

文章编号: 0258-7025(2009)Supplement 1-0364-05

退火对电子束蒸发制备 Ta₂O₅ 光学薄膜 光学性能的影响

黄才华¹ 薛亦渝^{1,2} 彭桦² 夏志林² 郭培涛¹

(¹ 武汉理工大学汽车工程学院, 湖北 武汉 430070; ² 武汉理工大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430070)

摘要 以 Ta₂O₅ 为初始膜料, 采用电子束蒸发制备了 Ta₂O₅ 薄膜, 以空气和氩气分别作退火保护气氛, 以 X 射线粉末衍射仪 (XRD) 为测试手段研究了退火后薄膜的结构, 用分光光度计测试了薄膜在可见光及近红外波段的透射率, 利用透射率极小值计算了几个典型波段的折射率。研究了保温时间、保温温度、保护气氛对 Ta₂O₅ 薄膜透射率和折射率的影响。试验结果表明, 对 Ta₂O₅ 薄膜进行 300~600 °C 下保温 2 h 的退火处理, 对透射率影响不大; 500 °C 下保温 4 h 退火处理获得的薄膜折射率最大; 对 Ta₂O₅ 薄膜进行氩气保护中 400 °C 下保温 2 h, 4 h 的退火处理, 近紫外波段内的透射率峰值降低, 可见光波段的透射率峰值升高, 折射率提高。与空气中处理的试样相比较, 氩气保护中试样的透射光谱发生红移, 折射率明显提高; Ta₂O₅ 薄膜在 ≤600 °C 下退火后仍为非晶态。

关键词 光学薄膜; Ta₂O₅ 薄膜; 电子束蒸发; 退火; 光学性能

中图分类号 TB43; O484.4 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL200936s1.0364

Effect of Annealing on the Optical Properties of Ta₂O₅ Films Prepared by Electron Beam Evaporation

Huang Caihua¹ Xue Yiyu^{1,2} Peng Hua² Xia Zhilin² Guo Peitao¹

(¹ School of Automobile Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan, Hubei 430070, China
² School of Material Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan, Hubei 430070, China)

Abstract The Ta₂O₅ optical thin films were deposited on glasses with the Ta₂O₅ as coating material by electron beam evaporation. The Ta₂O₅ optical thin films were annealed in air and argon atmosphere respectively. Measured the transmittance by spectrophotometer while the refractive index calculated by the minimum value of the transmittance. The structure of Ta₂O₅ optical thin films were measured by XRD. Optical properties of Ta₂O₅ optical thin films as a function of holding temperature, holding time and the atmosphere were studied. The results show that: the transmittances of Ta₂O₅ optical thin films are stable after 300~600 °C/2 h annealing; the ultraviolet transmittance peak of Ta₂O₅ optical thin films are decreased, the visible transmittance peak and the refractive index increased after 400 °C/(2 h, 4 h) annealing in the atmosphere of argon; all the Ta₂O₅ films annealing at the temperature 300~600 °C are amorphous.

Key words optical thin films; Ta₂O₅ films; electron beam evaporation; annealing; optical property

1 引 言

Ta₂O₅ 薄膜具有高介电常数、高折射率和很好的化学稳定性^[1], 可以作为动态随机存储器 (DRAM)、金属氧化硅晶体管、高温阻抗、气敏传感器、电容器以及太阳能电池^[2] 的关键材料。制备 Ta₂O₅ 薄膜可以采用氧化物靶材直接溅射、热蒸发、

化学气相沉积^[3]、电子束蒸发、离子束辅助沉积^[4,5]、反应溅射法^[6]、离子束溅射法^[7]、脉冲激光沉积法等^[8], 目前对 Ta₂O₅ 薄膜的研究主要集中于介电性能。Ta₂O₅ 也是一种重要的光学薄膜材料, 在可见光波长范围内, Ta₂O₅ 具有较低的光学吸收, 同时具有较高的折射率, 在波长 550 nm 处, 折射率约为

基金项目: 国家自然科学基金(10804090)和武汉理工大学校自由探索基金(XJJ200703)资助课题。

作者简介: 黄才华(1978—), 男, 博士研究生, 主要从事光学薄膜及激光损伤等方面的研究。E-mail: caihuah@tom.com

导师简介: 薛亦渝(1946—), 女, 教授, 主要从事薄膜材料及汽车新材料等方面的研究。E-mail: xueyy@whut.edu.cn

2.1;同时具有很宽的光谱透过范围(300 nm~10 μm),因此被广泛地应用于各种光学器件。它与二氧化硅组合镀制的增透膜、反射膜、干涉滤光片等膜层牢固、化学性能好、抗激光损伤能力强^[9,10]。电子束蒸发是常用的光学膜制备技术^[11],退火是比较常用的薄膜后处理工艺^[12],有常规退火^[13]、保护气氛退火、氧化气氛退火^[14]、还原气氛退火^[15]等。本文研究了 Ta₂O₅ 薄膜的制备和常规及 Ar 气保护退火对其光学性能的影响。

2 试验

实验仪器为 ZZS700-6G 型镀膜机,本底真空控制在 $(2\sim3)\times 10^{-3}$ Pa;沉积速率 0.5 nm/s,基片不加温,束流密度 400~600 μA/cm⁻²;纯度≥99.9%的颗粒状 Ta₂O₅ 初始膜料。K9 光学玻璃基片,用 XTC-2 型石英晶体振荡膜厚监控仪监控薄膜厚度和沉积速率。光学膜厚监控波长设为 550 nm。挡板打开前用离子源轰击基片 10~15 s,沉积结束后继续轰击 10~15s,保持一定真空度 5 min 后将试样取出随即进行相关性能的测试及退火。试样的透射率由 UV 755B 型紫外-可见分光光度计测得(扫描波长范围为 200~1000 nm)。X 射线衍射仪(XRD)图谱用日本 D/MAX-3A 型 X 射线衍射仪测得,Cu 射线,30 kV,30 mA。

薄膜的折射率由透射光谱的谷值计算得出,计算公式为

$$n = \sqrt{\frac{n_0 n_2 [(2 - T_{\min}) + 2 \sqrt{1 - T_{\min}}]}{T_{\min}}}, \quad (1)$$

$$m \approx \frac{\lambda_{m-1}}{\lambda_{m-1} - \lambda_m} \text{ 或 } m \approx \frac{\lambda_{m+1}}{\lambda_m - \lambda_{m+1}}, \quad (2)$$

$$n_m = \frac{n_{m-1} m \lambda_m}{(m-1) \lambda_{m-1}} \text{ 或 } n_m = \frac{n_{m+1} m \lambda_m}{(m+1) \lambda_{m+1}}, \quad (3)$$

式中 n , n_0 , n_2 分别为空气和基片的折射率, T_{\min} 为透射光谱的谷值, m 为干涉级数, λ 为出现极值点的波。此方法对于弱吸收薄膜可见光波段折射率的计算有很好的计算精度,为很多研究者所采用^[16,17]。

退火采用箱式炉,配以精确的温度控制装置(PID),可以控制升温速度,达到所需温度时保温,保温时间达到后随炉冷却,保温时的温度误差最大为±1℃。选择退火温度、退火保温时间、退火气氛三个可变因素,研究其对 Ta₂O₅ 薄膜光学性能的影响。

3 试验结果及分析

将试样进行 600℃,1 h 退火发现,试样有了明

显的变形,对其进行 XRD 测试,其结果是典型的非晶态结构。在 600℃以下做退火处理,其结构也均为非晶态,因此 600℃以下保温退火时 Ta₂O₅ 薄膜光学性能的改变不是由 Ta₂O₅ 的晶型转变所致^[18]。

3.1 保温温度对薄膜光学性能的影响

保温温度对无离子源 Ta₂O₅ 薄膜透射率的影响如图 1 所示,可以看出退火在一定程度上改善了薄膜的吸收,在近紫外波段,以 500℃退火效果最佳,峰值透射率提高近 3%。在可见光波段,则以 400℃退火效果最佳,峰值点透射率提高近 1.5%。而在近红外波段,退火对薄膜吸收的改善效果不明显。总体看经过 300℃,400℃,500℃保温 2 h 退火, Ta₂O₅ 薄膜透射率峰值位置漂移较小,透射性能比较稳定。

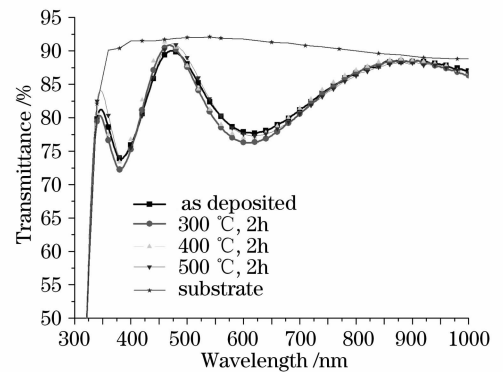


图 1 退火温度对 Ta₂O₅ 薄膜透射率的影响

Fig. 1 Effect of holding temperature on the transmittance of Ta₂O₅ film

从图 2 折射率数据可以得出,退火有利于 Ta₂O₅ 薄膜折射率的提高,在 300℃下保温 2 h 时对薄膜的折射率影响最大。随着退火温度的提高,薄膜折射率有下降的趋势,500℃温度退火得到的薄膜折射率最低,但是 400℃和 500℃下的相差不大。因此在薄膜制备完成后,如果基片温度为 300℃或者接近 300℃

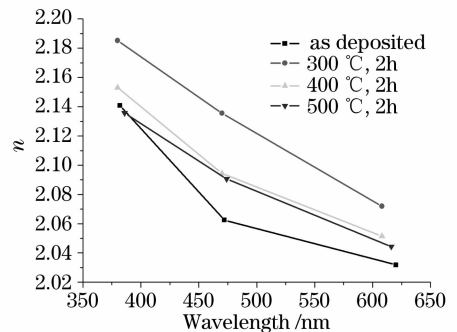


图 2 退火温度对 Ta₂O₅ 薄膜折射率的影响

Fig. 2 Effect of holding temperature on the refractive index of Ta₂O₅ film

时,适当延长保温时间,有利于得到高折射率的 Ta₂O₅ 薄膜。这样可以免去后续热处理。

3.2 保温时间对薄膜光学性能的影响

从图 3 中可以明显地看出,在近紫外波段,透射率峰值随着保温时间的增加逐渐降低,峰值位置在相同温度不同保温时间退火下基本没有变化。在可见光波段,随保温时间的增加透射率峰值呈下降趋势,以保温 2 h 的效果为最佳,峰值点的漂移量比较大。在近红外波段,峰值的变化规律与可见光内的相同,以保温 2 h 为最佳,极值点没有发生漂移。退火后极值点出现的漂移,主要是因为薄膜光学厚度的变化,即薄膜的聚集密度和折射率的变化。退火后薄膜的聚集密度变大,折射率变大(如图 4 所示),聚集密度的变化导致薄膜几何厚度发生变化,当几何厚度与折射率的乘积大于退火前,则峰值点向长波端漂移,反之则向短波端漂移。

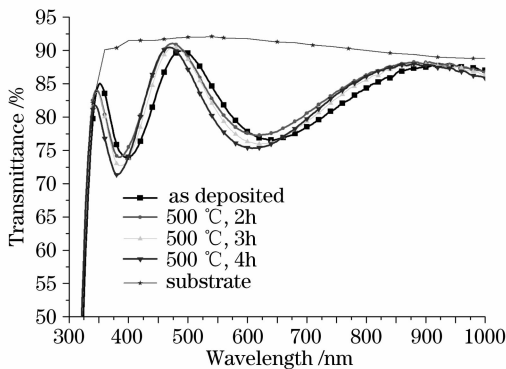


图 3 保温时间对 Ta₂O₅ 薄膜透射率的影响
Fig. 3 Effect of holding time on the transmittance of Ta₂O₅ film

从图 4 可以看出,在 500 °C 下保温 4 h 退火,可以比较显著地增加 Ta₂O₅ 薄膜的折射率,2 h 和 3 h 保温退火下折射率出现反复,规律性不是很明显。退火保温时间的延长使得薄膜内部粒子迁移更充

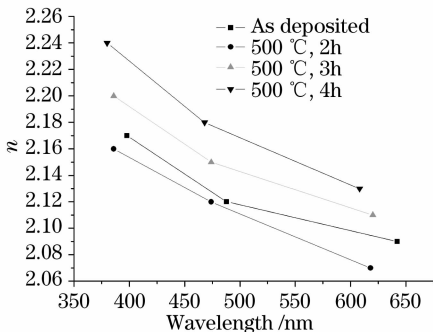


图 4 保温时间对 Ta₂O₅ 薄膜折射率的影响
Fig. 4 Effect of holding time on the refractive index of Ta₂O₅ film

分,薄膜成分更为均匀,缺陷密度更低,从而改变了薄膜的光学性能。

3.3 保护气氛对薄膜光学性能的影响

图 5 是氩气保护下在 400 °C 保温 2 h,4 h 退火前后的透射率测试结果。4 h 退火后薄膜在可见光区域内的漂移量小于 2 h 退火后的。总的来看,可见光区域内薄膜透射率提高比较明显。此时,薄膜的紫外截止波长均没有发生很大的变化,也即 Ta₂O₅ 薄膜的禁带宽度变化对温度不敏感,是良好的绝缘体。

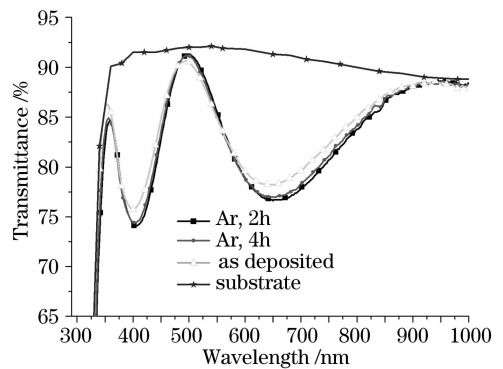


图 5 氩气保护对 Ta₂O₅ 薄膜透射率的影响
Fig. 5 Effect of argon atmosphere on the transmittance of Ta₂O₅ film

由图 6 可以看出,经过氩气保护退火之后, Ta₂O₅ 薄膜的折射率有了明显的提高,比较来看 2 h 与 4 h 保温,折射率相差不大,2 h 保温后获得的薄膜折射率比 4 h 保温后获得的稍微要高(0.1)。实验时先用流通的 Ar 将退火炉内的空气排除,然后保持在 0.4 MPa Ar 高压保护下,在此情况下退火炉内 O₂ 的含量基本为零。而且氩气气氛退火炉的气密性很好,炉体内的气体及薄膜样品只跟外界有能量的交换,而没有发生物质的交换。在全 Ar 保护气氛下,气氛中 O₂ 的分压为零,这就杜绝了空气

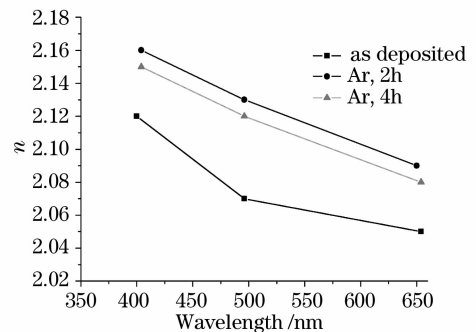


图 6 氩气保护对 Ta₂O₅ 薄膜折射率的影响
Fig. 6 Effect of argon atmosphere on the refractive index of Ta₂O₅ film

中的 O₂ 与薄膜物质的反应,可以推断 400 °C Ar 保护薄膜内部更加不会发生化学反应。但是退火会导致薄膜内氧浓度的变化^[19],也会导致薄膜光学性能的改变。且高温退火为薄膜内部粒子注入了能量,会增强粒子的迁移,可以改善薄膜的成分均匀性,减少薄膜的缺陷密度,这些同样会导致薄膜试样光学性能的变化。

Ar 气氛下比空气气氛下退火后的薄膜透射率峰值位置有明显的红移现象。在薄膜物理厚度基本一致的前提下,这种现象的产生是因为薄膜折射率的提高,氩气保温退火的薄膜折射率比空气保温退火后的大,因此试样透射光谱红移要明显。在 Ar 中退火 2 h 比空气中退火 2 h 后薄膜折射率升高明显。这与薄膜内氧与空气中氧的扩散作用也有很大关系,它影响到薄膜内部富裕氧含量和载流子浓度,而透射率和电阻的变化正依赖于氧浓度。此结论文献^[20]中已得到证明,所以在 Ar 气氛中进行退火,溶解在膜内的过剩氧扩散溢出或者在薄膜内部进行了均匀扩散,使薄膜的致密度得到提高,影响到薄膜的透射率和折射率。

4 结 论

以 Ta₂O₅ 为初始膜料,采用电子束蒸发法,基片不加温,沉积速率 0.5 nm/s,制备的 Ta₂O₅ 薄膜有良好的光学性能,热处理工艺对其光学性能的影响如下:

1) Ta₂O₅ 薄膜进行 300~600 °C 下保温 2 h 退火处理,对透射率影响不大,得到的薄膜为非晶态结构,试样在 300 °C 中保温 2 h 退火后折射率最大;

2) Ta₂O₅ 薄膜在 500 °C 下保温 2~4 h 退火处理,随保温时间的增加,近紫外波段内的透射率峰值降低,可见光波段的峰值位置蓝移量变大,500 °C 下保温 4 h 退火处理获得的薄膜折射率最大;

3) Ta₂O₅ 薄膜进行氩气保护中 400 °C 下保温 2 h,4 h 退火处理,近紫外波段内的透射率峰值降低,可见光波段的透射率峰值升高,折射率提高。与空气中 400 °C 下保温 2 h 退火处理得到的试样相比较,氩气保护中退火得到的试样的透射光谱发生红移,折射率明显提高;

4) Ta₂O₅ 薄膜在 ≤600 °C 下保温退火 Ta₂O₅ 薄膜仍为非晶态。

参 考 文 献

1 J. Y. Kim, A. Garg, E. J. Rymaszewski *et al.*. High frequency

- response of amorphous tantalum oxide thin film [J]. *IEEE Trans. Components and Packaging Technologies*, 2001, **24**(3): 526~533
- 2 Dai Wuling, Dai Guoguang, Jin Hui. Ta₂O₅ coating materials [J]. *Optical Instrument*, 2001, **23**(5): 221~225
代武宁,代国光,金辉. 五氧化二钽镀膜材料[J]. *光学仪器*, 2001, **23**(5): 221~225
- 3 Yang Shenghai, Liu Yinyuan, Qiu Guanzhou *et al.*. Recent progress in preparation of Ta₂O₅ film by CVD using Ta(OC₂H₅)₅ as precursor[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2007, **36**(12): 2075~2059
杨声海,刘银元,邱冠周等. 乙醇钽化学气相沉积制备 Ta₂O₅ 薄膜研究进展[J]. *稀有金属材料与工程*, 2007, **36**(12): 2075~2059
- 4 Zhang Guangyong, Xue Yiyu, Guo Peitao *et al.*. The research of electron beam evaporation deposits the Ta₂O₅ optical thin-film [J]. *Piezoelectrics & Acousto-optics*, 2008, **30**(1): 12~15
张光勇,薛亦渝,郭培涛等. 电子束蒸发沉积 Ta₂O₅ 光学薄膜的研究[J]. *压电与声光*, 2008, **30**(1): 12~15
- 5 Du Jifu, Zhan Changyong, Huang Ningkan. Microanalysis of tantalum oxide films deposited by dynamic ion beam mixing[J]. *J. Functional Material and Devices*, 2007, **13**(6): 512~516
杜纪富,展长勇,黄宁康. 动态离子束混合沉积氧化钽薄膜的微观分析[J]. *功能材料与器件学报*, 2007, **13**(6): 512~516
- 6 O. Banakha, T. Heulin, P. E. Schmid *et al.*. Influence of process parameters on the properties of the tantalum oxynitride thin films deposited by pulsing reactive gas sputtering[J]. *J. Vac. Sci. Technol.*, 2006, **24**: 328~333
- 7 S. G. Yoon, Y. T. Kima, H. K. Kimb *et al.*. Comparison of residual stress and optical properties in Ta₂O₅ thin films deposited by single and dual ion beam sputtering[J]. *Materials Science and Engineering B*, 2005, **118**(1~3): 234~237
- 8 Z. Todorova, N. Donkov, Z. Ristic *et al.*. Electrical and optical characteristics of Ta₂O₅ thin films deposited by electron-beam vapor deposition[J]. *Plasma Processes and Polymers*, 2006, **3**: 174~178
- 9 Xu Cheng, Dong Hongcheng, Xiao Qiling *et al.*. Optical properties and laser-induced damage threshold of Ta₂O₅ films deposited by different methods[J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(10): 1595~1599
许程,董洪成,肖祁陵等. 不同方法制备的 Ta₂O₅ 薄膜光学性能和激光损伤阈值的对比分析[J]. *中国激光*, 2008, **35**(10): 1595~1599
- 10 Gao Weidong, Huang Jianbing, Xu Xueke *et al.*. Laser-induced damage of Ta₂O₅/SiO₂ two-cavity narrow-band interference filters[J]. *Chinese J. Lasers*, 2005, **32**(3): 384~388
高卫东,黄建兵,徐学科等. Ta₂O₅/SiO₂ 硬膜双腔滤光片激光损伤特性研究[J]. *中国激光*, 2005, **32**(3): 384~388
- 11 Shao Shuying, Tian Guangle, Fan Zhengxiu *et al.*. Influences of the deposition parameters and aging time on the residual stress of SiO₂ films[J]. *Acta Optica Sinica*, 2005, **25**(1): 126~130
邵淑英,田光磊,范正修等. 沉积参量及时效时间对 SiO₂ 薄膜残余应力的影响[J]. *光学学报*, 2005, **25**(1): 126~130
- 12 Wang Congjuan, Jin Yunxia, Shao Jianda *et al.*. Influence of three post-treatment methods on properties of ZrO₂ thin films [J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(10): 1601~1604
王聪娟,晋云霞,邵建达等. 三种不同后处理方式对 ZrO₂ 薄膜性能的影响[J]. *中国激光*, 2008, **35**(10): 1601~1604
- 13 J. P. Masse, H. Szymanowski, O. Zabeida *et al.*. Stability and effect of annealing on the optical properties of plasma deposited Ta₂O₅ and Nb₂O₅ films[J]. *Thin Solid Films*, 2006, **515**(4): 1674~1682
- 14 R. M. Todi, K. B. Sundaram, A. P. Warren *et al.*. Investigation of oxygen annealing effects on RF sputter deposited SiC thin films[J]. *Solid-State Electronics*, 2006, **50**(7~8):

- 1189~1193
- 15 M. Schmidt, M. C. Lemme, H. Kurz *et al.*. Impact of H₂/N₂ annealing on interface defect densities in Si(100)/SiO₂/HfO₂/TiN gate stacks[J]. *Microelectronic Engineering*, 2005, **80**(1): 70~73
- 16 Guo Peitao, Xue Yiyu, Zhang Guangyong *et al.*. Influence of Ta₂O₅ thin-film surface appearance and optical property [J]. *Vacuum*, 2007, **44**(5): 32~35
郭培涛,薛亦渝,张光勇等. 氧化钽薄膜表面形貌和光学性能的影响[J]. *真空*, 2007, **44**(5): 32~35
- 17 Hu Xiaofeng, Xue Yiyu, Guo Aiyun. Effect of annealing on the optical properties of Ti₃O₅ films prepared by vacuum evaporation [J]. *Optical Equipment*, 2006, **28**(2): 80~83
胡小锋,薛亦渝,郭爱云. 退火对真空蒸发 Ti₃O₅ 制备光学薄膜的影响[J]. *光学仪器*, 2006, **28**(2): 80~83
- 18 Lai Fachun, Zhai Yan, Zhan Renhui *et al.*. Effect of annealing on the structure and optical properties of TiO₂ and Ta₂O₅ films[J]. *Fujian Normal University J. (Natural Sciences)*, 2006, **22**(1): 53~36
赖发春,翟燕,詹仁辉等. 退火对 TiO₂ 和 Ta₂O₅ 光学薄膜的结构和光学性能的影响[J]. *福建师范大学学报(自然科学版)*, 2006, **22**(1): 53~56
- 19 S. G. Yoon, S. M. Kang, D. H. Yoon. Post-annealing effects on the structural properties and residual stress of Ta₂O₅ thin films deposited by ion beam sputtering [J]. *J. Optoelectronics and Advanced Materials*, 2007, **9**(5): 1246~1249
- 20 T. Neubert, F. Neumann, K. Schiffmann *et al.*. Investigations on oxygen diffusion in annealing processes of non-stoichiometric amorphous indium tin oxide thin films [J]. *Thin Solid Films*, 2006, **513**: 319~324