

# 离子辅助沉积对 ZnS 薄膜晶体结构 及光学特性的影响

冯毅东<sup>1,2</sup>, 秦 杨<sup>1</sup>, 于天燕<sup>1</sup>

<sup>1</sup>中国科学院上海技术物理研究所光学薄膜与材料研究室, 上海 200083;

<sup>2</sup>中国科学院大学, 北京 100049

**摘要** 对不同离子束密度条件下辅助沉积的 ZnS 薄膜进行了物理及光学特性研究。研究表明,在离子束辅助沉积 ZnS 薄膜时会出现非均匀生长现象,且非均匀性和折射率会随着离子束密度的增加而增大,薄膜结晶程度也增加。薄膜的非均匀性增加了薄膜制备和设计的难度,尤其是对多层膜系的制备造成了很大的不确定性。研究结果为红外光学 ZnS 薄膜的研制提供了重要参考。

**关键词** 薄膜; 光学特性; 离子束辅助沉积; 硫化锌薄膜; 非均匀性; 折射率

**中图分类号** O484.4 **文献标识码** A

**doi:** 10.3788/LOP54.103101

## Influence of Ion-Assisted Deposition on Crystal Structures and Optical Characteristics of ZnS Films

Feng Yidong<sup>1,2</sup>, Qin Yang<sup>1</sup>, Yu Tianyan<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Optical Coatings and Materials Department, Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China;

<sup>2</sup>University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

**Abstract** The physical and optical properties of ion-assisted deposited ZnS films with different ion beam densities are investigated. The study results show that the phenomenon of inhomogeneous growth of ZnS films happens during the ion-assisted deposition. The inhomogeneity and refractive index of ZnS films increase with the increase of ion beam density, and the crystallization degree of films also increases. The inhomogeneity of films causes more difficulties for the preparation and design of films, especially an uncertainty for the preparation of a multilayer film system. The results provide an important reference for the development and production of infrared optical ZnS films.

**Key words** thin films; optical properties; ion-assisted deposition; ZnS films; inhomogeneity; refractive index

**OCIS codes** 310.6860; 310.6870; 310.3840

## 1 引言

ZnS 既是一种重要的半导体材料,也是一种被广泛使用的光学薄膜材料。因具有较宽带隙,ZnS 在光电子领域得到了应用广泛<sup>[1-2]</sup>,同时因具有从可见至远红外的宽透光区、中等折射率、易于沉积等特点,ZnS 也被广泛用于制作红外宽光谱增透膜、介质滤光片等光学薄膜器件<sup>[3-4]</sup>。

ZnS 薄膜的制备通常采用热蒸发、溅射、离子镀等物理气相沉积方式。由于结构不同,薄膜材料与体材料的物理及光学特性有一定差异,不同沉积工艺条件下获得的 ZnS 膜层性质也有所不同。虽然已有相关文献研究了离子束辅助、沉积温度、退火温度、沉积厚度等工艺条件对 ZnS 薄膜光学及物理特性的影响<sup>[4-9]</sup>,且

**收稿日期:** 2017-04-26; **收到修改稿日期:** 2017-05-12

**作者简介:** 冯毅东(1993—),男,硕士研究生,主要从事红外光学薄膜方面的研究。E-mail: fyd310@126.com

**导师简介:** 于天燕(1973—),女,博士,研究员,主要从事红外光学薄膜方面的研究。

E-mail: tyan\_yu@mail.sitp.ac.cn(通信联系人)

通常认为红外光学薄膜材料大都是“软性”材料,使用离子束辅助沉积能改善膜层特性,例如提高附着力、增加薄膜密度、调整残余应力等<sup>[9-11]</sup>。但是,在研究 ZnS 薄膜时,本课题组前期研究发现,离子束辅助沉积会使 ZnS 薄膜表现出非均匀性,不利于薄膜设计与制备。

当薄膜厚度一定时,影响薄膜光谱特性的主要因素是薄膜的折射率和非均匀性(沿薄膜生长方向),其中后者加大了膜系设计与膜厚监控的难度,特别是对于空间用红外薄膜,其膜系更厚,薄膜的非均匀性会造成极大的不确定性,不利于薄膜的生产制备<sup>[9,12]</sup>。只有明确薄膜非均匀性的成因,才能减小或避免其不利影响。

本文采用电阻加热蒸发的方式,在不同离子源条件下于 Ge 基底上制备了一系列相同厚度的 ZnS 薄膜,通过 X 射线衍射(XRD)分析了 ZnS 薄膜的结晶情况,并使用红外傅里叶光谱仪测得 ZnS 薄膜的透射率,通过薄膜设计软件 Optilayer 对其折射率及非均匀性(薄膜生长方向)进行了详细分析。

## 2 实验过程

采用电阻加热蒸发沉积的方式在具有油扩散泵系统的箱式真空镀膜机中制备 ZnS 薄膜。采用单晶 Ge 作为基底材料;薄膜沉积温度为 200 °C;沉积过程中保持真空度为  $2.0 \times 10^{-3} \sim 3.0 \times 10^{-3}$  Pa;离子源为霍尔源,沉积过程中通过调整其阳极电流来控制离子束密度的大小;固定离子源阳极电压为 150 V,分别在不同阳极电流下(无离子源,1,3,5 A)于 Ge 基底上制备理论厚度为 1500 nm 的 ZnS 薄膜;沉积速度为  $1.7 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。将获得的样品分别利用 XRD 仪和透射率光谱进行测量。

薄膜晶体结构的 XRD 图谱使用德国 Bruker 公司的 D8 Advance 型 XRD 仪测量获得,扫描范围为  $20^\circ \sim 80^\circ$ 。

基底及薄膜的透射率光谱曲线由美国 Perkin Elmer 公司的 GX 型红外傅里叶变换光谱仪测量得到。然后利用 Optilayer 软件的表征功能拟合出薄膜的折射率值,并加以分析。

## 3 ZnS 薄膜的晶体结构与光学特性分析

图 1 所示为不同阳极电流下制备的 ZnS 薄膜的 XRD 图谱。图 1(a)所示为无离子束辅助的情况,与 Ge(111)晶面衍射峰相比较,ZnS(111)晶面的衍射峰强度只有 Ge(111)的 2%,很难被观察到;图 1(b)所示为离子源阳极电流为 1 A 的情况,ZnS(111)晶面衍射峰强度超过了 Ge(111)晶面的衍射峰,是其 3.79 倍;图 1(c)所示为离子源阳极电流为 3 A 的情况,ZnS(111)晶面衍射峰强度是 Ge(111)晶面衍射峰的 50.80 倍;图 1(d)所示为离子源阳极电流为 5 A 的情况,ZnS(111)晶面衍射峰强度达到了 Ge(111)晶面衍射峰的 167.73 倍,导致 Ge(111)晶面的衍射峰无法在图中显示出来。为了观察到更多信息,将纵轴放大,如图 2 所示,可以看出,在有离子源的情况下,因结晶程度较强,出现了 ZnS(111)晶面的二级衍射峰 ZnS(222)。图 2 中左侧的  $K\beta$  线是 ZnS(111)或 Ge(111)峰值较大时出现的次峰,分析时不予考虑。由此可以得到以下结论,在有离子束辅助沉积的情况下,ZnS 的结晶程度显著增强,且当离子束密度增大时,ZnS 薄膜的结晶程度也增强。表

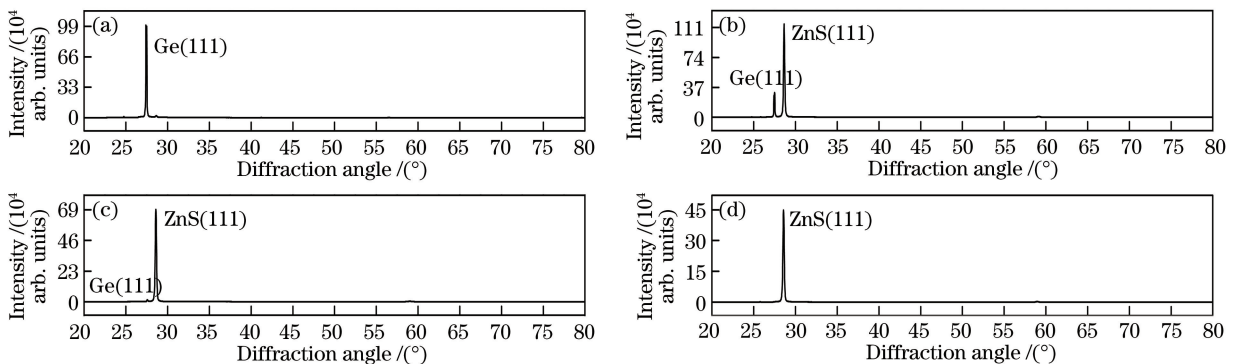


图 1 不同阳极电流下 ZnS 薄膜的 XRD 图(阳极电压 150 V)。(a)无离子源;(b) 1 A;(c) 3 A;(d) 5 A

Fig. 1 XRD patterns of ZnS films at different anode currents and anode voltage of 150 V.

(a) Without ion source; (b) 1 A; (c) 3 A; (d) 5 A

1 给出了各薄膜 XRD 图谱中的具体峰值,其中  $I_{Ge}$ 、 $I_{ZnS}$ 、 $I'_{ZnS}$  分别为 Ge(111)、ZnS(111)、ZnS(222) 晶面衍射峰强度。

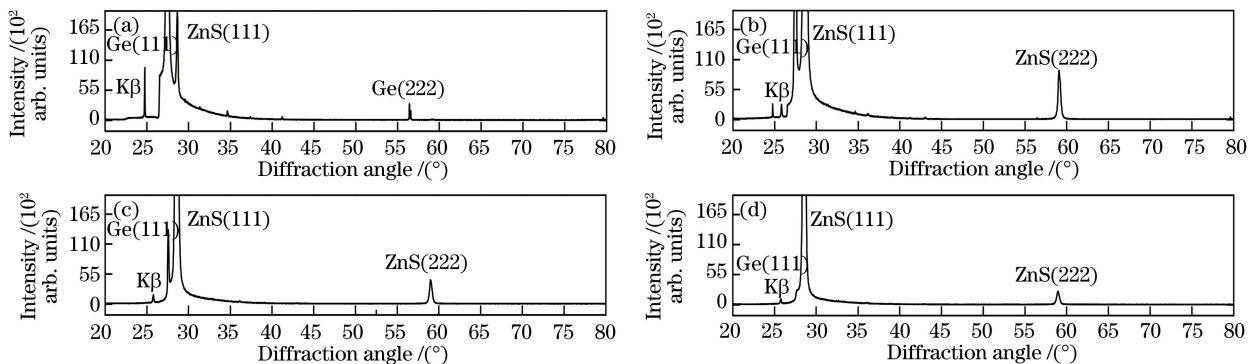


图 2 不同阳极电流下 ZnS 薄膜的 XRD 放大图(阳极电压 150 V)。(a)无离子源;(b) 1 A;(c) 3 A;(d) 5 A

Fig. 2 Enlarged XRD patterns of ZnS films at different anode currents and anode voltage of 150 V.

(a) Without ion source; (b) 1 A; (c) 3 A; (d) 5 A

表 1 不同阳极电流下 ZnS 薄膜的 XRD 图参数

Table 1 Parameters of XRD patterns of ZnS films at different anode currents

Anode current of ion source /A	$I_{Ge}$ /arb.units	$I_{ZnS}$ /arb.units	$I'_{ZnS}$ /arb.units	$I_{ZnS}/I_{Ge}$
No	1001713	19865	0	0.02
1	303471	1150778	8966	3.79
3	13603	691052	4410	50.80
5	2662	446497	2431	167.73

图 3 所示为 Ge 基底在不同阳极电流下沉积相同理论厚度 ZnS 薄膜的透射率曲线。可以看到,不同阳极电流下 ZnS 薄膜的透射率曲线有一定差别。为了更好地观察细节,将图 3 局部放大,如图 4 所示,可以明显看出各透射率曲线之间的不同。在无离子源情况下得到的 ZnS 薄膜透射率曲线总是在基底的透射率曲线之上;而在有离子束辅助沉积的情况下,ZnS 薄膜透射率曲线的极小值低于基底透射率,且随着阳极电流的增大该极小值也进一步减小。Tikhonravov 等<sup>[13]</sup>指出,这是由于薄膜的非均匀生长造成的,如果薄膜均匀性较好,则薄膜透射率曲线和基底透射率曲线会在极值点处相切;如果薄膜折射率在生长方向有微小的线性变化,则会造成薄膜透射率曲线与基底的透射率曲线相交或相离。

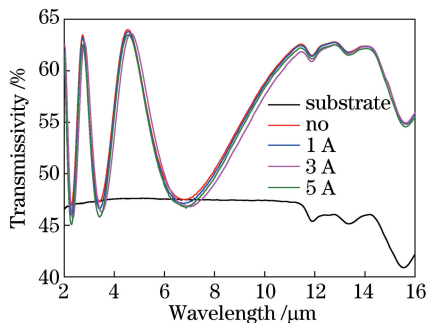


图 3 不同阳极电流下 ZnS 薄膜的透射率曲线

Fig. 3 Transmission curves of ZnS films at different anode currents

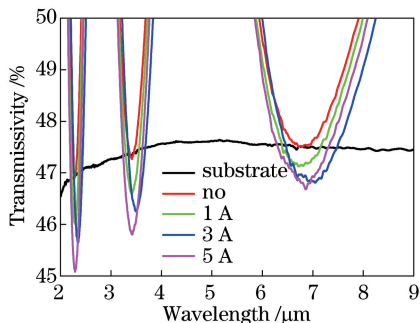


图 4 不同阳极电流下 ZnS 薄膜的局部放大透射率曲线

Fig. 4 Enlarged transmission curves of ZnS films at different anode currents

Klein<sup>[14]</sup>使用 Sellmeier 色散公式对 Debenham<sup>[15]</sup>测得的 ZnS 薄膜的折射率数据进行拟合,获得了相当精确的结果。假设薄膜的非均匀性是线性的,借助 Optilayer 软件的代表模块,使用 Sellmeier 色散公式来拟合 ZnS 薄膜的折射率,并使用一阶非均匀性公式对其薄膜折射率的非均匀性进行表征。软件中所使用的 Sellmeier 色散公式为

$$n^2(\lambda) = A_0 + \frac{A_1\lambda^2}{\lambda^2 - A_2} + \frac{A_3\lambda^2}{\lambda^2 - A_4}, \quad (1)$$

软件中薄膜非均匀性表示为

$$\Delta = \frac{n(z_{\max}, \lambda) - n(0, \lambda)}{n_a(\lambda)}, \quad (2)$$

式中  $A_0 \sim A_4$  为相关拟合系数,  $z$  为薄膜上一点到基底的距离,  $n(z_{\max}, \lambda)$  为薄膜表面处的折射率,  $n(0, \lambda)$  为薄膜在与基底交界处的折射率,  $n_a(\lambda)$  为薄膜平均折射率,  $\lambda$  为波长。

图 5 所示为离子源阳极电流为 3 A 时制备的 ZnS 薄膜透射率的拟合曲线。可以看出, 结合薄膜的非均匀性, 使用 Sellmeier 色散公式拟合的结果十分理想。在拟合得到准确折射率值的同时, 也可以计算出薄膜的实际厚度。表 2 给出了各薄膜拟合结果的详细参数, 其中  $h$  为薄膜厚度。

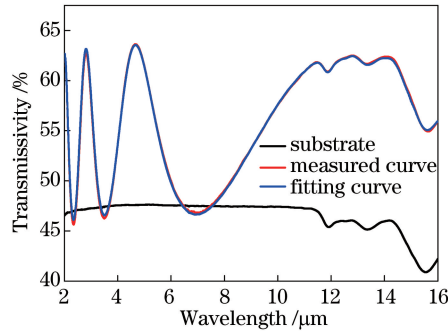


图 5 当阳极电流为 3 A 时, ZnS 薄膜的透射率拟合曲线

Fig. 5 Fitting transmissivity curves of ZnS films at anode current of 3 A

表 2 不同阳极电流下 ZnS 薄膜透射率曲线拟合结果参数

Table 2 Parameters of fitting transmissivity results of ZnS films at different anode currents

Anode current of ion source /A	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$\Delta$	$h$ /nm
No	5.85448	-0.987822	-0.124147	1.23676	599.999	0	1550
1	4.98571	-0.037700	-6.10010	1.25812	5.87965	2.16%	1538
3	5.43385	-1065.83	-4685.51	928.961	-4156.30	4.01%	1511
5	5.58200	-37.7328	-6442.61	0.116797	-23.9769	4.80%	1454

图 6 所示为不同阳极电流下薄膜的折射率色散曲线。可以看到, 随着阳极电流的增加, 薄膜的折射率增大。这与表 2 所示的薄膜厚度变化相对应, 即光控得到的薄膜具有相近的光学厚度, 当薄膜折射率随阳极电流增加而增大时, 薄膜实际厚度减小。ZnS 薄膜的物理结构被认为是柱状生长结构<sup>[16]</sup>, 其折射率与聚集密度正相关。因此, ZnS 薄膜折射率的变化情况也反映出 ZnS 薄膜的聚集密度随薄膜的增加而增大。

图 7 所示为不同阳极电流下 ZnS 薄膜的非均匀性, 纵坐标表示薄膜不同厚度处折射率  $n(z)$  与平均折射率  $n_a$  的比值。对比图 7 中曲线, 可以得到以下结论, 在无离子源条件下制备得到的 ZnS 薄膜没有表现出非

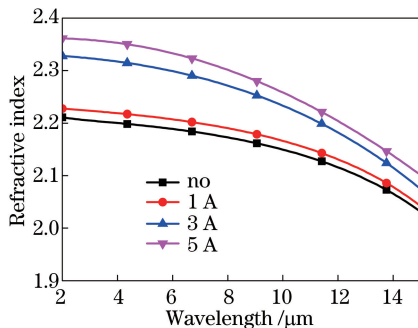


图 6 不同阳极电流下 ZnS 薄膜的折射率色散曲线

Fig. 6 Refractive-index dispersion curves of ZnS films at different anode currents

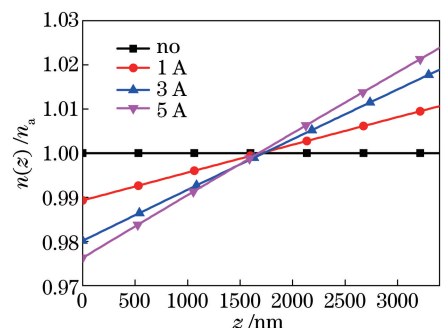


图 7 不同阳极电流下 ZnS 薄膜的非均匀性

Fig. 7 Inhomogeneity of ZnS films at different anode currents

均匀性,而离子束辅助沉积得到的薄膜表现出了非均匀性,并且随着阳极电流的增加而增大。这反映出薄膜在离子束辅助沉积时,其聚集密度随着薄膜的生长而增大,即其聚集密度在生长方向上也是非均匀的。

综上可得,离子束辅助沉积直接影响了薄膜的物理结构,从而影响了薄膜的光学特性。无离子源沉积所得薄膜的结晶程度小、均匀性好;而离子束辅助沉积的薄膜结晶程度显著增加,同时表现出了非均匀性,且随着阳极电流的增加,薄膜的结晶程度和非均匀性也增加。

## 4 结 论

通过比较不同离子源条件下制备的 ZnS 薄膜的物理及光学特性,发现薄膜的结晶程度和非均匀性会在离子束辅助沉积条件下显著增加,且薄膜的折射率和非均匀性会随离子束密度的增加而增加。对于多层膜,薄膜非均匀性的叠加使膜系的厚度难以控制。研究结果为 ZnS 薄膜的制备提供了参考,为有效控制离子源对薄膜的影响提供了可能。根据研究结果可知,要减小或避免离子源对薄膜特性的不利影响,在膜系设计时应当考虑离子源造成的薄膜非均匀性,或不使用离子束辅助。使用 Sellmeier 公式和非均匀性公式对薄膜的折射率及非均匀性进行了拟合,得到了很好的结果,为膜系设计提供了可靠的折射率参数。

## 参 考 文 献

- [1] Liu Xintong, Hu Xiaobo, Xu Xiangang. Synthesis and characterization of hexagonal phase wurtzite-type ZnS microspheres[J]. *Acta Optica Sinica*, 2016, 36(8): 0816001.  
刘鑫彤, 胡小波, 徐现刚. 六方相纤锌矿硫化锌微球的制备及性能研究[J]. *光学学报*, 2016, 36(8): 0816001.
- [2] Geng Yan, Wang Helin. Reflective fluorescence temperature sensor based on dual-granularity CdSe/ZnS doped quantum dots thin films[J]. *Chinese J Lasers*, 2016, 43(5): 0514003.  
耿琰, 王河林. 双粒度 CdSe/ZnS 掺杂量子点薄膜的反射式荧光温度传感器[J]. *中国激光*, 2016, 43(5): 0514003.
- [3] Ferrante R A, Rand T W, Cabrera R M, *et al.* Visible/long-wave infrared dichroic beamsplitter [J]. *Optical Engineering*, 2005, 44(6): 063801.
- [4] Yu Tianyan, Cheng Xiaochun, Qin Yang. Design and manufacture of broadband infrared antireflection coatings for germanium windows[J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, 30(4): 1197-1200.  
于天燕, 成效春, 秦杨, 等. 锗窗口红外宽光谱增透膜的研制[J]. *光学学报*, 2010, 30(4): 1197-1200.
- [5] Mohamed S H, Elhagary M, Emamismail M. Thickness and annealing effects on the optoelectronic properties of ZnS films[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2010, 43(7): 075401.
- [6] Prathap P, Revathi N, Venkata Subbaiah Y P, *et al.* Thickness effect on the microstructure, morphology and optoelectronic properties of ZnS films[J]. *Journal of Physics Condensed Matter*, 2007, 20(3): 035205.
- [7] Kurbatov D, Opanasyuk A, Khlyap H. Substrate-temperature effect on the microstructural and optical properties of ZnS thin films obtained by close-spaced vacuum sublimation[J]. *Physica Status Solidi*, 2009, 206(7): 1549-1557.
- [8] Yu Tianyan, Qin Yang, Liu Dingquan. Investigation of the crystal and optical properties of ZnS thin films deposited at different temperature[J]. *Acta Physica Sinica*, 2013, 62(21): 214211.  
于天燕, 秦杨, 刘定权. 沉积温度对硫化锌(ZnS)薄膜的结晶和光学特性影响研究[J]. *物理学报*, 2013, 62(21): 214211.
- [9] Ruffner J A, Himel M D, Mizrahi V, *et al.* Effects of low substrate temperature and ion assisted deposition on composition, optical properties, and stress of ZnS thin films[J]. *Applied Optics*, 1989, 28(24): 5209-5214.
- [10] Huang Liangfu, Li Mengke, Yang Yimin, *et al.* The high-intensity IR antireflection ZnS thin films by ion-beam-assisted deposition[J]. *Vacuum Science and Technology(China)*, 1992, 12(1): 26-31.  
黄良甫, 李梦珂, 杨益民, 等. 离子束辅助沉积高强度 ZnS 红外增透膜[J]. *真空科学与技术学报*, 1992, 12(1): 26-31.
- [11] Smidt F A. Use of ion beam assisted deposition to modify the microstructure and properties of thin films [J]. *International Materials Reviews*, 1990, 35(1): 61-128.
- [12] Jian Yudong, Tang Jianxun, Wu Suyong, *et al.* Model for rapid reverse determination of the refractive index bulk inhomogeneity of thin films at oblique incidence[J]. *Acta Optica Sinica*, 2016, 36(1): 0131001.  
简钰东, 汤建勋, 吴素勇, 等. 斜入射下薄膜体折射率不均匀度快速反演模型[J]. *光学学报*, 2016, 36(1): 0131001.

- [13] Tikhonravov A V, Trubetskov M K, Sullivan B T, *et al.* Influence of small inhomogeneities on the spectral characteristics of single thin films[J]. *Applied Optics*, 1997, 36(28): 7188.
- [14] Klein C A. Room-temperature dispersion equations for cubic zinc sulfide[J]. *Applied Optics*, 1986, 25(12): 1873-1875.
- [15] Debenham M. Refractive indices of zinc sulfide in the 0.405-13- $\mu\text{m}$  wavelength range[J]. *Applied Optics*, 1984, 23(14): 2238-2239.
- [16] Harris M, Macleod H A, Ogura S, *et al.* The relationship between optical inhomogeneity and film structure[J]. *Thin Solid Films*, 1979, 57(1): 173-178.