

氮氧比对 AlO_xN_y 薄膜结构和光学性能的影响

孟建平¹, 杜 淼¹, 刘晓鹏¹, 付志强², 郝 雷¹

(1. 北京有色金属研究总院, 北京 100088)

(2. 中国地质大学(北京), 北京 100083)

摘 要: 以单晶硅(111)和载玻片为基体, 采用离子束辅助沉积技术沉积 AlO_xN_y 薄膜, 使用 XPS、XRD 和椭偏仪研究了氮氧比对 AlO_xN_y 薄膜的成分、相结构和光学常数的影响。结果表明, 随着氮氧比减小, 薄膜中氮含量减小, 氧含量增加; 薄膜由非晶态转变为结晶态, 结晶相为 AlO_xN_y 。沉积薄膜的消光系数为零, 呈现电介质特性。随着氮氧比减小, 沉积薄膜的折射率减小。随着氮氧比的减小, 薄膜中的 Al-O 键增多是导致 AlO_xN_y 薄膜折射率减小的主要原因。

关键词: AlO_xN_y 薄膜; 氮氧比; 离子束辅助沉积; 折射率; 消光系数

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)03-0972-04

AlO_xN_y 作为一种陶瓷材料, 具有优异的物理、化学和力学性能, 同时, 其导热性能、化学稳定性、折射率、透过率和禁带宽度等可以根据需要通过调整薄膜中氮和氧元素含量进行设计和优化。块体 AlO_xN_y 被应用于透明装甲材料^[1]、耐高温红外窗口材料^[2]、导弹头罩材料^[3,4]和激光窗口材料^[5]等。薄膜 AlO_xN_y 通常作为光学薄膜、保护薄膜、抗腐蚀薄膜和阻扩散薄膜被广泛应用于微电子和光电子领域^[6-8]。作为光学薄膜, AlO_xN_y 的光学常数介于 AlN 和 Al_2O_3 之间, 光学常数可通过调整 Al、N 和 O 的相对含量进行调节, 使其在光学薄膜设计中具有一定的灵活性。Y. H. Lin 等人研究了氧分压对 AlO_xN_y 薄膜光学性能的影响规律。研究表明: 随着氧分压的增加, 薄膜中氧含量增加, 薄膜的折射率和消光系数减小^[9]。S. Dreer 等人发现随着 AlO_xN_y 薄膜中的氧含量的增加, 折射率减小, 而薄膜硬度和杨氏模量增加^[10]。但他们均没有从机理上分析氧含量对 AlO_xN_y 薄膜光学性能的影响。

本研究采用离子束辅助沉积制备了 AlO_xN_y 薄膜, 通过调节氮气和氧气的比例调节薄膜中 N 和 O 的含量。研究了氮氧比 (N_2/O_2) 对薄膜成分、结构和光学性能的影响规律, 并分析了 AlO_xN_y 薄膜中氮、氧含量对光学常数的影响原因。

1 实 验

基体为载玻片和单晶硅片(111), 先后用丙酮和乙醇超声清洗 10 min, 烘干待用。采用离子束辅助沉积

(ISB700) 设备沉积薄膜, 氩气(纯度 $\geq 99.999\%$) 为溅射离子源起辉气体, 氮气(纯度 $\geq 99.999\%$) 和氧气(纯度 $\geq 99.999\%$) 为辅助离子源起辉气体。本底真空度为 2.0×10^{-4} Pa。薄膜沉积前, 基体经氩离子刻蚀清洗 10 min。

溅射离子源通 5.00 SCCM 氩气, 起辉后, 能量为 2700 eV 的氩离子溅射 Al 靶(纯度 $\geq 99.999\%$), 束流为 100 mA。溅射源与靶材成 45° 。辅助离子束能量为 200 eV, 束流为 50 mA。辅助源与样品台成 45° 。沉积过程中, 辅助离子源添加中和灯丝将离子中和为原子, 从而避免薄膜表面的电荷堆积。沉积时间为 30 min。氮气+氧气的总流量不变, 氮气和氧气的流量和相应的氮氧比列于表 1。

薄膜中元素的含量和元素的化学结合状态采用 X 射线光电子能谱(XPS, PHI Quantera SXM)测定, 采用 Mg K α 作为 X 射线源。为了避免表面污染的影响, 薄膜表面刻蚀 10 nm 后进行测试。薄膜相结构采用 X

表 1 AlO_xN_y 薄膜溅射参数

Table 1 Parameters of AlO_xN_y films deposited at different N_2/O_2 ratios

Ratio of N_2/O_2	N_2 flow/ $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$	O_2 flow/ $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$
5/1	5	1
4/2	4	2
3/3	3	3
2/4	2	4
1/5	1	5

收稿日期: 2017-03-20

基金项目: 国家科技支撑计划(2015BAA02B04)

作者简介: 孟建平, 男, 1987 年生, 博士生, 北京有色金属研究总院能源所, 北京 100088, 电话: 010-82241294, E-mail: mengjianping@126.com

射线衍射(D/max-RB)分析,电压 40 kV,电流为 20 mA,入射 X 射线为 Cu K α 射线。采用小角度掠射,入射角为 1°,扫描速度为 4°/min,扫描范围为 20°~90°。

采用 M-2000UI 型椭偏仪分析薄膜光学常数,测试的波长范围 245~1690 nm。测试过程先获得薄膜样品反射后的椭偏参数 Ψ 和 Δ , 然后采用 CompleteEASE 建模分析,模型中 Si_jaw 为硅基体层,中间 Cauchy 层, srough 为表面粗糙度层,添加表面粗糙度层使拟合模型更接近实际情况,提高拟合结果的准确性。

其中 Cauchy 色散公式如下:

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \quad (1)$$

$$k(\lambda) = \alpha e^{\beta[12400(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\gamma})]} \quad (2)$$

式中, n 为折射率, λ 为波长, A 、 B 、 C 为柯西色散系数, k 为消光系数, α 为消光系数振幅, β 为指数因子, γ 为带边缘。

2 结果与讨论

图 1 为不同氮氧比条件下制备的 AlO_xN_y 薄膜的成分变化。可见,随氮氧比减小,沉积薄膜中氧元素含量增加,氮元素含量减小。氮氧比减小,辅助源离子束中氧原子增加,氮原子减少,反应气氛中氧含量增加,氮含量减少。同时,氧与铝的反应活性高于氮。薄膜中形成的 Al-O 增多,薄膜中氧含量增加,氮含量减少。薄膜中的铝含量保持不变。

图 2 为氮氧比为 5/1、3/3 和 1/5 的 AlO_xN_y 薄膜 N 1s、O 1s 和 Al 2p_{3/2} 峰。N₂/O₂ 减小时,沉积薄膜的 N 1s 和 O 1s 峰的峰位不变, N 1s 峰强度减弱, O 1s 峰强度增强,表明薄膜中氮含量减少,氧含量增加,但薄膜中氮元素和氧元素的化学结合状态保持不变。由图 2c 可知,随着沉积薄膜氮氧比的减小, Al 2p_{3/2} 峰

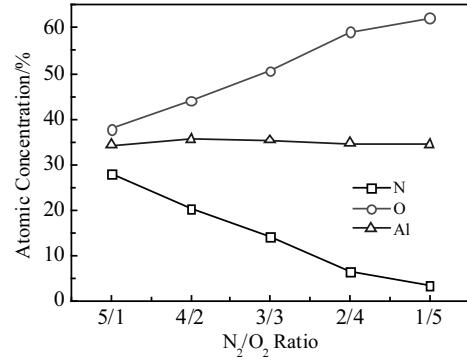


图 1 不同氮氧比 AlO_xN_y 薄膜的成分变化

Fig.1 Composition of AlO_xN_y films deposited at different N₂/O₂ ratios

值从 73.6 eV 右移到 74.4 eV, 强度保持不变。表明随着氮氧比的减小,虽然薄膜中的 Al 含量保持不变,但元素的化学结合状态发生变化。氧元素的电负性 (3.44) 高于氮元素的电负性 (3.04), 氮氧比减小,薄膜中氮含量减小,氧含量增加,Al 逐渐由氮化态过渡到氧化态^[11], 导致薄膜中 Al 的结合能向高结合能方向移动。

图 3 为不同氮氧比制备薄膜的 XRD 图谱。当氮氧比大于等于 1 时,薄膜为非晶衍射峰。当氮氧比小于 1 时,在 $2\theta=55.3^\circ$ 出现了微弱的衍射峰,与 AlN (PDF#65-3409) 和 Al₂O₃ (PDF#11-0517) PDF 卡片对比得知, $2\theta=55.3^\circ$ 处的衍射峰既不是 AlN 相的衍射峰也不是 Al₂O₃ 相的衍射峰。通过文献[12]可知, $2\theta=55.3^\circ$ 为 AlON 相的衍射峰。Al 和 O 反应形成 Al-O 键的过程是高放热反应,高氮氧比时,溅射气氛中氧含量低, O 与 Al 原子反应形成的 Al-O 反应放出的热量较少,不足以促使结晶相形成。减小氮氧比,提高了反应气氛中的氧含量,溅射过程中形成较多的 Al-O

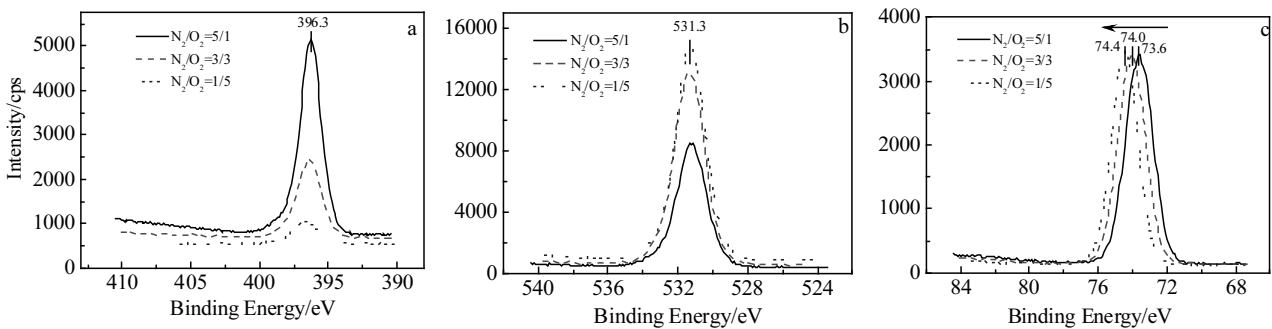


图 2 氮氧比为 5/1、3/3 和 1/5 制备的 AlO_xN_y 薄膜的 N 1s、O 1s 和 Al 2p_{3/2} 峰

Fig.2 N 1s (a), O 1s (b) and Al 2p_{3/2} (c) core level spectra of AlO_xN_y films deposited at N₂/O₂ ratio of 5/1, 3/3 and 1/5

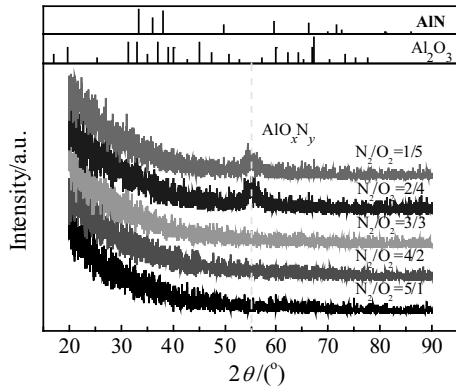


图 3 不同氮氧比沉积 AlO_xN_y 薄膜的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of AlO_xN_y films deposited at different N₂/O₂ ratios

键，反应热和离子轰击共同作用下，有利于原子的移动和结晶相的形成。

图 4 为不同氮氧比沉积薄膜的折射率和消光系数曲线。氮氧比减小，薄膜的折射率和消光系数减小。同一薄膜的折射率随着波长的增加而减小，消光系数为零，表明制备的 AlO_xN_y 薄膜具有电介质特性。由薄膜的介电常数和复折射率的关系^[13]可知：

$$N = \sqrt{\varepsilon} \quad (3)$$

式中， N 为复折射率，为复数； ε 为材料的介电常数。

复折射率与折射率和消光系数关系如下式^[13]：

$$N = n - ik \quad (4)$$

式中， N 为复折射率， n 为折射率， k 为消光系数。

对于电介质材料，其中 k 为零，则 $n = \sqrt{\varepsilon}$ 。

其中介电常数是一个与频率有关的材料本征参数，公式如下^[14]：

$$\varepsilon = 1 + \Delta\varepsilon_e + \Delta\varepsilon_i + \Delta\varepsilon_c \quad (5)$$

式中， $\Delta\varepsilon_e$ 为电子位移极化的贡献， $\Delta\varepsilon_i$ 为离子位移极化的贡献， $\Delta\varepsilon_c$ 为取向极化的贡献。

对于取向极化的贡献，由于分子惯性大，加之取向极化需要整个分子转动，对于光频（ $10^{13} \sim 10^{15}$ ）的交变电场，取向极化跟不上电场的变化，取向极化对介电常数的贡献基本为零。离子位移极化同样跟不上光频的交变电场变化而产生弛豫现象，因而离子位移极化对介电常数的贡献也可以忽略。电子惯性小，即使在光频的交变电场中，电子位移极化也能跟上电场的变化。因此，光频的条件下，介电常数的贡献主要来自于电子位移极化。

根据经典谐振子模型，设想电子是由弹性束缚力

与相应的原子（或分子）联系在一起。在交变电场中，它作受迫阻尼运动。由此，导出电子位移极化过程中 $\varepsilon(\omega)$ 的关系式为^[15]：

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_0 + \frac{e^2 N}{m_e} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\gamma} \quad (6)$$

式中， γ 为阻尼系数， N 为电子数目， m_e 为电子质量， ω_0 为电子的本征频率。

ω_0 是反映电子极化惯性的频率。在式中(6) $m_e \omega_0^2$ 相当于弹性常数，它描述电子弹性束缚的强弱。在忽略吸收（消光系数为零）的情况下， ε 反比于 ω_0 。这表明弹性常数越大，即束缚越强，材料的介电常数越小，也就是折射率越小。根据以上分析可知，随着薄膜制备过程中氮氧比的减小，薄膜中氧含量增加，薄膜中的 Al-O 键增多。由于 Al-O 键的键能大于 Al-N 键，因此更多的 Al-O 键对电子产生了更强的束缚，所以薄膜的折射率随着氮氧比的减小而减小。

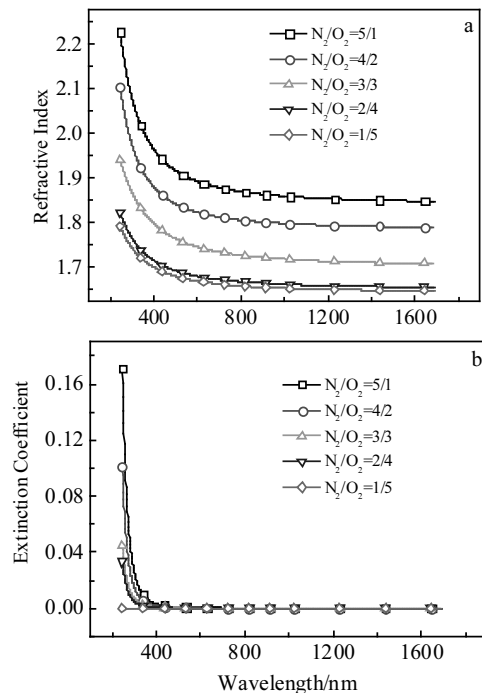


图 4 不同氮氧比 AlO_xN_y 薄膜的光学常数

Fig.4 Optical constants of the as-deposited and annealed films: (a) refractive index and (b) extinction coefficient

3 结 论

1) 随着溅射制备 AlO_xN_y 薄膜的氮氧比减小，薄膜中氧含量增加，氮含量减小；铝元素的化学结合状态由氮化态过渡到氧化态。沉积薄膜逐渐由非晶态转变为结晶态，结晶相为 AlON。

2) 薄膜的消光系数为零，折射率随薄膜制备过程

中氮氧比减小而减小, 薄膜呈现电介质特性。

3) 减小氮氧比, 薄膜中的 Al-O 键增多, 造成对电子的更强束缚, 是导致 AlO_xN_y 薄膜折射率减小的主要原因。

参考文献 References

- [1] Ramisetty M, Goldman L, Nag N *et al.* *Photonics Spectra*[J], 2014, 48(6): 58
- [2] Zhang Ning(张宁), Zhao Xiaojun(赵小军), Ru Hongqiang(茹红强) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(S2): 194
- [3] Wu Qi(武琪), Wang Siqing(王思青), Zhang Changrui(张长瑞) *et al.* *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐通报)[J], 2013(4): 24
- [4] Tian Tingyan(田庭燕), Du Hongbing(杜洪兵), Jiang Huawei(姜华伟) *et al.* *Journal of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐学报)[J], 2010(8): 1455
- [5] Musil J, Jílek R, Meissner M *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2012, 206(19): 4230
- [6] Jang K, Jung S, Lee J *et al.* *Thin Solid Films*[J], 2008, 517(1): 444
- [7] Demiryont H, Thompson L R, Collins G J. *Applied Optics*[J], 1986, 25(8): 1311
- [8] Araiza J J, Aguilar-Frutos M, Falcony C *et al.* *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J], 2005, 16(10): 657
- [9] Lin Y H, Hsu J C, Ding Y *et al.* *Optical Review*[J], 2009, 16(3): 400
- [10] Dreer S, Krismer R, Wilhartitz P *et al.* *Thin Solid Films*[J], 1999, 354(1): 43
- [11] Von Richthofen A, Domnick R. *Thin Solid Films*[J], 1996, 283(1): 37
- [12] Liu X J, Chen F, Zhang F *et al.* *Int Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2013, 39: 38
- [13] Shi Yueyan(史月艳), Na Hongyue(那鸿悦). *Design, Preparation and Evaluation of Solar Selective Absorbing Coatings*(太阳光谱选择性吸收膜系设计、制备及测评)[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2009: 27
- [14] Ding Shijin(丁士进), Zhang Wei(张卫). *Functional Materials*(功能材料), 2000, 31(5): 452
- [15] Wei Qun(韦群). *College Physics*(大学物理实验)[J], 1990(1): 76

Effect of Nitrogen-Oxygen Ratio on Structure and Optical Properties of AlO_xN_y Films

Meng Jianping¹, Du Miao¹, Liu Xiaopeng¹, Fu Zhiqiang², Hao Lei¹

(1. General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, China)

(2. China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: The effects of nitrogen-oxygen ratio on composition, microstructure and optical properties of AlO_xN_y films deposited by ion beam assisted deposition (IBAD) were investigated by XPS, XRD and spectroscopic ellipsometry. The results show that with the ratio of nitrogen to oxygen decreasing, the content of nitrogen in the films decreases, whereas, the content of oxygen in the films increases; at the same time, the amorphous phase in the films transfer to AION phase. The zero value for extinction coefficient of the films indicates the deposited films are dielectric materials. And the refractive index of films within the whole wavelength range decreases with decreasing the ratio of nitrogen to oxygen. With the ratio of nitrogen to oxygen decreasing, the increase of Al-O bond in the AlO_xN_y films leads to the decrease of refractive index.

Key words: AlO_xN_y films; nitrogen-oxygen ratio; IBAD(ion beam assisted deposition); refractive index; extinction coefficient

Corresponding author: Liu Xiaopeng, Ph. D., Professor, Department of Energy Material and Technology, General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, P. R. China, Tel: 0086-10-82241294, E-mail: xpqliu@126.com