

射频磁控反应溅射制备的 Ag_2O 薄膜的 椭圆偏振光谱研究*

马姣民¹⁾ 梁艳²⁾ 郜小勇^{1)†} 陈超¹⁾ 赵孟珂¹⁾ 卢景霄¹⁾

1) (郑州大学物理工程学院材料物理教育部重点实验室, 郑州 450052)

2) (河南工业大学信息科学与技术学院, 郑州 450052)

(2011年6月16日收到; 2011年7月16日收到修改稿)

Ag_2O 薄膜在新型超高存储密度光盘和磁光盘方面具有潜在的应用前景. 利用射频磁控反应溅射技术, 通过调节衬底温度在沉积气压为 0.2 Pa、氧氩比为 2:3 的条件下制备了一系列 Ag_2O 薄膜. 利用通用振子模型 (包括 1 个 Tauc-Lorentz 振子和 2 个 Lorentz 振子) 拟合了薄膜的椭圆偏振光谱. 在 1.5—3.5 eV 能量区间, 薄膜的折射率在 2.2—2.7 之间, 消光系数在 0.3—0.9 之间. 在 3.5—4.5 eV 能量区间, 薄膜呈现了明显的反常色散, 揭示 Ag_2O 薄膜的等离子体振荡频率在 3.5—4.5 eV 之间. 随着衬底温度的升高, 薄膜的光学吸收边总体上发生了红移, 该红移归结于薄膜晶格微观应变随衬底温度的升高而增大. Ag_2O 薄膜的光学常数表现出典型的介质材料特性.

关键词: Ag_2O 薄膜, 椭圆偏振, 射频磁控反应溅射, 光学性质

PACS: 61.82.Fk, 07.60.Fs, 81.15.Cd, 78.20.-e

1 引言

氧化银 (Ag_xO) 薄膜具有热不稳定性, 当加热或强光照射时, 可热分解为银纳米粒子. 利用银纳米粒子的表面等离子体激发, 可突破光的衍射极限, 增强对短波光的散射. Ag_xO 的这种热不稳定性使其在短波方向的光存储和磁光存储方面得到了极大关注. Fuji 等^[1] 和 Kim 等^[2] 先后指出 Ag_xO 薄膜可用作高存储密度光盘的读出层和磁光盘的掩膜层. 利用 Ag_xO 薄膜热分解产生的银纳米粒子不仅可产生近场光, 提高光盘和磁光盘短波方向的存储密度, 而且可以提高光盘和磁光盘的信噪比.

Ag_xO 薄膜具有宽的带隙范围 (1.2—3.4 eV), 这主要归结于不同的薄膜制备技术制备的薄膜在相结构、晶体结构、化学配比等方面的巨大差异^[3-6]. 据文献报道 Ag_xO 相包括 AgO , Ag_2O , Ag_3O_4 , Ag_4O_3 和 Ag_2O_3 . 其中 Ag_2O 的热学性质最稳定^[7], 其热分解的临界温度在 400 °C 附近,

而 AgO 热分解的临界温度在 200 °C 附近^[8,9]. 目前困扰 Ag_xO 薄膜在高存储密度光盘和磁光盘的应用难题是其热分解的临界温度偏高. 采用工业上常用的直流磁控溅射技术制备的 Ag_xO 薄膜通常具有 ($\text{AgO} + \text{Ag}_2\text{O}$) 两相结构^[8,10], 此两相结构导致 Ag_xO 薄膜热分解的临界温度偏高. Gao 等^[11,12] 近来采用直流磁控溅射技术并辅助衬底加热技术在玻璃衬底上制备了单相 Ag_2O 薄膜, 并利用光快速热处理技术研究了其热稳定性和热分解过程. 研究结果显示其热分解的临界温度被有效降低到 200 °C 附近. 这表明将单相 Ag_2O 薄膜取代两相结构的 Ag_xO 薄膜有可能有效解决 Ag_xO 在短波方向的光存储和磁光存储方面的应用难题.

Gao 等已对氧氩比、溅射功率和反应气压对直流磁控溅射技术制备的 Ag_xO 薄膜微结构和光学性质的影响做了深入研究^[13-16]. 其中对薄膜的光学性质研究主要采用了反射谱、透射谱等表征方法. 此外, Gao 等人还利用椭圆偏振光谱和 single-

* 国家自然科学基金 (批准号: 60807001)、河南省高等学校青年骨干教师资助计划、国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2011CB201605) 和河南省教育厅自然科学资助研究计划 (批准号: 2010A140017) 资助的课题.

† E-mail: xygao@zzu.edu.cn

oscillator 模型研究了直流磁控溅射技术制备的单相 Ag_2O 薄膜的光学常数, 揭开了隐藏在光学常数背后的有价值的物理常数. 然而 Ag_xO 和 Ag_2O 薄膜的光学性质对相结构、晶体结构和化学计量比很敏感, 采用不同技术制备的薄膜的光学性质会存在很大的偏差. 基于此, 本文采用椭圆偏振光谱技术重点研究了衬底温度 (T_s) 对射频磁控反应溅射在玻璃衬底上制备的 Ag_2O 薄膜光学常数的影响.

2 实验

采用射频磁控反应溅射技术在不同 T_s 条件下的玻璃衬底上制备了一系列的 Ag_2O 薄膜, 其中靶材为高纯银靶 (99.995%), 尺寸为 $220\text{ mm} \times 80\text{ mm} \times 5\text{ mm}$, 靶间距为 35 mm , 反应气体为高纯氧, 溅射气体为高纯氩. 为提高制备的 Ag_2O 薄膜的质量, 反应室中的本底真空均优于 $6.0 \times 10^{-4}\text{ Pa}$. 薄膜正式沉积时, 氧气和氩气的流量比为 2:3, 工作气压为 0.2 Pa , 溅射功率为 200 W . 所选择的 T_s 分别为 $125\text{ }^\circ\text{C}$, $150\text{ }^\circ\text{C}$, $175\text{ }^\circ\text{C}$, $200\text{ }^\circ\text{C}$. 薄膜椭圆参数的测量采用 Woollam 公司的 M-2000 型椭圆仪, 微结构测量采用 X 射线衍射仪 (XRD) 和扫描电子显微镜 (SEM). 以上测量均在室温下进行.

3 结果与讨论

3.1 微结构特性

图 1 为不同 T_s 下制备的 Ag_2O 薄膜的 XRD 谱. 由图 1 可知, $T_s = 125\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 制备的薄膜为 $\langle 111 \rangle$ 取

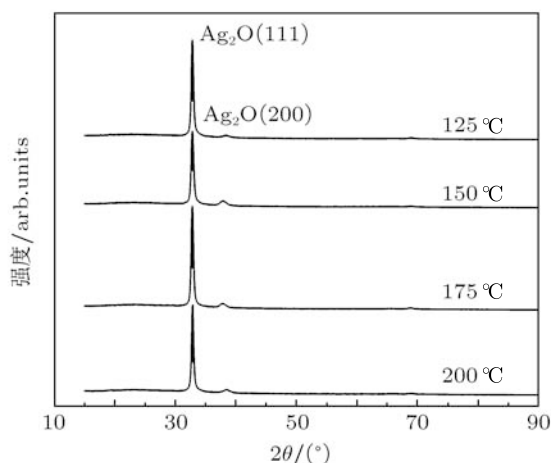


图 1 不同衬底温度下制备的 Ag_2O 薄膜的 XRD 谱

向的 Ag_2O 薄膜, 而其他 T_s 条件下制备的薄膜具有 $\langle 111 \rangle$ 择优取向的多晶结构. T_s 的提高, 有助于多晶结构的形成. 表 1 为采用 Scherrer 公式计算的 Ag_2O $\langle 111 \rangle$ 方向的平均晶粒尺寸 (size) 和晶格微观畸变 (LS). 随着 T_s 的升高, Ag_2O $\langle 111 \rangle$ 的 size 增大, 而 LS 减小, 这主要归结于纳米晶粒的表面增强效应. 图 2 为不同 T_s 下制备的 Ag_2O 薄膜的表面形貌图. 随着 T_s 的提高, 薄膜表面逐渐粗糙, 颗粒尺寸逐渐增大, Hole-alike 结构凸显, 显示升高温度不利于形成平坦的薄膜表面.

表 1 Ag_2O $\langle 111 \rangle$ 方向的平均晶粒尺寸 (size) 和晶格微观畸变 (LS)

$T_s/^\circ\text{C}$	$2\theta/^\circ$	FWHM/ $^\circ$	size/nm	LS/%
125	32.8152	0.38024	21.53722	0.01465
150	32.83155	0.41857	19.5658	0.01438
175	32.82624	0.36793	22.25843	0.01314
200	32.86083	0.34596	23.67405	0.00931

3.2 椭圆偏振光谱

Ag_2O 薄膜的椭圆偏振光谱拟合采用双层膜模型^[11]. 其中 d_s 和 d_b 分别为表面粗糙层厚度和体层厚度. 表面粗糙层的光学常数遵从有效介质模型 (EMA), 而体层的光学常数遵从通用振子模型 (包括 1 个 Tauc-Lorentz 振子和 2 个 Lorentz 振子). 薄膜的厚度 d_f 定义为 $0.5d_s + d_b$. 通用振子模型可描述为

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \varepsilon_{\text{T-L}} + \sum_{n=1}^{n=2} \varepsilon_{n\text{-L}} \\ &= \left(\varepsilon_{1\text{-T-L}} + \sum_{n=1}^{n=2} \varepsilon_{n1\text{-L}} \right) \\ &\quad + i \left(\varepsilon_{2\text{-T-L}} + \sum_{n=1}^{n=2} \varepsilon_{n2\text{-L}} \right), \end{aligned} \quad (1)$$

T-L 和 L 分别表示 Tauc-Lorentz 振子和 Lorentz 振子. Tauc-Lorentz 和 Lorentz 模型可表示为

$$\varepsilon_{2\text{-T-L}} = \begin{cases} \frac{A_n E_n C_n (E - E_{gn})^2}{(E^2 - E_n^2)^2 + C_n^2 E^2} \cdot \frac{1}{E} & E > E_{gn} \\ 0 & E \leq E_{gn} \end{cases}, \quad (2)$$

$$\varepsilon_{1\text{-T-L}} = \varepsilon_\infty + \frac{2}{\pi} P \int_{E_{gn}}^{\infty} \frac{\xi \varepsilon_{n2}(\xi)}{\xi^2 - E^2} d\xi, \quad (3)$$

$$\varepsilon_{n\text{-L}} = \varepsilon_{n1\text{-L}}(\infty) + \frac{A_n^2}{E_n - E^2 - iB_{rn}E}. \quad (4)$$

在 Tauc-Lorentz 振子模型中, P 是柯西主值, E_n 是电子跃迁能, A_n 是拟合常数 (fitting constant), E_{gn}

为光学带隙. 在 Lorentz 模型中, B_{rn} 是光谱拓展参数, E_n 是电子跃迁能.

数 k 谱. Ag_2O 薄膜的光学常数曲线明显表现出典型的介质特性. 在 1.5—3.5 eV 能量区间, 薄膜的折射率在 2.2—2.7 之间, 消光系数在 0.3—0.9 之间.

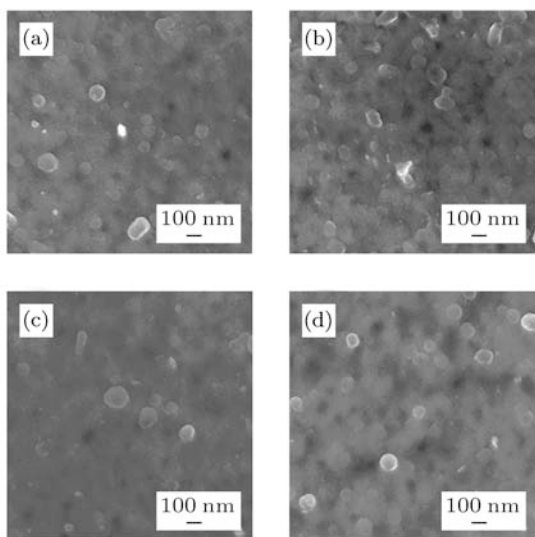


图 2 不同衬底温度下制备的 Ag_2O 薄膜的表面形貌图

表 2 椭圆拟合的粗糙层、体层和薄膜厚度

	125°C	150°C	175°C	200°C
d_s/nm	1.709	7.484	0.096	1.037
d_b/nm	209.396	223.332	139.961	135.263
d_f/nm	210.251	227.074	140.009	135.782

图 3 为入射角为 70° 时测量和拟合的椭圆参数 (Ψ , Δ) 谱. 很明显, 椭圆参数的测量结果和拟合结果基本符合. 拟合的 d_s , d_b 和 d_f 如表 2 所示, 而通用振子模型中拟合的参数如表 3 所示. 图 4 为不同 T_s 下制备的 Ag_2O 薄膜的折射率 n 和消光系

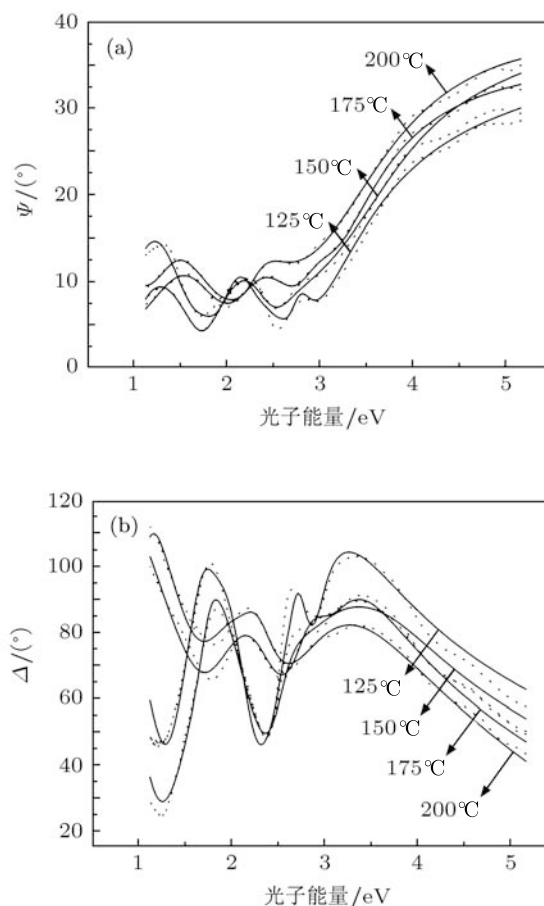


图 3 入射角为 70° 测量和拟合的椭圆参数 (Ψ , Δ) 谱, 其中实线和点线分别代表测量值和拟合值

表 3 通用振子模型中拟合的参数

$T/^\circ\text{C}$	Oscillator	A_n/eV	E_n/eV	C/eV	ϵ_∞	E_g/eV	B_{rn}/eV
125	Tauc-Lorentz	112.01	3.3989	1.3988	1.6023	2.4038	
	Lorentz	3.3037	2.0566				0.45067
	Lorentz	2.2196	2.7673				0.28089
150	Tauc-Lorentz	55.305	3.3095	1.6292	2.0078	2.293	
	Lorentz	2.2523	2.2537				0.78995
	Lorentz	1.8876	3.4376				0.6857
175	Tauc-Lorentz	59.546	3.3929	1.1041	1.8796	2.3362	
	Lorentz	3.057	2.3136				0.79601
	Lorentz	2.2669	2.9331				0.6064
200	Tauc-Lorentz	11.856	3.5558	1.1213	2.6963	0.85373	
	Lorentz	3.1532	2.3809				0.76968
	Lorentz	1.0209	2.9774				0.39469

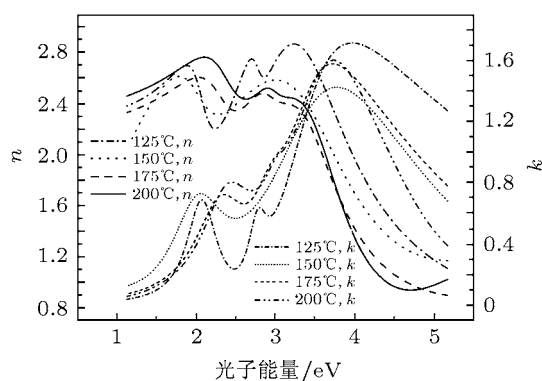


图4 不同衬底温度下制备的 Ag_2O 薄膜的折射率 n 和消光系数 k 谱

在 3.5—4.5 eV 之间, 薄膜的折射率和消光系数呈现下降趋势即呈现了明显的反常色散, 这揭示 Ag_2O 薄膜的等离子体振荡频率在 3.5—4.5 eV 之间. 随着 T_s 的升高, 薄膜在短波段方向的 n 和 k 均逐渐降低.

薄膜的光学带隙采用 Tauc 公式拟合. Tauc 公式可用下式表示:

$$\alpha(h\nu) = B^{1/2}(h\nu - E_{g,\text{dir}})^{1/2}, \quad (5)$$

其中 α 为吸收系数, B 为与结构相关的常数, $h\nu$ 为光子能量, $E_{g,\text{dir}}$ 为光学带隙, α 可利用下面公式计算:

$$\alpha = 4\pi k/\lambda, \quad (6)$$

其中 k 为薄膜的消光系数, λ 为波长 (单位取 cm). 图 5 为不同 T_s 下制备的 Ag_2O 薄膜的光学带隙谱. 很明显, 随着 T_s 的升高, 薄膜的光学带隙总体上发生了红移, 即从 3.129 eV 略微降到 3.07 eV, 该红移可归结于薄膜晶格微观应变随 T_s 的升高而增大.

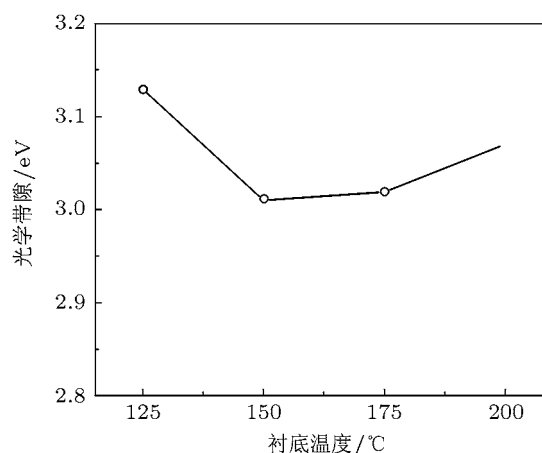


图5 不同衬底温度下制备的 Ag_2O 薄膜的光学带隙谱

4 结论

采用射频磁控反应溅射在沉积气压为 0.2 Pa, 氧氩比为 2:3 的条件下制备了一系列 Ag_2O 薄膜. T_s 的提高有助于多晶结构的形成, 不利于制备表面光滑的 Ag_2O 薄膜. 采用双层膜系和通用振子模型拟合了薄膜的椭圆偏振光谱. 在 3.5—4.5 eV 区间, 薄膜的 n 和 k 呈现下降趋势, 即呈现了明显的反常色散, 这揭示 Ag_2O 薄膜的等离子体振荡频率在 3.5—4.5 eV 之间. 随着 T_s 的升高, 薄膜在短波段方向的 n 和 k 均逐渐降低, 光学带隙总体上发生了红移, 即从 3.129 eV 略微降到 3.07 eV, 该红移可归结于 LS 随 T_s 的升高而增大. Ag_2O 光学常数曲线表现出典型的介质材料特性.

- [1] Fuji H, Tominaga J, Men L, Nakano T, Katayama H, Atoda N 2000 *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** 980
- [2] Kim J, Fuji H, Yamakama Y, Nakano T, Büchel D, Tominaga J, Atoda N 2001 *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** 1634
- [3] Pierson J F, Wiederkehr D, Billard A 2005 *Thin Solid Films* **478** 196
- [4] Varkey A J, Fort A F 1993 *Sol. Energy Matt. Sol. Cells* **29** 253
- [5] Rivers S B, Bernhardt G, Wright M W, Frankel D J, Steeves M M, Lad R J 2007 *Thin Solid Films* **515** 8684
- [6] Fortin E, Weichman F L 1964 *Phys. Status Solidi.* **5** 515
- [7] Pierson J F, Rousselot C 2005 *Surf. Coat. Technol.* **200** 276
- [8] Gao X Y, Wang S Y, Li J, Zheng Y X, Zhang R J, Zhou P, Yang Y M, Chen L Y 2004 *Thin Solid Films* **455–456** 438
- [9] Chiu Y, Rambabu U, Hsu M H, Shieh H P D, Chen C Y, Lin H H 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 1996
- [10] Qiu J H, Zhou P, Gao X Y, Yu J N, Wang S Y, Li J, Zheng X Y, Yang Y M, Song Q H, Chen L Y 2005 *J. Korean Phys. Soc.* **46** S269
- [11] Gao X Y, Feng H L, Ma J M, Zhang Z Y, Lu J X, Chen Y S, Yang S E, Gu J H 2010 *Physica B* **405** 1922
- [12] Gao X Y, Feng H L, Zhang Z Y, Ma J M, Lu J X 2010 *Chin. Phys. Lett.* **27** 026804
- [13] Feng H L, Liang Y, Gao X Y, Lin Q G, Zhang Z Y, Ma J M, Lu J X, Ning H 2010 *Chin. J. Vac. Sci. Technol.* **30** 211 (in Chinese) [冯红亮, 梁艳, 郜小勇, 林清耿, 张增院, 马姣民, 卢景霄, 宁皓 2010 真空科学与技术学报 **30** 211]
- [14] Zhang Z Y, Gao X Y, Feng H L, Ma J M, Lu J X 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 016110 (in Chinese) [张增院, 郜小勇, 冯红亮, 马姣民, 卢景霄 2011 物理学报 **60** 016110]
- [15] Zhang Z Y, Gao X Y, Feng H L, Ma J M, Lu J X 2011 *Acta Phys.*

Sin. 60 036107 (in Chinese) [张增院, 郜小勇, 冯红亮, 马姣民, 卢景霄 2011 物理学报 60 036107]

[16] Gao X Y, Zhang Z Y, Ma J M, Lu J X, Gu J H, Yang S E 2011 Chin. Phys. B 20 026103

Spectroscopic ellipsometry study of the Ag₂O film deposited by radio-frequency reactive magnetron sputtering*

Ma Jiao-Min¹⁾ Liang Yan²⁾ Gao Xiao-Yong^{1)†} Chen Chao¹⁾
Zhao Meng-Ke¹⁾ Lu Jing-Xiao¹⁾

1) (Key Laboratory of Materials Physics of Ministry of Education, School of Physics and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

2) (College of Information Science and Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China)

(Received 16 June 2011; revised manuscript received 16 July 2011)

Abstract

Ag₂O film has a potential application in high-density optical and magneto-optical disks. In this paper, a series of Ag₂O films is deposited by radio-frequency reactive magnetron sputtering at different substrate temperatures, a deposition pressure of 0.2 Pa and an oxygen flow ratio of 2:3. The spectroscopic ellipsometry spectra of the films are fitted by using a general oscillator model (including one Tauc-Lorentz oscillator and two Lorentz oscillators). In an energy range between 1.5 eV and 3.5 eV, the refractive index and extinctive coefficient of the film are in ranges between 2.2 and 2.7, and between 0.3 and 0.9, respectively. The film indicates a clear abnormal dispersion in an energy range of 3.5 eV and 4.5 eV, meaning that the plasma oscillator frequency of the film is in this energy range. A redshift of the absorption edge of the film occurs with substrate temperature increasing, which can be attributed to the increased lattice strain. The optical constants of the film clearly show the dielectric properties.

Keywords: Ag₂O film, spectroscopic ellipsometry, radio-frequency reactive magnetron sputtering, optical properties

PACS: 61.82.Fk, 07.60.Fs, 81.15.Cd, 78.20.-e

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60807001), the Henan Province College Young Teachers Program of China, the National Basic Research Program of China (Grant No. 2011CB201605), and the Foundation of Henan Education Committee, China (Grant No. 2010A140017).

† E-mail: xygao@zzu.edu.cn