

(Ti, Al)N 薄膜光学性能的研究

蒋生蕊 赵学应 彭栋梁 韩 专 李 强

(兰州大学物理系, 兰州 730000)

摘 要 研究了(Ti, Al)N薄膜的光学特性, 对其反射和透射光谱作了仔细分析。运用 Hadley 方程, 算出了一定成分(Ti, Al)N膜的折射率 n , 消光系数 k 随波长的变化关系。又根据透射曲线, 计算出了(Ti, Al)N膜的光隙能。

关键词 (Ti, Al)N薄膜, 透射和反射光谱, 复折射率。

1 引 言

(Ti, Al)N膜是国际上近年来才开始研究的一种重要的耐磨, 抗氧化, 抗腐蚀的TiN-基膜。人们对其力学、化学性能研究较多^[1], 但对其光学性能的研究至今未见到有专门的文献报道。本文研究了(Ti, Al)N膜的光学特性, 及其参数间的关系, 从而计算出了(Ti, Al)N膜的光隙能。

2 实验方法

膜试样的制备是在直流磁控溅射台上进行的。溅射台的电极电压为0~1500 V可调, 电极电流小于2A。溅射室残余压强为 1.3×10^{-3} Pa。靶材为Ti和Al复合靶, 尺寸为直径60 mm, 厚3 mm。基底材料为玻璃, 厚度为1.0 mm, 经超声波清洗30 min备用。基底与靶的距离为50 mm, 基底温度和直流负偏压可调。溅射气氛为Ar+N₂混合气体, 由混合气缸经精密微调阀通入工作室, 工作室压强为1 Pa左右, 其中N₂的比例控制在3~50%之间。

薄膜的厚度测量采用多光束干涉仪。透射和反射光谱的测量采用Perkin Elmer UV/VIS/NIR双光束分光光度计。

3 结果与讨论

3.1 (Ti, Al)N膜的反射与透射光谱

图1为一组(Ti, Al)N膜的反射光谱。该组样品的溅射工艺参数如表1所示。从图1可以看出, 各样品的反射率随波长的变化趋势相近。在可见光波段, 波长在400~550 nm(紫色到绿色), 反射率 R 低; 波长在550~790 nm(黄到红), 反射率 R 迅速上升而且上升幅度较大。这正是(Ti, Al)N膜呈金黄色的原因。另外, 波长小于400 nm, 反射率 R 很低; 波长在

780~2500 nm, 反射率 R 较大且变化相对平缓, 只是略微有上升趋势。总之, (Ti, Al)N 膜的 光学特点可归纳为两点: 红外区的高反射及可见光区的高吸收。由图 1 结合表 1 可以看出, 各样品之间反射率曲线的差异, 与膜的厚度有关, 膜越厚, 在高反射区的反射率 R 就越大, 反之, 则越小。

Table 1. Technology parameters for the sputtering

sample	S_{Ti}/S_{Al}	pressure ratio $N_2/Ar(\%)$	electrode voltage (V)	bias (V)	substrate temperature ($^{\circ}C$)	film thickness (nm)
S_1	5:2	25	-600	-100	390	736.8
S_2	5:2	22	-600	-100	390	714.6
S_3	6:1	40	-600	-100	390	360.2
S_4	6:1	40	-600	-100	390	358.4
S_5	7:1	50	-600	-100	390	269.9
S_6	9:1	50	-600	-100	390	203.0

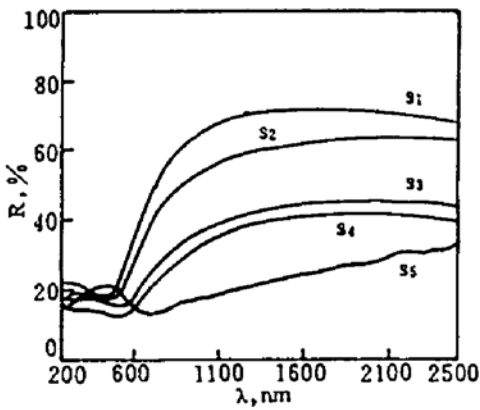


Fig. 1 Reflection spectra of (Ti, Al)N films

图 1 中各反射曲线的各点之间的位置差异, 联系薄膜的成份(见表 2)可以很好地解释。由于 (Ti, Al)N 膜的导电性决定于 (Ti, Al)N 中 AlN 的含量, 当 AlN 含量增加时, 薄膜的导电性逐渐降低^[2], 也即载流子浓度降低。这在薄膜的透射和反射光谱上表现为光谱的整体红移, 这是由 Burstein-Moss 效应引起^[3]。由表 2 知, 样品 S_1 、 S_2 、 S_3 、 S_4 、 S_5 中 AlN 的含量大致是由大到小, 因而反射谱各点发生红移。图 1 中, 在 400 nm 以下各反射曲线呈现出无规性, 原因主要有二, 一是在短波区反射率本身较低, 由薄膜表面引起的无规散反射所占比例

增大, 二是薄膜成份差异引起反射率 R 变化。所以, 在短波的低反射区, 各谱差异较大。

Table 2. Compositions of (Ti, Al)N films obtained by X-ray photoelectron spectroscopy measurements

sample	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5	S_6
AlN mol%	30	29	25	25	20	15

为了测得理想的透射曲线, 膜的厚度必须较小。图 2 是样品 S_6 的透射和反射光谱。曲线呈波动状, 是由于膜上下表面产生干涉所致。从透射光谱曲线上可以看出, 在波长小于 700 nm 的波段, 透射率随波长减小而急剧减小, 也就是说这时膜产生强烈的吸收, 该波段称为吸收区。在 700~1100 nm 波长范围, 透射率 T 变化不大, 保持在 35% 左右。在 1100~2500 nm 波长范围, 透射率 T 逐渐上升。

3.2 (Ti, Al)N 膜的复折射率

薄膜的复折射率 N 可用下式表示

$$N = n - ik \quad (1)$$

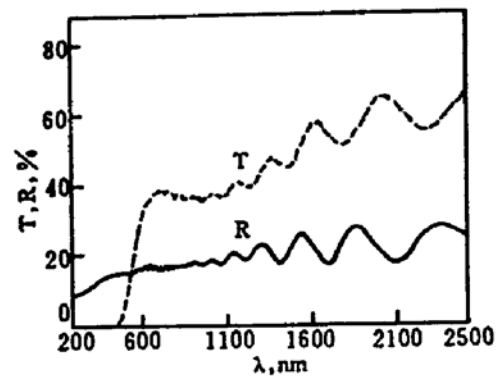


Fig. 2 Transmission and reflection spectra of (Ti, Al)N films (S_6)

式中 n 为折射率, k 为消光系数。根据图 2 中的透射, 反射曲线, 运用 Hadley 方程与计算机反演寻优方法^[4], 算出 (Ti, Al)N 膜的 n, k 随波长 λ 的变化趋势。Hadley 方程如下:

$$R = \frac{A \cosh \delta + B \sinh \delta - C \cos \zeta + D \sin \zeta}{E \cosh \delta + F \sinh \delta - G \cos \zeta + H \sin \zeta} \quad (2)$$

$$T = \frac{8n_0(n^2 + k^2)}{E \cosh \delta + F \sinh \delta - G \cos \zeta + H \sin \zeta} \quad (3)$$

$$\left. \begin{aligned} A &= (n^2 + k^2 + 1)(n^2 + k^2 + n_0^2) - 4n^2n_0, & B &= 2n[n_0(n^2 + k^2 - 1) - (n^2 + k^2 - n_0^2)], \\ C &= (n^2 + k^2 - 1)(n^2 + k^2 - n_0^2) + 4k^2n_0, & D &= 2k[n_0(n^2 + k^2 - 1) - (n^2 + k^2 - n_0^2)], \\ E &= (n^2 + k^2 + 1)(n^2 + k^2 + n_0^2) + 4n^2n_0, & F &= 2n[n_0(n^2 + k^2 - 1) + (n^2 + k^2 + n_0^2)], \\ G &= (n^2 + k^2 - 1)(n^2 + k^2 - n_0^2) - 4k^2n_0, & H &= 2k[n_0(n^2 + k^2 - 1) + (n^2 + k^2 - n_0^2)], \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

其中, $n_0 = 1.5$ 为玻璃片的折射率; $\delta = 4\pi kd/\lambda$, $\zeta = 4\pi nd/\lambda$, λ 为真空中的波长; n, k, d 分别为薄膜的折射率, 消光系数与厚度; R 为膜反射率, T 为膜透射率。所得结果绘于图 3 中。从图 3 中可以看出, 在波长范围 500~1000 nm, 折射率 n 起伏较大, 消光系数 k 也有一定的起伏。在 1000~2500 nm 范围, n 大致是缓慢增加的, 保持在 2~3 之间, 消光系数 k 呈缓慢下降趋势。

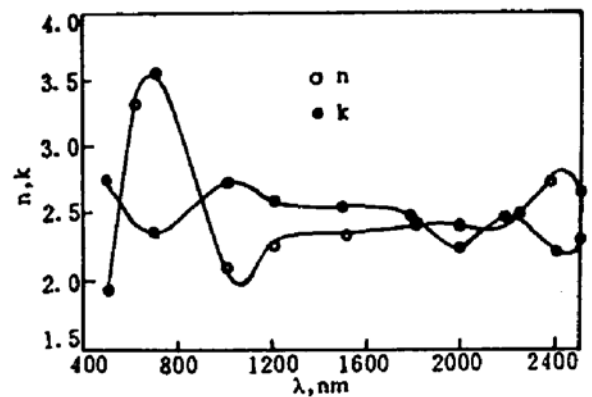


Fig. 3 n, k of (Ti, Al)N film (S_6)

由于 (Ti, Al)N 是三元薄膜, 因此, 原则上讲, 薄膜的光学性质会随着薄膜的成份的变化而变化。但对于一定成份的薄膜, n, k 应具有普遍意义。

3.3 (Ti, Al)N 膜的光隙能

从图 2 的测量数据可进一步计算 (Ti, Al)N 膜的吸收区的光隙能 E_{opt} 。在吸收区, 射入的光基本上全部被 (Ti, Al)N 膜吸收, 反射光很弱。在吸收区上, 透射率 T 为^[5]

$$T = \frac{(1 - R_1)(1 - R_2)(1 - R_3) \exp(-\alpha t)}{(1 - R_1 R_2) \{1 - R_2 R_3 \exp(-2\alpha t) - 2 \sqrt{R_2 R_3} \exp[\cos \phi \exp(-\alpha t)]\}} \quad (5)$$

$$R_1 = [(n_s - 1)/(n_f + 1)]^2, \quad R_2 = [(n_f - n_s)/(n_f + n_s)]^2,$$

$$R_3 = [(n_f - 1)/(n_f + 1)]^2, \quad \phi = 4\pi n_f t/\lambda;$$

式中 α 为光的吸收系数; n_s 和 n_f 分别为玻璃衬底和 (Ti, Al)N 膜的折射率; t 为 (Ti, Al)N 膜的厚度, λ 为波长。(Ti, Al)N 膜的折射率 n_f 可由下式求得^[5]

$$n_f = \lambda_1 \lambda_2 / 2t(\lambda_1 - \lambda_2), \quad (6)$$

式中 λ_1 和 λ_2 分别为透射曲线可见光区域两相邻相干条纹对应的波长。由 (5) 和 (6) 式可求出吸收区上的光吸收系数 α 。当 $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$ 时, α 与能量的关系可由下式给出^[5]

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = B(h\nu - E_{opt}) \quad (7)$$

式中 B 为常数, E_{opt} 为 (Ti, Al)N 膜的光隙能。因此, $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 与 $h\nu$ 的关系是线性的, 并当吸收系数 $\alpha = 0$ 时, 也即将拟合直线外推至 $h\nu$ 轴, 所得截距即为 (Ti, Al)N 膜的光隙能 E_{opt} 。通过计算得到对于 S_6 成份的 (Ti, Al)N 膜的光隙能 $E_{opt} = 1.7 \text{ eV}$, 而 TiN 的光隙能为 2.5 eV , 大于 (Ti, Al)N 的光隙能, 这应是由 Burstein-Moss 效应引起的^[3]。

结 论 (Ti, Al)N 膜具有其独特的光学性能。通过测量和计算,得出了一定成份的(Ti, Al)N 膜的折射率 n , 消光系数 k 随波长的变化关系曲线,并且得出了一定成份的(Ti, Al)N 膜的光隙能 $E_{\text{opt}} = 1.7 \text{ eV}$ 。

参 考 文 献

- [1] 蒋生蕊, 彭栋梁, 赵学应等, 直流磁控溅射沉积(Ti, Al)N 膜的研究. 金属学报, 1994, 30(5): B233~237
- [2] T. Ikeda, H. Satoh, Phase formation and characterization of hard coatings in the Ti-Al-N system prepared by the cathodic arc ion plating method. *Thin Solid Films*, 1991, 195: 99~110
- [3] 彭栋梁, 蒋生蕊, 射频反应性溅射沉积的 Cd_2SnO_4 薄膜物理性质与缺陷特性研究. 物理学报, 1992, 41(12): 2055~2060
- [4] 管 伟, 殷志强, 溅射 TiN 薄膜的机械性能与光学性质. 真空科学与技术, 1993, 13(2): 116~127
- [5] A. J. Nozik, Optical and electrical properties of Cd_2SnO_4 ; a defect semiconductor. *Phys. Rev. B*, 1972, 8(2): 453~459

Study on Optical Properties of (Ti, Al)N Films

Jiang Shengrui Zhao Xueying Peng Dongliang Han Zhuan

(Department of Physics, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

(Received 24 July 1994; revised 5 October 1994)

Abstract The optical properties of (Ti, Al)N thin film have been studied and the transmission and reflection spectra have been analysed carefully. Using Hadley equations, the optical constants, n -refractive index, k -extinction coefficient of (Ti, Al)N films were determined. According to the transmission spectrum of (Ti, Al)N film, the optical gap energy of (Ti, Al)N film was calculated.

Key words (Ti, Al)N thin films, transmission and reflection spectra, complex refractive index.