

Ge_{1-x}C_x 薄膜的制备及红外特性的研究

Preparation of Ge_{1-x}C_x Thin Film and Its Infrared Properties

吴小文, 张维佳, 钟立志, 黄浩

(北京航空航天大学材料物理与化学研究中心, 北京 100083)

WU Xiao-wen, ZHANG Wei-jia, ZHONG Li-zhi, HUANG Hao

(Research Center of Material Physics and Chemistry,

Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)

摘要:利用等离子体化学气相沉积(PECVD)法制备出 Ge_{1-x}C_x 薄膜,并系统地研究了工艺参数对薄膜成分的影响,以及不同组分 Ge_{1-x}C_x 薄膜的红外光学特性。结果表明,薄膜中的 C 含量随着 CH₄/GeH₄ 气体流量比的增大而增大;薄膜的红外折射率随组分不同在 2~4 范围内变化;薄膜的沉积速率随射频功率增大而增大,但当功率达到 60 W 以后其变化不明显;沉积速率随温度的增加而减少;该薄膜具有透长波红外的性能。

关键词: Ge_{1-x}C_x 薄膜; PECVD; 红外特性; 沉积速率

中图分类号: TN213 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2005)01-0053-05

Abstract: Ge_{1-x}C_x films were prepared by PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). The effects of processing parameters on carbon content and infrared optical properties of the films were studied. The results showed that carbon content in the films increased with the increased of gas flow ratio CH₄/GeH₄. The infrared refractive index was various from 2 to 4. The deposition rate was increased with the increase of ratio frequency power, but it was almost invariable when the power was higher than 60W. The deposition rate was decreased with increased of the temperature. Ge_{1-x}C_x films were transparent in the band of long infrared wavelength.

Key words: Ge_{1-x}C_x thin film; PECVD; infrared property; deposition rate

随着航空航天技术和红外技术的应用和发展,对红外光学材料的物理和化学性能提出了愈来愈高的要求。ZnS 是近年来普遍使用的红外窗口材料,其吸收系数相对较低,具有良好的光学性能,可透长波红外并且耐温性能好,但抗潮湿和抗腐蚀性能差。因此,需要在 ZnS 上镀制红外增透保护膜以满足使用要求。碳化锗(Ge_{1-x}C_x)薄膜是一种高耐久性的新型红外镀膜材料^[1,2],具有低的吸收系数和低应力^[3],与大多数衬底材料附着良好。尽管 Ge_{1-x}C_x 中因原子半径失配难以形成稳定二元化合物,但却可以形成坚固的亚稳精细颗粒的陶瓷。处于该结构下的 Ge_{1-x}C_x 在 8~14μm 波段内吸收系数可低于 10cm⁻¹。采用等离子体化学气相沉积(PECVD)法制备 Ge_{1-x}C_x 薄膜,其折射率可根据不同组分在 2~4 范围内变化,也可根据需要随膜厚渐次变化,这些优异特性很适合于多层膜系的设计和制备。

目前制备红外增透 Ge_{1-x}C_x 薄膜比较常见的方法主要有两种,即等离子体化学气相沉积(PECVD)和反应溅射(RS)。国内学者利用射频磁控溅射法制备出 Ge_{1-x}C_x 增透保护膜^[4-6],但用这种方法制备出厚度均

匀的薄膜有一定难度,并且薄膜折射率可调性差。近年来,国外学者以四甲锗、四乙锗等金属有机物作为工作气体,用 PECVD 法制备出 Ge_{1-x}C_x 薄膜,并对其红外光学特性、力学性能和沉积速率等进行过研究^[7-9]。目前国内还未采用 PECVD 法制备 Ge_{1-x}C_x 薄膜。该方法工艺容易控制、折射率变化范围大、有利于多层膜系的制备,但工艺气体 GeH₄ 是一种有毒易燃气体,需采取安全防护措施。本工作采用 PECVD 法制备了 Ge_{1-x}C_x 薄膜,探讨了射频功率、衬底温度、气体流量比等主要工艺参数对 Ge_{1-x}C_x 的成分、折射率及沉积速率的影响。

1 实验

1.1 Ge_{1-x}C_x 薄膜的制备

利用 PECVD 法,采用甲烷和锗烷作为工作气体制备 Ge_{1-x}C_x 薄膜。经过质量流量计精确控制工作气体流量,再经过混气罐充分混合后进入沉积室。射频电源和直流偏压电源经匹配后加到沉积室上下电极

板。电极板为 $100\text{mm} \times 100\text{mm}$ 的方形不锈钢板。衬底采用普通载玻片和 ZnS 基片,经超声波清洗烘干后装入沉积室的极板上。本实验首先研究了射频功率和衬底温度对薄膜沉积速率的影响。根据薄膜的厚度、薄膜在可见-红外波段内的透过率和薄膜质量,通过正交实验得到沉积的最佳工艺:工作气压 15Pa ,极板间距 28mm ,衬底温度 100°C ,射频(RF)功率 60W ,直流偏压 100V ;实验的本底真空度为 $2.0 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 。在此基础上,改变 GeH_4/CH_4 气体流量比,制备出成分可调、质量优异的 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 薄膜。

1.2 薄膜性能测试

薄膜成分采用电子能谱仪(EDS)和 X 射线光电子能谱仪(XPS)进行分析。EDS 分析是在 Link ISIS 型能谱仪上进行的,测试前试样经过喷金处理;XPS 分析是在 VG ESCALAB MK II 型 X 射线光电子能谱仪上进行的,测试前用 Ar 离子轰击(清洗)15min,将薄膜最表面的一层打掉,以便测试其内层的成分。薄膜的结构由 Raman 光谱和 XRD 谱表征。Raman 光谱的测试是在 Renishaw PLC 测试系统上进行的,使用氦氖激光光源(632.8nm),实验光路为背散射设置;XRD 谱由 D/max 2200PC 自动 X 射线衍射仪测试得到,衍射谱没有出现明显的衍射峰,这表明薄膜为非晶态结构。薄膜表面形貌由 HL-II 型原子力显微镜(AFM)测试得到。薄膜在不同波段范围内的透射和吸收谱分别由 Lambda 9 型分光光度计和 Nicolet 670 型傅立叶红外光谱仪测试得到。薄膜电阻采用 HZ2511 型数字超高阻表测量,所得薄膜电阻约为 $10^8 \sim 10^{10}\Omega$ 之间。薄膜厚度由 Dektak II A 型台阶仪测试得出。

2 结果及讨论

2.1 工艺参数对沉积速率的影响

图 1 为工艺参数对薄膜沉积速率的影响。图 1a 为射频功率与沉积速率的关系曲线图。此时其他的工艺参数均保持不变。由此可见,随着功率的增大,沉积速率先是呈线形递增,当射频功率大于 60W 以后,沉积速率变化不明显。这是因为随着功率增大,放电等离子体的能量逐渐增强。此时 GeH_4 和 CH_4 气体分子裂解程度逐渐升高,因而有更多的锗离子和碳氢离子被激活。但是当功率达到一定高度之后,气体分子分解待尽,而一定工作气压下等离子体区的气体分子数量是有限的。因此之后的沉积速率变化不明显。

图 1b 为衬底温度与沉积速率的关系曲线图。此时其他的工艺参数均保持不变。由图 1b 可以看出,薄

膜的沉积速率随着衬底温度的增大而减小。这是因为 C 原子质量较轻,当温度较高时其活动性进一步加强,很可能随工艺气体排出沉积室。这一点不利于薄膜的形核和长大,因而沉积速率逐渐减少。薄膜中 C 含量随温度升高而降低这一点由能谱分析已得到证实。

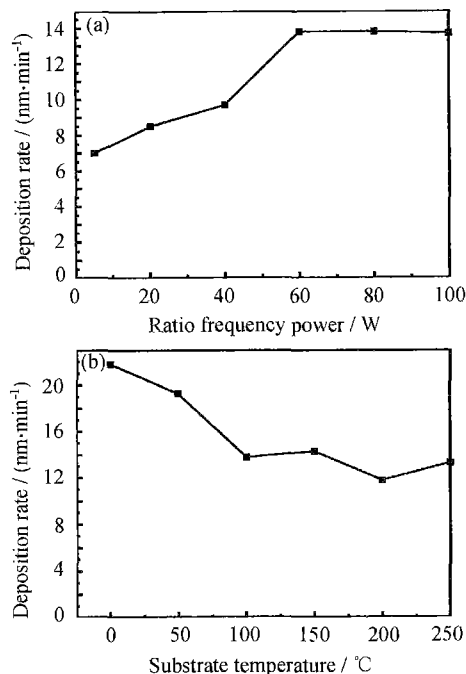


图 1 工艺参数对薄膜沉积速率的影响
(a)射频功率;(b)衬底温度

Fig. 1 Deposition rate as a function of processing parameters
(a) ratio frequency power;(b) substrate temperature

2.2 成分及结构

表 1 为 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 薄膜中 Ge 和 C 的原子分数与气体流量比的对照关系。EDS 和 XPS 两种测试方法得到的结果差别比较大。这是因为能谱仪(EDS)测试前试样经过喷金处理,这一处理对原子序数较小的 C 元素成分的测定影响比较大。另外,能谱仪所能探测的最大深度比薄膜的厚度要深。这一点也会带来误差。

表 1 XPS 和 EDS 测试的 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 薄膜成分
Table 1 Composition of $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ thin film by XPS and EDS analysis

Gas flow/ (mm · min ⁻¹)		EDS results (atom fraction /%)		XPS results (atom fraction /%)		x
GeH_4	CH_4	Ge	C	Ge	C	
5	1	93.1	6.9	85.1	14.9	0.15
2	4	84.2	15.8	72.5	27.5	0.28
1	5	77.2	22.8	53.4	44.6	0.45
0.5	5	53.6	46.4	32.2	67.8	0.68
0.25	5	21.7	78.3	16.9	83.1	0.83

而 X 射线光电子能谱(XPS)测定的是薄膜表层成分分布,当经过 Ar 离子轰击(清洗)后可以测定薄膜内层元素的成分,测试结果是准确可靠的。但 EDS 仍可反映组分随工艺参数的变化趋势。从表 1 可以看出,随着 CH₄ 流量的增大,薄膜中 C 原子也逐渐增多,其百分比逐渐增大。图 2 为不同组分 Ge_{1-x}C_x 薄膜在 C 1s 能区内的 XPS 谱图。由此可以看出,试样 a—e 随着 C 含量的逐渐增大,C 1s 峰的强度逐渐升高。

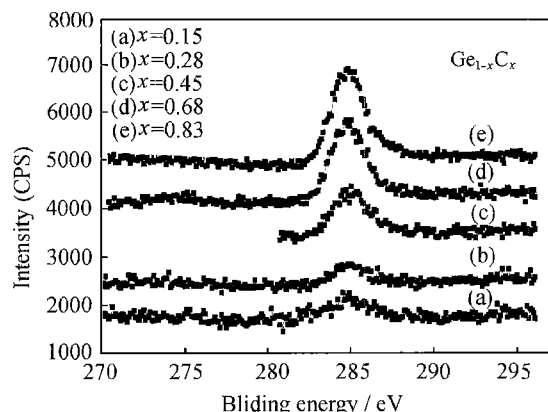


图 2 不同 Ge_{1-x}C_x 薄膜在 C 1s 范围的 XPS 谱图

Fig. 2 XPS spectra in the C 1s energy region of Ge_{1-x}C_x thin films with various carbon contents (x)

由 XRD 测试得出薄膜的结构为非晶态结构。C 原子和 Ge 原子分散地存在于薄膜中,没有形成稳定的二元结构。这一点由其拉曼谱也能得到证实,如图 3 所示。另外,由图 3 可以看出,随着 C 含量的增大,类金刚石的特征峰(G 峰和 D 峰)越来越明显;而 Ge 峰则变得越来越弱。

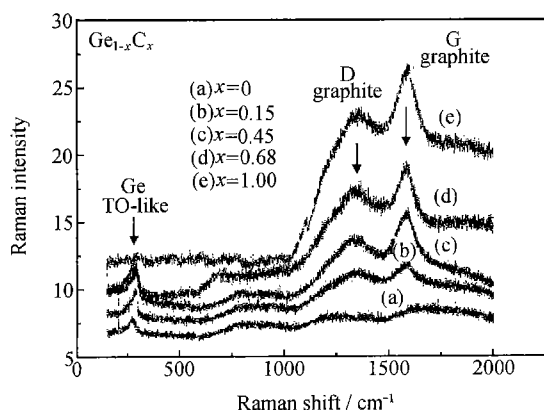


图 3 不同 C 含量 Ge_{1-x}C_x 薄膜的拉曼谱

Fig. 3 Raman Stokes spectra of Ge_{1-x}C_x thin films as a function of carbon contents

2.3 表面形貌分析

图 4 为 C 的百分含量即 x 值为 0.28 时 Ge_{0.72}C_{0.28}

薄膜的 AFM 图。从图 4 可以看出,C 原子或 Ge 原子颗粒大小不一,无明显的聚集长大,而是散乱地分布于薄膜中。这一点由 EDS 成分分析时不同部位测试结果相差不大可以得到证实。但是,它们并没有形成稳定的二元结构。这一点由 XRD 和 Raman 光谱都能够说明。另外,沉积的薄膜表面比较光滑,成膜质量也比较好。这对于该薄膜材料的应用是非常有帮助的。

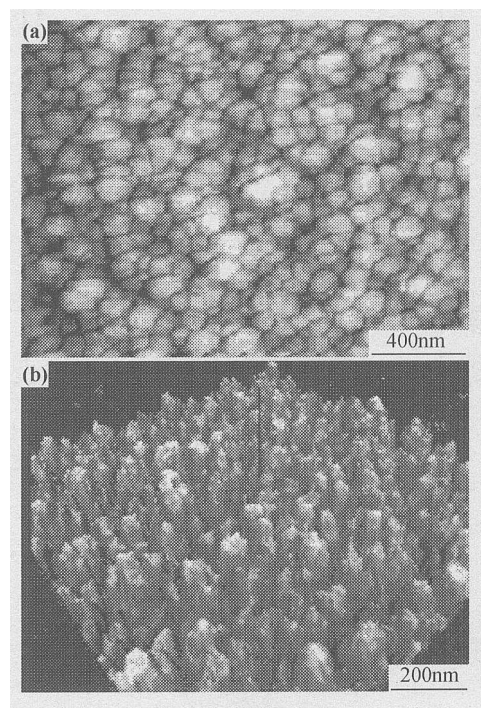


图 4 Ge_{0.72}C_{0.28} 薄膜的 AFM 图像

(a) 二维图像;(b) 三维图像

Fig. 4 AFM image of the Ge_{0.72}C_{0.28} thin film

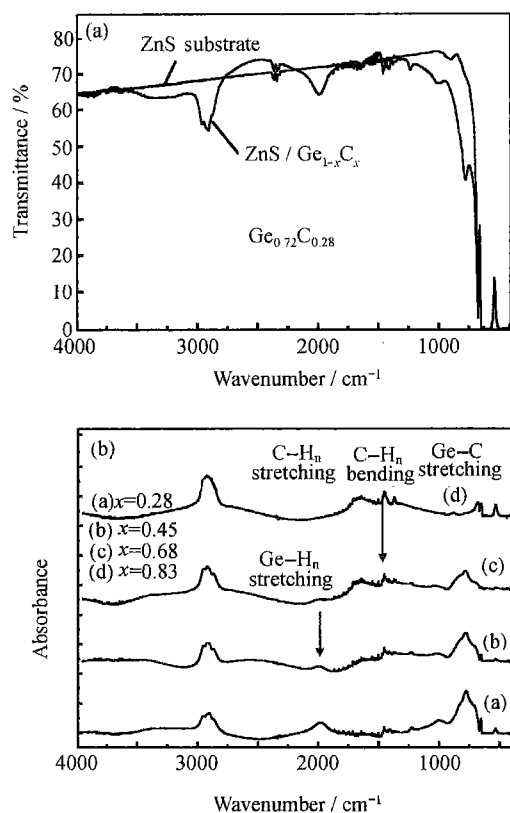
(a) two dimensions image;

(b) three dimensions image

2.4 光学特性分析

2.4.1 红外透射和吸收特性

图 5 为采用 Nicolet 670 型傅立叶红外光谱仪测试出的薄膜的红外透射和吸收谱,采用的衬底是 ZnS 衬底。从图 5a 可以看出,Ge_{1-x}C_x 薄膜是可以透长波红外的薄膜材料,因此可以用作红外增透保护层。图 5b 为薄膜在红外波段范围内的吸收谱,图中标出了各主要吸收峰的位置。在 2800~3000cm⁻¹ 处存在 C—H_n 伸缩吸收峰,随着 C 含量的增多,该峰变得越来越强,此时 C 原子与 H 原子以 SP³ 的方式结合^[10]。同样,位于 1200~1500 cm⁻¹ 的 SP² 的 C—H_n 弯曲吸收峰也是随着 C 含量的增大而变得越来越突出。而与此相反,位于 2000cm⁻¹ 附近的 Ge—H 伸缩吸收峰则是随着 C 含量的增大和 Ge 含量的减少而越来越弱化,C 含量大($x=0.83$)的 d 号试样几乎看不到该峰

图 5 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 薄膜的红外透射和吸收谱(a) $\text{Ge}_{0.72}\text{C}_{0.28}$ 薄膜的红外透射谱;(b) 不同组分 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 薄膜的红外吸收谱Fig. 5 Infrared transmittance and absorbance spectra of $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ thin film(a) infrared transmittance of $\text{Ge}_{0.72}\text{C}_{0.28}$ thin films;(b) infrared absorbance spectra of $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ thin films表 2 不同组分的 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 薄膜的光学常数Table 2 Optical properties of $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ thin films with various carbon contents

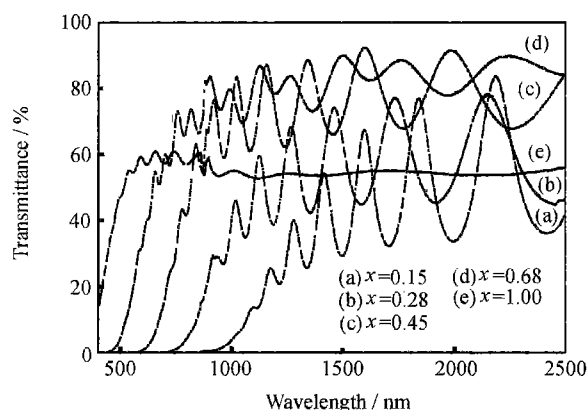
Atom fraction of Ge/%	Atom fraction of C/%	1.8~2.2 μm refractive index	Calculation amount of thickness/ μm	Measurement amount of thickness/ μm	1.8~2.2 μm absorption coefficient/ cm^{-1}
85.1	14.9	3.56	1.63	1.58	2300
72.5	27.5	2.78	1.97	1.80	446
55.4	44.6	2.25	1.15	1.14	659
32.2	67.8	1.92	1.56	1.40	1187

由表 2 可以看出,随着 C 含量的增加,薄膜的折射率依次减小。并且在 2~4 范围内变化,这一点对于 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 薄膜材料应用于多层膜系的设计和制备非常有利。通过透射谱及计算程序得到的薄膜厚度与用台阶仪实测的薄膜厚度吻合得比较好,其误差均在 10% 以内。另外,在 1.8~2.2 μm 波段范围内薄膜的吸收系数变化比较大,并且比文献报道[3]的在 3 μm 和 10 μm 处为 40~375 cm^{-1} 的测量值要偏大。这是因

了。另外,最重要的一点就是,在 760 cm^{-1} 附近出现了 Ge—C 吸收峰。它与 600 cm^{-1} 附近的 Ge—H 吸收峰靠得比较近。并且其强度随着 Ge 含量的减少而逐渐减弱。这一点与文献报道[11]的在 650 cm^{-1} 和 760 cm^{-1} 附近出现 Ge—C 吸收峰是相吻合的。

2.4.2 薄膜的折射率与吸收系数

图 6 为 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 薄膜在可见-近红外范围内的透射谱。从图 6 可以看出,随着 C 含量的增大,在近红外区薄膜的透过率越来越高,但类金刚石碳膜的红外透过率比较小。薄膜的颜色则是随着 C 含量的逐渐增多和 Ge 含量的逐渐减少,由银灰色变为棕色最后到黄色。由薄膜光学理论^[12],根据图中透过率的极大值和极小值,可以计算出 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 薄膜的折射率、膜厚和吸收系数,如表 2 所示。

图 6 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 薄膜的可见-近红外透射光谱Fig. 6 VI/IR transmittance of $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ thin films

为,本实验的本底真空不高,膜内有少量的氧等杂质存在而形成吸收源。需要指出的是,在不同的波段范围内,薄膜折射率和吸收系数可能是不同的。对于这一点,还需要做进一步的研究。

3 结论

(1) 由 PECVD 法制备的 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 薄膜中 C 含量

随着 CH₄/GeH₄ 气体流量比值的增大而增大,因而薄膜的组分可调。

(2) 随着 C 含量的增大, Ge_{1-x}C_x 薄膜在可见-近红外区的透过率逐渐增大,但类金刚石碳膜的透过率比 Ge_{1-x}C_x 薄膜透过率要小。

(3) Ge_{1-x}C_x 薄膜的红外折射率因组分的不同在 2~4 范围内变化,这有利于多层膜系的设计。

(4) Ge_{1-x}C_x 薄膜的沉积速率随射频功率的增大而增大,当功率达到 60 W 以后变化不明显;沉积速率随温度的增加而减少。

参考文献

- [1] LETTINGTON A H, WORT C J H, MONACHAN B C. Developments and IR applications of GeC thin films[J]. Window and Dome Technologies and Materials, SPIE, 1989,1112:156-161.
- [2] SAH R E, WILD CH, KOIDL P, et al. Amorphous hydrogenated carbon germanium films for hand multiplayer IR optical coatings[A]. Proceedings of SPIE—the International Society for Optical Engineering[C]. USA:SPIE,1990.
- [3] MATIN P M, JOHNSTON J W, BENNETT W D. Properties of reactively-deposited SiC and GeC alloys[J]. Optical Thin Films III: New Developments, SPIE, 1990, 1323:291-298.
- [4] LIU Z T, ZHU J Z, XU N K, et al. Structure and properties of germanium carbide films prepared by RF reactive sputtering in Ar/CH₄[J]. Jpn J Appl Phys, 1997,36:3625-3628.
- [5] 刘正堂,朱景芝,宋建权,等. 反应溅射 Ge_{1-x}C_x 薄膜的沉积速率[J]. 材料工程, 1998, (2):6-8.

- [6] 宋建全,刘正堂,于忠奇,等. Ge_{1-x}C_x 薄膜在红外增透保护膜系设计和制备中的应用[J]. 红外与毫米波学报, 2000, 19(4): 266-268.
- [7] GAZICKI M, LEDZION R, MAZURCZYK R, et al. Deposition and properties of germanium /carbon films deposited from tetra-methylgermanium in a parallel plate RF discharge[J]. Thin Solid Films, 1998,(322):123-131.
- [8] GAZICKI M, JANOWSKA G. Thermal stability of semiconducting thin germanium/carbon alloy films produced from tetraethyl-germanium in an RF glow discharge[J]. Thin Solid Films, 1999,(352):6-8.
- [9] SZMIDT J, GAZICKI LIPMAN M, SZYMANOWSKI H, et al. Electrophysical properties of thin germanium/carbon layers produced on silicon using organometallic radio frequency plasma enhanced chemical vapor deposition process[J]. Thin Solid Films, 2003,(441):192-199.
- [10] VILCARROMERO J, MARQUES F C, ANDREU J. Bonding properties of rf-co-sputtering amorphous Ge-C films studied by X-ray photoelectron and Raman spectroscopies[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1998, 227-230:427-430.
- [11] CATHERINE Y, TURBAN G. Infrared absorption of hydrogenated amorphous Si-C and Ge-C films[J]. Thin Solid Films, 1980,(70):101-104.
- [12] 杨烈宇,关文铎,顾卓明,等. 材料表面薄膜技术[M]. 北京:人民交通出版社, 1991.

基金项目:航空基金(02D51066)

收稿日期:2004-05-14;修订日期:2004-09-28

作者简介:吴小文(1980—),男,硕士研究生,从事功能薄膜材料研究,联系地址:北京航空航天大学材料物理与化学研究中心(100083)。

(上接第 52 页)

3 结论

功能磺酸掺杂聚苯胺的电导率受掺杂剂的对阴离子尺寸影响,大尺寸的对阴离子削弱了聚苯胺分子间的作用,使聚苯胺分子以伸直链构象存在,利于电荷传输,从而使电导率提高。同时功能磺酸掺杂使聚苯胺分子链上电荷离域化,降低电子跃迁能隙,表现为 FT-IR 和 UV-VIS 图谱中特征吸收峰红移,且功能磺酸的对阴离子尺寸越大,影响越大。

参考文献

- [1] YONG CAO, PAUL SMITH, ALAN J HEEGER. Counter-ion induced processibility of conducting polyaniline[J]. Synth Met, 1993,57(1):3514-3519.
- [2] GENIES E M, BOYLE A, LAPKOWSKI M, et al. Polyaniline:

a historical survey[J]. Synth Met, 1990,36(2):139-281.

- [3] 阎兴圣,王庚超. 聚苯胺/聚合物导电材料研究进展[J]. 功能高分子学报,2003,16(1):108-112.
- [4] TANG Jin-song, JING Xiu-bing, WANG Bao-cheng, et al. Infrared spectra of soluble polyaniline[J]. Synth Met,1988,24:231-238.
- [5] YUAN Tong-suo, HUANG Yan, DONG Shu-juan, et al. Infrared reflection of conducting polyaniline polymer coating[J]. Polymer Testing, 2002,21:641-646.
- [6] 何天白,胡汉杰. 功能高分子与新技术[M]. 北京:化学工业出版社, 2001.
- [7] 金绪刚,黄承亚,龚克成. 聚苯胺的光学吸收及应用[J]. 半导体光电, 1997,18(3):203-207.

收稿日期:2004-08-06;修订日期:2004-11-12

作者简介:颜海燕(1979—),女,硕士研究生,研究方向为功能高分子聚苯胺吸波材料,联系地址:西北工业大学理学院应用化学系(710072)。