材料、结构及工艺

DOI：10.16818/j.issn1001－5868.2024082401

高温退火对低温硫化生长的 ZnS 薄膜性能的影响

王朋杰[1]，张仁刚[1*]，张　超[1]，张　鹏[2]，曹兴忠[2]，王宝义[2]

（1. 武汉科技大学 冶金工业过程系统科学湖北省重点实验室，武汉 430081；2. 中国科学院高能物理研究所，北京 100049）

摘　要： 首先，采用磁控溅射法在石英玻璃衬底上沉积 Zn 薄膜；然后，通过低温硫化工艺制备出 ZnS 薄膜；其次，在 500～800 ℃高温和氩气气氛中对样品进行 1 h 退火处理；最后，使用 XRD，SEM，EDS 和紫外-可见分光光度计等仪器，研究了退火温度对所得 ZnS 薄膜性能的影响。研究结果表明，通过低温硫化工艺制备出的 ZnS 薄膜为六方结构，在高温退火后，其晶粒尺寸变大，在可见光范围透光率高达约 80%，带隙为 3.59～3.63 eV。随着退火温度的升高，ZnS 薄膜的晶粒尺寸从 20 nm 增加至 28 nm，S/Zn 原子比降低，表面形貌也发生变化，其中，当退火温度为 500 ℃时，所得 ZnS 薄膜的质量较好，而当退火温度大于等于 600 ℃时，ZnS 薄膜中会出现硫杂质相。

关键词： ZnS 薄膜；磁控溅射；硫化；光学性能

中图分类号： TN304　**文章编号：** 1001－5868(2024)06－0904－06

Effect of High-temperature Annealing on the Properties of ZnS Thin Films Grown by Low-temperature Sulfurization

WANG Pengjie[1], ZHANG Rengang[1], ZHANG Chao[1], ZHANG Peng[2], CAO Xingzhong[2], WANG Baoyi[2]

（1. Hubei Province Key Laboratory of Systems Science in Metallurgical Process, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, CHN; 2. Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, CHN）

Abstract: Zn thin films were deposited on quartz glass substrates using the magnetron sputtering method, whereby ZnS thin films were formed via low-temperature sulfurization annealing. Finally, annealing of ZnS films was conducted at high temperatures of 500～800 ℃ in an argon atmosphere for 1 hour. The effect of annealing temperature on the properties of the ZnS films thus obtained was investigated by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectrocscopy (EDS), and ultraviolet (UV) visible spectrophotometer. The results show that the ZnS thin film prepared by low-temperature sulfurization has a hexagonal structure. After high-temperature annealing, the grain size on ZnS films increased, and their transmittance in the visible light range was approximately 80% within bandgaps of 3.59～3.63 eV. With further increases in annealing temperature, the grain size of ZnS thin films increased from 20 nm to 28 nm, the S/Zn atomic ratio decreased, and the surface morphology also changed. Sulfur impurities appeared in the ZnS films after high-temperature annealing at temperatures ≥600 ℃. The optimal high-temperature annealing temperature was 500 ℃, and the resulting ZnS film exhibited good film quality.

Key words: ZnS thin films; magnetron sputtering; sulfidation; optical properties

收稿日期：2024－08－24.

基金项目：国家自然科学基金项目(11975173)；武汉科技大学冶金工业过程系统科学湖北省重点实验室开放基金项目(Y201713).

* **通信作者：**张仁刚

0　引言

ZnS 是一种重要的 n 型Ⅱ-Ⅵ族宽带隙化合物半导体材料，有闪锌矿（立方）和纤锌矿（六方）两种稳定的晶体结构，其在室温下的带隙分别为 3.6 和 3.8 eV，并且有较大的激子结合能（40 meV）、较小的玻尔半径（2.4 nm）和较高的透光率[1-3]。与有毒的传统缓冲层材料 CdS（带隙为 2.4 eV）相比，ZnS 的组成元素无毒、资源丰富、成本低，可以替代 CdS 用于制备无 Cd 太阳能电池，并能改善其短波段量子效率，提高短路电流[4]。如 Talbi 等[5]模拟研究了 AZO/ZnS/CZTS 太阳电池特性，并分析温度、厚度、电子密度和缺陷密度对 ZnS 缓冲层及其太阳能电池的影响，结果表明其最大效率可达 11.86%。Qiu 等[6]则研究了无掺杂的 ZnS/p-Si 异质结太阳能电池，其最高能量转换效率可达 10.94%。

由于 ZnS 性能优异，其在电致发光、力致发光、紫外光探测、透明导电、红外窗、光催化、生物检测等领域均展现出广阔的应用前景[7-13]。高质量 ZnS 薄膜制备与研究是其应用于太阳能电池和光探测等薄膜型器件的基础。目前，ZnS 薄膜可以通过磁控溅射[3,8]、真空热蒸发[14]、脉冲激光沉积[15]、化学水浴沉积[16]、喷雾热解[9]等多种方法来制备。其中，磁控溅射具有成膜均匀、膜致密和附着力好、易规模化、性能可调控等诸多优点。此前，以溅射法制备 ZnS 薄膜大多采用化合物陶瓷靶材，而与金属靶材相比，前者制备成本高，导热性差，大功率溅射时易出现靶材开裂，且薄膜化学成分可控性也不理想。因此，近几年，研究者使用了 Zn 金属靶材，通过磁控溅射方法沉积 Zn，然后将 Zn 在硫蒸气中退火制备出 ZnS 薄膜[17]。这是一种低成本、高效的 ZnS 薄膜制备方法。

众所周知，退火条件对材料性能有着重要影响。如 Shan 等[18]的研究结果显示，随着退火中硫压上升，化学水浴沉积的 ZnS 薄膜晶粒尺寸变大，薄膜更均匀致密，透光率也得到了提高。党新志等[19]研究发现通过在硫蒸气中对磁控溅射沉积的 ZnS 薄膜进行退火处理，薄膜质量得到明显改善。但这些研究中，硫化退火前要先将薄膜样品和硫粉真空封装在石英安瓿中，操作过程比较繁琐。目前，关于石英管非真空封装退火对 ZnS 薄膜性能影响规律的研究仍较为缺乏，然而这一研究对于深入理解 ZnS 薄膜的生长机理，探究其高效低成本制备方法及应用都具有重要意义。

本文首先采用磁控溅射法在基底上沉积 Zn 薄膜；然后将 Zn 薄膜置于硫蒸气中进行 200 ℃预热和 400 ℃低温硫化；随后在 500～800 ℃高温下对硫化后的样品进行退火处理得到 ZnS 薄膜；最后，使用 XRD，SEM，EDS 和紫外-可见分光光度计等仪器，研究高温退火对所制备的 ZnS 薄膜结构、形貌、成分和光学性能的影响，并分析其生长机理。

1　实验

1.1　原料及样品制备

利用 ADV-J-400 真空镀膜机在室温下先磁控溅射沉积 Zn 薄膜，所用金属 Zn 靶材纯度为 99.99%，其直径为 60 mm、厚度为 5 mm，基片材料为石英玻璃，分别置于清洗液、去离子水、丙酮、乙醇中超声清洗 10 min，烘干后置于真空镀膜机内。沉积前真空室的本底真空为 4×10^{-3} Pa，工作气体是高纯度的氩气，溅射气压为 1.5 Pa，沉积时间为 3 min，直流溅射功率为 80 W。然后，将溅射沉积的 Zn 薄膜和 3 g 硫粉分别置于两只石英舟中，并一起置于外直径 Φ 为 35 mm、长为 200 mm 的一端封闭的小石英试管中，最后将小石英试管置于水平管式炉中，如图 1 所示。退火前，先将管式炉密封抽真空至 10 Pa，随后通入高纯氩气，使石英管内气压维持在 1 atm，然后开始退火。退火过程为：首先在 200 ℃预热 1 h，随后升温至 400 ℃低温硫化 1 h，得到 ZnS 薄膜，最后分别升温至 500，600，700，800 ℃高温下退火 1 h。在整个实验中升温速率都为 5 ℃/min，降温则采用自然冷却。

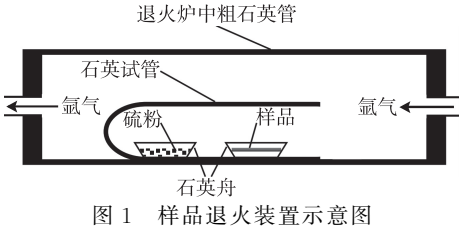


图 1　样品退火装置示意图

1.2　样品表征

利用德国 Bruker 公司 D8/ADVANCE 型 X 射线衍射仪（XRD）对样品进行晶体结构和物相测试，X 射线源为 CuKα。选用 Hitachi 公司 S-4800 型扫描电子显微镜（SEM）观察样品的表面形貌，其自带 X 射线能谱仪（EDS）测试样品成分。用 DU2600 型 UV-VIS 分光光度计测试样品的透射光谱，扫描波

长为 300～11 000 nm。使用德国 Dektak XT 台阶仪测试薄膜样品的厚度。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

如图 2 为低温硫化制备的 ZnS 薄膜在高温退火前后的 XRD 图。从图中可以看到，高温退火前，低温硫化生长的 ZnS 薄膜有三个衍射峰，分别出现在 2θ 等于 28.88°，47.81°和 56.59°的位置，对应六方相 ZnS 的(002)，(110)和(112)晶面(JCPDS No. 36-1450)。同时还发现，(002)晶面的衍射峰强度最大，而其余两个峰强度较弱，甚至难以发现，这表明该 ZnS 薄膜沿(002)晶面择优生长。在 500℃高温退火后，(002)衍射峰强度增加，说明其结晶性有所提高。随着高温退火温度上升至 600 ℃，(002)衍射峰强度进一步增加，且衍射峰变得更加尖锐，表明其结晶性得到进一步改善。当高温退火温度分别上升至 700 和 800 ℃时，(002)衍射峰强度仍有相应增加。由此可见，高温退火对 ZnS 薄膜的结晶性有着明显改善，而且随着退火温度的升高，ZnS 结晶性持续提高。

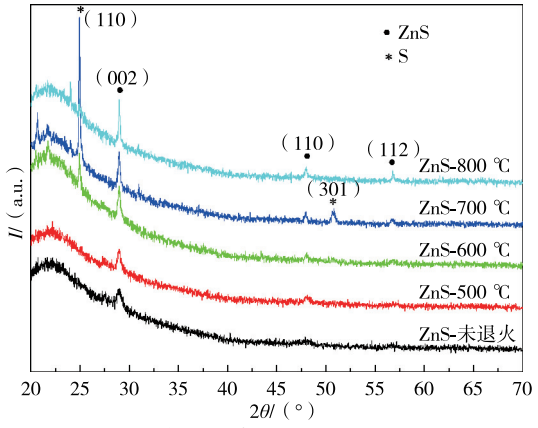


图 2 ZnS 薄膜在高温退火前后的 XRD 图

另外，从图 2 中还可以发现，在 600～800 ℃高温退火后，在 2θ 等于 24.91°位置出现了衍射峰，这来自于硫的(110)晶面(JCPDS No. 52-1035)。其中，在 700 ℃高温退火所得 ZnS 薄膜中，硫(110)晶面的衍射峰最强，同时在 2θ 等于 50.67°位置出现了硫的(301)衍射峰(JCPDS No. 52-1035)。这表明：600～800 ℃高温退火后的 ZnS 薄膜样品中出现了硫的杂质相。此外，晶体内的原子扩散系数随温度呈指数增加[20]。在低于 600 ℃的温度下，硫原子的扩散速率相对较小，难以扩散到薄膜表面，所以在 500 ℃退火的 ZnS 薄膜样品中没有出现硫杂质相；当退火温度大于等于 600 ℃时，ZnS 晶体中硫扩散速率明显增加，导致所得薄膜中出现硫杂质相。

根据以上 XRD 结果，可以由谢乐公式计算 ZnS 薄膜的晶粒尺寸：

$$D = 0.89\lambda / B\cos(\theta) \quad (1)$$

式中，D 为平均晶粒尺寸，其单位为 nm，λ 为铜靶发射出的 X 射线波长(0.154 nm)，B 为 XRD 图谱中衍射峰的半高宽(FWHM)，θ 为入射角。

晶粒尺寸计算结果如表 1 所示。可见，退火前的 ZnS 晶粒尺寸为 15 nm，晶粒细小。经过高温退火后，晶粒尺寸和膜厚明显增加，而且，随着退火温度的升高，晶粒尺寸从 20 nm 增加到 28 nm，膜厚从 266 nm 增加到 605 nm。这表明，更高的退火温度有助于改善 ZnS 的结晶性。然而，与其他硫化退火制备的 ZnS 薄膜相比[19]，此次制备的 ZnS 薄膜的晶粒尺寸更小，这是因为前者的退火过程都在硫蒸气气氛中进行的，而硫蒸气气氛退火更有利于 ZnS 晶体生长。

表 1 不同高温退火的 ZnS 薄膜(002)晶面的晶体参数

退火温度	膜厚/nm	半高宽	晶粒尺寸/nm
未退火	166	0.553	15
500 ℃	266	0.415	20
600 ℃	407	0.375	22
700 ℃	605	0.336	25
800 ℃	605	0.296	28

2.2 光学性质分析

如图 3 是低温硫化生长的 ZnS 薄膜在高温退火前后的紫外-可见透过光谱。从该图可以观察到，所有的样品在 400～1 100 nm 波长范围内的平均透光率约为 80%。此外，所有样品都在 340 nm 附近出现明显陡峭的光吸收边，这对应于 ZnS 的特征吸收边，表明所有的薄膜样品的主要成分均为 ZnS 晶体

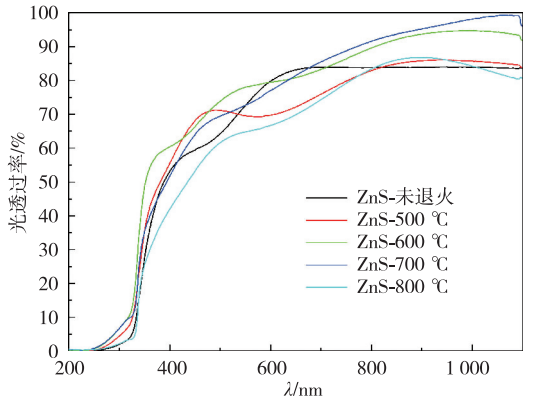


图 3 ZnS 薄膜在高温退火前后的紫外-可见透过光谱

相，这与 XRD 分析基本一致。从图 3 中还发现，随着退火温度的上升，吸收边呈现出先变陡峭而后又宽化的趋势。其中，经过 800 ℃高温退火的样品的吸收边更加宽化，而且其平均透光率在所有样品中达到最低。这可能是经过 800 ℃退火的样品晶粒内部严重缺硫，薄膜质量变差所导致。

根据紫外-可见透过光谱数据和薄膜厚度，可以计算得出经过高温退火的 ZnS 薄膜的光吸收系数 $(\alpha h\nu)^2$ 随光子能量 $h\nu$ 变化的关系，如图 4 所示。通过该图可以得到低温硫化生长的 ZnS 薄膜及其分别于 500，600，700 和 800 ℃下进行高温退火后的薄膜样品的光学带隙分别为 3.56，3.59，3.63，3.61，3.61 eV，其中 600 ℃高温退火后的 ZnS 薄膜带隙最高。所得 ZnS 薄膜光学带隙值略高于文献[9]报道的结果。

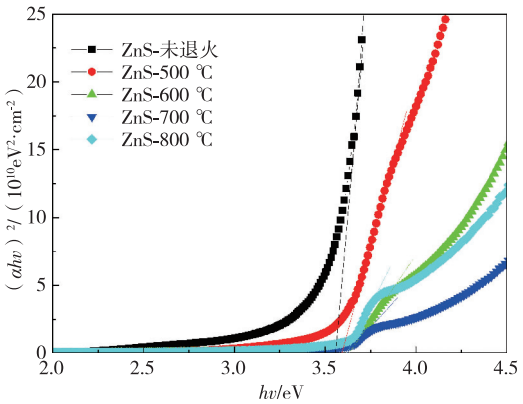


图 4　ZnS 薄膜在高温退火前后的光吸收系数与光子能量的关系

2.3　成分分析

利用 EDS 对所有的样品进行了成分测试，根据测试结果，可以得出 ZnS 薄膜样品的 S/Zn 原子比。图 5 给出了低温硫化生长的 ZnS 薄膜 EDS 图。可以看到，图中出现了 S，Zn，Si，O 四个元素的峰，没有出现其他元素的峰。其中，Si 和 O 的峰来源于石英玻璃衬底，S 和 Zn 的峰来源于衬底上的 ZnS 薄膜，该薄膜的 S/Zn 原子比为 0.87，具有较佳的硫化锌化学计量比成分。图 6 是低温硫化生长的 ZnS 薄膜在高温退火后的 S/Zn 原子比。可以看出，随着退火温度的升高，S/Zn 原子比呈现出下降的趋势。其中 500 和 600 ℃高温退火后的样品的 S/Zn 原子比差别不大，接近 0.9，表明其成分较佳。在 700 ℃高温退火后样品中 S/Zn 原子比下降为 0.75，在 800 ℃高温退火后样品中 S/Zn 原子比达到最低 0.7，这表明该 ZnS 薄膜质量变差，严重缺硫，证实了紫外-可见透过光谱的分析结果。根据 XRD 和 EDS 等结果分析得到 ZnS 薄膜在氩气中高温退火生长特点为：(1)高温退火能改善 ZnS 薄膜结晶性，在低于 600 ℃温度退火，硫外扩散很慢，几乎没有挥发和杂质硫形成。(2)在大于等于 600 ℃下温度退火，晶体中硫外扩散到晶粒表面将变快，然后通过晶粒间隙扩散到薄膜表面，最后挥发损失；并且随着温度升高，硫的挥发损失增加。(3)薄膜中的硫杂质相是在退火冷却降温阶段(主要是低于硫的沸点后)逐渐产生。此外，在退火过程中，硫通过扩散占据硫空位缺陷，改善了 ZnS 薄膜成分和质量[19]。可见，缺陷对退火 ZnS 薄膜生长和性能改善有重要影响，而缺陷对高温退火 ZnS 薄膜的微观生长机理及其性能的影响将会在下一阶段研究工作中进行。

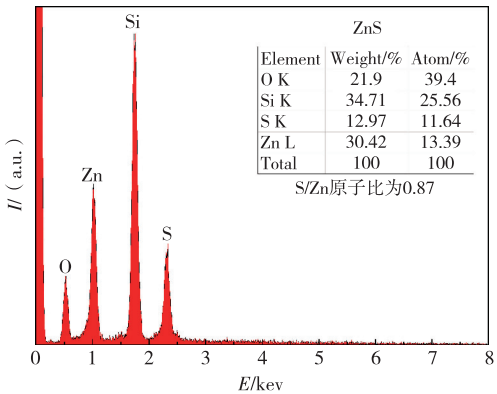


图 5　ZnS 薄膜 EDS 图

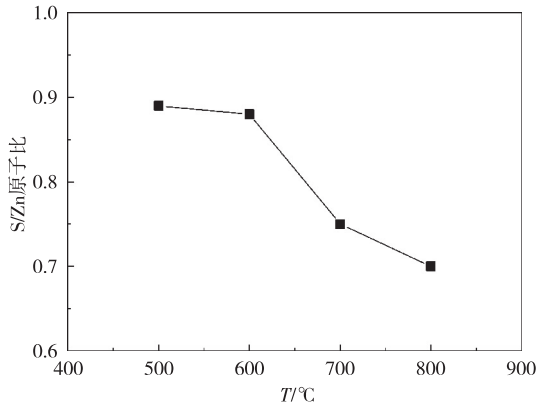


图 6　ZnS 薄膜在高温退火后的 S/Zn 原子比

2.4　形貌分析

图 7 是低温硫化生长的 ZnS 薄膜在高温退火前后的 SEM 图。从图中可以看到，高温退火前的 ZnS 薄膜晶粒细小，这与 XRD 分析吻合。经过 500 ℃高温退火后的样品，薄膜表面的晶粒尺寸有所增加，并且薄膜更致密。当退火温度升高到 600 ℃时，样品表面形貌发生了明显变化，这可能是在样品中形成

了硫杂质相，但是硫并没有完全覆盖样品表面。随着温度的进一步升高，在 700 ℃退火的样品的表面形貌与 600 ℃退火的样品表面形貌类似，并且前者已经被硫杂质相完全覆盖。当温度升高到 800 ℃时，样品表面形貌又发生了变化，薄膜更为致密。这些变化与 XRD 和 EDS 等分析结果完全一致。

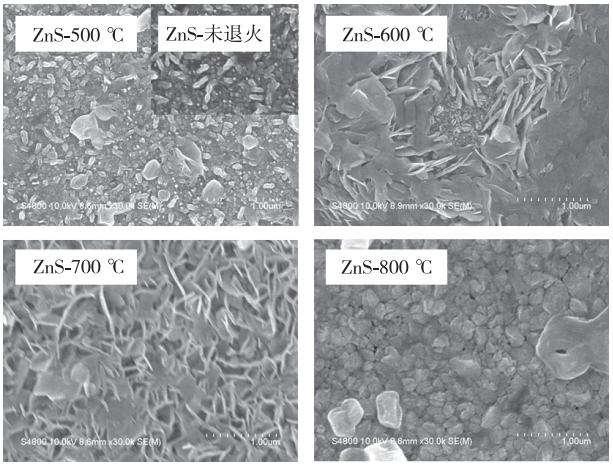


图 7 ZnS 薄膜在高温退火前后的 SEM 图

3 结论

本文研究了高温退火对低温硫化生长的 ZnS 薄膜性能的影响，所得结论如下：

(1)低温硫化生长的 ZnS 薄膜在氩气中高温退火后，所得薄膜均为六方结构，高温退火改善了薄膜结晶性；随着退火温度的升高，ZnS 晶粒尺寸增大；所得 ZnS 薄膜在 400～1 100 nm 范围内有较高的光透过率，光学带隙为 3.59～3.63 eV，S/Zn 原子比为 0.70～0.89。

(2)当退火温度大于或等于 600 ℃时，薄膜中出现了硫杂质相，表面形貌发生了变化，这与 ZnS 薄膜中硫的外扩散有关，硫杂质是在冷却降温阶段产生的。

(3)ZnS 薄膜在 500 ℃下退火 1 h，所得薄膜具有较佳的结晶度、透光率特性，纯度较高且无杂质相硫。硫化法制备的 ZnS 薄膜质量仍有待改善，并且研究薄膜中的缺陷及其对薄膜性能和微观生长机理的影响非常重要，这将在下一阶段研究中进一步探讨。

参考文献：

[1] Trindade T, O'Brien P, Pickett N L. Nanocrystalline semiconductors: Synthesis, properties, and perspectives[J]. Chemistry of Materials, 2001, 13(11): 3843-3858.

[2] Lu F, Cai W P, Zhang Y G, et al. Fabrication and field-emission performance of zinc sulfide nanobelt arrays[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111(36): 13385-13392.

[3] 李远洁，朱 瑄，赵玉清. 衬底温度对柔性硫化锌薄膜结构与光学性能的影响[J]. 真空科学与技术学报，2023，43(3)：245-251.
Li Yuanjie, Zhu Xuan, Zhao Yuqing. Effect of substrate temperature on structural and optical properties of flexible ZnS thin films[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2023, 43(3): 245-251.

[4] Nakada T, Mizutani M. 18% efficiency Cd-free Cu(In,Ga)Se_2 thin-film solar cells fabricated using chemical bath deposition (CBD)-ZnS buffer layers[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2002, 41: L165-L167.

[5] Talbi A, Khaaissa Y, Nouneh K, et al. Effects of temperature, thickness, electron density and defect density on ZnS based solar cells: SCAPS-1D simulation[J]. Materials Today: Proceedings, 2022, 66: 116-121.

[6] Qiu K F, Xie Q, Qiu D P, et al. Power-loss analysis of a dopant-free ZnS/p-Si heterojunction solar cell with WO_3 as hole-selective contact[J]. Solar Energy, 2018, 165: 35-42.

[7] 伍晓莉，宋来鑫，赖孟依，等. 柔性 ZnS∶Cu 电致发光器件制备和性能研究[J]. 2023，42(2)：181-186.
Wu Xiaoli, Song Laixin, Lai Mengyi, et al. Fabrication and properties of flexible ZnS∶Cu electroluminescent devices[J]. Electronic Components and Materials, 2023, 42(2): 181-186.

[8] Wang Y K, Fan J T, Su H, et al. The determining role of stacking fault in the mechanoluminescence properties of ZnS∶Mn thin films[J]. Applied Surface Science, 2024, 656: 159583.

[9] Balakarthikeyan R, Santhanam A, Vinoth S, et al. Enhancing the optoelectronic properties of low-cost nebulizer spray pyrolysis (NSP) prepared ZnS thin film through praseodymium doping for photodetector applications[J]. Materials Science and Engineering B, 2023, 289: 116213.

[10] Wang C F, Hu B. Photoelectric properties of ZnS/Au/ZnS transparent conductive tri-layer films[J]. Optics and Laser Technology, 2017, 94: 217-220.

[11] Lin Z Q, Wang G G, Li L H, et al. Preparation and protection of ZnS surface sub-wavelength structure for infrared window[J]. Applied Surface Science, 2019, 470: 395-404.

[12] Jacoba J M, Rajana R, Aji M, et al. Bio-inspired ZnS quantum dots as efficient photo catalysts for the degradation of methylene blue in aqueous phase [J]. Ceramics International, 2019, 45(4): 4857-4862.

[13] Safari S, Amiri A, Badiei A, et al. FRET probe for selective and sensitive detection of vitamin A by cadmium free quantum dots (ZnS)[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2020, 231:

118062.

[14] 刘　祺，徐均琪，苏俊宏，等. 热蒸发技术制备梯度折射率薄膜的研究[J]. 真空，2022，59(6)：22-28.
Liu Qi，Xu Junqi，Su Junhong，et al. Study on gradient index films prepared by thermal evaporation technology[J]. Vacuum，2022，59(6)：22-28.

[15] 李树锋，王　丽，高东文. 基片温度对脉冲激光沉积 ZnS：Co 薄膜微结构及光学性质的影响研究[J]. 真空科学与技术学报，2023，43(9)：738-744.
Li Shufeng，Wang Li，Gao Dongwen. Effects of substrate temperature on the structural and optical properties of ZnS：Co thin films by pulsed laser deposition[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology，2023，43(9)：738-744.

[16] Jrad A，Naouai M，Ammar S，et al. Structural，morphological，optical and luminescence investigations of chemical bath deposited Ni：ZnS thin films[J]. Materials Today Communications，2021，29：102746.

[17] 张　超，张仁刚，杨　光，等. 硫化时间对两步硫化法制备 ZnS 薄膜性能的影响[J]. 武汉科技大学学报，2022，45(2)：93-98.
Zhang Chao，Zhang Rengang，Yang Guang，et al. Effects of sulfidation time on properties of ZnS thin film prepared by two-step sulfidation[J]. Journal of Wuhan University of Science and Technology，2022，45(2)：93-98.

[18] Shan R，Yi J，Zhong J X，et al. Effect of sulphur pressure on properties of ZnS thin flm prepared by chemical bath deposition technique [J]. Journal of Materials Science：Materials in Electronics，2019，30：13230-13237.

[19] 党新志，张仁刚，张　鹏，等. 不同硫压退火对溅射沉积 ZnS 薄膜性能的影响[J]. 物理学报，2023，72(3)：034207.
Dang Xinzhi，Zhang Rengang，Zhang Peng，et al. Effect of different sulfur pressure annealing on properties of sputtering-deposited ZnS thin films[J]. Acta Physica Sinica，2023，72(3)：034207.

[20] 吴自勤，王　兵. 薄膜生长[M]. 科学出版社，2001：143.
Wu Ziqin，Wang Bing. Thin Film Growth[M]. Science Press，2001：143.

作者简介：

王朋杰(1996—)，男，山西省临汾市人，硕士，主要研究方向为Ⅱ-Ⅵ族半导体薄膜；

张仁刚(1973—)，男，湖北省武汉市人，教授，博士，主要研究方向为半导体薄膜。