

## 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  $\beta$ -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  $\beta$ -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<sup>[1]</sup>, 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<sup>[2-3]</sup>, 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  $3.5\sim 3.7 \text{ eV}$ <sup>[4]</sup>, 比 CdS 的  $2.4 \text{ eV}$  更宽<sup>[5]</sup>, 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<sup>[6]</sup>。

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<sup>[7]</sup>。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  $5\sim 10 \text{ mA}$ , 阳极电压为  $6 \text{ kV}$ , 蒸发时间为  $10 \text{ min}$ 。在基片温度为  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  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  $\beta$ -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<sup>[7]</sup>，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

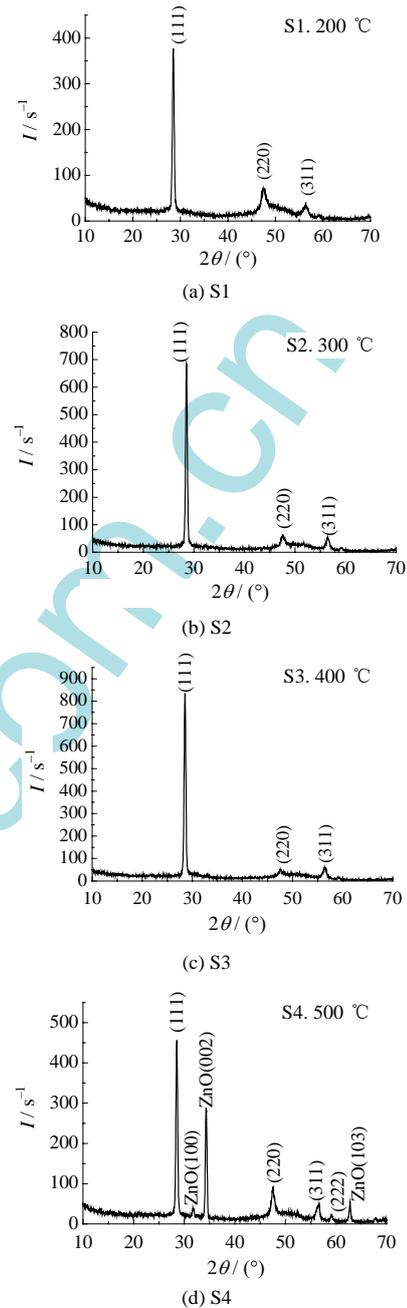


图 1 不同退火温度下制备的 ZnS 薄膜样品的 XRD 谱  
Fig.1 XRD patterns of the ZnS thin film samples prepared at different annealing temperatures

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。

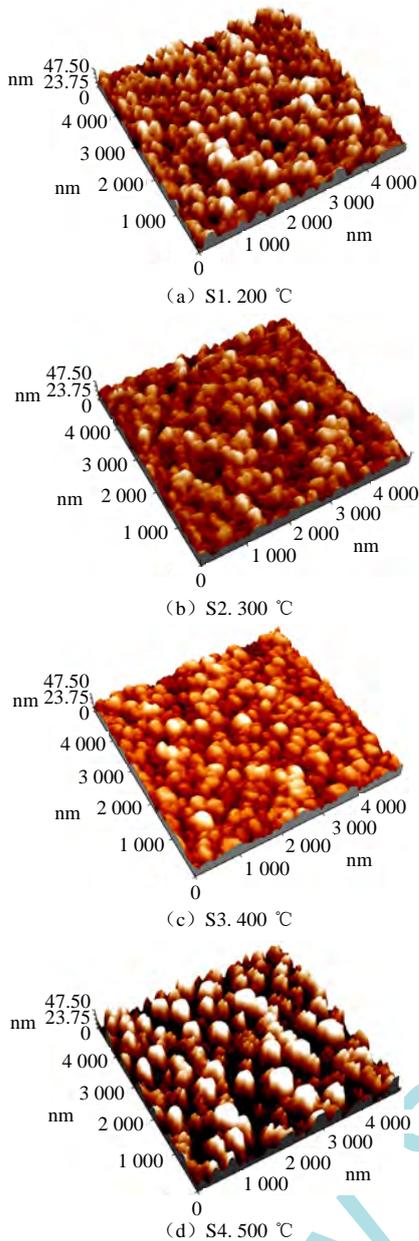


图 2 不同退火温度下制备的 ZnS 薄膜样品的 AFM 三维照片  
Fig.2 AFM 3D photos of the ZnS thin film samples prepared at different annealing temperatures

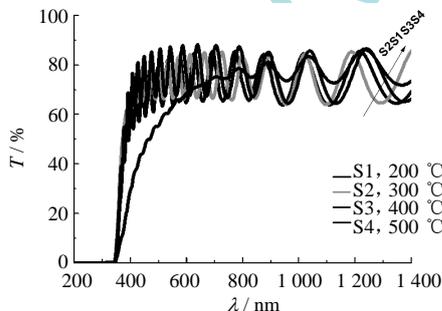


图 3 不同退火温度下制备的 ZnS 薄膜样品的透射光谱  
Fig.3 Transmittance spectra of the ZnS thin film samples prepared at different annealing temperatures

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

## 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  $\beta$ -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 silicon 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)