

退火温度对电子束蒸发的 ZnS 薄膜性能的影响

赖松林, 程树英, 黄红梁, 林 珊

(福州大学 物理与信息工程学院, 微纳器件与太阳能电池研究所, 福建 福州 350108)

摘要: 为了获得光电性能好的 ZnS 窗口层薄膜, 采用电子束蒸发法在玻璃基片上沉积 ZnS 薄膜, 研究退火温度 (200~500 °C) 对 ZnS 薄膜的结构和光电性能的影响。结果表明: 所制备的薄膜均为闪锌矿结构的 β -ZnS 多晶薄膜, 导电类型为 n 型。随着退火温度的增高, 薄膜结晶度和光电性能都变好。但是, 当退火温度过高 (500 °C) 时, 薄膜的半导体特性反而变差。退火温度为 400 °C 时, ZnS 薄膜的性能最佳, 此时薄膜的透过率较高; 电阻率较低, 为 $246.2 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

关键词: ZnS 薄膜; 电子束蒸发; 退火温度; 光电性能

中图分类号: TN304

文献标识码: A

文章编号: 1001-2028 (2010) 11-0055-03

Influence of annealing temperature on properties of ZnS thin films prepared by electron-beam evaporation

LAI Songlin, CHENG Shuying, HUANG Hongliang, LIN Shan

(College of Physics and Information Engineering and Institute of Micro-Nano Devices & Solar Cells, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

Abstract: In order to obtain good photoelectric properties of ZnS window layer thin film, ZnS thin films were deposited on glass substrates by electron-beam evaporation method, and the effect of annealing temperature (200~500 °C) on the structure and photoelectric properties of obtained thin films was investigated. The results show that the prepared thin films are polycrystalline β -ZnS with sphalerite structure, and they are of n-type conduction. With the increase of the annealing temperature, the crystallinity and photoelectric properties of the thin films become better. But, when the annealing temperature is too high (500 °C), the semiconducting properties of the thin films become worse. At annealing temperature of 400 °C, ZnS thin films have the optimum properties with higher transmittance and lower resistivity of $246.2 \Omega \cdot \text{cm}$.

Key words: ZnS thin films; electron-beam evaporation; annealing temperature; photoelectric properties

在薄膜太阳能电池中应用很广泛的窗口层材料是 CdS^[1], 但是在制备 CdS 窗口层的过程中会产生大量的含 Cd 废水, 对环境造成极大污染, 且太阳能电池的回收处理比较困难。另外, CdS 对人体有致癌作用, 人体吸入 CdS 粉尘对肾脏有损伤。因此, 近几年来人们致力于研究不含 Cd 的窗口层材料。

研究发现, 可利用 ZnS 来取代 CdS 充当窗口层材料^[2-3], 这是一项非常有意义的研究。ZnS 作为一种 II-VI 族宽禁带化合物半导体, 原料丰富、毒性小, 具有优异的光电、压电和热电性能。ZnS 对太阳光基本不吸收, ZnS 的禁带宽度为 3.5~3.7 eV^[4], 比 CdS 的 2.4 eV 更宽^[5], 可以使更多的高能量光子被传送到电极上, 提高电池光电转换效率。因此, ZnS 已成为目前最具有开发潜力的薄膜太阳能电池窗口层材料之一^[6]。

笔者曾研究了基片温度对 ZnS 薄膜性能的影响, 结果表明: 随着成膜时基片温度的提高, 薄膜结晶度越来越好, 透过率增大, 载流子浓度增大, 电阻率减小^[7]。本文将进一步研究退火温度对电子束蒸发的 ZnS 薄膜的光电性能的影响, 以期获得光电性能好的 ZnS 窗口层薄膜。

1 实验

本实验是在 DMDE-450 光学多层镀膜机上进行的, 采用纯度为 99.9% 的 ZnS 颗粒作为蒸发材料, 以石墨坩埚作为蒸发源将 ZnS 电子束蒸发到玻璃基片上。镀膜前真空室真空度不低于 $6.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$, 镀膜时电子束流为 5~10 mA, 阳极电压为 6 kV, 蒸发时间为 10 min。在基片温度为 140 °C 的条件下, ZnS

收稿日期: 2010-07-22 通讯作者: 程树英

基金项目: 福建省科技厅重点资助项目 (No. 2008I0019); 福建省自然科学基金资助项目 (No. 2009J01285); 福建省教育厅资助项目 (No. JB09010)

作者简介: 赖松林 (1972-), 男, 福建连城人, 讲师, 主要从事太阳能电池材料应用研究, E-mail: lsl@fzu.edu.cn ;

程树英 (1966-), 女, 福建武夷山人, 教授, 博士, 主要从事太阳能电池材料及器件的研究, E-mail: sycheng@fzu.edu.cn 。

薄膜样品 (简称薄膜样品) 分别在 200, 300, 400 和 500 °C 退火处理 2 h, 对应样品的编号为 S1, S2, S3 和 S4。

利用 X'Pert—MPD 型 X 射线衍射仪对薄膜进行物相结构分析, 利用 CSPM5000 型原子力显微镜 (AFM) 对薄膜表面形貌进行分析, 利用 Varian Cary 500 型 UV-VIS-NIR 分光光度计研究薄膜的光学性能, 利用 HMS—3000 型霍尔 (Hall) 测量系统研究薄膜的半导体性能。

2 结果与分析

2.1 XRD 分析

图 1 (a) ~ (d) 分别是不同退火温度下制备的 ZnS 薄膜样品的 XRD 谱。图 1 (a)、(b)、(c) 中出现的三个衍射峰都与 β -ZnS (JCPDS 05—0566) 的 (111)、(220)、(311) 面的衍射峰相对应, 并沿着 (111) 晶面择优生长, 退火并没有改变薄膜的择优取向。退火后的最强峰峰值明显比未退火时大很多^[7], 说明退火使薄膜样品的结晶性得到很大的改善。并且, 随着退火温度的提高, 最强峰峰值不断增强, 峰值在 400 °C 时达到最强, 说明退火温度的升高使薄膜样品的结晶性更趋完善。

但是, 当退火温度达到 500 °C [见图 1 (d)], 薄膜样品的 XRD 谱中出现了三个与 ZnO (JCPDS 08—0247) 的 (002)、(100)、(103) 面相对应的衍射峰, 说明退火温度为 500 °C 时, 所生成的是 ZnS 和 ZnO 的混合物。这是因为退火温度过高时, ZnS 发生了分解, 而退火装置中有少量残余的空气, 从而使部分 ZnS 被氧化成 ZnO。由此可见, 最佳退火温度为 400 °C。

2.2 表面形貌

图 2 (a) ~ (d) 分别是不同退火温度下制备的 ZnS 薄膜样品的 AFM 三维照片。经分析它们的表面平均粗糙度分别为 7.70, 5.56, 5.46 和 12.80 nm, 颗粒平均直径分别为 216, 218, 243 和 260 nm。可见, 随着退火温度的增高, 薄膜样品表面的平均粗糙度呈现先减小后增大的趋势。这说明在较低的退火温度下晶粒的结合较为疏松, 表面比较粗糙; 随着退火温度的升高, 薄膜样品中的原子得到较高的能量, 发生迁移, 进行再结晶, 从而使得晶粒尺寸增大, 晶界等缺陷减少, 缺陷密度降低; 退火温度为 400 °C 时, 薄膜样品表面的平均粗糙度最小, 为 5.46 nm。而退火温度过高反而会会出现个别大颗粒, 其结果使得晶粒的分散度和偏离度都变大, 最终使得薄膜样品表面变得更粗糙。并且, 退火温度过高, ZnS 发生分解, 部分 ZnS 被氧化, 晶粒大小不一, 也导致薄

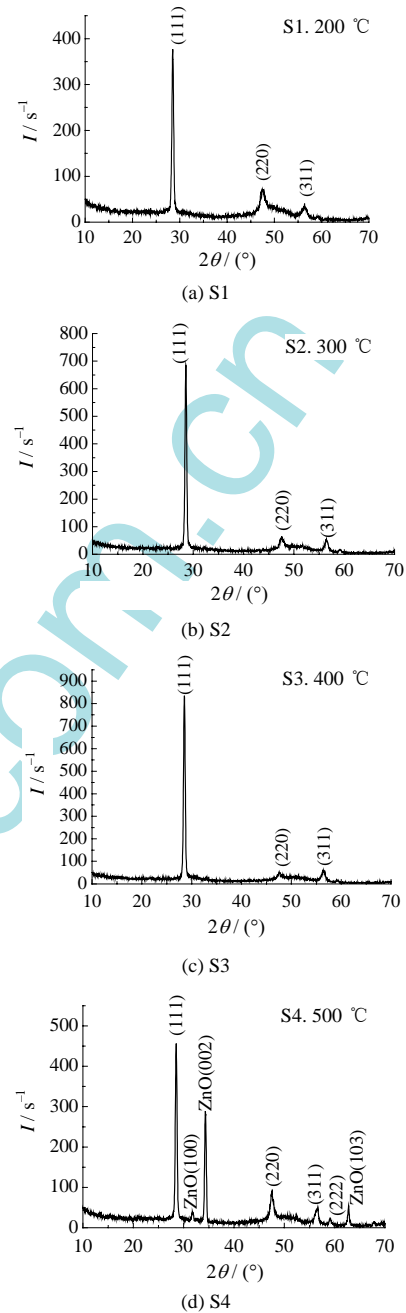


图 1 不同退火温度下制备的 ZnS 薄膜样品的 XRD 谱
Fig.1 XRD patterns of the ZnS thin film samples prepared at different annealing temperatures

膜样品表面平均粗糙度升高。这与 XRD 的分析结果是一致的。

2.3 光学性能

图 3 是在不同退火温度下, 制备的 ZnS 薄膜样品的透射光谱。由图 3 可知: 退火温度从 200 °C 升高到 400 °C 时, 薄膜样品在可见光直至近红外波段, 都保持较高的透过率, 平均透过率随着退火温度的升高而增大, 最高透过率 (在 638 nm 处, 来自 S3 薄膜样品) 达到 88.68%。显然, 退火能改善薄膜的结晶程度, 减少缺陷, 呈现更好的透光性。500 °C 退火的薄膜样品 (S4) 的透射光谱呈现不同的变化趋势, 这可能与物相结构发生了变化, 缺陷增多有关。

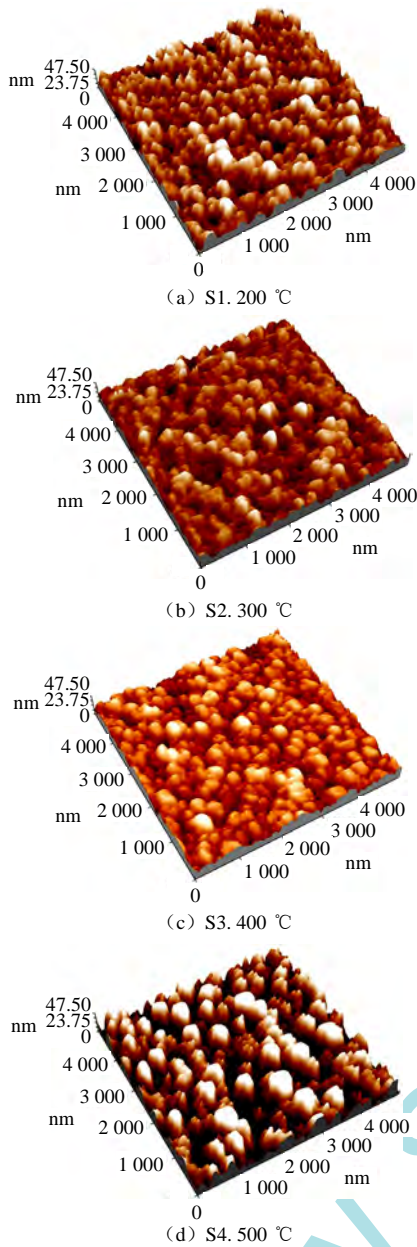


图 2 不同退火温度下制备的 ZnS 薄膜样品的 AFM 三维照片
Fig.2 AFM 3D photos of the ZnS thin film samples prepared at different annealing temperatures

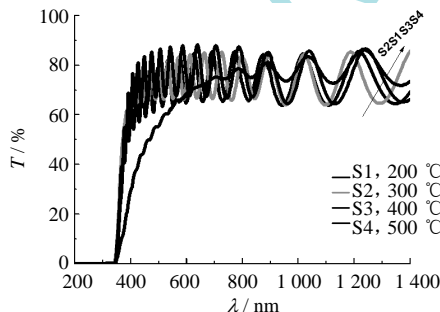


图 3 不同退火温度下制备的 ZnS 薄膜样品的透射光谱
Fig.3 Transmittance spectra of the ZnS thin film samples prepared at different annealing temperatures

2.4 电学性能

表 1 列出了在不同退火温度下制备的 ZnS 薄膜样品的半导体特性。表 1 中，所有薄膜样品的霍尔系数均为负，表明其导电类型为 n 型，可见退火并

没有改变薄膜样品的导电类型。随着退火温度的升高，薄膜样品的电阻率从 200 °C 时的 $1\ 627.0\ \Omega \cdot \text{cm}$ 减小到 400 °C 时的 $246.2\ \Omega \cdot \text{cm}$ ，薄膜样品的导电性能变好。这是因为退火通常使薄膜样品中的应力减小，从而有利于 ZnS 晶粒沿垂直方向的生长，薄膜样品在退火过程中获得了较大的能量而使晶粒尺寸增大，当薄膜样品的晶粒远远大于电子的平均自由程时，与其他散射机制相比，晶粒间界散射要小很多。因此，大的晶粒可以减少载流子的散射而使迁移率增加。退火重结晶也使位错和晶界缺陷数目减小，减小了电子的捕获陷阱，载流子浓度增大，使薄膜样品的导电性能得到改善。但是当退火温度升高到一定温度时 (500 °C)，薄膜样品中的锌原子会与氧发生反应生成 ZnO，减少替位锌原子，同时 ZnO 还会散射载流子，从而提高薄膜样品的电阻率。

表 1 不同退火温度下制备的 ZnS 薄膜样品的半导体特性
Tab.1 The semiconducting properties of ZnS thin films samples prepared at different annealing temperatures

样品	退火温度 / °C	载流子浓度 / cm^{-3}	霍尔迁移率 / $[\text{cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}]$	电阻率 / $(\Omega \cdot \text{cm})$	平均霍尔系数 / $(\text{m}^3 \cdot \text{C}^{-1})$
S1	200	-1.22×10^{14}	31.4	1.63×10^3	-5.10×10^4
S2	300	-2.41×10^{14}	41.1	6.30×10^2	-2.59×10^4
S3	400	-5.98×10^{14}	42.4	2.46×10^2	-1.05×10^4
S4	500	-1.15×10^{13}	9.33	5.84×10^4	5.45×10^5

3 结论

电子束蒸发制备的 ZnS 薄膜样品，经过不同温度 (200~400 °C) 退火后仍为体心立方 (闪锌矿) 结构的 $\beta\text{-ZnS}$ ，具有明显的 (111) 面择优取向，导电类型为 n 型。退火温度的升高，有助于改善 ZnS 薄膜样品的结晶状态、减少缺陷、增大载流子浓度、减小电阻率。但是，当退火温度升高到 500 °C 时，薄膜样品中出现新的物相 ZnO，导致薄膜样品的半导体特性反而变差。因此，合适的退火温度能够改善薄膜样品的结构、形貌和光电学性能。

参考文献:

- [1] GIARDINI A, AMBRICO M, SMALDONE D, et al. Structural and optical properties of II - VI thin films and II - VI multilayered structures grown on silion by laser ablation [J]. Mater Sci Eng, 1997, 43: 102-107.
- [2] KUNDU S, OLSEN L C. Chemical bath deposited zinc sulfide buffer layers for copper indium gallium sulfur-selenide solar cells and device analysis [J]. Thin Solid Films, 2005, 471: 298-303.
- [3] OLADJEI I O, CHOW L. A study of the effects of ammonium salts on chemical bath deposited zinc sulfide thin films [J]. Thin Solid Films, 1999, 339: 148-153.
- [4] VENKATA-SUBBAIAH Y P, PRATHAP P, RAMAKRISHNA-REDDY K T. Structural, electrical and optical properties of ZnS films deposited by close-spaced evaporation [J]. Appl Surf Sci, 2006, 253: 2409-2415.
- [5] XIMELLO-QUIEBRAS J N, CONTRERAS-PUENTE G, RUEDA-MORALES G, et al. Properties of CdS thin films grown by CBD as a function of thiourea concentration [J]. Sol Energy Mater Solar Cells, 2006, 90: 727-732.
- [6] LO'PEZ M C, ESPINOS J P, MARTIN F, et al. Growth of ZnS thin films obtained by chemical spray pyrolysis: The influence of precursors [J]. J Cryst Growth, 2005, 285: 66-75.
- [7] 黄红梁, 程树英, 黄碧华. 基片温度对电子束蒸发的 ZnS 薄膜性能的影响 [J]. 光电子激光, 2009, 20(3): 355-358.

(编辑: 朱盈权)