

超薄 Ti 膜介电函数的尺寸效应

杜昊 官骏 孙超 黄荣芳 闻立时

中国科学院金属研究所, 沈阳 110016

摘要 超薄 Ti 膜介电函数与薄膜厚度及外加电场频率的关系表明: 超薄 Ti 膜的介电函数具有尺寸效应; 超薄 Ti 膜介电函数实部随外加电场频率的增大而减小. 对比超薄 Ti 膜直流电导率的实验结果, 超薄薄膜形成过程中结构特征变化是导致介电函数尺寸效应的主要原因.

关键词 超薄 Ti 膜 介电函数 尺寸效应

介电函数是材料介电特性的反映. 对介电函数的研究有利于了解材料的微观结构和极化机理. 设 ϵ_1 为静电场下 ($\omega \rightarrow 0$) 介电函数, ϵ_2 为交变电场下的介电损耗, $\text{tg} \delta$ 为损耗角正切. 如果电位移的响应落后于电场的变化, 它们之间存在一个相角差, 这时就发生了介电损耗现象, 相角差愈大, 损耗愈严重. 一般来说, 在交变电场下材料内部会发生电极化过程, 这种极化过程对交变电场响应有一个弛豫时间, 由此造成了一定量的介电损耗. 常规材料的极化都与结构的有序化程度相联系, 而薄膜在结构上与块体材料相比有极大差异, 大的比表面原子和晶间缺陷、有序结构和区域的变化等必将影响材料的电磁特性, 反映到介电函数上具有尺寸效应^[1]. 研究薄膜电磁特性的尺寸效应及机制对发现并利用薄膜的电磁性能具有重要意义. 本文通过研究不同厚度的超薄 Ti 膜在可见、红外频段介电函数的变化来研究超薄金属膜的电磁特性.

1 介电函数的确定

1.1 介电函数与复折射率的关系

根据 Maxwell 方程组后两个方程

$$\frac{\partial \mathbf{E}}{\partial z} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad (1)$$

$$-\frac{\partial \mathbf{H}}{\partial z} = \mathbf{j} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}, \quad (2)$$

其中 \mathbf{E} 为电场强度矢量, \mathbf{B} 为磁感应强度矢量, \mathbf{H} 为磁场强度矢量, \mathbf{D} 为电位移矢量, \mathbf{j} 为电流密度矢量, 且 $\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}$ (σ 为电导率). 如果考虑到介质中出现某种形式的电流, 则(2)式可写为

$$-\frac{\partial \mathbf{H}}{\partial z} = \mathbf{j} + \epsilon \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}, \quad (3)$$

其中 ϵ 为相对介电常数. 将交变电场表达式 $\mathbf{E} = E_0 e^{j\omega t}$ 代入, 可以得到

$$-\frac{\partial \mathbf{H}}{\partial z} = \left(\epsilon - \frac{\sigma i}{\omega \epsilon_0} \right) \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}. \quad (4)$$

若电介质不是理想绝缘体, 电导率 σ 的作用等效于在相对介电函数 ϵ 中增加一个虚部. 如果认为复介电函数中已经包括了介质被反复极化损耗和电导引起的 Joule 热损耗两方面的贡献, 则上式右方括号内第 2 项并入第 1 项中^[2], 即

$$\frac{\partial \mathbf{H}}{\partial z} = -\epsilon \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}. \quad (5)$$

上式对时间求偏微商并整理得

$$\frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = \frac{1}{\epsilon \mu \epsilon_0 \mu_0} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial z^2}, \quad (6)$$

$$\frac{\partial^2 \mathbf{H}}{\partial t^2} = \frac{1}{\epsilon \mu \epsilon_0 \mu_0} \frac{\partial^2 \mathbf{H}}{\partial z^2}. \quad (7)$$

其中 μ 为相对磁导率. 若电磁波沿 z 方向传播速度为 v , 则电磁场可写为

$$\mathbf{E} = E_0 e^{j\omega(t-z/v)}, \quad \mathbf{H} = H_0 e^{j\omega(t-z/v)}. \quad (8)$$

代入(6), (7)式, 可以得到 $v^2 = 1/\epsilon \mu \epsilon_0 \mu_0$. 在真空中, $\epsilon = 1 \mu = 1$, 此时

$$c = 1/\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}. \quad (9)$$

定义复折射率 $n^* = n - ik$, 则根据折射率定义 $n^* = c/v$, 在非铁磁性电介质中 $\mu = 1$ ^[2], 所以有

$$\begin{aligned} \epsilon &= (n^*)^2 = \epsilon_1 - i\epsilon_2, \\ \epsilon_1 &= n^2 - k^2, \\ \epsilon_2 &= 2nk. \end{aligned} \quad (10)$$

1.2 复折射率的确定

根据垂直薄膜样品入射光的反射率 R 和透射率 T 公式^[3]

$$\begin{aligned} R &= R_{af} + \frac{R_{ab} T_{af}^2}{1 - R_{ab} R_{bf}}, \\ T &= T_{af} \frac{1 - R_{ab}}{1 - R_{ab} R_{bf}}, \end{aligned} \quad (11)$$

其中 R_{af} , T_{af} 为薄膜相对空气的反射率与透射率, R_{ab} 为基片相对空气的反射率, R_{bf} 为薄膜对基片的反射率. 它们分别由下式给出

$$R_{af} = \frac{\left| (n_b - 1) \cos \left[\frac{2\pi}{\lambda} (n + ik) d \right] + \left(\frac{n_b}{n + ik} - n - ik \right) i \sin \left[\frac{2\pi}{\lambda} (n + ik) d \right] \right|^2}{\left| (n_b + 1) \cos \left[\frac{2\pi}{\lambda} (n + ik) d \right] - \left(\frac{n_b}{n + ik} + n - ik \right) i \sin \left[\frac{2\pi}{\lambda} (n + ik) d \right] \right|^2}, \quad (12)$$

$$T_{af} = \frac{4n_b}{\left| (n_b + 1) \cos \left[\frac{2\pi}{\lambda} (n + ik) d \right] - \left(\frac{n_b}{n + ik} + n + ik \right) i \sin \left[\frac{2\pi}{\lambda} (n + ik) d \right] \right|^2}, \quad (13)$$

$$R_{\text{bf}} = \frac{\left| (n_b - 1) \cos \left[\frac{2\pi}{\lambda} (n + ik) d \right] + \left(\frac{n_b}{n + ik} - n - ik \right) i \sin \left[\frac{2\pi}{\lambda} (n + ik) d \right] \right|^2}{\left| (n_b + 1) \cos \left[\frac{2\pi}{\lambda} (n + ik) d \right] - \left(\frac{n_b}{n + ik} + n + ik \right) i \sin \left[\frac{2\pi}{\lambda} (n + ik) d \right] \right|^2}, \quad (14)$$

$$R_{\text{ab}} = \frac{(n_b - 1)^2}{(n_b + 1)^2}. \quad (15)$$

上式中, n , k 为复折射率的实部与虚部, n_b 为薄膜衬底的折射率, d 为薄膜厚度, λ 为外加电磁波波长. 采用迭代法^[4~11], 确定金属薄膜在可见、红外光区折射率. 通过介电函数与折射率的关系式(10), 可以得到介电函数.

2 实验方法

2.1 样品制备

采用内置磁体式圆柱形 Ti 靶磁控溅射仪制备金属 Ti 薄膜. 基片为聚酯膜. 基材不加热. 基片至靶间的距离为 105 mm. 当真空室预真空达到 3.4×10^{-3} Pa 时, 通入氩气, 工作压强控制为 $(8 \sim 9) \times 10^{-2}$ Pa. 对基片施加偏压 40 V, 通过预先测定的沉积速率来设定时间以控制薄膜厚度.

2.2 反射率、透射率的测量

在可见光波段, 采用北京第二光学仪器厂生产的 WFZ900-D4 型紫外/可见分光光度计并用反射透射光谱附件测量电磁波的反射率和透射率. 该仪器可见光波长准确度 $\leq \pm 0.3\%$, 测光准确度 $\leq \pm 0.3\%$; 在红外波段, 采用北京第二光学仪器厂生产的 WQF300 型 Fourier 变换红外谱仪测量, 红外波数分辨率 $\leq 4 \text{WN}^{[12]}$.

3 实验结果

可见光区超薄 Ti 膜反射率、透射率随薄膜厚度变化的实验测量结果如图 1 所示, 由此计算的折射率实部 n 和虚部 k 随薄膜厚度及外场频率变化的关系如图 2 所示. 随薄膜厚度的增加, n 呈现减小趋势, k 呈现增大趋势. 当薄膜厚度增加到 15 nm 左右时, n , k 大小趋于定值. 由此导致 Ti 膜介电函数实部 ϵ_1 , 虚部 ϵ_2 随薄膜厚度及外场频率的变化如图 3 所示. 介电函数(实部 ϵ_1 、虚部 ϵ_2)随薄膜厚度的增加而减小, 当薄膜厚度超过 15 nm 后趋于定值.

红外频段超薄 Ti 膜反射率、透射率随薄膜厚度变化的实验测量结果如图 4 所示, 由此计算的折射率实部 n 和虚部 k 随薄膜厚度及外场频率变化的关系如图 5 所示. 随薄膜厚度的增加, n 呈现减小趋势, k 呈现增大趋势. 两者在厚度超过 20 nm 后趋于定值. 对确定厚度, 薄膜的 n , k 值随外场频率的增加而减小. Ti 膜介电函数实部 ϵ_1 、虚部 ϵ_2 随薄膜厚度及外场频率的变化如图 6 所示. 介电函数实部 ϵ_1 随薄膜厚度的增加由正值过渡到负值, 虚部 ϵ_2 随薄膜厚度的变化出现波动, 并在薄膜厚度为 10~15 nm 附近处出现峰值. 吸收峰随外加电场频率的减小向薄膜厚度增加的方向运动.

超薄 Ti 膜的折射率、介电函数在可见、红外两频段具有基本相同的特点. 在红外光区, 介电函数虚部 ϵ_2 峰值向厚度减小的方向移动, 与同一频段内确定薄膜厚度介电函数虚部 ϵ_2 随

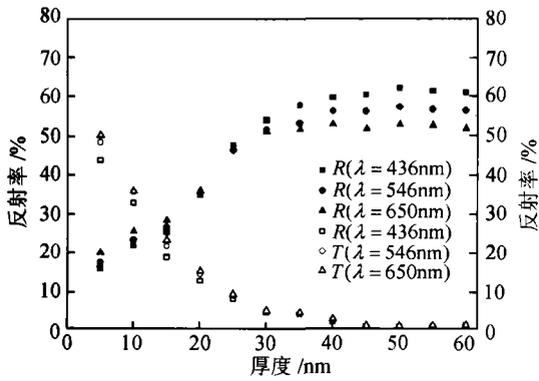


图 1 可见光区反射率(R),透射率(T)与 Ti 膜厚度变化的关系

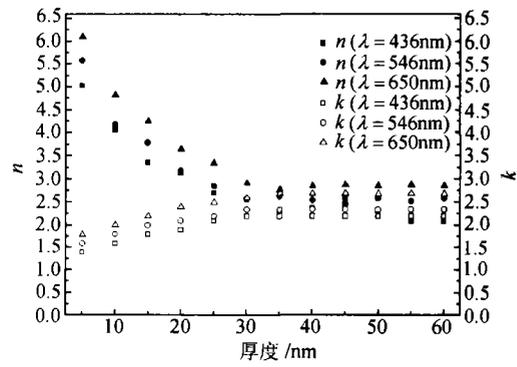


图 2 可见光区折射率实部(n)、虚部(k)与 Ti 膜厚度变化关系

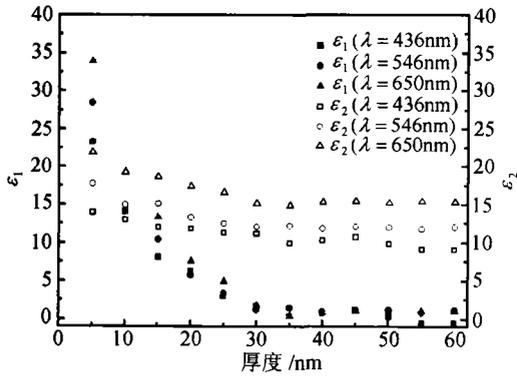


图 3 可见光区介电函数实部(ϵ_1)、虚部(ϵ_2)与 Ti 膜厚度变化的关系

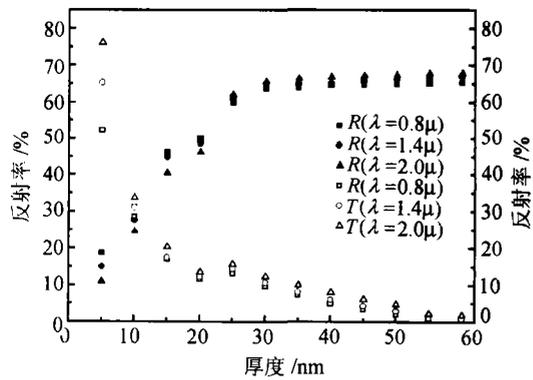


图 4 红外反射率(R)、透射率(T)与 Ti 膜厚度变化的关系

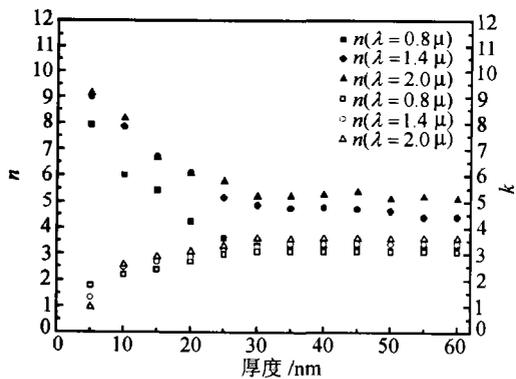


图 5 红外频段折射率实部(n)、虚部(k)与 Ti 膜厚度变化的关系

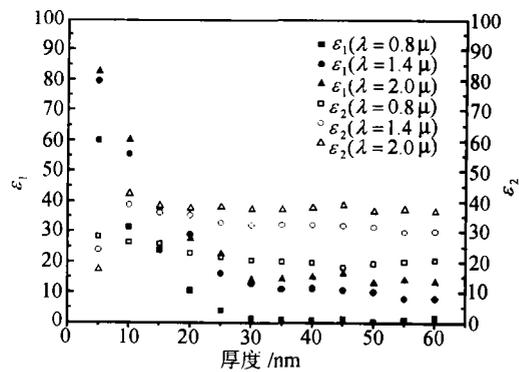


图 6 红外频段介电函数实部(ϵ_1)、虚部(ϵ_2)与 Ti 膜厚度变化的关系

频率的增加而减小的规律相对应. 介电函数虚部在红外光区出现峰值,而在可见光区没有出现峰值,以及在红外光区不同外场频率峰值对应不同的薄膜厚度涉及介电响应等相关问

题^[13],作者将另文讨论.

4 实验结果分析

Nguyen 等^[14]整理了 Ashcroft-Sturm 公式^[15],得到块体材料介电函数关系式

$$\epsilon_{AS}(\omega) = 1 + \frac{4\pi\sigma_2}{\omega} \left[\frac{32a_0k_F(E_F\tau_D/h)}{(m_{opt}/m_e)(1-i\omega\tau_D)} + \sum_K (a_0k) J_K(\omega, |U_K|, \tau_K) \right], \quad (16)$$

ω 为光波角频率, a_0 是 Bohr 半径, h 是 planck 常数, $\sigma_a = e^2/(24\pi a_0 h)$, k_F 和 E_F 分别为 Fermi 波矢和 Fermi 能量, τ_D 是 Drude 电子弛豫时间, m_{opt} 和 m_e 分别是电子光学质量和静止质量, J_k 对应能带间跃迁项, K 为倒格矢, U_K 为倒格矢 K 的势系数. 从(16)式可看出, $\epsilon_{AB}(\omega)$ 是 Drude 弛豫时间 τ_D 和能带间跃迁电子弛豫时间 τ_k 的函数. 在超薄金属膜内, 表面/体积比相对块体材料大很多, 同时晶间缺陷密度较大, 电子表面散射和晶界散射现象更加明显, τ_D 和 τ_k 受到影响, 不可能再保持块体材料中的值. 而且膜厚越小, 表面散射和晶界散射对 τ_D 和 τ_k 的影响加剧. 这正是薄膜介电函数尺寸效应的根源.

对比超薄 Ti 膜电导率与薄膜厚度的变化关系¹⁾有利于我们更好地理解超薄 Ti 膜介电函数的尺寸效应. 超薄 Ti 膜的生长属于岛状模式生长^[16], 其间所经历的 3 个阶段为岛状膜、网状膜、连续膜阶段^[17]. 采用相同工艺条件制备的超薄 Ti 膜直流电导率与薄膜厚度的变化关系如图 7 所示: 薄膜厚度在 0~5 nm 之间时, 薄膜的直流电导率极小, 对应薄膜生长的岛状膜阶段. 在此阶段, 表面原子及界面随沉积时间即‘膜’厚的增加不断增加, 因此薄膜的介电函数处于上升阶段. 薄膜厚度在 5~25 nm 之间, 电导率急剧增加, 对应薄膜生长的网状膜阶段. 临近形成网状膜时具有最高比例的表面原子及界面, 因此介电函数虚部主要变化及虚部峰值在此出现; 薄膜厚度超过 30 nm 之后, 电导率缓慢上升, 并趋于定值, 这表明薄膜已经连续. 本阶段, 由于薄膜已经成为连续膜, 表面原子及界面变化较小, 因此介电函数趋于平缓. 超薄 Ti 膜生长的 3 个具体过程对应解释了上面超薄 Ti 膜介电函数尺寸效应的实验结果.

根据介电理论, 电介质显示高的介电函数必须是极化的建立能跟上电场变化. 在薄膜中, 正负电荷在外场作用下分别向相反方向移动, 并形成电偶极矩, 即呈现空间电荷极化. 但组成薄膜的纳米颗粒庞大的界面中大量悬键、空位、空洞等缺陷的存在使这种极化很难跟上外加场的变化^[1], 随着外加电场频率的下降, 介质极化渐渐能跟上外加电场的变化, 因此介电函数实部随外场频率的降低而增大.

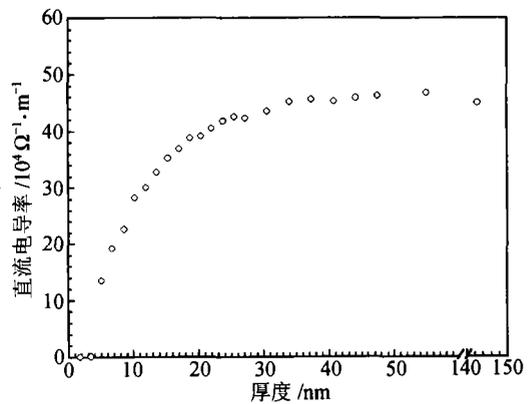


图 7 直流电导率与 Al 膜厚度变化的关系

1)白雪东. 纳米金属薄膜电磁特性的尺寸相关效应. 中国科学院金属研究所博士学位论文, 1999

5 结论

(1) 超薄 Ti 膜在可见光、红外频段介电函数具有尺寸效应. 其中红外频段介电函数虚部在薄膜厚度为 10 nm 附近出现峰值.

(2) 在相同条件下, 超薄 Ti 膜介电函数实部随外加电场频率的降低而升高.

(3) 超薄 Ti 膜生长过程中不同阶段结构变化是尺寸效应的主要原因.

致谢 本文计算得到了沈阳科技通信发展总公司杨威同志的大力支持, 特表谢忱.

参 考 文 献

- 1 张立德, 等. 纳米材料学. 沈阳: 辽宁科学技术出版社, 1994. 197
- 2 方俊鑫, 等. 电解质物理学. 北京: 科学出版社, 1989. 53
- 3 Harris L, et al. Evaluation and analysis of optical and electrical constants of thin films as functions of reflectance and transmission data by electronic digital computation. *J Opt Soc Am*, 1955, 45: 179
- 4 Heavens O S. *Optical Properties of Thin Solid Films*. London: Butterworths, 1955
- 5 Bennett J M, et al. Computational method for determining n and k for a thin film from the measured reflectance, transmittance, and films thickness. *Appl Opt*, 1966, 5: 41
- 6 Abeles F, et al. Method of calculating optical constants of an absorbing thin film from reflectance and transmittance. *Surf Sci*, 1966, 5: 325
- 7 Levi, et al. *Applied Optics*. John Wiley & sons, Inc, 1976. 918
- 8 Weast R C. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. New York: CRC Press, Inc, 70th, 1989-1990. E389
- 9 Born M, et al. *Principles of Optics*. London: Pergamon Press, 1959. 608
- 10 Kave G W C, et al. *Tables of Physical and Chemical Constants*. England: Longman House, 1995. 132
- 11 Laaziz Y, et al. Optical characterization of low optical thickness thin films from transmittance and back reflectance measurements. *Thin Solid Films*, 2000, 372: 149
- 12 杜 昊, 等. 超薄 Ti 膜吸收率的尺寸效应. *材料研究学报*, 2001, 15: 215
- 13 Wen L S, et al. Microscopic fundamentals of electromagnetic functional metal/dielectric nanocomposite multilayer films. *Surface and Coatings Technology*, 2000, 130: 100
- 14 Nguyen H V, et al. Evolution of the optical functions of aluminum films during nucleation and growth determined by real-time spectroscopic ellipsometry. *Phys Rev Lett*, 1992, 68: 994
- 15 Ashcroft N W, et al. Interband absorption and the optical properties of polyvalent metals. *Phys Rev*, 1971, B3: 1898
- 16 闻立时. *固体材料界面研究的物理基础*. 北京: 科学出版社, 1991. 233
- 17 薛增泉, 等. *薄膜物理*. 北京: 电子工业出版社, 1991. 21 ~ 27