

文章编号: 0258-7025(2009)08-2166-05

热处理对电子束蒸发 TiO₂ 雕塑薄膜双折射性能的影响

肖秀娣^{1,2} 董国平^{1,2} 邓泓文^{1,2} 邵建达¹ 范正修¹

(¹中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)
²中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要 使用倾角电子束蒸发技术制备了 TiO₂ 雕塑薄膜,通过对雕塑薄膜在不同退火温度和退火时间下进行热处理,发现热处理工艺可以优化薄膜的双折射特性和相位延迟性能。实验结果表明,TiO₂ 雕塑薄膜的最佳退火条件为 500 °C 下处理 4 h,其双折射值达 0.115 左右,远高于未处理时的最大双折射值(0.06)。椭圆仪测试结果表明,最优条件下热处理后的薄膜,在 550 nm 处相位延迟量达 90°,可以作为该波长处的 $\lambda/4$ 波片使用。因此,热退火是改善雕塑薄膜双折射性能的一种简单实用的方法。

关键词 薄膜; 雕塑薄膜; 倾斜沉积; 双折射; 相位延迟

中图分类号 O484.1; O484.4⁺1

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL20093608.2166

Effects of Heat Treatment on TiO₂ Sculptured Thin Films Birefringence Prepared by Electron Beam Deposition

Xiao Xiudi^{1,2} Dong Guoping^{1,2} Deng Songwen^{1,2} Shao Jianda¹ Fan Zhengxiu¹

(¹Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)
²Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract TiO₂ sculptured thin films are prepared by oblique angle electron beam deposition. After heat treatment at different annealing temperature and time, the properties of birefringence and phase retardance are optimized. The results illustrate that the optimum annealing condition is for 4 h at 500 °C and the maximum birefringence is up to 0.115, which is far higher than the as-deposited films. According to the measurement of ellipsometry, the phase retardance is about 90° at 550 nm, which means that it is suitable as a wave plate. Therefore, thermal annealing is a useful and feasible method to improve birefringence of sculptured thin films.

Key words thin films; sculptured thin films; oblique angle deposition; birefringence; phase retardance

1 引言

雕塑薄膜是一种利用倾斜沉积技术制备的新型功能薄膜,通过改变沉积过程中基底和夹具的倾斜和旋转方式,可以得到各种形貌的雕塑结构,如 C 形, S 形, 树枝形, 之字形薄膜^[1], 该薄膜在光学^[2~4]、化学^[5, 6]、生物医学^[7]等领域有着广泛的应用前景。在光学方面,倾斜沉积技术最大的特点就是可以利用单一的材料制备出折射率变化的,具有

光学各向异性的薄膜。当蒸气入射角与基底成一定角度时,沉积的薄膜呈现明显的各向异性结构特征,当光线通过具有各向异性结构的薄膜时,自然光能够分解成两束光,出现类似于晶体中的双折射现象。因此雕塑薄膜又称之为雕塑双折射薄膜。与具有双折射特性的晶体材料相比,雕塑双折射薄膜具有更好的可控性和灵活性,并具有大面积化的优势。这对于偏振光学和光通信系统的研究与发展有着重要

收稿日期: 2008-12-01; 收到修改稿日期: 2008-12-25

基金项目: 国家自然科学基金(60778026)和上海市青年科技启明星计划(07QB14006)资助课题。

作者简介: 肖秀娣(1982—),女,博士研究生,主要从事双折射薄膜方面的研究。E-mail: piaopiao1008@163.com

导师简介: 邵建达(1964—),男,研究员,博士生导师,主要从事强激光薄膜方面的研究。E-mail: jidshao@siom.ac.cn

的意义,特别是对于光学系统集成化和多功能化的实现有着极大的促进作用,有望获得晶体双折射材料难以实现的新型的薄膜相位延迟片^[8]、偏振器件^[9]等。目前进行的关于雕塑薄膜的研究大都集中在理论计算^[10, 11]和寻找新材料、新功能等方面^[12],关于后处理对雕塑薄膜特性影响的内容研究还不是很多。另外,由于雕塑薄膜是在基底不加烘烤的情况下沉积,因此研究其在不同的热处理条件下,双折射特性的变化规律显得尤为重要。本文使用倾斜沉积的电子束蒸发技术,参考本小组以前的研究成果^[13],制备了沉积角度为 70°的薄膜样品,并对其进行退火处理,分析了其微观结构、光谱性能、结晶状态随热处理条件的变化关系,研究了其双折射特性的变化规律。

2 实验方法及过程

2.1 TiO₂ 斜柱状雕塑薄膜的制备

TiO₂ 斜柱状雕塑薄膜利用电子束蒸发设备(仪

器型号:ZZS550)制备。膜料为黑色颗粒状的 TiO₂ (纯度大于 99.99%),本底真空为 2.0×10^{-3} Pa,氧分压为 2.7×10^{-2} Pa,倾斜沉积角度利用自行研发的夹具三维运动控制装置^[14]进行控制,制备的样品,沉积角均为 70°,沉积过程中不加烘烤,沉积速率为 0.3 nm/s。薄膜厚度通过光学膜厚控制仪监控。薄膜沉积在双面抛光的熔融石英玻璃基片($\phi 30$ mm \times 3 mm)和单晶硅片上,沉积在熔石英基片上的膜用于光学特性分析,沉积在硅片上的膜用于微结构分析,镀膜前将基片用丙酮、乙醇依次超声清洗。制备好的薄膜在马弗炉中进行退火处理,样品处理条件及编号如表 1 所示。

2.2 薄膜样品的测试及表征

用场发射扫描电镜(Hitachi S-4700)观察了薄膜热处理前后的表面和断面形貌。进行断面观察时,薄膜沿沉积平面划开,表面沉积一层金导电膜以利于电子显微镜成像。

样品热处理前后的偏振透射光谱是在室温、正

表 1 TiO₂ 雕塑薄膜退火条件及编号

Table 1 Heat treatment conditions and number of TiO₂ sculptured thin films

Sample No.	A1	A2	A3	A4	A5	A6	B1	B2	B3	B4	B5
Annealing temperature / °C	—	300	500	700	900	1100	300	300	300	300	300
Annealing time / h	—	4	4	4	4	4	0.5	1	2	4	6

入射条件下,采用 UV/Vis/NIR 光谱仪(Perkin-Elmer Lambda 900)测量得到,光谱测量范围为 300~1200 nm。利用折射率计算的包络法^[15, 16],得到不同偏振态的折射率,对应波长的两个偏振态折射率的差值即为线性双折射值。

样品的相位延迟特性是在室温正入射条件下,采用变角度的椭圆偏振光谱仪(W-VASE32TM)得到,光谱测量范围为 400~1000 nm。

3 实验结果与分析

3.1 微观结构

用扫描电镜(SEM)观察了沉积角度为 70°时薄膜在热处理前后的微观结构,如图 1 所示。图 1(a)为薄膜样品制备后没有经过热处理的断面形貌。从图上可以明显看出倾斜沉积的 TiO₂ 薄膜为柱状结构,且沿着一个方向倾斜,其膜厚约为 866 nm,沿柱体方向长度约为 1069 nm,薄膜生长方向与基底法线所成角度即为薄膜的柱状角 $\beta \approx 34^\circ$,薄膜的柱状结构主要是由于薄膜沉积过程中的阴影效应和较低的原子扩散速率导致的;图 1(b)为薄膜样品经过 500 °C/(4 h)热处理后样品的断面形貌。从图中可

知,薄膜的柱体间距缩小,柱体变得更为致密,且柱体的倾斜程度有所减小,同时薄膜厚度略有增加,接近 1 μ m 左右。这主要是由于热处理过程中,原子之间的扩散、迁移以及柱体之间的作用力导致的;图 1(c)为薄膜样品经过 900 °C/(4 h)热处理后样品的断面形貌。从图中可以看出,经过热处理后薄膜的独立的柱状结构基本消失,柱体在高温处理下发生熔融和合并,形成比较粗大的联体结构,同时薄膜厚度显著下降,厚度约为 750 nm。

3.2 线性双折射特性

图 2 为薄膜热处理前后的偏振透射光谱图,从偏振透射光谱可知,当线偏振光在 0°入射时,P 光和 S 光的透过率有明显差别,说明薄膜中呈现明显的光学各向异性。经过热处理后(500 °C/(4 h)),P 光和 S 光的透射光谱分离更加明显,从一定程度上说明薄膜的光学各向异性有所增强。然而,薄膜的最大透射率几乎没有明显变化,只是在短波段透过率有所降低,这主要是由于薄膜热处理后,薄膜内部晶粒长大,晶界增加,薄膜表面粗糙度增大,使得散射增加。此外,由于薄膜为多孔柱状结构,柱体之间的界面也存在一定的散射,经过热处理后,柱体变得更

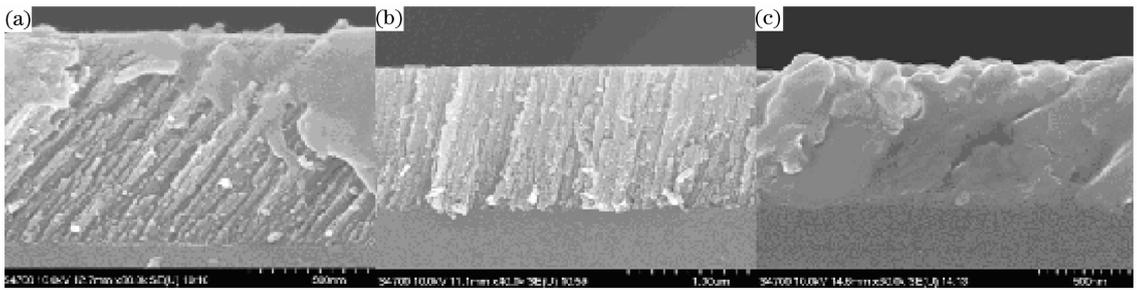


图1 TiO₂ 薄膜热处理前后的断面图。(a) 未热处理;(b) 热处理后(500 °C/(4 h));(c) 热处理后(900 °C/(4 h))
Fig. 1 Cross-sectional images of TiO₂ films. (a) As-deposited; (b) after heat treatment at 500 °C/(4 h); and (c) after heat treatment at 900 °C/(4 h)

加致密,使得柱体之间的散射也得以增加。散射的增加会导致透过率的下降,而由于散射与波长的四次方的倒数成正比关系^[17],在短波段的散射会明显高于长波段,因而短波段的透过率下降也比较明显。同时,经过热处理后光谱的紫外截止边发生红移,说明薄膜经过热处理后物质结构发生了一定的变化。

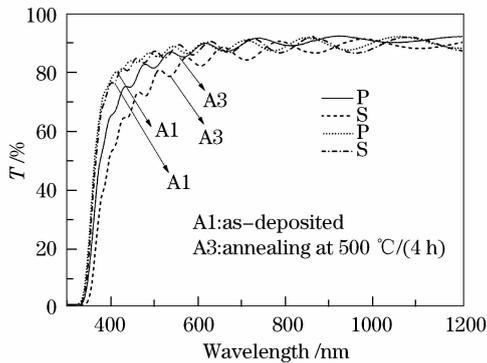


图2 热处理前后的偏振透射谱 TiO₂
Fig. 2 Transmittance spectra of polarized lights for TiO₂ films

通过 Essential Macleod 软件中的包络法^[15, 16]拟合了不同热处理条件下薄膜的线性偏振折射率,提取薄膜在 550 nm 处不同偏振态的折射率,得到了 TiO₂ 斜柱状雕塑薄膜线性双折射值随热处理条件变化的图谱,如图 3 和图 4 所示。从图 3 结果可知,当薄膜在 300 °C 下进行热处理时,其线性双折射值随着热处理时间的延长先增加后逐渐趋于饱和,当热处理温度大于 4 h 后,薄膜的线性双折射值基本不发生变化。图 4 结果表明,当 TiO₂ 薄膜在不同的温度下处理相同的时间时,随着热处理温度的提高薄膜的双折射值先增加后减小,在经过 500 °C/(4 h) 处理后,双折射出现最大值,约为 0.115,此线性双折射值远远高于常用的双折射晶体,如石英(0.009)、氟化镁(0.012),并接近方解石(0.17)的双折射值^[18],说明经过热处理后的 TiO₂

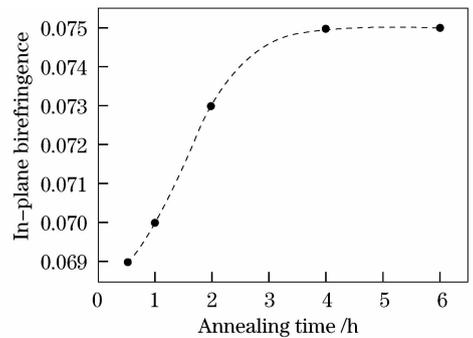


图3 线性双折射随热处理时间的变化
Fig. 3 Linear birefringence versus heat treatment time

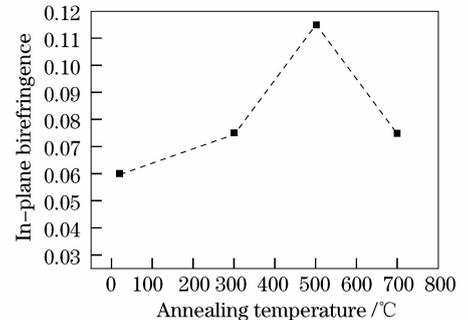


图4 线性双折射随热处理温度的变化
Fig. 4 Linear birefringence versus heat treatment temperature

雕塑薄膜有望在偏振光路中替代双折射晶体。薄膜经过热处理后,双折射随着热处理条件发生变化,与薄膜所经历的物理和化学性质变化过程密切相关。从图 1 可知,经过热处理后,薄膜的形貌结构发生了显著的改变,经历了从具有各向异性结构到各向异性微结构消失的转变过程,而线性双折射是与各向异性形貌结构紧密相关的,因此,随着热处理温度的升高,薄膜结构的变化最终导致了双折射性能的改变。此外,从图 2 可知,经过热处理后,透射光谱的红移表明薄膜的物质结构也发生了变化,从热处理前后的 X 射线衍射(XRD)图可知(如图 5 所示),由于雕塑薄膜是在不加烘烤的条件下制备的,沉积的薄膜为非晶态,经过热处理后,薄膜出现明显结晶

峰,分别对应 TiO₂ 锐钛矿相的(110)和(112)晶面及金红石相的(210)和(221)晶面,说明经过热处理后,雕塑薄膜由非晶态变为多晶态。经过热处理后多晶态薄膜的折射率和致密性都高于未经热处理的非晶态的薄膜,同时多晶态薄膜的带隙也小于非晶态薄膜,二者的共同作用导致了热处理后薄膜的紫外截止边的红移。虽然金红石单晶具有较大的双折射(0.22),且经过热处理后的薄膜都表现出沿(210)晶面的择优取向,但是经过 900 °C/(4 h)处理后的薄膜的双折射并没有明显增加,因此,经过热处理后,薄膜双折射的变化主要由薄膜各向异性形貌变化引起。

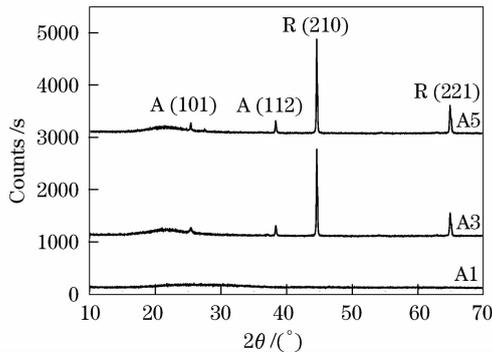


图 5 热处理前后薄膜的 XRD 图

Fig. 5 XRD patterns of TiO₂ films before and after heat treatment

3.3 相位延迟特性

具有光学各向异性的薄膜最直接的应用就是作为相位延迟片,利用角度可调的椭偏仪测试了 A3 样品在 0°透射模式下的相位延迟特性,发现样品在 550 nm 处相位延迟量达 90°(如图 6 所示),此结果同理论计算结果基本一致^[19],说明该薄膜已经足以作为 λ/4 波片使用。如果选择合适的薄膜厚度,调节沉积参数和热处理条件,可以制备出具有不同相位延迟性能的薄膜。

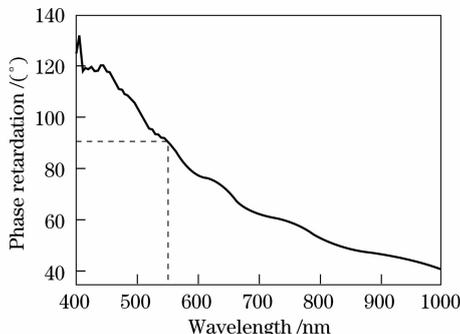


图 6 薄膜的相位延迟特性

Fig. 6 Phase retardance of TiO₂ films

4 结 论

倾斜沉积技术制备的 TiO₂ 斜柱状雕塑薄膜具有明显的光学各向异性,通过热处理可以优化雕塑薄膜的双折射性能,其最佳的退火条件为 500 °C 下热处理 4 h,双折射的最大值为 0.115,其在 550 nm 处的相位延迟量达 90°,可以作为该波段的 λ/4 波片使用,因此热处理是改善薄膜双折射性能比较可行的方法之一。

参 考 文 献

- 1 K. Robbie, G. Beydaghyan, T. Brown *et al.*. Ultrahigh vacuum glancing angle deposition system for thin films with controlled three-dimensional nanoscale structure[J]. *Rev. Sci. Instr.*, 2004, **75**(4): 1089~1097
- 2 J. Xi, M. Schubert, J. Kim *et al.*. Optical thin-film materials with low refractive index for broadband elimination of Fresnel reflection[J]. *Nature Photonics*, 2007, **1**(1): 176~179
- 3 A. Popta, M. Hawkeye, J. Sit *et al.*. Gradient-index narrow-bandpass filter fabricated with glancing-angle deposition [J]. *Opt. Lett.*, 2004, **29**(21): 2545~2547
- 4 X. Fu, K. Yi, J. Shao *et al.*. Wideband film polarizer design [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2008, **6**(7): 544~546
- 5 M. Suzuki, Y. Taga. Numerical study of the effective surface area of obliquely deposited thin films[J]. *J. Appl. Phys.*, 2001, **90**: 5599~5605
- 6 T. Feng, A. K. Ghosh, C. Fishman. Angle-of-incidence effects in electron-beam-deposited SnO₂/Si solar cells[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1979, **34**: 198~199
- 7 A. K. Kalkan, M. R. Herry, H. D. Li *et al.*. Biomedical/analytical applications of deposited nanostructured Si films[J]. *Nanotechnology*, 2005, **16**: 1383~1391
- 8 T. Motohiro, Y. Taga. Thin film retardation plate by oblique deposition [J]. *Appl. Opt.*, 1989, **28**(13): 2466~2482
- 9 I. Hodgkinson, Q. Wu. Serial bideposition of anisotropic thin films with enhanced linear birefringence [J]. *Appl. Opt.*, 1999, **38**(16): 3621~3625
- 10 Wang Jianguo, Qi Hongji, He Hongbo *et al.*. Spectral response characteristic calculation of birefringent thin films on Berreman matrix[J]. *Acta Optica Sinica*, 2005, **25**(2): 279~283
王建国, 齐红基, 贺洪波等. 基于 Berreman 矩阵的双折射薄膜光谱响应特性计算[J]. *光学学报*, 2005, **25**(2): 279~283
- 11 H. Qi, D. Zhang, J. Shao *et al.*. Matrix analysis of anisotropic optical thin film[J]. *Europhysics Letters*, 2005, **70**(2): 257~263
- 12 Wang Sumei, He Hongbo, Shao Jianda *et al.*. ZnS birefringent sculptured thin film prepared by glancing angle deposition technique[J]. *Chinese J. Lasers*, 2005, **32**(12): 1699~1702
王素梅, 贺洪波, 邵建达等. 倾斜沉积技术制备 ZnS 双折射雕塑薄膜[J]. *中国激光*, 2005, **32**(12): 1699~1702
- 13 S. Wang, G. Xia, H. He *et al.*. Structural and optical characterization of nanostructured TiO₂ thin films fabricated by glancing angle deposition[J]. *J. Alloy. Comp.*, 2007, **431**: 287~291
- 14 Wang Jianguo, Shao Jianda, Zheng Weijun *et al.*. Controller of 3-D motion for substrate holder [D]. Chinese patent : CN 1580317A
王建国, 邵建达, 郑伟军等. 夹具三维运动控制装置[D]中国专利: CN 1580317A
- 15 R. Swanepoel. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon[J]. *J. Phys. E: Sci. Instrum.*

1983, 16, 1214~1222

16 Wang Yanzhi, Zhang Weili, Fan Zhengxiu *et al.*. Analysis for accurately fitting the refractive index of SiO₂ thin film [J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(5): 760~763
王胭脂, 张伟丽, 范正修 等. SiO₂ 薄膜折射率的准确拟合分析 [J]. *中国激光*, 2008, **35**(5): 760~763

17 Tang Jinfa, Gu Peifu, Liu Xu *et al.*. *Modern Optical Thin Film Technology* [M]. Hangzhou: Zhejiang University Press, 2006. 326~327

唐晋发, 顾培夫, 刘旭 等. *现代光学薄膜技术* [M] 杭州: 浙江大学出版社, 2006. 326~327

18 G. Beydaghyan, K. Kaminska, T. Brown *et al.*. Enhanced birefringence in vacuum evaporated silicon thin films [J]. *Appl. Opt.*, 2004, **43**(28): 5443~5449

19 A. Lakhtakia, R. Messier. *Sculptured Thin Films: Nanoengineered Morphology and Optics* [M] Bellingham, WA: SPIE Press, 2005, 193~225

2.14 W 高重复频率 261 nm 紫外飞秒激光源

紫外飞秒激光兼具紫外激光和超短脉冲激光的特性, 在超快过程探测、飞秒激光微纳加工、生物光子学等科学技术领域有着广泛的应用潜力和研究价值。然而由于无法直接获得紫外波段的飞秒激光, 采用非线性频率变换的方法, 对可见光和红外波段的飞秒激光进行频率上转换是目前获得紫外飞秒激光的最简捷而有效的方法。但当前最常用的飞秒基频光源为 Ti:sapphire 激光系统, 由于热透镜效应, 其平均功率最大只有几瓦, 限制了高功率高重复频率紫外飞秒激光的产生。

最新研制的新一代大模面积光子晶体光纤 (PCF) 飞秒激光系统采用激光二极管 (LD) 直接抽运, 成本低、结构简单、光-光转换效率高。采用双包层掺 Yb 大模面积 PCF 作为增益介质, 光束质量高、散热性能好、在数十兆赫兹高重复频率下最大输出平均功率可达百瓦量级。经倍频或和频转换, 可以获得高功率高重复频率的紫外飞秒激光。

4.7 W, 如图 2 所示。FHG 为四次谐波产生, 在不使用虚线框中装置时, 用 BBO 倍频后的二倍频再次倍频产生四倍频 (FH) 脉冲, 获得中心波长为 261 nm 飞秒激光的最大功率达 2.14 W。DFG 为差频产生, 是用互相关的方法测量四倍频激光脉宽, 互相关曲线如图 2(b) 中插图(2), 测得 261 nm 紫外激光脉冲宽度为 408 fs。

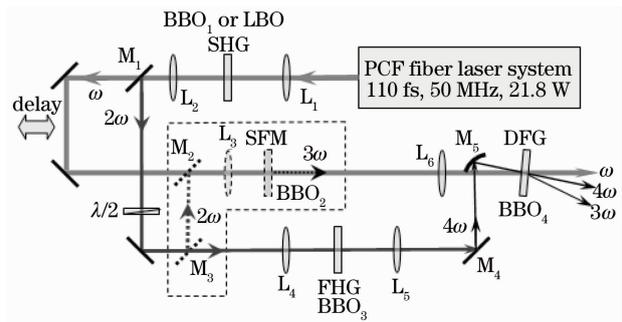


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Experimental setup

图 1 为实验装置图。基频光中心波长为 1040 nm, SHG 为二次谐波产生, 可采用 BBO 晶体或 LBO 晶体。BBO 晶体可以获得更大的转换效率, 二次谐波 (SH: 520 nm) 最大功率可达 10.5 W。而 LBO 晶体获得的二倍频横模质量更好, 如图 2(a) 中插图。虚线框中为和频产生 (SFM) 装置, 利用 LBO 倍频后具有较好横模质量的二倍频光与剩余基频光进行和频产生三倍频 (TH: 347 nm), 最高功率可达

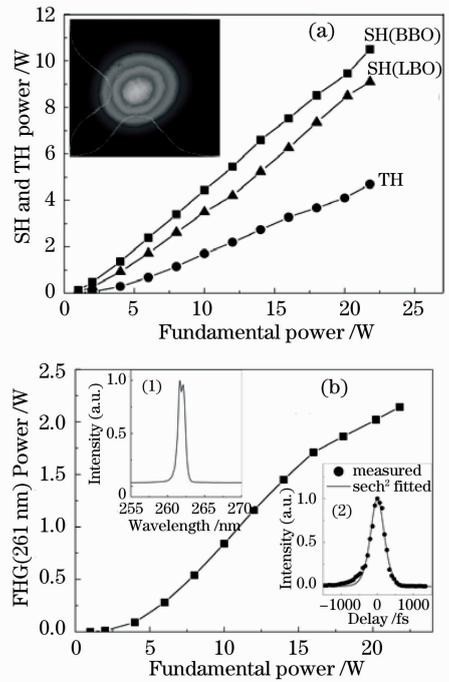


图 2 谐波功率随基频光功率变化曲线

Fig. 2 Powers of the harmonics versus the fundamental power

刘华刚 胡明列 刘博文 宋有建 柴路 王清月
(天津大学精密仪器与光电子工程学院, 光电信息技术科学教育部重点实验室, 天津 300072)

基金项目: 国家 973 计划(2006CB806002)、国家 863 计划(2007AA03Z477)、国家自然科学基金(60838004, 60678012)、教育部科学技术研究重点项目(10832)、全国优博论文作者专项资金(2007B34)和教育部新世纪人才计划(07-0597)资助课题。

收稿日期: 2009-07-08