NbSiN 薄膜的制备及光学性能研究

张易君,张粞程,栾明昱,曾 陶,黄佳木 重庆大学材料科学与工程学院,重庆 400045

摘要 采用射频磁控溅射法,以铌靶和硅靶为靶材,在玻璃基片上沉积了 NbSiN 薄膜。研究了硅靶、铌靶功率、氮 气流量以及溅射时间对薄膜光学性能的影响,得出实验室条件下的最佳制备工艺参数。测试结果表明,最佳工艺 参数下制备的 NbSiN 薄膜均匀致密,主要成分为 NbN、NbSiN、无定形的 Si₃ N₄ 及少量的 SiO₂ 和 Nb₂ N_{2-x} O_{3+x}。 光学性能分析表明,NbSiN 薄膜在波长 550 nm 处(人眼最敏感)的可见光透射率为 90.5%,红外反射率约为 28%, 光学性能优异。

关键词 薄膜;光学性能;磁控溅射;NbSiN 薄膜;工艺参数
 中图分类号 TB43 文献标识码 A
 doi: 10.3788/LOP54.033101

Preparation and Optical Property of NbSiN Films

Zhang Yijun, Zhang Xicheng, Luan Mingyu, Zeng Tao, Huang Jiamu

College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400045, China

Abstract NbSiN films are deposited on glass substrates with radio frequency (RF) magnetron sputtering method by taking Nb and Si as targets. The effects of powers of silicon target and niobium target, flow rate of nitrogen and sputtering time on optical properties of films are studied, and the optimal preparation process paremeters are obtained. The test results show that the films are uniformly and compactly deposited under the optimal process paremeters, which mainly compose of NbN, NbSiN, amorphous Si₃N₄, and little SiO₂ and Nb₂N_{2-x} O_{3+x}. The optical property analysis shows that the visible light transmissivity of NbSiN films is 90.5% at 550 nm (the most sensitive wavelength for human eyes) and the infrared reflectivity is about 28%, which indicates that the optical property is excellent.

Key words thin films; optical property; magnetron sputtering; NbSiN film; process parameters OCIS codes 310.6860; 310.1860

1 引 言

低辐射玻璃具有高红外反射率和可见光透射率,在建筑节能领域得到广泛应用。国内外对离线低辐射 薄膜的研究主要集中在其介质膜上,介质层主要有金属氧化物如氧化铟锡(ITO)^[1]、铝掺杂的氧化锌 (AZO)^[2],和金属氮化物如 TiAlN^[3]、TaN_x^[4](x 为化学计量比)。金属氧化物存在功能层 Ag 的氧化问 题^[5],而金属氮化物则不会。Akepati 等^[6]以 TaN_x 为介质层制备了 TaN_x/Ag/TaN_x 低辐射薄膜,不仅提 高了薄膜的可见光透射率,且有效阻隔了热处理过程中 Ag 的扩散。本课题组^[7-8]以金属氮化物为介质层, 也制得了性能优异的低辐射薄膜,该薄膜不仅具有增透作用,还可以同时作为 Ag 膜保护层。

SiN 薄膜在可见光范围内的消光系数基本为零,在太阳能电池领域常用作增透膜^[9]。NbN 在高温和低温下均有很好的稳定性^[10],同时具有高耐磨性和耐腐蚀性^[11],可作外层保护层。利用磁控溅射制备的

收稿日期: 2016-10-28; 收到修改稿日期: 2016-11-10

基金项目:国家科技支撑计划(2012BAJ20B03-05)

作者简介: 张易君(1991—),女,硕士研究生,主要从事材料科学与工程方面的研究。E-mail: zhangyijun@cqu.edu.cn 导师简介: 黄佳木(1956—),男,本科,教授,主要从事功能薄膜材料方面的研究。

E-mail: huangjiamu@cqu.edu.cn(通信联系人)

NbSiN 薄膜结合了 SiN 和 NbN 薄膜的优良特质,具有高硬度、高弹性模量^[12]。Hoornick 等^[13]探索了 NbSiN 薄膜作为金属栅极材料的热稳定性。Wu 等^[14]研究了制备工艺参数对 NbSiN 薄膜组成的影响,并 得出了制备表面传导电子发射体薄膜的最佳工艺。

NbSiN 作为一种硬质薄膜,具有作为低辐射介质薄膜的潜能,现有文献中鲜有关于 NbSiN 薄膜光学性能的研究,本文以铌(Nb)靶和硅(Si)靶作为溅射靶材,采用反应磁控溅射工艺,研究了靶材功率、氮气流量、溅射时间等制备工艺参数对 NbSiN 薄膜光学性能的影响,并采用 X 射线衍射(XRD)仪、X 射线光电子能谱(XPS)和扫描电子显微镜(SEM)等分析了 NbSiN 薄膜的微观结构与表面形貌,探究了其作为低辐射玻璃介质层的可能。

2 实 验

2.1 薄膜的制备

采用磁控溅射沉积系统(JGP-560B,中国科学院沈阳科学仪器股份有限公司,中国)制备了 NbSiN 薄膜。用超声清洗仪将玻璃基片依次在洗洁精溶液、去离子水、丙酮溶液和无水乙醇中分别超声清洗 15 min 以去除表面污物,然后用干燥气流烘干,最后用紫外光照射 5 min 以杀菌消毒。以纯度为 99.999%(质量分数)、直径为 60 mm 的铌靶和硅靶为溅射靶材,分别采用纯度为 99.999%的 Ar 和 99.999%的 N₂ 作为工作 气体和反应气体,溅射过程中保持 Ar 流量为 40 mL/min,工作气压为 0.8 Pa,室温下在经预处理的玻璃基 片上沉积 NbSiN 薄膜。采用单因素分析法确定硅靶功率、铌靶功率、氮气流量和溅射时间等制备工艺参数。

2.2 薄膜的测试表征

薄膜厚度及表面粗糙度使用表面轮廓仪(Dektak 150,美国威科仪器有限公司,美国)进行测量,可见光透射率 τ 采用紫外-可见分光光度计(Lambda 45,铂金埃尔默股份有限公司,美国)进行测试,薄膜的表面形 貌及微观结构采用双束聚焦 SEM 进行观察,化学态组成使用 XPS(Escalab 250Xi,赛默飞世尔科技有限公司,美国)进行检测分析,样品的中远红外(2.5~25 μ m)反射率 $\rho(\lambda)$ 采用傅里叶转变红外光谱仪(VERTEX 70 v,布鲁克光谱仪器公司,德国)进行测试。

3 结果与讨论

3.1 制备工艺参数对 NbSiN 薄膜可见光透射率的影响

3.1.1 Si 靶功率的影响

保持 Nb 靶功率为 50 W, N₂ 流量为 30 mL/min, 沉积时间为 120 min, 按 50, 80, 90, 100, 120 W 依次增大 Si 靶功率, 分别制得样品 S1、S2、S3、S4、S5, 测得其可见光透射率曲线, 如图 1 所示。



图 1 不同 Si 靶功率下 NbSiN 薄膜可见光透射率曲线

Fig. 1 Visible light transmission curves of NbSiN films under different sputtering powers of Si target

由图 1 可知,NbSiN 薄膜具有较高的可见光透射率(高于 85%),当 Si 靶溅射功率为 100 W(样品 S4) 时,最高可达 91.0%。当 Si 靶功率较小(如 50 W)时,溅射出来的硅粒子能量较小,沉积得到的膜不完整,因此可见光透射率较高。随着 Si 靶功率逐渐增大,溅射出来的粒子以岛状结构方式开始沉积,结构缺陷增多,散射增加,透射率有所降低,即样品 S2 可见光透射率低于样品 S1 的。当 Si 靶功率增大到一定程度时,随着

厚度的增加,薄膜开始变得完整连续,散射与吸收作用的减小使透射率增大($\tau_{S4} > \tau_{S3} > \tau_{S2}$)。继续增大溅射 功率,过高的粒子能量会破坏薄膜的均匀性,使薄膜表面粗糙度增大而透射率再次降低($\tau_{S5} > \tau_{S4}$)。薄膜可 见光透射率随 Si 靶功率的增大呈先减小再增大后减小的趋势,Si 靶溅射的最佳功率为 100 W。 3.1.2 Nb 靶功率的影响

设 Si 靶功率为 100 W,N₂ 流量为 30 mL/min,沉积时间为 120 min,按 50,65,80,90,100 W 依次增大 Nb 靶功率,分别制得样品 N1、N2、N3、N4、N5,测得其可见光透射率曲线,如图 2 所示。



图 2 不同 Nb 靶功率下 NbSiN 薄膜可见光透射率曲线

Fig. 2 Visible light transmission curves of NbSiN films under different sputtering powers of Nb target

由图 2 可知,Nb 靶功率对薄膜可见光透射率影响较大。当 Nb 靶功率为 50,65,80 W(样品 N1、N2、N3)时, 薄膜的可见光透射率较高,约为 90%;进一步增大溅射功率到 90 W 和 100 W,薄膜的可见光透射率明显下降,这可 能是随着 Nb 功率的增大,薄膜表面粗糙度增大,光散射现象严重,从而可见光透射率下降。此外,在较大功率下, 可见光透射率的曲线也发生改变,在 450 nm 附近出现较强的吸收,这可能是薄膜组分不同导致的。因此,综合考 虑薄膜的表面粗糙度和组成,选取最平整的 N1 曲线对应的 50 W 作为 Nb 靶溅射的最佳功率。 3.1.3 N₂ 流量的影响

设 Si 靶功率为 100 W,Nb 靶功率为 50 W,沉积时间为 120 min,按 20,30,40,50 mL/min 依次增大 N₂ 流量,分别制得样品 A1、A2、A3、A4,测得其可见光透射率曲线,如图 3 所示。



图 3 不同 N₂ 流量下 NbSiN 薄膜可见光透射率曲线

Fig. 3 Visible light transmission curves of NbSiN films under different flow rates of N_2

由图 3 可知,可见光透射率随 N₂ 流量的增大呈先增大后减小的趋势。当 N₂ 流量较小时,薄膜层中氮 化物较少,且大多以硅铌合金形式存在,因此可见光透射率较低;随着氮气流量的增大,NbSiN 薄膜逐渐形成,可见光透射率增大。继续增大氮气流量,过多的氮气可能会引起靶中毒现象^[15],不利于基底上 NbSiN 薄膜的形成,导致可见光透射率下降。因此,NbSiN 薄膜制备的最佳 N₂ 流量为 30 mL/min。 3.1.4 溅射时间的影响

设 Si 靶功率为 100 W,Nb 靶功率为 50 W,N₂ 流量为 30 mL/min,探究薄膜厚度对其可见光透射率的 影响。按 60,90,120,150,180 min 依次增大溅射时间,分别制得样品 J1、J2、J3、J4、J5。随溅射时间的增加, 薄膜越来越厚,如图 4 所示。测得其可见光透射率曲线,如图 5 所示。

由图 4、5 可知,当 Si 靶、Nb 靶溅射功率和 N2 流量都保持不变时,随着溅射时间的增加,薄膜越来越厚,











其可见光透射率下降。低辐射薄膜的外层介质层除了要具备高可见光透射率之外,还要为银层提供较好的保护^[16],薄膜越薄其可见光透射率就越高,但耐磨、耐蚀性能也越差^[17]。因此,综合考虑薄膜的机械性能和可见光透射率,选取120 min 为最佳溅射时间,此时薄膜厚度达到97 nm,可见光透射率约为90%,既能保证较高的可见光透射率,又能起到保护银膜的作用。

3.2 玻璃(glass)/Ag/NbSiN 薄膜的光学性能

以 12 nm 银膜厚度的 glass/Ag 为基底,在上述得到的最佳制备工艺参数下溅射沉积 NbSiN 薄膜,制得 glass/Ag/NbSiN 多层薄膜,研究 NbSiN 薄膜对 Ag 膜可见光透射率的影响。

图 6 为 glass、glass/NbSiN、glass/Ag 和 glass/Ag/NbSiN 的可见光透射率对比图。由图 6 可知,NbSiN 薄 膜具有较高的可见光透射率,约为 90%。单层 Ag 膜的可见光透射率,在人眼最为敏感的波长550 nm处为 84.1%,随后急剧变小,在可见光范围(380~780 nm)内的平均透射率约为 65%。glass/Ag/NbSiN 复合膜系的 可见光透射率总体高于单层银膜的,这表明复合膜系中的 NbSiN 介质层起到了增透作用。此外,NbSiN 薄膜 还改善了复合膜在 450~650 nm 波段范围内透射率的对称性,能为人眼提供更舒适的视觉效果。



图 6 glass、glass/NbSiN、glass/Ag 和 glass/Ag/NbSiN 的可见光透射率对比图

Fig. 6 Comparison of visible light transmissivity of glass, glass/NbSiN, glass/Ag and glass/Ag/NbSiN

3.3 glass/NbSiN 薄膜的远红外反射率

图 7 为玻璃和在最佳工艺参数下制备的 glass/NbSiN 薄膜的红外反射率曲线图,薄膜的平均红外反射 率为 28%。

由图 7 可知,玻璃的平均红外反射率低于 10%,几乎没有红外反射能力。而 NbSiN 薄膜的平均红外反 射率约为 28%,将其作为银系低辐射玻璃的介质层,与功能 Ag 层复合后,能进一步提高复合膜系的红外反 射率,从而降低低辐射玻璃的辐射率,改善节能效果。

3.4 NbSiN 薄膜的结构与组成

图 8 为室温下 Si 靶功率为 100 W、Nb 靶功率为 50 W、N₂ 流量为 30 mL/min、溅射时间为 120 min 时 NbSiN 薄膜(J3)的 XRD 图谱。由图 8 可知,薄膜仅在衍射角 2*θ*=24°处存在一个较宽的衍射峰,这可能是 玻璃基底与非晶薄膜的衍射峰叠加后的效果,表明在上述条件下制备的 NbSiN 薄膜为非晶结构。



- 图 7 glass 和 glass/NbSiN 的红外反射率曲线
- Fig. 7 Reflection curves in infrared range of glass and glass/NbSiN

对薄膜进行了 XPS 分析,如图 9 所示。



图 8 样品 J3 的 XRD 图谱 Fig. 8 XRD spectra of sample J3



图 9 NbSiN 薄膜的 XPS。(a) Nb_{3d};(b) Si_{2p};(c) O_{1s} ;(d) N_{1s} Fig. 9 XPS of NbSiN films. (a) Nb_{3d}; (b) Si_{2p}; (c) O_{1s} ; (d) N_{1s}

由图 9 可知,NbSiN 薄膜中含有 Nb、Si、O、N 等元素,计算其峰面积可以得出 Nb、Si、O、N 元素的质量 分数分别为 23.44%、28.85%、26.96%、20.75%,其中的 O 可能是溅射腔内的残余氧。图 9(a)为 Nb_{3d}谱,由 204.18 eV 和 207.38 eV 两个峰组成,分别对应于 NbN^[18]和 Nb₂N_{2-x}O_{3+x}^[19]。在氧气存在的条件下,极易 在 Nb 的化合物表面形成 Nb₂O₅^[20]。图 9(b)为 Si_{2p}谱,在 103.2 eV 处有一个特征峰,为典型的 SiO₂ 峰值, 而 101.08 eV 处的峰则对应无定形的 Si₃N₄^[21]。图 9(c)为 O_{1s}谱,出现了三个特征峰,峰强度分别为 533.33, 530.6,528.88 eV,其中较高强度的 530.6 eV 归因于 Nb₂O₅ 中的 Nb-O 键^[19],低强度的 528.88 eV 则对应 SiO₂ 中的 Si-O 键^[18],而最高强度的 533.33 eV 对应的则可能是真空室内残余 O₂ 或水汽。图 9(d)为 N_{1s} 谱,分别在 397.9 eV 和 400.73 eV 处出现了两个特征峰,前者对应于 NbSiN 和 NbN^[21],后者对应的可能是 杂质或孔洞的吸附氮^[22]。由 XPS 分析可知,NbSiN 薄膜中主要含有 NbN、NbSiN、Nb₂N_{2-x}O_{3+x}、无定形 Si₃N₄ 以及少量的 SiO₂ 和 CO₂ 等氧化物。

3.5 NbSiN 薄膜的表面形貌分析

图 10 为 NbSiN 薄膜的 SEM 图。由图 10 可知,最佳工艺参数下制备的 NbSiN 薄膜表面均匀致密,无 表面裂纹、孔洞等缺陷,能隔绝银膜与外界,对功能层银膜起到保护作用。



图 10 最优工艺参数下制备的 NbSiN 薄膜表面形貌 Fig. 10 Surface morphology of NbSiN films prepared under optimal parameters

4 结 论

采用射频磁控溅射法制备了 NbSiN 薄膜。研究表明,在优化制备工艺参数下可以得到光学性能优异的 NbSiN 介质膜。当 Si 靶功率为 100 W、Nb 靶功率为 50 W、氮气流量为 30 mL/min、溅射时间为 120 min 时,NbSiN 薄膜的可见光透射率高达 90.5%,红外反射率约为 28%。XRD 图表明该条件下制备的 NbSiN 薄膜为非晶结构。XPS 分析发现,薄膜中主要含有 NbN、NbSiN、Nb₂N_{2-x}O_{3+x}、无定形 Si₃N₄ 以及少量的 SiO₂ 和 CO₂ 等氧化物。SEM 微观形貌分析表明,制备的 NbSiN 膜层表面均匀致密,无明显缺陷,可作为 Ag 系低辐射玻璃的外层保护膜。

参考文献

- [1] Xiao Heping, Guo Guanjun, Ma Xiangzhu, et al. Influence of thermal annealing on photoelectrical properties of indium-tin oxide thin films[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2017, 54(1): 013102.
 肖和平,郭冠军,马祥柱,等. 热退火处理氧化钢锡薄膜光电特性的影响[J]. 激光与光电子学进展, 2017, 54(1): 013102.
- [2] Ma Hongfang, Ma Fang, Liu Zhibao, et al. Orthogonal optimization of Al/Ga co-doped ZnO transparent conducting thin film[J]. Acta Energiae Solaris Sinica, 2015, 36(7): 1550-1555.
- 马洪芳,马 芳,刘志宝. Al/Ga 共掺杂 ZnO 透明导电薄膜的正交优化[J]. 太阳能学报, 2015, 36(7): 1550-1555. [3] Zhang Jinghua, Jin Jie, Ni Maolin, *et al*. Study on properties and preparation of TiAlN films by unbalanced magnetron
- sputtering[J]. Light Industry Machinery, 2013, 31(1): 63-66. 张靖华, 金 杰, 倪茂林, 等. 磁控溅射 TiAlN 薄膜的制备及性能研究[J]. 轻工机械, 2013, 31(1): 63-66.
- [4] Akepati S R, Loka C, Yu H T, *et al*. Effect of TaN_x on electrical and optical properties of annealed $TaN_x/Ag/TaN_x$ films[J]. Surface and Interface Analysis, 2013, 45(9): 1419-1423.
- [5] Cheng Yong, Lu Yimin, Guo Yanlong, et al. Development of function films prepared by pulsed laser deposition technology[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2015, 52(12): 120003.

程 勇, 陆益敏, 郭延龙, 等. 脉冲激光沉积功能薄膜的研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2015, 52(12): 120003.

- [6] Akepati S R, Cho H C, Lee K S. Growth of ultrathin Ag films on TaN_x layer and their optical properties [J]. Electronic Materials Letters, 2013, 9(2): 231-235.
- [7] Huang J M, Xiang C J, Li S H, et al. Preparation characterization and performance of Ti_{1-x} Al_x N/Ag/Ti_{1-x} Al_x N lowemissivity films[J]. Applied Surface Science, 2014, 293(3): 259-264.
- [8] Loka C, Yu H T, Lee K S. Effect of TiN_x inter/outer layer on Ag(Cr) thin films at elevated temperatures for low emissivity applications[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2014, 53: 08NE01.
- [9] Wang Xiaoquan, Yang Deren, Xi Zhenqiang. Research progress in SiN for multicrystalline silicon solar cells [J]. Materials Review, 2002, 16(3): 23-25.

王晓泉,杨德仁,席珍强.多晶硅太阳电池用 SiN 薄膜的研究进展[J].材料导报,2002,16(3):23-25.

[10] Arslan E. Structural, mechanical and corrosion properties of NbN films deposited using dc and pulsed dc reactive magnetron sputtering[J]. Surface Engineering, 2013, 24(6): 615-619. [11] Han Zenghu, Lai Qianxi, Tian Jiawan, et al. Deposition of NbN films with reactive magnetron sputtering method[J].
 Journal of Chinese Electron Microscopy Society, 2002, 21(5): 641-642.

韩增虎,赖倩茜,田家万,等.NbN薄膜的反应磁控溅射沉积[J].电子显微学报,2002,21(5):641-642.

- [12] Dong Y S, Liu Y, Dai J W, et al. Superhard Nb-Si-N composite films synthesized by reactive magnetron sputtering
 [J]. Applied Surface Science, 2006, 252(14): 5215-5219.
- [13] Hoornick N V, Witte H D, Witters T, et al. Evaluation of atomic layer deposited NbN and NbSiN as metal gate materials[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2006, 153(5): G437-G442.
- [14] Wu H Y, Wang J F, Song Z X, et al. Microstructural and electron-emission characteristics of Nb-Si-N films in surfaceconduction electron-emitter display[J]. Physics Procedia, 2012, 32(4): 139-143.
- [15] Tong Hongbo, Liu Qing. Target poisoning mechanisms in growth of AIN films by reactive magnetron sputtering[J].
 Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2011, 31(6): 739-742.

佟洪波,柳 青.反应溅射制备 AIN 薄膜靶中毒机制的研究[J].真空科学与技术学报, 2011, 31(6): 739-742.

- [16] Wu Meng, Huang Jiamu, Hao Xiaopei. The properties of TaN_x/Ag/TaN_x low-emissivity film by reactive magnetron sputtering[C]. Proceedings of 2011 China Functional Materials Technology and Industry Forum, 2011, 2: 248-252.
 吴 萌,黄佳木,郝晓培.磁控溅射 TaN_x/Ag/TaN_x 低辐射复合膜的性能[C]. 2011 中国功能材料科技与产业高层 论坛论文集, 2011, 2: 248-252.
- [17] Ju Hongbo, Yu Lihua, Xu Junhua. Synthesis and characterization of microstructures and mechanical properties of NbSiN/VN multilayer films[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2014, 34(3): 241-244.
 鞠洪博,喻利花,许俊华.不同调制比 NbSiN/VN 多层膜微观结构、力学和摩擦性能研究[J].真空科学与技术学报, 2014, 34(3): 241-244.
- [18] Wang J F, Song Z X, Xu K W. Influence of sputtering bias on the microstructure and properties of Nb-Si-N films[J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 201(9-11): 4931-4934.
- [19] Jouve G, Severac C, Cantacuzene S. XPS study of NbN and (NbTi)N superconducting coatings[J]. Thin Solid Films, 1996, 287(1-2): 146-153.
- [20] Jeong J J, Lee C M. Effects of post-deposition annealing on the mechanical and chemical properties of the Si₃N₄/NbN multilayer coatings[J]. Applied Surface Science, 2003, 214(1-4): 11-19.
- [21] Beamson G, Briggs D. High resolution monochromated X-ray photoelectron spectroscopy of organic polymers: A comparison between solid state data for organic polymers and gas phase data for small molecules[J]. Molecular Physics, 1992, 76(4): 919-936.
- [22] Ivashchenko V I, Scrynskyy P L, Lytvyn O S, et al. Comparative investigation of NbN and Nb-Si-N films: Experiment and theory[J]. Journal of Superhard Materials, 2014, 36(6): 381-392.