

文章编号: 1001 - 9014(2009)06 - 0418 - 05

抛光工艺对硅基 $Pb_{1-x}Ge_xTe$ 薄膜性能的影响

张素英, 李 斌, 谢 平, 刘定权

(中国科学院上海技术物理研究所, 上海 200083)

摘要:研究了不同的抛光方法(机械抛光、化学腐蚀及化学机械抛光)对硅基板上沉积的 $Pb_{1-x}Ge_xTe$ 薄膜性能的影响。研究表明,经化学机械抛光(SiO_2 胶体或 Cr^{+})的硅基板上所沉积的 $Pb_{1-x}Ge_xTe$ 薄膜具有致密的结构及平直的界面,其沉积速率也比在化学腐蚀抛光表面的沉积速率大 7% 或 18% (分别对应 $\langle 111 \rangle$ 和 $\langle 100 \rangle$ 晶向);薄膜具有明显高于化学腐蚀抛光基板沉积薄膜的折射率,且折射率随温度的降低而增加,而低温下折射率随波长的增加而增加;化学腐蚀抛光基板沉积薄膜的折射率的增加量明显大于化学机械抛光基板沉积薄膜的增加量;薄膜层经机械抛光后,其膜层结构、组分及其深度分布均未改变,但透射率增加,消光系数有所改善,折射率有所降低。

关键词:抛光; Si 基板; $Pb_{1-x}Ge_xTe$ 薄膜; 沉积速率; 光学常数

中图分类号: TN213 **文献标识码:** A

EFFECTS OF POLISHING ON THE PERFORMANCES OF $Pb_{1-x}Ge_xTe$ THIN-FILMS DEPOSITED ON SI SUBSTRATE

ZHANG Su-Ying, LI Bin, XIE Ping, LU Ding-Quan

(Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

Abstract: The influences of different polishing methods (mechanical, chemical etching method or chemical/mechanical) on the characteristics of $Pb_{1-x}Ge_xTe$ thin films deposited on Si substrate were studied. It is found that $Pb_{1-x}Ge_xTe$ thin films deposited on Si substrates which are polished by chemical/mechanical polishing (SiO_2 or Cr^{+} colloid) have a denser structure and flat interface, and they have also a deposition rate of 7% or 18% greater than those deposited on the surfaces of Si substrates polished by chemical etching for the directions of $\langle 111 \rangle$ and $\langle 100 \rangle$, respectively. Moreover, this thin film has a higher refractive index than those deposited on the surfaces of Si substrates polished by chemical etching, and the refractive index increases with the decrease of temperature. At low temperature, the refractive index increases with the increasing of wavelength. The change of refractive index for the substrates polished by chemical etching is greater than that for the substrates polished by chemical/mechanical one. The crystal structure, composition and element depth profile of $Pb_{1-x}Ge_xTe$ thin film remain unchanged after surface is polished by mechanical polishing, while optical transmission of this thin film is increased, and extinction coefficient and refractive index are decreased.

Key words: polishing; silicon substrate; $Pb_{1-x}Ge_xTe$ thin film; deposition rate; optical constant

引言

抛光是薄膜和器件制备工艺中的重要环节。硅是常用的红外光学薄膜基板材料。不同取向的硅基板,其物理特性、化学亲和力、表面结构和粗糙度,直接影响到薄膜的凝聚和附着。利用不同方法抛光的基板具有不同的平整光洁度和表面态,它将影响到其上沉积的薄膜结构和凝聚密度,改变薄膜对光的传输(反射、透过和吸收),使薄膜的光学特性发生

变化。为特定材料找到最佳匹配的基板晶向、抛光工艺及有关条件,对提高光学薄膜器件的性能是十分重要的。抛光的方法较多,有机械抛光、汽相抛光、化学腐蚀抛光、化学机械抛光等,利用不同的抛光方法对基板和薄膜进行抛光后将会产生不同的影响。

本工作分为两部分。第一部分探讨利用两种不同的抛光方法(化学腐蚀和化学机械抛光)对不同晶向的硅基板($\langle 111 \rangle$ 、 $\langle 100 \rangle$ 和 $\langle 111 \rangle_+$)抛光后,所沉积的 $Pb_{1-x}Ge_xTe$ ($x = 0.08$) 薄膜的沉积速

率以及光学性能的差异.第二部分探讨对硅基板上沉积的 $Pb_{1-x}Ge_xTe$ ($x=0$) 的薄膜进行机械抛光 (CaF_2) 后,薄膜的结构及光学性能的变化.

1 两种不同抛光方法对不同取向硅基板沉积 $Pb_{1-x}Ge_xTe$ 薄膜性能的影响

用传统的热蒸发方法制备沉积 $Pb_{1-x}Ge_xTe$ ($x=0.08$) 薄膜,其工艺条件为:基板为双面抛光的硅片,尺寸大小为 $10\text{mm} \times 1\text{mm}$,晶向分别为 $\langle 100 \rangle$ 、 $\langle 111 \rangle$ 、 $\langle 111 \rangle_+$ (为偏离 $\langle 111 \rangle$ 3°);基板温度分别取 120 、 140 、 160 、 180 、 200 、 220 ;真空室本底真空度为 5×10^{-5} Torr,沉积速率为 $1 \sim 5\text{nm/s}$,烘烤 2h ,离子轰击 2 次,各 5min .

为了比较不同抛光方法和不同晶向对薄膜性能的影响,均采用同一条件下沉积的薄膜进行比较.膜层厚度 d 的测量方法是:用 252 角度的磨具,磨出斜边 L ,使 $L = d / \sin 252^\circ = 20d$,这样就可以将膜层厚度放大 20 倍,然后在 OLYMPUS-AH-2 型显微镜下观察,采用 Q570 图像分析系统测膜层厚度 (放大 $500 \sim 1000$ 倍),对 d 求平均,得到平均厚度 D .图 1~4 给出了采用不同方法对不同晶向硅基板抛光后沉积 $Pb_{1-x}Ge_xTe$ 薄膜的表面形貌.

1.1 表面形貌的分析

在经过化学机械抛光的硅基板上沉积 $Pb_{1-x}Ge_xTe$ 薄膜,不论是 SiO_2 胶体抛光还是 Cr^+ 离子抛光,不论是 $\langle 100 \rangle$ 、 $\langle 111 \rangle$ 、 $\langle 111 \rangle_+$ (为偏离 $\langle 111 \rangle$ 3°) 还是任意取向,均能得到平整致密的膜层结构,界面比较平直,如图 1 和图 4 所示.而经过化学腐蚀的硅片,其膜层表面结构较粗糙,并与硅片取向有关.图 2 是 $\langle 100 \rangle$ 晶片上沉积的膜层,可以看到其具有明显的 $\langle 100 \rangle$ 晶面特征,与 $\langle 111 \rangle$ 晶片上膜层结构有明显差异 (见图 3),基板界面平直度比经过化学机械抛光的要差,且略有起伏.

1.2 薄膜沉积速率的比较

为了比较薄膜的沉积速率,所有薄膜同罩生长.不同抛光处理的硅基板被放在镀膜机工件架同一圆周线上,沉积时间控制在 20min 左右,沉积完成后分别测量薄膜的厚度.

表 1 给出了在经不同方法抛光处理后的不同晶向硅基板上沉积薄膜速率的对比.可以发现经化学机械抛光的硅基板具有较大的沉积速率,且 $\langle 100 \rangle$ 晶面具有最大的沉积速率,比 $\langle 111 \rangle$ 晶面大 16% ,不论是 $\langle 100 \rangle$ 还是 $\langle 111 \rangle$ 晶向,都比经化学腐蚀的分别要大 18% 和 7% .这可能是由于硅基板经过

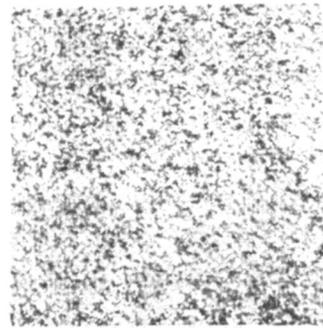


图 1 化学机械抛光 $\langle 111 \rangle$ 硅基板上沉积 $Pb_{1-x}Ge_xTe$ ($x=0.08$) 薄膜的表面形貌 (放大 500 倍)

Fig. 1 Surface morphology of $Pb_{1-x}Ge_xTe$ ($x=0.08$) thin film on Si $\langle 111 \rangle$ substrate polished by chemical/mechanical polishing ($\times 500$)

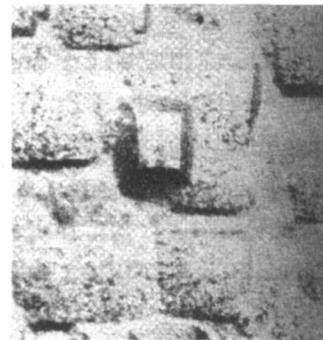


图 2 化学腐蚀抛光 $\langle 100 \rangle$ 硅基板上沉积 $Pb_{1-x}Ge_xTe$ ($x=0.08$) 薄膜的表面形貌 (放大 500 倍)

Fig. 2 Surface morphology of $Pb_{1-x}Ge_xTe$ ($x=0.08$) thin film on Si $\langle 100 \rangle$ substrate polished by chemical etching ($\times 500$)

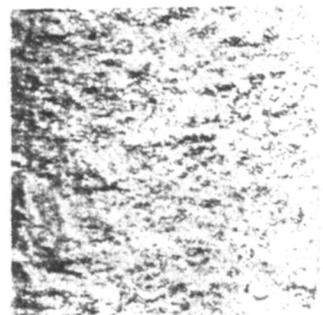


图 3 化学腐蚀抛光 $\langle 111 \rangle$ 硅基板上沉积 $Pb_{1-x}Ge_xTe$ ($x=0.08$) 薄膜的表面形貌 (放大 500 倍)

Fig. 3 Surface morphology of $Pb_{1-x}Ge_xTe$ ($x=0.08$) thin film on Si $\langle 111 \rangle$ substrate polished by chemical etching ($\times 500$)

化学腐蚀后,由于晶体的各向异性的特征,择优腐蚀较明显,使表面积增大.膜层表面与基板表面光洁度关系密切,经过化学机械抛光的表面,膜层结构致密平整,而经化学腐蚀抛光的表面膜层结构与基板择优腐蚀直接有关.

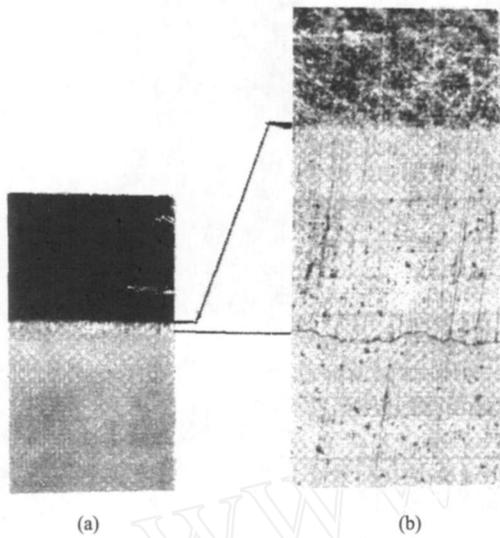


图 4 硅基板上沉积的 $Pb_{1-x}Ge_xTe$ 薄膜剖面显微照片 (a) 界面 (b) 2.52° 磨角的斜边 (放大 500 倍)

Fig 4 Optical micrograph of cross-section of $Pb_{1-x}Ge_xTe$ thin film on Si substrate (a) interface (b) the bevel edge with tilt angle 2.52° ($\times 500$)

表 1 不同抛光处理对硅基板上薄膜沉积速率的影响

Table 1 Influence of polishing Si substrates on deposition rate of thin films

参数	抛光工艺	化学机械抛光	化学腐蚀	沉积速率的变化
$Si < 100 >$ 晶向		3.85 μm	3.16 μm	$\sim 18\%$
$Si < 111 >$ 晶向		3.15 μm	2.94 μm	$\sim 7\%$

1.3 薄膜折射率在不同温度 80 ~ 198K 色散性质的比较

在 300 ~ 80K 温度, 4000 到 500cm^{-1} 波长范围, 对不同硅基板上沉积的 $Pb_{1-x}Ge_xTe$ 薄膜, 用 Nicolet 型光谱仪测量其透射光谱, 由薄膜透射谱拟合得到光学常数折射率 n 和消光系数 k , 其方法同以前的论述^[1].

沉积在利用不同方法抛光的硅基板上的薄膜, 在不同温度下的色散关系如表 2 和表 3 所示. 结果表明: 在 198 ~ 80K 范围内, 经化学机械抛光的基板上薄膜的折射率明显高于经化学腐蚀抛光的薄膜; 随着温度的降低, 折射率均有明显的增加. 在 300K 时, 折射率随波长的增加而减小; 在 198K 以下, 特别是 80K 时, 折射率有随波长增加而加大的趋势. $Pb_{1-x}Ge_xTe$ 薄膜在低温下色散关系的反常, 是与该材料所具有的相变特性有关的^[1-3]. 折射率随温度降低的增加量, 随波长增加而增加. 可以看到, 经化学腐蚀抛光的基板上薄膜的折射率增加量大于化学

表 2 化学机械抛光的硅基板 $< 111 >$ 晶向上沉积的 $Pb_{1-x}Ge_xTe$ ($x = 0.08$) 膜层在不同温度和不同波长上的折射率

Table 2 Refractive index of $Pb_{1-x}Ge_xTe$ ($x = 0.08$) layer on the $< 111 >$ oriented Si substrate polished by chemical/mechanical polishing at different wavelengths and different temperatures

波长	4.1 μm	4.4 μm	4.8 μm	5.3 μm	5.9 μm	6.8 μm	8.0 μm	9.0 μm
298K	5.35	5.25	5.16	5.08	5.02	4.96		
80K			5.15	5.34	5.52	5.50	5.33	

表 3 化学腐蚀抛光的硅基板 $< 111 >$ 晶向上沉积的 $Pb_{1-x}Ge_xTe$ ($x = 0.08$) 膜层在不同温度和不同波长上的折射率

Table 3 Refractive index of $Pb_{1-x}Ge_xTe$ ($x = 0.08$) layer on the Si $< 111 >$ oriented substrate polished by chemical etching at different wavelengths and different temperatures

波长	4.9 μm	5.3 μm	5.9 μm	6.6 μm	7.3 μm
298K	4.85	4.89	4.92	4.94	4.95
80K	5.10	5.22	5.33	5.39	5.46

机械抛光的增加量, 这可能与其工艺条件的差异有关. 从图 2 可以看出, 经化学腐蚀抛光的硅基板上沉积的 $Pb_{1-x}Ge_xTe$ 薄膜表面形貌具有明显的 $< 100 >$ 晶面特征, 与图 1 所示的经化学机械抛光的硅基板上沉积的 $Pb_{1-x}Ge_xTe$ 薄膜的表面形貌存在明显的差异, 这可能就是引起变化的原因.

2 薄膜表面抛光对 $Pb_{1-x}Ge_xTe$ ($x = 0$) 薄膜性能的影响

采用传统的 PVD 法在硅基板 ($10\text{mm} \times 0.8\text{mm}$) 上沉积了 $Pb_{1-x}Ge_xTe$ 薄膜, 组分 $x = 0$ (即为 PbTe 薄膜). 沉积条件为: 本底压强为 2.6×10^{-3} Pa, 基板温度为 $(160 \pm 2.0)^\circ\text{C}$, 蒸发速率为 $1 \sim 5\text{nm/s}$, 沉积的薄膜厚度为 $2.10\mu\text{m}$.

为了研究抛光对薄膜性能的影响, 抛光前对薄膜进行了透射、结构、组分及其深度分布的表征. 采用机械抛光 (CaF_2) 对薄膜表面进行处理, 使薄膜的厚度减薄到 $1.98\mu\text{m}$, 然后再进行透射、结构、组分及其深度分布的表征.

2.1 表面形貌的分析

使用二次电子显微成像 (secondary electron microscope) 技术表征薄膜的表面形貌, 抛光前后的结果示于图 5. 由图可见, 抛光前, 薄膜晶粒大小为 200nm , 晶粒分布是均匀、致密的; 抛光后, 原先的晶粒界面已抛平, 晶粒已不明显.

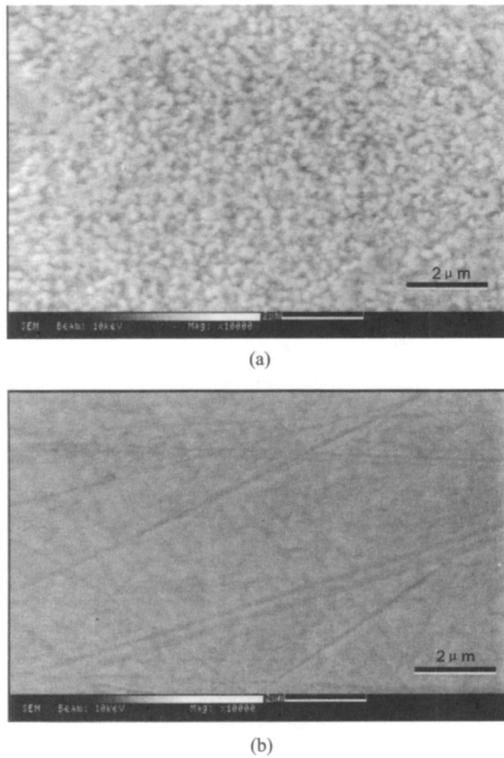


图 5 $Pb_{1-x}Ge_xTe$ ($x=0$) 薄膜的二次电子显微结果 (a) 抛光前 (b) 抛光后
 Fig 5 The secondary electron micrographs of $Pb_{1-x}Ge_xTe$ film ($x=0$) (a) as-deposited (b) after polished

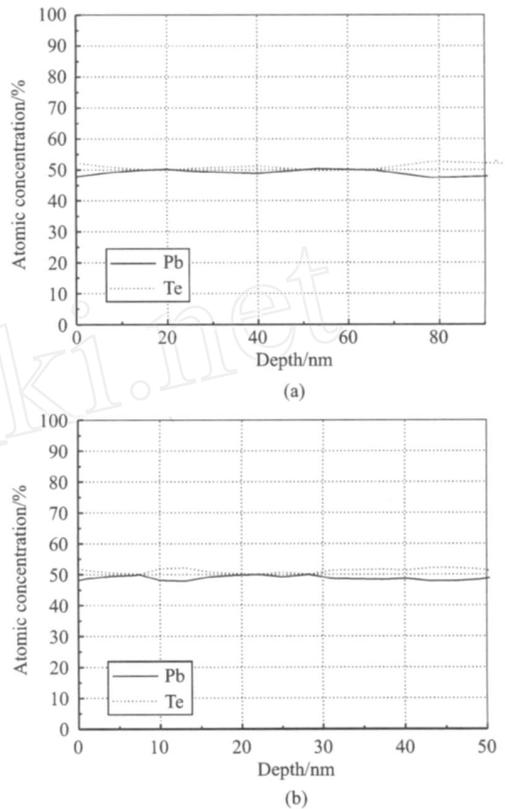


图 7 $Pb_{1-x}Ge_xTe$ ($x=0$) 薄膜中主元素 (实线 Pb, 虚线 Te) 的深度分布 (a) 抛光前 (b) 抛光后
 Fig 7 Surface depth profile of elements in the $Pb_{1-x}Ge_xTe$ ($x=0$) film (a) as-deposited (b) after polishing

2.2 晶体结构

用 X 射线衍射仪测定薄膜的晶体结构 (D/max 2550V 型 X 射线衍射仪, 使用 CuK 辐射, 角分辨率为 0.02), 抛光前后薄膜的 X 射线衍射谱示于图 6. 由图可见, 当 $x=0$ 时, 薄膜为 $PbTe$ 多晶, 具有 NaCl 型的晶体结构, 其晶格常数为 $a = (6.455 \pm 0.015) \text{ \AA}$ 与文献报导基本一致^[4-6].

图中除硅基板的对应谱线外, 未测到其它的谱

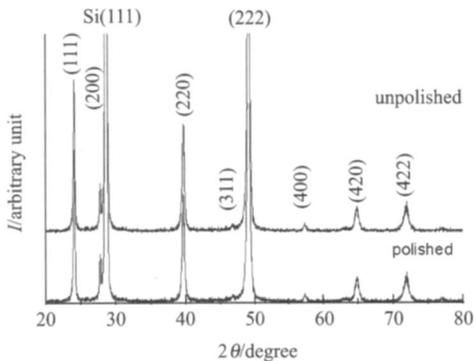


图 6 $Pb_{1-x}Ge_xTe$ ($x=0$) 薄膜的 X 射线衍射谱
 Fig 6 The x-ray diffraction patterns of the $Pb_{1-x}Ge_xTe$ ($x=0$) film

线. 对比可见, 抛光后薄膜的晶体结构并未改变.

2.3 薄膜组分及深度分布

用扫描电镜 (Hitachi S-520 型) 配备的能量散射 x-ray 分析仪 (energy-dispersive analysis by X-ray-EDXA) 测定薄膜的组分, 其元素探测的灵敏度为 0.1wt%. 对 $x=0$ 的 $Pb_{1-x}Ge_xTe$ 薄膜, 抛光前后的组分是一致的, Pb 和 Te 的原子浓度百分比分别为 $(47.97 \pm 0.51)\%$ 和 $(52.03 \pm 0.80)\%$, 未检测到其它元素. 亦未测到氧的信号, 可推断薄膜的表面未形成 Pb 或 Te 的氧化物.

用俄歇微探针 (Microlab 301F 型热场发射扫描) 测量薄膜表面主元素深度分布, 其精度为 1mol%, 离子枪刻蚀能量为 3keV. 测试结果表明, 薄膜表面 170nm 深度范围内, 组分分布基本均匀, 分布趋势基本一致. 部分结果示于图 7, 图 7(a) 为抛光前的主元素的分布图, 图 7(b) 为抛光后的主元素的分布图.

2.4 薄膜的透射谱及其光学常数

用红外傅里叶变换光谱仪 (Perkin Elmer Spec-

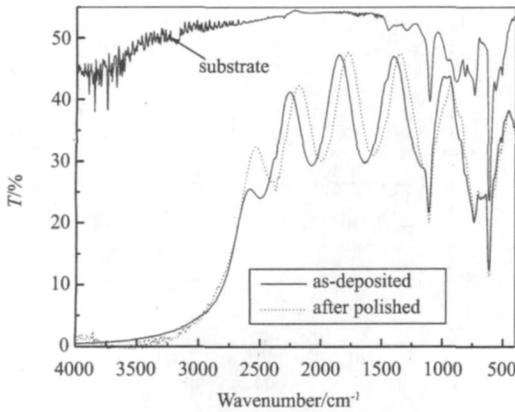


图 8 $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ ($x=0$) 薄膜的透射谱

Fig 8 The measured transmission spectrum of $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ ($x=0$) film

trum GX型)测量薄膜的透射谱,抛光前后的透射谱示于图 8.由图可见,抛光后干涉峰的位置有所漂移,表明薄膜的厚度发生了改变.光谱的透射峰并未降低(在所测的光谱范围 $4000 \sim 400\text{cm}^{-1}$ 内),反而均有不同程度的提高,特别是短波 $2750 \sim 2250\text{cm}^{-1}$ 内.这表明抛光改善了薄膜的表面光洁度,减少了薄膜表面散射的影响,提高了其透过率.

对薄膜透射谱的拟合可以得到薄膜的光学常数(折射率 n 和消光系数 k).抛光前后, n 和 k 的变化示于图 9.由图 9(a)可见,表面抛光后,消光系数 k 略有减小,特别是短波部分变化稍大,与薄膜透射谱(图 8)所示的结果一致.这表明抛光后,平整光滑的表面减少了表面散射带来的损失,使消光系数 k 得到改善.

由图 9(b)可见,折射率 n 约为 5.6,随波长增大而稍有减少,抛光后稍有降低.其可能的原因:抛光工艺虽未改变薄膜层内的结构,但在抛光表面的同时,引起表面损伤,而一定厚度的表面损伤层改变了光的传递,影响到折射率 n ,详情尚待进一步研究.

3 结论

以上结果表明,硅基板晶向、抛光方法的选择均会对 $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ 薄膜的界面、结构、沉积速率及其特性有直接的影响.对常规应用选择 $\langle 111 \rangle$ 晶向的硅片,采用化学机械抛光有利于获得优质薄膜;对 $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ 薄膜采用机械抛光,虽然能减少表面散射,使透过率及消光系数得到改善,但折射率却稍有下降,表明这种机械抛光 (CaF_2) 并非完全适合,尚待进一步改进.

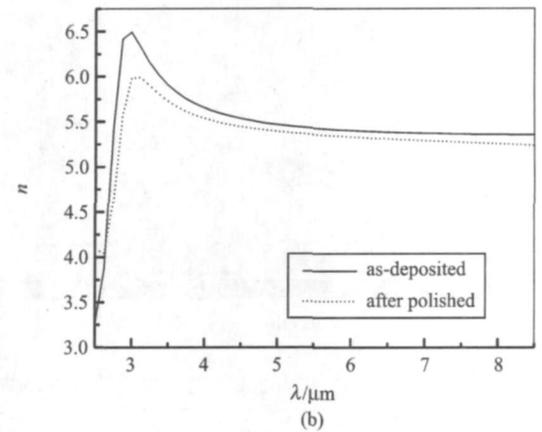
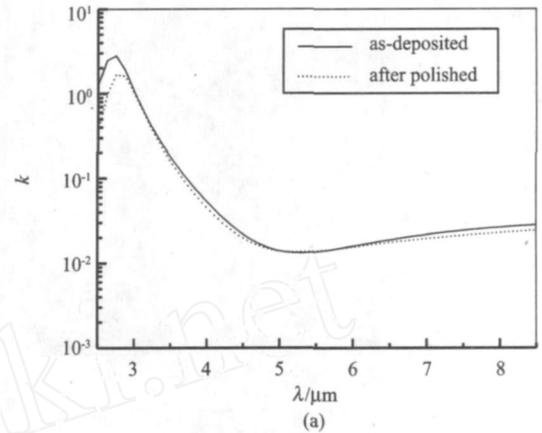


图 9 $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ ($x=0$) 薄膜的光学常数 (a) 消光系数 k (b) 折射率 n

Fig 9 The optical constants of the $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ ($x=0$) film (a) the extinction coefficient k (b) the refractive index n

REFERENCES

- [1] Li B, Jiang J C, Zhang S Y, *et al*, Low-temperature dependence of mid-infrared optical constants of lead germanium telluride thin film [J]. *Appl Phys*, 2002, **91** (6): 3556—3561.
- [2] Li B, Zhang S, Zhang F, *et al* Crystal structure, morphology, depth profile of elements and mid-infrared optical constants of "mild" lead telluride film [J]. *Appl Phys A*, 2003, **76** (6): 965—968.
- [3] Li Bin, ZHANG Su-Ying, XIE Ping, *et al* Improving low-temperature performance of infrared optical coatings utilizing the abnormal refractive index of $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ [J]. *Optical instruments* (李斌,张素英,谢平等.利用 $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ 材料的折射率异常性质改善红外光学薄膜的低温特性,光学仪器), 2004, **26** (2): 169—173.
- [4] Woolley J C, Nikolic P. Some properties of GeTe-PbTe alloys [J]. *Electron. Soc*, 1965, **112** (4): 82—84.
- [5] Dalven R. A review of the semiconductor properties of PbTe, PbSe, PbS and PbO [J]. *Infrared Phys*, 1969, **9** (4): 141—184.
- [6] Brebrick R F. Composition stability limits for the rocksalt-structure phase $(\text{Pb}_{1-y}\text{Sn}_y)_{1-x}\text{Te}_x$ from lattice parameter measurements [J]. *Phys Chem. Solids*, 1971, **32** (3): 551—562.