

文章编号: CN31-1363(2000)02-0304-05

反应溅射 NiCrO_x 薄膜过程及其光学性质的研究

曹韞真, 胡行方

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘 要: 研究了反应气体流量对磁控反应溅射 NiCrO_x 薄膜成分和光学常数的影响. 在反应溅射过程中, NiCr 靶随着 O_2 流量的增大出现毒化现象. 在不同氧流量条件下可沉积出近于透明的介电薄膜和不透明的吸收薄膜. 对薄膜光学常数的研究可应用到太阳能光谱选择性吸收薄膜的制备.

关 键 词: 磁控反应溅射; NiCrO_x 薄膜; 光学常数; 光谱选择性吸收表面

中图分类号: O 484 **文献标识码:** A

1 引言

薄膜按其吸收系数可以分为透明薄膜和吸收薄膜. 了解薄膜在一定波长范围内的光学常数是对多层膜系进行设计和研究的基础^[1]. 比如用于太阳能光-热转换的光谱选择性吸收表面, 就可以由包括金属红外反射层、吸收膜和透明介电减反射膜的多层膜系组成. 选择具有适当光学常数的薄膜, 是研制高性能选择性吸收表面的关键^[2,3].

磁控反应溅射是一种比较理想的选择性吸收薄膜制备方法^[4]. 它能在大面积基片上快速均匀地沉积薄膜, 并且不产生对环境有害的产物. 反应溅射沉积薄膜的一个特点是随着反应气体分压的增加, 溅射产物逐渐从不透明的金属态吸收薄膜向透明的介电薄膜转换, 有时还出现靶的毒化^[5]. 对溅射过程及其产物进行分析, 有助于确立溅射镀膜的工艺参数, 制备出所需的有适当光学常数的薄膜. 本文以 NiCr 合金为靶材, 研究了不同氧流量情况下 NiCr 反应溅射过程, 以及不同氧流量对溅射产物光学常数的影响.

2 实验

溅射用镀膜机为 JTF14 型磁控溅射反应镀膜机. 靶材为专用 NiCr 合金靶, 靶-基片间距为 17cm. 溅射气体为 Ar, 反应溅射气体为 O_2 . 均通过质量流量计引入.

质量流量计为 D07 - 7A/ZM 型质量流量控制器, 精确度为 $\pm 2\% \text{F.S.}$ (满刻度).

溅射沉积薄膜在 $\text{Ar} + \text{O}_2$ 混合气体中进行. 实验中保持靶电流为 12A, Ar 气体流量为 300sccm、 $\text{Ar} + \text{O}_2$ 混合气体压力为 0.2Pa, 在不同 O_2 流量下制备了薄膜样品用于性能测试.

基片为普通光学载玻片, 在溅射镀膜前经过了如下清洗步骤:

收稿日期: 1999-04-7; 收到修改稿日期: 1999-05-15

作者简介: 曹韞真, 男, 1968 年生, 博士

10% HCl 浸泡 → 清水漂洗 丙酮溶液超声波清洗 → 烘干

膜层厚度用“Talystep”厚度测定仪测定. 用沉积在 NaCl 单晶基片上的薄膜进行了 TEM 形貌观察, 并用 MICRO LAB MK II 表面分析仪对薄膜成分进行了 XPS 分析.

薄膜的光学常数用 nkd-6000Tm 光学常数测定仪测定 (测量范围 $400 \sim 1000 \mu\text{m}$), 该仪器通过测量一定波长范围内从 30° 入射光线的反射光和透射光的大小, 用计算机求解出薄膜的光学常数.

在对不同溅射条件下 NiCrO_x 薄膜光学性质研究的基础上, 还制备了用于太阳能光-热转换的 NiCrO_x/Cu 选择性吸收薄膜. 其光谱反射率曲线在 $0.3 \sim 2.5 \mu\text{m}$ 范围内用 Varin Cary 2390 UV-VIS-NIR 分光光度计测量, $2.5 \sim 25 \mu\text{m}$ 范围用 Nicolet Magna-IR 750 分光光度计测量. 并以太阳常数 $m=1.5$ 计算了薄膜的太阳能吸收比. 热发射率则用全辐射率测定装置测定 [6].

3 结果与讨论

3.1 溅射过程

在反应溅射过程中随着反应气体 O_2 的加入, NiCr 金属靶的溅射产物从金属向氧化物过渡. 由于氧化反应不仅存在于正在生长的薄膜, 也存在于溅射靶上. 所以在溅射过程中随着氧分压的提高, 靶的表面化学组成会不断发生变化并最终为氧化物所覆盖, 这个过程称为靶的毒化.

图 1 为在恒定靶电流的情况下, 靶电压随 O_2 流量增加的变化情况. 从图上可看出, 当氧流量 $< 130 \text{ sccm}$ 时, 靶电压随着 O_2 流量的增加而增加. 当 O_2 流量超过 140 sccm 后, 靶电压忽然下降, 这个过程即对应于 NiCr 靶的毒化. 对膜厚的测量结果表面, 薄膜沉积速率也从靶毒化前的 $24 \sim 26 \text{ nm/min}$ (样品 A_1, A_2) 下降到 9 nm/min (样品 A_3, A_4).

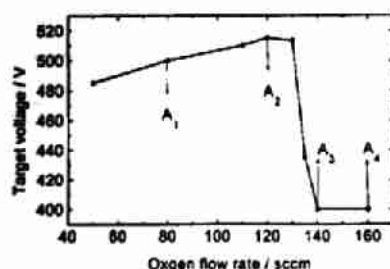


图 1 靶电压随 O_2 流量增加的变化

Fig. 1 Evolution of cathodic voltage versus introduced oxygen flow rate

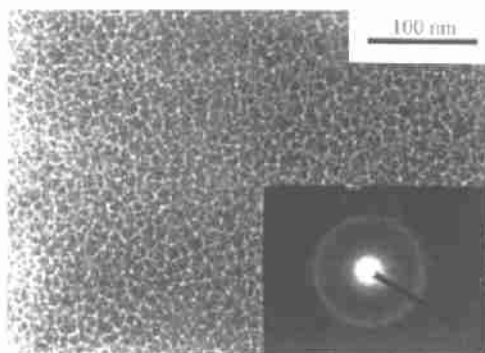


图 2 A_2 样品的 TEM 形貌图和衍射环

Fig. 2 TEM photo for sample A_2 and its diffraction pattern

3.2 薄膜结构及组成

薄膜的 TEM 形貌观察表明, 薄膜由晶化程度不高的纳米颗粒组成. 图 2 是对应于图 1 中 A_2 样品的 TEM 形貌照片及其衍射环. 从图中可看出, 薄膜由均匀的、直径为 10 nm 大小的颗粒组成, 这些颗粒已有结晶, 但晶化程度不高.

为了研究薄膜成分随反应气体流量的变化,对图 1 中的 A₁ 和 A₃ 两个样品进行了 XPS 分析. 其结果如图 3. 对 A₃ 样品 Ni2p XPS 谱按 Gaussian 函数可分解为两个峰, 如图 4. 相应的结合能及其对应的价态见表 1^[7]. 从图中可看出, 当 O₂ 流量为 80 sccm 时, Cr 以 Cr₂O₃ 的形式存在, 结合能为 576.4eV. 而 Ni 则以金属 Ni 的形式存在, 对应结合能 852.5eV. 当 O₂ 流量为 140 sccm 时, Cr 仍以 Cr₂O₃ 的形式存在, 而 Ni2p 则可分为两个峰, 相应结合能分别为 852.5 eV 和 854.9eV. 说明此时 Ni 以金属 Ni 和 NiO 两种形式存在.

因此在溅射过程中伴随着 O₂ 的加入, 首先是 Cr 形成 Cr₂O₃. 随着 O₂ 流量的增加, Ni 也被氧化成 NiO.

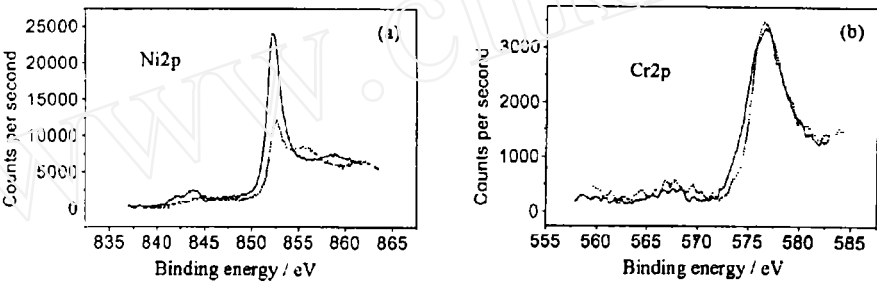


图 3 A₁ 和 A₃ 样品的 XPS 谱
Fig. 3 XPS spectra for sample A₁ and A₃
(a) Ni2p; (b) Cr2p; Solid line: A₁; Dotted line: A₃

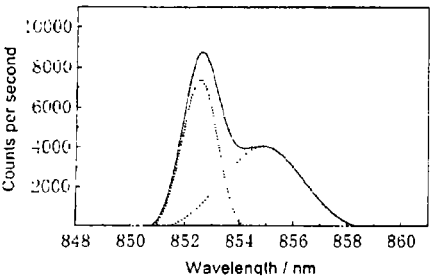


图 4 A₃ 样品的 Ni2p XPS 谱
Fig. 4 Ni2p XPS spectra for sample A₃

表 1 A₁、A₃ 样品的 XPS 结合能
Table 1 XPS binding energies for sample A₁ and A₃

Chemical state	A ₁	A ₃
Cr 2p _{3/2}		
Cr ₂ O ₃	576.5	576.5
Ni 2p _{3/2}		
Ni	852.4	852.5
NiO		854.9

3.3 薄膜的光学常数

在溅射过程中不同的氧分压对溅射产物的光学常数有比较大的影响. 图 5 为在不同氧流量条件下沉积的薄膜光学常数随波长的变化. 从图中可看出, 当氧流量较小时 (O₂ 流量 80 和 120 sccm), 沉积出的薄膜复折射率的 *k* 值较大, 表现出光学吸收薄膜的特点. 并且吸收系数随溅射气体中氧流量的增加而降低. 当氧流量超过使 NiCr 靶毒化的临界流量后 (140sccm), 沉积出的薄膜复折射率 *k* 值很小, 薄膜的性质近于透明介电膜. 进一步增加氧流量 (O₂ 流量 160sccm), 对薄膜的光学性质影响不大.

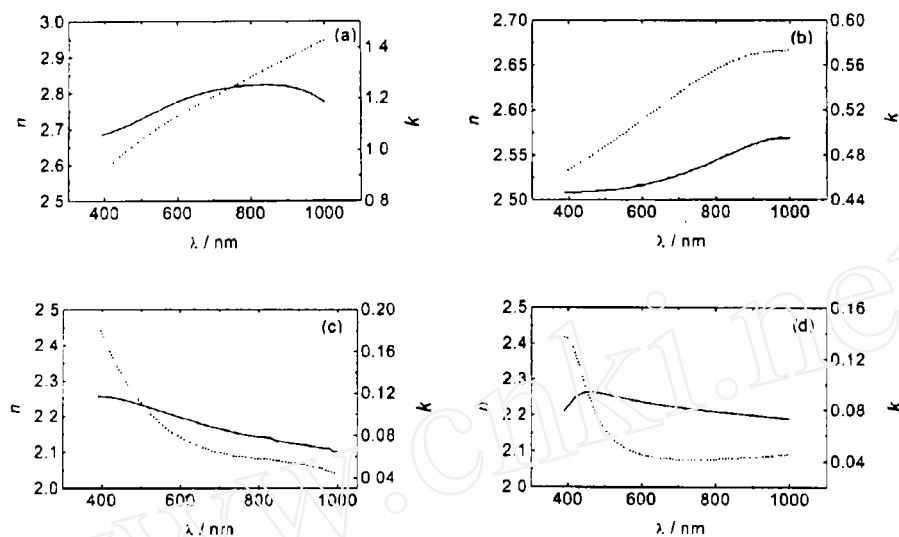


图 5 不同氧流量下制备的薄膜的光学常数

Fig. 5 Optical constants n and k for thin films deposited at different O_2 flow rates

(a) 80 sccm; (b) 120 sccm; (c) 140 sccm; (d) 150 sccm

Solid line: n ; Dotted line: k

利用 NiCr 金属在不同氧分压下光学性质的变化, 制备了用于太阳能光-热转换的选择性吸收表面. 图 6 为其光谱反射率曲线. 膜系由三层薄膜组成: (1)Cu 红外金属反射层, 用 Cu 靶在 Ar 气氛中溅射沉积. (2)吸收层, 用 NiCr 合金靶在 Ar^+O_2 混合气体中溅射沉积, O_2 流量为 80 sccm. (3)减反射层, 用 NiCr 合金靶在 Ar^+O_2 混合气体中溅射沉积, O_2 流量为 140 sccm. 薄膜的太阳能吸收比为 0.93, 热发射率为 0.06.

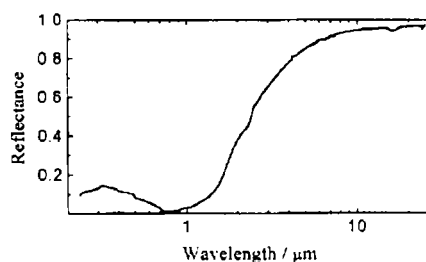


图 6 NiCr 选择性吸收表面的光谱反射率曲线图

Fig. 6 Spectral reflectance of NiCr selective surface

4 结论

1. 在磁控反应溅射 NiCrO_x 过程中当氧流量小于靶毒化的临界流量时, 溅射沉积的薄膜为光学吸收薄膜, 其吸收系数随氧含量的增加而降低. 当氧流量超过靶毒化的临界流量后, 沉积出的薄膜近于透明介电膜, 其光学常数随氧流量的增加变化不大.

2. 对反应溅射过程的分析有助于选择性吸收膜系的设计. 制备出高 α/ε 比值的选择性吸收薄膜.

致谢 对 Nanoptix 公司的 Daniel Vienneau 先生提供的薄膜光学常数测试表示衷心的感谢.

参考文献:

- [1] 林永昌, 卢维强编著. 光学薄膜原理. 北京: 国防工业出版社, 1990. 239-310.
- [2] Sathiaraj T S, Thangaraj R. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1997, **30**: 769-775.
- [3] Niklasson G A, Granqvist C G. *J. Appl. Phys.*, 1984, **55** (9): 3382-3409.
- [4] Lampert C M. *Proc. SPIE*, 1997, **3138**: 134-145.
- [5] Hohnke D K, Schmatz D J, Hurley M D. *Thin Solid Films.*, 1984, **118**: 301-310.
- [6] 葛新石, 程曙霞, 徐秀兰, 工程热物理学报, 1980, **1** (3): 273-279.
- [7] Wagner C D, Riggs W M, Davis L E, *et al.* Handbooks of X-ray Photoelectron Spectroscopy. Perkin-Elmer Corporation Physical Electronics Division, Printed in USA, 1979. 315-319.

Reactive Sputtering NiCrO_x Thin Film Process and Its Optical Constants

CAO Yun-Zhen, HU Xing-Fang

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: The influence of mass flow of reactive gas on the composition and optical constants of deposited NiCrO_x thin films was investigated. The results obtained show that NiCr target exhibits a poisoning phenomenon as O_2 flow rate increased to a certain value during the reactive sputtering process. It is possible to deposit near transparent, dielectric thin films as well as the non-transparent, absorbing thin films. The study of optical constants of the thin films deposited at different oxygen flow rate may be applied to the development of solar selective surface.

Key words magnetron reactive sputtering; NiCrO_x thin films; optical constants; solar selective surface