材料、结构及工艺

DOI: 10.16818/j.issn1001－5868.20260302001

Au-Ag双元共掺杂对ZnS薄膜性能的影响

李佩伦[1,2],张仁刚[1*],张 鹏[2],曹兴忠[2],王宝义[2]

(1. 武汉科技大学,武汉 430081; 2. 中国科学院高能物理研究所,北京 100049)

摘 要: 为探究Au-Ag共掺杂对ZnS薄膜微观结构与性能的影响,文章采用射频磁控溅射法制备了不同Ag含量的ZnSAu:Ag薄膜,并经600℃真空硫化退火。利用XRD、SEM、AFM、紫外-可见光谱及正电子湮没谱(DBS)等进行系统表征。结果表明,所有薄膜为立方相且沿(111)面择优生长,Au/Ag的引入促进了薄膜晶粒的生长和厚度的增加。随着Ag浓度增加,薄膜光学带隙单调递减;微观缺陷分析证实,Au/Ag原子有效占据了Zn位点,填补了锌空位(V_{Zn}),减少了晶格缺陷,同时降低了薄膜的带隙值。该研究为调控ZnS的光电性能提供了参考。

关键词: 磁控溅射; ZnSAu:Ag薄膜; 光学性能; 微观缺陷

中图分类号: TN304.2 **文章编号:** 1001－5868(2026)04－0690－06

Effects of Au-Ag Co-Doping on Properties of ZnS Thin Films

LI Peilun[1,2], ZHANG Rengang[1], ZHANG Peng[2], CAO Xingzhong[2], WANG Baoyi[2]

(1. Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, CHN; 2. Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, CHN)

Abstract: To investigate the effects of Au-Ag co-doping on the microstructure and properties of ZnS thin films, ZnSAu: Ag thin films with varying Ag contents were prepared using radio-frequency (RF) magnetron sputtering and were subsequently subjected to vacuum sulfurization annealing at 600℃. Systematic characterizations were conducted using X-ray diffraction analysis, scanning electron microscopy, atomic force microscopy, UV-Vis spectroscopy, and Doppler broadening spectroscopy. The results demonstrate that all films exhibit a cubic phase with a preferred orientation along the (111) plane, and the introduction of Au/Ag significantly promotes a dense, vertical columnar growth. With increasing Ag concentration, the optical bandgap of the film decreases monotonically. Furthermore, microscopic defect analysis confirms that the large-radius Au/Ag atoms effectively occupy the Zn sites. Therefore, this co-doping strategy successfully fills the intrinsic zinc vacancies (V_{Zn}) and optimizes the lattice stoichiometry. Consequently, the bandgap is effectively reduced and the crystalline quality is significantly improved, providing a valuable reference for precise tuning of the optoelectronic properties of ZnS.

Key words: magnetron sputtering; ZnSAu:Ag thin films; optical properties; microdefects

0 引言

硫化锌(ZnS)作为一种典型的II-VI族直接带隙半导体,因其稳定的结构和优异的光电特性,在红外窗口[1]、平板显示[2]、太阳能电池缓冲层[3-6]以及光催化[7-9]等领域展现出巨大的应用潜力。本征

收稿日期:2026－03－02.

基金项目:国家自然科学基金项目(11975173).

*通信作者:张仁刚

ZnS的禁带宽度通常在3.5～3.7 eV之间，虽然在紫外波段有较高的透明度和折射率，但却限制了其对可见光的吸收效率。纯ZnS通常呈高阻态，难以实现稳定的p型掺杂，这限制了其在高性能光电器件中的进一步应用。杂质元素掺杂是调控ZnS能带结构、导电性能及发光特性的有效手段，其中单一元素掺杂是传统策略。研究表明，Cu掺杂不仅能诱导ZnS从n型向p型转变，还能通过引入受主能级和硫空位有效捕获电子，提升光催化活性[10-11]。同时，Mn、Fe等过渡金属及稀土元素的掺杂也在发光调控及磁性引入方面取得了显著成果[12-14]。但单元素掺杂拓宽光谱响应范围的能力有限，难以实现全光谱的有效利用[15-16]，且高浓度掺杂极易在晶界处形成非辐射复合中心，导致发光猝灭或载流子寿命缩短[17-18]。更关键的是单一元素难以同时满足对导电性、磁性及结构稳定性的多重调控需求，这限制了ZnS在复杂环境下的多功能集成应用。

通过两种或多种元素的协同作用，可以实现电荷补偿、晶格畸变调控及功能集成。例如，Mn/Ag共掺杂成功实现了发光颜色从单色到白色的连续调控[19]，而Cu/In的双向共掺杂被证实能更有效收缩带隙并优化电荷传输路径[15]。目前的共掺杂研究多集中于“过渡金属＋稀土”或异质结复合体系，且样品形态多为粉体或量子点，而Au-Ag共掺杂在ZnS薄膜中的研究仍相对匮乏。鉴于此，本文采用磁控溅射工艺制备了Au含量固定、Ag含量改变的ZnSAu∶Ag薄膜，系统探究了Au-Ag协同作用对ZnS薄膜微观结构、光学性质和缺陷的调节机制。

1　实验过程

1.1　实验原料及样品制备

实验采用射频磁控溅射技术在石英玻璃基底上制备了纯ZnS、ZnSAu以及Ag含量递增的ZnSAu∶Ag薄膜。溅射靶材选用高纯度的纯ZnS陶瓷靶和掺杂量为5 wt%的ZnSAu复合陶瓷靶，靶材直径为60 mm，厚度为4 mm。为了实现Ag元素浓度的调控，在ZnSAu靶材表面的不同位置（中心、1/2半径处及边缘处）贴附99.99%高纯银片进行共溅射，通过改变银片的位置，可以有效调节沉积薄膜中Ag的含量。薄膜的沉积过程在室温下进行，沉积室的本底真空为5×10^{-4} Pa，沉积前的基底在蒸馏水、丙酮和无水乙醇中进行过超声波清洗。沉积结束后，所有薄膜样品均进行了硫化退火处理，将沉积好的薄膜样品与8 mg纯度高于99.5%硫粉共同封装于石英管中，抽真空至5×10^{-5} Pa后熔封。随后将石英管置于管式炉中，在600℃下退火1小时，并随炉自然冷却至室温。实验制备了五组样品进行对比研究，分别标记为B_1，B_2，B_3，B_4，B_5，其中B_1表示未掺杂的纯ZnS薄膜，B_2表示5%wtAu掺杂的ZnSAu薄膜，B_3～B_5表示Ag含量依次递增ZnSAu∶Ag薄膜。

1.2　表征测试

为全面分析薄膜的微观结构演变与光电响应机制，研究采用了一系列综合表征手段。在结构与形貌分析方面，利用X射线衍射仪（XRD）鉴定晶体相结构，并通过峰强与峰位偏移评估晶格畸变与结晶质量。结合扫描电子显微镜（SEM）及能谱仪（EDS）观测薄膜表面形貌、截面生长模式及元素分布均匀性，同时借助原子力显微镜（AFM）量化表征其三维拓扑结构与表面粗糙度。在光学性能方面，通过紫外-可见分光光度计（UV-Vis）获取透射光谱并计算光学带隙。此外，特别采用对原子尺度空位缺陷极具灵敏度的正电子湮没多普勒展宽能谱（DBS），基于正电子在缺陷处的捕获与湮没机制，揭示了薄膜内部空位型缺陷的类型及其演化规律。同时，为从电子结构层面揭示Au-Ag共掺杂对ZnS能带调控的物理机制，基于密度泛函理论（DFT）中的PBE泛函对Au-Ag共掺杂ZnS体系进行了理论计算。在理论计算过程中，通过VESTA软件构建了$2\times2\times2$的立方结构ZnS超晶胞模型，该体系包含32个Zn原子和32个S原子。针对Ag-Au双元共掺杂体系，将超胞中的中心位Zn原子替换为Au原子，并保持位置和数量不变，再随机选取Zn位点用Ag替代，Ag个数依次增加为1个、2个。

2　结果与讨论

2.1　XRD分析

如图1为样品的XRD结果，所有样品都能在$2\theta\approx33.4^\circ$、38.7°、55.8°和66.6°处观察到清晰的衍射峰，这对应于立方结构ZnS（PDF#77-2100）的（111）、（200）、（220）和（311）晶面。其中，（111）晶面的衍射峰强度显著高于其他晶面，表明薄膜呈

现沿(111)晶面择优取向生长。这主要归因于在磁控溅射沉积过程中,(111)面作为立方ZnS的密排面,具有最低的表面能,容易优先生长。纯ZnS(B_1)的衍射峰强度最弱,结晶度较低。随着Au元素的引入及Ag浓度的增加(B_2~B_5),衍射峰的强度呈现先增加再减小的趋势,并在B_4样品时达到峰值,随后略有减小。该峰强增强的现象可能是源于Au、Ag原子在沉积过程中充当了异质成核中心,有效降低了ZnS的成核势垒,同时金属离子的存在促进了吸附原子在生长表面的扩散迁移,使其更容易占据热力学稳定的晶格位点,从而显著改善了薄膜的结晶质量。当Ag含量进一步增加时,过量的Ag原子与S生成Ag_2S积聚在晶界处,抑制ZnS主相晶粒的进一步生长。特别的是单Au掺杂样品B_2中出现了Au特征峰,但在引入Ag后Au峰消失,并伴随出现Ag_2S衍射峰,这表明在ZnS基质中引入Ag会促进Au进入晶格,形成了共掺杂薄膜。

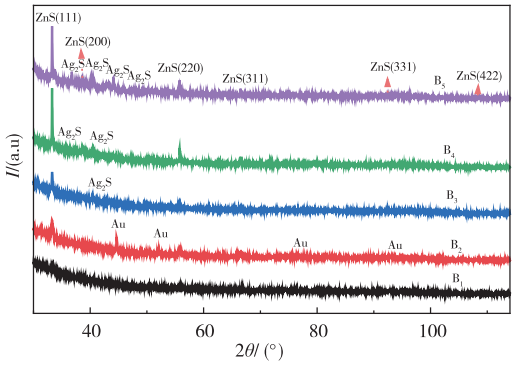
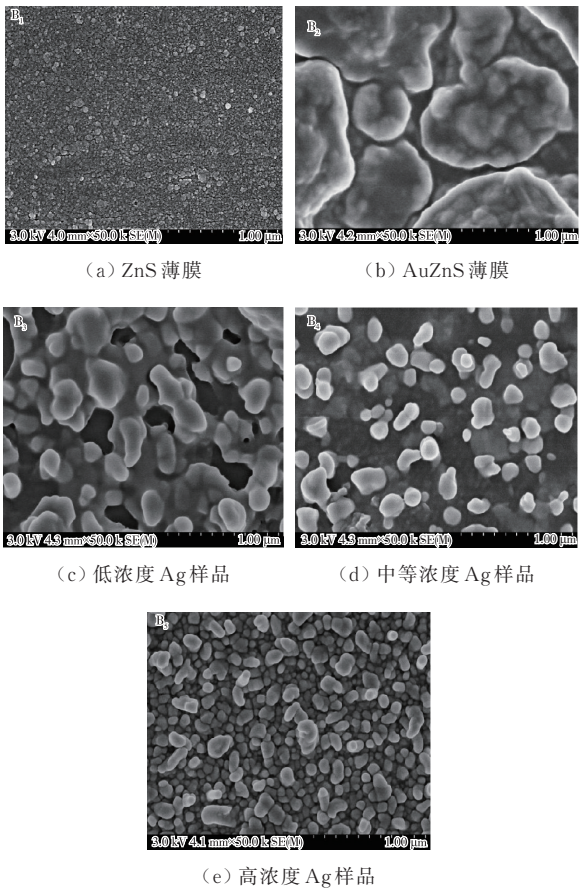


图1 ZnS、AuZnS及不同Ag含量ZnSAu:Ag薄膜的XRD

2.2 形貌分析

如图2中纯ZnS样品表面为细小颗粒,晶粒尺寸较小,引入Au及Ag元素后晶粒尺寸急剧增大。通过SEM图可以看到,Au-Ag共掺杂时晶粒分布更均匀,尺寸明显增大,择优生长明显。这说明Au、Ag原子降低了成核势垒,使得小晶粒吞并融合为大晶粒。在Ag浓度最高的B_5样品中,除了大尺寸的ZnS基质晶粒外,晶界处还堆积了一些不规则的小颗粒。结合XRD分析,这归因于过量的Ag形成的Ag_2S在晶界处析出。

如图3是薄膜的SEM截面图。可测得B_1~B_5样品的厚度分别约为153 nm、476 nm、401 nm、468 nm及620 nm。未掺杂的纯ZnS薄膜厚度仅为153 nm,显著低于所有掺杂样品。这表明在相同的沉积时间内,Au/Ag元素的引入极大提高了薄



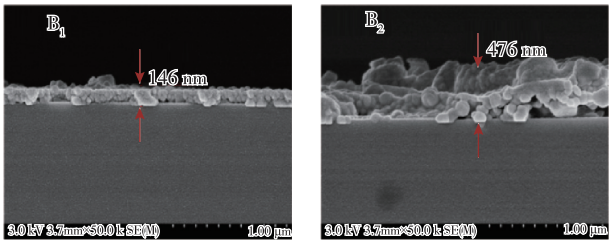
(a) ZnS薄膜 (b) AuZnS薄膜

(c) 低浓度Ag样品 (d) 中等浓度Ag样品

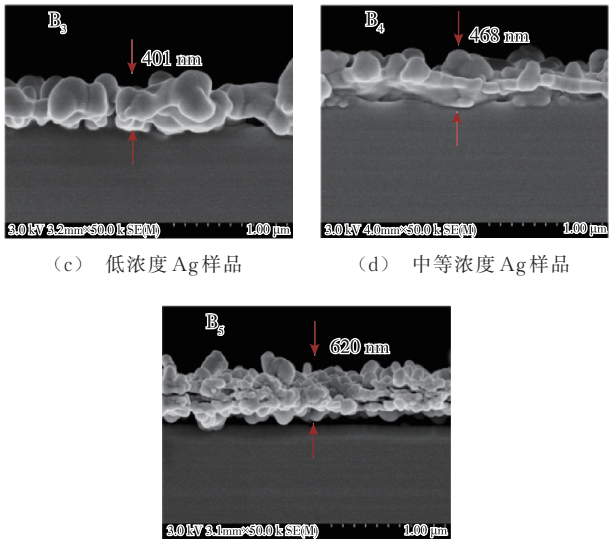
(e) 高浓度Ag样品

图2 ZnS、AuZnS以及不同Ag含量ZnSAu:Ag薄膜的SEM图

膜的沉积速率,从而促进了薄膜的生长。在Au-Ag共掺杂体系中(B_3~B_5),随着Ag浓度的增加,薄膜厚度呈上升趋势。虽然B_5样品的厚度达到了最大,但其与基底的紧密程度低于其他样品。结合XRD推测,高浓度Ag在促进晶粒生长过程中还导致了Ag_2S的生成,致使薄膜体积膨胀,易发生脱落。对比截面形貌,纯ZnS薄膜的结构稀疏,Au-Ag共掺样品后,晶粒尺寸变大,晶粒间空隙被有效填充。这种厚度与致密度的同步提升,为光生载流子提供了连续贯穿的纵向传输通道,有利于提升光电器件的收集效率。



(a) ZnS薄膜 (b) AuZnS薄膜

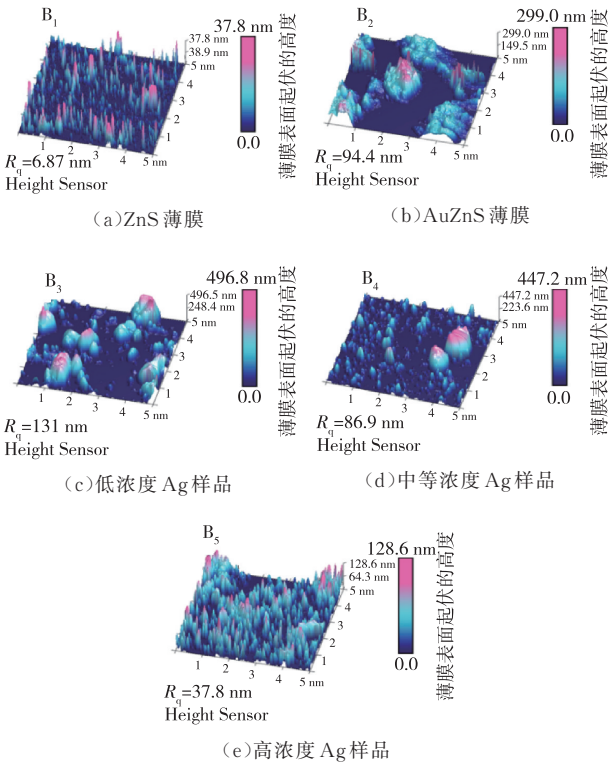


（c） 低浓度 Ag 样品　（d） 中等浓度 Ag 样品

（e） 高浓度 Ag 样品

图 3　ZnS、AuZnS 以及不同 Ag 含量 ZnSAu∶Ag 薄膜的 SEM 截面图

为进一步表征薄膜的表面形貌与平整度，利用 AFM 对薄膜样品进行了扫描，结果如图 4 所示。纯 ZnS 薄膜表面晶粒细小，使得其表面更加平滑，因此 R_q 值最小。单 Au 掺杂样品 B_2 的 R_q 升至 94.4 nm，当引入 Ag 进行共掺杂时，B_3～B_5 样品的粗糙度呈现先



（a）ZnS 薄膜　（b）AuZnS 薄膜

（c）低浓度 Ag 样品　（d）中等浓度 Ag 样品

（e）高浓度 Ag 样品

图 4　ZnS、AuZnS 以及不同 Ag 含量 ZnSAu∶Ag 薄膜的 AFM 图

增加再降低的趋势，在 B_3 样品中达 131 nm。这种粗糙度的增加归因于，当掺杂低浓度 Ag 时，Ag-Au 协同促进晶粒在垂直基底方向上快速生长，在表面形成了高低起伏的岛状晶粒，从而导致了粗糙度的增加。随着 Ag 掺杂浓度的进一步增加，薄膜粗糙度下降，这是由于生成的 Ag_2S 填充了薄膜的晶粒间隙。

2.3　成分分析

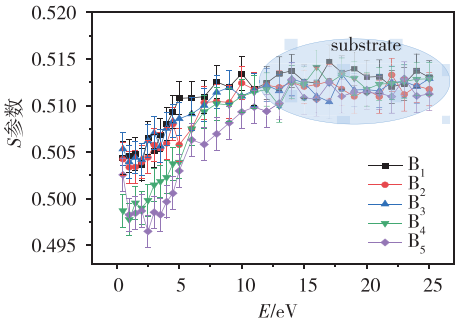
为分析样品的元素组成，对所有样品进行了 EDS 测试，结果如表 1 所示。未掺杂样品 B_1 的硫原子与金属原子之比为 1.47，这表明晶格中可能存在锌空位 V_{Zn} 缺陷。在共掺杂体系中，Au 元素的原子百分比保持在 3.10%～5.47% 的相对稳定范围内。随着 Au＋Ag 掺杂量的增加，Zn 元素的含量呈单调下降趋势，薄膜的 $R_{S/M}$ 随 Ag 掺杂浓度的增加逐渐趋近 1。该比值从 B_1 的 1.47 逐渐降低至 B_5 的 1.01，结合前面的 XRD 与 SEM 可以推测，这种化学计量比的变化是由于在 ZnS 薄膜中存在空位缺陷，Ag-Au 共掺杂后可以有效填补空位，促进晶格的完善。

表 1　ZnS、AuZnS 以及不同 Ag 含量 ZnSAu∶Ag 薄膜的 EDS 结果（原子百分比）

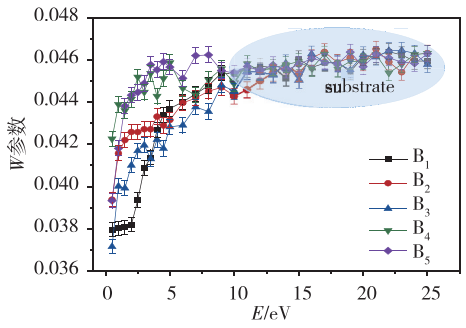
样品编号	Zn(at.%)	S(at.%)	Au(at.%)	Ag(at.%)	R_S/m
B_1	40.44	59.56	0	0	1.47
B_2	36.25	56.43	7.32	0	1.30
B_3	33.64	54.61	5.47	6.29	1.20
B_4	31.74	53.54	3.10	11.62	1.15
B_5	23.28	50.19	4.9	21.63	1.01

2.4　缺陷分析

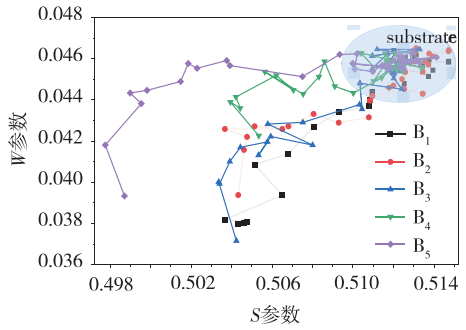
图 5 展示了样品的 S 参数随入射正电子能量 E 的变化曲线（S-E）、W 参数随能量的变化曲线（W-E）以及 S-W 参数关联图。其中，S 参数主要反映正电子与低动量价电子的湮没几率，其数值大小与空位型缺陷的浓度及尺寸呈正相关；而 W 参数反映正电子与高动量芯电子的湮没几率，对缺陷周围的化学环境极为敏感。



（a）S-E 曲线



（b）W-E曲线



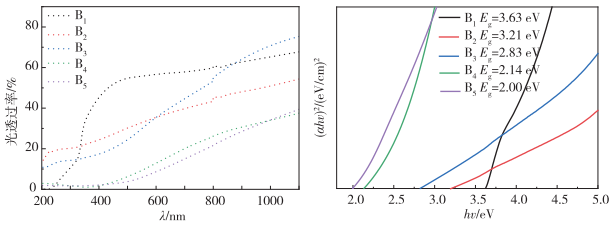
（c）S-W曲线

图5 ZnS、AuZnS以及不同Ag含量ZnSAu:Ag薄膜的正电子湮没多普勒展宽光谱

观察图5(a)的S-E曲线可知，根据正电子湮没谱学，正电子入射能量的增加对应于探测薄膜深度的增加，所有样品的S参数均呈现出从表面态向体相态过渡的特征。未掺杂样品B1的体相S参数最高，而W参数最低图5(b)。结合前文的分析结果，B1样品中可能存在高浓度的锌空位V_{Zn}或空位团簇，所以S参数较高。随着Ag-Au的引入及Ag浓度的增加，样品的S参数呈现出明显的下降趋势，同时W参数相应升高，这证实了掺杂原子对锌空位的填充效应。由于Au和Ag原子半径大于Zn，且优先占据V_{Zn}位点形成替位缺陷Au_{Zn}/Ag_{Zn}，这一过程会减小原本的空位体积，降低空位缺陷浓度，所以S参数随着掺杂浓度的增加而降低。如图5(c)的S-W参数关联曲线的点并未线性的分布在一条直线上，而是随着掺杂浓度的增加呈现出向左上方(低S、高W区域)偏移的非线性分布特征，这可能是除了V_{Zn}外，还存在其他类型的缺陷。

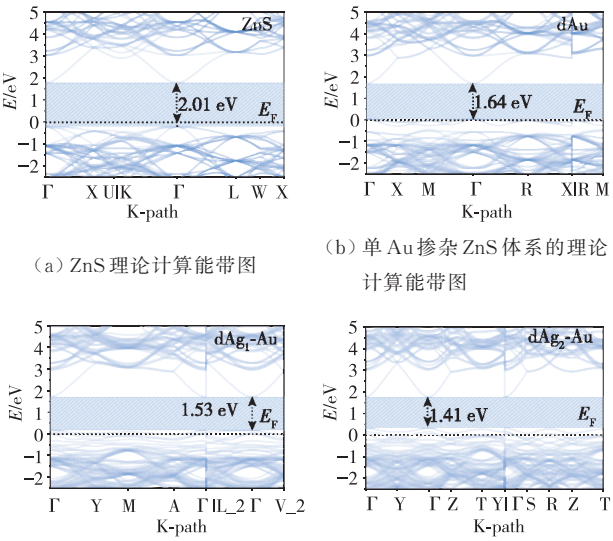
2.5 光学性质

为了进一步了解薄膜的性质，用紫外分光光度计测试了薄膜的光学性质，结果如图6所示。图6(b)显示未掺杂的纯ZnS薄膜(B_1)在可见光区域表现出较高的透过率及陡峭的本征吸收边，随着Au的引入及Ag浓度的梯度增加，薄膜的平均透过率普遍降低，特别是在高浓度掺杂样品(B_5)中下降最为明显。这主要归因于少量Ag_2S的生成及晶粒粗化，增强了光子在薄膜表面的漫反射与晶界散射损耗；同时，高浓度的Ag引入了额外的自由载流子吸收，且Ag_2S带隙值为0.96 eV[20]具有强光吸收能力，导致薄膜透明度下降。由图6(b)可以得到薄膜的带隙变化范围为3.63～2.0 eV，明显高于Ag_2S。图7是Ag-Au共掺杂体系的能带计算结果，随着Ag掺杂浓度的增加，体系的带隙值呈现递减趋势，与实验的带隙变化趋势一致。带隙收缩主要源于Au/Ag的d轨道电子与S的p轨道在价带顶附近的强杂化作用，致使价带顶上移，从而导致带隙减小。值得注意的是，基于广义梯度近似(GGA)下的PBE泛函通常会导致半导体带隙被低估，这是因为PBE泛函在处理电子交换关联作用时未能准确描述激发态性质。尽管如此，PBE泛函仍能正确预测电子结构的相对变化趋势，解释掺杂引起的带隙收缩。



（a）紫外-可见透射光谱 （b）$(\alpha h\nu)^2$-$h\nu$关系曲线及光学带隙拟合图

图6 ZnS、AuZnS以及不同Ag含量的ZnSAu:Ag薄膜的光谱和带隙图



（a）ZnS理论计算能带图 （b）单Au掺杂ZnS体系的理论计算能带图

（c）低浓度Ag掺杂AuZnS体系的理论计算能带图 （d）高Ag掺杂AuZnS体系的理论计算能带图

图7 能带图

3 结论

本文系统研究了Au-Ag共掺杂对磁控溅射制备的ZnS薄膜性能的影响，所得结论如下：

（1）Au、Ag共掺杂显著改善了ZnS薄膜的结晶性，薄膜呈现立方结构并沿（111）晶面择优生长。金属原子的引入，有利于晶粒的生长和薄膜致密度的提升。

（2）随着Ag掺杂浓度的增加，薄膜透过率下降。薄膜的带隙逐渐减小是由于Au-d、Ag-d轨道电子与S-p轨道电子发生杂化作用。

（3）未掺杂ZnS薄膜中存在较高的锌空位（V_{Zn}）缺陷，而Au、Ag共掺杂有效减少了这些锌空位，促进了薄膜的化学计量比趋近1，改善了薄膜的质量。

参考文献：

[1] Thakur A, Raj M, Kumar S, et al. Enhancing photovoltaic parameters through anti-reflective coatings: a DFT and machine learning-based study [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2026, 209: 113320.

[2] Carranza J, González L A, Escorcia-García J. Luminescence enhancement of Mn^{2+}-doped ZnS nanoparticles by insertion of Dy^{3+} ions[J]. Ceramics International, 2025, 51(25): 46268-46276.

[3] Ayyaz A, Kaleem M, Nasir A, et al. Investigation of optoelectronic and photovoltaic characteristics of A2NaAlI6 (a = Rb, Cs)-based perovskite solar cells with different charge transport layers: DFT and SCAPS-1D simulation[J]. Solar Energy, 2025, 299: 113738.

[4] Chen Z, Tahir M, Muhammad F, et al. InP/ZnS core/shell quantum dots: synthesis, characterization and their application in fullerene derivative based flexible solar cells[J]. Results in Physics, 2025, 69: 108120.

[5] Adul J A, Eya H I, Mishra N, et al. DFT insights into the optoelectronic, valence band photoemission spectra, and interface band alignment properties of Zn_3P_2 solar absorber[J]. Materials Today Communications, 2025, 49: 114275.

[6] Rahman M H, Ahmed F, Elboughdiri N, et al. Comprehensive analysis of Sr3PCl3 absorber for solar cells using DFT, SCAPS-1D, and machine learning techniques[J]. Polyhedron, 2025, 280: 117676.

[7] Zhang Z, Li L, Yang P, et al. Bidirectional puckering exciting superior optoelectronic performance of ZnS/graphene/ZnO heterostructures[J]. Renewable Energy, 2025, 244: 122725.

[8] Behin J, Amiri P, Ghabaee S. Auto-photocatalytic valorization of ZnS into ZnS/ZnO nanocomposite using O3/UV oxidation for photocatalytic dye degradation [J]. Journal of Environmental Management, 2025, 389: 126166.

[9] Zhang J, Qi K, Pitcheri R, et al. Engineering ZnS quantum dots for photocatalysis: synthesis, modifications, and multifunctional applications[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2025, 65: 100722.

[10] Guo Y, Qu J, Zhang Z, et al. Outstandingly selective n-butanol gas sensor based on ZnS/NiO lychee-shaped nanospheres[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2025, 433: 137573.

[11] Chandrika R H, Mary S S, Pavithraa A R, et al. Unravelling the effect of iron doping on ZnS nanoparticles for improved antibacterial, and photocatalytic properties [J]. Ceramics International, 2025, 51(25): 46777-46790.

[12] Hu Y, Lu X, Xu R, et al. Long-Term Stable, Multi-Watt direct femtosecond amplification based on Cr: ZnS[J]. Optics & Laser Technology, 2025, 188: 112924.

[13] Jamali S B, Qamar T H, Hassan S U, et al. 3D CuS/ZnS snowflakes as multi-waveband microwave absorbers [J]. Materials Chemistry and Physics, 2025, 340: 130821.

[14] Cao Y, Xu L, Wang A, et al. A double-layer Ag/ZnS: Ag/ZnS/ITO memristor device for artificial synapse[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2025, 1031: 181021.

[15] Sun Y, Zhou Z, Yu Q, et al. Selective separation of ZnS and FeS from refractory marmatite *via* vertical gradient condensation [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2025, 201: 107501.

[16] Liu H, Shao Y, Song Z, et al. Mechanoluminescence of ZnS under easily tailored phase transitions [J]. Advanced Materials, 2025, 37(45): e11469.

[17] Gupta A, Kumar A, Kumar A, et al. Effect of Cu doping on ZnO/ZnS composite thin film for visible light photodetection[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2025, 36(24): 1550.

[18] Hao Z, Hu M, Kang Z, et al. Cu modified ZnS photocatalysts for enhancing the photocatalytic H_2 production activity[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2025, 106: 403-410.

[19] Long L, Dong X, Wu T, et al. Optimizing F2FS performance with the inter-zone parallelism in small-zone ZNS SSDs[J]. Future Generation Computer Systems, 2026, 175: 108044.

[20] Zamiri R, Abbastabar Ahangar H, Zakaria A, et al. The structural and optical constants of Ag_2S semiconductor nanostructure in the Far-Infrared [J]. Chemistry Central Journal, 2015, 9(1): 28.

作者简介：

李佩伦（1999—），女，四川省广安市人，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。