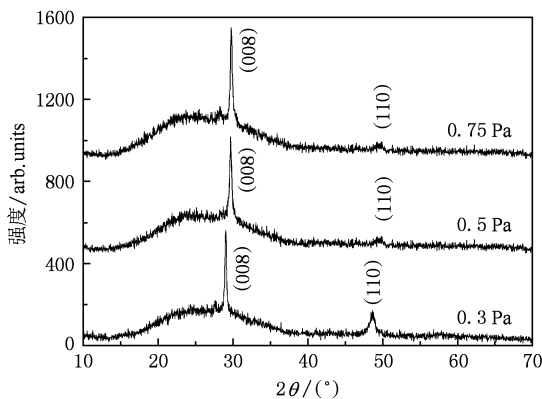


图 1 不同沉积气压下的 ZnS 薄膜 X 衍射谱

ZnS 晶体有纤锌矿结构的 α -ZnS 和闪锌矿结构的 β -ZnS 两种形态. 从图 1 可以看出本实验中的薄膜均为六方结构的 α -ZnS. 不同气压下制备的样品均出现了两个主要衍射峰, 分别是 (008), (110) 衍

射峰, 薄膜在 (008) 方向具有明显的择优取向. 随着工作气压增高, 沿 (008) 晶面的择优取向增强, (110) 衍射峰的强度减弱, 但衍射峰向高角度方向有较大偏移. 这种偏移与受工作气压影响的内应力有关. 表 1 列出了不同工作气压下制备的 ZnS 薄膜的衍射峰角位置、晶面距离、半高宽和应力大小.

表 1 ZnS 薄膜的微结构参数与沉积气压的关系

样品	工作气压/ Pa	(008) 2 θ / (°)	$d/\text{Å}$	FWHM	内应力/ GPa
粉末样品	—	28.602	3.1183	—	0
1	0.3	29.021	3.0742	0.310	-1.8941
2	0.5	29.681	3.0074	0.339	-4.7631
3	0.75	29.770	2.9986	0.378	-5.1410

从表 1 中可以看出, 制备的薄膜样品与标准粉末样品峰位相比, 薄膜峰位向高衍射角度方向有一定偏移, 且随着工作气压增加, 偏移角度增大, 晶面间距变小. 薄膜样品峰位偏移表明薄膜内存在内应力, 使晶格受到了拉伸或压缩. 根据薄膜应力公式, 通过测量晶格的畸变可以算出薄膜应力的大小为^[14]

$$\sigma = \frac{E}{2\gamma} \varepsilon = \frac{E}{2\gamma} \frac{d - d_0}{d_0}. \quad (1)$$

式中, E, γ, d_0 , 分别为 ZnS 的杨氏模量、泊松比和晶面间距, d 是由 XRD 测得的晶面间距, σ 为应力, ε 为应变. σ 为正表示晶格受到拉伸, 为张应力, σ 为负表示晶格受到压缩, 为压应力. 由 (1) 式计算出的 ZnS 薄膜应力都为负值, 表示 ZnS 薄膜内存在着较大的压应力. 一般情况下薄膜的内应力主要是由于薄膜生长过程中结构的不完整性 (如杂质、空位、晶粒边界、位错等) 和薄膜与衬底间的晶格失配等引起的^[12], 它与衬底温度、凝结速率和工作气压等参数密切相关. 本实验中 ZnS 薄膜的内应力主要是由于样品在室温条件下沉积, 衬底温度低而沉积速率快, 溅射原子没有足够能量和时间迁移到晶格平衡位置, 使晶格中有大量缺陷造成的. 而 ZnS 薄膜压应力随着工作气压减小而降低可能是因为工作气压减小后, 溅射粒子在到达衬底前与 Ar 气分子碰撞的概率减小, 溅射离子损失的能量少, 有较多的能量移动到晶格平衡位置^[15].

3.2. 退火温度的影响

3.2.1. XRD 分析

图 2 给出了工作气压为 0.5 Pa, 室温下制备的

ZnS 薄膜经退火处理后的 X 射线衍射谱.

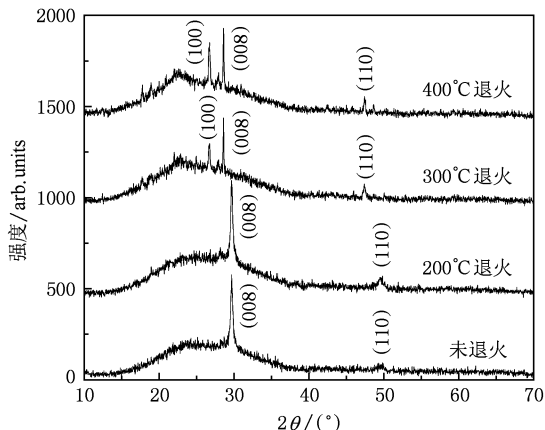


图2 不同退火温度下的 ZnS 薄膜 XRD 图谱

从图2可以看出在200℃下退火1h的ZnS薄膜结构与未进行退火处理的样品都具有(008), (110)两个衍射峰,且向高衍射角度方向有偏移,表明薄膜内存在较大的压应力.在300和400℃退火处理后,ZnS薄膜(008)峰的衍射角度分别为28.593°和28.599°这与粉末样品衍射峰值最接近,并出现新的衍射峰(100).表2给出了ZnS薄膜的微结构参数与退火温度的关系.

表2 ZnS薄膜的微结构参数与退火温度的关系

样品	退火温度/ ℃	(008)2θ/ (°)	d/Å	FWHM	内应力/ GPa
粉末样品	—	28.602	3.1183	—	0
1	未退火	29.681	3.0074	0.339	-4.7631
2	200	29.680	3.0075	0.360	-4.7588
3	300	28.593	3.1193	0.103	0.0429
4	400	28.599	3.1187	0.134	0.0172

从表2中可以看出随着退火温度升高,衍射峰偏移的角度逐渐减小,晶面间距增大.衍射峰角度在退火后回复是因为:引起峰位偏移的薄膜内应力主要是由晶格内缺陷造成的^[16,17],退火处理使薄膜内的原子获得能量进行扩散、迁移,一些点缺陷发生复位,扩散进入晶格位置,从而使薄膜内的缺陷减少,薄膜内的应力得以松弛^[16-19],因而衍射峰角度也趋于同标准粉末样品一致.

3.2.2. Urbach 能量计算

ZnS薄膜的晶格缺陷可以在吸收带尾中反映出来,并可以用乌尔巴赫能量(Urbach energy)来表征. Urbach 能量的变化与薄膜的缺陷密度变化相一致,

能量大则薄膜缺陷密度大,能量小则缺陷密度小.根据 Urbach 规则,在吸收边附近,薄膜的吸收系数 α 与光子能量 $h\nu$ 满足

$$\alpha = \alpha_0 \exp(h\nu/E_u), \quad (2)$$

其中 E_u 为 Urbach 能量, α_0 是常数,而吸收系数 α 可以从透射光谱中计算出来

$$\alpha = -\ln(T)/d, \quad (3)$$

其中 T 为透过率, d 为薄膜厚度.由(2)式可以看出 $\ln\alpha$ 和光子能量呈线性关系, Urbach 能量为线性部分斜率的倒数,如图3所示.

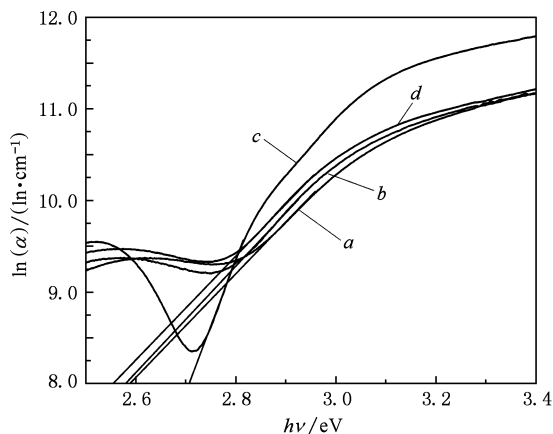


图3 ZnS薄膜 $\ln\alpha$ 与光子能量的关系 曲线a未退火,b为200℃退火,c为300℃退火,d为400℃退火

图4给出了退火后薄膜内应力和 Urbach 能量与退火温度的关系.从图4可看出内应力和 Urbach 能量随退火温度的变化大致相反,这印证了随着退火温度升高,薄膜缺陷减少,从而使内应力减小.经300℃退火处理1h的ZnS薄膜缺陷少,有较好的微结构.

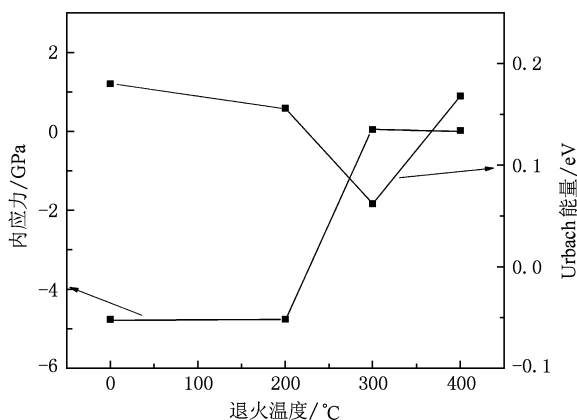


图4 ZnS薄膜内应力和 Urbach 能量随退火温度的变化

3.3. 衬底温度的影响

3.3.1. XRD 分析

图 5 为不同衬底温度下制备的 ZnS 的衍射谱. 可以看出当衬底温度由室温变为 350 °C 时 ZnS 薄膜有不同的择优取向.

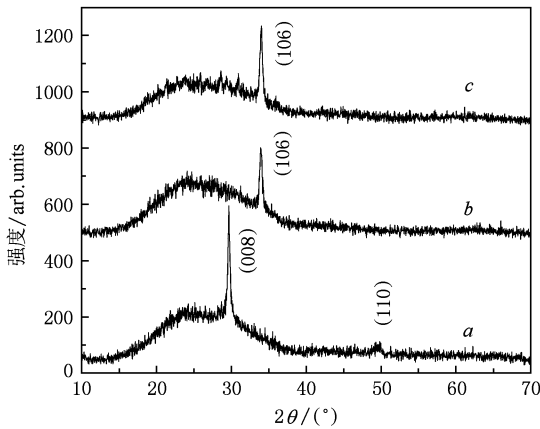


图 5 ZnS 薄膜 XRD 图谱 曲线 *a* 衬底温度为室温, *b* 衬底温度为 350 °C, *c* 衬底温度为 350 °C, 并在 300 °C 下退火

原来的峰位消失, 一个新的峰出现, 对应于 α -ZnS 的 (106) 衍射峰. 室温下沉积的 ZnS 以 (008) 晶面取向为主, 而衬底温度为 350 °C 下沉积的 ZnS 以 (106) 晶面取向为主. 择优取向晶面的变化可能是由于不同衬底温度下, 晶面生长竞争引起的. 曲线 *c* 的主峰的峰强比 *b* 的有所提高, *c* 的主峰的半高宽是 0.355, 而 *b* 的主峰的半高宽是 0.375. 同时 *c* 的主峰旁的峰包有所平缓, 这些都表明, 退火后, 薄膜以 (106) 的择优取向得以加强. 这种取向强化的薄膜, 可以与 CdS 等其他薄膜, 组成人工周期结构的超晶格.

3.3.2. 透过谱分析

图 6 为不同衬底温度下溅射的 ZnS 薄膜的透过谱.

从图 6 可以看出室温下沉积的薄膜, 由于有大的内应力存在使吸收边有明显的红移, 禁带宽度变窄. 图 6 中的曲线 *a* 上下起伏, 是由于其薄膜系在室温下沉积, 厚度较大, 出现干涉现象引起的; 而曲线 *b, c*, 则由于厚度小于可见光波长, 故没有出现干涉起伏. 另外, 当衬底温度为 350 °C 下沉积的薄膜吸收边陡峭, 表明薄膜结晶质量较好. 350 °C 下沉积的 ZnS 且经过 300 °C 退火处理 1 h 后, 透过率较高, 在 450—900 nm 波长范围内, 透过率在 80% 以上.

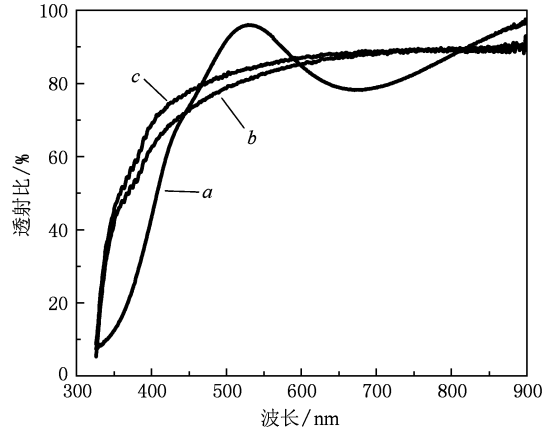


图 6 不同条件下制备的 ZnS 薄膜透过谱 曲线 *a* 衬底温度为室温, *b* 衬底温度为 350 °C, *c* 衬底温度为 350 °C, 经退火, 温度 300 °C

由于 ZnS 是直接带隙半导体, 其吸收系数与能隙满足 Tauc 公式

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g), \quad (4)$$

其中, $h\nu$ 为光子能量, E_g 为禁带宽度, A 为常数, α 为吸收系数. 作出 $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ 的关系图, 如图 7 所示.

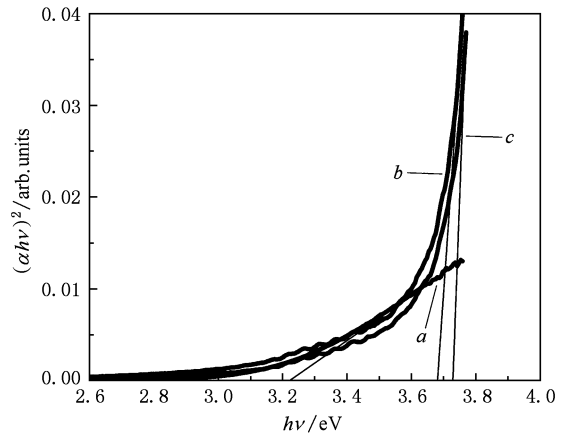


图 7 ZnS 薄膜的 $(\alpha h\nu)^2$ 和 $h\nu$ 变化曲线 曲线 *a* 衬底温度为室温, *b* 衬底温度为 350 °C, *c* 衬底温度为 350 °C, 经退火, 温度 300 °C

吸收边切线在横坐标上的截距即为光能隙, 在衬底温度为 350 °C 下沉积的 ZnS 经过 300 °C 退火处理后禁带宽度 $E_g = 3.73$ eV, 这与纤锌矿 ZnS 基本相一致.

3.3.3. SEM 分析

图 8 是从微观形貌上分析 ZnS 薄膜.

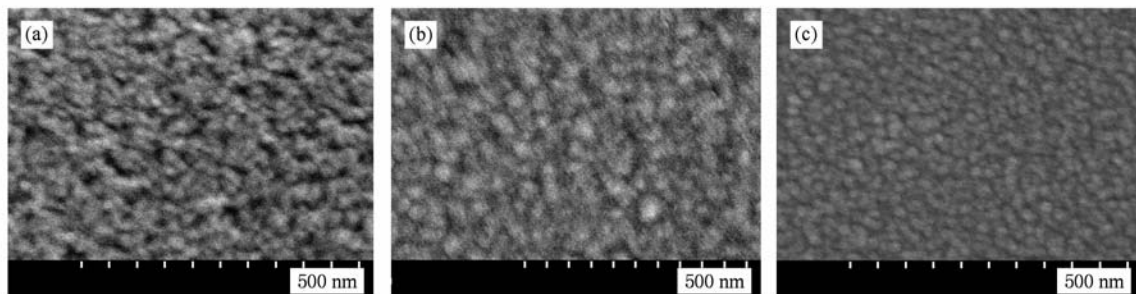


图 8 ZnS 薄膜的 SEM 图像 (a) 衬底温度为室温; (b) 衬底温度为 350 °C; (c) 衬底温度为 350 °C, 经退火, 温度 300 °C

从图 8 中可以看出室温下沉积的薄膜表面较粗糙, 晶粒间的结合很疏松, 针孔较多, 晶粒形状不平整. 350 °C 下沉积的薄膜晶粒较大, 晶粒间致密性提高, 但晶粒大小不太一致. 350 °C 下沉积并经过 300 °C 退火处理的薄膜与退火前相比颗粒饱满, 晶界清晰, 薄膜的均匀性和致密性都得到改善, 更加平整致密. 说明薄膜中的原子得到较高的能量, 发生迁移, 进行再结晶.

4. 结 论

本文用射频磁控溅射法沉积了 ZnS 薄膜, 通过

改变工作气压, 退火温度和衬底温度, 研究了部分沉积参数和退火条件对 ZnS 薄膜结构、光学特性和形貌的影响. 结果显示, 我们制备的 ZnS 薄膜为六方结构, 室温条件下沉积的薄膜沿 (008) 晶面择优取向生长, 有较大的内应力, 随着沉积气压增大, 内应力增加. 经过退火处理后, 薄膜的应力特性得到改善, 当退火温度为 300 °C 左右时内应力最小. 衬底温度为 350 °C 时, 制备的 ZnS 薄膜沿 (106) 晶面择优取向, 内应力较小. 经过 300 °C 退火处理后, 有较好的结晶质量和透过光谱特性, 薄膜表面平整致密, 其禁带宽度为 3.73 eV.

- [1] McCandless E B, Dobson D K 2004 *Sol. Energy*. **77** 839
- [2] Wu X, Zhou J, Duda A, Keane J C, Dhere R G, Gessert T A, Yan Y, Noufi R 2001 *17th European Solar Energy Conference* (Munich: WIP) 995
- [3] Martin A Green 2002 *Physica E* **14** 65
- [4] Martin A Green 2000 *Energy Policy*. **28** 989
- [5] Qin Y, Zhang H, Tan S L, Liu T, Zhang P X 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 3497 (in Chinese) [秦毅、张辉、谈松林、刘婷、张鹏翔 2009 物理学报 **58** 3497]
- [6] Ohashi M, Ichinohe Y, Shigaura G, Sasaki Y, Chikarayumi Y, Kimura Na, Kimura No, Sawada T, Suzuki K, Imai K, Saito H, Trubenko P A, Korostelin Yu V 2005 *J. Crystal Growth*. **278** 320
- [7] Li M, Mi X W 2009 *Chin. Phys. B* **18** 5534
- [8] Mastro M A, Eddy C R, Gaskill D K, Bassim N D, Casey J, Rosenberg A, Holm R T, Henry R L, Twigg M E 2006 *J. Crystal Growth*. **287** 610
- [9] Liu N N, Sun J M, Pan S H, Chen Z H, Wang R P, Shi W S, Wang X G 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1019 (in Chinese) [刘宁宁、孙甲明、潘少华、陈正豪、王荣平、师文生、王晓光 2000 物理学报 **49** 1019]
- [10] Huang S H, Xiao H, Shou S 2009 *Appl. Surf. Sci.* **255** 4547
- [11] Laukaitis G, Lindroos S, Tamulevicius S, Leskelä M 2001 *Appl. Surf. Sci.* **185** 134
- [12] Rodrigues S A S, Rolo A G, Khodorov A, Pereira M, Gomes M J M 2010 *J. Euro. Ceram. Soc.* **30** 521
- [13] Gui P F, Zheng Z R, Zhao Y J, Liu X, 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 6459 (in Chinese) [顾培夫、郑臻荣、赵永江、刘旭 2006 物理学报 **55** 6459]
- [14] L. Eckertova 1984 *Physics of Thin Films* (New York: Plenum press) p204
- [15] Fu Y Q, Du H J, Zhang S, Gu Y W 2005 *Surf. Coat. Technol.* **198** 389
- [16] Köstenbauer H, Fontalvo G A, Kapp Marianne, Keckes J, Mitterer C 2007 *Surf. Coat. Technol.* **201** 4777
- [17] Hultman L 2000 *Vacuum*. **57** 1
- [18] Lv J G, Ye Z Z, Huang J Y, Zhao B H, Wang L 2003 *Chin. J. Semicond.* **24** 731 (in Chinese) [吕建国、叶志镇、黄靖云、赵炳辉、汪雷 2003 半导体学报 **24** 731]
- [19] Chang C R, Li Z Q, Xu Y Y, Zhou H Z, Luo X Y 2006 *J. Funct. Mater. Dev.* **12** 95 (in Chinese) [常春荣、李子全、徐芸芸、周衡志、骆心怡 2006 功能材料与器件学报 **12** 95]

Study of ZnS thin films prepared by RF magnetron sputtering technique^{*}

Xie Jing Li Bing[†] Li Yuan-jie Yan Pu Feng Liang-Huan Cai Ya-Ping Zheng Jia-Gui Zhang Jing-Quan
Li Wei Wu Li-Li Lei Zhi Zeng Guang-Gen

(College of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

(Received 26 November 2009; revised manuscript received 22 December 2009)

Abstract

ZnS thin films were prepared on glass substrate by RF magnetron sputtering technique. The quality of ZnS films formed at different deposition pressures, annealing temperatures and substrate temperatures were studied. The change of the film microstructure was analyzed by XRD and the lattice stress was evaluated. The spectral transmittance was measured by a spectrometer. From the spectrum, the band gap and Urbach energy were calculated. Scanning electron microscopy (SEM) was used to study the morphology of the surface of the sample. The result showed that there is big stress in the lattice when the substrate is at room temperature, and the value of stress increases with the pressure. After annealing at 300 °C, the stress is minimal. When the substrate temperature is 350 °C, the stress decreases, at the same time, ZnS films have good transmittance, and annealing at 300 °C improves the film quality.

Keywords: ZnS thin film, radio frequency magnetron sputtering, stress

PACC: 7360F, 7820P, 7865K

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60506004), the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2003AA513010).

[†] Corresponding author. E-mail: libing70@126.com