

沉积温度对硫化锌 (ZnS) 薄膜的结晶和光学特性影响研究

于天燕[†] 秦杨 刘定权

(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)

(2013年5月16日收到; 2013年6月24日收到修改稿)

对不同温度下沉积的 ZnS 薄膜的结晶情况和光学特性进行了研究, 结果表明: 沉积温度对 ZnS 薄膜的物理和光学特性有较大影响, 不同的温度沉积的 ZnS 薄膜具有不同的择优取向, 牢固度也大不相同; 不同沉积温度下, ZnS 薄膜的光学常数也不尽相同. 温度为 115 °C 和 155 °C 时, ZnS 薄膜的物理性能和光学性能较差, 不适合空间用光学薄膜的研制使用. 而 190 °C 和 230 °C 沉积温度下所得薄膜具有较好的物理和光学性能, 适合于不同要求的空间用薄膜器件的研制使用.

关键词: 硫化锌薄膜, 沉积温度, 表面形貌, 光学常数

PACS: 42.70.Km, 42.79.Wc, 68.37.-d, 81.40.Tv **DOI:** 10.7498/aps.62.214211

1 引言

近年来, ZnS 薄膜由于其用途广泛而被作为一种非常有前途的薄膜材料来研究. 在光电领域, 由于其在室温具有 3.7 eV 的宽禁带而被用作紫外至蓝光波段的发光二极管^[1]. 在光学方面, 由于其具有从可见至长波红外 $\sim 15 \mu\text{m}$ 的宽透明区以及较高的折射率 (2.2—2.35) 而经常被用作反射镜、宽光谱增透膜和介质滤光片的膜层材料^[2,3]. ZnS 应用在不同的领域, 其成膜技术也不同. 作为光学介质膜, 其沉积手段有诸如热蒸发 (包括电阻加热蒸发和电子束加热蒸发) 技术、溅射技术等, 膜层的物理和光学性质与沉积手段有着密切联系. 另外, 不同的沉积工艺包括基底温度、沉积速率等都将对 ZnS 薄膜的性质产生一定的影响. 本文所研究的 ZnS 薄膜主要是应用于空间用中长波红外宽光谱增透膜以及具有太阳防护功能的窗口的研制中, 与一些低折射率的稀土氟化物^[4] 配合使用, 获得性能较高的红外光学薄膜器件. 在这些器件的研制中, 基底材料大都为 Ge, Si, ZnSe, ZnS 等晶体材料, ZnS

膜的物理和光学特性将直接影响到宽光谱增透膜的空间可靠性及光学效率. 由于基底温度对 ZnS 的成膜性质有较大影响, 因此我们对 ZnS 在不同基底温度下所成薄膜的表面形态等微观结构进行了研究, 以获得最佳的成膜工艺; 对在不同基底温度下的 ZnS 薄膜的光学性质也做了详细研究, 获得了不同基底温度下薄膜的光学常数, 为膜系设计提供依据, 从而获得具有良好光学特性和空间稳定性的光学薄膜器件.

2 薄膜制备过程

本文所研究的 ZnS 薄膜是采用电阻加热蒸发制备的, 膜层沉积是在具有扩散泵系统的箱式真空镀膜设备上进行的, 基底材料为 Ge 晶体. 在不同的基底温度下 (115 °C, 155 °C, 190 °C 和 230 °C) 分别在 Ge 基底上沉积了相同理论厚度的 ZnS 薄膜样品, 沉积过程中真空度保持在 2.0×10^{-3} — 3.0×10^{-3} Pa. 基底的温度是采用 PTC 接触式温度测量仪 (如图 1) 测试的, 测温仪直接放置于基片上, 温控仪的控制采用的是逐渐逼近设定值的模式, 因此, 当真空室内温度达到平衡后, PTC 所测得的温

[†] 通讯作者. E-mail: tyan_yu@mail.sitp.ac.cn

度就是基底的实际温度.



图1 实验所用测温仪图片

在沉积过程中发现: 真空室内产生刺鼻的 H_2S 气味, 同时剩余的 ZnS 块料变黑. 由于 ZnS 在沉积过程中容易“乱窜”至基板背面, 所以为了不影响薄膜器件, 在用 ZnS 作为镀膜材料时, 需要在基板背面盖上合适的盖片进行保护. 但是盖片的选用要谨慎, 不能影响基板温度, 否则很容易因为温度不合适而导致“脱膜”.

3 沉积温度对 ZnS 薄膜的物理和光学特性的影响

图 2 至图 5 为不同基底温度下沉积的 ZnS 薄膜的 X 射线衍射图 (XRD). 从图中可以看出, 在 $115^\circ C$ 和 $155^\circ C$ 的较低温度下样品呈现的是多晶立方体结构, 在 28° 和 57° 衍射角的位置出现了 (111) 和 (311) 衍射峰, 而当温度升高至 $190^\circ C$ 和 $230^\circ C$ 时, (311) 衍射峰消失, (111) 衍射峰的强度逐渐增加, 到 $230^\circ C$ 衍射峰最强. 衍射峰的强弱变化代表了薄膜的择优取向的变化情况, 随着沉积温度的上升, ZnS 薄膜表现为 (111) 择优取向. 尽管 Wright 等^[5] 的研究表明 (111) 表面具有较低的表面能量, 但是从我们的实验结果来看, 沉积在 Ge 基底上的立方结构的 ZnS 薄膜的择优取向仍然是 (111).

图 6 是不同沉积温度下沉积相同理论厚度 ZnS 薄膜的透射率光谱曲线. 从图中可以看出, 随着温度升高, 光谱向短波方向移动, 这说明, 沉积到基底上的薄膜的实际厚度逐渐减小, 也就是说 ZnS 的凝结系数随基底温度上升而下降. 这主要是因为 ZnS 在蒸发时会部分分解成 Zn 和 S ^[6], 但是在凝结过程中, Zn 和 S 又重新化合, 所以仍能得到化学计量上

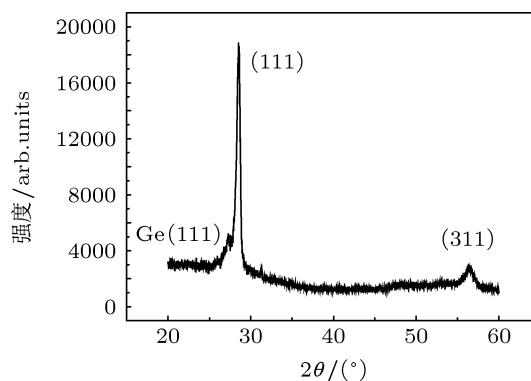


图2 $115^\circ C$ 时 ZnS 薄膜的 XRD 图

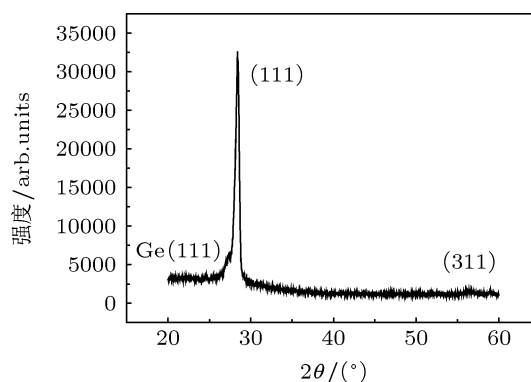


图3 $155^\circ C$ 时 ZnS 薄膜的 XRD 图

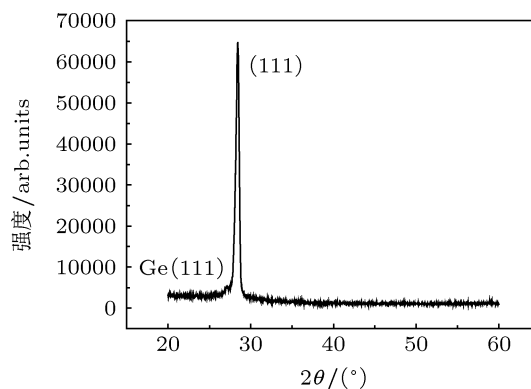


图4 $190^\circ C$ 时 ZnS 薄膜的 XRD 图

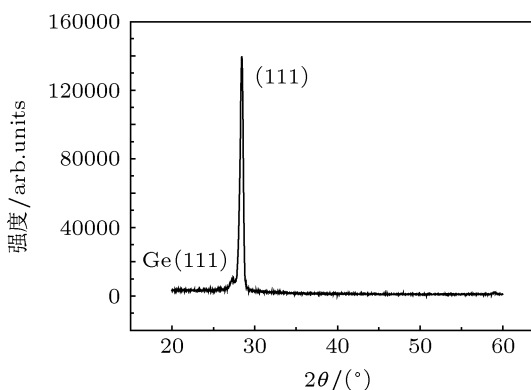


图5 $230^\circ C$ 时 ZnS 薄膜的 XRD 图

近似一致的膜层, 这种沉积机理很好地解释了上述 ZnS 的凝结系数随基底温度上升而迅速下降的现象.

根据图 6 中的透射率光谱曲线, 采用经典洛伦兹谐振子模型作为色散模型^[7], 对不同温度下沉积的 ZnS 膜的光学常数 n 进行拟合, 拟合的结果表明, 计算的透射率曲线和测量的透射率曲线重合的非常好 (如图 7 为 155 °C 时的拟合图), 这样就保证了拟合所得光学常数的准确性. 准确的拟合同时可以获得膜层的实际厚度. 图 8 为拟合所得的不同沉积温度下, Ge 基底上所得 ZnS 薄膜的实际厚度, 从图中可以看出, 随着温度升高, ZnS 沉积到基底上的实际厚度是逐渐减小的, 这进一步证实了 ZnS 的凝结系数随基底温度上升而迅速下降的现象. 图 9 为拟合所得的不同温度下的 ZnS 膜的折射率曲线.

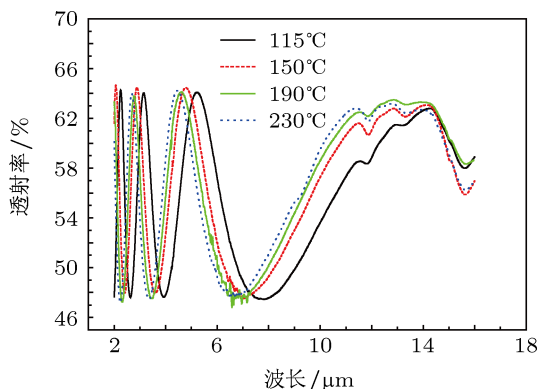


图 6 不同基底温度下沉积 ZnS 薄膜的透射率曲线

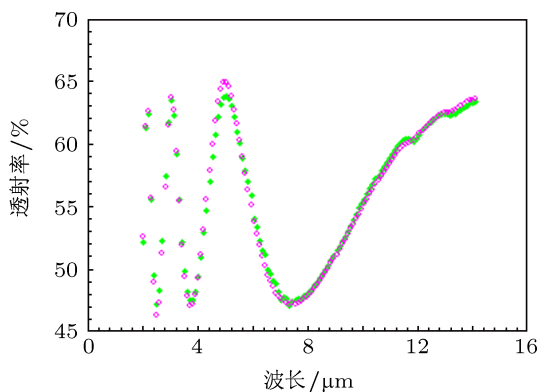


图 7 155 °C 时的 ZnS 薄膜的透射光谱拟合结果 (棱形为测量值; 圆点为计算值)

根据拟合结果可以看出: 在 115 °C 和 155 °C 的基底温度下, ZnS 薄膜的折射率偏低, 只有 1.9 左右; 而 190 °C 和 230 °C 的折射率差别不是很大, 都在 2.2 左右, 230 °C 时稍微偏高一些, 这对于一些以较低折射率材料如 ZnSe 等作为基底材料的宽光谱增透膜或者是一些长波通滤光片的设计来说是有

利的, 因为此时 ZnS 是作为高折射率膜层材料使用的, 对于展宽带宽很有帮助.

对于出现这种折射率的差别, 分析认为主要原因是在 115 °C 和 155 °C 时沉积分子动能较小, 形成的 ZnS 薄膜处于一种非正常状态, 膜层比较疏松, 同时基底表面活性减弱, 与基底的附着力变差, 因此折射率偏低. 而当基底到达一定温度后, 沉积的 ZnS 分子到达基底时的动能较大, 基片表面活性较好, 形成的膜层属于正常的状态, 填充密度增大, 膜层致密, 折射率增大, 同时与基底的附着力更好, 膜层更加牢固.

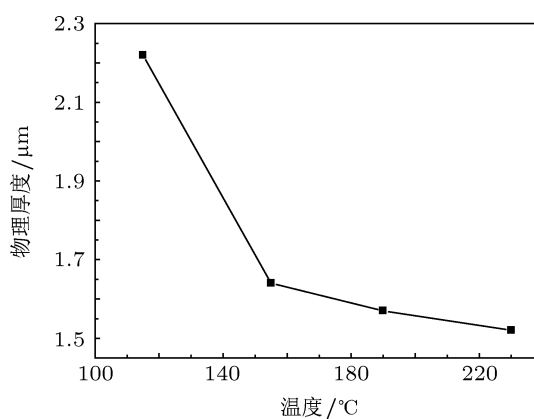


图 8 不同基底温度下沉积 ZnS 薄膜的实际厚度

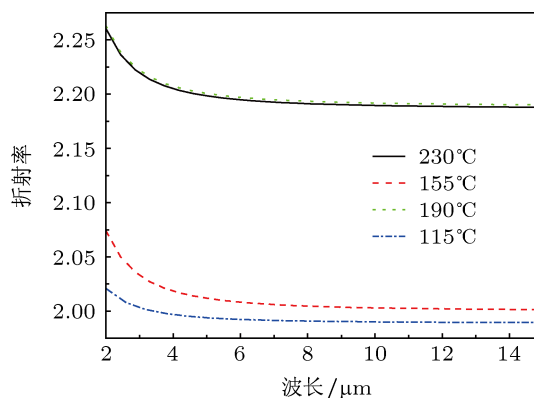


图 9 不同基底温度下沉积的 ZnS 薄膜的折射率曲线

对四种温度下沉积的四种薄膜进行了两项空间用光学薄膜所必须经历的环境模拟试验: 一项是标准聚酯胶带快速撕拉试验, 四种样品均未发生撕裂脱膜的现象; 第二项试验是在 45 °C 水中浸泡 8 h, 结果是 115 °C 时的薄膜发生严重的脱膜现象, 155 °C 样品也发生部分脱膜, 而 190 °C 和 230 °C 样品未发现起泡脱膜现象.

综合上面的衍射图和光学性能分析认为, 190 °C 和 230 °C 的基底温度是适合于沉积空间用 ZnS 薄膜的, 根据所要设计膜系的不同, 选用不

同的基底温度从而获得不同的折射率. 因为对于有些分色片的研制, 高低折射率的比值大小决定了带宽, 所以折射率的适当变化有时也是改进波形、实现所需带宽的重要因素.

4 结论

ZnS 作为一种光学薄膜材料, 由于其具有较宽的透光范围和较好的机械特性, 在空间用红外光学薄膜器件的研制中具有不可替代的作用. 由于沉积工艺对 ZnS 薄膜的性能有较大影响, 所以本文对沉积工艺之一的温度影响进行了详细的研究. 结果表明不同的沉积温度对 ZnS 薄膜的物理和光学性能都产生了一定的影响. XRD 表明, 随着温度的升高, ZnS 薄膜表现为明显的 (111) 择优取向. 在 115 °C 和 155 °C 时沉积所得的 ZnS 薄膜可靠性较差, 不

能通过航天产品所要求的高温浸泡试验, 而在较高的 190 °C 和 230 °C 时, ZnS 膜层具有良好的空间可靠性.

对于不同沉积温度下所得 ZnS 薄膜的光谱分析表明, 随着温度的升高, 沉积到基底上的 ZnS 薄膜的厚度逐渐减小, 也就是说 ZnS 的凝结系数随基底温度上升而下降. 但是随着温度的升高, 折射率增大. 拟合结果表明: 在 115 °C 和 155 °C 的基底温度下, ZnS 薄膜的折射率偏低, 只有 1.9 左右; 而 190 °C 和 230 °C 的折射率差别不是很大, 都在 2.2 左右, 230 °C 时稍微偏高一些. 通过采用经典洛伦兹谐振子模型作为色散模型, 对不同温度下的 ZnS 薄膜的光学常数 (n, k) 进行拟合, 获得了这些温度下的光学常数值, 为膜系设计提供了重要的数据参考.

-
- [1] Daranf W, Aida M S, Hafdallah A, Lekiket H 2009 *Thin. Solid. Film.* **518** 1082
- [2] Raffner J A, Hilmer M D, Mizrahi V, Stegeman G I, Gibson U J 1989 *Appl. Opt.* **28** 5209
- [3] Yu T Y, Zhu F R, Liu D Q, Zhang F S 2005 *Acta Opt. Sin.* **25** 171 (in Chinese) [于天燕, 朱福荣, 刘定权, 张凤山 2005 *光学学报* **25** 171]
- [4] Yu T Y, Qin Y, Liu D Q, Zhang F S 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 2546 (in Chinese) [于天燕, 秦杨, 刘定权, 张凤山 2010 *物理学报* **59** 2546]
- [5] Wright K, Watson G W, Parker S C, Vaughan D J 1998 *American Mineralogist* **83** 141
- [6] Pulker H K, Jung E 1971 *Thin Solid Films* **9** 57
- [7] Su W T, Li B, Liu D Q, Zhang F S 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2541 (in Chinese) [苏伟涛, 李斌, 刘定权, 张凤山 2007 *物理学报* **56** 2541]

Investigation of the crystal and optical properties of ZnS thin films deposited at different temperature

Yu Tian-Yan[†] Qin Yang Liu Ding-Quan

(Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

(Received 16 May 2013; revised manuscript received 24 June 2013)

Abstract

The crystal and optical properties of ZnS optical coatings deposited at different substrate temperatures are studied in this paper. It is indicated that the substrate temperature has an evident effect on the properties of ZnS films. The XRD varies with the temperature. With the increase of the temperature, the XRD of ZnS film exhibits an obvious (111) orientation. At the same time, ZnS films have different stabilities at different substrate temperatures. At 115 °C and 155 °C, the stability gets worse but at 190 °C and 230 °C, it gets better. The variation of the substrate temperature has also effect on the optical properties of ZnS film, such as optical constants and deposition coefficient. At higher temperatures (190 °C and 230 °C), the refractive index is higher than at lower temperatures (115 °C and 155 °C). But the deposition coefficient gets smaller. Optical constants of ZnS films are calculated at different temperature.

Keywords: ZnS films, deposition temperature, surface morphology, optical constants

PACS: 42.70.Km, 42.79.Wc, 68.37.-d, 81.40.Tv

DOI: 10.7498/aps.62.214211

[†] Corresponding author. E-mail: tyan_yu@mail.sitp.ac.cn