

【航空材料】

GaN 衬底上 ZnS 纳米薄膜的结构、光学和电学特性

王彩凤, 邢震岳

(山东航空学院 航空工程学院, 山东 滨州 256603)

摘 要:采用脉冲激光沉积技术在 GaN 衬底上制备了 ZnS 纳米薄膜。通过 XRD 和 SEM 对薄膜结晶情况和截面结构进行了表征,并测量了 ZnS 纳米薄膜的透射光谱和 ZnS/GaN 异质结的 $I-V$ 特性曲线。ZnS 纳米薄膜在可见光区的透过率较高,平均透过率在 80% 以上,经过退火处理,透过率增大。 $I-V$ 特性曲线表明,ZnS/GaN 形成了异质结,具有和普通二极管相似的整流特性。在正向偏压下电流随着电压的增加而增大。退火处理后异质结的导通电压减小。这些特性表明,ZnS 纳米薄膜在无人机载传感器和航空电子系统中的光电二极管、光电探测器、光伏电池等领域有着潜在的应用价值。

关键词:ZnS 纳米薄膜;GaN 衬底;脉冲激光沉积;透射光谱; $I-V$ 特性曲线

中图分类号:TB 383; TN 23 **文献标识码:**A DOI:10.13486/j.issn.2097-4973.2024.01.006

复合纳米材料因具有改善的光响应和由带隙差异引起的高载流子注入等特殊光学和电学性能而被广泛应用于半导体器件中^[1]。复合材料可以形成异质结构,提供具有优异光电特性的 p-n 结^[1-3]。

ZnS 是 II-VI 族宽带隙半导体材料,具有直接带隙结构,室温下禁带宽度约为 3.7 eV,激子结合能约为 40 meV^[4-6]。由于优异的光学性能和高的电子迁移率,ZnS 在航空光电子器件和太阳能电池中得到了广泛应用^[7-8]。ZnS 也是一种折射率均匀性和一致性很好的材料,在 8 000~12 000 nm 波段具有很好的图像传输性能,在可见光和中红外波段也有较高的透过率,可以用来制作无人机载图像传感器、光电探测器等^[9-10]。GaN 是一种直接带隙宽禁带半导体材料,禁带宽度为 3.39 eV,被称为第三代半导体材料。由于 GaN 具有高的热导率、熔点,较高电离度和硬度,且发光效率高,被广泛应用于导弹追踪雷达、集群导弹武器系统、航空航天技术以及高效、精确的超高功率飞行器电源上^[11-12],在紫外、紫、蓝、绿发光器件方面也有很大的应用前景^[13-14]。此外,GaN 凭借优异的电磁屏蔽性、小尺寸和小重量优势,有望在高绝缘、高阻抗的军事领域发挥重要作用。由于 GaN 具有极低的开关损耗和高效率,因此它也被广泛应用于军事和商业用途的飞控系统、发动机和高效能卫星电源上。

由于难以获得可重复和高质量的 p 型 ZnS 纳米薄膜,故在其他 p 型材料上生长 n 型 ZnS 纳米薄膜成为制造半导体光电子器件的替代方案。目前在异质结发光二极管使用的各种 p 型材料中,GaN 被认为是最有前途的候选者。利用两种不同材料构造异质结可以获得一些新颖且优异的特性。早在 1997 年,Piquette 等^[15]用分子束外延方法制备了 ZnS:Ag/GaN 异质结,使空穴从 p-GaN 注入 n-ZnS:Ag 中,从而实现了一种新型的多色电致发光显示。2014 年,Cui 等^[16]用脉冲激光沉积法在 GaN 衬底上沉积了 ZnS:

收稿日期:2024-07-03

基金项目:滨州市社会发展科技创新计划项目(2023SHFZ023);滨州学院科研基金项目(BZXLYG2117)

第一作者简介:王彩凤(1982—),女,山东临沂人,教授,博士,主要从事半导体纳米材料及光电器件研究。

E-mail:caifeng668@163.com

Mn 薄膜,实现了可调的蓝光和橙红光双色光发射。2018 年,Hassan 等^[17]用原子层沉积法制备了 ZnS/GaN 异质结光阳极用于提高光电化学水分解性能。尽管关于 ZnS/GaN 异质结材料体系的研究早已得到国内外的关注,并从材料外延生长、光电性质及异质结性能等不同角度报道了相关研究进展,但是,现有的研究对 ZnS/GaN 异质结的生长条件及光电特性还不是很深入,还需要进一步的研究和探索。因此,本文采用先进的脉冲激光沉积(PLD)技术制备了 ZnS/GaN 异质结,并对其结构、光学和电学性能进行了详细研究,为新型光电子器件的研发奠定了一定的基础。

1 材料与方法

使用金属有机化学气相沉积法沉积在蓝宝石晶片上的厚度为 1 μm 的 Mg 掺杂 p-GaN 外延膜(Inlead Technology Corporation,台湾省)作为衬底。在沉积 ZnS 纳米薄膜之前,为了去除残留污渍,使用超声波振荡器在丙酮中清洗 GaN 衬底;为了进一步清除丙酮未能完全清除的有机物,同时去除丙酮残留,将 GaN 衬底放在乙醇中振荡清洗;为了彻底清除所有溶剂残留,确保清洗后干净且不留下任何溶剂痕迹,将 GaN 衬底最后放在去离子水中振荡冲洗。使用 KrF 准分子激光器(COMPexPro 201,Coherent 股份有限公司),在 248 nm 的波长下工作。用于烧蚀靶材的激光能量为 300 mJ,重复频率为 5 Hz。将真空室抽真空至 10⁻⁷ Pa。靶与衬底之间的距离为 5 cm。采用 PLD 技术在 p-GaN 衬底上 300 °C 生长了厚度约为 250 nm 的 ZnS 层。利用 PLD 技术将 Ti/Au(30 nm/50 nm)和 Ni/Au(30 nm/50 nm)金属电极分别沉积在 n-ZnS 和 p-GaN 表面,并在真空 400 °C 下退火 30 min 以实现欧姆接触。为了测试 ZnS 纳米薄膜的光学透过性,相同制备条件下在石英衬底上沉积了 ZnS 纳米薄膜。

使用 X 射线衍射(XRD)(Rigaku D/MAX2500V 衍射仪,Cu Kα 辐射)在 20°~60°的 2θ 范围内对纳米薄膜进行了结构表征。使用 Hitachi S-4800 场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)进行横截面形态分析。使用日本岛津生产的 UV-2550 型紫外-可见光分光光度计测试 ZnS 纳米薄膜的光学透过率。使用 Keithley 2611A 源测量仪测量异质结的 I-V 特性。

2 结果和讨论

2.1 ZnS/GaN 异质结的结构

图 1 为 ZnS/GaN 异质结的结构示意图(a)和截面形貌图(b)。由图 1 可知 ZnS/GaN 异质结的两层结构。生长在 GaN 上的 ZnS 纳米薄膜具有良好的垂直取向,说明 ZnS 纳米薄膜生长质量良好。

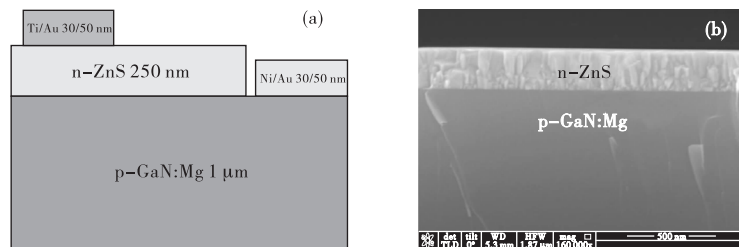


图 1 ZnS/GaN 异质结的结构示意图和截面形貌图

图 2 为 ZnS/GaN 异质结的 XRD 图谱。在 28.4°和 34.1°处有两个衍射峰,分别对应于 β-ZnS(111)和 GaN(002)晶面^[18-19],表明 ZnS 纳米薄膜具有择优取向生长特性。虽然 ZnS 纳米薄膜和 GaN 衬底之间的晶格失配较大,但 ZnS 纳米薄膜的衍射峰强度较强,说明 ZnS 纳米薄膜的结晶质量较好。经过退火处理后,薄膜的择优取向没有改变,但衍射峰强度明显增大。ZnS(111)峰的半高全宽可以用来估算晶体的质量,较小的半高全宽对应更更好的质量。如图 2 所示,退火后,ZnS 纳米薄膜的半高全宽减小,说明结晶质量得到改善。另外,ZnS 纳米薄膜晶粒的大小也可以通过 ZnS(111)晶面衍射峰的半高全宽利用谢乐公式 $D=0.89\lambda/(\beta\cos\theta)$ 估算^[20],其中,D 为晶粒尺寸,波长 $\lambda=0.154\text{ nm}$, β 为 ZnS(111)晶面半高全宽, θ 为对应

的布拉格角。经过退火处理后,半高全宽由 0.71° 减小为 0.62° ,晶粒尺寸由 11.41 nm 增大为 13.20 nm ,说明退火可以使得薄膜中的原子得到较高的能量,发生迁移,进行再结晶,从而使晶粒尺寸变大,说明退火有利于薄膜结晶性的改善。

2.2 ZnS/GaN 异质结的光学特性

图 3(a)是石英衬底上 ZnS 纳米薄膜的透射光谱。ZnS 纳米薄膜在可见光区($400\sim 800\text{ nm}$)的平均透过率超过了 80% ,经过退火处理,其平均透过率升高,说明退火能够改善薄膜的结晶程度,减少缺陷,呈现更好的透光性。ZnS 纳米薄膜具有较高的透过率,可以广泛应用在太阳能电池、红外探测器窗口、发光二极管、平板显示和传感器等领域中^[21]。此外,利用 ZnS 纳米薄膜制作的透明导电薄膜材料,因为能够承受极端的环境条件,比如高温和辐射,并能保持优良的光电性能,在航天导弹窗口领域也有着潜在的应用^[22]。

ZnS 纳米薄膜的吸收边在 350 nm 附近,经过退火,吸收边向短波段移动,说明退火会影响薄膜的光学带隙。为了进一步研究光学性质,下面考察 ZnS 纳米薄膜的光学带隙,依据公式 $T = I/I_0$, $I = I_0(1 - R)^2 e^{-\alpha x}$, $\alpha = -\ln T/x$ 。其中, T 为透过率, I 为透射光的强度, I_0 为入射光的强度, R 为薄膜表层的反射率(一般可以取 0), x 为薄膜的厚度, α 为吸收系数。由上式可以得到 ZnS 纳米薄膜的吸收系数与透过率之间的关系。另外,对于 ZnS 这样的直接宽带隙半导体材料,还有一个重要的 Tauc 关系式^[23]: $(ah\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$ 。 $h\nu$ 是光子能量, A 是常数, E_g 是光学带隙。根据 Tauc 关系式做出 $(ah\nu)^2 - h\nu$ 曲线,如图 3(b) 所示,曲线的切线与纵坐标等于 0 的 $h\nu$ 轴相交的交点就是光学带隙 E_g 。由图 3(b) 可知,本实验制备的 ZnS 纳米薄膜的 E_g 大约为 3.75 eV ,接近于体材料的带隙,说明 ZnS 纳米薄膜结晶质量较好。ZnS 纳米薄膜这些独特的物理和化学性质,使其在航天光电系统中发挥着关键的作用。

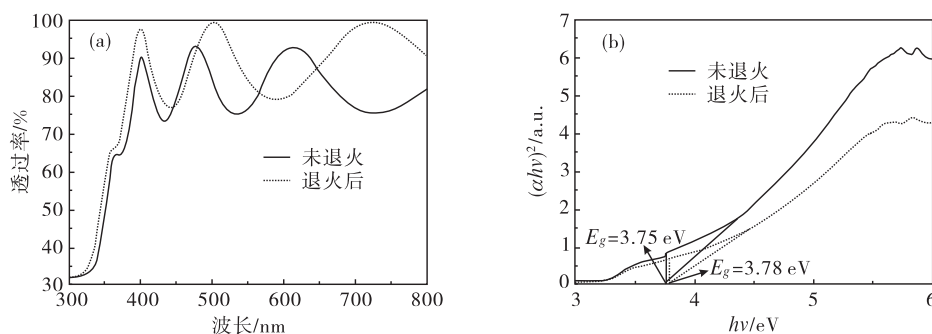


图 3 ZnS 纳米薄膜的透射光谱和光学带隙

2.3 ZnS/GaN 异质结的电学特性

图 4 显示了 ZnS/GaN 异质结在室温下的 $I-V$ 特性曲线(插图表明 ZnS 纳米薄膜上的 Au/Ti 电极和 GaN 衬底上的 Au/Ni 电极形成了良好的欧姆接触)。图 4 的整流行为表明 ZnS/GaN 异质结的形成。ZnS/GaN 异质结的导通电压约为 7.5 V ,经过退火后,导通电压减小为 4.0 V 左右,这与薄膜的导电性能变好有关。这是因为退火使得 ZnS 纳米薄膜中的应力减小,有利于晶粒沿垂直方向生长,薄膜在退火过程中获得较大能量使晶粒尺寸增大,减小了晶粒间界散射,使得迁移率增大。同时退火可以减少位错和晶界缺陷,改善结晶质量,而结晶质量高的薄膜通常具有更好的导电性能,因为结晶质量高的薄膜中电荷载流子的迁移更为顺畅^[24]。在正向偏压下电流随着电压的增加而增大,而在反向偏压下电流几乎为 0。根据 $I-V$ 特性,整流因子由正向电流与反向电流之比定义,退火后的 ZnS/GaN 在 $\pm 9.8\text{ V}$ 时的整流比约为 75。

3 结论

通过 PLD 方法在 GaN 衬底上成功制备了质量好、高透过率的 ZnS 纳米薄膜, 28.4° 的衍射峰对应于 β -ZnS(111) 晶面。经过退火处理, 衍射峰增强, 透过率升高, ZnS/GaN 异质结的电学性能改善。与前人研究结果相比, 本研究制备得到的 ZnS 纳米薄膜结晶质量较好, 在可见光区的透过率也较高, 这可能与实验采用的先进 PLD 技术有关。本研究把具有优良光电特性的 GaN 与在光电子方面有潜在应用前景的 ZnS 结合, 构建 ZnS/GaN 异质结, 并研究其光电特性, 获得了性能优异的异质结器件。但因为制备得到的 ZnS 纳米薄膜的电阻稍大, 会限制其在光电器件领域的应用。在下一步的工作中, 重点解决降低 ZnS 纳米薄膜的电阻率, 同时进一步减小 GaN、ZnS 之间的晶格失配带来的影响。

参考文献:

- [1] BHARANIGHA V, SHUAIB Y M. Electrical properties of nano composite materials for electrical machines[J]. Electrical engineering, 2023, 105(2): 633-646.
- [2] KIRILL A, ASLANCZM, YU G A, et al. Enhanced gas sensing performances of ZnO-based composite nanostructures[C]//2022 Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (ElConRus). Saint Petersburg: IEEE, 2022.
- [3] GAO M, YAO J C, YAN C, et al. Novel composite nanomaterials with superior thermal and pressure stability for potential LED applications[J]. Journal of alloys and compounds, 2018, 734: 282-289.
- [4] PERUMAL S, GNANAM S, KRISHNASAMY K, et al. Study of structural and spectroscopic characterization of ZnS nanoparticles and its application as supercapacitor[J]. Modern physics letter B, 2023, 37(32): 2350150.
- [5] TRAN M T, TRUNG D Q, DU N V, et al. Low threshold room-temperature lasing emission from high-crystalline ZnS nanowires and nanobelts[J]. Applied physics letters, 2023, 123(15): 151107.
- [6] 白西林, 彭越, 张雪东, 等. CdSe/ZnS 量子点和量子点-受体分子复合物的超快动力学研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2024, 44(1): 56-61.
- [7] SALIH A T, NAJIM A A, MUHI M A, et al. Single-material multilayer ZnS as anti-reflective coating for solar cell applications[J]. Optics communications, 2017, 388: 84-89.
- [8] AGRAWAL D, SUTHAR D, AGARWAL R, et al. Achieving desired quality of ZnS buffer layer by optimization using air annealing for solar cell applications[J]. Physics letters A, 2020(24): 126557.
- [9] 李长胜, 陈佳, 王伟岐, 等. ZnS:Cu 电致发光电压传感器及其温度漂移补偿[J]. 中国光学, 2017(4): 8.
- [10] 吴从军. 基于石墨烯/ZnS 纳米线薄膜异质结光探测器阵列的图像传感器研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2020.
- [11] 马旭. N 型准一维 ZnS 纳米带的可控合成及肖特基器件的研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2016.
- [12] CHEN Z G, CHENG L, XU H Y, et al. ZnS branched architectures as optoelectronic devices and field emitters[J]. Advanced materials, 2010, 22(21): 2376-2380.
- [13] HE Z, SUN C, XIONG B, et al. Simple and accurate dispersion measurement of GaN microresonators with a fiber ring[J]. Optics letters, 2023, 48(8): 2182-2185.

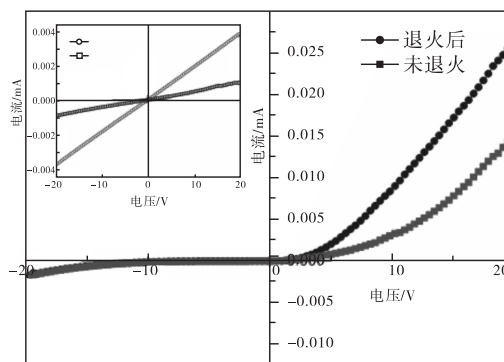


图 4 ZnS/GaN 异质结的 I - V 特性曲线

- [14] SAEIDNAHAEI S, HA J D, KIM J S, et al. Radiative emission mechanism analysis of green In-GaN/GaN light-emitting diodes with the Si-doped graded short-period superlattice[J]. Journal of luminescence, 2023, 253:119440.
- [15] PIQUETTE E C, BANDIC Z Z, MCCALDIN J O, et al. Growth and characterization of light emitting ZnS/GaN heterostructures[J]. Journal of vacuum science technology B, 1997(4):1148-1152.
- [16] CUI J, ZENG X, ZHOU M, et al. Tunable blue and orange emissions of ZnS:Mn thin films deposited on GaN substrates by pulsed laser deposition[J]. Journal of luminescence, 2014, 147:310-315.
- [17] HASSAN M A, KANG J H, JOHAR M A, et al. High-performance ZnS/GaN heterostructure photoanode for photoelectrochemical water splitting applications[J]. Acta materialia, 2018;S1359645418300193.
- [18] WANG C F, HU B, XU L. Preparation and luminescence of ZnS:Mn nanoparticles on GaN substrates by hydrothermal method[J]. Optik, 2021, 231(1):166329.
- [19] WANG Y, YU N. Fabrication visible-blind ultraviolet photodetector based on ZnS/GaN heterostructure with fast response[J]. Materials express, 2020, 10(5):629-633.
- [20] 戴超华,成震今,周君儒. 全谱拟合法与谢乐公式计算铂纳米晶粒尺寸探讨[J]. 冶金分析, 2022(12):72-76.
- [21] 杨扬,李刚,金克武,等. 纳米晶 ZnS 薄膜的制备方法及应用进展[J]. 化工新型材料, 2019(5):51-54.
- [22] WANG C, HU B, CHEN L, et al. Optical and electrical characteristics of ZnS/Au/ZnO multilayer with variable Au thicknesses as transparent conductive films via pulsed laser deposition[J]. Optics & laser technology, 2022, 153:108189.
- [23] 庄世豪,顾吴瑜,杜艾,等. 基于微波分光计的谢乐公式验证实验[J]. 大学物理, 2016, 35(7):37-41.
- [24] 赵彬豪,麦合木提·麦麦提,买买提热夏提·买买提,等. 原位退火处理对 ZnS/Si 薄膜结晶性能的影响[J]. 功能材料, 2018(12):97-101.

Structure and Optical and Electrical Properties of ZnS Nano Thin Films on GaN Substrates

WANG Caifeng, XING Zhenyue

(School of Aeronautical Engineering, Shandong University of Aeronautics, Binzhou 256603, China)

Abstract: ZnS nano thin films were prepared on GaN substrates using pulsed laser deposition technology. The crystallization and cross-sectional structure of the thin films were characterized by XRD and SEM, and the transmission spectra of ZnS nano thin films and the I - V characteristic curves of ZnS/GaN heterojunctions were measured. ZnS nano thin films have a high transmittance in the visible light region, with an average transmittance of over 80%. After annealing, the transmittance increases. The I - V characteristic curve indicates that ZnS/GaN forms a heterojunction and has rectification characteristics similar to ordinary diodes. Under forward bias, the current increases with the increase of voltage. The conduction voltage of the heterojunction after annealing treatment decreases. These characteristics indicate that ZnS nano thin films have potential applications in such fields as photodiodes, photodetectors and photovoltaic cells in unmanned aerial vehicle sensors and avionics systems.

Keywords: ZnS nano thin films; GaN substrates; pulsed laser deposition; transmission spectra; I - V characteristic curve

(责任编辑:王新亮)

引用格式 王彩凤,邢震岳. GaN 衬底上 ZnS 纳米薄膜的结构、光学和电学特性[J]. 山东航空学院学报, 2024, 41(1):55-59.
WANG C F, XING Z Y. Structure and optical and electrical properties of ZnS nano thin films on GaN substrates [J]. Journal of Shandong University of Aeronautics, 2024, 41(1):55-59.