327-331
13

第18卷第4期
1999年8月

红外与毫米波学报
J. Infrared Millim. Waves

Vol. 18, No. 4
August, 1999

碲化物薄膜的附着牢固度与其显微结构的关系

张素英　范　滨
（中国科学院上海技术物理研究所，上海，200083）

程实平　凌洁华
（上海尼赛拉公司，上海，200083）

周诗瑶
（上海师范大学测试中心，上海，200234）

王葛亚　施天生
（中国科学院上海冶金研究所，上海，200050）

TN304.25
TN305.055

摘要　用X射线衍射(XRD)和透射电镜术(TEM)观察Si和Ge基板上PbTe、CdTe及PbGeTe单层薄膜及其与ZnS组合的多层薄膜的显微结构，给出了薄膜附着牢固度与薄膜显微结构的关系.

关键词　碲化物，薄膜，显微结构，附着牢固度.

引言

薄膜的附着牢固度是膜层和光学元件的重要指标. 它受基板、薄膜的机械性质(如硬度、附着力和应力等)和环境等因素的影响，薄膜牢固度一般是采用液氮和沸水浸泡及玻璃胶纸反复粘贴和撕拉的破坏性工艺试验来测定，但经粘拉试验后，一般完好的膜层或元件均被损坏. 这样的工艺试验方法，虽然十分直观有效，但不能找到其内在规律性.

本文用真空沉积的方法在不同抛光表面、不同取向的硅和锗基板上，沉积碲化物如：PbTe、CdTe及PbGeTe单层膜，和PbGeTe/ZnS等多层膜[1]，用x射线衍射的方法(XRD)测试这些膜层的x射线衍射图(XRD)，借助透射电镜术(TEM)观察薄膜层、界面和基片的剖面结构，并与破坏性试验的结果对应起来.

1　镀膜层的微观结构

图1、2是PbTe和PbGeTe粉末XRD图谱. 它是分别将PbTe和PbGeTe样品研磨成粉末，再压制成平板样品，用D/MAX－3C X衍射仪测得的图谱. 因此所获得的粉末图谱中的衍射峰位和衍射峰间的强度比是平板样品表面层的晶体结构特征标识. 图3、4、5、6、7是

稿件收到日期1998-07-04，修改稿收到日期1999-03-12

镀膜层的 XRD 图谱.若镀膜层中所有的各种晶面平行于表面出现的几率是随机的,则其图谱应该与图 1 或 2 相同,但测试结果表现出明显的差异.图 3 是 PbGeTe 单层膜的 XRD,与图 2 比较发现某些衍射峰消失,而有些衍射峰强度明显增强或明显减弱,表现出 PbGeTe 单层膜中参与衍射的各晶面几率是非随机性的,从而反映出 PbGeTe 单层膜有明显择优取向.进一步研究表明镀膜层的牢固度与它的择优取向的程度有直接关系.图 4 为上述的 PbGeTe 单层膜经干擦后,留下附着性较好的一层镀层的 XRD 图谱,与图 2 比较表明有择优取向,而与图 3 相比,偏离粉末 XRD 的程度有明显改善,说明膜层 XRD 择优取向愈明显,膜层牢固度愈差.

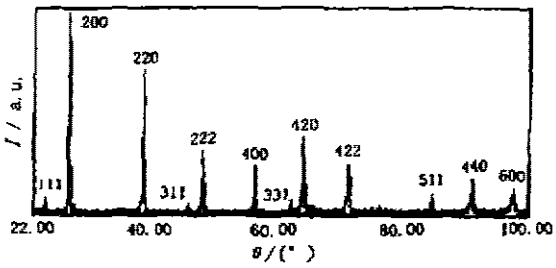


图 1 PbTe 的粉末 XRD
Fig. 1 The XRD diagram of PbTe powder

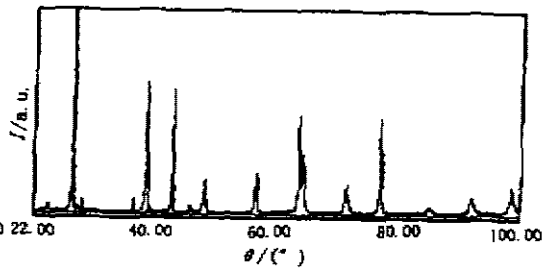


图 2 PbGeTe 的粉末 XRD
Fig. 2 The XRD diagram of PbGeTe powder.

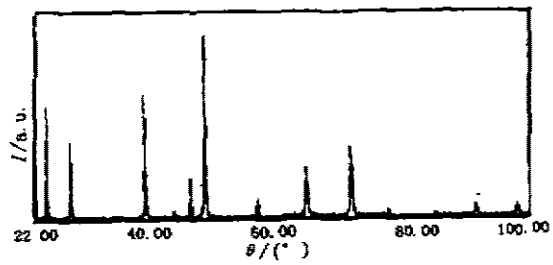


图 3 PbGeTe 的单层膜的 XRD
Fig. 3 XRD diagram of PbGeTe single layer

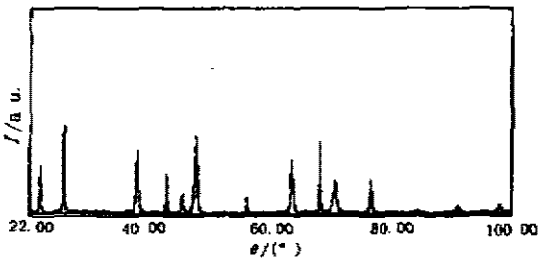


图 4 PbGeTe 镀层经干擦后的 XRD
Fig. 4 XRD of the PbGeTe film with the poor adhesive outer layer rubbed off.

实验表明,毛面基片上镀层牢固度优于光面基片镀层,图 5 的 XRD 证实了这一点,图 5 为毛面 Si 基片上的 PbGeTe 镀层的 XRD,图 6 为光面 Si 基片上 PbGeTe 的 XRD,比较图 5、图 6 可见,图 6 的 XRD 更接近图 2 的粉末 XRD.

图 7 为衬底镀有氧化物的 PbGeTe 镀层的 XRD,与图 2 比较,未出现衍射峰消失现象,这表明镀层没出现明显的择优取向.借助透射电镜术(TEM)观察(见图 8)可发现:在 Si 基片上沉积多层膜前,先加镀薄的过渡层如 Ge 或 Ti02,即膜层为:Si/Ge+(PbGeTe+ZnS)+……或 Si/Ti02+(PbGeTe+ZnS)+……,其膜层结构致密,均匀性好,未见疏松或针孔;分层及界面清晰;界面高低起伏约为 50nm;PbGeTe 层为多晶组织,晶粒尺寸约为 200nm,层厚度为 200nm;ZnS 层亦为多晶组织,晶粒尺寸约为 400nm,层厚为 400nm.这样的膜层,很难破坏.实践证明在镀有 TiO_2 等氧化物和 Ge 的基片上,再淀积的 PbGeTe 镀层,其附着牢固度也是很好的.

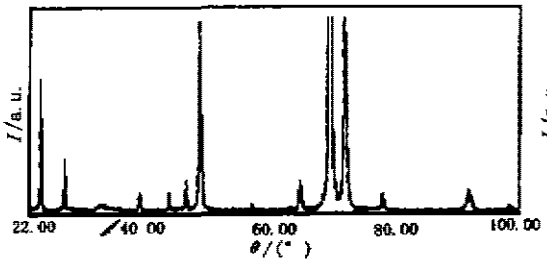


图 5　毛面 Si 基片上的 PbGeTe 镀层的 XRD
Fig. 5 XRD diagram of PbGeTe film on Si substrate with rough surface

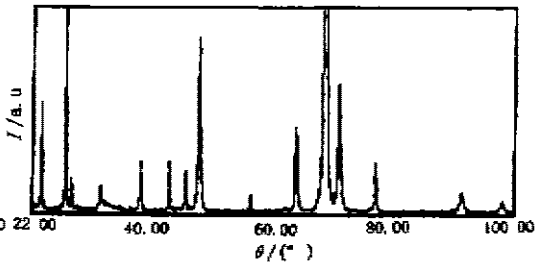


图 6　光面 Si 基片上 PbGeTe 镀层的 XRD
Fig. 6 XRD diagram of PbGeTe film on Si substrate with smooth surface

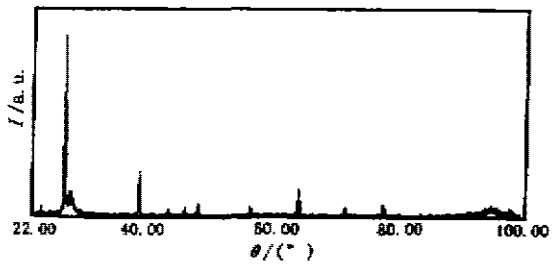


图 7　衬底镀有氧化物的 PbGeTe 镀层的 XRD
Fig. 7 XRD diagram of PbGeTe on the substrate pre-coated with oxide

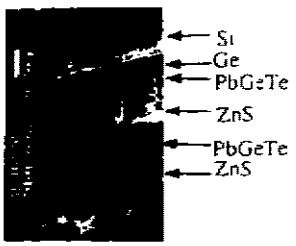


图 8　硅基片上沉积的多层膜 Si/Ge＋(PbGeTe＋ZnS)＋…剖面 TEM 图(×25000)
Fig. 8 The cross-section microstructure of Si/Ge＋(PbGeTe＋ZnS)＋…by TEM. (×25000).

2　镀层附着牢固度与基片材料、晶向及抛光表面态的关系

2.1　基片材料及其表面清洁度和过渡层对牢固度的影响

以 Ge 作基片沉积单层膜或双层膜 PbGeTe-ZnS 或 PbTe-ZnS，其附着牢固度要优于以 Si 作基片沉积的单层膜或双层膜 PbGeTe-ZnS 或 PbTe-ZnS. Ge 基片上镀层结构显得更为致密.

粗糙表面上镀层的牢固度，优于光滑表面. 但粗糙表面不仅对透过度有影响，而且粗糙表面容易吸附杂质，给表面清洗带来难度，故为提高牢固度，采用粗糙表面的基片不是最佳方案，应使用光洁平整的表面作基片，同时注意表面清洗，选择合适的工艺条件，同样可获得较牢固的镀层.

粗糙基片上沉积的膜层虽然牢固度较好，但粗糙表面的基片将会影响透过率，如果在光滑的基片上先沉积一层很薄的(约 200～500Å)的过渡层(如 Ge)或氧化物层(如 TiO_2)，既改变了基片的光洁度，在所需的波段上又不影响其透过率. 然后再沉积 PbGeTe 或多层膜，即 Si/Ge＋(PbGeTe＋ZnS)＋……或 Si/TiO_2＋(PbGeTe＋ZnS)＋……. 我们的实验证明其牢固度明显地得到改善. 图 8 是 Si/Ge＋(PbGeTe＋ZnS)＋……多层膜的透射电子显微镜结构的多层膜的剖面图(放大 25000 倍)，由图 8 可见多层膜的分层清楚，界面清晰，PbGeTe 及 ZnS 层均为多晶结构组织；晶粒的尺寸各为 200nm，400nm；界面高低起伏约

50nm；多层膜生长致密、未见疏松或针孔，故膜层牢固较好. 这样的膜层很难被破坏.

2.2 晶体取向对镀层牢固度的影响

使用〈111〉晶向的硅片，其镀层的牢固度要优于〈100〉晶向的硅片，这可能与立方结构中〈111〉面是原子密排面有关.

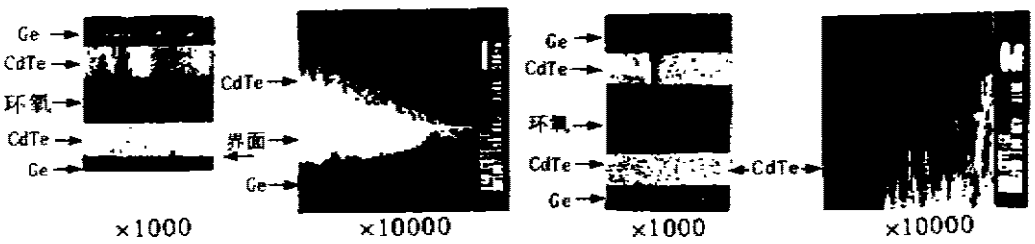
2.3 与 ZnS 组成的双层膜对镀层牢固度的影响

在基片晶向及抛光条件均相同时，与 ZnS 组成的双层膜或多层膜，经过液氮的低温冲击，胶带粘拉，9H 铅笔刮擦等试验表明，Si/ZnS+PbGeTe 膜的牢固度优于 Si/ZnS+PbTe.

2.4 膜层牢固度与沉积工艺条件的关系

选择合适的基板温度及沉积速率等条件是获得牢固膜层的最基本的条件. 某种膜均有最佳的温度范围，例如对 PbTe、PbGeTe，基板温度较高（约 200℃），其膜层较牢，但对 CdTe 就不一定好，图 9 是在二个不同温度的 Ge 基板上，沉积的 CdTe 膜的剖面 TEM 图. 图 9(a) 的样品在 140℃ 基板温度下沉积的 CdTe 膜，大约 7μm 厚，左边是低分辨率图（×1000 倍），显示出膜层结构平整. 图 9(a)右边为高分辨率图（× 10000 倍），显示出微结构及晶粒大小的信息. 其膜层组织致密，呈柱晶状结构，柱晶垂直于界面，直径小于 100nm.

图 9(b)的样品是在 200℃ 基板温度下沉积的 CdTe 膜，厚 7～8μm，左边是低分辨率图（×1000 倍），图 9(b)右边为高分辨率图（×10000 倍），可见界面平直，但垂直于界面的柱晶直径变大，大约为 150～200nm. 部分地方出现疏松或针孔，特别是膜厚增加后，更易出现疏孔现象，使牢固度变差.



(a) (b)

图 9 不同基板温度(T_b)Ge 基片上沉积的 CdTe 膜，CdTe/Ge 的剖面 TEM 图（× 10000）
(a)T_b=140℃ (b)T_b=200℃

Fig. 9 The cross-section microstructure of CdTe/Ge by TEM × 10000

3 结语

实验结果表明，膜层的显微结构均有不同程度的择优取向；一般有明显择优取向的膜层，其牢固度较差，而牢固度好的膜层往往没有明显的择优取向. 并发现膜层牢固度与基片的材料、晶向和抛光表面、基板温度、膜系结构及镀膜厚度等工艺条件有一定关系；镀膜的基板温度，对某种材料均有一个最佳条件，它直接影响到镀层结构和致密度与界面的平直度，光滑的基片上沉积的膜层往往有明显的择优取向，而毛糙表面的基板或在光滑基板上加镀很薄的 Ge 或氧化物的过渡层，往往能抑制膜层结构的择优取向，大大提高膜层的牢固度.

REFERENCES

1 ZHANG Su-Ying, FAN Bin, CHENG Chi-Ping, *et al*. The effects of processing conditions on PbGeTe film performances, *Proc. SPIE*, 1997, 3175: 429～432

DEPENDENCE OF ADHESION OF FILMS OF TELLURIDE UPON ITS MICROSTRUCTURE

ZHANG Su-Ying　FAN Bin

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

CHENG Shi-Ping　LIN Jie-Hua

(Shanghai Nicera Sensor Ltd., Shanghai 200083, China)

ZHOU Shi-Yao

(Analytical Center, Shanghai Normal University, Shanghai 200234, China)

WANG Ge-Ya　SHI Tian-Shen

(Shanghai Institute of Metallurgy, Chinese Academy of Sciences, Shnaghai 200050, China)

Abstract　Microstructures of single layer of telluride and telluride/ZnS multilayer on Si and Ge substrates were investigated by XRD and TEM. The correlation between adhesion and microstructure of layers was given.

Key words　telluride, film, microstructure, adhesion.

Received 1998-07-04, revised 1999-03-12