

文章编号: 0254-0096(2018)02-0491-05

# $\text{AlO}_x\text{N}_y$ 涂层微观结构及光学性质研究

许英朝<sup>1,2</sup>, 常永笑<sup>1</sup>, 林洪沂<sup>1,2</sup>, 朱文章<sup>1,2</sup>

(1. 厦门理工学院光电与通信工程学院, 厦门 361024; 2. 厦门理工学院光电技术与器件福建省重点实验室, 厦门 361024)

**摘 要:** 通过调控氮氧比采用反应磁控溅射沉积技术在硅基表面制备  $\text{AlO}_x\text{N}_y$  涂层。利用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、X 射线光电子能谱仪(XPS)、投射电子显微镜(TEM)、光谱椭圆仪(SE)分析氮氧比对所制备  $\text{AlO}_x\text{N}_y$  涂层微观结构及光学性质的影响。结果表明,通过调控  $\text{AlO}_x\text{N}_y$  涂层的氮氧含量,该涂层的光学性质由半导体特性向电介质特性转变,折射率介于 1.63~1.91 之间,说明  $\text{AlO}_x\text{N}_y$  涂层具有可调控的光学常数,可作太阳能选择性吸收涂层增透层的候选材料。

**关键词:** 太阳能; 增透层; 微观结构; 光学性质

**中图分类号:** TQ133.1

**文献标识码:** A

## 0 引 言

$\text{AlON}$  通常是指尖晶石型氮氧化铝( $\gamma$ - $\text{AlON}$ ),其光学常数介于  $\text{AlN}$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  之间。不同于纯氧化铝的六方异性, $\text{AlON}$  具有光学各向同性,在 0.2~6.0  $\mu\text{m}$  波段内理论光透过率可达 80%以上<sup>[1]</sup>。通过对其 Al、N 和 O 的相对含量进行调控可进一步拓宽其光学常数,因此使其广泛应用于耐高温红外窗和罩、激光窗口材料、导弹头罩等领域<sup>[2,3]</sup>。此外, $\text{AlON}$  陶瓷具有良好的抗化学侵蚀性、抗高温氧化和抗热冲击性能,这些特性非常适用于作太阳能选择性吸收涂层的增透层。

本文采用反应磁控溅射方法制备  $\text{AlO}_x\text{N}_y$  涂层,通过调控氮气、氧气含量来设计涂层的折射率并分析氮氧比对  $\text{AlO}_x\text{N}_y$  涂层微观结构和光学性质的影响。

## 1 实 验

### 1.1 基材预处理

采用抛光的硅片为基底材料(3 cm×3 cm)。分别使用丙酮(分析纯 AR, 99.8%, 北京化工厂)和无水乙醇(分析纯 AR, 99.7%, 北京化工厂)超

声清洗 15 min;然后烘干得到洁净的硅片;最后在镀膜室内使用氩离子轰击,去除表面氧化层以提高  $\text{AlO}_x\text{N}_y$  层与 Si 基体的结合强度。

### 1.2 $\text{AlO}_x\text{N}_y$ 涂层的制备

采用直流反应磁控溅射技术制备  $\text{AlO}_x\text{N}_y$  涂层。氩气作为起辉气体,氮气及氧气作为反应气体,气体纯度均为 99.999%。Al 靶作为溅射靶材(纯度为 99.99%)。氩气流量设计为 110  $\text{cm}^3/\text{min}$ 。通过改变氮氧流量来调整  $\text{AlO}_x\text{N}_y$  涂层的成分。溅射气压为 0.9 Pa,铝靶溅射功率为 850 W,该涂层具体的制备工艺参数如表 1 所示。

表 1  $\text{AlO}_x\text{N}_y$ 涂层的制备工艺参数

Table 1 Preparation parameters of $\text{AlO}_x\text{N}_y$ coatings			
编号	氮氧比	氮气流量/ $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$	氧气流量/ $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$
1#	3/1	15	5
2#	2/1	12	6
3#	1/1	8	8
4#	1/2	6	12
5#	1/3	5	15

### 1.3 实验结果表征

采用 X 射线衍射仪(D/max-RB, 日本理学)研究

收稿日期: 2017-01-10

基金项目: 福建省教育厅中青年骨干教师教育科研项目资助省属高校专项(JK2017036); 国家自然科学基金青年项目(11304259)

通信作者: 许英朝(1980—), 男, 博士、副教授, 主要从事光学设计与光学检测、光电器件与工艺研究、半导体照明技术与新能源方面的研究。xuyingchao1@yeah.net、ycxu@xmut.edu.cn

涂层的晶体结构,入射角为  $0.5^\circ$ ,扫描速度为  $4^\circ/\text{min}$ 。扫描电子显微镜(HITACHI S4800,日本)研究涂层的表面形貌。X 射线光电能谱仪(Quantera II,日本 ULVAC-PHI)研究涂层的元素结合方式,X 射线光源为 Al  $K_\alpha$  单色光( $1486.7 \text{ eV}$ ),加速电压为  $15 \text{ kV}$ ,并采用 C1s( $284.8 \text{ eV}$ )对结合能进行校准。涂层的光学常数由光谱椭偏仪(UVISEL 2,法国 HORIBA JY)表征,通过测量椭偏角( $\Psi, \Delta$ ),采用经典的 Tauc-Lorentz 模型拟合  $\text{AlO}_x\text{N}_y$  涂层的光学常数,该模型表达式为:

$$\varepsilon_2(E) = 2nk = \frac{AE_0 C(E - E_g)^2}{(E^2 - E_0^2)^2 + C^2 E^2}, \quad E > E_g \quad (1)$$

$$\varepsilon_2(E) = 0, \quad E \leq E_g \quad (2)$$

式中,  $\varepsilon_2$  ——介电常数的虚部;  $E$  ——光子能量;  $n$  ——折射率;  $k$  ——消光系数;  $A$  ——谐振子振幅;  $C$  ——展宽因子;  $E_g$  ——Tauc 带宽。

根据该模型采用 CompleteEASE 软件对  $\Psi$ 、 $\Delta$  进行拟合,可得到  $\text{AlO}_x\text{N}_y$  涂层厚度、折射率  $n$  以及消光系数  $k$  等重要参数。为了评价该模型的拟合精度,采用均方差(mean squared error,简称 MSE)表征该模型的拟合准确性:

$$MSE = \frac{1}{(2N - M)} \sum_{i=1}^N \left[ \left( \frac{\Psi_i^{\text{mod}} - \Psi_i^{\text{exp}}}{\delta_{\Psi_i}^{\text{exp}}} \right)^2 + \left( \frac{\Delta_i^{\text{mod}} - \Delta_i^{\text{exp}}}{\delta_{\Delta_i}^{\text{exp}}} \right)^2 \right] \quad (3)$$

式中,  $N$  ——测试( $\Psi, \Delta$ )数据数量;  $M$  ——模型参数数量;  $\delta$  ——标准差,上标 mod ——理论模型值; exp ——实验测试值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{AlO}_x\text{N}_y$ 涂层的表面形貌

图 1 为不同氮氧比的  $\text{AlO}_x\text{N}_y$  涂层的表面形貌扫描图。由图可知,  $\text{AlO}_x\text{N}_y$  涂层表面均较光滑,晶粒尺寸均匀,表现出良好的致密性和 Si 基结合强度。随着氮氧比的下降,涂层的晶界变得模糊,晶粒尺寸在逐渐变小,说明该  $\text{AlO}_x\text{N}_y$  涂层由于氮、氧成分的变化,导致涂层晶粒尺寸的变化。这或许是因为随着氧分压的增加,铝的价态由氮化态逐渐向氧化态过渡,而铝与氧的反应活性稍高于与氮的反应活性,提高了形核率<sup>[4]</sup>;另一方面由于溅射温度远远低于晶体结晶相温度,因此不利于晶粒长大,故随着

氧分压的增加该涂层的晶粒尺寸逐渐减小和出现较多的非晶相<sup>[5]</sup>。

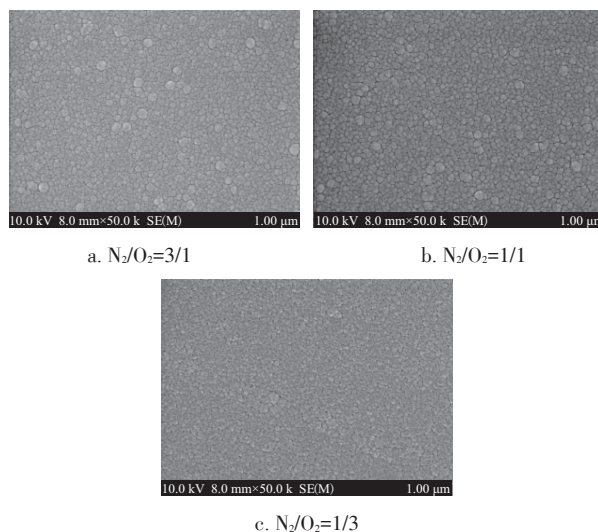
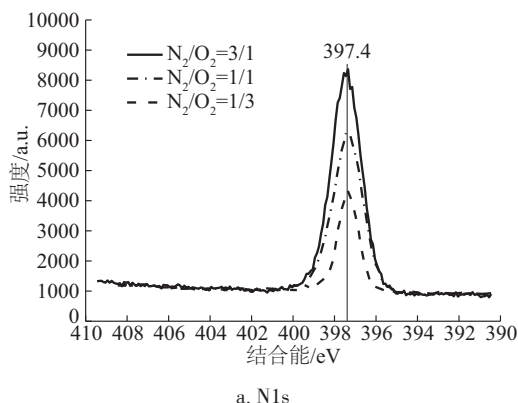


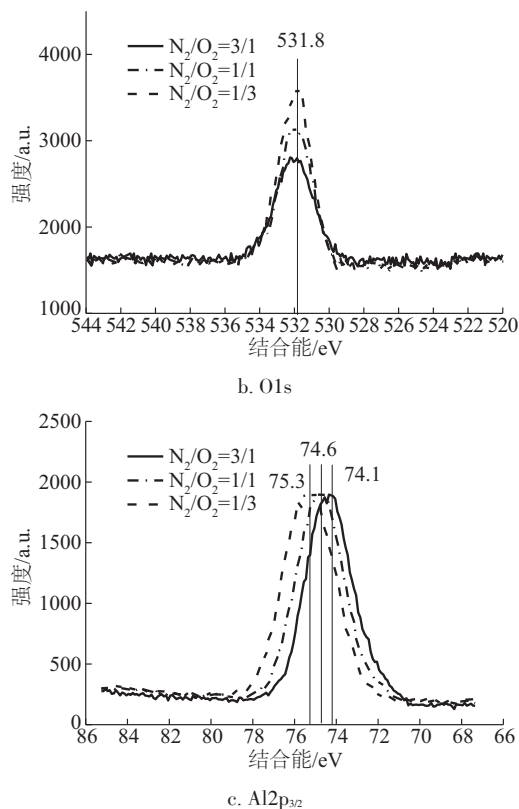
图 1 不同氮氧比  $\text{AlO}_x\text{N}_y$  涂层的表面形貌

Fig. 1 Surface morphology of the  $\text{AlO}_x\text{N}_y$  coatings with different ratio of nitrogen and oxygen

### 2.2 $\text{AlO}_x\text{N}_y$ 涂层元素结合方式及晶体结构

图 2 为氮氧比分别为 3/1、1/1、1/3 时  $\text{AlO}_x\text{N}_y$  涂层的 N1s、O1s 和 Al2p<sub>3/2</sub> 的 X 射线光电能谱峰。由图可知,当  $\text{AlO}_x\text{N}_y$  涂层的氧分压增加时,该涂层的 N1s 和 O1s 峰的位置并未发生变化,说明 Al 元素与 N、O 的化学结合方式未发生变化。图中反映的变化主要为随着氮氧比的减小, N1s 峰的强度逐渐减小,而 O1s 峰的强度逐渐增加,表明氮含量在逐渐减少而氧含量在逐渐增加,这结果与实验设计相符合。此外,随着氮氧比的减少,  $\text{AlO}_x\text{N}_y$  涂层的 Al2p<sub>3/2</sub> 峰逐渐由  $74.1 \text{ eV}$  向  $75.3 \text{ eV}$  方向移动,而峰强保持不变,表明该涂层 Al 元素的化学结合方式逐渐由氮化态过渡到氧化态。这是由于氧的电负性( $3.44$ )稍



图2 不同氮氧比  $\text{AlO}_x\text{N}_y$  涂层的XPS能谱Fig. 2 XPS energy spectrum of the  $\text{AlO}_x\text{N}_y$  coatings with different ratio of nitrogen and oxygen

大于氮的电负性(3.04),且随着氮氧比的减小,溅射过程中更易于形成较多的  $\text{Al}-\text{O}$  键,因此使该  $\text{AlO}_x\text{N}_y$  涂层中  $\text{Al}$  的氧化态含量得到增加。

图3为不同氮氧比的  $\text{AlO}_x\text{N}_y$  涂层的XRD衍射图。由图3可知,当氮氧比大于等于1/1时,并未出现特征衍射峰,表明  $\text{AlO}_x\text{N}_y$  涂层主要为非晶结构,当氮氧比小于1/1时,出现了一个微弱的衍射峰,根据文献报道<sup>[6]</sup>,该衍射峰属于  $\text{AlON}$  晶体的(110)晶面(PDF#48-1581)。 $\text{AlON}$  通常是指用氮稳定的立方氧化铝( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ),晶体结构为面心立方结构,可看成是  $\text{AlN}$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的固溶体。XRD衍射结果说明氮氧比的变化并未改变涂层的晶体结构,仍为面心立方结构。少量  $\text{AlON}$  晶相的形成或许是因为随着氧分压的增加,反应气氛中氧含量达到一定程度,使得溅射过程中形成了较多的  $\text{Al}-\text{O}$  键,而  $\text{Al}-\text{O}$  键的形成过程是放热反应,在该放热和离子轰击共同作用下在局部区域有利于  $\text{AlON}$  晶相的形成。此外,  $\text{AlO}_x\text{N}_y$  涂层整体结晶相稀少或许是因为溅射温度远远低于结晶相形成的温度<sup>[7]</sup>(约1600℃以

上),故主要表现为非晶结构。

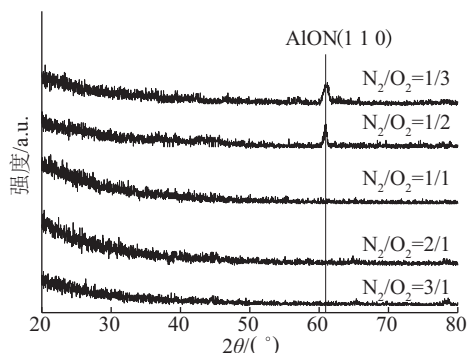
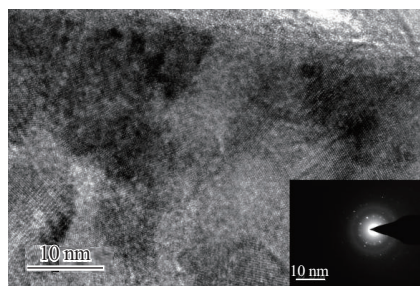
图3 不同氮氧比  $\text{AlO}_x\text{N}_y$  涂层的XRD衍射图谱Fig. 3 XRD diffraction patterns of the  $\text{AlO}_x\text{N}_y$  coatings with different ratio of nitrogen and oxygen

图4为氮氧比为1/3的  $\text{AlO}_x\text{N}_y$  涂层的HRTEM图像及  $\text{AlON}$  纳米晶的选区电子衍射图。该图进一步验证了  $\text{AlO}_x\text{N}_y$  涂层主要由非晶相以及少量呈现晶格条纹的纳米晶组成。在选区电子衍射图中,该衍射图反映了少量的纳米晶衍射环以及非晶结构形成的光晕,经标定,衍射环分别对应  $\text{AlON}$  纳米晶的(100)、(102)、及(110)晶面<sup>[8]</sup>,这与XRD分析结果相符。

图4  $\text{AlO}_x\text{N}_y$  涂层的HRTEM图像及选区电子衍射图Fig. 4 HRTEM and SAED patterns of the  $\text{AlO}_x\text{N}_y$  coatings

### 2.3 $\text{AlO}_x\text{N}_y$ 涂层的光学常数

图5为氧氮比1/1的  $\text{AlO}_x\text{N}_y$  涂层的椭圆光谱( $\Psi$ 、 $\Delta$ )与波长(nm)的关系。该图展示了  $\Psi$ 、 $\Delta$  实验数据和经Tauc-Lorentz模型拟合的椭圆光谱。根据该模型并考虑到  $\text{AlO}_x\text{N}_y$  涂层的实际单层情况,空气-涂层表面及涂层-硅基界面状态和涂层内部的性质不相同,所以拟合时在  $\text{AlO}_x\text{N}_y$  涂层表面增加了一薄层为表面粗糙层(6 nm)来提高拟合效果。由图5可知,拟合曲线与实验测试数据重合非常好,表明该Tauc-Lorentz模型具有较理想的拟合精度。经进一步计算,采用该模型拟合的均方差(MSE)如表2

所示。一般来说如果  $MSE$  小于 10, 表明拟合结果能较准确地表达涂层的光学常数。由表 2 可知采用该模型拟合的  $MSE$  均小于 10, 处于可接受的范围之内, 该结果较准确地描述了  $\text{AlO}_x\text{N}_y$  涂层的光学常数。

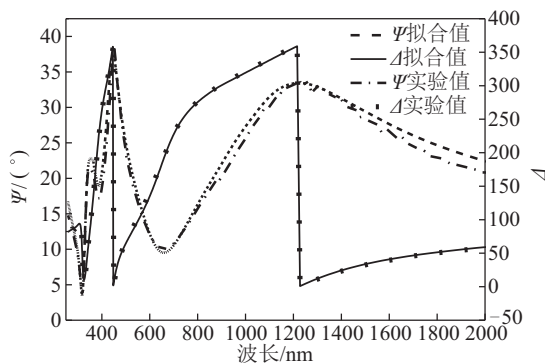


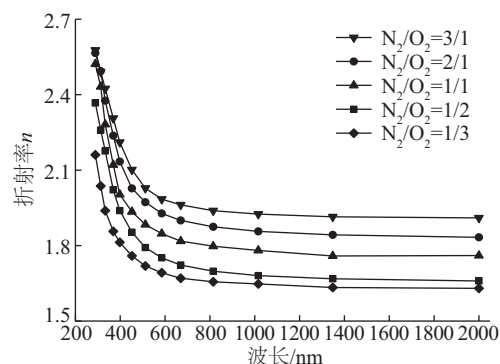
图5  $\text{AlO}_x\text{N}_y$ 涂层的椭偏角及其拟合曲线与波长的关系  
Fig. 5 Relationship of  $\Psi$  and  $\Delta$  and the fitting curve with the wavelength of  $\text{AlO}_x\text{N}_y$  coatings

表2 不同氮氧比  $\text{AlO}_x\text{N}_y$ 涂层的均方比及涂层厚度  
Table 2 Mean Squared Error and thickness of different ratio of nitrogen and oxygen of  $\text{AlO}_x\text{N}_y$  coatings

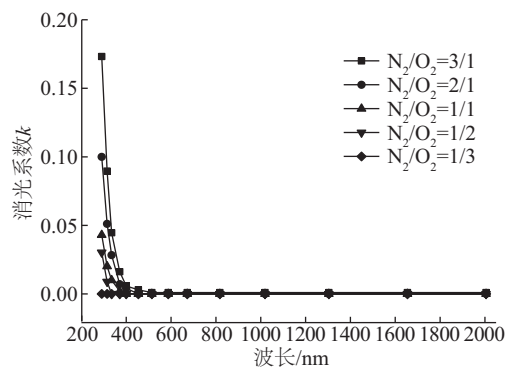
编号	均方差 $MSE$	涂层厚度/nm
1#	7.792	342.8
2#	5.239	350.7
3#	5.974	341.4
4#	8.331	353.8
5#	6.824	365.1

采用 Tauc-Lorentz 模型拟合后可得到  $\text{AlO}_x\text{N}_y$  涂层的光学常数(折射率  $n$ 、消光系数  $k$  以及涂层厚度), 其中涂层厚度如表 2 所示, 该厚度不包括拟合时添加的表面粗糙层。由图 6 可知, 随着氮氧比的减小, 折射率和消光系数均逐步减小, 消光系数在 450~2000 nm 范围内基本保持在 0, 表明制备的  $\text{AlO}_x\text{N}_y$  涂层逐渐呈现出典型的电介质特性。材料的介电常数与粒子的极化有关, 在 250~2000 nm 光谱范围内, 只有电子的极化能跟上该光谱范围光频交变电场的变化, 而分子或粒子的偶极极化、取向极化远不能跟上该范围的光频变化, 故偶极极化和取向极化对该涂层介电常数的贡献可忽略不计<sup>[9]</sup>。随着氧分压增加, 涂层中的 Al—O 键增多, Al—O 键的结合能大于 Al—N 键, 因 Al—O 键对电子的束缚比 Al—N 键更强, 限制了电子极化贡献, 故而

$\text{AlO}_x\text{N}_y$  涂层介电常数变小也即折射率变小。



a. 折射率



b. 消光系数

图6 不同氮氧比  $\text{AlO}_x\text{N}_y$ 涂层的折射率与消光系数  
Fig. 6 The refractive index and extinction coefficient of different ratio of nitrogen and oxygen of  $\text{AlO}_x\text{N}_y$  coatings.

### 3 结 论

采用反应磁控溅射技术制备  $\text{AlO}_x\text{N}_y$  涂层, 该涂层主要由非晶和少量的  $\text{AlON}$  纳米晶组成。通过改变氮氧比可使该涂层的折射率介于 1.63~1.91 之间。随着氮氧比的减小, Al 元素的化学结合方式逐渐由氮化态向氧化态过渡。随着氧气分压的增加,  $\text{AlO}_x\text{N}_y$  涂层的光学性质可由半导体特性向电介质特性转变, 反映出  $\text{AlO}_x\text{N}_y$  涂层具有可控的光学常数, 可作为太阳能光谱选择性吸收涂层中增透层的候选材料。

#### [参考文献]

- [1] Wang Jun, Zhang Fang, Chen Feng, et al. Effect of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  and  $\text{La}_2\text{O}_3$  on the sinterability of  $\gamma$ - $\text{AlON}$  transparent ceramics[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2015, 35(1): 23—28.
- [2] 裴新美.  $\text{AlON}$  陶瓷的制备及性能[J]. 武汉理工大学



- 学报, 2001, 23(7): 8—10.
- [2] Pei Xinmei. Fabrication and properties of AlON ceramics [J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2001, 23(7): 8—10.
- [3] 刘文德, 陈 赤, 杜 森, 等. TiAlON系薄膜材料的椭圆偏研究[J]. 应用光学, 2000, 68(4): 313—323.
- [3] Liu Wende, Chen Chi, Du Miao, et al. Ellipsometric study of TiAlON-based film[J]. Journal of Applied Optics, 2000, 68(4): 313—323.
- [4] Shan Yingchun, Xu Jianxin, Wang Guang, et al. A fast pressureless sintering method for transparent AlON ceramics by using a bimodal particle size distribution powder [J]. Ceramics International, 2015, 41 (3) : 3992—3998.
- [5] Li Xibao, Luo Junming, Feng Zhijun, et al. In-situ hot pressing sintering behaviors of  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$  co-doped AlON ceramic [J]. Ceramics International, 2016, 42 (15): 17382—17386.
- [6] Maghsoudipour A, Bahrevar M A, Heinrich J G, et al. Reaction sintering of AlN-AlON composites [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2005, 25(7): 1067—1072.
- [7] Liu Qiang, Jiang Nan, Li Jiang, et al. Highly transparent AlON ceramics sintered from powder synthesized by carbothermal reduction nitridation [J]. Ceramics International, 2016, 42(7): 8290—8295.
- [8] Zhang Zuotai, Li Wenchao. Manufacture and properties of AlON-TiN particulate composites [J]. Materials & Design, 2005, 26(4): 363—368.
- [9] 韦 丹. 固体物理 [M]. 北京: 清华大学出版社, 2003, 200—205.

## STUDY OF MICROSTRUCTURE AND OPTICAL PROPERTIES OF $\text{AlO}_x\text{N}_y$ COATINGS

Xu Yingchao<sup>1,2</sup>, Chang Yongxiao<sup>1</sup>, Lin Hongyi<sup>1,2</sup>, Zhu Wenzhang<sup>1,2</sup>

(1. School of Opto-electronics and Communication Engineering, Xiamen University of Technology, Xiamen 361024, China;

2. Fujian Provincial Key Laboratory of Optoelectronic Technology and Devices, Xiamen 361024, China)

**Abstract:**  $\text{AlO}_x\text{N}_y$  coatings on the silicon surface were prepared by reactive magnetron sputtering deposition technology and controlling the ratio of nitrogen and oxygen. The microstructure and optical properties were investigated by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), transmission electron microscopy (TEM) and spectroscopic ellipsometry (SE). The results showed that through controlling nitrogen and oxygen content in  $\text{AlO}_x\text{N}_y$  coatings, the optical properties of the coating shift from semiconductor to dielectric properties, and the refractive index is between 1.63 and 1.91. This indicates that the  $\text{AlO}_x\text{N}_y$  coatings have tunable optical constants, can be one of the candidate materials for AR coating of solar selective absorbing coatings.

**Keywords:** solar energy; antireflection coatings; microstructure; optical properties