

文章编号: 1000-5277(2012)04-0036-06

## 真空退火对 ZnS 与 PbS 混合薄膜结构和光学性质的影响

兰慧琴<sup>1</sup>, 吴杨微<sup>1</sup>, 林丽梅<sup>1</sup>, 林建平<sup>2</sup>, 瞿燕<sup>1</sup>, 赖发春<sup>1</sup>

(1. 福建师范大学物理与光电信息科技学院, 福建 福州 350108;

2. 宁德师范学院物理与电气工程系, 福建 宁德 352100)

**摘要:** 采用电子束蒸发的方法在石英基片上一次沉积厚度约为 400 nm 的 ZnS 与 PbS 混合薄膜多个样品, 随后将不同样品在  $3 \times 10^{-3}$  Pa 的真空中分别以 100 ~ 600 °C 退火 1 h. 样品的成分、结晶性能、表面形貌和光学性质分别采用 X 射线能量色散谱、X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、原子力显微镜和分光光度计等进行检测. 结果表明, 制备态样品为非晶态, 300 °C 真空退火的样品已开始结晶; 当退火温度不低于 500 °C 时, 退火过程中, 混合薄膜中的 PbS 大量挥发, 退火后样品中的 PbS 含量明显减小. 随着退火温度从 100 °C 升高到 600 °C, 样品的表面粗糙度和表面颗粒尺寸是先减小、后增大; 光学透射率则呈现先升高后下降再升高的变化特性; 退火后混合薄膜光学性质的变化与薄膜的成分、结晶性能和表面形貌的变化密切相关.

**关键词:** ZnS; PbS; 混合薄膜; 真空退火; 光学性质

**中图分类号:** O484.4 **文献标识码:** A

## Effect of Vacuum Annealing on Structural and Optical Properties of ZnS and PbS Mixed Films

LAN Hui-qin<sup>1</sup>, WU Yang-wei<sup>1</sup>, LIN Li-mei<sup>1</sup>, LIN Jian-ping<sup>2</sup>, QU Yan<sup>1</sup>, LAI Fa-chun<sup>1</sup>

(1. School of Physics and Optoelectronics Technology, Fujian Normal University, Fuzhou 350108, China;

2. Department of Physics and Electric engineering, Ningde Normal University, Ningde 352100, China)

**Abstract:** ZnS and PbS mixed films with thickness about 400 nm were deposited on quartz substrates by electron beam evaporation. The samples were subsequently annealed in a  $3 \times 10^{-3}$  Pa vacuum at temperatures ranging from 100 and 600 for 1 h, respectively. The composition, microstructure, surface morphology, and optical properties of the samples were studying by X-ray energy dispersive spectra, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, atomic force microscopy, and spectrophotometer, respectively. The experimental results show that when the annealing temperature is larger than 500, PbS in the mixed films had been vaporized and PbS content in mixed films is very small. The as-deposited films are amorphous. The samples change into polycrystalline structure after annealing at 300, and the crystalline performance enhances with the increase of the annealing temperature. When the annealing temperature increases from 100 to 600, both the surface roughness and surface grain size of the mixed films decrease first, and then increase. Correspondingly, the transmittance of films increases first, then decreases, and increases last. The variation in transmittance of the annealed films is because of the changes of the film composition, crystalline performance, and surface morphology.

**Key words:** ZnS; PbS; mixed film; vacuum annealing; optical properties

收稿日期: 2012-03-06

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (11074041); 宁德师范学院“服务海西建设”项目 (2011H208)

通讯作者: 赖发春 (1965-), 男, 教授, 博士, 主要研究方向为薄膜物理. laifc@fjnu.edu.cn

http://www.cnki.net

ZnS 是一种 II-VI 族直接带隙半导体材料, 光学带隙大致在 3.50 ~ 3.84 eV, 已经广泛应用于蓝光激光器、高亮度二极管、透明导电膜<sup>[1-2]</sup>和光子晶体等光电子器件中; 而 ZnS 在可见和近红外光谱区具有高光学透过率、高的折射率和无毒等特性, 又常被用作多层光学膜的高折射率材料<sup>[3-5]</sup>和太阳电池的缓冲层<sup>[6]</sup>. PbS 是一窄带隙半导体材料, 室温下块体 PbS 的直接带隙为 0.41 eV<sup>[7]</sup>, 激子波尔半径为 18 nm, 有明显的量子尺寸效应, 已被广泛应用于红外探测器<sup>[8]</sup>、太阳光热转换、发光二极管和太阳能电池<sup>[9-10]</sup>等光电子领域.

薄膜材料经真空或某一气氛中退火后, 由于原子在高温条件下的迁移及材料与气体的化学反应, 薄膜的晶体结构、形貌和光电学性质都会发生改变. 例如: Neghabi 等<sup>[2]</sup>对热蒸发制备的 ZnS/Ag/ZnS 多层的透明导电薄膜在大气下进行退火, 发现经 200 °C 退火样品的光电学性能最好; Shin 等<sup>[6]</sup>用化学法在掺锡氧化铟透明导电薄膜上沉积 ZnS 薄膜, 研究了不同退火气氛、温度和时间对薄膜的结构、形貌和光学性质的影响, 发现薄膜的光学带隙随退火条件的变化在 3.5 eV 和 3.89 eV 之间; Al-Douri 等<sup>[11]</sup>在石英和玻璃基片上热蒸发沉积 PbS 薄膜, 然后将样品真空退火 1 h, 当退火温度小于 400 °C 时, 样品的折射率和消光系数均随退火温度的增加而减小.

ZnS 具有大的光学带隙, PbS 为小带隙材料, ZnS 与 PbS 混合膜的带隙将处在它们的带隙之间, 并将随它们的成分比例及 PbS 结晶特性而变化, 这有利于 ZnS 与 PbS 混合薄膜在太阳能电池器件中的应用. 笔者利用电子束蒸发的方法在石英基片上沉积 ZnS 与 PbS 混合薄膜, 将沉积样品在真空中退火处理, 详细研究退火对混合薄膜的成分、结构、形貌和光学性质的影响.

## 1 实验

在石英基片(直径 2.5 cm, 厚 1 mm)上利用电子束蒸发一次同时沉积厚度约 400 nm 的 ZnS 与 PbS 混合薄膜多个样品. 将纯度为 99.99% 的 PbS 粉末与 99.99% 的 ZnS 粉末按 3 : 7 的质量比均匀混合后, 由 769YP-40C 型粉末压片机压制成圆柱形靶, 以此混合圆柱形靶为膜料; 石英基片用酒精和丙酮的混合液清洗, 再用去离子水冲洗干净后放置在蒸发源上方的样品架上, 距离蒸发源约 28 cm. 样品架与电机相连, 镀膜时电机带动样品架旋转, 使沉积薄膜更加均匀. 蒸发前真空腔的气压为  $4.0 \times 10^{-3}$  Pa, 蒸发过程中, 保持电子束电压 6.5 kV, 束流 7 ~ 10 mA 之间. 薄膜厚度由石英晶体振荡器监控, 沉积速率约 0.8 nm/s. 制备态的 ZnS 与 PbS 混合薄膜放置在真空度为  $3 \times 10^{-3}$  Pa 的真空腔中进行退火处理. 不同样品的退火温度分别为 100, 200, 300, 400, 500, 600 °C. 退火过程中, 采用电加热炉加热, 并用热电偶控温, 温度上升到设定温度后保持 1 h, 自然降温到室温后取出样品.

用 X 射线衍射仪 (XRD) (MiniFlex) 测量薄膜的结晶性能, 扫描速率为 0.08 (°/s), 扫描角度范围为 10 ~ 90 °; 样品的表面形貌分别采用型号为 CSPM 4000 的原子力显微镜 (AFM) 在大气环境下测量, 其中原子力显微镜的扫描面积为  $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$ , 分辨率为  $512 \times 512$  像素, 利用 AFM 分析软件从扫描图像数据计算薄膜的均方根 (RMS) 表面粗糙度和表面颗粒平均直径 (Md); 利用 JSM-7500LV 型扫描电子显微镜 (SEM) 观测薄膜的表面微结构, 用 X 射线能量色散谱 (EDS) 方法检测样品的表面成分; 用带积分球的紫外-可见-近红外分光光度计 (Lambda 950) 测量薄膜的透射光谱, 测量的波长范围是 250 ~ 2200 nm. 采用拟合透射光谱所有数据的方法计算退火温度 300 °C 以下样品的光学常数和厚度<sup>[12]</sup>.

## 2 结果与讨论

### 2.1 成分、结构和表面形貌

#### 2.1.1 成分

利用 X 射线能量色散谱测量 ZnS 与 PbS 混合薄膜表面元素的百分比, 图 1 是 300 °C 退火后薄膜的能谱曲线, 从图 1 可知, 样品中的主要元素是 Zn、Pb 和 S. 在测量中, 每个样品取多个不同位置测量后取平均值, 各个样品的元素百分比见表 1. 从表 1 可知, 对于制备态样品, PbS 与 ZnS 的原子百分比约 21 : 79, 与靶材中 PbS 与 ZnS 的质量比例 (3 : 7) 有较大的差别, 这是由于质量百分比与原子百分

不同, 以及镀膜过程中两种材料的蒸发速率和沉积速率也不同所导致的. 由于 EDS 测量的误差可达 5%, 当退火温度低于 400 时, 样品的成分在仪器测量精度范围内看不出明显的变化; 而对于退火温度为 500 和 600 的两个样品, 薄膜的 Pb 含量明显减少. 发生这一现象的原因是, PbS 在大气下的熔点约 1 114 , 而 ZnS 在大气下的熔点约 1 850 , 材料在  $3 \times 10^{-3}$  Pa 真空中的熔点会降低很多, 升华温度就更低; 因此, 当退火温度高于 400 时, 薄膜表面的 PbS 会挥发掉, 而 ZnS 由于熔点高没有挥发.

表 1 制备态和不同温度退火后 ZnS 与 PbS 混合薄膜中各元素的原子百分比

Tab. 1 Atomic percent of the as-deposited ZnS and PbS mixed film and the films annealed at different temperatures

元素	制备态	100	200	300	400	500	600	%
S	51.56	49.17	50.83	48.38	50.18	49.84	52.84	
Pb	10.88	10.66	10.27	9.77	8.83	0.88	0.29	
Zn	37.56	40.17	38.90	41.85	40.99	49.27	46.87	

## 2. 1. 2 结构和表面形貌

制备态和退火后混合薄膜的 XRD 图像见图 2. 由图 2 可知, 对于制备态和退火温度为 100, 200 的薄膜, XRD 图像中没有看到衍射峰, 说明薄膜还处于非晶态; 当退火温度为 300 时, 样品开始结晶, 对比标准的 XRD 卡片, 图 2 出现 PbS 和 ZnS 的衍射峰; 温度升高到 400 时, 衍射峰强度增强、衍射峰的个数增多, 样品的结晶性能变好; 但是, 继续升高退火温度到 500 时, 仅出现 ZnS 的衍射峰, 这是因为 ZnS 与 PbS 混合薄膜在真空下 500 退火后, 混合薄膜表面的 PbS 已大量挥发, 只剩下 ZnS (见表 1).

用扫描电子显微镜观测样品表面形貌, 图像如图 3 所示. 制备态薄膜的表面干净平整, 300 退火样品表面有几十 nm 大小的颗粒, 而 400 样品表面出现多面体小颗粒, 颗粒的尺寸在几十到几百 nm 之间; 当退火温度达 500 时, 样品表面除了几十  $\mu\text{m}$  的小颗粒外, 还有尺寸达  $\mu\text{m}$  级的片状物出现. 结合 XRD 和 EDS 的结果 (图 2 和表 1) 分析, 薄膜表面特征的变化反应了薄膜随着退火温度升高经历了先结晶、然后 PbS 挥发以及 ZnS 的结晶颗粒长大等过程.

图 4 (a) - (e) 分别给出了制备态和退火温度从 100 ~ 500 样品的 AFM 表面形貌, 样品的表面粗糙度 ( $R_{\text{RMS}}$ ) 和表面颗粒平均直径 ( $d_{\text{Md}}$ ) 的变化情况见表 2. 制备态样品的  $R_{\text{RMS}}$  为 4.07 nm, 退火温度为 200 时  $R_{\text{RMS}}$  降到 3.68 nm, 退火温度为 300 时  $R_{\text{RMS}}$  又升到 3.83 nm, 当退火温度达到 500 时,  $R_{\text{RMS}}$  已经升高到 37.7 nm. 与薄膜  $R_{\text{RMS}}$  变化类似, 样品的  $d_{\text{Md}}$  也是先降后升, 其数值在 29.4 nm 和 81.8 nm 之间. 由 XRD 和 EDS 测量结果可知, 当退火温度小于 300 时, 混合薄膜处于非晶态, 薄膜中的原子或分子在高温环境下的迁移, 使得薄膜表面更加平整, 所以  $R_{\text{RMS}}$  和  $d_{\text{Md}}$  随退火温度的升高而减小; 当退火温度大于 300 时, ZnS 和 PbS 薄膜都开始结晶, 且 PbS 在温度高于 500 时挥发, 从而导致薄膜的表面粗糙度和表面颗粒尺寸均随温度的升高而增大.

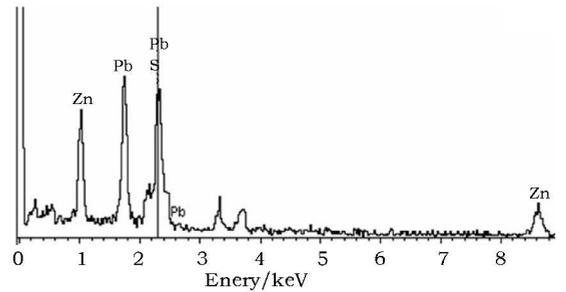


图 1 300 退火后 ZnS 与 PbS 混合薄膜的 EDS 谱图

Fig. 1 EDS spect rogram of ZnS and PbS mixed film after annealing at 300

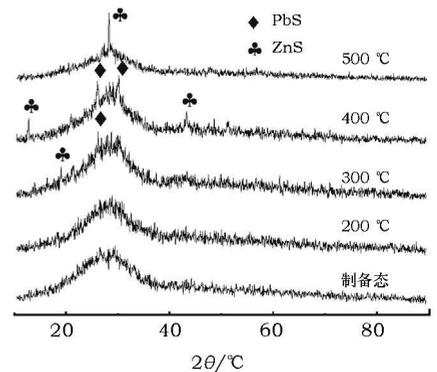
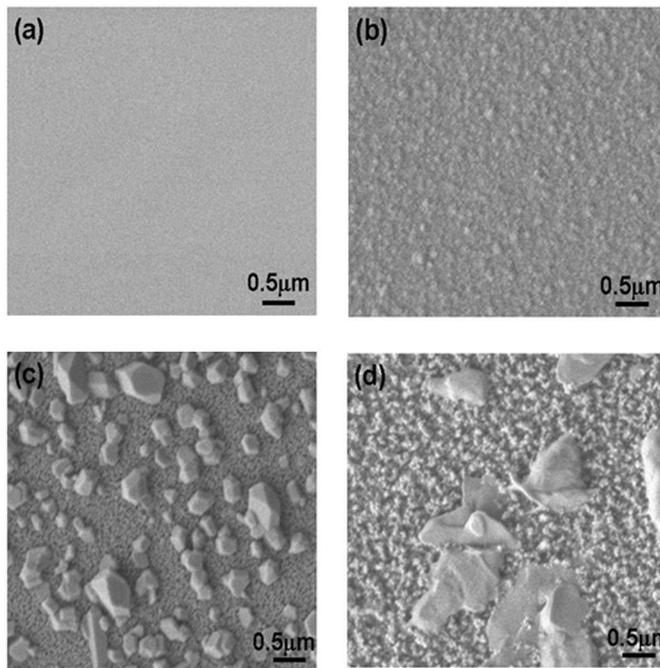


图 2 混合薄膜的 XRD 图像

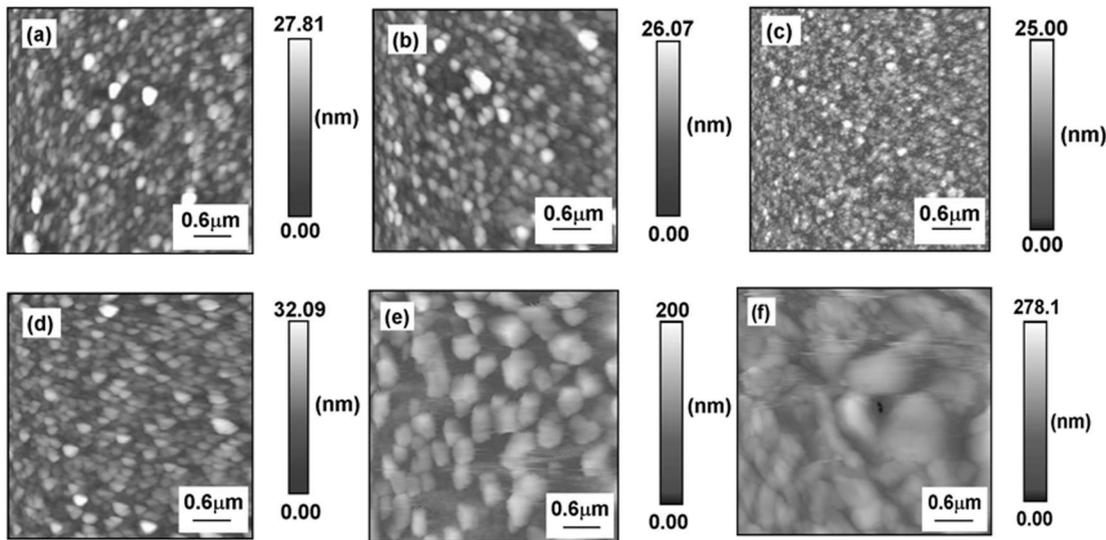
Fig. 2 XRD patterns of mixed films



(a) 制备态, (b)、(c) 和 (d) 退火温度分别为 300, 400, 500

图 3 混合薄膜表面的 SEM 图像

Fig. 3 Surface SEM images of mixed films



(a) 制备态, (b) - (f) 退火温度分别为 100, 200, 300, 400, 500

图 4 混合薄膜表面的 AFM 图像

Fig. 4 Surface AFM images of mixed films

表 2 制备态和不同温度退火后混合薄膜的均方根 ( $R_{RMS}$ ) 表面粗糙度和表面颗粒平均直径 ( $d_{Md}$ )

Tab. 2 Mean diameter ( $d_{Md}$ ) of surface grain and  $R_{RMS}$  surface roughness of the as-deposited film and the films annealed at different temperatures

	制备态	100	200	300	400	500
$R_{RMS}$	4.07	3.74	3.68	3.83	28.93	7.7
$d_{Md}$	72.1	70.1	29.4	65.8	71.7	81.8

## 2.2 光学性质

制备态和不同退火温度的混合薄膜的透射光谱曲线见图 5. ZnS 的光学带隙在 3.50 ~ 3.84 eV, 而

PbS 的带隙为 0.40 eV, 那么 ZnS 与 PbS 混合薄膜的带隙应当小于 3.5 eV. 从图 5 可见, 对于制备态和退火温度小于 400 的样品, 其光学吸收边波长在 410 nm (光子能量 3.0 eV) 左右, 与理论分析相符; 对于退火温度为 500 和 600 的样品, 光学吸收边波长在 340 nm (光子能量 3.6 eV) 左右, 这是由于这两个样品中的 PbS 在高温真空退火时已挥发的缘故, 样品中只剩下 ZnS, 与 XRD 和 EDS 测量的结果相符. 制备态样品在 900 nm 波长的透射峰为 78.3%, 200 退火样品在 868 nm 波长的透射峰为 87.3%, 400 退火样品在 852 nm 波长的透射峰为 68.6%, 500 退火样品在 520 nm 波长的透射峰为 92.2%. 说明样品的透射率随退火温度的升高, 经历了先增大、后减小、再增大的过程. 当退火温度小于 300 时, 样品为非晶态, 由 AFM 结果可知, 样品的表面粗糙度随退火温度的升高而减小, 则薄膜的表面光学散射减小<sup>[13]</sup>, 所以透射率增加; 当退火温度为 300 和 400 时, 由于样品的结晶性能提高, 晶粒变大, 表面粗糙度增大, 薄膜的体内和表面光学散射增强<sup>[13]</sup>, 导致样品的透射光谱降低; 而当退火温度为 500 和 600 时, 样品中的 PbS 挥发掉, 使得薄膜的成分发生变化, ZnS 的吸收系数小, 所以透过率特别高.

对于退火温度高于 400 的样品, 由于表面粗糙度太大, 无法从透射光谱准确计算薄膜的光学常数. 拟合透射光谱所有数据的方法求解退火温度 300 以下样品的光学常数<sup>[12]</sup>, 计算得到样品的折射率 ( $n$ ) 和消光系数 ( $k$ ) 见图 6.

从图 6 (a) 可知, 当退火温度从 100 增加到 300,  $n$  不断增大, 这可能是样品在真空中退火后密度增加的缘故. 对于消光系数, 由图 6 (b) 可见, 随着退火温度的升高,  $k$  先减小、后增大; 从 AFM 和 XRD 测量结果知道, 200 的退火温度有最小的表面粗糙度和表面颗粒大小, 所以有最小的吸收; 而 300 样品已经开始结晶, 其表面粗糙度和表面颗粒尺寸变大, 薄膜的光学散射增强, 所以  $k$  增大<sup>[14]</sup>.

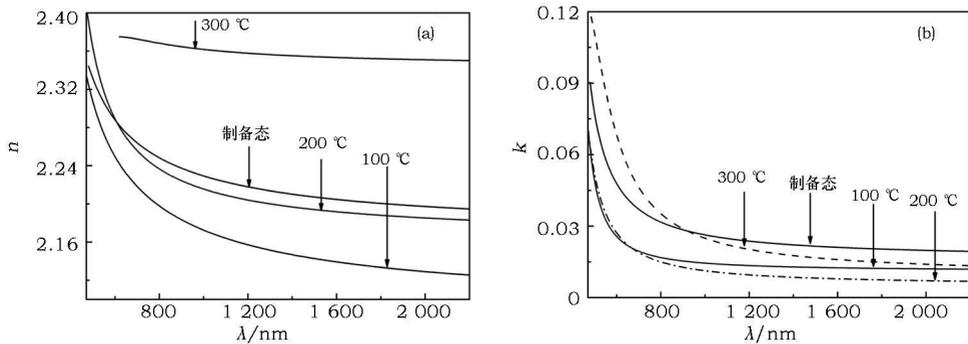


图 6 混合薄膜的折射率 ( $n$ ) (a) 和消光系数 ( $k$ ) (b) 随波长变化曲线

Fig. 6 Refractive index (a) and extinction coefficient (b) of the mixed films as a function of wavelength

### 3 结论

在石英基片上用电子束蒸发沉积厚度约为 400 nm 的 ZnS 与 PbS 混合薄膜, 并将样品在  $3 \times 10^{-3}$  Pa 的真空腔中退火 1 h, 退火温度为 100~600. 采用 X 射线衍射仪、原子力显微镜和扫描电子显微镜分别对薄膜的微结构、表面形貌和成分进行测量, 用分光光度计测量样品的透射光谱. 当退火温度小于 400, 薄膜的成分没有明显的变化, 而经 500 和 600 温度退火样品中的 PbS 已挥发, PbS 含量明显减小. 退火温度小于 200 样品为非晶态, 300 样品开始结晶, 结晶性能随退火温度的升高而提高. 随着退火温度从 100 增加到 600, 样品的表面粗糙度和表面颗粒尺寸随退火温度的升高

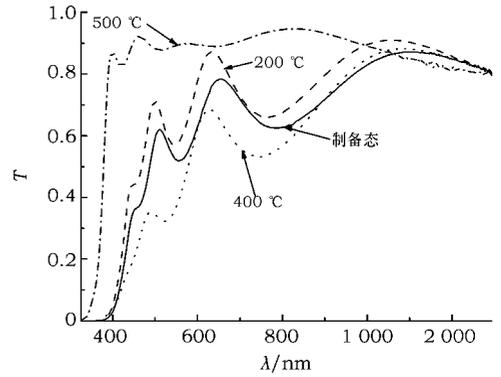


图 5 混合薄膜的透射光谱曲线

Fig. 5 Transmittance of mixed films

是先减小、后增大, 表面越来越不平整; 光学透射率的变化则是先增大、后减小、再增大. 当退火温度从 100 增加到 300 时, 消光系数是先减小、后增大. 混合薄膜光学性质的这些变化是薄膜的成分、结晶性能和表面形貌等多种变化所导致的.

#### 参考文献:

- [1] Yu Zhinong, Leng Jian, Xue Wei, et al. Highly flexible transparent and conductive ZnS/Ag/ZnS multilayer films prepared by ion beam assisted deposition [J]. *Appl Surf Sci*, 2012, 258 (7): 2270–2274.
- [2] Neghabi M, Behjat A, Ghorashi S M B, et al. The effect of annealing on structural, electrical and optical properties of nanostructured ZnS/Ag/ZnS films [J]. *Thin Solid Films*, 2011, 519 (16): 5662–5666.
- [3] Lai Fachun, Wu Xiaochun, Zhuang Binping, et al. Dual wavelengths monitoring for optical coatings [J]. *Opt Express*, 2008, 16 (13): 9436–9442.
- [4] Wu Xiaochun, Lai Fachun, Lin Limei, et al. Optical inhomogeneity of ZnS films deposited by thermal evaporation [J]. *Appl Surf Sci*, 2008, 254 (20): 6455–6460.
- [5] Firoozifar S A R, Behjat A, Kadivar E, et al. A study of the optical properties and adhesion of zinc sulfide anti-reflection thin film coated on a germanium substrate [J]. *Appl Surf Sci*, 2011, 258 (2): 818–821.
- [6] Shin S W, Kang S R, Yun J H, et al. Effect of different annealing conditions on the properties of chemically deposited ZnS thin films on ITO coated glass substrates [J]. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2011, 95 (3): 856–863.
- [7] Pawar S B, Shaikh J S, Devan R S, et al. Facile and low cost chemosynthesis of nanostructured PbS with tunable optical properties [J]. *Appl Surf Sci*, 2011, 258 (5): 1869–1875.
- [8] Atwa D M M, Azzouz I M, Badr Y, et al. Optical, structural and optoelectronic properties of pulsed laser deposition PbS thin film [J]. *Appl Phys B*, 2011, 103 (1): 161–164.
- [9] Biancardo M, Krebs F C. Microstructured extremely thin absorber solar cells [J]. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2007, 91 (18): 1755–1762.
- [10] Pawar S B, Shaikh J S, Devan R S, et al. Facile and low cost chemosynthesis of nanostructured PbS with tunable optical properties [J]. *Appl Surf Sci*, 2011, 258 (5): 1869–1875.
- [11] Al-Douri A A J, Alias M F A, Makadsi M N, et al. The role of annealing temperature and lead content on optical properties of  $Pb_xS_{1-x}$  films [J]. *Thin Solid Films*, 2008, 517 (2): 881–885.
- [12] 裴瑜, 林丽梅, 范丽琴, 等. 基片温度和氧气流量对磁控溅射制备 ITO 薄膜光电学性质的影响 [J]. *福建师范大学学报: 自然科学版*, 2009, 25 (1): 57–62.
- [13] Lai Fachun, Li Ming, Wang Haiqian, et al. Optical scattering characteristic of annealed niobium-oxide films [J]. *Thin Solid Films*, 2005, 488 (1/2): 314–320.
- [14] Wang Wen-Hsiang, Chao Shiuh. Annealing effect on ion-beam-sputtered titanium dioxide film [J]. *Opt Lett*, 1998, 23 (18): 1417–1419.

(责任编辑: 黄家瑜)