

不同硫压退火对溅射沉积 ZnS 薄膜性能的影响*

党新志¹⁾²⁾ 张仁刚^{1)†} 张鹏^{2)‡} 于润升²⁾ 况鹏²⁾ 曹兴忠²⁾ 王宝义²⁾

1) (武汉科技大学理学院, 武汉 430081)

2) (中国科学院高能物理研究所, 北京 100049)

(2022 年 9 月 4 日收到; 2022 年 11 月 3 日收到修改稿)

ZnS 作为一种宽带隙半导体, 以其优异的光电性能近年来受到广泛关注, 在太阳能电池、光催化剂以及传感器方面有着广阔的应用前景. 本文首先以射频磁控溅射方法沉积了 ZnS 薄膜, 然后在 600 °C 温度和不同硫压下进行退火, 通过 X 射线衍射、扫描电子显微镜、能量散射 X 射线谱、紫外-可见透射光谱以及慢正电子多普勒展宽谱对 ZnS 薄膜的晶体结构、表面形貌、晶粒尺寸、成分、透光率以及缺陷进行分析. 结果表明: 硫气氛后退火能够改善 ZnS 薄膜结晶性, 退火后 ZnS 薄膜光学带隙为 3.43—3.58 eV. 当硫压高于 0.49 atm (1 atm = 1.01×10^5 Pa) 时, ZnS 内部硫间隙原子以及表面单质硫降低了薄膜在可见光区的透光率. 慢正电子多普勒展宽谱结果还表明, ZnS 薄膜的缺陷浓度由表层到内层逐渐降低, 薄膜缺陷随着硫压增加而降低. 同时, 3γ 湮没证明了薄膜内部较为致密, 硫化会导致薄膜开孔率增加. 吸附硫通过内扩散占据了晶体中硫空位缺陷的位置, 导致缺陷浓度降低, 进而改善了薄膜质量.

关键词: 磁控溅射, 硫蒸气退火, ZnS 薄膜, 慢正电子多普勒展宽能谱**PACS:** 42.70.Km, 42.79.Wc, 68.37.-d, 81.40.Tv**DOI:** 10.7498/aps.72.20221737

1 引言

ZnS 作为一种宽带隙半导体 (3.66 eV) 具备优异的光电性能, 在过去的几十年中, 受到越来越多的关注^[1-7]. 由于环境保护问题, 无毒且宽带隙的 ZnS 被认为很有希望替代有毒的 CdS 作为薄膜太阳能电池缓冲层^[8,9]. 同时, ZnS 在可见光波长范围内具有高折射率和高透光率以及良好的化学和热稳定性, 其原材料丰富且价格低廉^[10,11]. 因此, 广泛应用于红外激光器和场效应晶体管 (FET)、光催化剂以及传感器等光电子领域^[12,13]. 近十年来, 国内外针对 ZnS 研究进行了广泛的报道^[14-16]. ZnS 薄膜是该化合物半导体材料研究和应用的重要方向之一, 目前对于 ZnS 薄膜的制备方法主要有化学

水浴沉积 (CBD)^[17]、脉冲激光沉积 (PLD)^[18]、电子束蒸发^[19]、原子层沉积 (ALD)^[20] 和磁控溅射^[21]. 相较于其他制备方法, 磁控溅射镀膜具有膜附着力好、致密、成本低等优点. 但在制备 ZnS 时, 会存在不同程度的硫缺失, 这会影响 ZnS 薄膜物理和化学性质. 对此, Ghosh 等^[22] 通过磁控溅射技术制备出 ZnS 纳米晶体薄膜, 并研究薄膜光电性能和空位缺陷. Wang^[23] 等制备了蓝色、绿色或橙色发光的 ZnS 样品, 并研究了 ZnS 样品在热处理过程中能级和缺陷态数量的变化.

慢正电子多普勒展宽谱 (DBS) 是正电子湮没技术的一种, 对于测量薄膜微观缺陷以及研究材料的表面、表层结构和缺陷方面有很大的优势. 此前使用正电子湮没技术进行 ZnS 薄膜研究报道很少见, 本文通过常规测试手段结合慢正电子 DBS 对

* 国家重点研发计划 (批准号: 2019YFA0210002) 和国家自然科学基金 (批准号: 11975173, 11705212) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhangrengang@wust.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: zhangpeng@ihep.ac.cn

溅射沉积 ZnS 薄膜在不同硫压条件下退火后的性质进行了分析, 并对退火过程中 ZnS 薄膜中的缺陷变化及其对性能的影响进行讨论.

2 实验及分析

先采用磁控溅射方法在室温下制备 ZnS 薄膜, ZnS 靶材尺寸为 $\Phi 60 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ (4N), 溅射实验中的本底真空为 $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$, 基片材料为石英玻璃, 高纯氩气作为工作气体. 溅射沉积之前预溅射 5 min 对靶材表面进行清洗. 沉积参数: 溅射气压 1.5 Pa, 溅射功率 150 W, 沉积时间 30 min. 将制备好的 ZnS 薄膜与硫粉放置在石英管中进行封装, 然后在 600 °C 温度下退火 1.5 h, 随炉冷却. 石英管内径 12 mm, 长 120 mm, 封装真空为 $5 \times 10^{-5} \text{ Pa}$, 硫粉质量分别为 2, 4, 6, 8, 10 mg, 对应退火后的样品分别标记为 A, B, C, D, E. 通过范德瓦耳斯方程与热力学参数^[24] 计算得到: 在 600 °C 条件下, 不同硫质量硫压分别为 0.16, 0.33, 0.49, 0.66, 0.82 atm (1 atm = $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$).

X 射线衍射 (XRD) 分析是在 Bruker D8 Advance 粉末衍射仪上进行. 样品的表面形貌和成分通过配备能谱仪 (EDS) 的日立 S-4800 扫描电子显微镜 (SEM) 进行观察和测试. 借助紫外-可见分光光度计 (Cary5000, American) 测试样品在波长 200—1100 nm 范围内的透光率.

慢正电子 DBS 在中国科学院高能物理研究所测量, 选择正电子注入能量范围为 0.18—12.18 keV, 通过高纯度锗探测器采集, 每个点约 2×10^5 个计数. S 和 W 参数表征湮没性质, 分别反映低动量 (导带) 和高动量 (价带) 电子信息. 除此之外, S 参数为 510.2—511.8 keV 能量范围的计数与总峰值 (499.5—522.5 keV) 计数的比值, W 参数为能量范围 513.6—517.8 keV 和 504.2—508.4 keV 的计数与总峰值 (499.5—522.5 keV) 计数的比值, 通过测量样品的 S 和 W 参数来研究材料的微观结构^[25].

3 结果与讨论

图 1 显示了不同硫压条件下退火 ZnS 薄膜的 XRD 测试结果. 所有样品在 $2\theta = 29.05^\circ$, 47.95° , 56.77° 峰位都出现了衍射峰, 分别对应于立方硫化锌的 (111), (220), (311) 面 (JCPDS: 5-0566), 说明

制备所得的 ZnS 薄膜为立方相. 并且由图 1 可以发现, ZnS(111) 衍射峰强度明显最大, 表明所制备的 ZnS 薄膜具有沿 (111) 晶面择优生长的特性. 随着硫压增加, ZnS 衍射峰更加尖锐, 强度变大, 这意味着样品结晶性逐渐变好, 晶粒变大. 在硫压进一步增加至 0.82 atm 时, 样品 E 中出现了硫单质的衍射峰, 对应硫 (222) 晶面 (JCPDS: 13-141), 说明薄膜表面有少量的硫单质沉积. 这可能是过量的硫蒸气在冷却阶段吸附沉积在薄膜样品上所致.

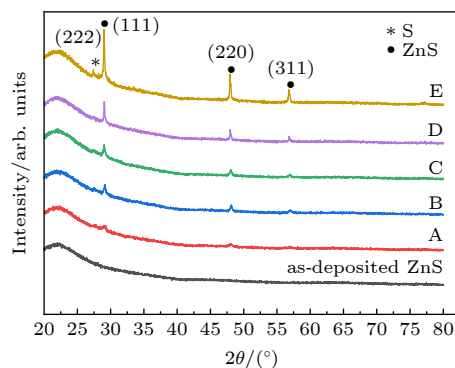


图 1 不同硫压条件下退火 ZnS 薄膜的 XRD 图

Fig. 1. XRD patterns of annealed ZnS films under different sulfur pressures.

为了进一步分析 ZnS 薄膜的晶体性质, 可以由谢乐公式^[26] 计算出 ZnS 薄膜的晶体参数:

$$D = 0.89\lambda / (\beta \cos \theta), \quad (1)$$

式中, D 表示平均晶粒尺寸 (单位: nm); λ 表示铜靶发射出的 X 射线的波长, 其值是 0.154 nm; β 表示 XRD 图谱中衍射峰的半高全宽; θ 表示入射角 (单位: rad).

表 1 是不同硫压下退火的 ZnS 薄膜 (111) 晶面的晶体参数. 由表 1 可知, 随着硫压的增加, 半高全宽 (FWHM) 参数逐渐从 0.509 降低至 0.197, 晶粒尺寸从 40.8 nm 增加到 105.5 nm, 表明 ZnS 结晶性变好. 这意味着退火中硫压的增加会促进 ZnS 晶体生长, 但硫压过高会在 ZnS 薄膜中形成单质硫, 因此适度增加硫压有利于提高 ZnS 薄膜质量.

图 2 是溅射沉积 ZnS 薄膜在不同硫压条件下退火后的 SEM 图, 可以看到室温下溅射沉积的 ZnS 薄膜致密均匀, 晶粒非常细小, 结晶性较差, 这是因为沉积温度低 (室温), 不利于晶粒生长. 而在硫蒸气中退火后, 薄膜的晶粒尺寸变大, 且随着硫压上升, 薄膜表面晶粒由约 50 nm 增大至约

100 nm, 这与 XRD 分析结果完全一致. 而且随着硫压增长, 薄膜逐渐致密, 在硫压增加至 0.66 atm 及以上时, 薄膜中出现小的孔隙, 且孔隙随着硫压的上升而增大, 这是 ZnS 晶粒融合并生长变大的结果. 图 3 为 ZnS 薄膜 (D 样品) 的 EDS 测试结果, 可以看出该 ZnS 薄膜元素包含 Zn, S, Si, O, 其中 Si 与 O 元素来自石英基片.

表 1 不同硫压下退火的 ZnS 薄膜 (111) 晶面的晶体参数

Table 1. Crystal parameters of (111) crystal planes of ZnS films annealed under the different sulfur pressures.

样品	晶面	FWHM	晶粒尺寸/nm
A	(111)	0.509	40.8
B	(111)	0.344	60.4
C	(111)	0.291	71.4
D	(111)	0.209	99.4
E	(111)	0.197	105.5

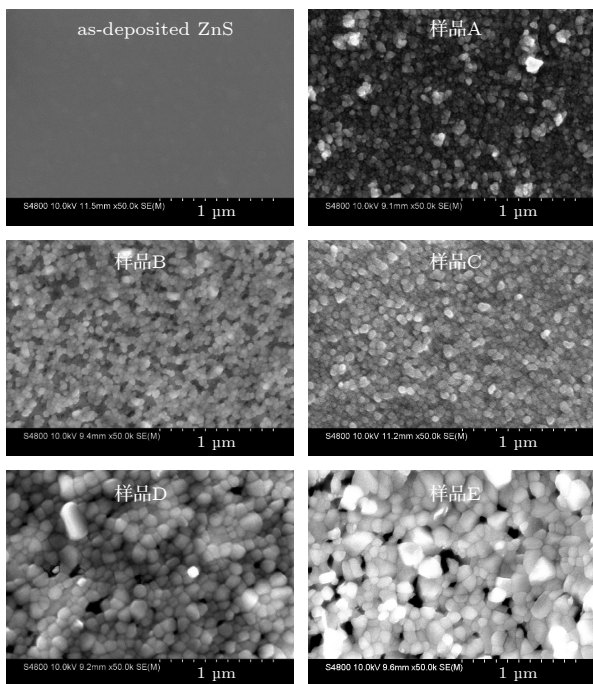


图 2 溅射沉积 ZnS 薄膜在硫蒸气中退火前后 SEM 图
Fig. 2. SEM images of sputter-deposited ZnS films before and after annealing in sulfur vapor.

表 2 为 ZnS 薄膜的 EDS 测试结果, 室温下溅射沉积的 ZnS 薄膜中的硫有一定损失, 这可能与硫化锌靶材中 Zn 和 S 原子的溅射产额差异等因素有关. 由表 2 可见, 所有 ZnS 薄膜在硫蒸气中退火后, 所得薄膜的 Zn/S 原子比值维持在 1 左右, 说明硫蒸气退火过程很好地改善了溅射沉积 ZnS

薄膜时的缺硫问题. ZnS 薄膜成分改善的原因可能是硫蒸气中的部分硫通过内扩散进入晶格, 并填充到溅射沉积的 ZnS 薄膜晶体中硫空位, 从而导致 ZnS 薄膜的 Zn/S 比值得到改善, 接近 ZnS 的理想化学计量比成分. 因此, 根据 XRD, EDS 和 SEM 结果, 我们认为溅射沉积 ZnS 薄膜在硫蒸气中退火的生长机理是: 源自硫蒸气中的硫首先吸附到 ZnS 薄膜表面, 然后通过内扩散占据溅射沉积 ZnS 晶粒中的硫空位. 高压硫蒸气可以极大降低 Zn 的分压, 抑制 ZnS 的蒸发, 同时富硫计量比条件使得快速扩散的硫富集于晶界, 有利于晶界移动^[27]. 本文中的硫压条件也起到类似这样的作用, 因此硫气氛中退火会发生晶粒融合以及再生长, 导致晶粒尺寸变大, 并且硫压的增加会促进晶粒生长. 此外, Shan 等^[28]于 2019 年研究了 CBD 的 ZnS 薄膜在硫压增加条件下退火, 也发现其结晶性的改善. 溅射沉积 ZnS 薄膜在硫蒸气条件下退火与此前报道的 Zn 薄膜硫化^[29]过程中的反应扩散机理不同. 因此, 这两者不同硫化生长机理导致形成的 ZnS 薄膜的均匀性、形貌等性质存在明显差异, 且前者所得薄膜质量优于后者.

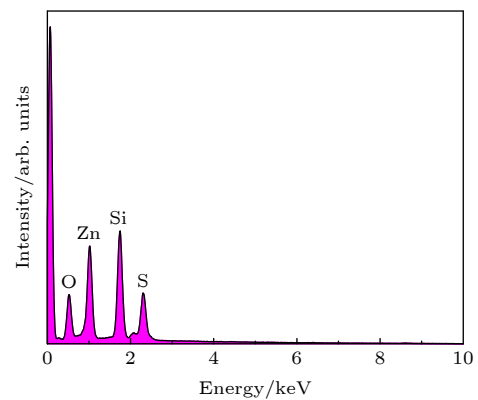


图 3 ZnS 薄膜 (D#样品) 的 EDS 图
Fig. 3. EDS diagram of ZnS thin film (D#).

表 2 不同硫压条件下退火的 ZnS 样品的 EDS 测试结果

Table 2. EDS results of ZnS samples annealed under the different sulfur pressures.

样品	Zn	S	Zn/S
A	17.53	18.77	0.94
B	19.42	18.67	1.04
C	19.25	18.63	1.03
D	16.17	15.09	1.07
E	32.43	31.61	1.03
as-deposited ZnS	21.27	5.81	3.66

图 4 为不同硫压条件下退火 ZnS 薄膜的紫外-可见透射光谱图, 薄膜在可见光范围的透光率总体趋势先增加后减少, 当硫压小于 0.66 atm 时, ZnS 薄膜在可见光范围的透光率约为 80%, 当硫压在 0.66 atm 及以上时, 透光率大幅度降低. 这可能是因为: 1) 随着硫压增加, 退火 ZnS 晶粒质量得到改善, 样品在可见光范围的透光率也相应增加; 2) 当硫压超过 0.49 atm 时, 石英管中硫蒸气中的硫占据填充溅射沉积 ZnS 晶粒中的硫空位后, 此时仍残存较多硫蒸气, 这些残存的硫促进了 ZnS 晶粒生长, 因而晶粒尺寸变大, 薄膜变得粗糙, 这增加了薄膜的反射与散射. 同时, 间隙硫以及少量在薄膜表面沉积的硫单质, 都会降低薄膜透光率. 图 5 是 ZnS 薄膜光吸收系数与光子能量关系图. 薄膜的带隙值遵循 Tauc 公式 [30–32]:

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

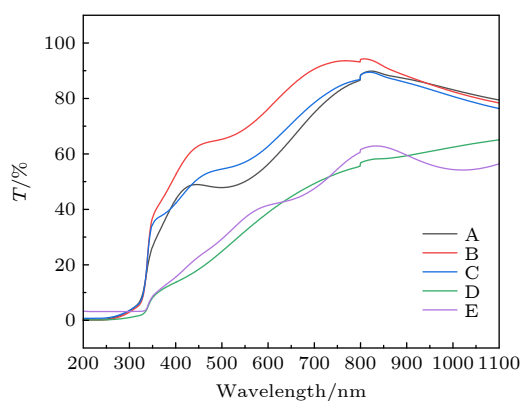


图 4 不同硫压条件下退火 ZnS 薄膜紫外-可见透射光谱
Fig. 4. UV-Vis transmission spectra of ZnS thin films annealed with different sulfur pressure.

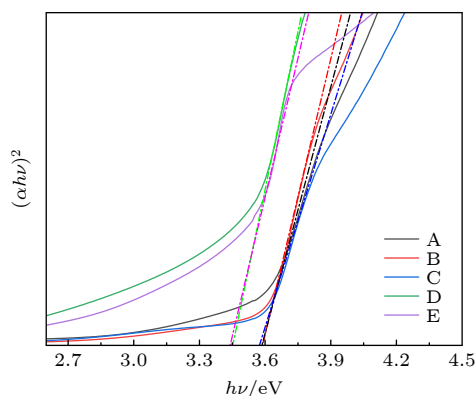


图 5 不同硫压条件下退火 ZnS 薄膜的吸收系数 $(\alpha h\nu)^2$ 与入射光子能量 $h\nu$ 的关系曲线
Fig. 5. Variation of $(\alpha h\nu)^2$ with $h\nu$ for annealed ZnS films with different sulfur pressure.

式中, A 为常数, $h\nu$ 为入射光子的能量 (eV), E_g 为带隙值 (eV).

最后得到样品 A—E 的带隙值分别为 3.58, 3.58, 3.57, 3.45, 3.43 eV. 在纳米级开孔存在的情况下, 在薄膜中形成的 o-Ps (正电子偶素) 能够通过孔隙扩散回到表面, 逃逸到真空中, 并出现 3γ 湮没. 因此, 3γ 湮没的概率可以作为薄膜开孔率的度量 [33]. 图 6 是在不同硫压退火的 ZnS 薄膜的 3γ 湮没谱图, 样品内部 3γ 湮没率相对稳定, 说明薄膜内部较为致密, 密度较为一致, 薄膜整体均匀分布. 样品 3γ 湮没率整体呈现一种先增后减的趋势, 样品 C 的 3γ 湮没率相对最高, 说明硫化过程会提高薄膜表面的开孔率.

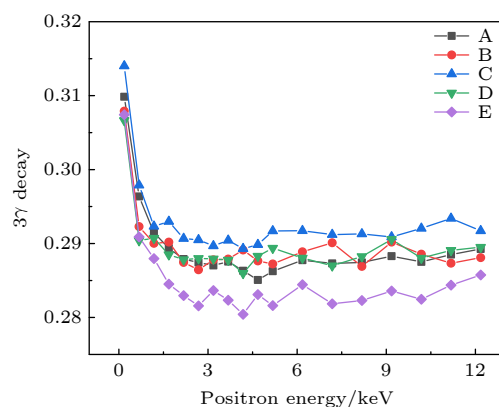


图 6 不同硫压条件下退火的 ZnS 薄膜 3γ 湮没图
Fig. 6. 3γ profiles as a function of positron implantation energy for ZnS films annealed with different sulfur pressure.

样品 E 的 3γ 湮没率相较于其他样品最低, 表明薄膜表面吸附的硫会抑制 o-Ps 的扩散, 导致 3γ 湮没率降低. 这与 XRD 的数据分析相符: 随着硫压增大, 薄膜在退火过程中表面吸附了少量的硫, 硫使得 o-Ps 无法逃逸到真空中, 从而导致 3γ 湮没率整体降低.

图 7 为在硫蒸气条件下退火 ZnS 薄膜样品的慢正电子 DBS 图. 估算正电子入射深度的经验公式为 [34]

$$R = (40/\rho)E^{1.6}, \quad (3)$$

其中, R 为入射深度 (单位: nm), ρ 为材料密度 (单位: g/cm³), E 为入射正电子能量 (单位: keV), 根据 (3) 式计算, 得到 ZnS 薄膜厚度约为 128 nm.

从图 7 可以看出, 随着入射正电子能量的增加, 样品的 S 参数均出现了不同程度的减小, 表明薄膜的缺陷浓度从表层到里层逐步减少. 而且随着

硫压的增加, S 参数变小, 说明薄膜缺陷浓度降低. 样品 A 的 S 参数值最大, 说明其缺陷浓度最高. 这表明在硫压较低时, 源自硫蒸气的硫原子与 ZnS 薄膜中的硫空位结合并不完全, ZnS 结晶性改善不大. 随着硫压增大, ZnS 晶体质量改善明显, 结晶性变好, 空位浓度降低, 即随着硫原子扩散到 ZnS 薄膜内部, 并占据硫空位, 薄膜缺陷浓度降低. 但从 E - W 图可以看到, 硫压低于 0.49 atm 时, 随着硫压增大, 此时薄膜硫空位缺陷减少. 当硫压高于

0.33 atm 时, 在 1—5 keV 处 W 参数相较于 S 参数发生明显变化, 是因为在硫量增加到一定程度时, 可能有部分硫被阻隔在 ZnS 薄膜表层, 引入了新的缺陷, 如 Zn 的空位缺陷, 或硫在占据 ZnS 薄膜内部缺陷之后形成了相当部分的 S 间隙原子, 导致样品 C 的表面缺陷浓度高于样品 B. 但随着硫压进一步增加, 更多的硫原子进入薄膜内部填充缺陷, 导致薄膜总体缺陷浓度是一种降低的趋势. 图 7 还显示出 A—E 这 5 种样品的 S - W 曲线斜率基本一致, 但不同的样品在不同的深度, 其 S - W 曲线斜率有所变化, 说明其中主要缺陷类型一致, 但还有其他缺陷的混合, 缺陷类型比较复杂, 这些问题将在下一阶段工作中进行研究.

4 结 论

通过对磁控溅射沉积的 ZnS 薄膜进行硫蒸气中退火处理后, 薄膜质量得到明显改善, 具有接近 ZnS 理想化学计量比的成分. 研究表明: 随着硫压上升, ZnS 薄膜的结晶性相应提高, 薄膜表面晶粒尺寸从约 50 nm 增加到约 100 nm, 且变得更粗糙. 其生长机理为薄膜表面的吸附硫内扩散占据 ZnS 晶粒中的硫空位, 同时在硫气氛中会发生晶粒融合再生长, 硫压增加对此生长有促进作用. 慢正电子 DBS 直接证实硫蒸气退火可以降低 ZnS 薄膜空位缺陷浓度, 同时改善薄膜缺陷情况, 但是硫的过量可能会导致薄膜内部出现硫间隙原子等其他缺陷, 甚至少量硫单质沉积在薄膜表面, 影响薄膜性能.

参考文献

- [1] Liu C, Mu L, Jia J, Zhou X, Lin Y 2013 *Electrochim. Acta* **111** 179
- [2] Lin Y B, Lin Y, Meng Y, Wang Y 2014 *Ceram. Int.* **40** 8157
- [3] Wang C, Li J, Feng W, Ye Y, Guo H 2021 *Optik* **242** 167095
- [4] Le Donne A, Cavalcoli D, Mereu R A, Perani M, Pagani L, Acciarri M, Binetti S 2017 *Mater Sci Semicond Process* **71** 7
- [5] Nayef U M 2017 *Optik* **130** 441
- [6] Khan T M, Zakria M, Ahmad M, Shakoor R I 2014 *J. Lumin.* **147** 97
- [7] Cheng Y C, Jin C Q, Gao F, Wu X L, Zhong W, Li S H, Chu P K 2009 *J. Appl. Phys.* **106** 123101
- [8] Fang X S, Zhai T Y, Gautam U K, Li L, Wu L M, Yoshio B, Golberg D 2011 *Prog. Mater. Sci.* **56** 175
- [9] Zapfen J A, Jiang Y, Meng X M, Chen W, Au F C K, Lifshitz Y, Lee S T 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 1189
- [10] Cheng G, Hu D, Chen P, Duan Y, Zhao Y, Ma Y, Liu S 2012 *Thin Solid Films* **520** 7153
- [11] Ummartyotin S, Infahsaeng Y 2016 *Renew. Sust. Energ. Rev.*

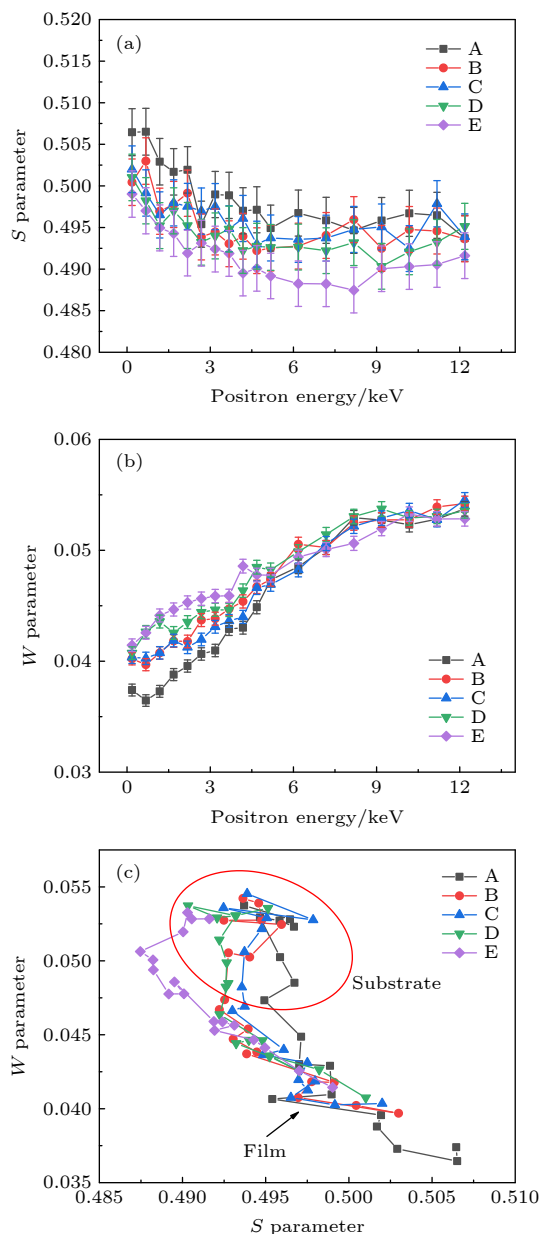


图 7 不同硫压条件下退火的 ZnS 薄膜的慢正电子 DBS 图 (a) E - S 曲线; (b) E - W 曲线; (c) S - W 曲线

Fig. 7. Positron annihilation DBS of ZnS films annealed with different sulfur pressure: (a) E - S curves; (b) E - W curves; (c) S - W curves.

- 55 17
- [12] Park S, Sun G J, Kim S, Lee S, Lee C 2015 *Electron. Mater. Lett.* **11** 572
- [13] Thangavel S, Krishnamoorthy K, Kim S J, Venugopal G 2016 *J. Alloys Compd.* **683** 456
- [14] Zhang R G, Wang B Y, Zhang H, Wei L 2005 *Appl. Surf. Sci.* **245** 340
- [15] Lee G, Wu J J 2017 *Powder Technol.* **318** 8
- [16] Shin S W, Kang S R, Yun J H, Moholkar A V, Moon J H, Lee J Y, Kim J H 2011 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **95** 856
- [17] Karimi A, Sohrabi B, Vaezi M R 2018 *Thin Solid Films* **651** 97
- [18] Ahmed A A, Eisa M H, Abdulla M D 2022 *Chalcogenide Lett.* **19** 591
- [19] Amotchkina T, Trubetskoy M, Hahner D, Pervak V 2020 *Appl. Opt.* **59** A40
- [20] Cui A, Sun C, Wang F, Ye Z 2021 *Infrared. Phys. Technol.* **114** 103667
- [21] Liu W S, Huang C S, Chen S Y, Lee M Y, Kuo H C 2021 *J. Alloys Compd.* **884** 161015
- [22] Ghosh P K, Jana S, Nandy S, Chattopadhyay K K 2007 *Mater. Res. Bull.* **42** 505
- [23] Wang X, Shi J, Feng Z, Li M, Li C 2011 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** 4715
- [24] Miller A P 1941 *Lange's Handbook of Chemistry (4th Ed.)* (Washington: Amer Public Health Assoc inc) p1324
- [25] Cao X Z, Song L G, Jin S X, Zhang R G, Wang B Y, Wei L 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 29 (in Chinese) [曹兴忠, 宋力刚, 靳硕学, 张仁刚, 王宝义, 魏龙 2017 物理学报 **66** 29]
- [26] Imran M, Saleem A, Khan N A, Mehmood N 2018 *Thin Solid Films* **648** 31
- [27] Bandic Z Z, Piquette E C, McCaldin J O, McGill T C 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 2862
- [28] Shan R, Yi J, Zhong J X, Yang S 2019 *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **30** 13230
- [29] Chen S Z, Yu R S, Song L G, Zhang R G, Cao X Z, Wang B Y, Zhang P 2019 *Appl. Surf. Sci.* **498** 143876
- [30] Tauc J, Grigorovici R, Vancu A 1966 *Phys. Stat. Sol.* **15** 627
- [31] Hasaneen M F, Ali H M, Abd El-Raheem M M, Hakeem A M A 2020 *Mater. Sci. Eng. B* **262** 114704
- [32] Jubu P R, Yam F K, Igba V M, Beh K P 2020 *J. Solid State Chem.* **290** 121576
- [33] Yu R S, Ito K, Hirata K, Zheng W, Kobayashi Y 2003 *Appl. Phys.* **6** 3340
- [34] Wang B Y, Ma Y Y, Zhang Z, Yu R S, Wang P 2008 *Appl. Surf. Sci.* **255** 119

Effect of different sulfur pressure annealing on properties of sputtering-deposited ZnS thin films^{*}

Dang Xin-Zhi¹⁾²⁾ Zhang Ren-Gang^{1)†} Zhang Peng^{2)‡} Yu Run-Sheng²⁾
Kuang Peng²⁾ Cao Xing-Zhong²⁾ Wang Bao-Yi²⁾

1) (*College of Science, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China*)

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

(Received 4 September 2022; revised manuscript received 3 November 2022)

Abstract

ZnS, a kind of wide-band gap semiconductor, has attracted extensive attention in recent years due to its excellent photoelectric performance, which has broad application prospects in solar cells, photocatalysts and sensors. In this work, ZnS thin films are first deposited by radio-frequency (RF) magnetron sputtering, and then annealed at 600 °C and different sulfur pressures. The crystal structure, surface morphology, grain size, composition, transmittance and defects of ZnS thin films are analyzed by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, energy dispersive spectroscopy, UV-vis transmission spectra, and positron annihilation Doppler broadening spectroscopy. The results show that the crystallinities of ZnS films can be improved by being annealed in sulfur atmosphere, and the optical band gaps of ZnS films after being annealed are in a range of 3.43–3.58 eV. When the sulfur pressure is higher than 0.49 atm, the sulfur interstitial atoms in the ZnS and the elemental sulfur on the surface reduce the transmittance of the film in the visible region. The Doppler broadening spectroscopy results also show that the defect concentrations of ZnS films decrease gradually from their surface layers to the inner layers, and the defects of ZnS films decrease with the increase of sulfur pressure. Meanwhile, the 3γ annihilation also proves that the interior of the film is relatively dense, and the open porosity of the film will increase due to vulcanization. Adsorbed sulfur occupies the position of sulfur vacancy defect in the crystal through internal diffusion, which leads the defect concentration to decrease and the film quality to be improved.

Keywords: magnetron sputtering, sulfidation annealing, ZnS thin films, positron annihilation Doppler broadening spectroscopy

PACS: 42.70.Km, 42.79.Wc, 68.37.-d, 81.40.Tv

DOI: 10.7498/aps.72.20221737

^{*} Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2019YFA0210002) and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11975173, 11705212).

[†] Corresponding author. E-mail: zhangrengang@wust.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: zhangpeng@ihep.ac.cn

不同硫压退火对溅射沉积ZnS薄膜性能的影响

党新志 张仁刚 张鹏 于润升 况鹏 曹兴忠 王宝义

Effect of different sulfur pressure annealing on properties of sputtering-deposited ZnS thin films

Dang Xin-Zhi Zhang Ren-Gang Zhang Peng Yu Run-Sheng Kuang Peng Cao Xing-Zhong Wang Bao-Yi

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 034207 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20221737

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221737>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

引入籽晶层的物理溅射生长Ga₂O₃外延薄膜特性研究

Characteristics of Ga₂O₃ epitaxial films on seed layer grown by magnetron sputtering

物理学报. 2020, 69(22): 228103 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200810>

高性能Bi₂Te_{3-x}Se_x热电薄膜的可控生长

Structural control for high performance Bi₂Te_{3-x}Se_x thermoelectric thin films

物理学报. 2021, 70(20): 207303 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211090>

光纤基底TiNi形状记忆合金薄膜制备工艺

Technique of TiNi-based shape memory alloy thin film coating on optical fibers

物理学报. 2022, 71(3): 030701 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211437>

F, Al共掺杂ZnO透明导电薄膜的制备及掺杂机理研究

Insight of the doping mechanism of F and Al co-doped ZnO transparent conductive films

物理学报. 2020, 69(19): 197801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200580>

基于裂纹模板法的金属网格透明导电薄膜制备及性能改进

Preparation and performance improvement of metal grid transparent conductive film based on crack template method

物理学报. 2022, 71(15): 154201 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220101>

退火温度对电子束蒸发沉积Cu₂O薄膜性能的影响

Influence of annealing temperature on properties of Cu₂O thin films deposited by electron beam evaporation

物理学报. 2018, 67(5): 053301 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172463>