

文章编号: 1001-3806(2004)06-0620-05

ZnS 薄膜脉冲激光沉积及其发光特性

纠智先, 张兵临, 姚 宁

(郑州大学 材料物理教育部重点实验室, 郑州 450052)

摘要: 综述了 ZnS 的发光机制, 脉冲激光沉积 (PLD) 制备薄膜的原理、特点, 分析了在用 PLD 制备 ZnS 过程中各主要沉积条件对成膜质量的影响, 展望了 ZnS 薄膜的应用前景。

关键词: 脉冲激光沉积; ZnS 薄膜; 等离子体; 纳米材料

中图分类号: O484.4 **文献标识码:** A

ZnS thin film deposited by pulsed lasers and its luminescent characteristic

JIU Zhi-xian, ZHANG Bing-lin, YAO Ning

(Material Physics Laboratory of Education Ministry of China, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

Abstract: Luminescent mechanism of ZnS and the preparation principle of thin film deposited by pulsed lasers and its characteristic are summarized. The deposition parameters affecting the quality of the ZnS thin film during pulsed laser deposition are analysed emphatically. The prospect and potential applications of the film are also tentatively discussed.

Key words: pulsed laser deposition (PLD); ZnS thin films; plasma; nanomaterials

引 言

脉冲激光沉积 (pulsed laser deposition, PLD) 制备薄膜是 80 年代末迅速发展起来的一项全新制膜技术。由于发现强激光能够将固态物质瞬间熔化并蒸发, 人们自然想到将蒸发的物质沉积在基片上获得薄膜。目前世界上半以上的高温超导薄膜均由 PLD 薄膜技术制备^[1]。另外, 利用 PLD 薄膜技术制备铁电体、生物陶瓷、半导体、铁氧体、金刚石或类金刚石以及各种有机物薄膜也有不可替代的特点。从产物的结构看, 除薄膜外, PLD 薄膜技术还可用于制备纳米材料和半导体量子点等新型微结构材料^[2]。

ZnS 薄膜的制备已经有很多方法, 例如化学气相沉积 (CVD)、分子束外延 (MBE)、原子层外延 (ALE)、金属有机化学气相沉积 (MOCVD)、连续离子层吸附和反应法 (SILAR)^[3]、金属有机气相外延 (MOVPE)^[4]和脉冲激光沉积 (PLD)。

PLD 薄膜技术一个最大的特点是可制备多元组分的化合物薄膜, 而且薄膜的化学剂量比与靶材可一致, 因此, 选择 PLD 制备的 ZnS 薄膜在其发光性

能和结晶状态均应得到较好结果。ZnS 是最重要的电致发光、平板显示、阴极射线发光材料。ZnS 荧光粉在传统高电压阴极射线管 (CRT) 中的发光亮度和发光效率均得到较满意结果, 这也是场发射显示器件 (FED) 对 ZnS 感兴趣的原因。但是由于传统的 ZnS 荧光粉受电子束轰击时容易产生放气、分解、溅射等过程, 污染场发射阴极, 使其发射效率降低, 进而降低发光性能并缩短其工作寿命, 另外, 由于电弧击穿而容易导致荧光粉颗粒出现烧伤或脱落现象。因此, 采用制备 ZnS 荧光薄膜可以克服以上缺点, 其优点还在于不存在漫反射效应, 发光亮点的大小仅受电子束的限制, 故具有更高的对比度和清晰度。致密的荧光薄膜能很好地附着在透明基片上并保证表面光滑, 且具有更小的放气率。ZnS 荧光薄膜用于 FED 也在于其减少了光的散射, 显示屏和面板之间有好的热接触^[5]。

1 ZnS 的发光机制

ZnS 型荧光材料的研究有着很长的历史, 最早于 1866 年由法国化学家 SIDOT 发现, 至今已有 130 多年^[6]。作为一种重要的 II~VI 族半导体材料, 已在众多领域内获得了广泛的应用, 其带隙为 3.7eV, 是 II~VI 族半导体材料中带隙最大的一种。

ZnS 的晶态可以是立方晶系 (即闪锌矿型), 也

作者简介: 纠智先 (1979-), 女, 硕士研究生, 现从事激光技术与薄膜材料专业方面的研究工作。

E-mail: jiuzhixian@gs.zzu.edu.cn

收稿日期: 2004-01-08; 收到修改稿日期: 2004-03-03

可以是六角晶系(即纤锌矿型)。烧结温度在 $1020\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下时形成的晶体为立方晶系,超过 $1020\text{ }^{\circ}\text{C}$ 发生相变,晶系变为六角晶系^[7]。ZnS可在很宽的光谱范围内(从紫外到红外)产生光发射。

以ZnS为基质材料,掺入少量杂质,可获得性能各异的发光材料。作为ZnS荧光材料的激活剂有Cu,Ag,Au,Mn及稀土元素等。这些激活剂在ZnS中形成的发光中心可分为两大类:一类是属于分立中心的发光,如以Mn和稀土元素为激活剂的ZnS。另一类是属于复合发光,以Cu,Ag,Au为激活剂,Cl,Br,I或Al,Ca,In为共激活剂的ZnS,如ZnSCu,Cl和ZnSCu,Al等^[7]。

激活剂在ZnS形成的发光中心所处的状态有以下几种可能^[8]:激活剂原子(或离子)处于晶格间隙;激活剂代替正常格点上的一个锌原子(离子);在外来阴离子的参与下构成发光中心;激活剂处于晶格缺位的旁边,缺位可能是缺少一个硫原子而造成的;激活剂处于一个无序的位置,也就是说,在这样的位置上并不缺少组成晶格的原子,但它的顺序错了。在一个发光中心里同时含有其中几种因素也是可能的,但是,对激活剂在ZnS中形成的发光中心的晶格化学结构,至今还没有定论。

对于ZnSCu⁺被划分为5种:G-Cu绿色,如ZnSCu⁺,Al³⁺(Cl⁻);B-Cu蓝色,如ZnSCu⁺(I⁻);R-Cu红色,如ZnSCu⁺;R-Cu-In红色,如ZnSCu⁺,In³⁺;以及自激活(SA)蓝色,如ZnSCL⁻。ZnSCu⁺的跃迁发光原理是D(施主Al³⁺)-A(受主Cu⁺)对之间的跃迁发射^[9]。Cu⁺的绿色发光主要是由于电子从导带向替位Cu⁺能级的跃迁;Cu⁺的蓝色发光主要由于电子从可能的填隙Cu⁺能级向价带的跃迁。如图1所示。

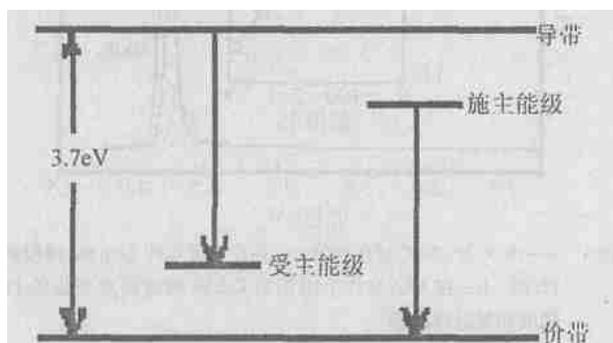


图1 ZnS中Cu离子的能级图

图2中介绍了主要的ZnS基发光材料的发光光谱,其中有发蓝色光的ZnSAg,发橙色光的ZnSMn以及发绿色光的ZnSCu。

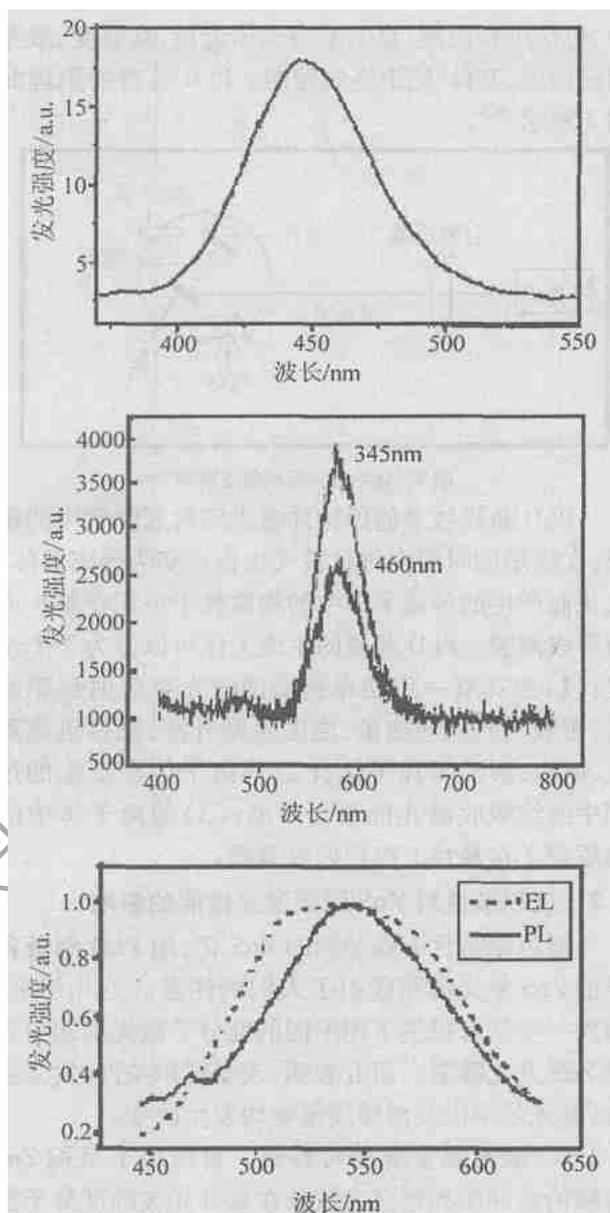


图2 分别为ZnSAg,ZnSMn,ZnSCu的发光光谱

2 PLD制备ZnS薄膜的方法

2.1 PLD的制膜工艺

目前用于沉积薄膜的脉冲激光器多为小脉冲能量,波长为紫外光波的准分子激光器,如XeCl,ArF,KrF等激光器,研究表明,短波长激光制备出的薄膜质量较好;随着固体激光器技术的不断进步和调Q、锁膜技术的应用,功率较低的脉冲Nd:YAG激光器也较普遍。

典型的PLD装置主要由激光扫描系统、真空室制膜系统、监测系统组成。激光扫描系统由激光器和必要的光学元器件组成;真空制膜系统包括真空室、真空泵、靶及基体等,这是PLD装置的实质部分;监测系统用来控制各工艺参数,从而提高薄膜质

量,包括沉积温度、真空室内气体流量、真空度、激光能量密度、基体-靶距等的控制。PLD 装置的原理如图 3 所示^[10]。

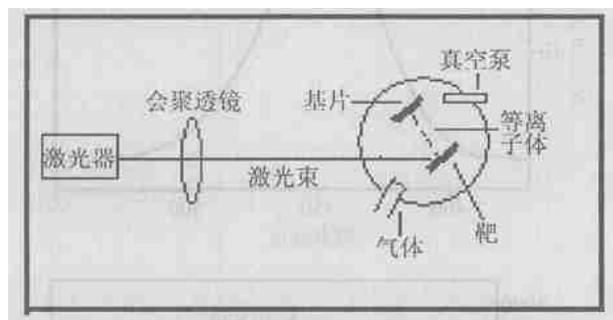


图 3 脉冲激光沉积制备实验

PLD 薄膜技术使用脉冲激光照射真空室中的靶材,在极短的时间内靶材被气化直至变为等离子体,气化而产生的等离子体中的物质粒子沉积在基片上而形成薄膜。PLD 薄膜的生成大体可以分为 3 个过程:(1)当具有一定功率密度的激光束照射到靶面时,靶吸收激光的能量,温度急剧升高,靶材迅速蒸发、电离,形成等离子体;(2)等离子体在膨胀的过程中继续吸收激光能量而升温;(3)等离子体中的物质粒子在基片上沉积形成薄膜。

2.2 沉积条件对 ZnS 薄膜发光性能的影响

通过制备含有掺杂剂的 ZnS 靶,用 PLD 制备各异的 ZnS 发光薄膜吸引了人们的注意。近几年来,国外一些学者报道了用不同的准分子激光器制备各种 ZnS 发光薄膜。研究表明:改变沉积条件,发光强度、发光效率以及成膜质量等均发生改变。

2.2.1 激光能量密度的影响

目前用于沉积 ZnS 薄膜的脉冲激光器多为波长在紫外光波的准分子激光器,如 XeCl (308nm), ArF (193nm), KrF (248nm) 等激光器,研究表明,短波长激光制备出的 ZnS 薄膜质量较好。对于激光能量密度,首先要超过一定的阈值 E_{th} 才能使材料烧蚀溅射,其次要大到可以使靶材表面出现等离子体,从而在靶表面出现复杂的层状 Kunsen 层,这是保证靶膜成分一致的根本原因^[11]。激光能量密度是决定烧蚀产物中原子和离子类型及这些粒子具有的能量关键因素之一,同时原子和离子的能量又影响着薄膜的生长速率。

MCLAUGHLIN 等人用 KrF 准分子激光器研究了 250 °C 下、在玻璃基片上沉积 ZnSmn 薄膜的特性,并与射频溅射方法做了比较^[12]。HILLIE 等人用 XeCl 准分子激光器在 Si (100) 基片上沉积了 ZnS 薄膜^[13],激光脉冲能量为 123mJ。实验结果表明:高动能的蒸发离子导致了已沉积物质的再溅射^[14]。从

激光与靶相互作用的烧蚀机理及膜表面的点状结构产生的原因来看,激光能量密度不能过低但也并非越高越好,存在着一个优化值,这方面的工作有待进一步深入研究。

2.2.2 沉积温度的影响

沉积温度的大小及均匀性对薄膜的结构、生长速率等都有影响。由于 ZnS 具有立方晶系和六角晶系两种,在制备 ZnS 薄膜时应特别注意对膜结构的影响,这是温度选择时需要考虑到的最重要的一点。

YEUNG 等人用 ArF 准分子激光器在镀有 ITO 的玻璃基片上和 Si (001) 基片上沉积了 ZnSmn 薄膜^[15]。实验结果表明:随着沉积温度的变化,ZnS 的带隙随着变化;同时薄膜的发光谱峰值位置也随着温度的变化而移动,在 150 °C 下谱峰大约在 590nm,呈现出橙黄色,温度升高,发光谱蓝移,如图 4a 所示。HIDENORI 等人用 KrF 准分子激光器在

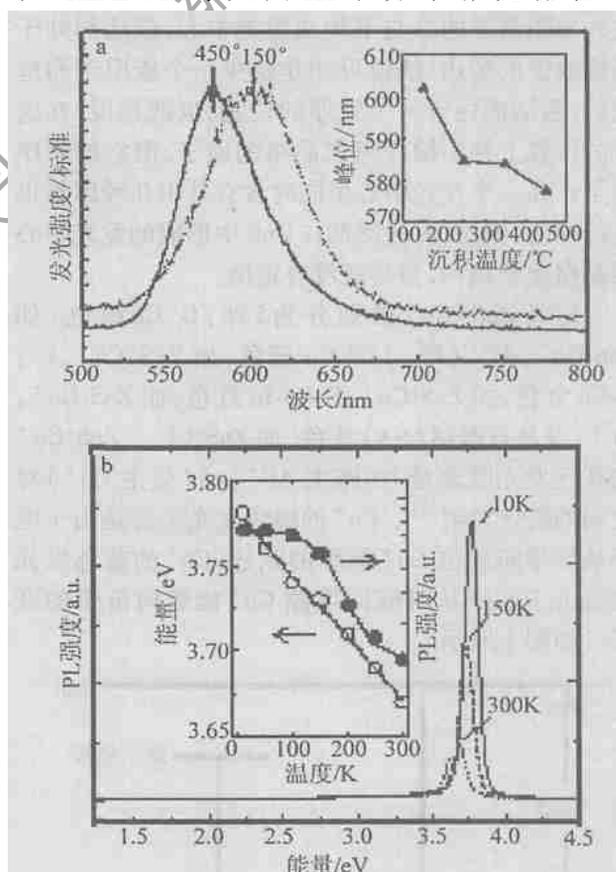


图 4 a—450 °C 和 150 °C 时在 (001) Si 基片上沉积的 ZnSmn 薄膜的 PL 谱 b—在 YSZ 基片上沉积的 ZnS 薄膜随温度变化的 PL 强度和发射峰能量

YSZ 基片上沉积了 ZnS 薄膜^[16],实验结果表明:薄膜的 PL 强度和发射峰能量随着沉积温度的降低而明显升高,如图 4b 所示。YOO 等人用 KrF 准分子激光器在蓝宝石基片上沉积了 ZnS 薄膜^[17,18],实验结

果均表明适当的沉积温度是 ZnS 薄膜生长的关键因素之一。

2.2.3 环境气压的影响 环境气压主要影响烧蚀产物飞向基体这一过程,即影响烧蚀粒子内能和动能,从而影响膜的沉积速率。

此外,HELLIE^[13]还论述了真空室的气压影响沉积薄膜的表面形态;增加环境气压可以减少沉积物质的再溅射^[19]。

2.2.4 基体-靶距的影响 基体-靶距 D 的设定与脉冲激光能量密度 E 和环境气压 p 有关。中科院物理研究所一研究组证明了脉冲激光制备薄膜的有关 E, D, p 最佳沉积条件的经验公式^[20]: $(E - E_{th}) / D^3 p = 8.78 \times 10^{-5} \text{ J cm}^{-5} \text{ Pa}^{-1}$ 。由此公式可以看出,基体-靶距 D 越大,气压 p 越高,脉冲激光能量密度 E 要求就越高。

HELLIE^[13]在 Si(100) 基片上沉积了 ZnS 薄膜,制备中基体-靶距 3.5cm,他论述了增大基体-靶距能减少等离子羽对已沉积膜的破坏,而减少基体-靶距可以减少粒子在空间发生碰撞的概率,从而减少微小颗粒的目的,因此,在最佳的基体-靶距、最优化的环境气压下可以成膜最好^[21]。

2.2.5 膜厚的影响 膜厚由激光脉冲数控制,膜厚随着脉冲数的增加而增加,MCLAUGHLIN^[12]论述了制备的 ZnS 基薄膜的阴极射线发光 (CL) 强度和效率随着膜厚的减小而增大,如图 5 所示,说明在一定范围内薄膜的厚度较薄更有利于提高发光性能。SPEMANN, WAGNER 等用 PLD 薄膜技术在多种基片上制备 ZnS-CuInS₂ 薄膜^[22,23],通过膜厚的控制对膜的成分结构、结晶状态进行了分析,表明较薄 ZnS 薄膜的掺杂比和靶材更一致,且为单晶结构。

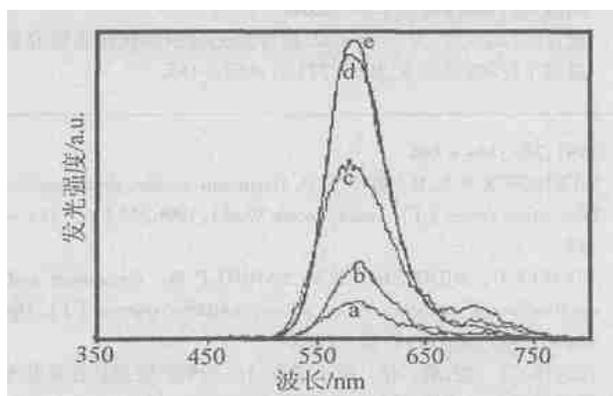


图5 a—样品1:100Hz,5J/cm,膜厚2 μm 的CL谱 b—样品2:50Hz,20J/cm,膜厚2 μm 的CL谱 c—膜厚1 μm 的rf磁控溅射ZnS膜 d—样品3:50Hz,2.5J/cm,膜厚1 μm 的CL谱 e—样品3的EL谱

2.2.6 基体的影响 要求基体与膜的晶格常数匹

配、物理性能参数(热膨胀系数、热传导系数等)匹配^[24],基体类型对晶粒生长方向的保证至关重要,基体的选择也影响薄膜质量包括内部缺陷、力学性能及基体与膜的结合强度^[25]。制备 ZnS 基薄膜常用的基体是镀有 ITO 的玻璃基片、Si 基片、蓝宝石基片、YSZ 基片,还有的用 GaP 基片、CeO₂/Al₂O₃ 基片^[22,23]。不同的基体对膜的发光性能影响不同,而薄膜制备的不同用途也决定了基体的选择。

ZnS 基薄膜的 PLD 法的制备均受到激光能量密度、沉积温度、环境气压、基体-靶距的影响,随着这些条件的变化,ZnS 的内部结构、成膜的结晶状态、膜的发光亮度、发光效率等都受到不同程度的影响。此外,真空室气体流量、真空度、脉冲频率、激光总能量等对薄膜的生长也有一定的影响。因此要制备发光性能好的 ZnS 基薄膜,需要通过大量实验确定最佳的沉积条件。

2.3 PLD 制备 ZnS 薄膜的发光特性

MCLAUGHLIN^[12]还论述了制备的 ZnS:Mn 薄膜的 CL 谱峰在 580nm,带宽在 500nm~700nm,平均亮度为 150cd/m²,从图 5 中可以看出,用 PLD 薄膜技术制备和射频磁控溅射制备的同等厚度的薄膜 CL 亮度明显不同,前者远高于后者,说明 PLD 制备的 ZnS 薄膜发光性能更好。

由于 PLD 是一种非平衡的薄膜生长过程,沉积态的薄膜内部存在成分的起伏,以及位错、断键等缺陷,可以引起陷阱能级,充当非辐射复合中心,进而影响薄膜的发光,因此可以通过后退火处理 ZnS 基薄膜,保证荧光薄膜结晶度的完整性,以便减少非辐射跃迁。通过辅助蒸发^[25]可以在沉积温度较低的情况下成膜,该方法可以避免 ZnS 中的掺杂剂的扩散,保持膜和靶材成分相一致。利用辅助射频的方法可以得到更平整、更致密的 ZnS 基薄膜。采用皮秒或飞秒的超快脉冲激光沉积 (ultra-fast PLD) 技术制备 ZnS 基薄膜,可以阻止大颗粒的形成,改善薄膜表面质量。采用脉冲激光真空弧 (pulsed laser vacuum arc) 制备 ZnS 基薄膜,可以实现大面积、规模化的薄膜制备^[25]。

3 展望

理论和实践中都已经证明,利用 PLD 薄膜技术可以制备发光性能较好的 ZnS 薄膜,但是由于 PLD 薄膜技术制膜过程非常复杂,各方面的因素都会影响薄膜质量,找出影响膜表面质量的各种原因就需要通过大量实验确定沉积参数,从而预测或推断液

滴的产生、薄膜的均匀性、薄膜的结晶状态以及沉积速率等,同时,还需要对含有各种掺杂剂和共掺杂剂的 ZnS 的发光机理及其内部结构作进一步深入研究。

ZnS 荧光薄膜在高亮度、高分辨率的显示器如场发射以及平板显示中具有潜在的应用前景而受到人们的重视。更值得提出的是,由于量子尺寸的纳米颗粒及其掺杂具有独特光电特性,因此 PLD 制备纳米 ZnS 薄膜有可能提高其发光效率,改进其发光性能,并实现 ZnS 基纳米发光材料的全色化,这有可能成为今后 ZnS 发光材料的一个重要研究方向。

参考文献

- [1] 雷士湛. 创造奇迹的光——21 世纪的激光技术 [M]. 北京: 科技文献出版社, 1995. 43.
- [2] 吴锦雷, 吴全德. 几种新型的薄膜材料 [M]. 北京: 北京大学出版社, 1999. 244~262.
- [3] VALKONEN M P, LINDROOS S, RESCH R. Growth of zinc sulfide thin films on (100) Si with the successive ionic layer adsorption and reaction method studied by atomic force microscopy [J]. Appl Surf Sci, 1998, 136: 131~136.
- [4] PRETE P, LOVERGINE N, MAZZER M *et al.* Diethyldisulphide as sulphur precursor for the low temperature metalorganic vapour-phase epitaxy of ZnS: growth, morphology and cathodoluminescence results [J]. J Crystal Growth, 1999, 204: 29~34.
- [5] KITA R, HASE T, SASAKI M *et al.* Epitaxial growth of CuO thin films by in situ oxidation of Cu thin films [J]. J Crystal Growth, 1991, 115: 752~757.
- [6] SHINOYA S, YEN W M. Phosphor handbook [M]. Boca, Raton, Boston, London, New York, Washington D C: CRC Press, 1999. 137.
- [7] 肖志国. 蓄光型发光材料及其制品 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002. 21.
- [8] 里耳 N, 奥特 H. 硫化锌发光体的结构 [M]. 北京: 科学出版社, 1965. 8.
- [9] 贾冬冬, 吴伯群, 刘玉龙. ZnS 型荧光粉的粒度、形貌和荧光发射谱的研究 [J]. 光散射学报, 2000, 12(3): 150~154.
- [10] 叶云霞, 王大承, 张永康. 脉冲激光沉积制备薄膜的研究动态 [J]. 江苏理工大学学报(自然科学版), 2001, 22(2): 56~59.
- [11] 许华平, 辛火平, 郑立荣. 高导电性 BaRuO₃ 薄膜及其脉冲激光沉积 [J]. 中国激光, 1996, 23(1): 80~84.
- [12] MCLAUGHLIN M, SAKEEK H F, MAGUIRE P *et al.* Properties of ZnS thin films prepared by 248nm pulsed laser deposition [J]. A P L, 1993, 63(14): 1865~1867.
- [13] HILLIE K T, CURREN C, SWART H C. ZnS thin films grown on Si (100) by XeCl pulsed laser ablation [J]. Appl Surf Sci, 2001, 177: 73~77.
- [14] STRUM K, FAHLER S, KREBS H U. Pulsed laser deposition of metals in low pressure inert gas [J]. Appl Surf Sci, 2000, 154/155: 462~466.
- [15] YEUNG K M, TSANG W S, MAK C L *et al.* Optical studies of ZnS: Mn films grown by pulsed laser deposition [J]. A P L, 2002, 192(7): 3636~3640.
- [16] HIRANATSU H, OHTA H, HIRANO M *et al.* Heteroepitaxial growth of single-phase zinc blende ZnS films on transparent substrates by pulsed laser deposition under H₂S atmosphere [J]. Solid State Communication, 2002, 124: 411~415.
- [17] YOO Y Z, CHIKYOW T, AHNET P *et al.* Comparison of hexagonal ZnS film properties on c- and α-sapphires [J]. J Crystal Growth, 2002, 237~239: 1594~1598.
- [18] YOO Y Z, IN ZH W, CHIKYOW T. S doping in ZnO film by supplying ZnS species with pulsed-laser-deposition method [J]. A P L, 2002, 81(20): 3798~3800.
- [19] GEOHEGAN D B. Pulsed laser deposition of thin films [M]. New York: Wiley, 1994. 115.
- [20] 周岳亮. 脉冲激光沉积高温超导薄膜 [J]. 物理, 1998, 27(3): 167~173.
- [21] SHEN W P, KWOK H S. Crystalline phases of II-VI compound semiconductors grown by pulsed laser deposition [J]. A P L, 1994, 65(17): 2162~2165.
- [22] SPEMANN D, VOGT J, BUTZ OPPERMAN T D *et al.* Ion beam analysis of Zn_{2-x}Cu_xIn₂S₂ films [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physica Research, 2002, B190: 667~672.
- [23] WAGNER G, LANGE U, BENITE K *et al.* Structural properties of thin Zn_{0.62}Cu_{0.19}In_{0.19}S alloy films grown on Si(111) substrates by pulsed laser deposition [J]. Thin Solid Films, 2000, 358: 80~85.
- [24] 冯钟潮, 赵岩, 鍾志源. 脉冲激光溅射沉积 PZT 膜 [J]. 应用激光, 1999, 19(5): 262~264.
- [25] 敖育红, 胡少六, 龙华 *et al.* 脉冲激光沉积薄膜技术研究新进展 [J]. 激光技术, 2003, 27(5): 453~456.

(上接第 615 页)

动误差的自适应校正系统, 提出一种基于钠导星与瑞利导星共用的信标方案。通过对导星共用系统数值模型的仿真, 在理论上初步论证该方案的可行性。仿真实验表明, 使用现有哈特曼传感器做波前探测, 对激光器的要求在可行范围之内。基于导星共用方案的自适应光学系统可以探测并校正温度场、重力场以及大气湍流引起的波前畸变。

参考文献

- [1] FUGATE R Q, FRIED D L. Measurement of atmospheric wavefront distortion using scattered light from a laser guide star [J]. Nature, 1991, 353: 144~146.
- [2] LAWRENCE E S, MARTIN L B. Hartmann sensors detect optical fabrication errors [J]. Laser Focus World, 1996, 32(4): 111~117.
- [3] VDOVIN G, MIDDELHOEK S, SARRO P M. Technology and applications of micromachined silicon adaptive mirrors [J]. Opt Engng, 1997, 36(5): 1382~1390.
- [4] 张志伟, 马骏, 俞信. 微小型自适应光学系统及其在星载光学遥感器上的应用 [J]. 红外与激光工程, 2000, 29(1): 49~52.
- [5] 阎吉祥, 俞信. 自适应光学人造钠导星对激光能量的要求 [J]. 北京理工大学学报, 1996, 16(6): 617~620.
- [6] GARDNER C S, WELSH B M, THOMPSON L A. Design and performance analysis of adaptive optical telescopes using laser guide stars [J]. Proc IEEE, 1990, 78(11): 1721~1743.