

磁控溅射不同厚度银膜的微结构及其光学常数

孙喜莲 洪瑞金 齐红基 范正修 邵建达

(光学薄膜技术研发中心,中国科学院上海精密机械研究所,上海 201800)

(2005 年 6 月 2 日收到 2006 年 2 月 19 日收到修改稿)

用直流溅射法在室温 K9 玻璃基底上制备了 8.2nm—107.2nm 范围内不同厚度的 Ag 薄膜,并用 X 射线衍射及计算机辅助优化程序对薄膜的微结构和光学常数进行了测试分析.结构分析表明,制备的 Ag 薄膜均呈多晶状态,晶体结构均呈面心立方,随着膜厚的增加,薄膜的平均晶粒尺寸逐渐增大,晶面间距逐渐减小.计算机辅助优化编程计算的薄膜光学常数分析表明,在波长 550nm 处,当膜厚小于 17.5nm 时,随着膜厚的增加,折射率 n 快速减小,消光系数 k 则快速增大,当膜厚大于 17.5nm 时, n 和 k 逐渐趋于稳定.

关键词:直流溅射镀膜,银膜,微结构,光学常数

PACC:7820D,7865,7360D

1. 引 言

长期以来,银粒子由于其优良的光学性质及其应用而受到人们的关注.在所有的金属材料中,Ag 对可见光和红外光的反射比最高(对可见光的反射比达 0.95 左右,对红外光的反射比可达 0.99),且其偏振效应最小.因此,Ag 是可见光和近红外光区的重要光学材料.现已广泛应用于陶瓷材料、环保材料和涂料等许多领域^[1].特别是银与不同金属、半导体和绝缘体复合,可研制和开发出特性能的光电功能薄膜.如 Ag-Au-SiO₂^[2],Ag-BaO^[3],Ag-SiO₂^[4],Ag-MgF₂^[5],Ag-SiO₂-SiF₄^[6]等.而在银膜及银复合薄膜的设计和性能测试分析中必然会涉及到组分材料的光学常数.

虽然人们对银块材的光学常数已进行了大量的研究^[7-9],但对银薄膜的光学常数研究的不多.然而,薄膜的光学常数在复合薄膜的设计和性能分析中有很重要的应用意义.薄膜的性能与微结构密切相关,微结构决定性能.在一定的薄膜厚度范围内,薄膜的微结构随薄膜厚度变化显著,从而薄膜的光学常数也与薄膜厚度关系十分密切.由于银薄膜的形成要经历临界核的形成、粒子长大(岛状膜)、迷津结构(网状膜)和连续膜四个阶段,每个阶段对应的光学常数不同.此外,薄膜的光学常数也与其制备方法有关.因此,对不同制备方法、不同厚度银薄膜的光学常数进行研究有着重要的基础意义和应用

背景.

本文介绍了在玻璃基底上溅镀银膜的微结构及其光学常数的研究结果.

2. 实 验

2.1. 样品制备

采用直流磁控溅射制备了不同厚度的 Ag 膜.所用 Ag 靶材的纯度为 99.99%,靶直径为 70mm,厚度为 4mm.基底采用厚度为 1mm、直径为 30mm 的 K9 玻璃,其清洗采用有机溶剂擦洗法,镀膜时基片温度为室温.基片直接放在靶材上方转动,基片与靶材的距离为 140mm.沉积速率由测得的厚度除以时间来确定,厚度的测量采用 Alpha-Step 500 台阶仪,该仪器标定的纵向分辨率为 0.5nm.厚度控制采用时间监控法.沉积过程的开始由挡板的开启为标志.氩气(Ar)标定纯度为 99.99%.

本底真空为 1.8×10^{-3} Pa,工作气压为 0.3Pa,用直流溅射.电压为 320V,电流为 0.05A,薄膜沉积速率约为 2.06nm/min,溅射时间分别为 4min,8.5min,13min,20min,25min,52min.

2.2. 样品测试

2.2.1. 光谱测试

利用 PERKIN ELMER 公司的 Lambda-900 分光光度计,对不同厚度的纳米 Ag 膜从波长为 420nm 到

680nm 范围的垂直入射光测量了反射率和透射率. Lambda-900 分光光度计噪声 500nm 处 < 0.00005 稳定性 $< 0.0007A/h$, 波长精度 $< 0.08nm$, 衰减 $< 0.001A$, 杂散光 $< 0.00008\% T$, 光度计精度 $< 0.002ABS$.

2.2.2. 微结构测试

采用 MXP18AHF 型 X 射线衍射仪, 在 $CuK\alpha$ 辐射条件下, 测量并分析了不同厚度的银膜微结构变化. 衍射角 2θ 变化范围为 $10^\circ-90^\circ$, 步长为 0.02° .

2.2.3. 光学常数测定

薄膜的光学常数直接关系到薄膜的光学性能, 文献 10 对薄膜的光学常数进行了测定. 由于薄膜的光学常数与其制备工艺有关, 不同作者所测得的光学常数数值存在差异, 因而有必要测定实际的银

膜的光学常数. 测试方法^[11]是首先测出正入射时薄膜的透射率 T_{exp} 和反射率 R_{exp} 曲线以及薄膜的厚度. 由于透射率 T_{calc} 和反射率 R_{calc} 依赖于薄膜的光学常数 (n, k), 膜厚 d 以及波长 λ , 故可列出如下方程组:

$$T_{calc}(n, k, d, \lambda) = T_{exp}(\lambda), \quad (1)$$

$$R_{calc}(n, k, d, \lambda) = R_{exp}(\lambda). \quad (2)$$

然后利用 (1) 和 (2) 式组成的非线性方程组, 进行反演, 求解方法是采用拟牛顿法, 通过计算机辅助编程优化求解, 便可获得 $n(\lambda)$ 和 $k(\lambda)$ 数据. 计算机求解程序流程图见图 1, 其中 e 为计算精度, h ($h > 0$) 为初始偏量, t ($0 < t < 1$) 为收敛系数, 以上三值为初始常量.

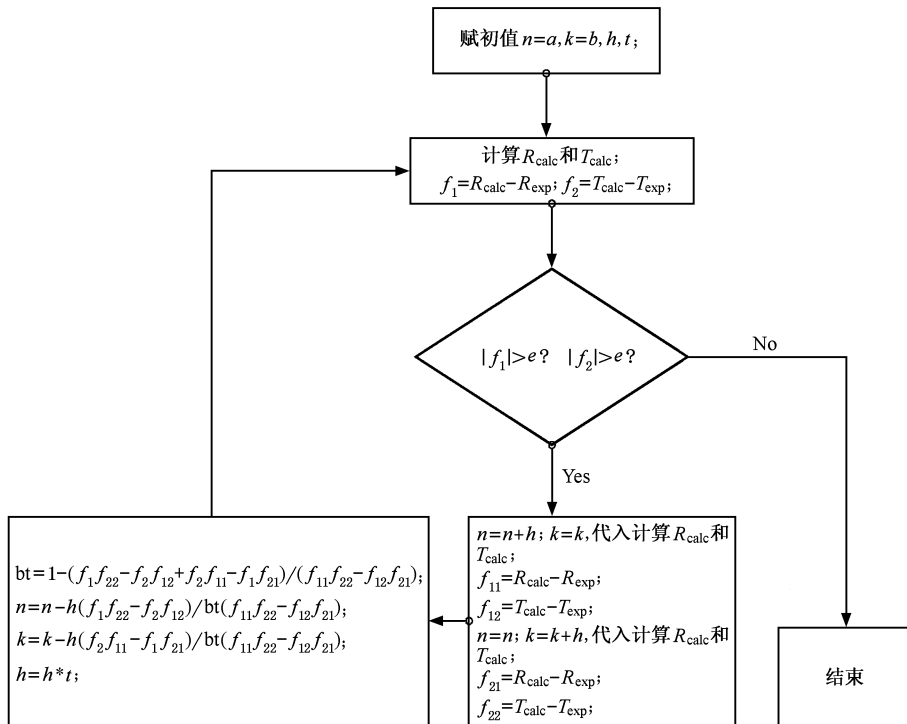


图 1 薄膜光学常数计算的流程图

3. 结果与讨论

3.1. 薄膜的光谱性能

图 2 溅射厚度分别为 8.2nm, 17.5nm, 26.8nm, 41.2nm, 51.5nm 和 107.2nm 的纳米银膜对波长在 550nm 的可见光范围内的反射率和透射率曲线. 由图 2 可知, 当膜厚小于 26.8nm 时, 随着银膜厚度的

增加, 反射率急剧增大; 当厚度大于 26.8nm 时, 反射率增加的幅度逐渐变小; 当膜厚为 51.5nm—107.2nm 时, 其反射率曲线形状相对比较平坦. 由此可知, 银膜的反射率是随着厚度的增加而逐渐趋于饱和, 也就是说, 当银膜达到一定厚度时, 再增加银膜的厚度对反射率的增大已没有多大影响. 从透射率光谱曲线可以看出, 当膜厚为 8.2nm—26.8nm 时, 银膜的透射率随着膜厚的增加而快速减小; 当银膜厚度大于 26.8nm 小于 51.5nm 时, 其透射率随着

膜厚的增加而逐渐减小;当膜厚为 51.5nm—107.2nm 时,其透射率随膜厚的变化曲线相对比较平坦,而且,在我们的实验条件下,银膜的透射率已经很低。

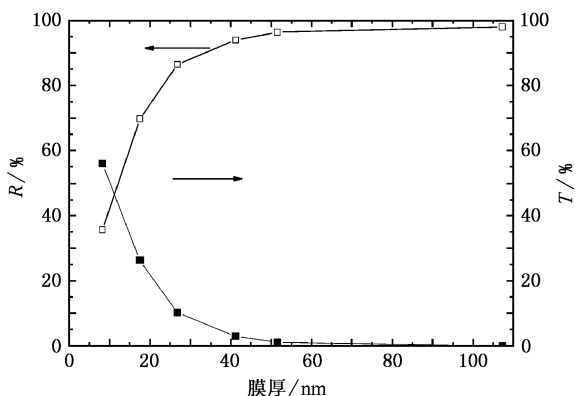


图2 在波长 550nm 处 Ag 膜的反射率和透射率随膜厚的变化关系曲线

以上分析表明,银膜的生长经历了薄膜结构由不连续膜到连续膜的三个阶段:岛状膜、网状膜、连续膜阶段。薄膜沉积初期,岛不断长大,岛对基底的覆盖面积逐渐增大,这时薄膜的反射率增加,透射率减小。薄膜沉积过程进一步发生岛的接合,很多岛接合起来形成随机走向的通道,在各通道之间是裸露基底的空间,薄膜形成进入网状膜阶段;初期,这些通道较窄,空间较大,通道形成很迅速,薄膜反射率迅速增加,透射率迅速减小。形成网络后通道形成速度减慢,通道加宽,基底裸露空间变小,薄膜的反射率和透射率的变化逐渐变缓。继续沉积,薄膜厚度增加,将达到均匀连续膜,银膜的反射率趋于一定值,透射率趋于零,即将不随薄膜厚度的增加而变化。

3.2. 薄膜的微结构

图3是不同厚度 Ag 膜的 X 射线衍射谱。由图可以看出,所制备的 Ag 膜样品均呈多晶状态,晶体结构为面心立方。和标准谱比较,晶粒择优取向为

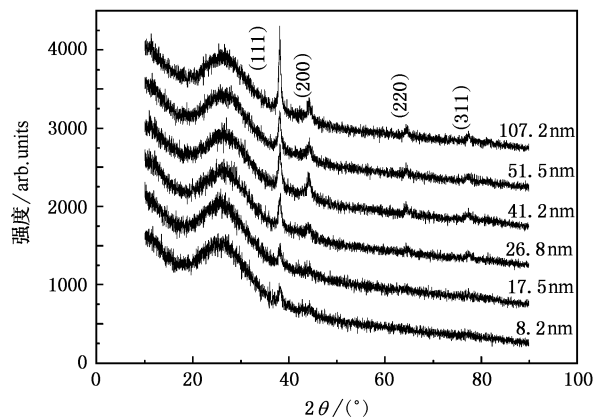


图3 不同厚度银膜的 XRD 谱图

(111),并且所有峰位都略向高 θ 角方向偏移,平均偏移量约为 0.01325° 。

利用谢乐公式(Scherrer's formula),晶粒直径为

$$D = k\lambda / (\beta \cos\theta), \quad (3)$$

其中 k 取 0.9, $\lambda = 0.154056\text{nm}$, β 为峰的半高宽, θ 为衍射角。通过对 (111) 晶向衍射峰半高宽的拟和,利用 (3) 式分别计算出了不同厚度 Ag 膜的晶粒度。由 (4) 式可计算出 (111) 晶向的晶面间距。相关计算结果列入表 1。因为在沉积初期,银膜很薄时,结晶不明显,所制备的厚度为 8.2nm 和 17.5nm 的薄膜样品中的衍射峰强度很弱,因此其平均晶粒尺寸没有给出。

$$2d\sin\theta = \lambda \text{CuK}\alpha. \quad (4)$$

由表 1 可见,随着沉积时间的增加,银膜 (111) 衍射峰的半高宽逐渐变窄,晶粒度不断增大,在 26.8nm—107.2nm 的厚度范围内,薄膜的平均晶粒尺寸由 10.18nm 增大到 11nm 左右。说明随着基片表面上的沉积粒子数量逐渐增多,薄膜的厚度增加,结晶程度不断增强。同时,薄膜的晶面间距逐渐减小,根据 (4) 式,衍射峰处的衍射角相应增大,也就是说 (111) 晶向的衍射峰随着膜厚的增加向右偏移。另外,与银粉末的晶面间距 ($d = 0.2359\text{nm}$) 相比,所制备的银膜的晶面间距均偏大。在 X 射线测量中,

表 1 不同厚度银膜的微结构参数

样品	沉积时间/min	膜厚/nm	半高宽($^\circ$)	峰位($^\circ$)	晶粒度/nm	晶面间距/nm
Ag3	13	26.8	0.798	38.098	10.16	0.3888
Ag4	20	41.2	0.777	38.131	10.47	0.3595
Ag5	25	51.5	0.742	38.133	10.96	0.3578
Ag6	52	107.2	0.736	38.153	11.08	0.3423

所测晶面间距为平行于膜面的晶面之间的距离,平行于膜面的压应力使得薄膜在垂直于膜面方向上发生膨胀,因此晶面间距增大说明薄膜存在的残余应力为压应力性质^[12].

经计算分析表明,与银粉末晶格常数标准值相比,溅射制备的银膜的晶格常数均偏大,且随着膜厚的增加而减小;Ag膜应力表现为压应力,随着膜厚的增加而减小.这是因为在室温下溅射制备的Ag膜存在缺陷并含有大量小晶粒,与块材相比,薄膜的晶粒比表面积较大,随着膜厚的增加,Ag膜晶粒尺寸变大,减少了晶界及缺陷.同时,随着银晶粒长大,晶粒比表面积变小而产生张应变,从而使应力松弛,Ag膜的残余应力减小.从以上分析可以看出薄膜中的残余应力是由薄膜结构的变化引起的.

晶格常数的大小本质上是由晶粒的表面能所决定.设晶粒表面能为 s ,则由该表面能引起的晶粒内部晶格常数的相对变化^[13]为

$$\frac{Da}{a} = -\frac{4s}{3ED} \quad (5)$$

其中 E 为材料的块体模数.显然,表面能 s 的正负决定了晶格常数的增大或减小,表面能取决于薄膜制备的工艺条件和材料.

3.3. 薄膜的光学常数

忽略基底的光学吸收,根据前面提到的光学常数测量方法,通过计算机编程计算出平均光学常数 $n(\lambda)$ 和 $k(\lambda)$,为更好说明折射率 n 和消光系数 k 随膜厚的变化关系,选取波长为550nm处 n, k 随膜厚的变化关系如图4所示.

由图4可知(1)当银膜厚度小于17.5nm时,随着膜厚的增加,折射率 n 迅速减小,消光系数 k 迅速增大;(2)当银膜厚度为17.5nm—107.2nm时,折射率 n 值随膜厚的增加而缓慢减小,并逐渐趋于稳定,而消光系数 k 先缓慢变化,之后在膜厚由51.5nm增加到107.2nm时,消光系数 k 增加了0.2左右,这可能是银膜发生了部分氧化所致.

溅射Ag膜是以岛状模式形成和成长的,沉积过程初期,可将金属膜看成是金属Ag颗粒与其周围介质(空气)构成的复合体,膜厚的增加相当于金属Ag颗粒的体积分数增加.随着厚度的增加,小岛长大连接形成网状膜,初期,这些通道较窄,空间较大,通道形成很迅速,这时折射率 n 迅速减小,消光系数 k 迅速增加.形成网络后通道形成速度减慢,通道加宽,基底裸露空间变小,这种网络中含有大量

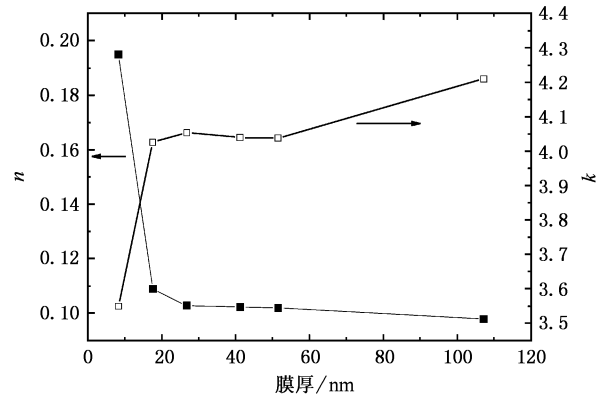


图4 在波长为550nm处, n 和 k 值随银膜厚度变化的关系曲线

空洞,光波经小岛和空洞发生多次反射和散射,能充分发挥各种吸收作用.本文实验结果表明,在可见光范围某一波长光的反射率与透射率在某一厚度时相等,说明通道已经比较宽,基底裸露空间也较小,空洞逐渐被填充,达到连续膜初期^[14].此时折射率 n 缓慢减小,消光系数 k 缓慢增加.继续沉积原子,小岛和空洞被填充,形成连续膜.当形成连续膜后,随着薄膜内的晶粒度变得越来越大,造成单位体积内的晶界的减少,导致晶界对光波的散射作用减弱,结果使薄膜对光波的吸收率逐渐趋于一定值,因此薄膜的折射率 n 和消光系数 k 值逐渐趋于一定值.然而,消光系数 k 在膜厚为51.5nm—107.2nm时有所增加,可能是由于银膜发生了部分氧化所致.

4. 结 论

1. 采用直流溅射法在室温K9玻璃基片上制备了8.2nm—107.2nm范围内不同厚度的Ag膜. Ag膜的晶体结构仍为面心立方,呈多晶状态.随着银膜厚度的增加,薄膜的平均晶粒尺寸逐渐变大,晶面间距逐渐减小.

2. 用计算机优化程序计算了不同厚度银膜的光学常数,据此作了550nm波长处 n 和 k 随膜厚的变化关系.结果表明:当银膜厚度小于17.5nm时,随着膜厚的增加,折射率 n 值迅速减小,消光系数 k 迅速增大;膜厚为17.5nm—107.2nm时,折射率 n 随着Ag膜厚度的增加缓慢减小,并逐渐趋于一定值,而消光系数 k 值在膜厚由51.5nm增加到107.2nm时有所增加,可能是银膜发生了部分氧化.银膜的光学常数随膜厚的变化关系说明了它与沉积过程中银膜微结构的变化密切相关.银膜的生长过

程中,在薄膜结构由不连续膜变为连续膜时,薄膜的微结构随膜厚变化不敏感,物理性质趋于稳定.

- [1] Yang Yuwang , Liu Jingli . 2003 *Industrial Catalysis* **11** 7 (in Chinese) [杨玉旺、刘敬利 2003 工业催化 **11** 7]
- [2] Xie Z B , Wang Q Q , Zhou Z G *et al* 1999 *J. Wuhan Univ.* **45** 84 (in Chinese) [谢子斌、王取泉、周正国等 1999 武汉大学学报 **45** 84]
- [3] Li L J , Wu J L 1998 *Acta Optica Sinica* **18** 1551 (in Chinese) [李丽君、吴锦雷 1998 光学学报 **18** 1551]
- [4] Granqvist C G , Hunderi O 1978 *Phys. Rev. B* **18** 2897
- [5] Sun Z Q , Sun D M , Li A X *et al* 1999 *Vacuum* **52** 243
- [6] Zhou P , You H Y , Wang S Y *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2276 (in Chinese) [周 鹏、游海洋、王松有等 2002 物理学报 **51** 2276]
- [7] Schulz L G 1954 *J Opt Soc Amer* **44** 357
- [8] Fhrenreich H , Philipp H R 1962 *Phys. Rev.* **128** 1622
- [9] Palik E D 1985 *Handbook of Optical Constants of Solids* (Orlando : Academic Press) p353
- [10] Johnson P B , Chirsty R W 1972 *Phys. Rev. B* **6** 4370
- [11] Jin Y H 1999 *Ph. M. Thesis* (Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics) [金永浩 1999 硕士论文 (上海光机所) 第 12 页]
- [12] A Mehner , H Klümper-Westkamp , F Hoffman 1997 *Thin Solid Films* , 308—309 , 363
- [13] Wu G F , Song X P , Yang C H *et al* 2003 *Functional Materials* **6** 682 (in Chinese) [吴桂芳、宋学萍、杨成浩等 2003 功能材料 **6** 682]
- [14] Fan P , Qi H J , Yi K *et al* 2004 *Vacuum Science and Technology* **24** 100 (in Chinese) [范 平、齐红基、易 葵等 2004 真空科学与技术学报 **24** 100]

Microstructure and optical constants of sputtered Ag films of different thickness

Sun Xi-Lian Hong Rui-Jin Qi Hong-Ji Fan Zheng-Xiu Shao Jian-Da

(*Research & Development Center for Optical Thin Film Coatings , Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics , Chinese Academy of Sciences , Shanghai 201800 , China*)

(Received 2 June 2005 ; revised manuscript received 19 February 2006)

Abstract

Ag films with different thickness from 8.2nm to 107.2nm were prepared by DC sputtering deposition and analyzed by X-ray diffraction with the help of optimization program on computer. Microstructue analysis shows that the films are made of fcc-Ag particles. With the increase of thickness , the mean size of Ag particles increases and the interplaner spacing decreases gradually. The optical constants computed by computer program shows that n value decreases quickly with the increasing thickness below 17.5nm and k value changes in reverse , and then go steadily when the thickness is larger than 17.5nm at the wavelength of 550nm.

Keywords : DC sputtering deposition , Ag films , microstructue , optical constants

PACC : 7820D , 7865 , 7360D