

# 硫化锌薄膜的微结构和表面特性研究<sup>\*</sup>

陈谋智 陈朋 柳兆洪 陈振湘 孙书农 刘瑞堂

(厦门大学物理学系, 361005)

19970519 收稿, 19970908 收改稿

**摘要** 对射频磁控溅射法制备的掺铒硫化锌薄膜, 运用X射线衍射和X射线光电子能谱技术, 获得微晶薄膜的微结构和表面构态信息, 揭示了电致发光薄膜的表面构态对激发态的影响。

**关键词:** 电致发光 微晶薄膜 激发态

**中图分类号:** O472.8 O484.3

## Study on Microstructure and Surface Characteristics of Zinc Sulfide Thin Films

Chen Mouzhi Chen Peng Liu Zhaohong

Chen Zhenxiang Sun Shunong Liu Ruitang

(Dept. of Phys., Xiamen University, 361005, CHN)

**Abstract:** The zinc sulfide thin film devices doped with erbium prepared by RFMS are studied. The information of microstructure and surface structure states of the crystallite film is obtained by XRD and XPS methods. The effects of the surface structure states of the electroluminescent thin film on exciting states are discussed.

**Key Words:** Electroluminescence Crystallite Film Exciting State

### 1 引言

硫化锌是宽禁带的 II-VI 族化合物半导体材料, 兼有闪锌矿(面心立方晶体即  $\beta$ -ZnS) 和纤锌矿(六角晶体即  $\alpha$ -ZnS) 两种结构, 硫化锌薄膜有优良的光电特性和广泛的应用前景。硫化锌薄膜物性和制备方法的研究已有许多报道<sup>[1,2]</sup>, 这些薄膜的结构和光电特性受诸多因素影响, 如晶粒尺寸、膜厚、晶向、掺杂、氧吸附、晶界和表面态等<sup>[3,4]</sup>, 进而将改变薄膜表面势垒结构和杂质能级, 使薄膜的光电性能发生变化。用 X 射线衍射技术(XRD), 可以无损伤地检测薄膜的表面物质结构特征及晶粒特征, X 射线光电子能谱(XPS)对表面成分和价态又十分灵敏, 可测

\* 获得国家自然科学基金和福建省自然科学基金资助

量薄膜表面的成分与价态。文中运用 XRD 和 XPS 两技术对射频磁控溅射法制备的掺铒硫化锌薄膜的表面构态进行研究,讨论了电致发光薄膜表面势垒结构对发光性能的影响,为开发高亮度、长寿命的新型电致发光薄膜器件提供依据。

## 2 实验方法

用射频磁控溅射法制备了掺铒硫化锌薄膜<sup>[2]</sup>。对沉积有源层时的陪片,采用日本理学 D/max-C型 X 射线衍射仪,分析薄膜的表面结构,CuK $\alpha$  为激发源, $(\lambda=0.154\ 06\ \text{nm})$ 。在英国 VG,ESCA,LAB,MK-II X 射线光电子能谱仪上,进行表面 XPS 测量,以获得薄膜表面的构态信息,XPS 测量用 MgK $\alpha$  为激发源, $h\nu=1\ 253.6\ \text{eV}$ 。

## 3 实验结果分析

硫化锌晶体结构具有闪锌矿型(立方结构, $\beta$ -ZnS 相)和纤锌矿型(六角结构, $\alpha$ -ZnS 相)两种,硫化锌晶体中,所有的基元都是等同的,硫和锌分别组成面心立方的布喇菲格子,而沿空间对角线位移  $1/4$  长度套构而成,这样的结构统称为立方晶相( $\beta$ 相)结构。整个晶体可看作是这种基元在空间三个不同方向各按一定距离周期性地平移而构成,粉末材料是如此构成的小晶粒(几个到几十个小基元所构成的晶体)的杂乱堆积。低温煅烧形成  $\beta$  相为主的材料,高温煅烧形成  $\alpha$  相为主的材料,相变温度为  $1\ 020\ ^\circ\text{C}$ ,所含杂质不同,其相变温度略有不同,实验所用靶材为  $\alpha$ -ZnS 粉末,而溅射后形成的薄膜,其 X 射线的衍射谱图 1(a)与薄膜热处理后的衍射谱图 1(b)比较,有十分明显的差别,其衍射参数如表 1 所示:

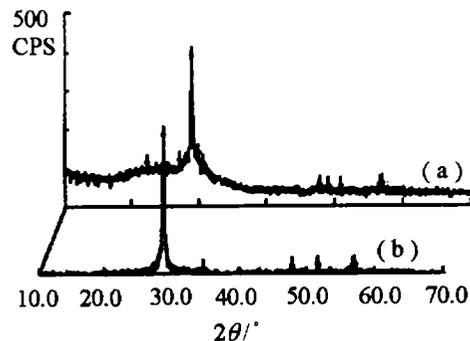


图 1 溅射法制备 ZnS : Er<sup>3+</sup> 薄膜的 XRD 谱:  
(a)热处理前;(b)热处理后

Fig. 1 XRD spectra of surface of ZnS : Er<sup>3+</sup> thin film prepared by RFMS:

(a) Without heat treatment;

(b) With heat treatments

表 1 热处理前后 ZnS : Er<sup>3+</sup> 薄膜衍射谱参数

Tab. 1 The X-ray diffraction parameters of ZnS : Er<sup>3+</sup> thin film  
without and with heat treatment/nm

Without heat treatment		With heat treatment		$\beta$ -ZnS		$\alpha$ -ZnS			
$hkl$	$d_{\text{exp}}$	$I_{\text{exp}}/I_0$	$d_{\text{exp}}$	$I_{\text{exp}}/I_0$	$d_{\text{cal}}$	$I_{\text{cal}}/I_0$	$hkl$	$d_{\text{cal}}$	$I_{\text{cal}}/I_0$
							(100)	0.331 0	100
(111)	0.308 5	100	0.308 9	99	0.312 3	100	(002)	0.312 9	84
(220)	0.189 3	15	0.189 5	6	0.191 2	51	(110)	0.191 03	81
(311)	0.162 5	15	0.162 1	6	0.163 3	30	(112)	0.163 03	47

由表中数值可见,所研制的薄膜属于 $\beta$ -ZnS的晶型,薄膜多晶的沉积有择优取向的趋势。薄膜的结晶性能受诸多因素的影响,如衬底的晶体取向、衬底与薄膜材料的晶体匹配、衬底的表面清洁度、沉积过程的衬底温度、沉积速率、靶距等。晶粒大小由 Scherrer 公式  $L=k\lambda/\beta\cos\theta$  确定<sup>[5]</sup>,其中 $\lambda$ 为X射线波长, $\theta$ 为布喇格角,在 $\beta$ 值测定中,当 $k=1$ 时, $\beta$ 取值为衍射谱峰的积分宽度;当 $k=0.9$ 时, $\beta$ 取值为衍射谱峰值的半高宽,用硅粉标样扣除了仪器宽化。所研制薄膜热处理前后主要衍射峰的晶粒尺寸如表2。

表2 薄膜热处理前后(111)晶面的晶粒尺寸  
Tab. 2 The sizes of crystalline grain on face(111)  
without and with heat treatment/nm

$\beta$ (width)	$k$	Size	
		Without heat treatment	With heat treatment
Integrated	1	36.6	14.1
Half-high	0.9	45.8	20.8

热处理前,硫化锌薄膜中存在非晶形态,经低温真空热处理(200 °C、2 h),硫化锌薄膜的晶态衍射峰有所增强,也就是说,低温热处理提高了薄膜中ZnS的晶化程度,但是晶粒尺寸有所减小。

对溅射法制备的ZnS:Er<sup>3+</sup>薄膜表层用XPS的定量分析技术<sup>[3]</sup>可知,硫化锌薄膜的表层含有O、C、Cu、Cl、Er、Zn、S等元素,对表层C<sub>1s</sub>和O<sub>1s</sub>峰的光电子谱进行展宽,用高斯曲线拟合(图2),即有C<sub>1s</sub>(a)(284.35 eV)、C<sub>1s</sub>(b)(286.23 eV)、C<sub>1s</sub>(c)(287.77 eV)和O<sub>1s</sub>(a)(530.39 eV)、O<sub>1s</sub>(b)(531.83 eV)、O<sub>1s</sub>(c)(532.65 eV)。分析表明,对表面层的C<sub>1s</sub>峰,其光电子谱如图2(a),C<sub>1s</sub>(a)对应于碳元素,而C<sub>1s</sub>(b)和C<sub>1s</sub>(c)都表现出活性碳的性质,C<sub>1s</sub>(b)对应于活性碳吸附水<sup>[6a]</sup>,形成(CuCH<sub>2</sub>OH)或(ZnCH<sub>2</sub>OH)等物质,C<sub>1s</sub>(c)对应于CS<sub>2</sub>,也即部分活性碳可以进入晶格替代Zn<sup>2+</sup>。对表层的O<sub>1s</sub>峰,其光电子谱如图2(b),O<sub>1s</sub>(a)对应于Zn<sup>2+</sup>中的氧吸附<sup>[3]</sup>,O<sub>1s</sub>(b)是Cu(OH)<sub>2</sub>中O<sup>2-</sup>的特性,表面静化学分析认为,薄膜中的Cu先被O<sub>2</sub>氧化形成CuO,由于暴露在空气中,容易吸附水汽形成Cu(OH)<sub>2</sub>,随着暴露时间的增长,表面就会形成CuO和Cu(OH)<sub>2</sub>薄层,并可能阻挡O<sub>2</sub>的进一步侵蚀;O<sub>1s</sub>(c)是被吸附的氧的特征<sup>[6b]</sup>。这也表明,薄膜样品中存在多种价态的氧吸附。工艺过程中粉末材料分解的氧、系统中的痕量氧、溅射气氛氩气所携带的微量氧,这些氧都会在薄膜的生长中反映出来,以O<sub>1s</sub>(a)或O<sub>1s</sub>(c)的形式存在,使薄膜中存在大量的氧空位,在器件中形成施主能级。

综上所述,表层中ZnO、CuO等氧吸附的存在,将在ZnS能带(禁带)中分别处于施主能级和受主能级的位置<sup>[7]</sup>。硫化锌薄膜的表层有O、C、Cu、Cl、Er等元素,这些杂质可能与Er<sup>3+</sup>形成各种复合物;改变铒的局部键合状态,使之有在表面聚集生成微晶的趋势<sup>[8]</sup>。表层的水吸附、碳吸附形成的各种杂质中心,所有这些破坏了表层晶格的周期性。当薄膜器件的激发电平改变时,表层的缺陷(陷阱)中心形成的能级和硫化锌中的费米能级的相对位置将发生变化,即界面陷阱能级中电子(或空穴)的填充状态将发生变化,同时,稀土掺杂物的化合物(Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)等复合物的存在,在表层形成多种发光中心,这些对薄膜发光器件激发或衰减过程的能量传递将产生

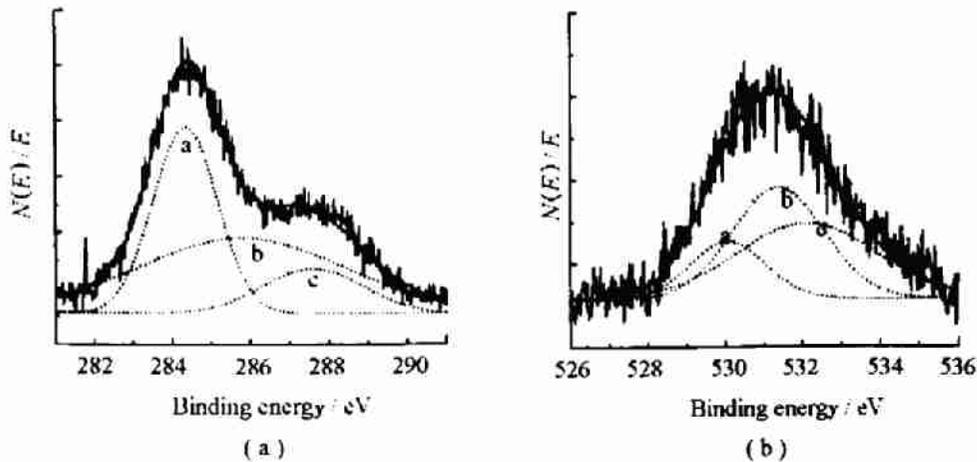


图2 溅射法制备  $\text{ZnS}:\text{Er}^{3+}$  薄膜表面的 XPS 谱:  
(a) 表层  $\text{C}_{1s}$  的拟合结果; (b) 表层  $\text{O}_{1s}$  的拟合结果

Fig. 2 XPS spectra of surface of  $\text{ZnS}:\text{Er}^{3+}$  films prepared by RFMS;

(a) The fitting result of  $\text{C}_{1s}$  in the film surface; (b) The fitting result of  $\text{O}_{1s}$  in the film surface

影响。对薄膜器件的稳定性和工艺的重复性也将产生影响。

### 参 考 文 献

- 1 柳兆洪,陈振湘,孙书农等. 第九届全国化合物半导体、微波器件和光电器件学术会议文集,河北,承德:1996;222-223
- 2 柳兆洪,孙书农,王余姜等. 厦门大学学报(自然科学版),1997;36(1):52-56
- 3 陈振湘,柳兆洪,刘瑞堂等. 固体电子学研究进展,1996;16(3):297-301
- 4 Susan Z Hua, Salamanca-Riba L, Wuttig M, et al. *J Cryst Growth*, 1994; 141: 165-174
- 5 理学电机株式会社(日本)分析中心编集,浙江大学分析测试中心组织编译, X 射线衍射手册,浙江省诸暨:1987;71
- 6 Wagner C D, Riggs W M, Davis L E, et al. *Hand-*

*book of X-ray Photoelectron Spectroscopy (A Reference Book of Standard Data)*, (a)38; (b)141

- 7 王余姜,柳兆洪,陈振湘. 电化学;1995;1(3):348-352
- 8 李仪,蒋红,周咏东等. 科学通报;1995;40(9):781-783



陈谋智(Chen Mouzhi) 男,1954年2月生,厦门大学物理系副教授。从事微机应用教学和科研工作。