

热蒸发制备的硫化锌薄膜的结构分析*

柳兆洪 陈谋智 林爱清 刘瑞堂 刘向鑫

(厦门大学物理系, 厦门, 361005)

摘要 用双舟热蒸发制备了掺稀土硫化锌薄膜, 用 x 射线衍射技术对硫化锌粉末和所制薄膜的晶体相结构进行研究, 发现硫化锌薄膜的晶体结构与硫化锌粉末的晶体结构不同。薄膜晶体的生长受诸多因素影响, 有择优取向生长趋势, 是二维层状结构沿 c 轴方向的堆积。这些研究为高新材料的研制提供了参考。

关键词 薄膜晶体 相结构 择优取向生长

Structural Analysis of ZnS Thin Film Prepared by Thermal Evaporation

Liu Zhaohong Chen Mouzhi Lin Aiqing

Liu Ruitang Liu Xiangxin

(Dept. of Physics Xiamen University, Xiamen, 361005)

Abstract ZnS thin films doped with erbium are prepared by thermal evaporation with two boats, and the crystalline phase structures of ZnS powder and the prepared films are studied using x-ray diffraction technique. It is found that the structure of ZnS film is different from that of ZnS powder. The growth of film crystal is affected by numbers of factors and tends to a preferential orientation. The film is two-dimensional layer structure packing along c axis. It provides basis for research on new luminescence material with high efficiency.

Keywords Film crystal Phase structure Growth in preferential orientation

化合物半导体材料硫化锌薄膜是一种极为重要的多功能电子材料, 已广泛应用于光电器件、彩色平板显示等器件中。由于硫化锌薄膜的结构, 光电特性等受诸多因素影响, 如晶相、晶粒尺寸、晶向、膜厚、掺杂、氧吸附、晶界、界面态等, 而这些因素又都对薄膜中的载流子浓度及其迁移率、复合寿命等产生影响, 因此

对硫化锌薄膜的电学特性和制备方法的研究报道甚多^[1], 但对薄膜的晶体相结构等的研究报道甚少。本文报道了用常规热蒸发法在玻璃衬底上沉积硫化锌薄膜, 并用 x 射线衍射技术 (XRD) 对薄膜的微结构进行了研究, 为寻找高效新材料提供参考。

1 实验方法

收稿日期: 1997-06-18

* 福建省自然科学基金资助

实验采用烧制的 ZnS : Cu, Cl 粉末和 ErF₃ 分舟, 在高真空下同时蒸发在玻璃衬底上, 蒸发硫化锌的加热电流约 200A, 衬底温度约 160 C, 膜厚约 300nm, 同时附有抛光硅单晶片作陪片, 薄膜和粉末的结构分析在日本理学 D/max-C 型 x 射线衍射仪上进行, 用 CuK α 作发射源, 电压为 40kV, 电流为 30mA, 扫描速率为 4°/min。

2 实验结果和讨论

硫化锌粉末的结构具有闪锌矿型 (立方结构, β -ZnS 相) 和纤锌矿型 (六角结构, α -ZnS 相) 两种, 低温煅烧形成 β 相为主的材料, 高温煅烧形成 α 相为主的材料, 相变温度约为 1020 C, 所含杂质不同其相变温度也略有不同, 实验用硫化锌粉末的 x 射线衍射谱如图 1, 其参数列于表 1, 从这些参数可以认为所选用的硫化锌粉末材料具有典型的六角纤锌矿结构, 即 (α -ZnS 相) 结构的多晶材料。

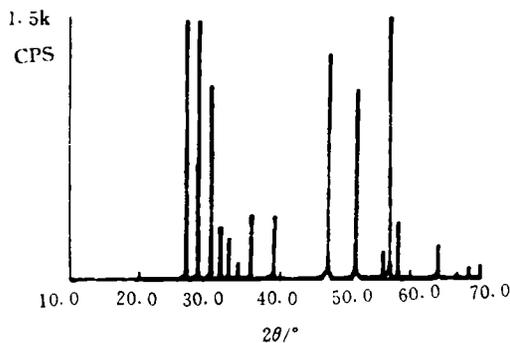


图 1 硫化锌粉末的 x 射线衍射谱图

表 1 硫化锌粉末的 x 射线衍射结果

hkl	$2\theta_{exp}/^\circ$	d_{exp}/nm	d_{cal}/nm
201	57.960	0.1602	0.15994
112	56.260	0.1634	0.16303
200	55.380	0.1638	0.16543
103	51.640	0.1769	0.17642
110	47.420	0.1916	0.19103
101	30.400	0.2938	0.2926
002	28.420	0.3138	0.3129
100	26.800	0.3324	0.3310

所用常规的分舟热蒸发沉积的硫化锌薄膜的 x 射线衍射谱图如图 2 中曲线 (a), 有 $2\theta=28.640^\circ$ 的强衍射峰, 表明在此条件下沉积的薄膜具有 β -ZnS 的 $\langle 111 \rangle$ 方向择优生长的特点。所制薄膜的衍射峰较粉末材料的衍射峰的谱线宽度有明显加宽, 一般认为这是因晶粒变小和材料内的显微应力改变^[2], 可以认为少量杂质 Er³⁺ 已替换 Zn²⁺ 进入晶格, 引起材料显微应力的改变, 且经热蒸发晶体的颗粒也变小。今将热蒸发法所制薄膜作低温真空热处理 (200 C, 2 小时), 作 x 光衍射谱图如图 2 中曲线 (b), 在 20~70 度衍射角范围内也只有 $2\theta=28.640^\circ$ 的强衍射峰, 别的峰均是二级弱峰。这说明薄膜的结晶性很好, 热处理前硫化锌薄膜中存在非晶形态, 低温真空热处理, 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硫化锌薄膜的晶化程度, 但晶粒尺寸有变化。

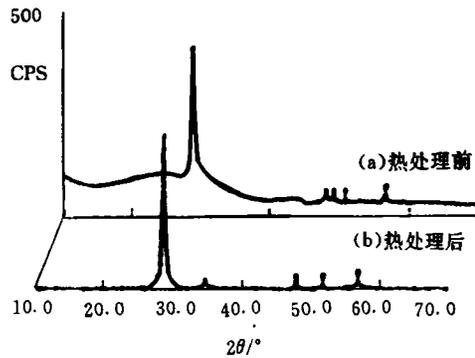


图 2 热蒸发沉积 ZnS : Er³⁺ 薄膜的 XRD 谱图

硫化锌薄膜的晶体结构相与沉积的条件密切相关, 硫化锌薄膜所制成的器件的光电特性与它的晶体结构相密切相关, 这部分工作将另作报道。

综上, 用常规热蒸发法在玻璃衬底上沉积的硫化锌薄膜的晶体结构与硫化锌粉末的晶体结构不同, 硫化锌粉末具有典型的六角纤锌矿结构, 热蒸发所制成的硫化锌薄膜随着蒸发电流的不同及衬底温度的不同, 其晶体的结构相会有不同, 且晶粒的堆积不是杂乱的。本文用热蒸发法沉积的硫化锌多晶薄膜, 实现了 β -ZnS 的 $\langle 111 \rangle$ 方向的择优生长, 所沉积的薄膜

具有高的 c 轴取向^[3], 改变了粉末材料晶粒的杂乱堆积状态; 薄膜的晶粒较粉末材料的晶粒细小, 所沉积薄膜的衍射峰的谱线明显变宽, 成了弥散峰, 这亦可能与薄膜掺入稀土杂质, 引起材料的显微应力的变化有关^[4]。

参 考 文 献

- 1 中国发光学进展编委会. 中国发光学进展, 北京: 科学出版社, 1992: 138~140
- 2 黄胜涛. 固体 x 射线学 (一). 北京: 高等教育出版社, 1991: 318~321
- 3 Ray S, Banerjee R, Barua A K. J J Appl Phys, 1980; 19:

1889

- 4 柳兆洪, 孙书农, 王余姜等. 用溅射法制备硫化锌薄膜的探索. 厦门大学学报 (自然科学版), 1997; 36 (1): 52~56

柳兆洪 男, 1941年8月生, 1966年厦门大学物理系半导体物理专业毕业, 厦门大学物理系副教授, 长期从事半导体发光物理教学和科研工作, 在国内外学术刊物上发表了十多篇论文。

陈谋智 男, 1954年2月生, 现任厦门大学物理系讲师。从事微机应用科研和教学工作。在国内学术刊物上发表了十多篇论文。

简 讯

韩国、中国台湾成为 GaAs 芯片市场的新热点

据报道, 韩国正在建设世界最大的 GaAs 制造厂; 同时, Samsung 开始装运它的 US 工厂的 RF 部件。

到目前为止, GaAs 工业几乎全部由日本、北美和欧洲的公司控制。但是现在, 第一家除日本以外的亚洲 GaAs IC 供应商正开始出现, 这就是 Hexawave。

Hexawave 位于台湾的 Hsinohu 技术园区。据它的副总裁说, 对于有 6 年历史的台公司来说, 1996 年是非常重要的一年, 销售额增加了 250%, 为 800 万美元。他预计 1997 年还将有类似的增长, 一年内公司销售额可达 2000 万美元。

它制作了 3 英寸的 MESFET, 专制无绳应用的芯片, 尤其用于 1.9GHz PCS 基站和无绳区域收发机模块。据 Hsu 报导, 他们的用户在 Erileson, Lucent 和飞利浦。该公司凭借 MBE 生长的外延晶片制作许多 MESFET 产品, 包括功率器件和 MMIC。公司大约有 120 个员工。

另一个新成员是 CTI 半导体公司, 它位于韩国的 Chung Chong 省。韩国报导 CIT 明年底在 Vmsong 建设一座世界最大的 GaAs 工厂。加工能力为每月一万片 6 英寸晶片。估计新工厂的成本为 2 亿美元。

据报道, CTI 已经有两项 5 百万美元/日的合同, 为美国公司提供数字通信器件的半导体芯片。韩国经济周报报导, CTI 将每月提交 1 百万台 CDMA 电话用放大转换器给 Qualcomm 公司, 提供 5 百万单位卫星天线装置用芯片给 Raytheon。公司希望今年芯片出口超过 8 千万美元。

同时, 韩国的巨型电子 Samsung 公司在加洲 Milpitas 的半导体厂的基础上开办了一个 RF 生产线。从生产用品转向民品公司用了三年时间, 花费了 2 千万美元。这其中还包括 GaAs 晶片从 3 英寸到生产 4 英寸的升级改造。

资料来源: Compound Semiconductor. May/June, 1997: 25

(张钦鹏)