

文章编号: 1672-8785(2024)12-0040-05

磁控溅射沉积 ZnS 薄膜及其性能研究

戴永喜 郑天亮 王 娇 赵 凯 李 乾

(华北光电技术研究所, 北京 100015)

摘 要: 采用磁控溅射技术在硅衬底上制备 ZnS 薄膜, 探究了溅射功率对 ZnS 薄膜沉积速率、表面粗糙度和表面形貌的影响。采用台阶仪、原子力显微镜 (Atomic Force Microscope, AFM)、扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscope, SEM)、椭偏仪等表征薄膜的表面形貌、微观结构和光学性能。结果表明, ZnS 薄膜的沉积速率与溅射功率有关, 随溅射功率的增加而线性增加; 表面粗糙度与溅射功率相关, 随溅射功率的增大呈现先增大后减小的趋势。在微观结构方面, 薄膜晶粒尺寸也呈现先变大后减小的趋势。随着溅射功率的增大, ZnS 膜层的折射率先减小后增大。因此, 溅射功率对膜层生长具有重要的作用。

关键词: 磁控溅射; ZnS 薄膜; 沉积速率; 溅射功率; 微观结构

中图分类号: TN213 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1672-8785.2024.12.006

Study on ZnS Thin Films Deposited by Magnetron Sputtering and Their Properties

DAI Yong-xi, ZHENG Tian-liang, WANG Jiao, ZHAO Kai, LI Qian

(North China Institute of Electro-Optics, Beijing 100015, China)

Abstract: ZnS thin films were prepared on silicon substrates by magnetron sputtering technology, and the effect of sputtering power on the deposition rate, surface roughness and surface morphology of ZnS thin films was investigated. The surface morphology, microstructure and optical properties of the films were characterized by step profiler, atomic force microscope (AFM), scanning electron microscope (SEM), ellipsometer, etc. The results show that the deposition rate of ZnS thin films is related to the sputtering power, and increases linearly with the increase of sputtering power; the surface roughness of ZnS thin films is related to the sputtering power and shows a trend of increasing first and then decreasing with the increase of sputtering power. In terms of microstructure, the grain size of the film also shows a trend of increasing first and then decreasing. With the increase of sputtering power, the refractive index of the ZnS film layer first decreases and then increases. Therefore, the sputtering power plays an important role in the growth of the film layer.

Key words: magnetron sputtering; ZnS thin film; deposition rate; sputtering power; microstructure

收稿日期: 2023-11-21

作者简介: 戴永喜(1991-), 男, 山东临沂人, 工程师, 主要从事红外探测器设计以及工艺研发工作。

E-mail: BJUTYXD@163.com

0 引言

ZnS 是 II-VI 族化合物, 属于带隙较宽的直接带隙半导体材料。由于具有优异的光电性能, 该材料目前被广泛应用于红外探测器件、紫外探测器件、红外窗口薄膜材料、薄膜电致发光显示器件和太阳能电池等各个领域^[1-2]。基于良好的绝缘性, ZnS 常被用于碲镉汞红外探测器的表面钝化, 可有效保护碲镉汞材料表面, 使其免受污染、损伤, 从而提高探测器的可靠性与稳定性。

ZnS 薄膜的制备方法主要有磁控溅射、金属有机化学气相沉积、分子束外延 (Molecular Beam Epitaxy, MBE)、电子束蒸发、真空蒸发法和脉冲激光沉积等^[7-11]。使用磁控溅射法制备 ZnS 薄膜的优势明显, 其沉积温度低, 沉积速率快, 沉积膜层的致密性好, 溅射设备成本低, 工艺操作简单, 适合批量生产。

本文采用磁控溅射法制备 ZnS 薄膜, 研究溅射功率对 ZnS 薄膜的沉积速率、表面形貌、微观结构以及光学性能的影响, 为更好地将 ZnS 用于红外探测器的表面钝化工艺^[12]、增强表面钝化效果、提高探测器的可靠性与稳定性打下基础。

1 实验

1.1 基片处理

磁控溅射法是制备半导体薄膜常用的生长方法。本文实验采用射频磁控溅射设备, 选用的衬底为晶向 $\langle 100 \rangle$ 的单面抛光硅片, 其厚度为 300 μm , 直径为 50 μm 。在 ZnS 薄膜沉积前, 将衬底放到丙酮中超声清洗 20 min 并取出, 然后用流动的去离子水冲洗 5 min, 接着放入乙醇中超声清洗 20 min, 最后放在乙醇中

密封备用。每次使用前直接用高纯氮气吹干衬底。

1.2 样品制备

实验时选择相同的衬底温度 (常温) 和相同的 Ar 气流量 (35 sccm), 研究不同的溅射功率对膜层生长的影响。溅射功率分别为 100 W、200 W、300 W、400 W 和 500 W。

基本制备条件如下: 衬底为晶向 $\langle 100 \rangle$ 的单面抛光硅片, 衬底温度为室温, 沉积气体为 Ar 气。镀膜时, 为了防止靶材上的粘污物污染衬底, 将衬底置于靶材的上方。正式溅射之前, 需要预溅射 3~5 min, 以保证正式溅射时靶材露出新鲜的靶材表面, 防止靶材上的脏渣污染衬底, 确保实验的准确性。

实验完成后, 对所得的 5 组样品进行表征测试。用台阶仪测试沉积速率, 用 AFM 表征薄膜表面的粗糙度, 用 SEM 表征薄膜的表面微观形貌, 用椭偏仪测量薄膜的折射率。

2 结果与讨论

2.1 沉积速率

表 1 列出了室温时在相同生长气压下用不同溅射功率制备的 ZnS 膜层厚度。利用台阶仪对同一样品至少选择 3 个点进行测量并取平均值 (结果见表 1)。

从表 1 的数据可以看出, 薄膜生长速率与溅射功率之间是强相关的。从图 1 可以看出, 溅射功率从 100 W 增加到 500 W 时, 薄膜厚度从 168 nm 增加到 798 nm, 其沉积速率从 5.6 nm/min 增加到 26.6 nm/min。ZnS 膜层的生长速率与溅射功率呈线性增加关系, 溅射速率随功率增大而增大。这是因为随着溅射功率的增大, Ar 气更容易电离^[4]; 在同样的 Ar 气流

表 1 不同溅射功率下 ZnS 薄膜的沉积速率

沉积功率/W	衬底温度/℃	沉积气压/Pa	沉积时间/min	薄膜厚度/nm	沉积速率/(nm/min)
100	室温	0.9	30	168	5.6
200	室温	0.9	30	300	10
300	室温	0.9	30	483	16.1
400	室温	0.9	30	666	22.2
500	室温	0.9	30	798	26.6

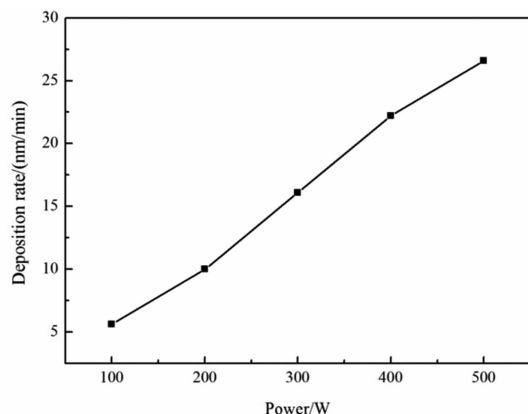


图 1 不同溅射功率下 ZnS 薄膜的沉积速率

量下, 增大溅射功率使更多的 Ar 气发生电离, 反应腔室内的 Ar 离子浓度变大, 更多的 Ar 离子轰击 ZnS 靶材, 使得沉积粒子增多, 导致溅射速率增大。同时增大入射粒子的能量, 提高溅射产额, 使溅射速率增大。

2.2 ZnS 薄膜的表面形貌分析

利用 AFM 表征不同功率下生长薄膜的表面形貌, 并测试其表面粗糙度。其中, AFM 的扫描区域为 $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ 。

从图 2 可以看出, 在溅射功率从 100 W 增大到 500 W 的过程中, 表面粗糙度(R_a)呈现先增大后减小的趋势。图 3 显示了不同溅射功率下 ZnS 薄膜的表面形貌。将变化过程分两段进行分析: (1) 溅射功率在 100~300 W 范围内变化时, 表面粗糙度逐渐增大, 这是由于溅射粒子的能量随着溅射功率的提高而增大。溅射粒子的能量越高, 到达衬底时粒子的平均动能越大, 从而使粒子在基底表面的迁移速率变

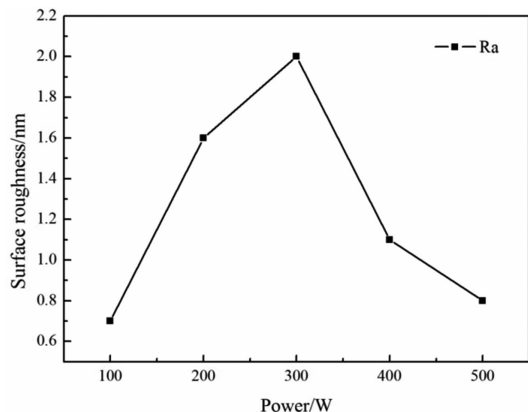


图 2 不同溅射功率下沉积的 ZnS 薄膜的表面粗糙度

大; 溅射粒子由于有足够的能量扩散迁移, 很容易形核生长, 形成大的原子簇^[5]。(2) 随着溅射功率的进一步提高, 即从 400 W 增加到 500 W 时, AFM 图像显示 ZnS 薄膜的表面粗糙度变小。这可能是因为随着溅射功率进一步增大, 溅射出的高速粒子先与氩原子碰撞, 损失了部分能量; 原子飞向基底的过程中还会受到散射作用, 到达基底时能量减少, 迁移能力有所下降, 薄膜的结晶状况也发生变化, 这样不会形成表面小丘或者空洞缺陷, 有利于提高薄膜质量。

为了进一步研究不同功率下 ZnS 膜层的生长状态, 使用 SEM 表征不同功率下生长薄膜的微观结构(结果见图 4)。通过扫描电镜成像, 选择相同的放大倍数 $20000\times$ 。可以直观地发现, 用磁控溅射法制备的 ZnS 薄膜具有比较完整和均匀的结构。随着溅射功率增大, 晶粒间的结合变疏松, 针孔较多^[6], 薄膜晶粒逐渐变大, 颗粒边界变清晰。随着溅射功率进一步增大, 颗粒边界又变得模糊, 薄膜晶粒逐渐变小。溅射功率由 100 W 增加到 300 W 时, 晶体颗粒的尺寸变大。继续增大溅射功率, 晶体颗粒的尺寸变小。SEM 的表征结果与前面 AFM 的表征结果大致匹配, 基本证实这一结果。

2.3 ZnS 薄膜的致密性分析

利用椭偏仪表征不同功率下生长薄膜的折射率(结果见图 5)。可以看出, 随着溅射功率的增大, 折射率呈现先减小后增大的趋势, 在 500 W 时出现对应的高峰值。这表明随着溅射功率增大, 生长膜层的致密性发生较大的变化, 在 500 W 时膜层的致密性最好。这可能是由于溅射功率从 100 W 到 500 W 的过程中, 刚开始随着溅射功率增加, 溅射粒子的能量变大, 溅射出来的粒子尺寸变大, 膜层的致密性变差; 随着溅射功率进一步增大, 溅射出的高速粒子会先与氩离子碰撞, 损失了激发出来的部分能量, 且原子飞向基底的过程中还会受到部分散射作用, 到达基底时能量开始减少, 迁

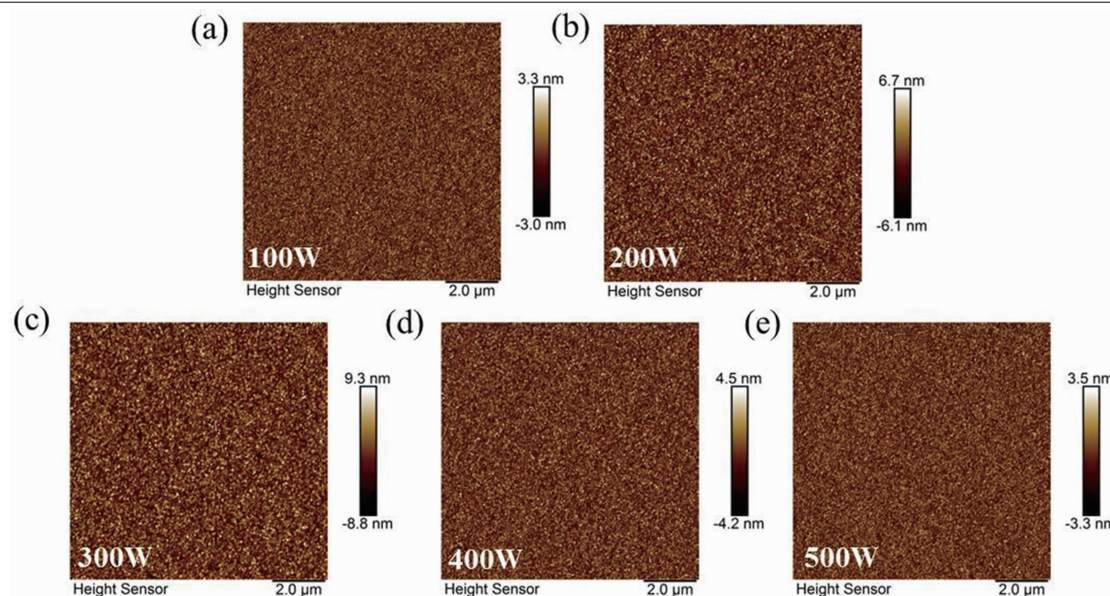


图 3 不同溅射功率下沉积的 ZnS 薄膜的表面形貌:(a) 100 W;(b) 200 W;(c) 300 W;(d) 400 W;(e) 500 W

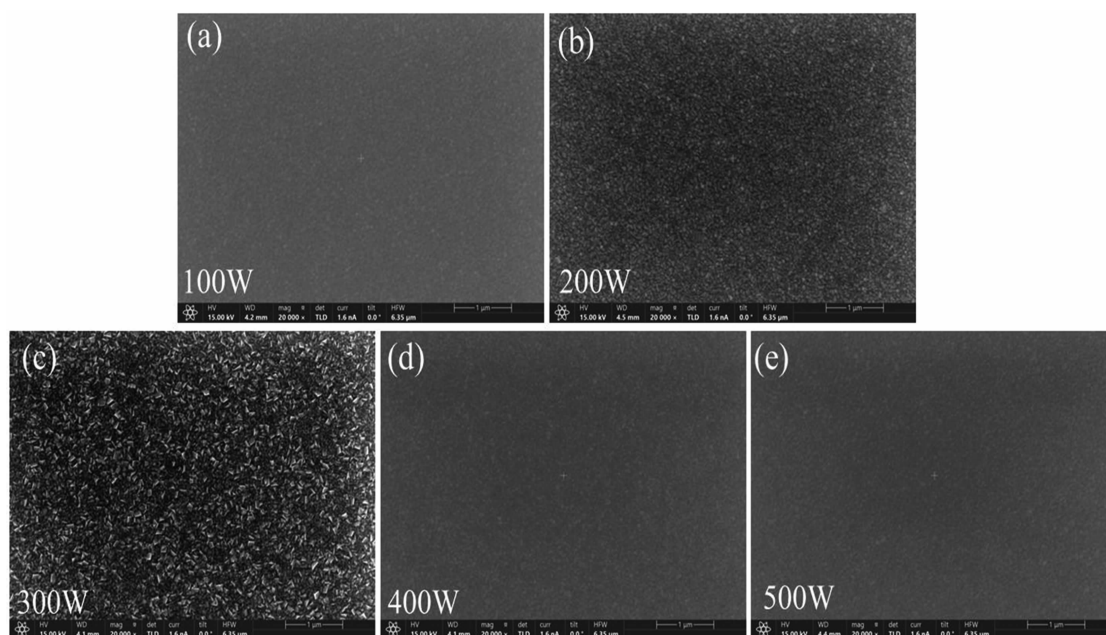


图 4 不同溅射功率下沉积的 ZnS 薄膜的表面形貌:(a) 100 W;(b) 200 W;(c) 300 W;(d) 400 W;(e) 500 W

移能力有所下降,薄膜的结晶状况也会发生变化,有利于提升膜层的致密性,进而提高薄膜质量。从图 4 和图 5 可以看出,在溅射功率为 500 W 时晶粒最小。晶粒大小是影响折射率的主要因素。晶粒减小,折射率降低。因此图 4 与图 5 可以较好地对应。

3 结束语

ZnS 凭借其优异的光电性能,在碲镉汞红外探测器表面钝化等方面具有不可替代的作

用。由于磁控溅射工艺对 ZnS 薄膜的性能影响极大,本文研究了磁控溅射功率对薄膜性能的影响。结果表明,薄膜的沉积速率与溅射功率有关,随溅射功率的增大呈线性增加。ZnS 薄膜的表面粗糙度与溅射功率相关,随溅射功率的增大呈现出先增大后减小的趋势。在微观结构方面,薄膜晶粒尺寸也呈现先变大后减小的趋势。在膜层的折射率方面,随着溅射功率增大,ZnS 膜层的折射率先减小后增大。溅射功

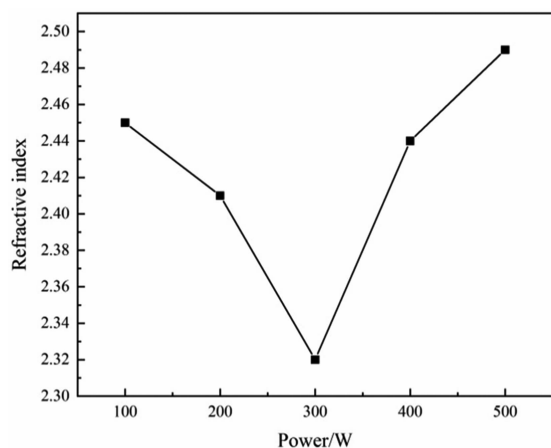


图 5 不同溅射功率下沉积的 ZnS 薄膜的折射率

率对膜层生长具有重要的作用。本文着重分析溅射功率对薄膜表面形貌的影响,以后还将就溅射功率对薄膜电学性能等方面的影响开展研究。

参考文献

- [1] Dong H H, Jung H A, Kwun N H, et al. Structural and Optical Properties of ZnS Thin Films Deposited by RF Magnetron Sputtering [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2012, **7**(1): 26.
- [2] Yoon Y G, Choi I H. Preparation of ZnS Thin Films by Using Photoassisted MOCVD [J]. *Journal of the Korean Physical Society*, 2013, **63**(8): 1609–1614.
- [3] 廖国, 何智兵, 陈太红, 等. 溅射功率对 MO 薄膜微结构和性能的影响 [J]. *强激光与粒子束*, 2011, **23**(9): 2386–2390.
- [4] 石旺舟, 梁锐生, 马学鸣, 等. 溅射功率对 Fe-Si-B-Nb-Cu 薄膜微结构与磁性的影响 [J]. *物理学报*, 2004, **53**(10): 3614–3618.
- [5] Wang E G. Scale Study of Kingtics in Film Growth (I) [J]. *Progress in Physics*, 2003, **23**(1): 1–61.
- [6] 谢婧, 黎兵, 李愿杰, 等. 射频磁控溅射法制备 ZnS 多晶薄膜及其性质 [J]. *物理学报*, 2010, **59**(8): 5750–5753.
- [7] 党新志, 张仁刚, 张鹏, 等. 不同硫压退火对溅射沉积 ZnS 薄膜性能的影响 [J]. *物理学报*, 2023, **72**(3): 152–158.
- [8] 杨扬, 李刚, 金克武, 等. 室温射频磁控溅射制备纳米晶 ZnSX 薄膜及其性能研究 [J]. *光子学报*, 2021, **50**(7): 238–245.
- [9] 杨光, 张仁刚, 陈书真, 等. 低温硫化制备 ZnS 薄膜的物理性质研究 [J]. *原子核物理评论*, 2020, **37**(3): 804–808.
- [10] 李远洁, 朱瑄, 赵玉清. 衬底温度对柔性硫化锌薄膜结构与光学性能的影响 [J]. *真空科学与技术学报*, 2023, **43**(3): 245–251.
- [11] Bashar M S, Rummana M, Munira S, et al. Effect of Rapid Thermal Annealing on Structural and Optical Properties of ZnS Thin Films Fabricated by RF Magnetron Sputtering Technique [J]. *Journal of Theoretical and Applied Physics*, 2020, **14**(2): 53–63.
- [12] 李雄军, 韩福忠, 李东升, 等. CdTe/ZnS 复合钝化层对长波碲镉汞器件性能的影响研究 [J]. *红外与激光工程*, 2016, **45**(9): 5750–5753.