

ZnO 退火条件对硫化法制备的 ZnS 薄膜特性的影响^{*}

王宝义 张仁刚 张 辉 万冬云 魏 龙

(中国科学院高能物理研究所, 北京 100049)

(2004 年 7 月 2 日收到 2004 年 9 月 8 日收到修改稿)

采用反应磁控溅射法在玻璃和石英衬底上沉积了 ZnO 薄膜, 然后经过不同条件退火和在 H₂S 气氛中硫化最终得到 ZnS 薄膜. 用 x 射线粉末衍射仪、扫描电子显微镜和 UV—VIS 分光光度计对 ZnS 薄膜样品进行了分析. 结果表明, ZnO 薄膜硫化后的晶体结构和光学性质取决于它的退火条件. 真空和纯 O₂ 中退火的 ZnO 薄膜硫化后只是部分形成六角晶系结构的 ZnS. 而在空气和纯 N₂ 中退火的 ZnO 薄膜则全部转变为 ZnS, 在可见光范围内的光透过率可达约 80%, 禁带宽度分别为 3.66 和 3.61 eV. ZnO 薄膜的富氧、贫氧和近化学计量比状态是导致其硫化后性质差异的主要原因.

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 是一种宽禁带($E_g = 3.6$ eV)化合物半导体材料, 具有优良的光电性能, 被广泛应用于平板显示器、太阳能电池、发光二极管等领域^[1-5]. 目前, ZnS 薄膜可以采用多种沉积技术制备, 如分子束外延^[6]、原子层外延^[7]、金属有机物化学气相沉积^[8]、化学浴沉积^[9]、脉冲激光沉积^[10]、溶胶-凝胶法^[11]和磁控溅射法^[12-15]等. 然而, 要有效地应用于平板显示器件和太阳能电池上, 必须实现 ZnS 薄膜高质量和大面积的制备. 在上述方法中, 以金属 Zn 为靶材, 以 Ar-H₂S 作工作气体, 反应磁控溅射法制备 ZnS 薄膜是一种低廉而高效的成膜技术. 这种技术不仅容易控制薄膜的组成, 而且沉积速率高、能大面积制备, 特别是它能够与 Cu(In,Ga)Se₂(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. 另一方面, 这种磁控溅射工艺也存在不足之处, 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.

为了克服反应磁控溅射法的不足之处, 最近我们采用了反应磁控溅射-硫化法成功地制备了 ZnS 薄膜, 硫化条件对 ZnS 薄膜特性的影响也被系统地

研究^[16]. 材料的结构性质取决于材料的制备方法和工艺条件, 因而我们将溅射沉积的 ZnO 薄膜在不同条件下进行退火处理后再进行硫化, 以研究退火条件对 ZnO 薄膜硫化之后特性的影响.

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 和 4 mm, 靶到衬底的距离为 6 cm. 工作气体是 Ar 和 O₂ 的混合气体, 流量分别为 20 和 5 cm³/min. 溅射功率、沉积时间和工作气压分别为 40 W, 30 min 和 1 Pa, 沉积前本底真空约为 5×10^{-4} Pa. 然后 ZnO 薄膜分别在空气(0.1 MPa)、纯 N₂(0.1 MPa)、纯 O₂(0.1 MPa)和真空(1.5×10^{-4} Pa)条件下 500 °C 退火 1 h, 最后在 0.1 MPa 气压和体积比为 10:1:38 的 H₂S-H₂-N₂ 的混合气体中硫化, 硫化温度和时间分别是 500 °C 和 2 h. 硫化后的薄膜厚度约为 200 nm.

利用 x 射线衍射(XRD)仪对样品进行测试, x 射线源为 Cu K α . 用扫描电子显微镜(SEM)观察样品的表面形貌. 用台阶仪测量薄膜的厚度. 最后, 用紫外—可见光(UV—VIS)分光光度计测试样品的透过光谱.

^{*} 国家自然科学基金(批准号:10275076)资助的课题.

3. 结果与讨论

图 1 是在不同条件下退火的 ZnO 薄膜样品硫化前后的 XRD 谱. 从图 1(a) 可见, 在未退火的 ZnO 样品中仅仅出现一个宽的(002)衍射峰, 表明我们制备的 ZnO 薄膜为六角晶系结构, 沿(002)晶面择优取向生长, 即 c 轴垂直衬底表面. 而经过不同条件的退火处理后, ZnO 薄膜的(002)衍射峰都明显变得更强和更尖锐, 显示了(002)晶面的择优取向进一步变强, 同时 ZnO 薄膜的结晶状态得到改善. 另外, 由图 1(a) 还发现, 在真空和 O_2 中退火的 ZnO 样品的择优取向比在 N_2 和空气中退火的 ZnO 样品的更强. 图 1(b) 给出了不同条件退火的 ZnO 样品硫化后的 XRD 谱. 从图 1(b) 可见, ZnS 六角晶系结构的(002)衍射峰和(101)特征峰都出现在硫化过的 ZnO 薄膜中, 表明 ZnO 硫化后转变为六角晶系结构

ZnS. 同时还发现, 在 N_2 和空气中退火的 ZnO 薄膜硫化后能完全生成 ZnS, 因为图 1(b) 中未发现任何残留 ZnO 的衍射峰, 而在真空和 O_2 中退火的 ZnO 薄膜的 XRD 谱中仍出现了 ZnO 的(002)峰, 表明这两种条件下退火的 ZnO 样品只是部分地生成了 ZnS.

我们知道 ZnO 硫化转变为 ZnS 是通过 O 的外扩散和 S 的内扩散完成, 这种扩散是以空位作媒体为主导的过程^[11]. 因此, 在 O_2 气氛中退火的 ZnO, 由于薄膜处于富 O 状态, 即 O/Zn 原子比大大高于标准化学计量比. 在 2 h 硫化时间内, O 只能部分外扩散, 剩余的 O 仍以 ZnO 形式存在. 在空气(约 21% 的 O_2) 和 N_2 中退火的 ZnO 薄膜, 由于接近标准化学计量比状态, 则在 2 h 的硫化过程中 O 能全部被 S 替换而生成 ZnS. 而在真空条件下退火的 ZnO 薄膜由于 O 原子的逃逸, 薄膜处于贫氧状态, 却不能全部转变为 ZnS. 我们认为, 这可能与贫氧状态下 ZnO 晶粒的大小、致密度变化有关.

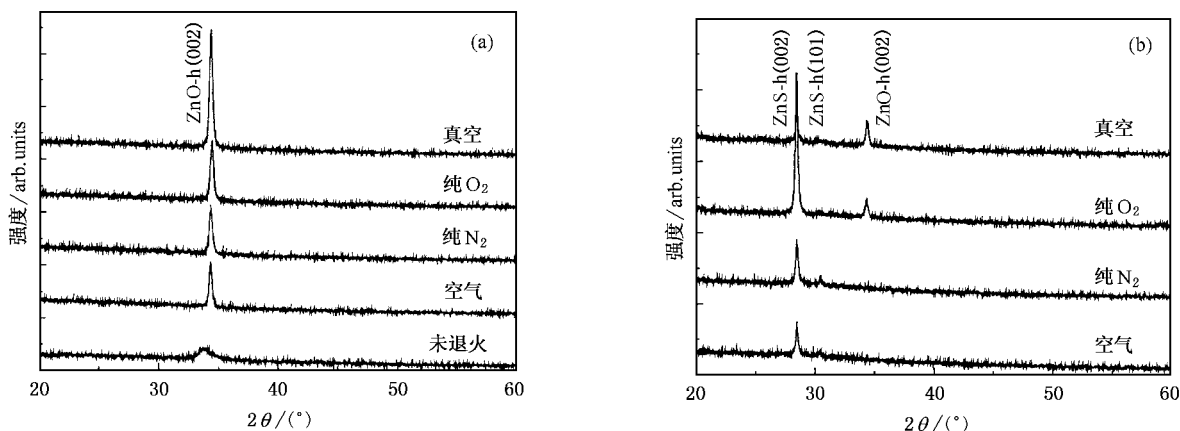


图 1 在不同条件下退火的 ZnO 薄膜硫化前后的 XRD 谱 (a) 硫化前, (b) 硫化后

图 2 是在空气和真空中退火的 ZnO 薄膜硫化前后的 SEM 表面形貌像. 从图 2 可见, 硫化前真空退火的 ZnO 薄膜与空气中退火的 ZnO 薄膜相比, 贫氧条件下退火的 ZnO 晶粒尺寸更大、致密度更高. 而晶粒的变大和薄膜致密度的增加将会导致 ZnO 固相和 H_2S 气相的接触面积减小以及晶粒中 O 的外扩散和 S 的内扩散距离的增加. 很明显, 这些都不利于 ZnO 薄膜在 H_2S 气氛中硫化. 所以, 在 H_2S 气体中 500 °C 硫化 2 h 后, 真空条件下退火的 ZnO 薄膜只能部分生成 ZnS, 而在空气中退火的 ZnO 薄膜则能全部转变为 ZnS 相. 此外由图 2 还发现, 硫化后的样品与硫化前相比晶粒尺寸有明显的变大, 其

原因除 ZnS 的晶胞比 ZnO 的大外, 主要是由于硫化过程中晶粒长大的结果.

图 3 是不同条件下退火的 ZnO 薄膜在 500 °C 硫化 2 h 后的 (UV—VIS) 透过光谱. 从图 3 可以看出, 在真空和 O_2 中退火的 ZnO 薄膜硫化后, 其吸收边出现在 370 nm 处, 对应于 ZnO 的特征带间吸收边; 而在 N_2 和空气中退火的 ZnO 薄膜硫化后, 吸收边出现在 340 nm 处, 对应于 ZnS 的特征吸收边. 这进一步证实了上述的结论, N_2 和空气中退火的 ZnO 样品在 500 °C 硫化 2 h 后能完全转变为六角晶系结构的 ZnS 薄膜; 而在真空和 O_2 中退火的 ZnO 薄膜只是部分地生成 ZnS. 此外, 在空气和 N_2 中退火的

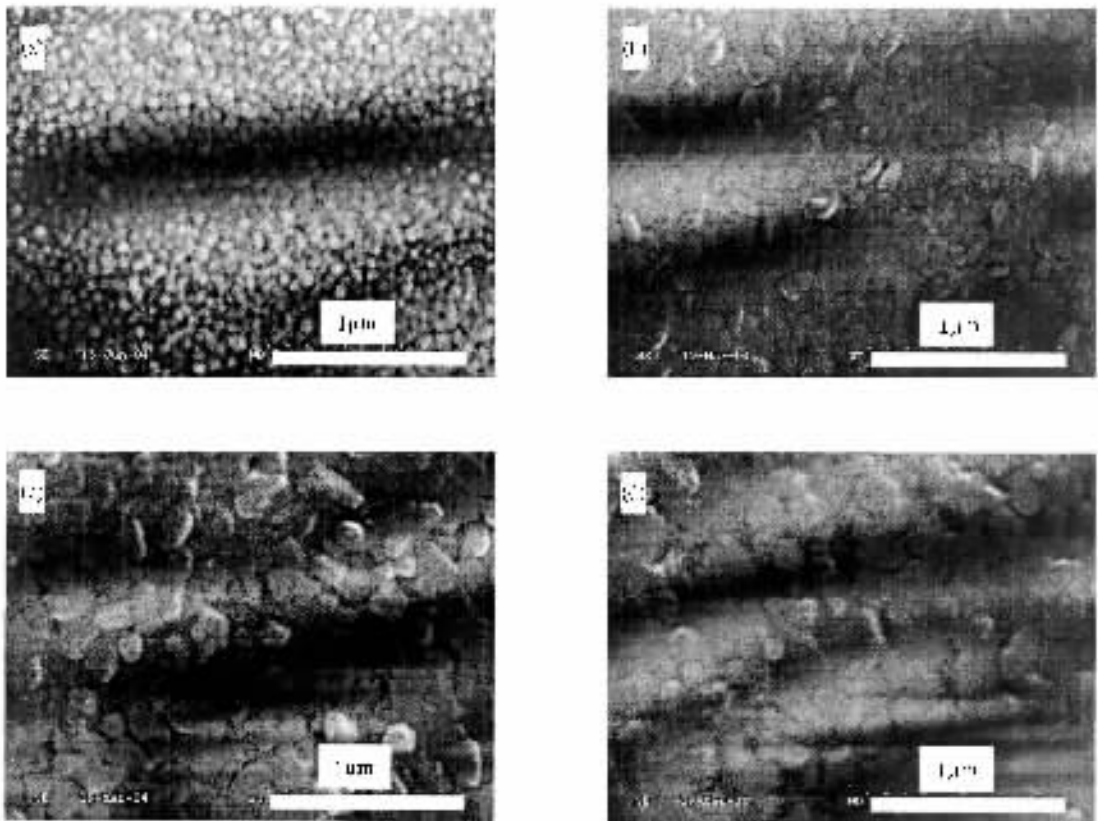


图2 在空气和真空中退火的 ZnO 薄膜硫化前后的 SEM 表面形貌像 (a)空气中退火但未硫化,(b)真空中退火但未硫化,(c)空气中退火后硫化,(d)真空中退火后硫化

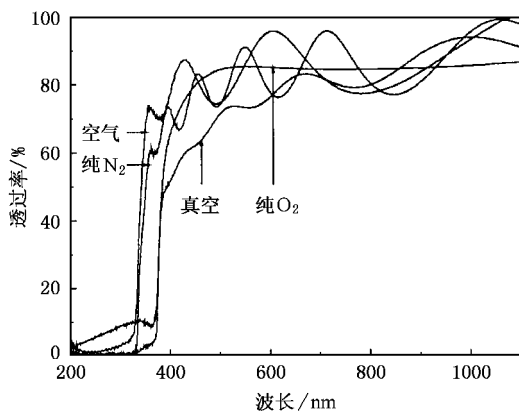


图3 不同条件下退火的 ZnO 薄膜硫化后的 UV—VIS 透过光谱

ZnO 样品硫化后的透过率曲线出现了明显的振荡,这是由于光在薄膜表面和衬底/薄膜的界面相干涉的结果,这能反映出薄膜表面的平整性.我们还发现,在空气和 N_2 中退火的 ZnO 薄膜硫化生成的 ZnS 样品,在 400—800 nm 的波长范围内,平均光透过率约为 80%,但前者的带间吸收边明显比后者的更陡峭.这表明在空气中退火的 ZnO 薄膜,硫化后生

成的 ZnS 薄膜在晶粒尺寸和组成的分布上更加均匀.此外,为了获得 ZnS 薄膜的禁带宽度(E_g),我们由透过光谱和薄膜的厚度得到了 $(\alpha hv)^2$ 与 hv 的关系曲线(如图4所示).从图4($\alpha hv)^2$ 与 hv 的关系可以得到,空气和纯 N_2 中退火 ZnO 生成的 ZnS 薄膜样品的禁带宽度分别为 3.66 和 3.61 eV.

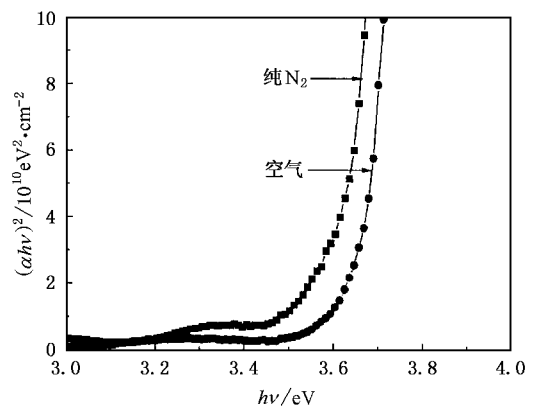


图4 在空气和纯 N_2 中退火的 ZnO 薄膜硫化后的 $(\alpha hv)^2$ 与 hv 关系

4. 结 论

采用反应磁控溅射-硫化法制备了 ZnS 薄膜, 研究了 ZnO 薄膜的退火条件对其硫化后的结构和光学特性的影响. 结果表明, 在空气和纯 N₂ 中退火的 ZnO 薄膜在 500 °C 硫化 2 h 能全部转变为六角

晶系结构的 ZnS; 而在纯 O₂ 和真空中退火的 ZnO 都只是部分生成 ZnS. 这与 ZnO 薄膜是近标准化学计量比状态、富氧状态和贫氧状态有关. 在空气和纯 N₂ 中退火的 ZnO 薄膜由于很接近 ZnO 的标准化学计量比状态, 能全部转变成 ZnS 薄膜, 而且在 400—800 nm 波长范围的光透过率约为 80%, 其禁带宽度分别为 3.66 和 3.61 eV.

-
- [1] Zhao H , Wang Y S , Hou Y B *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1867 (in Chinese) [赵 辉、王永生、侯延冰等 2000 物理学报 **49** 1867]
- [2] Deng C Y , Zhao H , 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] Waldrip K E , Lewis J S III , Zhai Q *et al* 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 1276
- [4] Shao L X , Chang K H , Hwang H L 2003 *Appl. Surf. Sci.* **212—213** 305
- [5] Bandic Z Z , Piquette E C , McCaldin J O *et al* 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 2862
- [6] Yokoyama M , Kashiro K I , Ohta S I 1987 *J. Cryst. Growth* **81** 73
- [7] Oikkonen M , Blomberg M , Tuomi T *et al* 1985 *Thin Solid Films* **124** 317
- [8] Yoshikawa A , Yamaga S , Tanaka K *et al* 1985 *J. Cryst. Growth* **72** 13
- [9] Oladeji I O , Chow L 1999 *Thin Solid Films* **339** 148
- [10] Yano S , Schroeder R , Ullrich B *et al* 2003 *Thin Solid Films* **423** 273
- [11] Kavanagh Y , Cameron D C 2001 *Thin Solid Films* **398—399** 24
- [12] Xian H , Benalloul P , Barthou C *et al* 1994 *Thin Solid Films* **248** 193
- [13] Mandal S K , Chaudhuri S , Pal A K 1999 *Thin Solid Films* **350** 209
- [14] Tagliente M A , Penza M , Gusso M *et al* 1999 *Thin Solid Films* **353** 129
- [15] Mastio E A , Craven M R , Cranton W M *et al* 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 2562
- [16] Zhang R G , Wang B Y , Wan D Y *et al* 2004 *Opt. Mater.* **27** 419

Influence of annealing conditions of ZnO films on the properties of ZnS films prepared by sulfurizing ZnO films^{*}

Wang Bao-Yi Zhang Ren-Gang Zhang Hui Wan Dong-Yun Wei Long

(*Institute of High Energy Physics ,Chinese Academy of Sciences , Beijing 100049 ,China*)

(Received 2 July 2004 ; revised manuscript received 8 September 2004)

Abstract

ZnS films are prepared on glass and quartz substrates by sulfidation of the ZnO films which are deposited via reactive magnetron sputtering and annealed under various conditions. The sulfurized films are characterized by using x-ray diffraction , scanning electron microscope and UV—VIS spectrometer. The results show that the crystalline structure and optical properties of the sulfurized films depend on the annealing conditions. ZnO films annealed in vacuum and pure O₂ atmosphere , respectively , are converted partially to the hexagonal ZnS , while the annealed ZnO films in air and pure N₂ , respectively , are converted totally to ZnS. Also the ZnS films produced by sulfurizing the annealed ZnO films in air and pure N₂ , respectively , have a high optical transmittance of about 80% at the wavelength of 400—800 nm , with the band-gap energies of 3.66 and 3.61 eV , respectively.

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

PACC : 8115C , 8140T

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10275076).