

引用格式: YANG Yang, LI Gang, JING Kewu, et al. Studies on the Preparation and Properties of Nanocrystalline ZnS_x Thin Films by RF Magnetron Sputtering Technique at Room Temperature[J]. Acta Photonica Sinica, 2021, 50(7):0731002
杨扬,李刚,金克武,等. 室温射频磁控溅射制备纳米晶 ZnS_x 薄膜及其性能研究[J]. 光子学报, 2021, 50(7):0731002

室温射频磁控溅射制备纳米晶 ZnS_x 薄膜及其性能研究

杨扬¹, 李刚¹, 金克武¹, 王天齐¹, 彭赛奥¹, 姚婷婷¹, 陈淑勇²

(1 浮法玻璃新技术国家重点实验室 薄膜技术研究所, 安徽 蚌埠 233000)

(2 中建材蚌埠玻璃工业设计研究院有限公司, 安徽 蚌埠 233018)

摘要: 为获得性能优异的透明介质薄膜, 采用射频磁控溅射技术, 以 ZnS 陶瓷靶为靶材, 在玻璃衬底上室温沉积纳米晶富锌 ZnS_x 薄膜, 通过 X 射线衍射仪、场发射扫描电子显微镜、拉曼光谱仪、分光光度计、光谱偏振仪重点研究了不同射频功率对制备的纳米晶 ZnS_x 薄膜的晶相结构、表面形貌及光学性能的影响。结果表明: 射频功率对 ZnS_x 薄膜晶相形成和结晶度具有重要影响; 随着溅射功率的增加, ZnS_x 薄膜中 Zn 和 S 元素的比例、特征拉曼峰的强度以及折射率的值都先增大后减小, 薄膜的光学带隙从 3.86 eV 降低至 3.76 eV; 当溅射功率为 150 W 时, 为 ZnS_x 薄膜具有立方相结构及高结晶度的最优条件, 薄膜的 Zn/S 比接近于标准化学计量比, 达到 1.23, 可见光平均透过率大于 80%, 550 nm 下 ZnS_x 薄膜的光学折射率为 2.03。

关键词: 薄膜; 光学材料; 射频磁控溅射; 富锌硫化锌; 溅射功率

中图分类号: TN304

文献标识码: A

doi:10.3788/gzxb20215007.0731002

Studies on the Preparation and Properties of Nanocrystalline ZnS_x Thin Films by RF Magnetron Sputtering Technique at Room Temperature

YANG Yang¹, LI Gang¹, JING Kewu¹, WANG Tianqi¹, PENG Saiao¹, YAO Tingting¹,
CHEN Shuyong²

(1 State Key Laboratory of Advanced Technology for Float Glass, Institute of Coating-film Technology, Bengbu, Anhui 233000, China)

(2 CNBM Bengbu Design & Research Institute for Glass Industry Co. Ltd, Bengbu, Anhui 233018, China)

Abstract: In order to obtain high-performance transparent dielectric thin films, nanocrystalline zinc-rich ZnS films were prepared on glass substrates by radio frequency magnetron sputtering with a ZnS ceramic target at room temperature, and the effect of the radio frequency power on the structural, surface morphology and optical properties of the films were studied using X-ray diffraction, field emission scanning electron microscopy, micro-Raman spectroscopy, ultraviolet-visible spectroscopy and spectroscopic ellipsometry. It is found that the radio frequency power has an important impact on the phase formation and crystallinity of the ZnS_x films. With the increase in the radio frequency power, the atomic ratio of zinc to sulfur, intensity of the characteristic Raman peak and refraction index first increase and then decrease, the optical band gap of the film decreases from 3.86 eV to 3.76 eV systematically. Among the various radio frequency power values investigated, 150 W is optimal for the growth of highly crystalline ZnS_x films with

基金项目: 安徽省科技重大专项(No.201903a05020017), 安徽省重点研究与开发计划(Nos. 1804a09020061, 1804a09020043)

第一作者: 杨扬(1982—), 男, 高级工程师, 硕士, 主要研究方向为功能薄膜材料和纳米粉体材料。Email: yybb_118@126.com

收稿日期: 2020-11-16; 录用日期: 2021-02-04

<http://www.photon.ac.cn>

the cubic phase, the ratio of Zn/S of film is 1.23 close to the standard stoichiometric ratio, the average transmittance is more than 80% at visible light, and the optical refractive index of ZnS_x film is 2.03 at 550 nm.

Key words: Thin films; Optical materials; Radio frequency magnetron sputtering; Zinc-rich ZnS films; Sputtering power

OCIS Codes: 310.6860; 310.6870; 160.4760

0 引言

透明导电薄膜(Transparent Conductive Film, TCF)由于兼具高透过率和高导电性而被广泛应用于平板显示、太阳能电池、发光二极管等领域^[1]。目前传统的铟锡氧化物(Indium Tin Oxide, ITO)导电膜由于其质地脆、不耐弯折的特性以及铟元素的稀缺,已不能满足柔性光电器件蓬勃发展的需求^[2]。近年来,具有叠层结构的TCF,由于自身良好的导电性、高透过率及耐弯折等性能受到人们的广泛关注,然而中间的金属功能层由于直接和大气接触易发生氧化或腐蚀,同时单纯的金属薄膜虽然具有较低的面电阻(4.5~8 Ω /sq),但光的透过率较低(70%左右),因此通常采用上、下两层介质膜包裹金属膜,以防止金属层的氧化失效,也提高了膜层的硬度及耐磨性。在光学性能方面,介质层还能起到减反增透以及调节膜系整体色彩的作用。

硫化锌(ZnS)是一种宽禁带直接带隙半导体介质材料,室温下其光学带隙为3.2~3.9 eV^[3],同时具有较高的折射率和介电常数,其在632 nm波长下的折射率为2.35,在磁场频率为1 MHz时的介电常数为9^[4]。目前制备 ZnS 薄膜的方法主要有磁控溅射法、热蒸镀法、化学气相沉积法、化学浴沉积法等^[5],其中磁控溅射法制备的薄膜致密度高、稳定性好、在大面积基板上成膜均匀,且薄膜与基板附着力高,膜厚可控性和重复性好,具有大规模商业化应用前景。

ZnS 薄膜的制备按不同的磁控溅射方式分为直流反应溅射和射频溅射两种,其中直流反应溅射采用金属 Zn 靶,通入 H_2S 气体或其他硫化物作为反应前驱体,在溅射反应的过程中,易对环境和操作人员造成危害;而射频溅射法直接采用硫化锌的陶瓷靶制备 ZnS 薄膜,工艺稳定性好,溅射过程中绿色环保无危害,且工艺窗口调节范围较宽,适合于大面积工业化生产。因此,研究射频法溅射制备 ZnS 薄膜的工艺参数具有较大的意义。

通常制备结晶度较高的 ZnS 薄膜需要后续的高温热处理或者通过升高基板温度来达到,然而研究表明,通过优化溅射功率所产生的温度即可满足 ZnS 薄膜的结晶取相生长所需要的能量。LEDONNE A等^[6]成功在室温下的玻璃表面制备出厚度为330~660 nm且致密、具有较小粗糙度的 ZnS 薄膜;KIM D R等^[7]采用不加热基板的方式射频制备出具有立方相结构的 ZnS 多晶薄膜,其带隙宽度在3.47~3.97 eV可调节。但目前室温射频磁控溅射制备 ZnS 薄膜的研究主要集中在膜厚较大且符合化学计量比的 ZnS 薄膜性能的研究,对于膜厚较小且未达到化学计量比的 ZnS_x 薄膜的性能研究鲜有报道。因此,本文采用射频磁控溅射法,用 ZnS 陶瓷靶作为溅射靶材,研究室温下不同溅射功率对 ZnS_x 薄膜结构以及性能的影响。

1 实验过程

1.1 样品制备

实验采用中国科学院沈阳仪器有限公司生产的K11-070型三室复合薄膜沉积系统,射频磁控溅射制备 ZnS_x 薄膜,溅射电源为AE MDX。靶材为 ZnS 陶瓷靶(纯度为99.99%),靶材规格为 $\varphi 60$ mm \times 5 mm,靶基距为70 mm。玻璃基片型号为康宁E2000,使用前分别用丙酮、无水乙醇、去离子水超声清洗15 min,之后用高纯 N_2 吹干放入样品架。溅射前本底真空度为 4.5×10^{-4} Pa,溅射气体为高纯 Ar_2 (纯度为99.999%),气体流量固定为30 mL/min;基片温度为室温,射频功率为75~300 W,制备 ZnS_x 薄膜前预溅射15 min,用于清除靶表面的污染物,通过前期实验,优选工作压强为0.5 Pa,为保证测试的准确性,经过大量重复实验,得到不同工艺 ZnS_x 薄膜的沉积速率,通过调整生长时间,制备厚度为(200 \pm 10) nm的 ZnS_x 薄膜。

1.2 样品表征

实验采用KLA-Tencor公司生产的D-300台阶仪测量薄膜的厚度。用NovananoSEM型扫描电子显微镜观察薄膜的形貌特征,并用扫描电子显微镜附带的X射线能量色散谱仪测试 ZnS_x 薄膜的Zn、S元素含量。

采用Bruker公司生产的D8Advance型X射线衍射分析仪分析薄膜物相,测试条件:Cu靶,扫描速度为10°/min,扫描范围为20°~80°。采用Hitachi公司生产的U-4100型紫外-可见-红外分光光度计测试薄膜光学透光率。采用Renishaw公司生产的inVia激光拉曼光谱仪测试薄膜的拉曼光谱。采用SENTECH公司生产的SEN-pro光谱椭偏仪测量薄膜的光学性能。

2 结果分析与讨论

图1为不同功率条件下,采用射频溅射在室温下制备的ZnS_x薄膜的图谱。当溅射功率为75 W时,X射线衍射(X-Ray Diffraction, XRD)图显示为宽的衍射峰,当溅射功率增加到100 W时,在 $2\theta \approx 28.8^\circ$ 出现单一特征衍射峰,对应于ZnS立方相闪锌矿结构的(1 1 1)面(JCPDS 79-0043),表明该薄膜呈择优取向生长,溅射功率增加到150 W时,(1 1 1)面的衍射峰的强度达到最大值,当溅射功率增加到200 W时,衍射峰强度出现明显下降。从图1可以看出,当室温下溅射功率低于100 W时,无法形成结晶或进入晶格取向生长,因为在较低的溅射功率下,玻璃基板上溅射粒子的迁移能和粒子本身的动能较低,无法进入较低能级的晶格位置。当增加溅射功率至100 W时,随着功率的增加,吸附原子获得的初始能量增加,使得Zn、S具有足够的能量迁移至ZnS晶格点,形成薄膜的晶态生长。继续增加溅射功率至150 W时,被吸附原子获得的初始能量进一步增大,以至于它有足够的扩散活化能,占领更有利的晶格位置,从而可能导致原子的重排和具有更好的结晶度。而当增加功率至200 W,衍射峰强度明显减弱,这是因为溅射的粒子过多,导致粒子间发生散射碰撞和弹性碰撞的几率增大,反而降低了粒子的成核速度,另外一部分能量过高的粒子和已经成膜的粒子发生碰撞,造成薄膜产生缺陷,从而影响了薄膜的结晶质量。

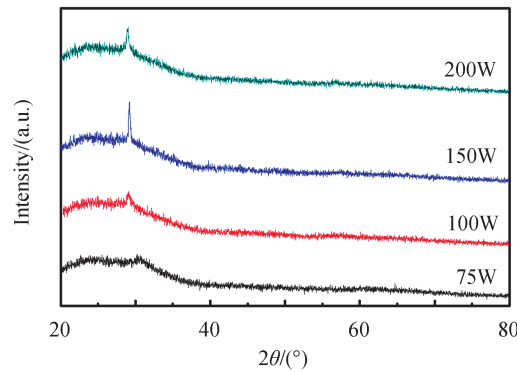


图1 不同溅射功率下制备的ZnS_x薄膜的XRD图
Fig.1 XRD patterns of ZnS_x thin films at various sputtering powers

通过Bragg方程^[8]由薄膜(1 1 1)面衍射峰的峰位得到晶面间距为

$$d_{111} = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \quad (1)$$

式中, λ 为X射线波长, θ 为衍射角度。

由Vegard^[9]公式和Scherrer^[10]公式分别得到晶格常数 a_{cubic} 和晶粒尺寸 D_{111} ,即

$$a_{\text{cubic}} = d_{111}(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} \quad (2)$$

$$D_{111} = \frac{0.9\lambda}{\beta\cos\theta} \quad (3)$$

式中, h 、 k 、 l 为Miller指数, β 为衍射峰的半峰宽。

ZnS_x薄膜的晶面微应变 ϵ 的计算公式为^[11]

$$\epsilon = \frac{\beta\cos\theta}{4} \quad (4)$$

以上计算结果如表1所示。

表 1 不同溅射功率下的晶体参数
Table 1 Crystal parameters at different sputtering powers

Sputtering power/W	Wd_{111}/nm	a/nm	D_{111}/nm	$\epsilon/10^{-3}$	β
100	0.309	5.36	20.98	0.427	0.382
150	0.306	5.30	32.59	0.286	0.252
200	0.308	5.32	20.99	0.441	0.391

从表 1 可以看到,当溅射功率从 100 W 增加到 150 W 时,(1 1 1)衍射峰的半峰宽逐渐减小,继续增加功率至 200 W,半峰宽值增大.当溅射功率为 150 W 时,半峰宽值最小,其晶面间距和晶格常数分别为 0.306 nm、5.30 nm,最接近标准卡片(JCPDS 79-0043)中 ZnS 的标准晶面间距 0.307 nm 和晶格常数 5.31 nm,说明在 150 W 溅射功率下薄膜的晶格缺陷较少,薄膜结晶质量最佳.另外,随着溅射功率逐渐增加,计算得到的晶粒尺寸逐渐增大,当溅射功率为 150 W 时达到最大尺寸为 32.59 nm,继续增加功率,晶粒尺寸反而减小,同时,(1 1 1)衍射峰的晶面微应变随着功率的增加而逐渐减小,当溅射功率为 150 W 时达到最小值 0.286×10^{-3} ,继续增加功率,晶面微应变增大.计算结果表明随着溅射功率的增加,薄膜具有更好的结晶性能,粒子易迁移至晶格内的平衡位置,既有利于晶粒尺寸的增加也有利于薄膜内部张应力的释放,从而降低晶面微应变,当继续增加功率至 200 W 时,由于溅射粒子平均自由程减少以及部分粒子能量过高,在薄膜生长过程中可能产生更多的晶格缺陷,抑制了晶粒尺寸生长的同时破坏了粒子在晶格位置的平衡,因此增加了晶面微应变.

图 2 为不同功率下沉积的 ZnS_x 薄膜的表面形貌及断面图片.从图 2 的断面图中可见,不同功率制备的膜的厚度均为 200 nm.从其表面形貌图中发现,当溅射功率为 75 W 时,薄膜表面由尺寸较小的颗粒组成,形成致密而均匀的膜层;当溅射功率继续增大时,表面颗粒尺寸进一步增加,随着功率的增加,被吸附的粒子具有更高的能量,因此较小的颗粒间相互结合形成尺寸更大的颗粒;而当继续增加功率到 200 W 时,表面颗粒尺寸反而减小,这是由于靶材溅射出的粒子过多,导致粒子间发生散射碰撞和弹性碰撞的几率增大,反而降低了粒子的成核速度,同时溅射出粒子的初始动能较大,在溅射的过程中轰击薄膜的作用增大,使沉积

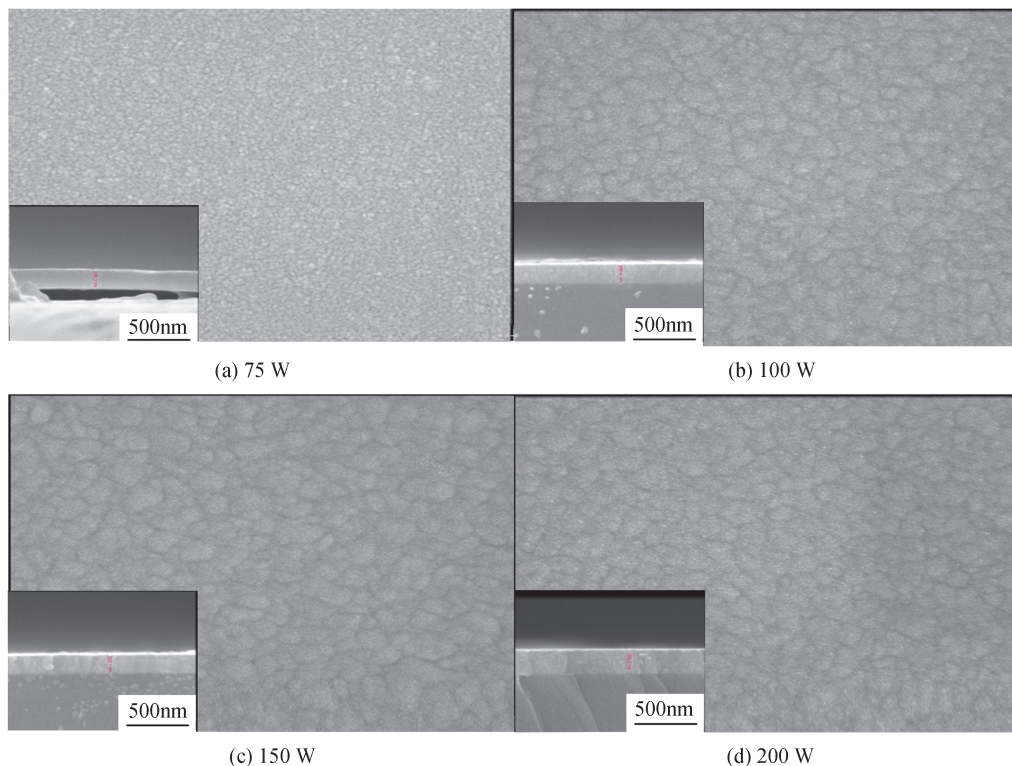


图 2 不同溅射功率下制备的 ZnS_x 薄膜的 SEM 图
Fig.2 SEM images of ZnS_x thin films at various sputtering powers

在基体表面的薄膜受到二次轰击,造成薄膜本身产生过多的缺陷,也抑制了表面晶体颗粒的增长。上述结果与通过XRD图谱计算得到的平均晶粒尺寸趋势一致。

ZnS_x薄膜的化学成分由X射线能量色散谱仪(Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy, EDX)测试得到,如表2所示,在不同功率下制备的所有样品的化学组成都是非化学计量比的,随着溅射功率的增加,其Zn/S比逐渐降低,当溅射功率为150 W时,ZnS_x薄膜中Zn/S比接近于标准化学计量比,达到1.23,这也和表1中当溅射功率为150 W时所制备的薄膜在(1 1 1)衍射峰的半峰宽最小相对应。

表2 不同溅射功率下的ZnS_x薄膜的EDX元素分析
Table 2 EDX elemental analysis of ZnS_x thin films at different sputtering powers

Sputtering power/W	W Zn/at. %	S/ at. %	Zn/S
75	60.17	39.83	1.51
100	57.71	42.29	1.36
150	55.35	44.65	1.23
200	55.74	44.26	1.26

图3显示不同功率下制备的ZnS_x薄膜的拉曼峰均为150, 205, 270, 345, 459和580 cm⁻¹,而BRAFMAN O等^[12]报道具有纤锌矿结构的ZnS在285 cm⁻¹存在特有的E2高模态拉曼特征峰并未出现在所有的拉曼谱图中,这也确定了本文制备的纳米晶ZnS_x薄膜为闪锌矿结构,和XRD分析结果一致。其中,在345 cm⁻¹存在的较强的拉曼峰归属于薄膜立方相闪锌矿结构中的纵向光学(Longitudinal Optical, LO)声子^[13],在205 cm⁻¹存在的中等强度的拉曼峰归属于一阶纵向声学(Longitudinal Acoustic, LA)模式^[14],而在150, 270 cm⁻¹存在较弱的拉曼峰分别归属于无序且具有活性的二阶声子和立方相结构中的横向光学(Transverse Optical, TO)声子^[15],在459和580 cm⁻¹存在的拉曼散射峰可能归属于钠钙硅玻璃基板中Si-O-Si键的对称伸缩振动^[16]。由拉曼图谱可以发现,随着溅射功率逐渐增加,归属于ZnS_x薄膜的拉曼特征峰的强度逐渐增大而后减弱,说明该薄膜的结晶性能随着溅射功率的增加先增大后减小,和XRD分析的结果一致。

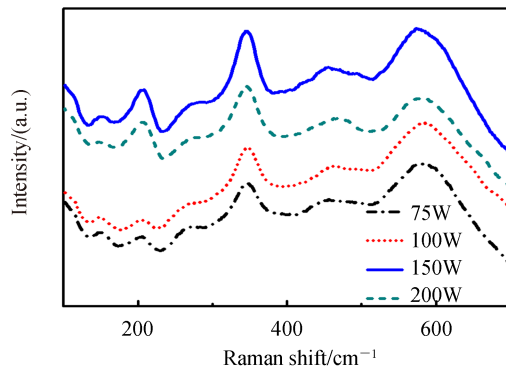


图3 不同溅射功率下制备的ZnS_x薄膜的Micro-Raman图
Fig.3 Micro-Raman spectra of ZnS_x thin films at various sputtering powers

图4是不同功率下室温射频溅射制备的ZnS_x薄膜在可见光范围内的透过率曲线,当溅射功率为75 W时,其可见光范围的平均透过率为75%,而当溅射功率高于75 W时,其可见光范围的平均透过率为80%,这是由于溅射功率的增加,ZnS_x薄膜的结晶性能变好,晶界及杂质散射减少,因此透过率增加。另外所有溅射功率下薄膜的透过率在300~400 nm范围内迅速下降,形成陡峭的吸收边,也说明该薄膜具有较好的结晶性能和直接带隙半导体的特性。

ZnS_x薄膜的光学禁带宽度和吸收系数的关系可由Tauc公式^[17]得到,即

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (5)$$

式中, α 为吸收系数, $h\nu$ 为光子能量, E_g 是禁带宽度。在吸收边区域可计算得到吸收系数 α 为^[18]

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{1}{T} \right) \quad (6)$$

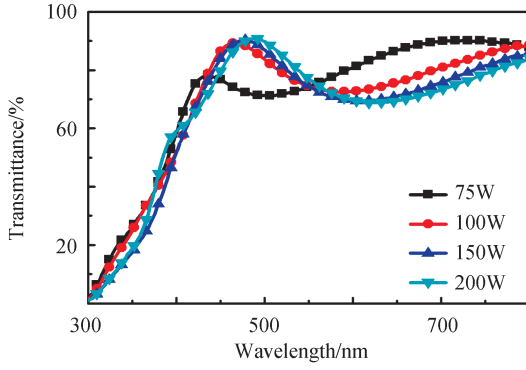


图4 不同溅射功率下制备的ZnS_x薄膜的透过率曲线
Fig.4 Transmittance of ZnS_x thin films at various sputtering powers

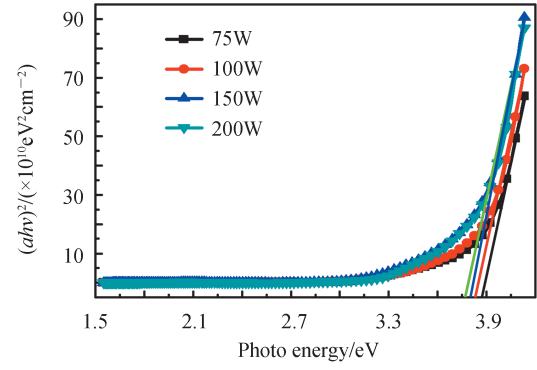


图5 不同溅射功率下制备的ZnS_x薄膜的 $(ah\nu)^2-h\nu$ 关系曲线
Fig.5 $(ah\nu)^2-h\nu$ relationship curves of ZnS_x thin films at various sputtering powers

式中, d 为薄膜的厚度, T 为薄膜的透过率。因此直接带隙ZnS_x薄膜的禁带宽度可由 $(ah\nu)^2$ 与 $h\nu$ 关系曲线的直线部分反向延长至 $h\nu$ 轴的截距, 即 $\alpha=0$ 时得到。如图5所示, 计算得到的光学带隙为3.76~3.87 eV, 略高于先前报道的块状ZnS的带隙宽度3.7 eV^[19], 这是因为纳米晶ZnS_x薄膜中载流子存在量子限域效应导致, 另外随着溅射功率的增加, 其光学带隙宽度逐渐变小, 而量子限域效应能^[20]可以表示为

$$\Delta E = E_{g(\text{NC})} - E_{g(\text{B})} \quad (7)$$

式中, $E_{g(\text{NC})}$ 为纳米晶半导体的带隙宽度, $E_{g(\text{B})}$ 为块状半导体的带隙宽度, ΔE ^[21]也可直接表示为

$$\Delta E = \frac{h^2}{8\mu_{\text{eff}}^* R^2} - \frac{1.8e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r R} - \frac{0.248 e^2 \mu_{\text{eff}}^*}{2(\epsilon_0\epsilon_r)^2 h^2} \quad (8)$$

式中, h 为普朗克常数, μ_{eff}^* 为降低的电子-空穴对的有效质量, R 为纳米晶半径, e 为电子电荷, ϵ_0 为真空介电常数, ϵ_r 为块状半导体相对介电常数。从式(8)可以看出, 量子约束效应能 ΔE 正比于 $1/R^2$, 晶粒尺寸增大有利于减少量子约束效应能 ΔE , 因此纳米晶ZnS_x薄膜的光学带隙宽度可能随着溅射功率的增加而向低能方向漂移, 和实验结果近似。

不同溅射功率下的ZnS_x薄膜的光学常数通过椭偏仪分析得到, 测量时光束和样品相互作用, 测量的椭偏参数通常用偏振角 Ψ 和相位延迟 Δ 来表示。实验采用SpectraRay/4软件和三层模拟即粗糙层/吸收层(ZnS_x)/玻璃基底进行拟合研究, 其中对于吸收层(ZnS_x)采用适用于低吸均质电介质的柯西模型拟合。图6~7分别为厚度为 (200 ± 10) nm的ZnS_x薄膜在波长400~900 nm的 Ψ 和 Δ 测试数据与拟合曲线。随着波长增加曲线较为平滑且干涉峰较少, 椭偏参数 Ψ 和 Δ 是关于膜厚的周期函数, 膜厚越大, 干涉产生的震荡峰越多, 曲线越不平滑, 说明此薄膜厚度较薄, 和扫描电镜结果相一致。另外, 图6-7也显示在波长400~900 nm范围内测试数据和拟合数据良好的一致性, 通过式(6)、(7)计算得到其均方差(MSE)^[22]值为0.349。

$$F(\mathbf{P}) = \frac{\sum_{j=1}^M \frac{\sum_{k=1}^{C_j} \frac{\sum_{i=1}^{N_j} \left[\frac{(m_{ik}^j - t_{ik}^j(\mathbf{P}))^2}{w_k^j} \right]}{N_j}}{C_j} \cdot v^j}{\sum_{j=1}^M v^j} \quad (9)$$

$$\text{MSE}(\mathbf{P}) = \sqrt{F(\mathbf{P})} \quad (10)$$

式中, M 为使用的数据集的数量, N_j 为第 j 个数据集中第 k 列使用的行数, C_j 为第 j 个数据集中使用的列数, m_{ik}^j 为第 j 个数据集第 k 列第 i 行数据点的实测值, $t_{ik}^j(\mathbf{P})$ 为由参数向量 \mathbf{P} 计算的第 j 个数据集第 k 列第 i 行数据点的理论值, w_k^j 为第 j 个数据集第 k 列数据点的相对精度, v^j 为第 j 个数据集的权重。

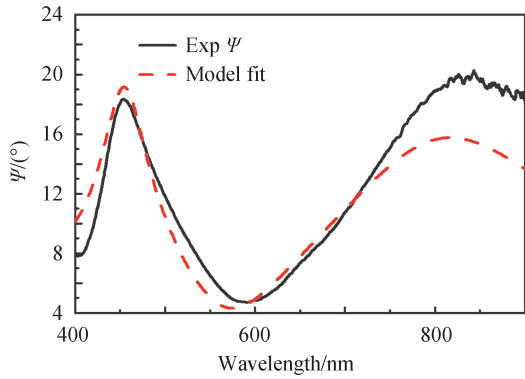


图6 采用柯西模型拟合的 ZnS_x薄膜的 Ψ 曲线
Fig.6 Fit results of Ψ of ZnS_x film by Cauchy mode

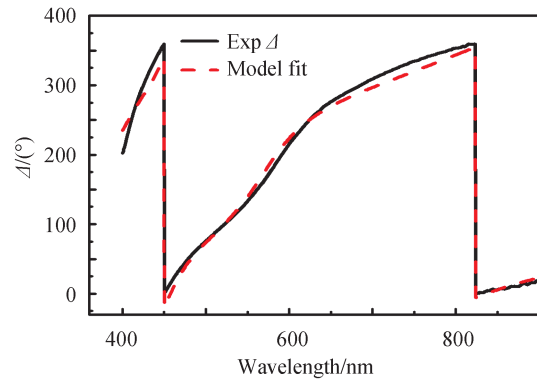


图7 采用柯西模型拟合的 ZnS_x薄膜的 Δ 曲线
Fig.7 Fit results of Δ of ZnS_x film by Cauchy model

纳米晶 ZnS_x薄膜通过椭偏参数拟合的光学常数,即折射率 n 和消光系数 k ,分别如图 8~9 所示。图 8 显示在不同射频功率下,薄膜的折射率 n 随着波长的增加而系统性减小,证明在纳米晶 ZnS_x薄膜中存在正常的色散行为。另外,随着溅射功率的增加,其薄膜的折射率先增大后减小,当溅射功率为 150 W 时,薄膜的折射率最高,在波长为 550 nm 下的折射率为 2.03,小于块状 ZnS^[23]在 550 nm 的折射率 2.35,可能是由于 S 的空位缺陷导致 ZnS_x堆积密度降低。但进一步增加功率至 200 W,其 550 nm 下的折射率降至 1.98。由于折射率主要取决于材料的空隙密度及其体积分数,而这两者都与材料的堆积密度密切相关。在薄膜溅射厚度一致的情况下,增加溅射功率有利于提高颗粒的紧密堆积,随着颗粒的密堆积增加,薄膜本身的多孔性缺陷减少,但进一步增加功率,可能使得沉积在表面的薄膜受到二次轰击,从而造成薄膜本身产生过多的缺陷,最终反而降低了薄膜的致密性。图 9 显示在波长 400~900 nm 范围内不同功率制备的纳米晶 ZnS_x薄膜的消光系数接近于 0,表明在不同功率下制备的纳米晶 ZnS_x薄膜在可见光范围内均为透明状,为后续研究具有叠层结构的透明导电膜提供有力帮助。

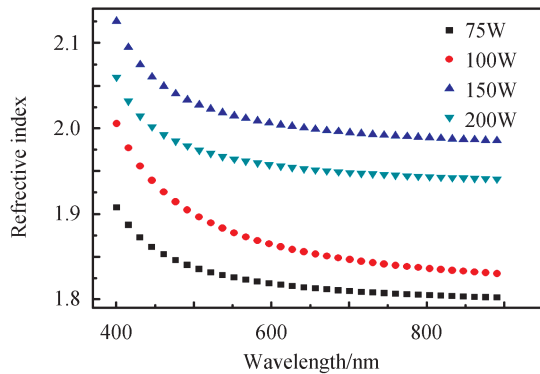


图8 不同溅射功率下制备的 ZnS_x薄膜的折射率
Fig.8 Refractive index of ZnS_x thin films at various sputtering powers

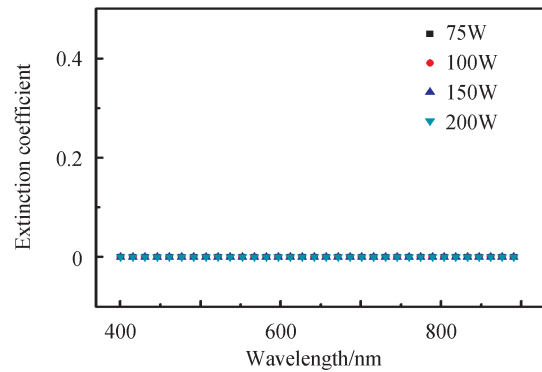


图9 不同溅射功率下制备的 ZnS_x薄膜的吸光系数
Fig.9 Extinction coefficient of ZnS_x thin films at various sputtering powers

3 结论

本文利用射频磁控溅射技术在玻璃衬底上室温制备纳米晶 ZnS_x薄膜,对不同功率下沉积薄膜的结构、表面形貌、光学性能进行了研究和表征。随着溅射功率的增加,薄膜的晶粒尺寸、Zn 和 S 元素的比例、特征拉曼峰的强度以及折射率的值都先增大后减小。薄膜的光学带隙在 3.76~3.86 eV 范围内可调节,溅射功率为 150 W 为 ZnS_x薄膜具有立方相结构及高结晶度的最优条件,薄膜的 Zn/S 比接近于标准化学计量比,达到 1.23,可见光平均透过率大于 80%,550 nm 下的 ZnS_x薄膜光学折射率为 2.03。该介质膜具有良好的光学性能和可调节的带隙宽度,有望在柔性透明电极和柔性薄膜太阳能电池中得到应用。

参考文献

- [1] TIAN Feng, BI Ran, ZHAO Wenyuan, et al. Infrared indium oxide Hf-doped transparent conductive films [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2020, 49(9): 0931001.
田丰, 毕然, 赵雯媛, 等. 氧化铟掺铪红外透明导电薄膜[J]. *光子学报*, 2020, 49(9): 0931001.
- [2] CHEN D, LIANG Jiajie, PEI Qibing. Flexible and stretchable electrodes for next generation polymer electronics: a review [J]. *Science China Chemistry*, 2016, 59(6): 659-671.
- [3] CHELVANATHAN P, YUSOFF Y, HAQUE F, et al. Growth and characterization of RF-sputtered ZnS thin film deposited at various substrate temperatures for photovoltaic application [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 334: 138-144.
- [4] FANG Xiaoheng, ZHAI Tianyou, GAUTAM U K, et al. ZnS nanostructures: From synthesis to applications [J]. *Progress in Materials Science*, 2011, 56(2): 175-287.
- [5] VENKATA S Y P, PRATHAP P, RAMAKRISHNA R K T. Structural, electrical and optical properties of ZnS films deposited by close-spaced evaporation [J]. *Applied Surface Science*, 2006, 253(5): 2409-2415.
- [6] LEDONNE A, CAVALCOLI D, MEREU R A, et al. Study of the physical properties of ZnS thin films deposited by RF sputtering [J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2017, 71: 7-11.
- [7] KIM D R, HWANG D, SON C, et al. Effect of sputtering power on the structure and optical properties of radio frequency sputtered-ZnS thin film [J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2017, 17: 5046-5049.
- [8] BACON G E. X-ray and Neutron Diffraction [M]. Oxford: Pergamon Press Ltd Press, 1966.
- [9] SHAHI A K, PANDEY B K, SWARNKAR R K, et al. Surfactant assisted surface studies of zinc sulfide nanoparticles[J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(23): 9846-9851.
- [10] JENKINS R, SNYDER R L. Introduction to X-ray powder diffractometry [M]. New Jersey: John Wiley & Sons Inc Press, 1996.
- [11] MENTAR L, BAKA O, KHELLADI M R, et al. Effect of nitrate concentration on the electrochemical growth and properties of ZnO nanostructures [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2015, 26(2): 1217-1224.
- [12] BRAFMAN O, MITRA S S. Raman effect in Wurtzite and Zinc-Blende-type ZnS single crystals [J]. *Physical Review*, 1968, 171(3): 931-934.
- [13] CHALANA S R, BOSE R J, KRISHNAN R R, et al. Structural phase modification in Cu incorporated nanostructured zinc sulfide thin films [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2016, 95: 24-36.
- [14] CHALANA S R, GANESAN V, MAHADEVANPILLAI V P. Surface plasmon resonance in nanostructured Ag incorporated ZnS films [J]. *AIP Advance*, 2015, 5: 107207.
- [15] YANG R D, TRIPATHY S, TAY F E H, et al. Photoluminescence and micro-Raman scattering in Mn-doped ZnS nanocrystalline semiconductors[J]. *Journal of vacuum Science & Technology B*, 2003, 21(3): 984-988.
- [16] DESCHAMPS T, MARTINET C, BRUNEEL J L, et al. Soda-lime silicate glass under hydrostatic pressure and indentation: a micro-Raman study[J]. *Journal of physics-Condensed matter*, 2011, 23(3): 035402.
- [17] KUMARA V, SHARMA S K, SHARMA T P, et al. Band gap determination in thick films from reflectance measurements[J]. *Optical Materials*, 1999, 12(1): 115-119.
- [18] NATSUME Y, SAKATA H. Zinc oxide films prepared by sol-gel spin-coating[J]. *Thin Solid Films*, 2000, 372(1-2): 30-36.
- [19] ALEXANDER A, BORIS A. Preparation and study of doped ZnS thin films[J]. *Microelectronic Engineering*, 2017, 170: 39-43.
- [20] BRUS L. Electronic wave functions in semiconductor clusters: experiment and theory [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1986, 90(12): 2555-2560.
- [21] PEJOVA B, GROZDANOV I. Three-dimensional confinement effects in semiconducting zinc selenide quantum dots deposited in thin-film form[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2005, 90(1): 35-46.
- [22] RICHTER U, DITTMAR G, KETELSEN H. Spectraray software manual [M]. Berlin: SENTECH Instruments GmbH Press, 2017.
- [23] KEDAWAT G, SRIVASTAVA S, JAIN V K, et al. Fabrication of artificially stacked ultrathin ZnS/MgF₂ multilayer dielectric optical filters[J]. *Applied Materials Interfaces*, 2013, 5(11): 4872-4877.