

文章编号 1004-924X(2017)08-2038-08

真空热处理对硫化锌薄膜光学与微结构特性的影响

刘华松^{1,2}, 姜承慧¹, 李士达¹, 杨 霄¹, 季一勤^{1,2*}, 张 锋¹, 陈德应²

(1. 中国航天科工飞航技术研究院 天津津航技术物理研究所 天津市薄膜光学重点实验室, 天津 300308;
2. 哈尔滨工业大学 光电子技术研究所 可调谐激光技术国防科技重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘要:针对电子束蒸发离子辅助沉积的硫化锌薄膜,研究了 550 °C 以下真空热处理对其光学与微结构特性的影响。薄膜光学和微结构特性的测试分析表明:制备后薄膜为类立方结构的 ZnS,在 337.5 nm 波长处出现临界特性转折点,随着热处理温度的增加,转折波长两侧的消光系数变化规律相反,折射率和物理厚度呈现下降趋势,薄膜的禁带宽度逐渐增加;在红外波段的薄膜折射率与热处理温度的变化并不显著,在 350 °C 下热处理时消光系数出现转折,主要是由晶粒变小的趋势所致;通过晶相分析,硫化锌薄膜经历了类立方结构到六方结构的转换,与禁带宽度的变化趋势基本一致。分析结果表明,光学特性变化的根本原因是薄膜的微结构特性变化。

关键词: ZnS 薄膜; 折射率; 消光系数; 真空热处理; 晶相结构

中图分类号: O484.4 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/OPE.20172508.2038

Effects of vacuum annealing on optical and microstructure properties of zinc sulfide thin film

LIU Hua-song^{1,2}, JIANG Cheng-hui¹, LI Shi-da¹, YANG Xiao¹,
JI Yi-qin^{1,2*}, ZHANG Feng¹, CHEN De-ying²

(1. *Tianjin Key Laboratory of Optical Thin Film, Tianjin Jinhang Technical Physics Institute, HIWING Technology Academy of CASIC, Tianjin 300308, China;*
2. *National Key Laboratory of Science and Technology on Tunable Laser, Institute of Opto-electronics, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China*)

* *Corresponding author, E-mail: ji_yiqin@yahoo.com*

Abstract: The effect of vacuum annealing on the optical and microstructural properties of zinc sulfide (ZnS) thin films deposited by ion beam evaporation (below 550 °C) was investigated. The analysis of optical and microstructure characteristics of the thin films show that, the microstructure of ZnS films is cubic-like structure, and has a critical characteristic turning point at a wavelength of 337.5 nm. With the increase of annealing temperature, the variation trend of the extinction coefficient on both sides of the critical wavelength is opposite. The refractive index and physical thickness decreases while the band gap of the film gradually increases. The effect of annealing temperature on the refractive index of ZnS films is slight in the near infrared, and the transition of the extinction coefficient at 350 °C

收稿日期: 2017-04-09; 修订日期: 2017-05-12.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No. 61405145); 天津市自然科学基金重点基金资助项目 (No. 15JCZDJC31900); 中国博士后科学基金资助项目 (No. 2015T80115, No. 2014M560104)

is mainly due to the smaller tendency of the grain size. The metallographic analysis indicates that the ZnS films are transformed from cubic-like structure to hexagonal structure, which was consistent with the trend of band gap of the ZnS films. Therefore, the change of the optical properties of the thin film is lead by the microstructure variation of thin films.

Key words: ZnS thin film; refractive index; extinction coefficient; vacuum annealing; crystallographic structure

1 引言

硫化锌(ZnS)是宽禁带的 II-VI 族直接带隙化合物半导体材料,通常具有立方相闪锌矿和六方相纤锌矿两种稳定的结晶形态。在发光材料领域,由于其激子结合能(38 meV)大于室温热能(26 meV),可以用作高效的发光材料^[1]。在光学薄膜领域,硫化锌薄膜则是从可见光到远红外波段内重要的宽谱段薄膜材料之一,与低折射率氟化物薄膜作为基本的膜对组合,可应用于 0.3~14 μm 波段内减反射薄膜、超宽带减反射薄膜、分光薄膜和红外滤光薄膜等光学多层膜元件。

硫化锌薄膜的制备主要有热蒸发离子束辅助^[2]、离子束溅射^[3]、磁控溅射^[4]、脉冲激光沉积法^[5]、化学气相沉积^[6]和化学浴沉积^[7]等方式。其中,电子束加热蒸发制备方法是硫化锌光学薄膜制备的主流技术。在硫化锌薄膜的制备与处理改性上,薄膜的光学、微结构与应力特性方面已有大量的研究和报道,如基板温度对薄膜微结构和光学特性的影响^[8-9]、大气热处理对薄膜特性的影响^[10]、吸收边与粒径和应力的关系^[11]等,它们都与沉积方式相关。基于真空热处理技术改性硫化锌薄膜,理论上可以避免在大气氛围中热处理时产生的薄膜氧化效应,因此是理想的硫化锌薄膜后处理选择。本文基于电子束蒸发离子束辅助的沉积方式制备硫化锌薄膜,研究了真空热处理对薄膜光学和微结构特性的影响,从物理上解释了薄膜光学特性变化与微结构之间的直接关系,从微结构和光学特性上平衡优选出最优的真空热处理温度。

2 实验方法

薄膜样品的制备采用电子束蒸发离子束辅助制

备工艺,蒸发材料分别为高纯硫化锌膜料,由本单位自行热压成型。基底材料为超光滑双面抛光和单面抛光的石英基底、双面抛光锗基底($\Phi 40 \times 6$ mm),基底抛光面的表面粗糙度优于 0.3 nm,石英基底的薄膜样品分别用于可见光波段光谱特性和 X 射线衍射谱(X Ray Diffraction, XRD)的测量,而锗基底的薄膜样品用于红外波段的光谱特性测量。硫化锌薄膜的沉积设备为航帆真空科技有限公司的 HF-1100 镀膜机,低真空泵和高真空泵分别为机械泵和油扩散泵,本底真空度为 1×10^{-4} Pa,基板加热为 180 $^{\circ}\text{C}$ 。在镀膜过程中,首先使用 16 cm 口径的离子源清洗基板表面 5 min,硫化锌薄膜的沉积速率为 0.3 nm/s,采用 IC5 晶体膜层厚度仪监控膜厚,膜层厚度读数为 6×10^{-7} 。样品热处理使用真空热处理炉,热处理温度分别为 250, 350, 450, 550 $^{\circ}\text{C}$,升温速率为 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,保温时间为 2 h,降温过程采取自然降温的方式。

利用美国 PE 公司的 lambda-900 分光光度计测量 ZnS 薄膜样品的分光光谱特性,其中双面抛光和单面抛光的石英样品分别用于测量薄膜的光谱透射率和光谱反射率,测试波长为 190~2 600 nm,波长间隔为 1 nm,扫描速度为 150 nm/min,透射率的测量角度为 0° ,反射率的测量角度为 8° 。红外波段的光谱透过率测量使用 PE 公司的傅里叶变换光谱仪,测试波数为 400~4 000 cm^{-1} ,波数间隔为 0.2 cm^{-1} 。将测试的光谱特性作为复合目标^[12-13],使用光学常数的 Cody-Lorentz 模型进行反演计算,得到硫化锌薄膜在可见光到红外波段的光学常数。采用日本理学 D/max-2200 型 X 射线衍射仪测量硫化锌薄膜的晶相结构,X 射线的靶材 $\text{CuK}\alpha(\lambda=0.154\ 05\ \text{nm})$,滤光片为 Ni,测试管压为 40 kV,管流为 100 mA,扫描速度为 2 ($^{\circ}$)/min,扫描角度为 $20^{\circ} \sim 80^{\circ}$,角度间隔为 0.1 $^{\circ}$ 。

3 实验结果

3.1 可见光到近红外波段的光学特性

图 1 和图 2 分别给出了 ZnS 薄膜热处理的光谱透过率和光谱反射率。从图 1 中可以看出,在短波截止限附近的前两个峰值位置变化较为明显,随着热处理温度的增加,光谱透过率逐渐增加,反射率的变化也是同样的趋势,意味着第一个峰值位置出现一个临界波长。从第三个峰值开始,透过率逐渐下降而反射率依然逐渐升高,并且随着热处理温度的增加,全光谱向短波方向移动,说明薄膜的光学厚度逐渐变小。将光谱反射率和光谱透射率作为复合目标,反演计算出薄膜的光学常数,在 300~2 600 nm 波长内的消光系数和折射率的色散分别见图 3 和图 4。

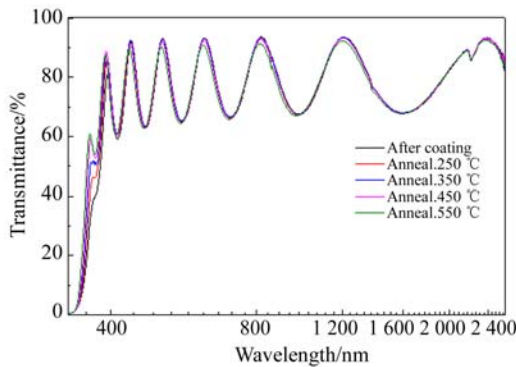


图 1 ZnS 薄膜在可见光到近红外的光谱透过率
Fig. 1 Transmittance spectrum of ZnS films from visible to near infrared

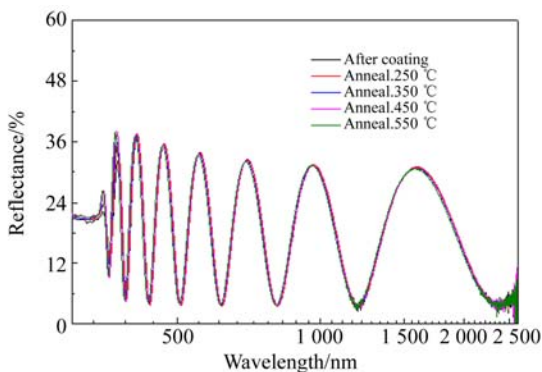


图 2 ZnS 薄膜在可见光到近红外的光谱反射率
Fig. 2 Reflectance spectrum of ZnS films from visible to near infrared

首先确定上述光谱变化趋势的波长转折点,如图 3 的消光系数色散曲线所示,该波长转折点的位置在 $\lambda_0 = 337.5 \text{ nm}$ (该波长附近区域的透过率、反射率、消光系数及色散分别见图 5、图 6、图 7 和图 8),该波长点的消光系数不随热处理温度的变化而变化。在 λ_0 附近的波长区域, $\lambda < \lambda_0$ 时消光系数随着热处理温度的增加而增加, $\lambda > \lambda_0$ 时消光系数的变化规律相反。折射率的变化如图 4 所示, λ_0 波长点的折射率是峰值位置,在该波长下折射率 $n(\lambda_0)$ 随着热处理温度的增加而增加,在远离转折波长的位置,折射率的变化并不显著。在远离 λ_0 波长的短波区间,消光系数随着温度的增加而下降,在 250~350 °C 出现临界点,超过 350 °C 热处理消光系数增加,光学常数和物理厚度的变化反映在光谱的变化上,可以解释图 1 和图 2 中的变化。

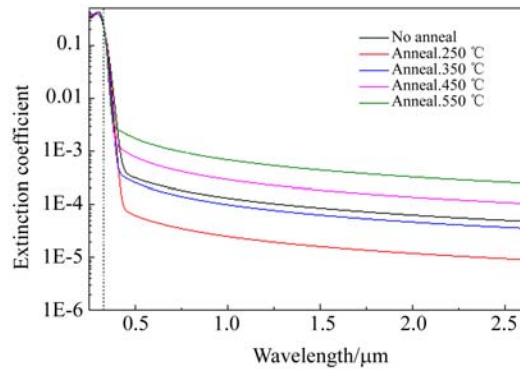


图 3 ZnS 薄膜在可见光到近红外波段的消光系数
Fig. 3 Extinction coefficient dispersion of ZnS films from visible to near infrared

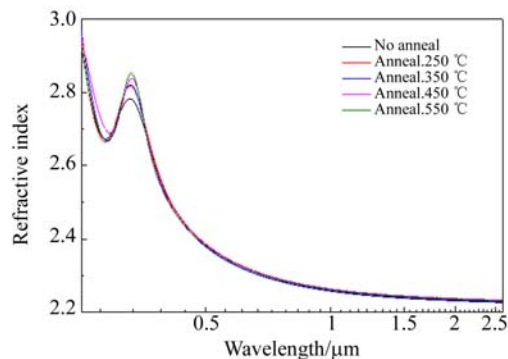


图 4 ZnS 薄膜在可见光到近红外波段的折射率色散
Fig. 4 Refractive index dispersion of ZnS films from visible to near infrared

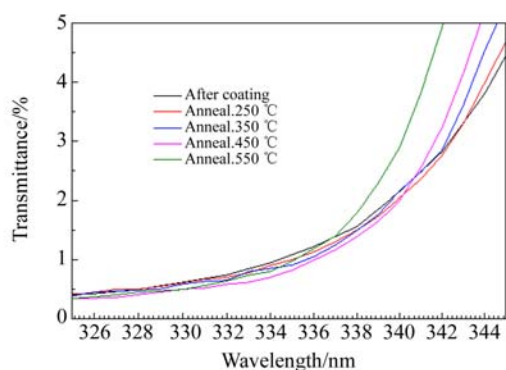


图 5 337.5 nm 附近区域 ZnS 薄膜的透过率

Fig. 5 Transmittance spectrum of ZnS films nearby 337.5 nm

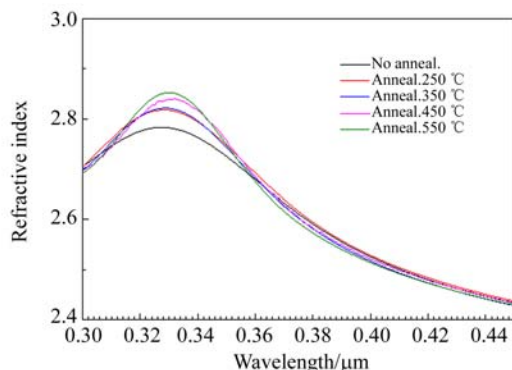


图 8 337.5 nm 附近区域 ZnS 薄膜的折射率色散曲线

Fig. 8 Refractive index dispersion of ZnS films nearby 337.5 nm

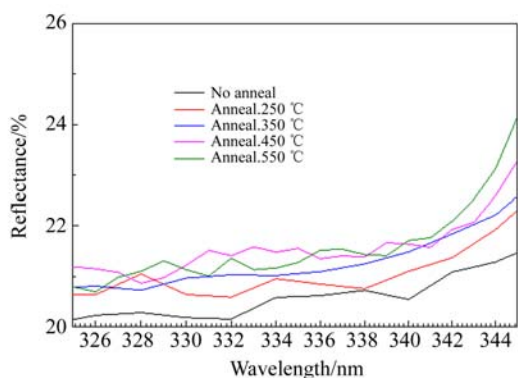


图 6 337.5 nm 附近区域 ZnS 薄膜的反射率

Fig. 6 Reflectance spectrum of ZnS films nearby 337.5 nm

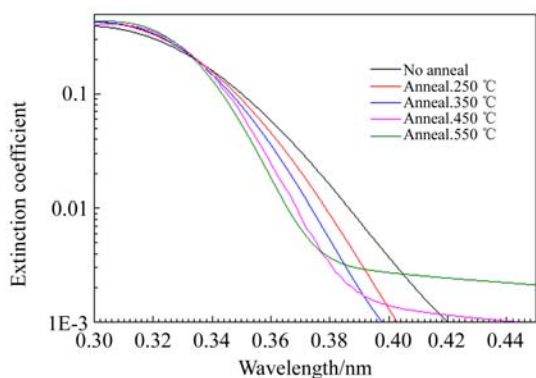


图 7 337.5 nm 附近区域 ZnS 薄膜的消光系数

Fig. 7 Extinction coefficient dispersion of ZnS films nearby 337.5 nm

其次讨论薄膜物理厚度 d_f 和光学带隙 E_g 的变化。ZnS 薄膜的物理厚度变化如图 9 所示,随着热处理温度的增加,薄膜厚度呈现逐渐下降的趋势,这一点可以定性理解为热处理改善了薄膜

的聚集密度,也符合电子束蒸发离子辅助沉积薄膜的特点。将图 3 的消光系数变换为吸收系数 α ,通过光学带隙的计算方法得到带隙特性,光学带隙随着热处理温度的变化趋势如图 10 所示。随着热处理温度的增加,光学带隙呈现增加的趋势。硫化锌主要有两种结构,另一种是六方相的纤锌矿结构 α -硫化锌,一种是立方相的闪锌矿结构 β -硫化锌。如图 10 所示,立方相结构的硫化锌禁带宽度为 3.58 eV,而六方相结构的硫化锌禁带宽度为 3.8 eV。从带隙上看,硫化锌薄膜制备后应为类闪锌矿结构,随着热处理温度的增加逐渐向类纤锌矿结构转化,300 °C 应是类闪锌矿结构和类纤锌矿结构的相变温度点,在 550 °C 热处理后硫化锌薄膜基本表现为六方相的纤锌矿结构。硫化锌薄膜的禁带宽度与结晶的晶粒大小相关,关于热处理对硫化锌薄膜晶粒的影响将在下文中详细分析。

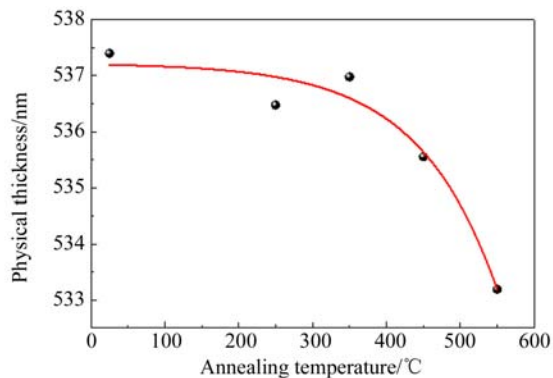


图 9 ZnS 薄膜的物理厚度变化规律

Fig. 9 Variation curve of physical thickness of ZnS films

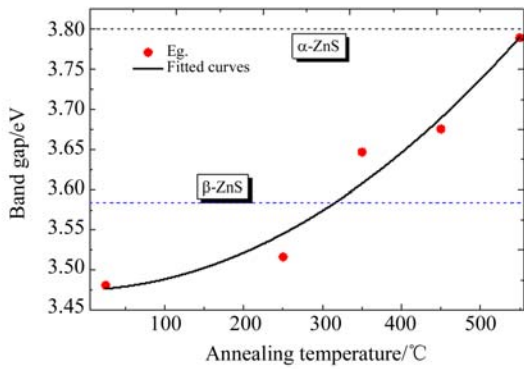


图 10 硫化锌薄膜禁带宽度的变化规律

Fig. 10 Variation law of forbidden band width of ZnS films

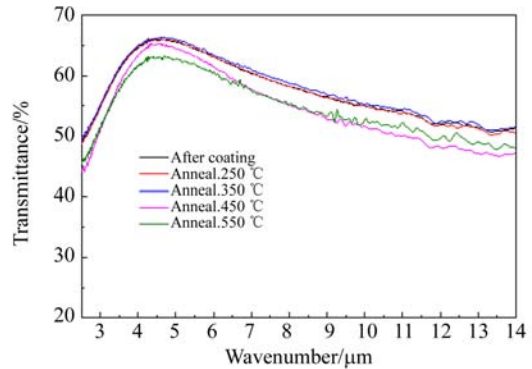


图 11 ZnS 薄膜红外光谱透过率曲线

Fig. 11 Spectral transmittance spectrum of ZnS films in infrared region

3.2 红外光学特性

Ge 基底的 ZnS 薄膜红外光谱透过率曲线见图 11。光谱透过率在 2.5~14 μm 只有一个透过率极值,与薄膜的光学厚度有关。随着热处理温度的增加,光谱透过率逐渐增加,在 350 °C 下热处理出现光谱透过率的转折,在 450 °C 和 550 °C 温度下热处理透过率变小。通过光谱透过率反演计算出红外波段的折射率色散和消光系数色散,分别见图 12 和图 13。折射率随热处理温度的变化并不显著,但消光系数有量级上的变化。与块体 ZnS 材料相比,薄膜的红外本征吸收区未出现杂质振动吸收,在 10 μm 以后出现了声子吸收区。从图 13 可以看出,在 250 °C 的温度下热处理 ZnS 薄膜的消光系数降到最低,然后随着热处理温度的增加而逐渐增大,与图 11 中的透过率变换情况相符合,说明红外谱段的透过率变化主要源于其消光系数的变化。红外波段的消光系数变化规律与可见光波段一致,均在 250 °C 和 350 °C 之间出现临界点。与带隙的变化规律有相同之处,在此热处理温度区间临界点出现了类立方结构的 ZnS 向类六方结构的 ZnS 转变,此现象应该与薄膜晶相的变化相关。12~14 μm 为 ZnS 的多声子吸收区,热处理对该区域消光系数的影响与近似透明区的影响基本一致。

3.3 薄膜微结构特性

硫化锌薄膜的微结构特性与薄膜的上述实验现象相关,利用 X 射线衍射仪测量了不同热处理后的薄膜归一化 XRD 谱图,如图 14 所示,热处理前后的薄膜结构均显示择优生长的多晶结构。未经过热处理的硫化锌薄膜出现了两个衍射峰值,

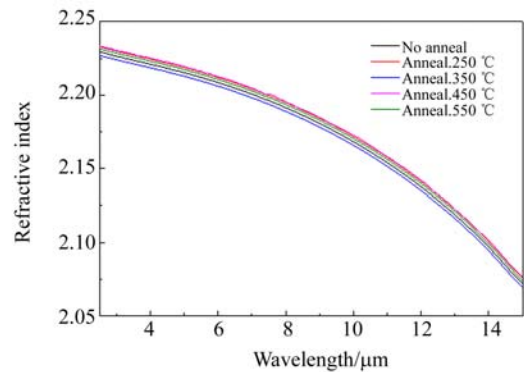


图 12 红外波段的折射率色散

Fig. 12 Refractive index dispersion of ZnS films in infrared band

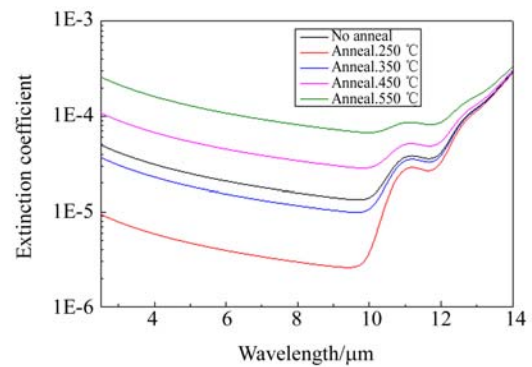
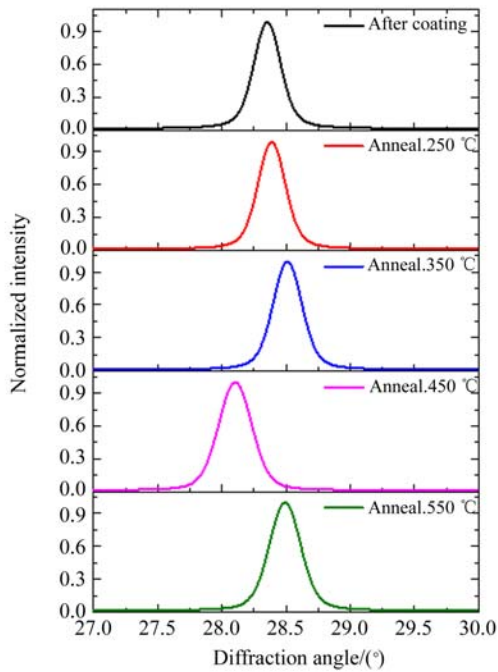


图 13 红外波段的消光系数

Fig. 13 Extinction coefficient dispersion of ZnS films in infrared band

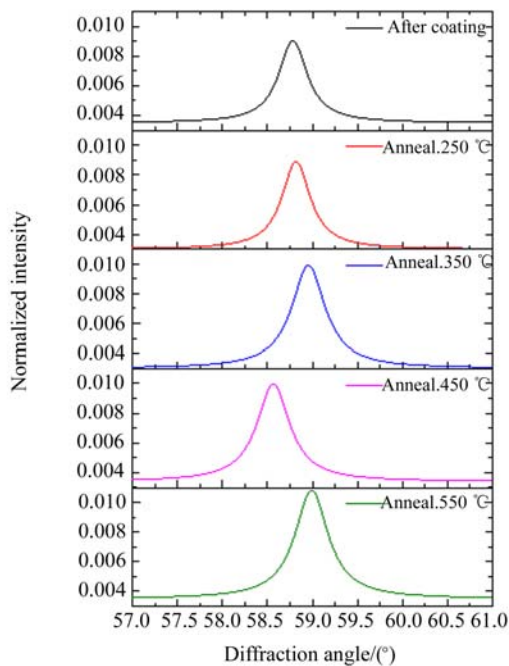
分别位于 $2\theta=28.35^\circ$ 和 $2\theta=58.78^\circ$ 。第一个衍射角为薄膜的(111)或(002)相,而第二个衍射角表征了硫化锌的(200)相;对每个谱图下的衍射峰进行拟合,可以得到晶粒尺寸和晶面间距,其变化规

律分别见图 15(a)和图 15(b)。



(a) 第一衍射峰位置

(a) The first diffraction peak position



(b) 第二衍射峰位置

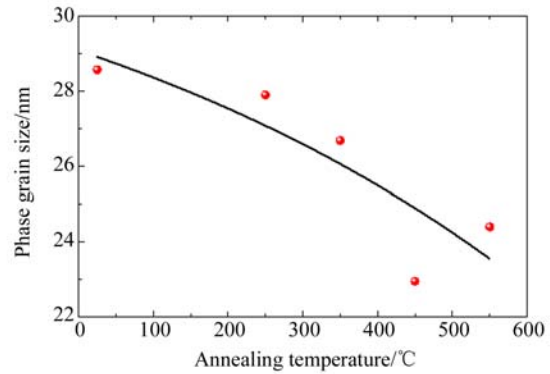
(b) The second diffraction peak position

图 14 热处理后硫化锌两个衍射角附近的 X 射线谱图

Fig. 14 X-ray patterns of ZnS films after heat treatment

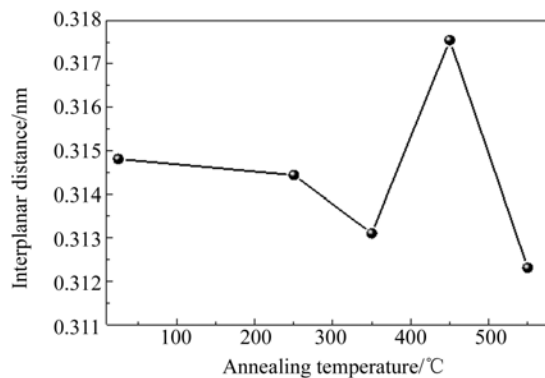
晶粒尺寸由衍射角度和衍射峰的宽度决定，

根据谢乐公式计算出薄膜的晶体尺寸。如图 15(a)所示,随着热处理温度的增加,晶粒尺寸从 28.57 nm 下降到 24.39 nm,表明热处理有助于降低薄膜结晶晶粒的大小。第一,根据有效质量近似模型,随着 ZnS 薄膜晶粒的减小能级间距变大,薄膜带隙增加,薄膜的吸收边向短波方向移动,与图 1 中的光谱透过率和图 10 的光学带隙变化规律相符,因此可判定热处理降低了晶粒尺寸而导致薄膜的光学带隙增加。第二,在多晶材料中,晶粒越小则晶界越多,当晶界存在于薄膜材料内部的不同晶面层时,光波通过薄膜时会产生散射现象。根据 ZnS 光学材料的损耗理论和实验证明,六方相结构的 ZnS 散射大于立方相结构的 ZnS,当光线进入六方相结构的 ZnS 中,入射光线在晶界处向各个方向发生折射,从而形成晶粒内



(a) 晶粒尺寸的变化趋势

(a) Grain size as function of annealing temperature



(b) 晶面间距的变化趋势

(b) Interplanar distance as function of annealing temperature

图 15 热处理后硫化锌两个衍射角附近的 X 射线谱图

Fig. 15 X-ray patterns analysis results of ZnS thin film after annealing

部的散射。图 3 和图 13 中的消光系数应包含了薄膜的本征吸收和内散射两个因素,晶粒变小产生的复杂晶界导致薄膜内散射增加,宏观表现为消光系数,因此晶界散射对消光系数变化的贡献表现为增加的趋势。综上,随着热处理温度的变化,薄膜结构从类闪锌矿 ZnS 结构向纤锌矿 ZnS 结构转变,从而导致消光系数出现了热处理温度的转变点。

其次分析晶面间距。根据粉末衍射文件(JCPDS)卡,立方结构硫化锌的(111)向衍射的晶面间距为 3.13 Å,而六方结构硫化锌的(002)向衍射的晶面间距为 3.12 Å,因此两者的最强衍射谱线的衍射角非常接近。从图 11(b)中可以看出,晶面间距变化随着热处理温度基本呈现下降的趋势,而在 450 °C 下热处理出现晶面间距增大的异常情况。定量分析晶面间距变化的物理过程:ZnS 薄膜制备后,晶面间距在 3.15 Å,硫化锌是类闪锌矿的立方相结构;在 350 °C 下热处理后晶面间距是 3.13 Å,是典型的立方相结构硫化

锌;在 550 °C 下热处理后晶面间距是 3.12 Å,是典型的六方相结构硫化锌;与图 10 中的禁带宽度变化趋势相比基本一致,随着热处理温度的增加薄膜结构从类立方结构逐渐演化为六方结构,在 250~350 °C 温度下热处理可形成相对稳定的立方硫化锌结构。450 °C 下热处理晶面间距突变的物理机制仍有待进一步的研究。

4 结 论

本文研究了电子束蒸发离子辅助沉积 ZnS 薄膜的真空热处理效应。研究表明,ZnS 薄膜的光学特性和微结构特性均发生变化,微结构的相变温度点在 350 °C 附近;薄膜的微结构经历了闪锌矿结构到纤锌矿结构的转化,在 350 °C 热处理后薄膜接近闪锌矿结构;晶相结构的变化导致禁带宽度逐渐增加,消光系数出现温度转折点,与晶相结构的相变温度点一致。由此可知,薄膜的光学特性变化由其微结构的变化所决定。

参考文献:

- [1] DARANFED W, AIDA M S, HAFDALLAH A, *et al.*. Substrate temperature influence on ZnS thin films prepared by ultrasonic spray[J]. *Thin Solid Films*, 2009, 518(4): 1082-1084.
- [2] 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.
- [3] VARITIMOS T E, TUSTISON R W. Ion beam sputtering of ZnS thin films[J]. *Thin Solid Films*, 1987, 151(1): 27-33.
- [4] 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.
- [5] ANTONY A, MURALI K V, MANOJ R, *et al.*. The effect of the pH value on the growth and properties of chemical-bath-deposited ZnS thin films[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2005, 90(1): 106-110.
- [6] MCLAUGHLIN M, SAKEEK H F, MAGUIRE P, *et al.*. Properties of ZnS thin films prepared by 248-nm pulsed laser deposition[J]. *Applied Physics Letters*, 1993, 63(14): 1865-1867.
- [7] ROY P, OTA J R, SRIVASTAVA S K. Crystalline ZnS thin films by chemical bath deposition method and its characterization [J]. *Thin Solid Films*, 2006, 515(4): 1912-1917.
- [8] 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.
- [9] 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.
- YU T Y, QIN Y, LIU D Q. Investigation of the crystal and optical properties of ZnS thin films deposited at different temperature[J]. *Acta Physica Sinica*, 2013, 62(21): 214211. (in Chinese)
- [10] 于威, 高卫, 吴艳华, 等. 空气退火对 ZnS 薄膜结构和光学特性的影响[J]. *人工晶体学报*, 2012, 41(1): 59-63.
- YU W, GAO W, WU Y H, *et al.*. Influence of annealing in air on the structure and optical properties of ZnS films[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2012, 41(1): 59-63. (in Chinese)

- [11] 邵志栋,周晓明,刘雄英. 粒径和应力对 ZnS 吸收边的影响[J]. 固体电子学研究与进展, 2014, 34(3): 298-302.
SHAO ZH D, ZHOU X M, LIU X Y. Research on effect of particle size and stress of ZnS on its absorption edge [J]. *Research & Progress of SSE*, 2014, 34(3): 298-302. (in Chinese)
- [12] FERLAUTO A S, FERREIRA G M, PEARCE J M, *et al.*. Analytical model for the optical functions of amorphous semiconductors from the near-infrared to ultraviolet: applications in thin film photovoltaics [J]. *Journal of Applied Physics*, 2002, 92(5): 2424-2436.
- [13] 刘华松,季一勤,张锋,等. 金属氧化物薄膜在中波红外光谱区内光学常数色散特性[J]. 光学学报, 2014, 34(8): 0831003.
LIU H S, JI Y Q, ZHANG F, *et al.*. Dispersive properties of optical constants of some metallic oxide thin films in the mid-infrared regions[J]. *Acta Optica Sinica*, 2014, 34(8): 0831003. (in Chinese)

作者简介:



刘华松(1980—),男,辽宁阜新人,博士,研究员,2002年于哈尔滨工业大学获得学士学位,2005年于中国航天科工集团第三研究院获得硕士学位,2011年于同济大学获得博士学位,主要从事高性能与特种光学薄膜的设计、制备与表征技术,薄膜材料物理方面的研究。
E-mail: liuhuasong@hotmail.com



姜承慧(1985—),女,黑龙江佳木斯人,硕士,工程师,2010年于哈尔滨工业大学获得硕士学位,主要从事超低损耗光学薄膜的制备、检测与表征。E-mail: jiangchenghui.1985@163.com

通讯作者:



季一勤(1965—),男,安徽无为,人,博士,研究员,2013年于哈尔滨工业大学获得博士学位,主要从事低损耗光学薄膜的制备、检测技术、红外超硬质光学薄膜、大曲率基底表面薄膜的基础理论与实验等方面的研究。E-mail: ji_yiqin@yahoo.com