

硫化锌的光电子发射结构^{①②}

柳兆洪 王余姜 陈谋智 林爱清
(厦门大学, 厦门 361005)

摘 要: 对硫化锌粉料、硫化锌半导体微晶薄膜进行了 X 射线光电子发射谱剖析。获得粉料、薄膜表层及表层下的电子态信息, 揭示了硫化锌粉料、薄膜微结构与电致发光性能的关系。

关键词: 半导体微晶薄膜 X 射线光电子发射谱 电子态 微结构
中图法分类号: O734.3; O484.5

Photoemissive structure in zinc sulfide

LIU Zhaohong WANG Yujiang CHEN Mouzhi LIN Aiqing
(Xiamen Univ., Xiamen 361005, CHN)

Abstract: On the basis of analysis on XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) technique the information on electron states of ZnS powder, ZnS thin film surface and internal layer is obtained. The effect of the microstructure of ZnS powder and ZnS thin film on electroluminescent characteristics is revealed.

Keywords: Semiconductor Microcrystalline Thin Film, X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Electron State, Microstructure

1 引言

硫化锌薄膜是宽禁带的 II-VI 族化合物半导体材料, 其优良的光电特性引起普遍关注。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、晶向、晶粒尺寸、膜厚、掺杂、氧吸附、晶界、界面态等。而这些因素又都对薄膜中载流子浓度及其迁移率、复合寿命等产生影响。有关薄膜电学特性和制备方法的研究报道甚多^[1,2], 但硫化锌原粉、

粉料、薄膜的晶体微结构等的研究报道却很少。本文对未灼烧的硫化锌原粉、灼烧两次的硫化锌粉料、硫化锌薄膜表层及表层下 15 nm 处进行 X 射线光电子发射谱(XPS)测量, 并研究薄膜内部的构态与发光性能关系的信息, 为寻找高效新材料提供参考。

2 实验方法

本文对未灼烧的硫化锌原粉、灼烧两次的硫化锌粉料、薄膜表层及表层下进行 XPS 测量, 深度剖析是在 VG, ESCA, LAB, MK-1

① 1997-07-08 收稿; 1997-08-20 定稿

② 福建省自然科学基金资助(97年度科 1396)

II 型 X 射线光电子能谱仪上进行的。实验是在真空度优于 5×10^{-7} Pa 的制备室中用氦离子枪剥蚀薄膜, 获得新的表面, 再进行 XPS 测量, 以确定剥蚀后的表面成分及各元素的原子价态。

3 结果与讨论

分舟热蒸发技术及 XPS 技术已有专著详述^[3,4]。如图 1 所示, 本文对未灼烧的硫

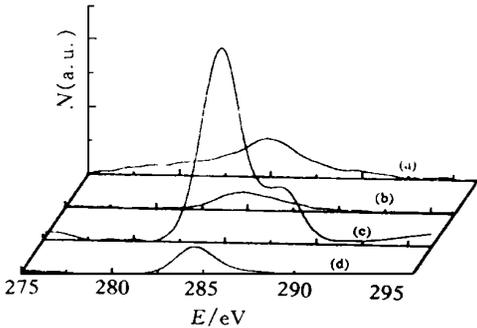


图 1 硫化锌的 C1s 的 XPS 谱图
Fig. 1 XPS spectra of C1s in ZnS

化锌原粉(a)、灼烧两次的硫化锌粉料(b)、分舟热蒸发所研制薄膜表层(c)及表层下 15 nm 处(d)进行 XPS 测量。用分峰技术分析硫化锌薄膜表层的 C1s, 如图 2 所示。对各层实测的光电子发射谱, 分别用分峰技术, 用 C1s(a), C1s(b), C1s(c), C1s(d), O1s(a), O1s(b), O1s(c)对 C1s 和 O1s 进行拟合, 经荷电校正后, 计算未灼烧原粉、灼烧两次粉料、薄

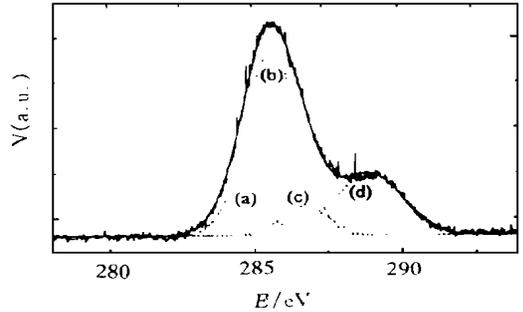


图 2 硫化锌薄膜表层 C1s 的拟合结果
Fig. 2 Fitting of C1s in the surface of ZnS thin film

膜表层、及表层下 15 nm 处碳(C1s)、氧(O1s)的相对百分数含量如表 1。薄膜表层各元素的光电子发射峰分别是 C1s(a)(284.50 eV), C1s(b)(285.64 eV), C1s(c)(286.83 eV), C1s(d)(288.33 eV), O1s(a)(530.39 eV), O1s(b)(531.37 eV), O1s(c)(532.38 eV)。经分析认为, 它们所对应的物质形态分别是: C1s(a)对应于碳的吸附, C1s(b)对应于活性碳的水吸附(MeCH₂OH), C1s(c)对应 CS, C1s(d)对应(MeCOOH); O1s(a)对应于 Zn²⁺ 的氧吸附, O1s(b)对应于薄膜中金属氧化物 E_mO₃ 或 Cu₂O₃ 状态, O1s(c)对应于薄膜中金属氧化物吸附水的状态^[5]。对未灼烧的 ZnS 原粉有 C1s(a), C1s(b)和 O1s(a), O1s(b)光电子发射峰, 对灼烧两次的 ZnS 粉料有 C1s(a), C1s(b), C1s(c), O1s(a), O1s(b)光电子发射峰。表层下 15 nm 处有 C1s(a), O1s(a), O1s(b)的光电子发射峰。

表 1 硫化锌中 C1s, O1s 的相对浓度
Tab. 1 Relative densities of C1s O1s in ZnS

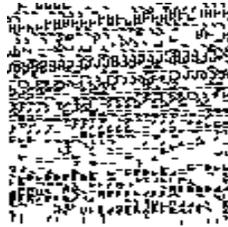
硫化锌	C1s				O1s		
	(a)	(b)	(c)	(d)	(a)	(b)	(c)
未灼烧原粉	5.59	3.54	—	—	3.08	3.70	—
灼烧两次粉料	10.60	1.75	0.86	—	2.06	1.34	—
薄膜表层	14.18	2.55	1.81	4.02	1.62	19.73	2.85
薄膜表层下 15 nm	7.57	—	—	—	0.92	0.18	—

从表中数据可见, 灼烧前后硫化锌粉末有明显不同, 硫化锌灼烧两次的粉料中 C1s(b)减少, 表示其活性碳的吸附经过灼烧已经减少; 灼烧前的掺杂、研磨、灼烧的污染, 通过高温灼烧已碳化, 所以 C1s(a)(石墨性质的碳)增加; 少量碳已进入晶格, 置换 Zn^{2+} 成为 CS, 所以有 C1s(c)存在。薄膜表面的 C1s 及 O1s 含量与表层下 15 nm 处的含量相比均增加。表明这些物质可能较多地来自表面吸附与玷污。硫化锌薄膜 XPS 剖析提供的内部物质构态信息还有待更深入的研究分析。

综上, 未灼烧的硫化锌原粉与灼烧两次的硫化锌粉料比较有明显不同, 沾染主要来自灼烧前的掺杂、研磨、灼烧等工艺; 对薄膜表面与表层下 15 nm 处的碳含量进行比较表明, 薄膜表面的沾染来自表面吸附与玷污, 表层的氧吸附、碳吸附形成的各种杂质中心, 破坏了表层晶格的周期性, 对电致薄膜发光器件的激发或衰减过程的能量传递将产生影响。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, 连 伟. 硫化锌薄膜直流电致发光能量传递机制的研究. 厦门大学学报(自然科学版), 1993; 32(5): 579~583
- 2 王余姜, 柳兆洪, 陈振湘等. 用电子束蒸发制备硫化锌薄膜器件的绝缘层. 厦门大学学报(自然科学版), 1995; 34(4): 553~556
- 3 陈振湘, 柳兆洪, 刘瑞堂等. 用 XPS 法研究硫化锌薄膜. 固体电子学研究与进展, 1996; 16(3): 297~301
- 4 陆家利, 陈长彦. 表面分析技术. 北京: 电子工业出版社, 1987: 249~251
- 5 Wagner C D, Riggs W M, Davis L E et al. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy(A reference book of standard data). London; 1978. 38: 42~43



柳兆洪 男, 1941年生, 厦门大学物理系副教授, 长期从事固体发光学研究。

(上接第 374 页)

- 11 Chishio Hosokawa, Hisahiro Higashi, Tadashi Kusumoto. Novel structure of organic electroluminescent cells with conjugated oligomers. Appl. Phys. Lett., 1993; 62(25): 3 238
- 12 Wu C C, Chun J K M, Burrows P E et al. Poly(P-phenylene vinylene)/tris(8-hydroxy quinoline aluminums heterostructure light emitting diode. Appl. Phys. Lett., 1995; 66(6): 653
- 13 Yasuhiko Shirota, Yoshiyuki Kuwabara Hiroshi Inada. Multilayered organic electroluminescent devices using a novel starburst molecule 4, 4', 4''-tris(3-methylphenylphenylamino) triphenylamine as a hole transport material. Appl. Phys. Lett., 1994; 65(7): 807
- 14 Brown A R, Bradley D D C, Burroughes J H et al. Poly(P-phenylenevinylene) light-emitting diodes: Enhanced electroluminescent efficiency through charge carrier confinement. Appl. Phys. Lett., 1992; 61(23): 2 793
- 15 Colvin V L, Schlamp M C, Alivisatos A P. Light emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer. Appl. Phys. Lett., 1994; 370: 354
- 16 Misra S C K, Ram M K, Pandey S S et al. Vacuum-deposited metal/polyaniline Schottky device. Appl. Phys. Lett., 1992; 61(10): 1 219

刘明大 男, 1936年3月生, 教授。