

文章编号: 1000-5277(2011)02-0057-05

基片温度对氧化铋薄膜光学性质的影响

郑明志, 吕佩伟, 林丽梅, 瞿燕, 赖发春
(福建师范大学物理与光电信息科技学院, 福建福州 350108)

摘要: 在玻璃基片上直流磁控溅射沉积氧化铋薄膜, 基片温度从室温增加到 300 °C 并保持其它沉积条件一致, 研究基片温度对薄膜光学性能的影响. 样品的晶体结构、表面形貌和透射光谱分别用 X 射线衍射仪、原子力显微镜和分光光度计进行测量. 结果表明, 随着基片温度的增加, 样品中 Bi₂O₃ 的 (120) 衍射峰强度增强, 表面颗粒直径逐渐减小; 基片温度为 250, 300 °C 样品出现了 Bi₂O_{2.75} 的 (006) 衍射峰. 采用拟合透射光谱数据的方法计算薄膜的折射率、消光系数及厚度, 并求出光学带隙. 随基片温度的增加, 氧化铋薄膜的折射率减小, 消光系数在 10⁻² ~ 10⁻¹ 数量级, 光学带隙在 3.51 ~ 3.04 eV 递减.

关键词: 氧化铋; 薄膜; 基片温度; 光学性质

中图分类号: O484 **文献标识码:** A

Effect of Substrate Temperature on Optical Properties of Bismuth Oxide Thin Films

ZHENG Ming-zhi, Lü Pei-wei, LIN Li-mei, QU Yan, LAI Fa-chun

(School of Physics and Optoelectronics Technology, Fujian Normal University, Fuzhou 350108, China)

Abstract: Bismuth oxide films were deposited on glass substrates by direct current magnetron sputtering and the substrate temperature was changed from RT to 300 °C. The effect of substrate temperature on the optical properties of the films was investigated. The microstructure, surface morphology and transmittance of the films were measured by X-ray diffraction, atomic force microscopy and spectrophotometer, respectively. Experimental results showed that the intensity of Bi₂O₃ (120) peak became stronger and the surface particle size become smaller as the increasing of substrate temperature, Bi₂O_{2.75} (006) peak appeared when the substrate temperatures were 250 °C and 300 °C. The refractive index, extinction coefficient and film thickness of the films were calculated by fitting transmittance spectrum data, and then optical band gap was calculated. The results showed that with the increasing of temperature the refractive index was smaller, and extinction coefficient ranged between 10⁻² and 10⁻¹. The optical band gap decreased between 3.51 eV and 3.04 eV.

Key words: bismuth oxide; films; substrate temperature; optical properties

氧化铋是具有立方萤石矿型缺陷的氧化物半导体, 其晶格有 1/4 的氧离子位子是空缺的, 因而具有非常高的氧离子导电性能. 氧化铋有 4 种主要的晶相^[1] (单斜相的 α -Bi₂O₃、四方相的 β -Bi₂O₃、体立方相的 γ -Bi₂O₃、面立方相的 δ -Bi₂O₃) 和 2 种非化学计量相 (Bi₂O_{2.33} 和 Bi₂O_{2.75}), 其中 α -Bi₂O₃ 和 δ -Bi₂O₃ 在室温条件下都是稳态, 而 β -Bi₂O₃ 和 γ -Bi₂O₃ 则是在 477 °C 以上才会存在的亚稳态. 氧化铋具有较宽的光学带隙、较高的折射率, 其应用领域涉及到微电子、光学涂层、传导技术、透明陶瓷玻璃制造以及电

收稿日期: 2010-12-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (11074041); 福建省教育厅资助项目 (JA08048; JB08065)

通讯作者: 赖发春 (1965-), 教授, 研究方向为光电子薄膜. lailc@fjnu.edu.cn <http://www.cnki.net>

解质材料等.

通常情况下制备氧化铋薄膜的方法有真空热蒸发^[1]、脉冲激光沉积^[2]、磁控溅射^[3]、溶胶-凝胶法^[4]等. 不同的制备方法和制备工艺对氧化铋薄膜的物理性质会产生强烈的影响, 例如: Gujjar 等^[1]对真空蒸发在玻璃基片上的铋薄膜进行热氧化, 发现了不同热氧化温度获得的是不同晶体结构的氧化铋薄膜; Kim 等^[3]对射频磁控溅射制备的铋薄膜进行退火生成氧化铋薄膜, 发现退火温度对氧化铋薄膜的电学性能有明显的影响; Fan 等^[5]采用射频反应磁控溅射方法在Si 基片上制备了纳米晶的 δ -Bi₂O₃, 分析了溅射气压和基片温度对制备薄膜的结构和晶相的影响. 从先前的研究可知, 制备薄膜时的基片温度对薄膜的结构和光学性质有重要的影响^[6], 但是, 有关基片温度对直流磁控溅射制备氧化铋薄膜的光学性质影响的研究报道却很少. 笔者采用直流磁控溅射方法在玻璃基片上沉积氧化铋薄膜, 详细研究基片温度对薄膜结构和光学性质的影响.

1 实验

利用JGP560B 型超高真空多功能磁控溅射设备在BK-7 玻璃基片上直流磁控溅射沉积氧化铋薄膜, 靶材是金属铋. 基片与靶之间的距离为60 mm, 溅射前真空腔的气压为 4.0×10^{-4} Pa; 溅射过程中充入氩气作为工作气体, 充入氧气为反应气体, 氩气和氧气的流速用独立的质量流量控制器来控制, 流速均控制在 $40 \text{ cm}^3/\text{min}$; 保持工作气压为0.5 Pa, 样品的溅射功率为90 W; 基片温度分别为室温(RT), 100, 200, 250, 300 ; 每次沉积薄膜前预溅射60 s, 用于清除靶表面的污染物, 沉积薄膜的时间均为240 s.

薄膜的晶体结构用MAX2500 型X 射线衍射仪(Cu-K α 辐射 $\lambda = 0.154056 \text{ nm}$) 测量, 扫描角度为 $20 \sim 70^\circ$. 其表面形貌用本原CSPM 4000 型原子力显微镜(AFM) 在大气条件下观测, 扫描面积为 $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$, 并计算样品的均方根粗糙度(R_{RMS}) 和表面平均颗粒大小(D); 薄膜的正入射透射光谱用岛津UV-2450 双光束分光光度计测量, 测量的波长范围是 $200 \sim 900 \text{ nm}$. 采用拟合透射光谱所有数据的方法^[7-8]来计算薄膜的折射率(n)、消光系数(k) 及厚度(d), 并从吸收光谱计算光学带隙等.

2 结果与讨论

2.1 结构与表面形貌

图1 是不同基片温度下制备的氧化铋薄膜的X 射线衍射(XRD) 图谱, 对照XRD 卡片可知, 不同温度下沉积的氧化铋薄膜在 $2\theta = 27.41^\circ$ 处均出现Bi₂O₃ 的(120) 晶面衍射峰^[9], 且随着基片温度的增加, 衍射峰强度越来越强, 说明氧化铋薄膜的结晶性能变好. 当基片温度为250, 300 时, 出现了Bi₂O_{2.75} 的(006) 衍射峰^[10].

图2 为样品的AFM 表面形貌图像, 而表1 是根据AFM 图像数据计算得到不同基片温度制备的样品的 R_{RMS} 和 D , 以及从拟合透射光谱得到的薄膜厚度 d . AFM 图像显示, 薄膜表面的孔洞大小随着基片温度的增加而变小, 薄膜表面变得更加平整. 结合图2 和表1 可以看出, 在室温沉积的薄膜的 R_{RMS} 为5.6 nm, 当基片

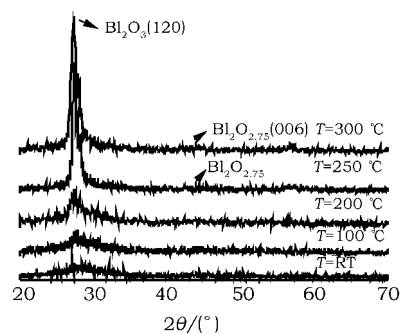
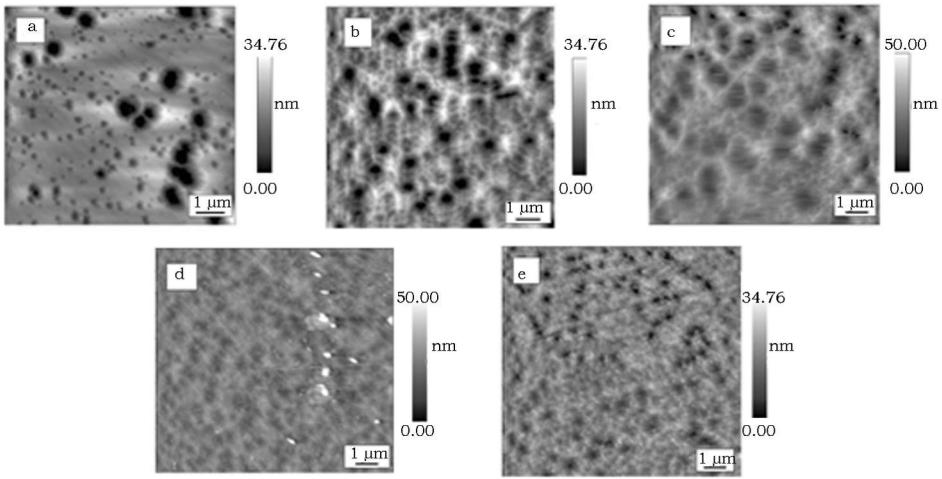


图1 不同基片温度氧化铋薄膜的XRD

温度为100 时 R_{RMS} 为7.0 nm, 随着温度的继续增加 R_{RMS} 反而减小, 在300 时达到最小4.0 nm. 这是由于基片加热使溅射原子获得更大的动能, 温度越高溅射原子在薄膜表面上迁移的能力越强, 使得薄膜的孔洞变小, 形成比较平整的薄膜, R_{RMS} 亦变小^[3,10]. 室温条件下制备的薄膜的平均颗粒直径为225 nm, 当基片温度升高薄膜的平均颗粒直径迅速减小, 基片温度为100 时薄膜的颗粒直径降为137 nm, 而后温度继续升高薄膜的颗粒直径缓慢减小, 至300 时薄膜颗粒直降为92.4 nm. 从表1 还可以看出, 薄膜的厚度和沉积时基片的温度也紧密相关, 室温时厚度最大为325 nm, 温度100 时厚度迅速减为281 nm, 之后随着基片温度的增加薄膜的厚度反而稍微变大. 由于除了基片温度实验制备的其他条件

均一致, 薄膜厚度的变化直接影响了薄膜的致密度.



(a) RT, (b) 100 , (c) 200 , (d) 250 , (e) 300

图 2 不同基片温度氧化铋薄膜 AFM 表面形貌图像

表 1 不同基片温度氧化铋薄膜的均方根粗糙度 (R_{RMS})、平均颗粒直径 (D) 以及薄膜厚度 (d)

$t/$	$R_{RMS}/$ nm	$D/$ nm	$d/$ nm
RT	5.6	225.0	325
100	7.0	137.0	325
200	6.8	107.0	280
250	4.3	109.0	300
300	4.0	92.4	310

2.2 光学性质

图3是不同基片温度下制备的氧化铋薄膜的透射光谱. 从透射光谱上看, 室温条件下制备薄膜的透过率最高, 最高峰的透过率为90%, 当基片温度加为100 时薄膜在可见区域透过率迅速下降, 透明性变差, 而后随着基片温度继续增加薄膜的透射光谱干涉峰位置有所变化但平均透过率变化不大, 其透过率最大值均在80%左右. 另外, 随着基片温度的增加, 透射光谱的截止带边出现了比较明显的红移.

为了进一步研究薄膜的光学性质的变化, 利用图3中的透射光谱数据通过拟合透射光谱的方法计算出薄膜的 n 、 k 和 d ^[7-8]. 图4给出了室温和250 条件下制备的薄膜透射光谱的拟合结果, 拟合曲线和实际测量光谱非常吻合, 说明计算结果的可靠性. 拟合光谱得到的不同基片温度下的氧化铋薄膜的厚度已列在表1中, 而薄膜的折射率和消光系数随波长的变化曲线如图5、图6所示.

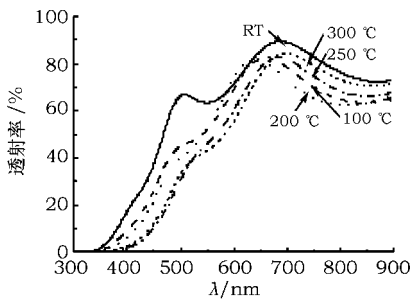


图 3 不同基片温度氧化铋薄膜的透射光谱

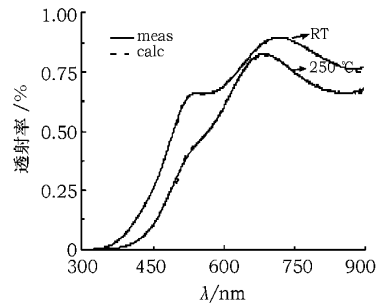
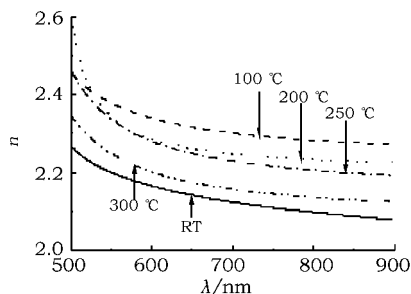
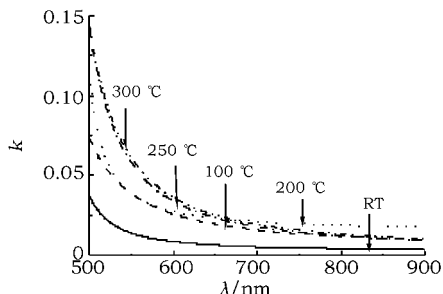


图 4 基片温度为室温与 250 时, 实际测量与拟合的透射曲线

从图5可以看出室温时薄膜的折射率最小, 当基片稍微加热至100 时折射率迅速增大, 而后随着基片温度继续升高薄膜的折射率反而呈减小的趋势, 但基片加热条件下制备薄膜的折射率明显高于室温条件下的. 从表1可知虽然薄膜的制备条件基本一致, 但不同基片温度制备的薄膜的厚度却明显不同, 一般情况下, 薄膜折射率的变化反映的是薄膜致密度的变化. 室温条件下制备薄膜的厚度最厚为

图5 不同基板温度氧化铋薄膜的折射率(n)图6 不同基板温度氧化铋薄膜的消光系数(k)

325 nm, 因此它的折射率最小. 当基板温度升为100 °C时, 薄膜厚度急剧下降至280 nm, 其折射率也迅速增加. 然后, 随着基板温度继续增加, 薄膜的厚度有所增加, 其致密度也减小, 折射率就降低了. 从图1可见, 在250, 300 °C时出现了微小的 $\text{Bi}_2\text{O}_{2.75}$ 衍射峰, 这也是导致薄膜折射率减小的原因之一^[11-12].

从图6可知, 消光系数的数量级为 $10^{-2} \sim 10^{-1}$, 在室温条件下制备的薄膜的消光系数较小, 而基板加热条件下制备的薄膜消光系数较大, 其原因可能是由于薄膜的氧缺陷引起的, 从图1的XRD结果可知在250, 300 °C时出现的微小的 $\text{Bi}_2\text{O}_{2.75}$ 衍射峰即出现氧缺陷. 消光系数越大, 薄膜对光的吸收就越大, 透过率就会减小, 这与图3的薄膜透射光谱的结果相吻合. 透射光谱显示的近紫外波段的带边移动现象从吸收系数色散曲线上也明显可见, 这说明在半导体带隙里存在着大量的能态谱导致带隙的收缩, 特别是在有明显晶界的多晶薄膜样品中, 能态谱强烈地受到晶格变形和电场的影响^[13].

吸收系数可以通过公式

$$T = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha d}}{1-R^2 e^{-2\alpha d}} \quad (1)$$

求得, 其中 T 为薄膜的透射率, R 为薄膜的反射率, d 为薄膜的厚度, α 为吸收系数. 通过式(1)推导得到如下关系式^[10]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left\{ \frac{(1-R)^2}{2T} + \left[\left[\frac{(1-R)^2}{2T} \right]^2 + R^2 \right]^{-\frac{1}{2}} \right\}. \quad (2)$$

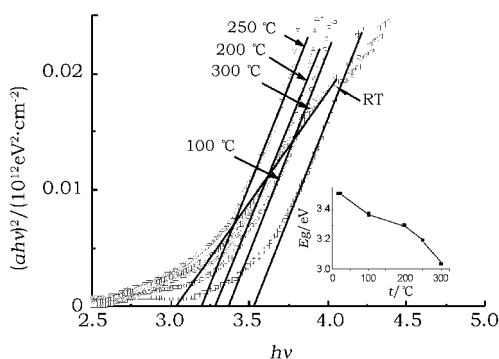
因此, 已知薄膜的透射率和反射率, 就可以从式(2)求得吸收系数.

样品的光学带隙可从吸收系数与光子能量之间的关系求出, 对于直接光学带隙跃迁, 光学带隙 E_g 与光子能量 $h\nu$ 之间的关系是^[11]:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g).$$

其中 A 为常数. 作吸收系数与光子能量之间的关系曲线如图7, 把曲线线性部分反向延伸到与能量轴的交点, 就可获得光学带隙.

由图7可知, 薄膜的光学带隙 E_g 随基板温度的增加而减小, 室温下制备样品的 E_g 最大为3.51 eV, 而300 °C制备样品的 E_g 最小为3.04 eV, 这与光谱的带边随着基板温度的升高而红移的现象一致, 且与先前的研究报道的氧化铋的光学带隙都落到了2 ~ 3.96 eV之间相符^[14]. 不同的相、不同的薄膜成份或化学计量都有可能引起光学带隙的变化, 如本实验中在250, 300 °C时出现的微小的 $\text{Bi}_2\text{O}_{2.75}$ 成份^[5, 9, 15], 也有可能是相或颗粒尺寸大小的改变引起光学带隙的变化^[1, 16].



插图为氧化铋薄膜的带隙

 E_g 随基板温度(T)变化曲线图7 不同基板温度氧化铋薄膜吸收系数 α 与入射光子能量 $h\nu$ 的关系

3 结论

实验结果表明, 随着温度的增加, Bi_2O_3 的 (120) 面衍射峰的强度增强, 薄膜结晶性能提高. 当基片温度为 250, 300 时, 出现了 $\text{Bi}_2\text{O}_{2.75}$ (006) 面衍射峰. AFM 图显示薄膜表面都比较均匀, 随着温度的增加, 颗粒大小整体呈变小的趋势. 在可见光范围内, 且在室温条件下制备的薄膜透过率最大, 而基片加热后薄膜透过率反而减小. 样品的折射率随基片温度增加而减小, 消光系数的数量级为 $10^{-2} \sim 10^{-1}$, 薄膜的光学带隙随着基片温度的增加而减小, 且落在 3.51 ~ 3.04 eV 之间.

参考文献:

- [1] Gujar T P, Shinde V R, Lokhande C D, et al. The influence of oxidation temperature on structural, optical and electrical properties of thermally oxidized bismuth oxide films [J]. Appl Surf Sci, 2008, 254: 4186– 4190.
- [2] Leontie L, Caraman M, Visinoiu A, et al. On the optical properties of bismuth oxide thin films prepared by pulsed laser deposition [J]. Thin Solid Films, 2005, 473: 230– 235.
- [3] Kim D H, Lee S H, Kim J K, et al. Structure and electrical transport properties of bismuth thin films prepared by RF magnetron sputtering [J]. Appl Surf Sci, 2006, 252: 3525– 3531.
- [4] Fruth V, Popa M, Berger D, et al. Deposition and characterisation of bismuth oxide thin films [J]. J Eur Ceram Soc, 2005, 25: 2171– 2174.
- [5] Fan H T, Pan S S, Teng X M, et al. $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ thin films prepared by reactive sputtering: Fabrication and characterization [J]. Thin Solid Films, 2006, 513: 142– 147.
- [6] 裴瑜, 林丽梅, 范丽琴, 等. 基片温度和氧气流量对磁控溅射制备 ITO 薄膜光电学性质的影响 [J]. 福建师范大学学报: 自然科学版, 2009, 25 (1): 57– 62.
- [7] 林丽梅, 赖发春, 林永钟, 等. 热处理对直流磁控溅射 ITO 薄膜光电学性质的影响 [J]. 福建师范大学学报: 自然科学版, 2006, 22 (3): 42– 46.
- [8] Lin Limei, Lai Fachun, Huang Zhigao, et al. Determination of optical constants and thickness of Nb_2O_5 optical films from normal incidence transmission spectra [J]. Proc SPIE, 2006, 6149: 614920.
- [9] Patil R B, Puri R K, Puri V, et al. Oxidation temperature dependent optical properties of bismuth oxide thin films: Effect of vapour chopping and air exposure [J]. Appl Surf Sci, 2007, 253: 8682– 8688.
- [10] Leontie L, Caraman M, Alexe M, et al. Structural and optical characteristics of bismuth oxide thin films [J]. Surf Sci, 2002, 507: 480– 485.
- [11] Lai Fachun, Li Ming, Wang Haiqian, et al. Optical scattering characteristic of annealed niobium oxide films [J]. Thin Solid Films, 2005, 488: 314– 320.
- [12] Suhail M H, Rao G, Mohan S, et al. DC reactive magnetron sputtering of titanium-structural and optical characterization of TiO_2 films [J]. J Appl Phys, 1992, 71: 1421– 1427.
- [13] Leontie L, Caraman M, Evtodiev I, et al. Optical properties of bismuth oxide thin films prepared by reactive d. c. magnetron sputtering onto p-GaSe (Cu) [J]. Phys Stat Sol (a), 2008, 205 (8): 2052– 2056.
- [14] Leontie L. Optical properties of bismuth oxide thin films prepared by reactive magnetron sputtering [J]. J Optoelectron Adv Mater, 2006, 8: 1221– 1224.
- [15] Kobayashi M, Harada K, Hirose Y, et al. Grain size trends and correlation analysis in highly ordered grain line structure of bismuth silicate ($\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$) micro-crystals [J]. Sci Sintering, 2009, 41: 83– 90.
- [16] Fuentes O R, Aguilera E S, Veiasquez C, et al. Characterization of spray deposited bismuth oxide thin films and their thermal conversion to bismuth silicate [J]. Thin Solid Films, 2005, 478: 96– 102.

(责任编辑: 黄家瑜)