

厚度对 ZnS 薄膜光学特性与力学特性的影响

孟 阳^{1,2}, 陶海军^{2*}, 刘华松^{1*}, 孙 鹏¹, 白金林¹, 杨仕琪¹

(1. 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. 南京航空航天大学 材料科学与技术学院, 江苏 南京 211106)

摘 要: ZnS 是重要的宽光谱光学薄膜材料, 在宽带红外增透膜膜系中常常需要使用几十纳米到几百纳米的 ZnS 薄膜。为了明确厚度对 ZnS 薄膜性能的影响, 使用离子辅助电阻热蒸发法在熔融石英基底上镀制了不同厚度的 ZnS 薄膜, 分析了不同厚度 ZnS 薄膜的光学特性与力学特性。实验数据表明, 随着 ZnS 薄膜厚度的增加, 薄膜晶粒尺寸也随之增大; ZnS 薄膜均呈现压应力, 并且应力随厚度增加而减小; ZnS 薄膜的折射率随着厚度增加而增大, 当膜厚增加到 50 nm 以后, 折射率接近于块状 ZnS 折射率, 进一步增加薄膜厚度折射率趋于稳定值。通过研究, 获得了 ZnS 薄膜膜层厚度对光学和力学特性的影响规律, 可以用于指导高性能宽带红外光学多层膜的设计和制备。

关键词: 光学薄膜; 薄膜性能; 微观结构分析; 硫化锌薄膜; 光学特性; 力学特性
中图分类号: O484 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA20240515

引用格式: MENG Yang, TAO Haijun, LIU Huasong, et al. Effect of thickness on the optical and mechanical properties of ZnS thin films[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2025, 54(3): 20240515.

孟阳, 陶海军, 刘华松, 等. 厚度对 ZnS 薄膜光学特性与力学特性的影响[J]. 红外与激光工程, 2025, 54(3): 20240515.

0 引 言

ZnS 是一种具有多种优良特性的半导体材料, 具有闪锌矿和纤锌矿两种结构, 它的禁带宽度分别为 3.7 eV 和 3.9 eV^[1], 因此在钙钛矿太阳能电池、传感器、探测器等领域得到了广泛应用^[2-5]; 除此之外, ZnS 具备较宽的光学透射带, 可以覆盖 0.38~14 μm 整个光学谱段, 所以常常用作可见与红外谱段的膜层材料^[6-7]。ZnS 薄膜的折射率在可见光范围内为 2.3~2.6, 而在红外范围内折射率约为 2.2; ZnS 薄膜材料可以与 YbF₃、YF₃ 等低折射率氟化物材料组合, 也可以与 Ge 等高折射率材料组合, 用于制备满足不同光学性能需求的多层膜^[8-12]。

在红外光电系统的发展过程中, 通常需要研制宽带光学增透膜。在红外光学多层膜中, ZnS 薄膜材料

可以作为高折射率材料、中折射率材料或低折射率材料, 与其他材料组合设计成多层膜系结构。在多层膜系结构中, 通常需要不同厚度的 ZnS 膜层, 厚度的改变使得 ZnS 薄膜的光学特性和力学特性都发生显著的改变, 进而影响多层膜系的光学透过率和稳定性。因此, 需要获取不同厚度下的 ZnS 薄膜光学和力学特性。

研究人员针对厚度对 ZnS 薄膜光学特性与力学特性的影响已经开展了许多相关研究, 马锦等人^[13]采用磁控溅射法在单晶 Si 基片上制备了不同厚度的 ZnS 膜, 针对其微结构与应力进行了研究, 探究发现了 ZnS 薄膜厚度增大过程中晶粒尺寸增大、应力差减小的变化; MOHAMEDS H 等人^[14]研究了厚度改变对 ZnS 薄膜光电性能的作用, 发现厚度增长对 ZnS 薄膜结晶度有明显改善; HADIA N M A 等人^[15]以热蒸

收稿日期: 2024-11-08; 修订日期: 2024-12-18

基金项目: 国家自然科学基金项目 (61975150); 同济大学先进微结构材料教育部重点实验室开放基金项目; 天津市自然科学基金重点项目 (23JCZDJC00150)

作者简介: 孟阳, 男, 硕士生, 主要从事光学薄膜的设计、制备与测试技术研究。

导师(通讯作者)简介: 陶海军, 男, 副教授, 博士, 主要从事光电材料及器件方面的研究。

刘华松, 男, 研究员, 博士, 主要从事光学薄膜的设计、制备与测试技术研究。

发法制备了不同厚度的 ZnS 薄膜,探究了薄膜厚度对薄膜折射率的影响,镀制的 ZnS 薄膜折射率随着薄膜厚度增加而增大;PRATHAPP 等人^[16]是以紧密间隔热蒸发的方法在玻璃基底上制备了厚度为 100~600 nm 的 ZnS 薄膜,结果证实厚度对 ZnS 薄膜的结构、晶格应变、表面形貌和光电性能有显著影响,厚度增加,从纤锌矿型结构变为闪锌矿型结构,表面粗糙度随着薄膜厚度的增加而增大,而光学带隙随着薄膜厚度的增大,从 3.84 eV 减小到 3.54 eV。

然而,上述研究大多将 ZnS 薄膜的光电性能作为研究重点,并且薄膜厚度基本在 100 nm 以上。当 ZnS 薄膜厚度大于 100 nm 以后,人们已经建立了 ZnS 薄膜厚度与光学特性和力学特性之间的对应关系,这一对应关系能否推及到 100 nm 以下的 ZnS 薄膜还是未知。当膜层厚度小于 100 nm 时,ZnS 薄膜的微观结构随膜层厚度变化较大,小于 100 nm 的薄膜厚度对于其性能的影响则很少报道。在宽带红外多层增透膜中,经常出现厚度在 100 nm 以下的 ZnS 薄层,因此文中研究了 100 nm 以下的 ZnS 薄膜与光学特性和力学特性的关系。使用离子辅助电阻蒸发法制备了不同厚度的 ZnS 薄膜,研究了薄膜厚度对 ZnS 薄膜微观结构、应力、透过率以及光学常数的影响,为实现宽波段红外增透膜的精确制备提供技术支撑。

1 实验

实验以电阻蒸发法在厚度 2 mm、 $\Phi 25$ mm 的熔融石英基底上镀制了不同厚度的 ZnS 薄膜,沉积过程中使用了考夫曼离子源辅助沉积。在沉积之前使用离子源产生的氩离子对基底表面进行预清洁。ZnS 薄膜制备参数如下:沉积温度为 140℃,真空度为 2×10^{-3} Pa,沉积速率为 2.8 nm/s,离子源电压值为 200 V,离子源电流为 92 mA。实时监控镀制过程的温度,以保证基底温度恒定,采用石英晶体膜厚控制仪 (Inficon, IC6) 监控薄膜沉积厚度。薄膜的厚度预置为 40、80、120、240 nm,后文称之为厚度 1 (40 nm)、厚度 2 (80 nm)、厚度 3 (120 nm)、厚度 4 (240 nm)。

使用 Rigaku D/MAX 2500 X 射线衍射仪对不同厚度的 ZnS 薄膜进行结晶特性表征,X 射线管电压和电流为 40 kV 和 200 mA;使用 ZYGO 表面干涉仪测

量薄膜镀制前后的面形,通过曲率半径的变化使用 Stoney 方程^[17]计算薄膜应力;以分光光度计 (Lambda 900, PE, Waltham, MA, USA) 测试了薄膜的透过率,基于全光谱拟合法从薄膜的光谱曲线获取薄膜的光学常数和厚度。

2 结果与分析

2.1 薄膜结构

ZnS 晶体有面心立方闪锌矿型和六方纤锌矿型结构两种结构,通过对不同厚度的 ZnS 薄膜进行 X 射线衍射测试,衍射角度测试范围为 $5^\circ \sim 90^\circ$,得到的薄膜 XRD 图如图 1 所示。

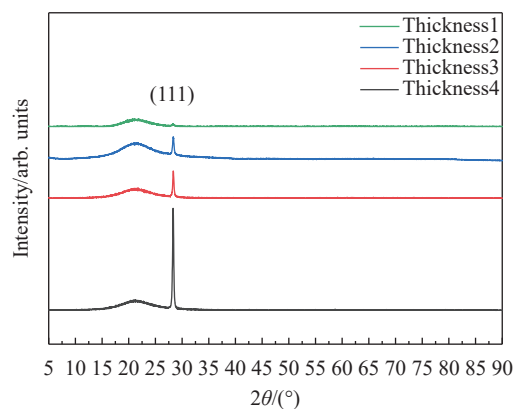


图1 不同厚度的 ZnS 薄膜的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of ZnS films with different thicknesses

通过 Scherrer 方程^[18]估算薄膜的晶粒尺寸,得到不同厚度 ZnS 薄膜的平均晶粒尺寸,如图 2 所示。

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

式中: K 为 Scherrer 常数; λ 为 X 射线波长; β 为衍射峰的半峰高宽; θ 为衍射角。

在图 1 的 XRD 图谱中都出现了明显的单一尖锐衍射峰和弥散峰,弥散峰在 21.3° 左右,尖锐衍射峰在 28.3° 左右,弥散峰为熔融石英基板无定形微结构的衍射峰;位于 $2\theta=28.3^\circ$ 位置的尖锐衍射峰为 ZnS 薄膜的衍射峰,尖锐衍射峰表明镀制的 ZnS 薄膜都具有较好的结晶微结构。通过比对 PDF 卡片进行分析,可以确定尖锐衍射峰对应于 ZnS 的立方结构闪锌矿 (111)。分析图 2 中所获信息可知,随着膜厚的增长,平均晶粒尺寸有明显的增长。

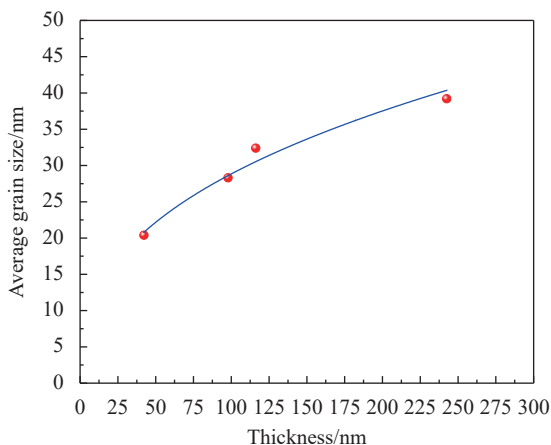


图2 不同厚度 ZnS 薄膜的晶粒尺寸

Fig.2 Grain size of ZnS thin films with different thicknesses

结合图1和图2可以看出, ZnS 薄膜厚度的改变对衍射峰强度影响很大, 厚度4的 ZnS 薄膜的衍射强度远远超出厚度1的 ZnS 薄膜的衍射强度, 说明(111)衍射峰的强度随着薄膜厚度的增加有明显的增强。经过计算发现, 晶粒尺寸变化, ZnS 薄膜的厚度增加也导致晶粒尺寸变大, 表明薄膜厚度的增加显著改善了薄膜的结晶性能。这说明在薄膜生长越厚越有利于薄膜的结晶。

2.2 厚度对薄膜应力的影响

对于红外光学多层膜, 过大的应力可能会使基板产生严重的形变, 从而导致膜层脱落, 为此需要研究薄膜厚度与应力之间的关系。

图3所示为厚度2 mm、 $\Phi 25$ mm 的石英基底的 ZnS 薄膜的应力与膜层厚度的关系。应力测试使用的 ZnS 薄膜制备时的工艺参数与实验部分制备的 ZnS 薄膜相同。从图3中可以看出, 制备的 ZnS 薄膜应力均为压应力, 随着薄膜厚度的增加, 薄膜压应力整体呈现降低的趋势。

ZnS 薄膜应力是本征应力和热应力共同作用的结果。不同厚度薄膜制备过程中并未改变温度, 因此薄膜厚度的改变影响了本征应力, 推测 ZnS 薄膜应力产生的原因是可能是 ZnS 薄膜的缺陷导致的。一部分的 ZnS 薄膜应力是晶体内缺陷导致的, 通过对前文的分析, 已经明确随着厚度增加改善了薄膜结晶性能, 归因于晶粒尺寸增加, 晶粒边界之间的晶格缺陷减少, 薄膜中缺陷密度降低, 使得薄膜应力随着厚度增加而减少。闪锌矿 ZnS 薄膜中压应力随着厚度增

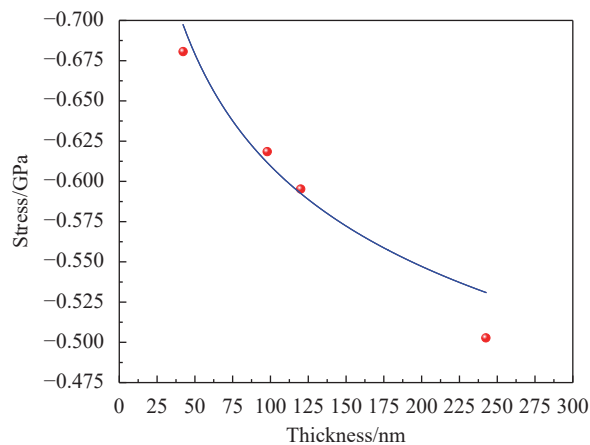


图3 不同厚度的 ZnS 薄膜所受应力

Fig.3 Stress on ZnS thin films of different thicknesses

大而减小, 与 PRATHAP P 等人^[16]的研究趋势一致。

2.3 厚度对薄膜光学性质的影响

对不同厚度的 ZnS 薄膜光谱透过率进行测试, 使用了 PE 公司的 Lambda900 分光光度计, 测试光谱波长范围为 220~2500 nm。不同厚度的 ZnS 光谱透射率曲线如图4所示。

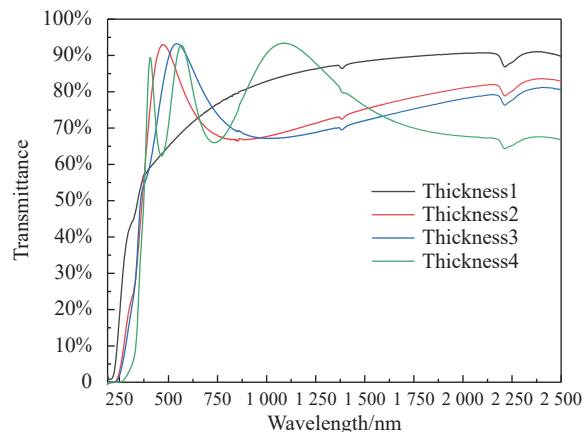


图4 不同厚度 ZnS 薄膜的透射率曲线

Fig.4 Optical transmittance of ZnS thin films with different thicknesses

从图4中可以看出, ZnS 薄膜在 400 nm 波长以上透过率迅速提升, 在可见光和近红外区域具有较高的透过率, 在紫外区的透射率很低, 随着薄膜厚度的增加, 光谱的紫外吸收边逐渐向长波长方向移动。基于常用的单层膜 Cauchy 色散模型, 对薄膜进行光谱反演拟合, 得到了不同厚度的薄膜光学常数, 测试了薄膜 220~2500 nm 的消光系数, 在 400 nm 后消光系数均接近 0, 在 220~2500 nm 波长范围内薄膜的折射率

随厚度改变较为明显,但是并没有显著的变化规律,推测模型无法准确描述薄膜情况。文中希望可以更准确地对 ZnS 薄膜进行光谱拟合,以探明二者之间的规律。

由前文已知,薄膜厚度增加有利于 ZnS 薄膜的结晶,不同厚度的 ZnS 薄膜晶粒的生长会出现明显的差异,这使得单层模型无法准确描述 ZnS 薄膜。为此,需要结合 ZnS 薄膜的结构特性对单层膜型进行优化。因此,使用将单膜分解为多层膜的光学常数拟合方法,以此从单层膜拟合到四层多层膜,分别对应于四个不同厚度的 ZnS 薄膜,即可以使用较薄的薄膜辅助拟合较厚的薄膜,借助厚度 1 的薄膜结构拟合厚度 2 的薄膜的结构,厚度 2 的薄膜用双层膜结构拟合;然后用得到的双层膜结构辅助拟合厚度 3 薄膜,得到厚

度 3 薄膜的三层膜结构拟合;同理,使用三层膜结构替换厚度 4 薄膜中相同厚度,再拟合剩余部分,最后得到了四层膜拟合的厚度 4 (240 nm) 薄膜模型。

上述的光学常数反演方法,使用了由 Gaussian 振子、Psemi-M0 振子和 Psemi-Tri 振子组合的 PSEMI 色散振子模型,对不同厚度 ZnS 薄膜的光谱透过率进行反演计算。PSEMI 振子模型都由四个多项式样条函数连接,拟合过程需要调控七个参数。

基于 PSEMI 色散振子模型,分布拟合得到的折射率色散如图 5 所示,拟合曲线与光谱透射曲线基本相符,这说明将镀制得到的单层 ZnS 薄膜拆分成不同厚度的 ZnS 薄膜组合而成的多层膜更能准确表述其结构。

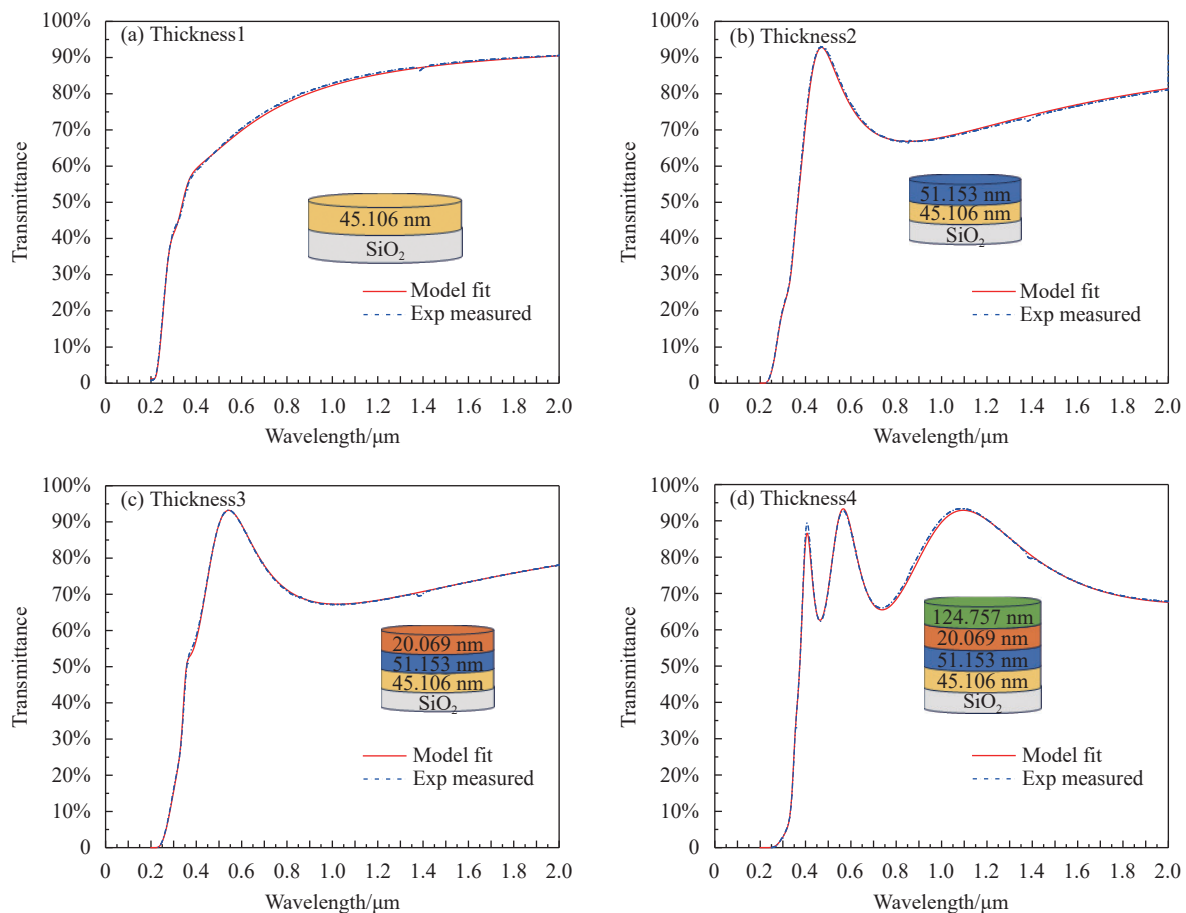


图 5 PSEMI 模型拟合曲线与不同厚度 ZnS 薄膜的透射率曲线

Fig.5 Fitting curves of the PSEMI model and transmission spectra of ZnS thin films with different thicknesses

因为镀制工艺因素的影响,最后镀制得到的薄膜厚度与预计厚度相比存在误差,PSEMI 模型拟合得到

的各薄膜厚度为厚度 1(45.106 nm)、厚度 2(96.259 nm)、厚度 3(116.328 nm)、厚度 4(241.085 nm)。

在上述拟合中将单层 ZnS 薄膜视为数层不同厚度 ZnS 薄膜组合而成的多层膜,为模型中每一层 ZnS 薄膜都建立相对应的介电函数模型,并得到了各层拟合 ZnS 薄膜的光学常数。厚度 4 的 ZnS 薄膜各层厚度为 45.106、51.153、20.069、124.757 nm。整体的多层膜结构如图 6 所示。通过对比各层 ZnS 薄膜的光学常数,确认结果是否与厚度变化相关,拟合得到的 220~2500 nm 范围内不同厚度的 ZnS 薄膜消光系数,在 400 nm 以后消光系数基本接近 0,并且随着厚度变化,ZnS 薄膜消光系数变化不大,ZnS 薄膜的 PSEMI 模型中各层的折射率如图 7 所示,600 nm 时各层 ZnS 薄膜的折射率如图 8 所示。

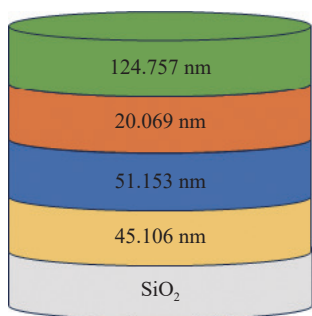


图 6 PSEMI 模型拟合得到的 ZnS 薄膜的模型

Fig.6 The model of ZnS thin film obtained by PSEMI model

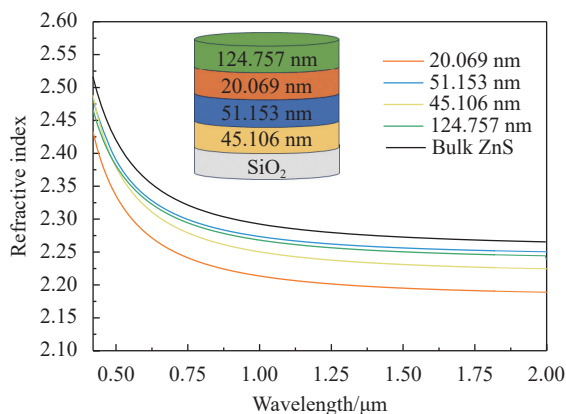


图 7 PSEMI 模型不同厚度的 ZnS 薄膜的折射率曲线

Fig.7 Refractive index curves of ZnS thin films with different thicknesses using PSEMI model

从图 7 中可以看出,薄膜的折射率随着波长的增大而不断减小,符合正常的色散现象。从图 8 中可以看出,在同一波长下,薄膜的折射率明显会随着厚度的增加而增大,当薄膜厚度增长到 50 nm 以后,薄膜

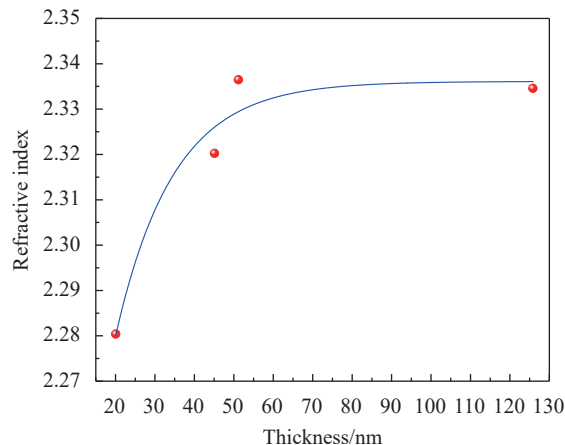


图 8 波长为 600 nm 时不同厚度 ZnS 薄膜的折射率曲线

Fig.8 Refractive index curves of ZnS thin films with different thicknesses at a wavelength of 600 nm

折射率增大到接近块状 ZnS 时,折射率不再增长而保持稳定。

薄膜的折射率与聚集密度相关^[19],二者满足以下关系^[20]:

$$p \frac{n_b^2 - n^2}{n_b^2 + 2n^2} + (1 - p) \frac{1 - n^2}{1 + 2n^2} = 0 \quad (2)$$

式中: p 代表聚集密度; n_b 为块状材料的折射率; n 为薄膜的折射率。

从图 7 中可以得到 532 nm 时不同厚度 ZnS 薄膜的折射率与块状 ZnS 材料的折射率,通过公式 (2) 计算可得图 9。

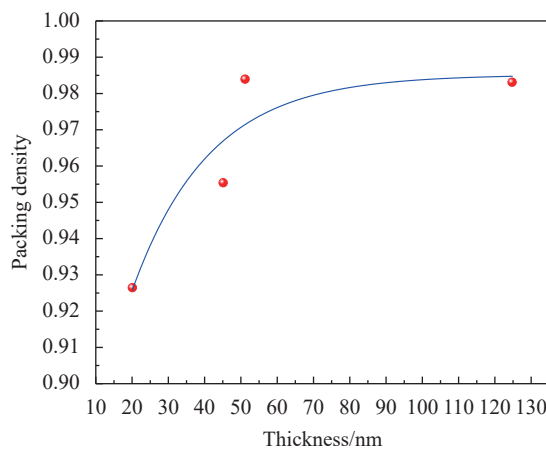


图 9 波长为 532 nm 时不同厚度 ZnS 薄膜的聚集密度曲线

Fig.9 Packing density of ZnS thin films grown uniformly with different thicknesses at a wavelength of 532 nm

从图 9 中可以看出,随着薄膜厚度增加,聚集密

度也随之增大,厚度大到 50 nm 时聚集密度开始保持稳定。由此可得,将膜层拆分成层的拟合方法更能反映实际薄膜的结构,ZnS 薄膜的折射率随厚度增加而增大,直至接近块状 ZnS 折射率,此后膜厚增加而折射率保持稳定。

3 结 论

通过研究薄膜厚度对 ZnS 薄膜光学特性以及力学特性的影响,得到了以下结论:

1) 随着薄膜厚度的增加,ZnS 薄膜平均晶粒尺寸也随之增大;

2) 不同厚度的 ZnS 薄膜所受应力均为压应力,随着薄膜厚度的增加,薄膜受到的压应力整体呈现减小的趋势;

3) 使用了一种将单层 ZnS 薄膜分层拟合的光谱拟合方法,拟合结果更加接近 ZnS 薄膜的实际情况;

4) ZnS 薄膜的折射率随着薄膜厚度的增加而增加,在薄膜厚度超过 50 nm 后,折射率接近块状 ZnS,继续增加薄膜厚度,ZnS 薄膜折射率逐渐趋于稳定。

参考文献:

- [1] PATEL S P, PIVIN J C, PATEL M K, et al. Defects induced magnetic transition in Co doped ZnS thin films: Effects of swift heavy ion irradiations [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2012, 324(13): 2136-2141.
- [2] HICHEM F, DJEFFAL F, DRISSI L B. Performance improvement of Perovskite/CZTS tandem solar cell using low-cost ZnS/Ag/ITO multilayer spectrum splitter [J]. *Superlattices and Microstructures*, 2020, 148(12): 106727.
- [3] FANG X, ZHAI T, GAUTAM U, et al. ZnS nanostructures: from synthesis to applications [J]. *Progress in Materials Science*, 2011, 56(2): 175-287.
- [4] KAGALAGODU P, RAO G, ASHITH V K, et al. The effect of 8 MeV electron beam irradiation on the structural, optical and photoluminescence properties of ZnS thin films [J]. *Ceramics International*, 2018, 45(2): 2576-2583.
- [5] VIDAL J, MELO O D, VIGIL O, et al. Influence of magnetic field and type of substrate on the growth of ZnS films by chemical bath [J]. *Thin Solid Films*, 2002, 419(1-2): 118-123.
- [6] YU T, ZHU F, LIU D, et al. Design and deposition of broadband IR antireflection coatings on ZnS lenses [J]. *Acta Optica Sinica*, 2005, 25(2): 270-273. (in Chinese)
- [7] TANG J, GU P, LIU X, et al. Modern Optical Thin Film Technology[M]. Hangzhou: Zhejiang University Press, 2006. (in Chinese)
- [8] WANG Y, ZHU F, ZHANG F. Design and fabrication of wide three-band infrared antireflection coatings for Ge window from 3.5-12.5 μm [J]. *Optics & Optoelectronic Technology*, 2005, 3(1): 32-34. (in Chinese)
- [9] YU J S, JUNG S, CHO J W, et al. Ultrathin Ge-YF₃ antireflective coating with 0.5% reflectivity on high-index substrate for long-wavelength infrared cameras [J]. *Nanophotonics*, 2024, 13(21): 4067-4078.
- [10] LI Z, LIU H, SUN P, et al. Design and preparation of laser/long-wave infrared dual-band antireflection thin-film [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2022, 51(3): 20210944. (in Chinese)
- [11] LIU F, JIAO H, ZHANG J, et al. High performance ZnS antireflection sub-wavelength structures with HfO₂ protective film for infrared optical windows [J]. *Optics Express*, 2021, 29(20): 31058-31067.
- [12] CHENG H, YU X, PENG L, et al. LaF₃-ZnS-Ge high-durability MWIR antireflective film on Ge substrate [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2019, 48(11): 1117001. (in Chinese)
- [13] MA J, MA Y, SONG X, et al. Effect of thickness on properties of ZnS thin films [J]. *Journal of Hefei University of Technology(Natural Science Edition)*, 2007, 30(1): 7-10. (in Chinese)
- [14] MOHAMED S H, EL-HAGARY M, EMAM-ISMAIL M. Thickness and annealing effects on the optoelectronic properties of ZnS films [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2010, 43(7): 075401.
- [15] MOHAMED S, HADIA N M A, AWAD M, et al. Effects of thickness and Ag layer addition on the properties of ZnS thin films [J]. *Acta Physica Polonica A*, 2019, 135(3): 420-425.
- [16] PRATHAP P, REVATHI N, VENKATA SUBBIAH Y P, et al. Thickness effect on the microstructure, morphology and optoelectronic properties of ZnS films [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2008, 20(3): 035205.
- [17] YU Y, YUAN W, QIAO D. Application of curvature measuring residual stresses in thin films [J]. *Journal of Mechanical Engineering*, 2007, 43(3): 78-81. (in Chinese)
- [18] HE Y, WU G, LI A, et al. Microstructure and optical constants of sputtering Ag films with different thicknesses [J]. *Acta Optica Sinica*, 2002, 22(6): 678-682. (in Chinese)
- [19] JAIN P, PALAKKANDY A. Influence of Grain size on the band-gap of annealed SnS thin films [J]. *Thin Solid Films*, 2013, 548(23): 241-246.
- [20] FU X, WANG S, DENG D, et al. ZrO₂ Films with variable refractive index by glancing angle deposition [J]. *Chinese Optics Letters*, 2006, 4(4): 247-248.

Effect of thickness on the optical and mechanical properties of ZnS thin films

MENG Yang^{1,2}, TAO Haijun^{2*}, LIU Huasong^{1*}, SUN Peng¹, BAI Jinlin¹, YANG Shiqi¹

(1. Tianjin Key Laboratory of Optical Thin Film, Tianjin Jinhang Institute of Technical Physics, Tianjin 300308, China;

2. College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 211106, China)

Abstract:

Objective ZnS is an important infrared material, and ZnS thin films with thicknesses ranging from several nanometers to hundreds of nanometers are often used in broadband infrared anti-reflection film systems. The change in thickness significantly alters the optical and mechanical properties of ZnS thin films, thereby affecting the optical transmittance and stability of multilayer film systems. Therefore, it is necessary to obtain accurate information on the influence of thickness on the characteristics of ZnS thin films.

Methods This article explores the influence of thickness below 100 nanometers on the properties of thin films. ZnS thin films with different thicknesses were deposited on a SiO₂ substrate using ion-assisted resistive thermal evaporation. The crystallographic properties of the thin films were characterized using a Rigaku D/MAX 2500 X-ray diffractometer, with X-ray tube voltage and current set to 40 kV and 200 mA, respectively. The surface profile of the thin film before and after deposition was measured using a ZYGO surface interferometer, and the film stress was calculated using the Stoney equation based on the change in curvature radius. The transmittance of the thin film was measured using a spectrophotometer (Lambda 900, PE, Waltham, MA, USA), and the optical constants and accurate thickness of the thin film were obtained by fitting its spectral curve using a full-spectrum fitting method.

Results and Discussions The optical and mechanical properties of the ZnS thin films with different thicknesses were analyzed. Figure 1 and Fig.2 illustrate that the ZnS film is sphalerite structure, and the grain size of the film increases with the increase of film thickness. As illustrated in Fig.3, the thin film exhibited compressive stress, and the stress decreased as the thickness increased. Through the analysis of the previous part, it has been clear that the crystallization property of the film is improved with the increase of thickness, which is attributed to the increase of grain size, the reduction of lattice defects between grain boundaries, and the decrease of defect density in the film, so that the film stress decreases with the increase of thickness. The grain growth of ZnS films with different thicknesses is obviously different, which makes it impossible to describe ZnS films accurately by single-layer model. The structure of ZnS films can be more accurately described by dividing the single ZnS films into ZnS films with different thicknesses. As shown in the figure, the single-layer ZnS film is regarded as a multilayer film composed of several layers of ZnS films of different thicknesses in the fitting. The corresponding dielectric function model is established for each layer of ZnS film in the model, and the optical constant of each layer of fitted ZnS film is obtained. As illustrated in Fig.7, the refractive index of the ZnS thin film increased as the thickness increased, and when the film thickness increased to 50 nm, the refractive index increased to a value close to the refractive index of bulk ZnS. The refractive index of the ZnS thin film no longer increased but remained stable when the thickness increased further.

Conclusions This article uses ion-assisted resistive thermal evaporation to prepare ZnS thin films of different

thicknesses. The study found that as the film thickness increased, its crystalline properties improved and the stress it experienced decreased. The spectral fitting method of single-layer ZnS thin film is applied, and the fitting results are closer to the actual situation of ZnS thin film. Its refractive index increased until it approached the refractive index of the bulk material. By studying the influence of film thickness on the performance of ZnS thin films, the rules for designing and fabricating high-performance multilayer films can be guided.

Key words: optical thin film; film properties; microstructure analysis; zinc sulfide thin film; optical properties; mechanical properties

Funding projects: National Natural Science Foundation of China (61975150); Open Subject Fund of Key Laboratory of Advanced Microstructure Materials of Tongji University; The National Science Foundation of Tianjin (23JCZDJC00150)