

制备工艺对锗薄膜性质的影响

张宝仁

(中国科学院上海光学精密机械研究所)

提 要

本文介绍了从膜料到成膜的每个工艺环节对锗薄膜性质的影响,提出了获得最佳锗薄膜的实验条件。最后指出,锗是一种微溶于水的晶体,锗薄膜在长期使用之后,表面会出现花斑。

锗是一种无毒的半导体材料,光学透明区域为 $1.76\ \mu\text{m}\sim 28\ \mu\text{m}$ 。在 $10\ \mu\text{m}$ 附近的折射率约为 4,是一种常用的红外高折射率薄膜材料。

在我们的工作中,锗薄膜是用真空热蒸发的方法制备的。制备工艺对锗薄膜的性质影响很大。为了得到优质的锗薄膜,必须选择最佳的工艺条件。

不同类型的锗具有不同的透光性质,这是制备锗薄膜时,首先要考虑的重要环节,必须选择在工作波长处透明度好的薄膜材料。由图 1 可以看出,在 $10.6\ \mu\text{m}$ 附近, N 型锗的透过率要比 P 型锗高得多。电阻率为 $14\ \Omega\cdot\text{cm}$ 的 N 型锗的吸收系数最小^[1],因此我们选用 $\rho=10\sim 20\ \Omega\cdot\text{cm}$ 的 N 型单晶锗作为镀膜材料。

锗用电阻加热法蒸发,蒸发源为石墨坩埚。实验证明^[2],坩埚表面的光洁度,对锗薄膜的形貌影响很大。坩埚表面光洁度高,锗薄膜表面就精细,反之,锗薄膜表面就粗糙。事实上,只有坩埚表面的光洁度足够高,才能保证坩埚对材料加热温度的均匀性和材料蒸发的一致性。对于锗这类熔融蒸发的材料来说,局部高温会引起大颗粒喷溅,而局部低温蒸发又会导致薄膜的疏松,所淀积的锗薄膜就成为大颗粒和疏松膜的混合物。这样的薄膜,当然不会有好的结构和优良的性能。此外,如果石墨舟与加热电键接触不良,使舟受热不均,产生局部温差,锗球出现激烈的滚动,将使锗薄膜表面形态变劣。我们采用高纯度的石墨舟如图 2 所示,其表面光洁度不低于 $\nabla 6$ 。使用前,仍需进行清洁处理,才能收到令人满意的效果。

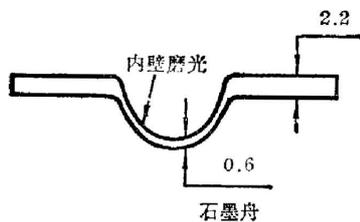


图 1 石墨舟

Fig. 1 Graphite crucible

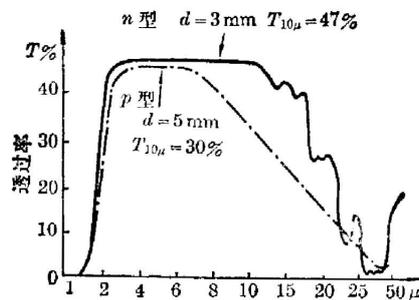


图 2 锗的透射光谱曲线

Fig. 2 Transmission curves of germanium

真空度是影响薄膜性质的重要因素,对锗来说,真空度越高,蒸发料的分子自由程越高,室内残余气体对薄膜的沾污越少,薄膜的性质就越好。表 1 给出在 $2\sim 4\times 10^{-4}$ Torr 和 $1.5\sim 3\times 10^{-5}$ Torr 真空度下蒸发的锗薄膜的性能比较。可以看出,后者不但机械强度高,而且折射率也略有增加。这时锗薄膜的填充密度也略有提高,其结构也较为密致。

表 1 真空度对锗薄膜性质的影响

Table 1 Effects of the gas pressure on the germanium film properties

样品编号	基 体	膜 厚	真 空 度	光 学 性 质		牢 固 度*	
				R%	n	转 数	结 果
1	硅	3950 Å	$2\sim 4\times 10^{-4}$ Torr	42.5	4.02	~2000	坏
2	硅	3950 Å	$1.5\sim 3.5\times 10^{-5}$ Torr	46.5	4.24	<3000	好

* SMG-1 光学薄膜强度试验机。上海机械学院制

淀积速率是影响锗薄膜性质的另一个重要因素。对于热蒸发薄膜来说,淀积速率所包含的信息是相当复杂的。提高淀积速率不但可以减少真空室内残余气体的污染,增加薄膜的密致性,而且可以减小薄膜的结晶颗粒使薄膜精细、光洁,一般说来是有好处的。但是,为了提高淀积速率,往往需要提高蒸发源的温度以增加材料的蒸发速度。温度越高,蒸汽分子的动能越大。它产生的积极作用是增加结合力,提高了薄膜的牢固性,它的消极作用是易于形成大颗粒结晶,使薄膜表面变得粗糙。对于锗这类熔融蒸发的材料来说,过高的蒸发源温度不但会形成大颗粒喷溅,而且还会使锗球在石墨舟内剧烈的回转形成多温度和多角度蒸发,这一切将使膜面变粗。反之,过低的蒸发源温度,虽然能够避免大颗粒喷溅,然而淀积速率过慢,使锗薄膜变得疏松。从以上分析可以看出,不论淀积速率过于高还是过于低,都会影响到锗薄膜的密致性和牢固性,对制备良好的锗薄膜是不利的。实验证明,淀积速率在 $450\text{ Å}/\text{min}$ 左右时锗薄膜的性质较好[表 2],这一点与文献[3]的结果一致。

表 2 淀积速率对锗薄膜性质的影响

Table 2 Effects of the evaporation rate on the germanium film properties

样品编号	基 体	膜 厚	淀积速率	透过率 %	牢 固 度	
					转 数	结 果
1	Si	3950 Å	1240 Å/min	44.8	~1000	坏
2	Si	3950 Å	450 Å/min	46.4	>3000	好
3	Si	3950 Å	150 Å/min	46	~3000	坏

烘烤是制备锗薄膜的最后一道工序。烘烤过程往往是薄膜的再结晶过程,它不仅可以改善薄膜的机械牢固性,而且还可能改变薄膜的结晶构造。图 3(a)和(b)给出不同烘烤温度下锗薄膜的电子衍射图。可以看出,烘烤温度为 160°C 时,锗薄膜仍属于结晶不完全的立方结构[图 3(a)],而烘烤温度到 230°C 时已变成完全结晶的立方结构[图 3(b)]。烘烤温度太高,会使薄膜产生大颗粒结晶和缺陷。图 4 给出 400°C 烘烤的锗薄膜表面的电子显微镜分析照片,可以明显地看出膜面有细小的颗粒和缺陷。随着烘烤温度下降,膜面越来越光

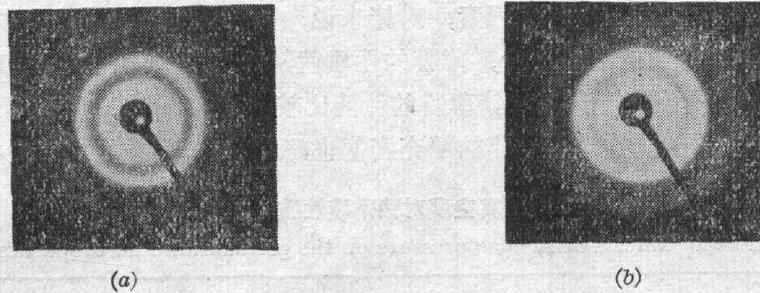


图 3 锗膜结构电子衍射图

Fig. 3 Electron diffraction pattern of germanium film

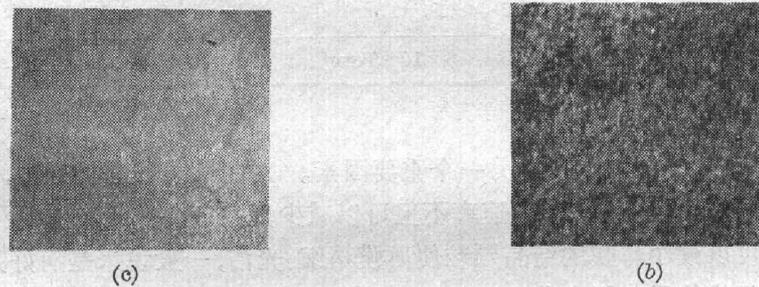


图 4 (25000×)电子显微镜下观察到的锗膜的表面形态

Fig. 4 Electron photomicrographs of Ge films(25000×)

滑。当温度下降到 160°C 时,再用 $25000\times$ 的电子显微镜已观察不到锗薄膜表面的颗粒和缺陷。这时锗薄膜的光损耗变小,膜层也变牢。文献[4]指出,这种条件下的锗薄膜光吸收最小。

通过上面的实验分析可以看出,制备工艺对锗薄膜的质量好坏的确有很大的影响,而这些往往容易被人们忽视。只要选择适当的工艺条件,是不难制备出光谱特性与大块锗单晶一致、硬度可与石英薄膜相比、光损耗最小的优质锗薄膜。在相对湿度 $\leq 95\%$ 的环境里,锗薄膜使用期限约3年,性能尚无明显变化。

锗与其它薄膜材料组合成的反射膜、增透膜和滤光片,广泛应用于激光器和其他光学仪器中。然而锗在 $10\mu\text{m}$ 附近较高的固有吸收和存在的热失控现象,却限制了它在高功率激光器中的应用,实验证明,镀有锗薄膜的锗透镜只能用在输出功率为 100W 以下的 CW CO_2 激光器,而镀有锗薄膜的其他窗口也只能承受输出功率在 300W 之内的 CW CO_2 激光辐射。

此外,大量的实验证明,锗单晶可以被离子水溶解,锗的溶解度约为 0.1g/l 属于微溶水晶体。这一点与一般文献报导的不一样。锗薄膜在长期使用之后表面会变色,性能会下降,主要是由它的水溶性引起的。

本文得到范正修同志的具体指导,借此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] 南开大学物理系激光组;《激光》,1974, 1, No. 1 (Jan), 33.
- [2] 上海光机所镀膜组;《激光》,1975, 2, No. 3 (Sep), 19.

- [3] 日本学术振兴会薄膜第 131 委员会编;《薄膜工学》, (东京オ-ム社, 1964) Vol. II. 175.
[4] J. W. 近耶等著;《半导体硅锗中的离子注入》, (科学出版社, 北京, 1979).

Effects of the preparation technology on the germanium film properties

ZHANG BAOREN

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica)

(Received 25 April 1983, revised 14 November 1983)

Abstract

The effects of both film material and every step of preparation technology process on the germanium film properties was described. The optimal experiment conditions to obtain the germanium film is provided. Finally, the experiments showed that the germanium is a crystal which lightly dissolves in the water, and hence the piebald phenomenon in the germanium film during the long period of applications is explained.