

文章编号: 0253-2239(2010)01-0283-04

不同沉积速率下热蒸发银膜的光学性能和结构分析

卢宝文^{1,2} 徐学科¹ 余 祥¹ 范正修¹

(¹中国科学院上海光学精密机械研究所中国科学院强激光材料科学与技术重点实验室, 上海 201800)

²中国科学院研究生院, 北京 100049

摘要 实验分别采用 5 种不同的沉积速率(0.44, 0.30, 0.18, 0.08 和 0.04 nm/s)制备了金属银薄膜, 膜系结构为基底/ Al_2O_3 / $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ /Air。光谱测试结果表明, 沉积速率 0.18 nm/s 的样品具有最高的平均反射率。采用 X 射线衍射(XRD)仪分析了 5 个样品的 X 射线衍射谱。银膜择优取向(111)晶向, 0.18 nm/s 的样品衍射峰强度最大、衍射峰半峰全宽最小、晶粒尺寸最大, 说明此沉积速率下结晶程度最高。过快或者过慢的沉积速率会导致银膜结晶程度下降, 从而导致平均消光系数增大和反射率下降。在实验条件下, 银膜的最佳沉积速率在 0.18 nm/s 附近, 此时制备的银膜具备最好的结晶程度和最高的反射率, 此结论不同于传统意义上认为热蒸发银膜速率越快, 成膜质量越高、光谱特性越好的观点。

关键词 薄膜光学; 银膜; 沉积速率; 结构分析

中图分类号 O484

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS20103001.0283

Optical Properties and Structures of Silver Thin Films Deposited by Thermal Evaporation with Different Deposition Rate

Lu Baowen^{1,2} Xu Xueke¹ Yu Xiang¹ Fan Zhengxiu¹

¹ Key Laboratory of Material Science and Technology for High Power Lasers,

Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China

² Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract Silver films bedded and covered Al_2O_3 were prepared with five different deposition rates: 0.44, 0.30, 0.18, 0.08 and 0.04 nm/s. The reflectance spectra indicated the sample with a deposition rate of 0.18 nm/s had the highest average reflectance. X-ray diffraction (XRD) spectra of the five samples were obtained by XRD, which showed silver (111) was the preferred orientation. The sample with the deposition rate of 0.18 nm/s had the highest intensity of diffraction peak, the narrowest full width at half maximum (FWHM) and the biggest average grain size, which totally meant the sample had a best crystallinity. Samples with faster or slower deposition rate would cause low level crystallinity and resulted in the increase of extinction coefficient and decrease of reflectance. In our experimental conditions, it is suggested the best deposition rate is around 0.18 nm/s, which can lead to the best crystallinity and average reflectance. The result is different from the opinion which originally regarded the quality and reflectance of silver films would be better with faster thermal evaporation deposition rate.

Key words thin-film optics; evaporated silver films; deposition rate; structure analysis

1 引 言

金属膜是应用极为广泛的一种光学薄膜, 其复折射率特性不同于一般介质薄膜, 多应用于设计具

有高反射、低偏振效应或者某些波段具有吸收性等光谱特点的膜系, 目前国内的专家和学者们在对金属薄膜的光学特性^[1~5]和光纤领域特性^[6,7]进行了

收稿日期: 2009-01-05; 收到修改稿日期: 2009-03-25

基金项目: 国家自然科学基金资助课题。

作者简介: 卢宝文(1983—), 男, 硕士研究生, 主要从事金属介质多层薄膜方面的研究。E-mail: zipol@yeah.net

导师简介: 徐学科(1976—), 男, 博士, 副研究员, 主要从事数码光学薄膜和激光薄膜等方面的研究。

E-mail: xuxk@opfilm.com(通信联系人)

大量的研究。银膜在用作前表面反射时,是金属薄膜中可见光反射率最高、从 400 nm 到全红外波段的偏振效应最低以及可见区的吸收相对较低的材料,是最为常用的金属薄膜之一。银膜通常用在宽带反射^[8]、诱导透射^[9]、透明导电^[10]、节能^[11]和太阳能收集^[12]等膜系中,在近十年来广泛地用于提高 LED 外量子效率的金属基微结构实现超常透射^[13,14]和能够突破衍射极限实现超分辨成像的亚波长成像^[15,16]等研究方向。

镀制金属银膜多采用物理沉积方法,主要包括真空热蒸发和溅射方法。相对于采用溅射方法镀制银膜,采用热蒸发方法镀制的银膜具有聚集密度较低、折射率 n 较小、消光系数 k 较大和薄膜表面均方粗糙度较大等不利因素,但采用溅射方法镀制的银膜在形成连续薄膜后,具有约 500 MPa 的应力,而热蒸发方法镀制的银膜只有约 70 MPa 的应力^[17]。在镀制多层金属介质交替薄膜时,过大的应力会导致薄膜牢固性降低,甚至开裂。热蒸发方法镀制金属薄膜具有设备简单、工艺灵活等优点,因此成为一般金属介质多层薄膜制备的首选方法。

在热蒸发镀制金属银膜的工艺过程中,沉积速率是非常重要的一个工艺条件,它直接决定了银膜的聚集密度和光学性能,聚集密度又影响了薄膜的表面粗糙度和环境稳定性。本文采用基底/ Al_2O_3 / $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ /Air 膜系作为实验膜系,银膜和基底之间的 Al_2O_3 用来增加银膜和 K9 基底的结合力,银膜与空气之间的 Al_2O_3 用来保护银膜,避免直接与空气接触发生氧化和测试过程中薄膜结构的破坏。通过测试光谱曲线来表征不同沉积速率的银膜的光学特性,用 X 射线衍射(XRD)方法测定银膜的微结构并分析银膜的结构特征与光学性能之间的关系。在此实验基础上,总结了沉积速率工艺控制对银膜的影响。

2 实 验

实验在北仪 ZZSX800 型镀膜机上进行,基片温度为室温,在镀膜前和镀膜过程中由温度引起的光谱反射性能和 XRD 谱的变化可以忽略不计^[18]。镀膜本底真空为 5.5×10^{-3} Pa,监控波长选择为 550 nm。为了除去基片表面残留的气体和杂质,在镀膜前对基片进行 10 min 离子轰击。 Al_2O_3 采用电子束蒸发,束流 90 mA,厚度分别约为 150 和 100 nm。银膜采用电阻舟蒸发,厚度为 50 nm。为了保证银膜沉积厚度的精确和速率的稳定,采用

TELEMARK 公司的 TELEMARK 880 晶控器监控镀膜过程。沉积速率分别为 0.04, 0.08, 0.18, 0.30 和 0.44 nm/s,蒸发电流根据不同的沉积速率选择在 160~250A 的范围。

样品的光谱测试采用 PE 公司的 Lambda 900 分光光度计,扫描了 300~800 nm 波长范围银膜的反射率曲线;XRD 测试采用 Rigaku 公司的 RINT 2000 系列 X 射线衍射仪,扫描范围 $10^\circ \sim 90^\circ$ 的 XRD 强度。

3 结果分析

图 1 所示为采用光谱仪测试的 5 个不同沉积速率样品的反射率曲线。其中 5 种不同的沉积速率,从最快的 0.44 nm/s 逐渐降低为最慢的 0.04 nm/s。从图 1 中的反射率曲线中可以看出,从 0.44, 0.30 到 0.18 nm/s,随着沉积速率的降低,样品的反射率特别是波长 400~600 nm 波段逐渐升高;从 0.18, 0.08 到 0.04 nm/s,随着沉积速率的继续降低,样品的反射率也逐渐降低。在波长 300~340 nm 波段,蒸发速率越快的样品反射率越低,这说明样品在紫外波段产生的吸收会随着沉积速率的增加而增强。在波长 340~450 nm 波段,样品反射率随着沉积速率的降低而产生越来越明显的下降。在波长 600~800 nm 波段,反射率最低的是沉积速率最快的 0.44 nm/s,沉积速率较慢的样品在这一波段具有较高的反射率。实验说明,在蒸发镀制银膜时,过快的沉积速率会导致样品的反射率降低,尤其在紫外区和 600 nm 以上波段;过慢的沉积速率会导致银膜结构疏松,在 350~450 nm 波段出现明显的吸收峰。有文献^[19]认为镀制金属薄膜,尤其是银膜应该是沉积速率越快越好,这样能够得到更好的光学性能和降低

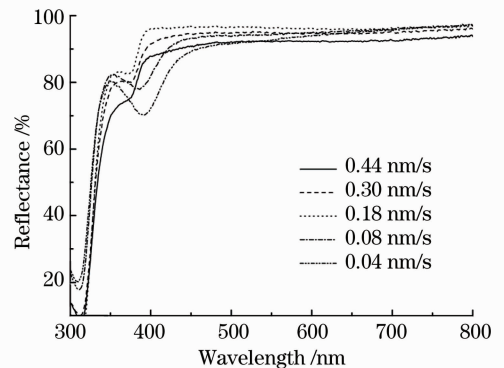


图 1 5 个不同沉积速率银膜样品的反射率曲线

Fig. 1 Reflectance spectra of five samples with different deposition rates

膜面粗糙度。但是实验证明银膜的最佳沉积速率并非如此。

图 2 是 5 个不同沉积速率银膜样品的 XRD 谱。由图 2 看出,所制备的银膜样品在 38° 附近的(111)峰最为明显, 44° 附近的(200)峰仅可分辨,峰强度已经几乎被背景淹没。其他晶向的峰位已完全被背景淹没,无法分辨。4 个银膜样品均为多晶状态,择优取向为(111)——面心立方晶体的密排面,其特点为表面能低,具有良好的反射能力。5 条曲线中 0.18 nm/s 银膜样品的(111)衍射峰强度是最高的,其峰值信噪比 R_{SN} (Maximum peak signal-to-noise ratio) 达到 6.1; 较快速率 0.44 和 0.30 nm/s 银膜样品的衍射峰强度略微降低, R_{SN} 分别为 4.4 和 4.3; 较慢速率 0.08 和 0.04 nm/s 银膜样品的衍射峰强度最低, R_{SN} 分别为 3.4 和 3.3。不同的衍射强度说明速率为 0.18 nm/s 的银膜样品的结晶程度相对最高,在宏观上能够表现出更好的反射强度。

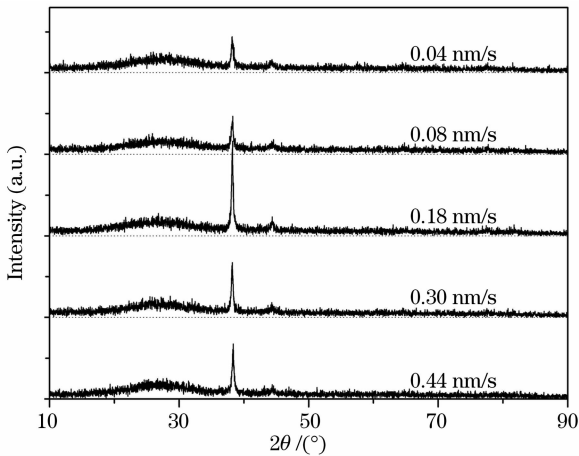


图 2 5 个不同沉积速率银膜样品的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD spectra of five samples with different deposition rates

表 1 是采用 X 射线衍射仪测试不同沉积速率样品得到的银膜(111)晶向的衍射峰位置、衍射峰强度、半峰全宽(FWHM)、晶粒直径和晶面间距。其中衍射峰位置、衍射峰高和半峰全宽由 Jade 软件拟合得出。晶粒尺寸 D 由谢乐公式(Scherrers Formula)求得

$$D = k\lambda / (\beta \cos \theta),$$

式中 k 经验取值 0.9, λ 为 X 射线衍射仪 Cu 靶发出的 X 射线的波长, β 为衍射峰的弧度制半峰全宽, θ 为衍射角。

晶面间距 d 由布拉格(Bragg)方程求得

$$2d \sin \theta = \lambda_{CuK\alpha}$$

式中下标 $CuK\alpha$ 表示铜靶的 $K\alpha$ 辐射。

表 1 5 个不同沉积速率银膜样品的微结构参数
Table 1 Microstructure parameters of five samples with different deposition rate

Deposition rate/(nm/s)	0.44	0.3	0.18	0.08	0.04
Peak position $2\theta/(\circ)$	38.298	38.162	38.186	38.181	38.152
Intensity (a. u.)	49	53	95	31	29
FWHM $/(\circ)$	0.359	0.312	0.285	0.373	0.392
Average grain size /nm	23.2	26.2	28.7	21.9	20.8

由表 1 可以看出,随着沉积速率的降低,银膜样品(111)晶向的衍射峰峰位有略向低 θ 角方向偏移的趋势,均略高于标准样品 $2\theta = 38.115^\circ$,除最快沉积速率 0.44 nm/s 的样品外,其余样品的衍射峰位置和标准样品相差不多,说明此工艺条件下,晶格常数比较稳定。衍射峰高度随着沉积速率的降低先从 49 升高到 95,再下降到 29,是一个先升高再降低的趋势,这同 5 个样品的平均反射率的变化规律相同。衍射峰的半峰全宽的变化规律则是先降低再升高,同衍射峰高度的变化趋势相反。晶粒尺寸具有和衍射峰高度相同的变化规律,速率为 0.18 nm/s 的样品具有最大的晶粒尺寸 28.7 nm,根据反射率的分析,此速率样品银膜应具有几个样品中平均最小的消光系数 k 。综合以上分析,从银膜微观结构上分析了不同沉积速率样品反射率曲线差异的原因,衍射峰强度较大的样品一般会具有较小的半高宽和较大的晶粒尺寸,在结构特性上具有最小的平均消光系数,在光谱特性上具有最高的平均反射率。5 个样品中,0.18 nm/s 的样品具有最大的晶粒尺寸和最高的衍射峰,表现出了最高的反射率。沉积速率过快或者过慢的样品(111)晶向的结晶程度都会不同程度的降低,从而降低了其平均反射率。

4 讨 论

传统意义上认为热蒸发银膜速率越快,则成膜质量越高、光谱特性越好。这在整体蒸发速度较慢的情况下是成立的:增加金属银的沉积速率能够给银粒子带来更大的动能,从而提高了银粒子沉积到基片上的迁移率,能够形成更加完善的晶体结构,并增加致密性,从而达到成膜质量和光谱特性的提高。在本工作实验条件下,沉积速率从 0.04 到 0.18 nm/s 的过程中,通过增加蒸发源电流,使蒸发

源的温度逐渐提高,蒸发出来的银粒子的动能得到有效的增加,在沉积到基片的过程中,银粒子的迁移率得到加强,形成结构更加完善和致密的薄膜。因此银膜的反射光谱曲线的特性更好,而 XRD 谱中的衍射峰高也快速增大。

在镀膜沉积工艺的控制过程中,成膜质量与沉积速率变量控制的关系并不是理想线性关系,当沉积速率逐渐增大超过某一程度时,由于蒸发源温度过高,易导致银材料因受热不均而产生喷溅,从而导致蒸发过程的不稳定和难以控制;同时蒸发源温度过高使银粒子易于形成较大粒子团沉积到基底上,影响了银粒子在基底上的迁移能力,导致薄膜生长过程产生晶体缺陷和结晶程度的降低,进而影响了银膜的成膜质量和光谱性能。

5 结 论

为了避免银膜在存放和测试过程中产生氧化和污染,选取了以 Al_2O_3 为过渡层和保护层的银膜膜系。对不同沉积速率银膜样品的反射率测量结果发现,在实验工艺条件下并非简单的沉积速率越快的银膜反射率越高,而是在沉积速率为 0.18 nm/s 速率附近会表现出最好的平均反射率。速率过高或者过低都会导致平均反射率下降。进一步采用 X 射线衍射谱分析各样品,银膜生长择优取向(111)晶向, 0.18 nm/s 速率样品的衍射峰强度远大于其它样品,最大的晶粒尺寸导致了最小的平均消光系数和最高的平均反射率,说明此沉积速率更适合于银膜(111)晶向生长,因此具有最优的镜反射能力。通过实验数据和沉积过程的机理分析,说明了速率过高或者过低都会降低(111)晶向衍射峰的强度和减小晶粒尺寸,导致银膜结晶程度下降,平均消光系数增大。

参 考 文 献

- 1 Wang Qincheng, Yu Guoqing. Optical absorption properties of Au-SiO₂ Nanocomposites[J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(5): 783~786
王勤诚,俞国庆. Au/SiO₂ 纳米复合型材料的光吸收性质[J]. *光学学报*, 2006, **26**(5): 783~786
- 2 Wang Weitian, Sun Yuming, Dai zhenhong *et al.*. Third-order optical nonlinearity and preparation of Au-BaTiO₃ composite films by pulsed laser deposition [J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(8): 1265~1268
王伟田,孙玉明,戴振宏等. Au-BaTiO₃ 复合薄膜的脉冲激光沉积制备及其非线性光学效应[J]. *光学学报*, 2006, **26**(8): 1265~1268
- 3 Yang Jianjun, Zhou Jingli, Wang Keyi *et al.*. Influence of silver-doped nanoparticles on photo-induced isomerization of azo polymer [J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(1): 119~123
杨建军,周京利,王克逸等. 掺杂 Ag 纳米粒子对偶氮聚合物光致异构效应的影响[J]. *光学学报*, 2007, **27**(1): 119~123
- 4 Gan Shuyi, Xu Xiangdong, Hong Yilin *et al.*. Reflectivity of Au film on K9 and quartz substrate in vacuum ultraviolet [J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(8): 1529~1535
干蜀毅,徐向东,洪义麟等. K9 和石英玻璃基片上 Au 膜真空紫外反射特性研究[J]. *光学学报*, 2007, **27**(8): 1529~1535
- 5 Zhang Jinlong, Liu Xu, Li Yiyu *et al.*. Polarization beam splitters based on one-dimensional metal-dielectric structure [J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(9): 1788~1792
张锦龙,刘旭,厉以宇等. 基于一维金属-介质周期结构的偏振分束[J]. *光学学报*, 2008, **28**(9): 1788~1792
- 6 Tang Xiaoli, Shi Yiwei. Transmission characteristics of dielectric-coated metal hollow fiber for terahertz wave [J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(11): 2057~2061
汤晓黎,石艺尉. 介质/金属结构太赫兹空心光纤的传输特性[J]. *光学学报*, 2008, **28**(11): 2057~2061
- 7 Zhang Xiaoli, Zeng Jie, Liang Dakai *et al.*. Study on the performance influence of the thickness of the metal film on the optical fiber surface plasma wave resonance sensor [J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(s2): 373~377
张晓丽,曾捷,梁大开等. 金属膜层对光纤表面等离子传感器的影响研究[J]. *光学学报*, 2008, **28**(s2): 373~377
- 8 J. G. Fleming, S. Y. Lin, I. El-Kady *et al.*. All-metallic three-dimensional photonic crystals with a large infrared bandgap [J]. *Nature*, 2002, **417**(6884): 52~55
- 9 A. M. Piegari, V. Janicki. Metal-dielectric coatings for variable transmission filters with wide rejection bands [C]. *SPIE*, 2004, **5250**: 343~348
- 10 Xuanjie Liu, Xun Cai, Jinshuo Qiao *et al.*. The design of ZnS/Ag/ZnS transparent conductive multilayer films [J]. *Thin Solid Films*, 2003, **441**(1-2): 200~206
- 11 G. Leftheriotis, P. Yianoulis, D. Patrikios. Deposition and optical properties of optimized ZnS/Ag/ZnS thin films for energy saving applications [J]. *Thin Solid Films*, 1997, **306**(1): 92~99
- 12 B. P. Rand, P. Peumans, Stephen R. Forrest. Long-range absorption enhancement in organic tandem thin-film solar cells containing silver nanoclusters [J]. *J. Appl. Phys.*, 2004, **96**(12): 7519~7526
- 13 T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. F. Ghaemi *et al.*. Extraordinary optical transmission through sub-wavelength hole arrays [J]. *Nature*, 1998, **391**(6668): 667~669
- 14 H. J. Lezec, A. Degiron, E. Devaux *et al.*. Beaming light from a subwavelength aperture [J]. *Science*, 2002, **297**(5582): 820~822
- 15 J. B. Pendry. Negative refraction makes a perfect lens [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2000, **85**(18): 3966~3969
- 16 N. Fang, H. Lee, C. Sun *et al.*. Sub-diffraction-limited optical imaging with a silver superlens [J]. *Science*, 2005, **308**(5721): 534~537
- 17 Sun Xilian, Hong Ruijin, Hou Haihong *et al.*. Optical properties and structures of silver thin films deposited by magnetron sputtering with different thicknesses [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2006, **4**(6): 366~369
- 18 K. Ujihara. Reflectivity of metals at high temperatures [J]. *J. Appl. Phys.*, 1972, **43**(5): 2376~2383
- 19 P. B. Johnson, R. W. Christy. Optical constants of the noble metals [J]. *Phys. Rev. B*, 1972, **6**(12): 4370~4379