

文章编号 : 0253-2239(2002)11-1296-04

以非晶碳作硅基红外增透膜的实验研究^{*}

杨益民 郭 建 杨国伟 蔡孟秋

(湘潭大学物理系,湘潭 411105)

摘要: 在室温下,用激光烧蚀石墨靶方法在单晶硅衬底表面沉积了不同厚度的非晶碳膜。对膜进行了表面形貌观察,测试并分析了膜的拉曼散射光谱和傅里叶变换红外光谱。发现膜含微晶石墨杂质较少,观察到 1200 cm^{-1} 附近的非晶金刚石拉曼峰,膜层在红外的光透过率高,在硅衬底上适宜于制作波长短于 $8\mu\text{m}$ 的红外增透膜。

关键词: 激光烧蚀;非晶碳膜;红外增透

中图分类号: O484.5 文献标识码: A

1 引 言

由于硅、锗折射率高(硅 3.5,锗 4.0)红外线在其表面的反射损失非常高(垂直入射时,对硅约 31%,对锗约 36%)。同时,对于红外光学仪器的外层感光材料,抗摩擦、抗腐蚀、抗潮能力对仪器使用寿命和效率非常重要。因此在硅、锗的表面覆盖一层增透兼保护膜是有实际应用价值的。

类金刚石材料具有由 C、H 原子或纯 C 原子形成的无规共价网络结构。由于部分原子间以 sp^3 杂化键方式成键,这种材料已被证实为超硬材料^[1]。同时实验发现类金刚石薄膜具有折射率适中(1.9~2.3)、红外吸收低、耐磨、化学惰性^[2]等优点。因此,类金刚石是制作硅、锗的红外增透、保护层的理想材料。

用化学气相沉积(CVD)方法生长的含氢类金刚石薄膜(即非晶碳氢膜 a-C:H)已被成功应用于硅太阳能电池上作光学增透膜^[3]。但这种膜由于含大量氢成分,温度升高时参与 sp^3 成键的氢原子逸出而使膜结构遭到破坏。不含氢的类金刚石薄膜(即非晶碳膜 a-C)具有比 a-C:H 高得多的热稳定性、更高的硬度、低温沉积且在红外无氢吸收^[2],因而成为近十年来超硬材料研究的一大热点。不过由于 a-C 的制备比 a-C:H 困难,其应用仍非常有限。本文用激光烧蚀石墨靶方法在 $2.5\text{ cm} \times 2.5\text{ cm}$ 单晶硅片上沉积出非常均匀的非晶碳膜,对其表面形貌、内部结构及光学性能作了研究,为开发出针对各红外大

气窗口($2\mu\text{m} \sim 2.6\mu\text{m}$, $3\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$)适用的增透、保护膜作了准备。

2 实 验

脉冲激光烧蚀制膜系统如图 1 所示。由 Nd:YAG 固体激光器产生 $0.53\mu\text{m}$ 脉冲激光,脉宽 10 ns,重复频率 5 Hz。激光经透镜聚焦后以 45° 斜入射到多晶石墨靶平面上,斑点呈椭圆形,产生的激光等离子体沿靶面法向膨胀然后沉积在 $25\text{ mm} \times 25\text{ mm} \times 0.2\text{ mm}$ 的单晶硅片(双面抛光,111 面)上。靶与衬底相距 3.5 cm 并分别由步进电机带动以 1.8 r/min 速度反向旋转。工作时真空腔内真空度 $5 \times 10^{-4}\text{ Pa}$,衬底不加热。其它条件见表 1(将先镀一侧称为正面)。

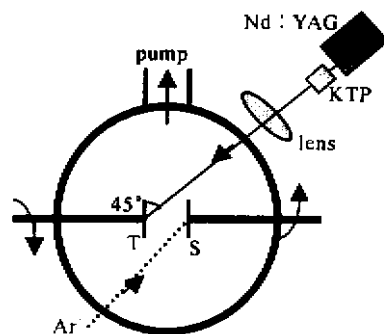


Fig.1 Schematics of the experimental setup for Nd:YAG(532 nm) pulse laser deposition of a-C films. T: target; S: substrate

单晶硅衬底先后经 30% HF 液浸泡 5 min,无水乙醇、丙酮混合液超声清洗 10 min,去离子水漂洗。凉干后放入真空腔内,再用在射频功率 140 W、板压 700 V、气压 7.5 Pa 条件下激发的氩等离子体溅射清洗 15 min。

* 湖南省教委基金(98B004)资助课题。

E-mail: yangyimin-999@163.net

收稿日期 2001-12-05;收到修改稿日期 2002-02-08

用扫描电镜(S-570,日本日立公司)观察膜的表面形貌。用拉曼分光光度计(R-500,日本JASCO公司,波长488.0 nm)测量了膜在室温下的拉曼谱。用傅里叶变换红外光谱仪(Perkin Elmer公司)测量了样品的红外透过率。

Table 1 Parameters for preparing films

samples	time of deposition		length of the longer axis of elliptic spot /mm	power density of the laser (W/cm^2)
	face /min	inverse /min		
31	12	20	0.2	1.14×10^{10}
33	25	20	1.0	4.55×10^8
34	48	36	1.0	4.55×10^8

3 结果与分析

3.1 表面形貌

用激光烧蚀石墨靶方法沉积的碳膜一般具有同衬底表面相当的光滑程度^[4] [图 2(b)]。对激光束

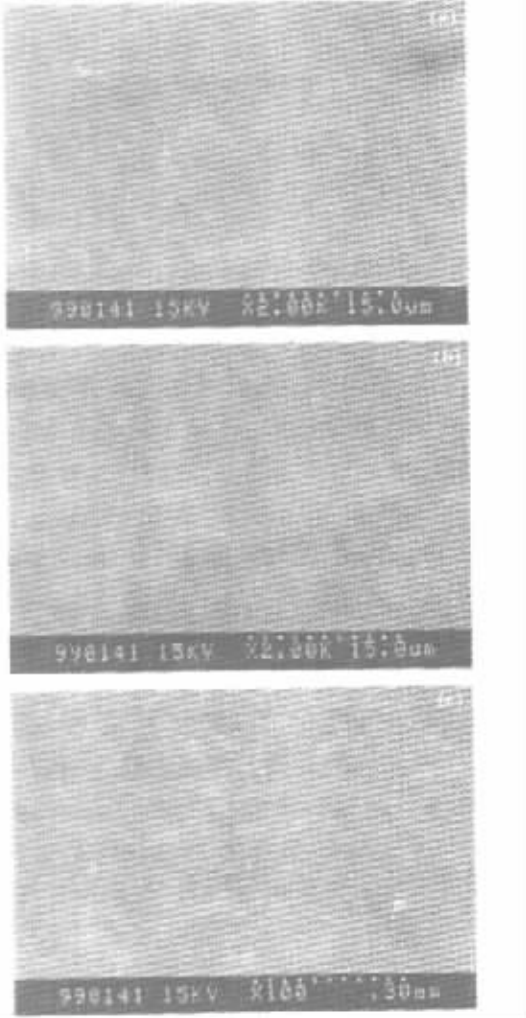


Fig. 2 Micrographs of films. (a) Sample 31; (b) Front of sample 33; (c) Back of sample 33

强烈聚焦的结果是:不仅沉积速率急剧下降,而且会有大量的大粒子团直接沉积在衬底上 [图 2(a)膜面上密布着线度约 $0.2 \mu m$ 的颗粒]。通过滤色镜可以观察到大粒子从烧蚀点向外喷射,并可能被衬底反射回来。随着烧蚀时间延长,靶面被烧蚀成坑,等离子体羽及大粒子均集中在激光入射方向,因此为了确保等离子体羽垂直靶面,靶除了需要快速旋转外还需要多次水平移动。此外,激光重复频率提高也会出现上述现象。

由于下文提到的用等离子体对衬底表面作溅射清洗时对正面膜将起到相当于退火的作用,样品 33 正面膜层虽然较厚但无起皮发生 [图 2(b)],而反面膜较薄却多处起皮 [图 2(c)],这种起皮也说明膜受到来自衬底的压应力。

3.2 拉曼谱

拉曼光谱是一种无损、灵敏度高的技术,常用来标定类金刚石和金刚石的结构特征。通常认为,非晶碳具有由 sp^2 或 sp^3 键混杂而成的无序网络结构,这种结构中分散着由碳原子丛复杂堆积而成的非定向缺陷(即微晶石墨)^[5]。由于非晶态材料的 sp^2 或 sp^3 键均不象晶体中那样严格,每一种成键方式均在拉曼谱图中表现为一个宽峰(即包)。单个或成对的 sp^2 成键 C 原子振动对应的拉曼峰中心峰位在 $1550 cm^{-1}$ 附近 [即所谓的 G 峰, G 即类石墨体(Graphite)]^[2]。丛生(微晶石墨)的 sp^2 键 C 原子振动对应的拉曼峰中心峰位在 $1355 cm^{-1}$ 附近 [即所谓的 D 峰, D 即无序峰(Disordered)]。当微晶石墨含量较少时,非晶碳的拉曼谱表现为中心峰位在 $1550 cm^{-1}$ 附近的一个非对称宽峰,该峰在低波数一侧从 $1550 cm^{-1}$ 绵延至 $1000 cm^{-1}$ [2]; 此外,该峰通常还叠加在向低波数方向逐渐增强的荧光背景上;因此,解谱变得困难且可信度降低。

从图 3 可以看出,样品 31、33 的微晶石墨含量均较少。应该注意的是,样品 33 拉曼谱在 $1200 cm^{-1}$ 附近有一个明显的包,样品 31 拉曼谱在该处也略有突出。绝大多数相关文献^[6,7] 把 $1300 cm^{-1} \sim 1000 cm^{-1}$ 之间的包视为与纳米晶金刚石或非晶金刚石相关。由于可见激光(尤其是 $514.5 nm$ 氩离子激光)对 $\pi \rightarrow \pi^*$ 有比 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 高得多的灵敏度(超过 50 倍^[2]),与 sp^3 键相应的拉曼峰常常表现不出来。

另外,样品 33 谱图中 $1440 cm^{-1}$ 处的小峰产生原因不太肯定,样品 31 较薄,在 $972 cm^{-1}$ 处仍有一个包,对应单晶硅的 TO 声子二级峰。由于前述多

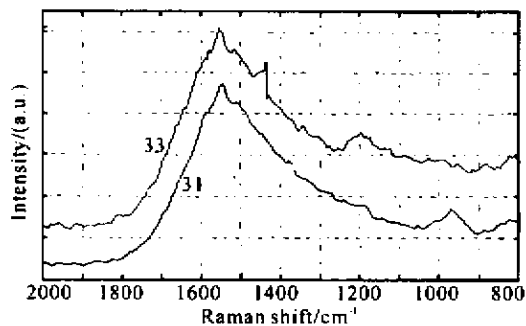


Fig.3 Raman spectra of samples 31 and the back of sample 33

方面原因,肯定还隐藏着某些结构信息不能从拉曼图上直接看出。

3.3 红外增透效果

对无限厚衬底材料光滑表面,当光垂直入射时,无吸收单层膜零反射条件为

$$n_f = (n_0 n_s)^{1/2}, \quad (1)$$

$$n_f d_f = (2m + 1)\lambda/4, \quad (2)$$

$$m = 0, 1, 2, 3, \dots$$

其中, n_0 、 n_f 、 n_s 分别为空气、膜、衬底的折射率,所有折射率均对应波长 λ 。 d_f 指膜的几何厚度。

从理论上说,任何无吸收单层膜满足:膜折射率介于空气和衬底之间时,都具有增透效果。若 $\lambda = 5 \mu\text{m}$, $n_0 = 1$, $n_s = 3.5$,则由零反射条件得 $n_f = 1.87$,最小膜厚 $d_f = 0.668 \mu\text{m}$ 。由于 n_s 、 n_f 均随 λ 变化,且材料折射率难以调节,所以(1)式是很难精确成立的。即使膜厚 d_f 精确满足(2)式,若折射率 n_f 偏离(1)式太远,仍有较强的反射。

从另一角度来看(1)式、(2)式的关系。对一厚度给定的无吸收薄膜,有多个波长值满足(2)式,即在多个波长处出现反射极小,但只有 n_f 满足(1)式最好的波长处反射最小。在实际应用中,可根据测量到的极小位置来估算膜厚。下文中对样品 33、样品 34 的膜厚估计即缘于此。

对有限厚的衬底平板,两个表面镀上对称单层膜满足零反射条件时,理论上光透过率达最大值(损失仅因衬底材料吸收)。

此外,衬底表面光滑程度对光的透过率有极大影响。图 4 为同一批次单晶硅片单面抛光(A)双面抛光(B)的红外透过率。由此可知,对实用增透膜,衬底表面抛光是一个非常重要的环节。

空白衬底、样品 31、样品 33、样品 34 的红外透射光谱如图 5。样品 31 在 $4000 \text{ cm}^{-1} \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 范围内透过率比空白衬底略低。根据上文分析,样品 31 仍

应有增透作用,只不过增透效果集中在波数 $\geq 4000 \text{ cm}^{-1}$ 区,这是由于膜厚太小所致。透过率低说明膜是有吸收的。

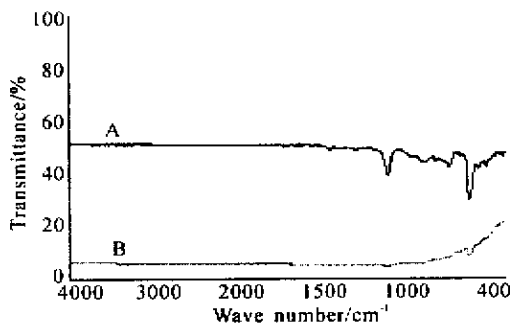


Fig.4 Fourier transform infrared spectra of single-crystal silicon, A for two sides polished and B for only one side polished

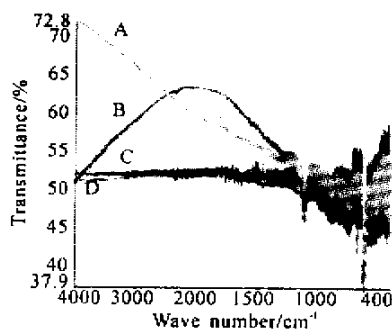


Fig.5 Fourier transform infrared spectra of blank substrate (C), sample 31 (D), 33 (A) and 34 (B)

样品 33 在波数略高于 4000 cm^{-1} 处出现透过率极大(增透 20%),由此可估算出正面膜厚接近 300 nm(根据椭圆法对 K_9 玻璃衬底上非晶碳膜的测量结果,膜折射率取 2.1)。同样从样品 34 的图谱可估算出样品 34 正面膜厚接近 700 nm,反面膜厚接近 500 nm(膜折射率取 2.1)。由于膜吸收,样品 34 最大增透率仅约 12%。由此可知,由于吸收,非晶碳膜不适应于作波长长于 $8 \mu\text{m}$ 区的增透膜。

3.4 缺陷

单晶硅衬底上的非晶碳膜,内应力主要有两种形式:1)界面应力。膜与衬底晶格常数、热胀系数不匹配,在界面处形成很大的应力。这种应力使膜层在经受温度剧变、受潮、挤压或拉伸等外界作用下易起皮。在本文实验中,我们预先使用氩离子轰击衬底表面,破坏硅表面晶格结构,能在一定程度上起到降低界面应力的作用。2)本征应力。非晶碳具有近 sp^2 和近 sp^3 成键方式混合而成的无序共价网络结构。由于键角、键长偏离平衡值严重,这种扭曲导致的内应力非常大^[1]。膜长得太厚时,容易起皮。

退火能非常有效地降低内应力,使膜长到较厚而不起皮。用氩离子对一面溅射清洗时,衬底升温对另一面膜起到退火作用,作用结果体现在表面形貌的差异[图 2(b)、图 2(c)]。不过,当样品受到弯折时,正面膜容易大面积起皮,这说明退火相当程度上降低了膜的本征应力,对界面应力降低则远没有这么明显。

结论 激光烧蚀石墨靶方法在单晶硅表面沉积的碳膜其基体是非晶态的,内含微晶石墨杂质很少。 1200 cm^{-1} 附近的拉曼峰反映膜非晶金刚石较大。当膜层不太厚时,膜在红外是透明的。膜的折射率适中,适应于制作硅衬底上波长低于 $8\text{ }\mu\text{m}$ 的红外增透膜。离子溅射清洗能有效降低膜与硅衬底间的界面应力,退火能有效降低膜的本征应力。

感谢湘潭大学物理系陈春先老师和石荣凯老师在实验方面提供的有益帮助。

参 考 文 献

[1] Friedmann T A, Sullivan J P, Knapp F A *et al.*. Thick

stress-free amorphous-tetrahedral carbon films with hardness near that of diamond. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **71**(26) 3820 ~ 3822

[2] Lifshirz Y. Diamond-like carbon-present status. *Diamond and Related Materials*, 1999, **8**:1659 ~ 1676

[3] Xia Yiben, An Qilin, Ju Jianhua *et al.*. Investigation of a-C:H films deposited on silicon solar cell as antireflective coating. *Acta Physica Sinica*(物理学报), 1993, **42**(1): 46 ~ 50 (in Chinese)

[4] Maharizi M, Segal O, Ben-Jacob E *et al.*. Physical properties of a : DLC films and their dependence on parameters of deposition and type of substrate. *Diamond and Related Materials*, 1999, **8**:1053 ~ 1056

[5] Komninous Ph, Nouet G, Patsalas P *et al.*. Crystalline structures of carbon complexes in amorphous carbon films. *Diamond and Related Materials*, 2000, **9**:703 ~ 706

[6] Gilkes K W R, Sands H S, Batchelder D N *et al.*. Direct observation of sp^3 bonding in tetrahedral amorphous carbon using ultraviolet Raman spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **70**(15):1980 ~ 1982

[7] Chen Z Y, Zhao J P, Yano T *et al.*. Observation of sp^3 bonding in tetrahedral amorphous carbon using visible Raman spectroscopy. *Appl. Phys.*, 2000, **88**(5):2305 ~ 2308

Experimental Study on Infrared Film of Antireflective Amorphous carbon on Silicon

Yang Yimin Guo Jian Yang Guowei Cai Mengqiu

(Department of Physics, Xiangtan University, Xiangtan 411105)

(Received 5 December 2001; revised 8 February 2002)

Abstract: Several amorphous carbon films with different thickness were deposited on single-crystal silicon by means of pulse laser ablating graphet target at room temprature. Morphology was observed with scanning electron microscope (SEM). Raman scattering spectroscopy and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) were analysed. It is found that these films had little of graphet micro-crystalline in their matrix. A Raman peak for amorphous diamond was found around 1200 cm^{-1} . These films were transparent in infrared and suit for antireflective film deposited on silicon in the range of wavelength short than $8\text{ }\mu\text{m}$.

Key words: laser ablating; amorphous carbon film; infrared transmittance-increasing