

溅射功率对金属锰膜光学性质的影响*

唐华杰 张晋敏[†] 金浩 邵飞 胡维前 谢泉

(贵州大学电子信息学院, 贵州大学新型光电子材料与技术研究所, 贵阳 550025)

(2013年9月3日收到; 2013年9月28日收到修改稿)

采用磁控溅射方法在 Si(111) 基片上制备金属锰膜, 用椭圆偏振光谱在入射光子能量为 2.0—4.0 eV 范围内研究了溅射功率对薄膜光学性质的影响. 利用德鲁得 - 洛伦兹色散模型对椭圆偏振数据进行拟合, 结果表明在测量范围内随溅射功率增加薄膜的折射率减小; 消光系数随入射光子能量增加先增加后减小, 在 3.0 eV 附近处出现极大值, 并且极大值所处的位置随溅射功率增加而向低能方向移动, 这主要与溅射沉积的锰薄膜的质量有关, 且随溅射功率的增加薄膜的消光系数逐渐趋近于金属锰的数值. 研究结果还表明溅射功率的增加减少了薄膜中的空隙, 有利于薄膜的生长.

关键词: 磁控溅射, 金属锰膜, 椭圆偏振光谱, 德鲁得 - 洛伦兹色散模型

PACS: 78.66.-w, 78.20.Ci, 81.15.Cd

DOI: 10.7498/aps.62.247803

1 引言

金属硅化物以其优异的高温抗氧化性和导电、传热性, 作为高温抗氧化涂层, 集成电路电互连、电极薄膜, 光电信息等功能用材料而进行了比较广泛的研究并获得应用^[1-4]. 在众多金属间化合物中, 以 β -FeSi₂^[5], MgSi₂^[6], MnSi_{1.75}^[7] 为代表的半导体材料具有低成本、环境友好以及高可靠性等优点而备受研究者关注. 研究表明, 高锰硅 MnSi_{1.75} 具有 0.77 eV 直接带隙值^[8], 在近红外区具有较高的发光效率和光电响应并且与近红外 (1.55 μ m) 光纤通信窗口匹配, 因此高锰硅在光电子领域具有较强的应用潜力, 是新一代环保型光电器件的重要候选材料. 制备性能优异的欧姆接触电极对器件实用化的意义重大. Petrova 等^[9] 采用真空浇铸工艺制备 MnSi_{1.75}/Cr 欧姆电极, 研究表明, 由于 Mn-Cr 金属间化合物的存在有利于降低电极的能量损耗. Shi 等^[10] 从机械和热稳定性角度比较了 MnSi_{1.75}-M (M = Co, Ni, Cr,

Ti, Mo) 以及 MnSi_{1.75}-M_xSi_y (M_xSi_y = MnSi, TiSi₂) 电极的性能; 而 Kamilov 等^[11] 用高锰硅薄膜制备的红外探测器具有小于 10⁻⁶ s 的响应时间以及 500 μ V/W 的转换系数, Shukurova 等^[12] 制备了 MnSi_{1.75}/Si(Mn)/MnSi_{1.75} 以及 MnSi_{1.75}/Si/M (M 是金属) 两种结构的光电二极管, 并在低温下测试了其光电流 (I_{ph}) 与暗电流 (I_d), 结果表明低温下的光电二极管具有高的光灵敏度 ($I_{ph}/I_d \geq 10^9$). 然而由于 Mn-Si 包晶反应特点, 单晶高锰硅生长过程会出现金属相的 MnSi, 这严重影响到高锰硅器件的性能^[13], 目前有多种改善高锰硅性能的制备方法, 如离子束注入^[14]、机械合金化^[15]、放电等离子体烧结^[16] 等, 而 Hou 等^[17] 用磁控溅射制备的 MnSi_{1.75} 薄膜表现为独特的 n 型半导体且其性能也优于通常的 p 型 MnSi_{1.75}. 由于溅射生长的薄膜质量对材料制备影响重大, 并且与金属锰膜有关的光学性质报道较少, 因此本文以金属锰膜为研究对象, 采用射频磁控溅射技术在 Si 基片上沉积金属锰膜.

椭圆偏振测量技术是利用入射偏振光在待测样品表面反射前后偏振状态的改变来获得样品

* 国家自然科学基金 (批准号: 61264004)、贵州省自然科学基金 (批准号: 黔科合 J 字 [2013]2119)、贵州省优秀教育科技人才省长基金 (批准号: 黔省专合字 [2011]40)、贵州省教育厅“125”重大科技专项项目 (批准号: 黔教育合重大专项字 [2012]003)、贵州省科技创新人才团队建设项目 (批准号: 黔科合人才团队 (2011)4002) 和贵州省科技攻关项目 (批准号: 黔科合 GY 字 (2011)3015) 资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: jmzhang@gzu.edu.cn

表面、界面信息以及光学性质的一种光学测试方法^[18-20]. 由于具有测量精确可靠、适用范围广、对样品无损伤等优点而被广泛应用于薄膜生长过程的监测与控制以及材料光学常数的测量^[21-23]. 本文用可变入射角全自动椭圆偏光谱仪研究磁控溅射制备的金属 Mn 膜的光学常数, 并分析了溅射功率对薄膜光学性质的影响.

2 实验

2.1 薄膜制备

样品制备采用沈科仪高真空磁控溅射系统, 溅射靶材是纯度为 99.95% 的金属 Mn 靶, 基片为单面抛光的高阻 Si(111). 溅射前基片先后经丙酮、酒精超声清洗 30 min, 氢氟酸溶液 ($V_{\text{FH}} : V_{\text{H}_2\text{O}} = 1 : 50$) 浸泡 1 min, 蒸馏水超声清洗 30 min, 最后经反溅清洗 10 min 送入溅射室. 反溅参数为本底真空 8.3×10^{-5} Pa, 功率 105 W, 溅射气压 6 Pa; 溅射室本底真空为 2.0×10^{-5} Pa, 溅射气压 2.0 Pa, Ar 气流量为 20 sccm (1 sccm = 1 mL/min), 溅射功率分别为 60, 70, 80, 90 和 100 W.

2.2 椭圆偏振光谱测量

薄膜的光学性质采用复旦大学研制的可变化入射角全自动椭圆偏光谱仪测量. 测量在室温下进行, 入射角分别取 $65^\circ, 70^\circ, 75^\circ$, 测量的能量范围为 2.0—4.0 eV, 基本椭圆偏参数 Δ 和 ψ 定义为: $\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \psi e^{i\Delta}$, 其中 r_p, r_s 分别为偏振光在与入射面水平和垂直方向上的菲涅耳反射系数^[18], 通过测量反射光的偏振状态可得到椭圆偏振参数 Δ, ψ . 而 Δ, ψ 与被测样品的结构与光学性质密切相关, 对测得的 Δ, ψ 采用合适的模型进行拟合就可以得到样品的结构与光学参数.

3 结果与讨论

3.1 光学模型

测量得到的椭圆偏振数据需依据实际情况建立适合的物理结构模型和色散模型进行拟合以便得到光学常量等信息. 考虑到改变入射角得到的数据基本不变, 且样品在测量能量范围内吸收大, 可

以忽略衬底的影响, 因此可选用均质的空气/锰膜两相物理结构模型^[24]. 沉积的薄膜为金属, 金属中有自由电子也有束缚电子, 可用德鲁德模型描述自由电子带内的色散行为, 洛伦兹振子模型描述电子带间及与晶格作用的色散行为^[25-27], 因此本文采用二振子的德鲁德-洛伦兹模型对 Δ, ψ 进行拟合, 其色散关系为

$$\varepsilon = 1 + \frac{A_1^2}{E_1^2 - E^2 + i\hbar\Gamma_1 E} + \frac{A_2^2}{E_2^2 - E^2 + i\hbar\Gamma_2 E} - \frac{\hbar^2 \omega_p^2}{E^2 + i\hbar\Gamma_3 E}, \quad (1)$$

$$A_i^2 = \frac{\hbar^2 e^2 n_i^*}{\varepsilon_0 m^*}, \quad (2)$$

$$\omega_p^2 = \frac{e^2 n_f^*}{\varepsilon_0 m^*}, \quad (3)$$

其中 m^*, e 分别为电子有效质量和电子电量; n_i^*, n_f^* 分别为带间跃迁与自由电子的有效电子密度; E_i 为共振能量; ω_p 为自由电子等离子体频率; $\Gamma_i (i = 1, 2, 3)$ 为相应的阻尼系数; A_i 为振子振幅.

图 1 是在不同的溅射功率下沉积的金属锰膜的椭圆偏参数测量结果与采用德鲁德-洛伦兹模型拟合的结果. 由图可知 Δ 在测量的光子能量范围内实验数据与拟合结果符合, 而 ψ 的实验数据与拟合结果存在差异, 这是由于在溅射过程中锰是以气相的形态在衬底上按三维岛状生长模式成核长大, 在未退火的情况下样品表面存有空隙造成表面粗糙, 采用均质模型拟合与实验有偏差, 另外对于表面粗糙的样品其色散模型应采用有效介质理论进行修正^[19,23].

表 1 拟合参数

功率/W	A_1	A_2	$\hbar\omega_p$	E_1	E_2
60	1.12813	2.73433	14.08115	3.92469	2.08576
70	1.10299	2.76915	14.22897	3.92944	2.06897
80	1.03858	2.75066	14.03139	3.90914	2.06897
90	0.96070	2.79809	13.99370	3.91597	1.99869
100	0.89800	2.85000	13.98140	3.87700	2.01700

表 1 列出拟合 ψ 得到的与电子浓度以及共振能量有关的参数. 利用表中数据计算得到金属锰的 ω_p 为 10^{16} Hz 数量级, 这与文献^[25, 28] 基本符合. 由 (2) 式可知 A_i 越大载流子有效浓度越高, 分析表 1 数据可发现共振能量越大有效载流子浓度越低, 按玻尔兹曼统计可知电子占据能态的概率随能量增加是按指数递减的, 能量越高电子占据能态

的可能性越小,从这个角度可以说明高能态的共振能量有效电子浓度较少;由(2)和(3)式可以知道有效的电子浓度与表1中的参数相关.为了说明溅射功率对薄膜光学性质的影响,本文利用表1的数据计算了不同功率下自由电子与束缚电子浓度的比例,得到图2.图2表明随着溅射功率的增加自由电子含量增加并趋于饱和,说明随着溅射功率的增加

薄膜中金属含量越来越多.这是因为随着功率的增加,一方面Ar离子能量增加提高了溅射产额,因而单位时间内有更多的原子可能吸附于衬底上;另一方面功率的增加使得吸附原子的能量增大至大于扩散激活能,提高了吸附原子在衬底上的扩散能力,为薄膜的成核长大提供了有利条件.正因如此,不同功率下沉积的薄膜的光学性质才有所差异.

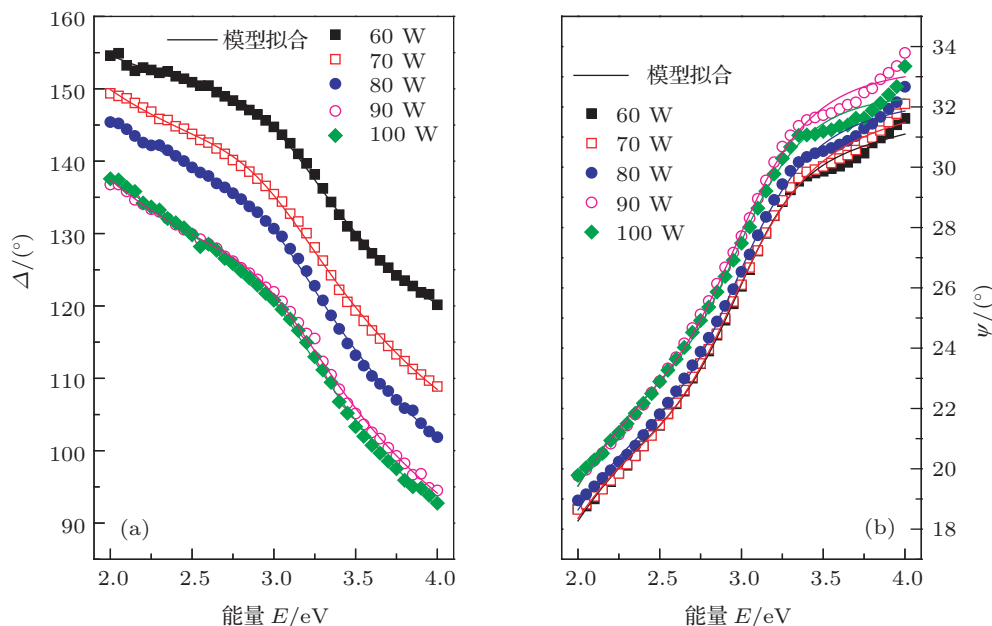


图1 不同功率下沉积样品的椭圆参数 (a) Δ (符号点)与模型拟合(线型);(b) ψ (符号点)与模型拟合(线型)

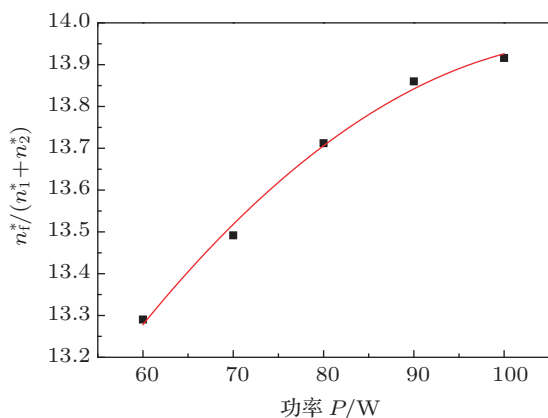


图2 自由电子的含量与溅射功率的关系

3.2 溅射功率对金属锰膜光学常数的影响

图3是不同溅射功率下制备的样品的折射率、消光系数与入射光子能量的关系曲线.图3(a)表明:在测量的光子能量范围内,由于样品组成相近,五条曲线基本平行且折射率随着光子能量的增大而

减少,属于正常色散;然而随着溅射功率的增加各试样的折射率的范围相差较大,而低溅射功率试样的折射率与Si的折射率数据符合的较好,这表明低功率下溅射的锰原子并未按层状生长模式覆盖衬底以致Si衬底裸露而表现Si的光学性质.图4给出了折射率随溅射功率变化的规律,图中 n_D 表示入射光为 $\lambda = 587.6 \text{ nm}$ 时的折射率(通常将其作为材料的折射率或平均折射率).由图4可见,随着溅射功率的增加, n_D 减少,溅射功率越大其数值接近O'Bryan^[29]测量块体锰的数值,表明随着溅射功率的增加薄膜的光学性质表现金属锰的特性,这与不同功率下溅射沉积的锰的含量有关,与上文拟合结果相符.上述分析表明,溅射功率增加的过程是薄膜逐渐覆盖基片的过程,因而90—100 W之间生长的薄膜较均匀.

图3(b)说明不同溅射功率下沉积的试样的消光系数先随入射光子能量增加而增加,在3.0 eV左右达到极大值,在3.0—4.0 eV能量范围随着入射

光子能量增加而减少. 消光系数的极大值 (k_{\max}) 处于以电子为谐振子的共振频率区, 随着入射光子的能量接近本征频率附近, 由于共振吸收, 消光系数开始下降. 仔细考查图 3(b) 还可以看出不同溅射功率下沉积的样品 k_{\max} 所处的位置不同. 为了说明溅射功率对消光系数的这种影响, 图 5 给出不同样品 k_{\max} 所处的能量位置曲线. 由图 5 可知随着溅射功率的增加消光系数极值所处位置向低能量方向移动. 消光系数反映材料对光的吸收, 可从材料对光的吸收来考虑消光系数的变化. 在注入效应未表现

之前, 溅射率随功率的增加而增加, 所以溅射功率的增加有利于锰原子沉积到基片, 使基片上的锰含量增加; 除此之外, 随溅射功率增加, 沉积在基片的原子动能增大使得成核率增加, 有利于锰薄膜的生长. 由于锰原子的质量比硅原子大, 所以溅射功率大的试样谐振子的质量比溅射功率小的大, 一般来说谐振子质量越大振幅就小, 同时材料对光的吸收与振幅平方成正比, 所以随着功率的增加, 振动振幅降低, 这与表 1 中模型拟合一致. 说明薄膜随溅射功率增加而对光的吸收降低, 表现出图 5 的规律.

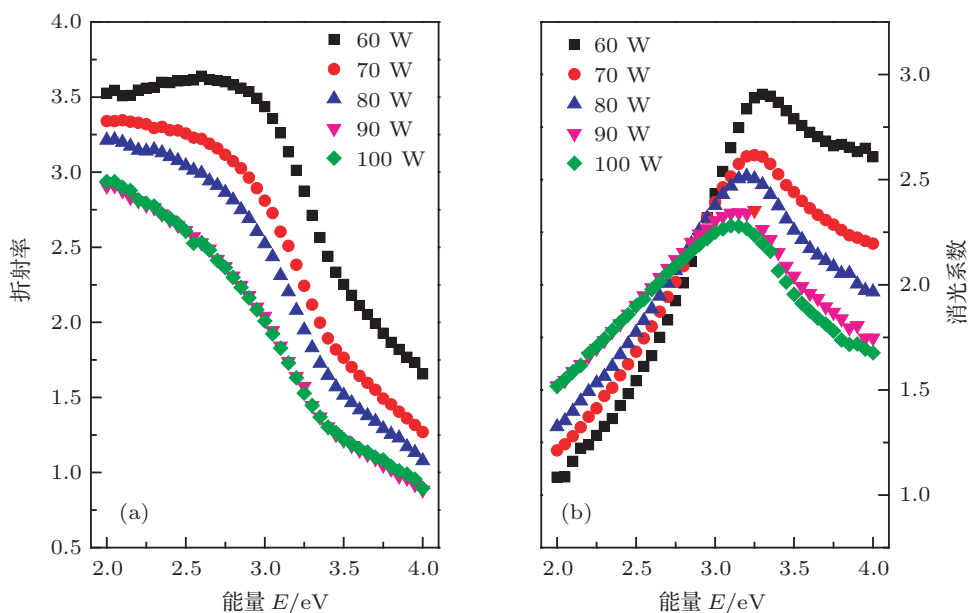


图 3 不同溅射功率沉积的金属锰膜光学常数随入射光子能量的变化曲线 (a) 折射率; (b) 消光系数

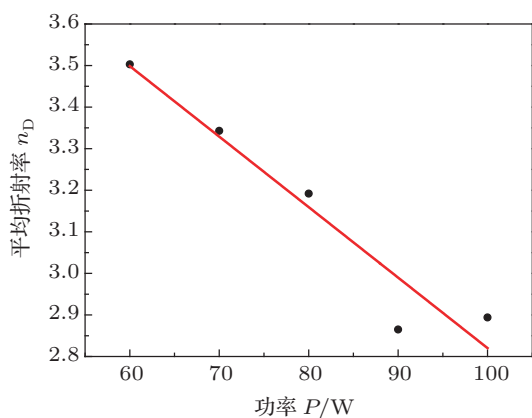


图 4 折射率 n_D 随溅射功率的变化

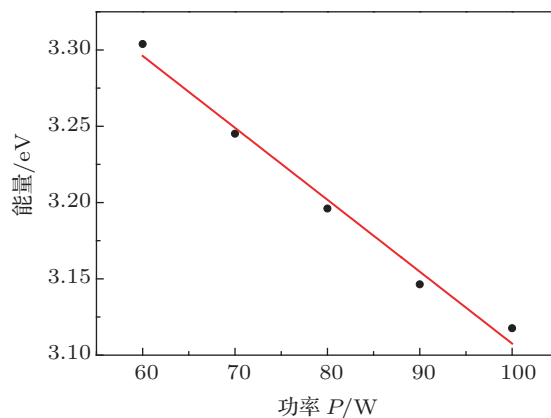


图 5 消光系数 k_{\max} 位置随功率的变化曲线

4 结论

用椭圆偏振光谱研究了溅射功率 (60—100 W) 对磁控溅射制备的金属锰膜光学性质的影响, 利用

德鲁得 - 洛伦兹谐振子模型对椭圆偏数据进行拟合, 分析表明薄膜表面有空隙且功率的增加有利于减少空隙. 样品的折射率的变化范围在 1.0—3.5 之间且随入射光子能量增加而减少表现出正常色散, 随

着溅功率的增加薄膜折射率减少,这与不同溅射功率下沉积的薄膜中锰含量有关;消光系数变化范围在 1.0—2.9 之间,且随入射光子能量增加先增加后

减少在 3.0 eV 附近存在极值,该极值位置随溅射功率的增加而产生红移,而且随溅射功率的增加薄膜的消光系数逐渐趋近于金属锰的数值.

- [1] Tu H L, Wang L, Du J 2009 *Rare Metals* **33** 453 (in Chinese) [屠海令, 王磊, 杜军 2009 稀有金属 **33** 453]
- [2] Ma Q, Yan B J, Kang M K, Yang Y Q 1999 *Rare Metal Mat. Eng.* **28** 10 (in Chinese) [马勤, 阎秉钧, 康沫狂, 杨延清 1999 稀有金属材料与工程 **28** 10]
- [3] Higgins J M, Schmitt A L, Guzei I A, Guzei, Ilia A, Song J 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 16086
- [4] Peng Z L, Liang S 2008 *Chin. Phys. Lett.* **25** 4113
- [5] Peng Z L, Liang S, Deng L G 2009 *Chin. Phys. Lett.* **26** 127301
- [6] Yang M J, Shen Q, Zhang L M 2011 *Chin. Phys. B* **20** 106202
- [7] Shi X H, Zamanipour Z, Dehkordi A M, Ede K F, Krasinski J S, Vashaee D 2012 *Green Technologies Conference* Tulsa, USA, April 19–20, 2012 p1
- [8] Mahan J E 2004 *Thin Solid Films* **461** 152
- [9] Petrova L I, Dudkin L D, Fedorov M I, Solomkin F Y, Zaitsev V K, Eremin I S 2002 *Tech. Phys.* **47** 550
- [10] Shi X H, Zamanipour Z, Krasinski J S, Tree A, Vashaee D 2012 *J. Electron. Mater.* **41** 2331
- [11] Kamilov T S, Khusanov A Z, Bakhadyrkhanov M K, Kobilov D K 2002 *Tech. Phys. Lett.* **28** 929
- [12] Shukurova D M, Orekhov A S, Sharipov B Z, Klechkovskaya V V, Kamilov T S 2011 *Tech. Phys.* **56** 1423
- [13] Luo W H, Li H, Lin Z B, Tang X F 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 8783 (in Chinese) [罗文辉, 李涵, 林泽冰, 唐新峰 2010 物理学报 **59** 8783]
- [14] Naito M, Nakanishi R, Machida N, Shigematsu T, Ishimaru M, Valdez J A, Sickafus K E 2012 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* **272** 446
- [15] Zhou A J, Zhao X B, Zhu T J, Dasgupta T, Stiewe C, Hassdorf R, Mueller E 2010 *Intermetallics* **18** 2051
- [16] An T H, Choi S M, Seo S W, Park C, Kim I H, Kim S U 2013 *J. Electron. Mater.* **42** 2269
- [17] Hou Q R, Zhao W, Chen Y B, He Y J 2009 *Int. J. Mod. Phys. B* **23** 3331
- [18] Azzam R M, Bashara N M 1987 *Ellipsometry and Polarized Light* (Amsterdam: Elsevier Science Publishing Co. Inc.) p179
- [19] Fujiwara H, Koh J, Rovira P I, Collins R W 2000 *Phys. Rev. B* **61** 10832
- [20] Aspnes D E, Theeten J B, Hottier F 1979 *Phys. Rev. B* **20** 3292
- [21] Vedam K 1998 *Thin Solid Films* **313** 1
- [22] Woollam J A, Johs B D, Herzinger C M, Hilfiker J N, Synowicki R A, Bungay C L 1999 *Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE) Conference Series* Denver, Colorado, July 18–19 1999, p3
- [23] Li X L, Gu J H, Gao H B, Chen Y S, Gao X Y, Yang S E, Lu J X, Li R, Jiao Y C 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 036802 (in Chinese) [李新利, 谷锦华, 高海波, 陈永生, 郜小勇, 杨仕娥, 卢景霄, 李瑞, 焦岳超 2012 物理学报 **61** 036802]
- [24] Zhang J M, Gao X Y, Yang Y, Chen L Y 2003 *J. Infrared Millim. Waves* **22** 77 (in Chinese) [张晋敏, 郜小勇, 杨宇, 陈良尧 2003 红外与毫米波学报 **22** 77]
- [25] Wronkowska A A, Wronkowski A, Kukli N S K, Senski M, Skowro N S L 2010 *Appl. Surf. Sci.* **256** 4839
- [26] Sun Z Q, Cao C B, Song X P, Cai Q 2008 *Acta Opt. Sin.* **28** 403 (in Chinese) [孙兆奇, 曹春斌, 宋学萍, 蔡琪 2008 光学学报 **28** 403]
- [27] Chen D, Mo D 1987 *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni* **2** 51 (in Chinese) [陈东, 莫党 1987 中山大学学报(自然科学版) **2** 51]
- [28] Hetrick R E, Lambe J 1975 *Phys. Rev. B* **11** 1273
- [29] O' Bryan H M 1936 *J. Opt. Soc. Am.* **26** 122

Influence of sputtering power on the optical properties of metal manganese film*

Tang Hua-Jie Zhang Jin-Min[†] Jin Hao Shao Fei Hu Wei-Qian Xie Quan

(Institute of New Optoelectronic Materials and Technology, College of Electronic Information, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

(Received 3 September 2013; revised manuscript received 28 September 2013)

Abstract

In this paper, spectroscopic ellipsometry with an incident photon energy range of 2.0–4.0 eV is used to investigate the optical properties of Mn films deposited on silicon substrates at different sputtering powers. The ellipsometric data are analyzed by Drude and Lorenz oscillators dispersion model. The results show that the refractive index of the film decreases with the increase of the sputtering power. The extinction coefficient of the Mn film increases when the energy of photons is less than 3.0 eV and decreases when the energy of photons is in a range of 3.0–4.0 eV, and it arrives at an extremum at about 3.0 eV. The extremum shows a red-shift with the sputting power increasing from 60 to 100 W, which is dependent on the quality of the Mn film. With the increase of sputtering power, the extinction coefficient of the film approaches to that of metal manganese. The results also imply that the voids in the film decrease with the increase of the sputtering power, which is conducive to the growth of the films.

Keywords: magnetron sputtering, metal manganese film, spectroscopic ellipsometry, Drude and Lorenz oscillators' dispersion model

PACS: 78.66.–w, 78.20.Ci, 81.15.Cd

DOI: 10.7498/aps.62.247803

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61264004), the Natural Science Foundation of Guizhou Province, China (Grant No. [2013]2119), the Special Fund of Provincial Governor for Excellent Scientific Education talents of Guizhou Province, China (Grant No. [2011]40), the Special Fund for the Twelfth Five-Year Major Sci-Tech Program of Education Department of Guizhou Province, China (Grant No. [2012]003), the Special Fund for Construction of Sci-Tech Innovative Talents Team of Guizhou Province, China (Grant No. (2011)4002), and the Key Technology Research and Development Program of Guizhou Province, China (Grant No. (2011)3015).

[†] Corresponding author. E-mail: jmzhang@gzu.edu.cn