

斜角入射沉积 TiO₂ 薄膜的光学特性和表面粗糙度

潘永强 杭凌侠

(西安工业大学光电工程学院, 陕西 西安 710032)

摘要 采用电子束热蒸发技术在 K9 玻璃基底上以不同的沉积入射角沉积了单层 TiO₂ 薄膜,研究了不同入射沉积角沉积的 TiO₂ 薄膜的光学特性、填充密度和表面粗糙度,并比较了不同膜层厚度下薄膜表面粗糙度与入射沉积角之间的关系。研究表明,随着入射沉积角的增加,TiO₂ 薄膜的透射率增加,透射峰值向短波移动,薄膜的填充密度从入射沉积角 0°时的 0.801 降低到入射沉积角为 75°时的 0.341;薄膜的表面粗糙度随着入射沉积角的增加而增加,当入射沉积角为 75°时,薄膜的表面粗糙度略高于基底的表面粗糙度。在沉积入射角不变时,随着膜层厚度的增加,膜层的表面粗糙度降低。

关键词 薄膜;二氧化钛薄膜;入射沉积角;光学特性;表面粗糙度;填充密度

中图分类号 O484.4⁺1 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201138.0207001

Optical Properties and Surface Roughness of TiO₂ Thin Films Prepared by Using Oblique Angle Deposition

Pan Yongqiang Hang Lingxia

(School of Photoelectric Engineering, Xi'an Technological University, Xi'an, Shaanxi 710032, China)

Abstract Optical properties, surface roughness and packing density of TiO₂ thin films obliquely deposited on K9 glass by electron beam evaporation are investigated. The surface roughness of TiO₂ thin films with different incident deposition angles are compared. The experimental results show that the transmittance increases and transmittance peak shifts to short wavelength with increasing incident deposition angle, and that the packing density of TiO₂ thin films decrease from 0.801 to 0.341 with incident deposition angle increasing from 0° to 75°. The surface roughness of TiO₂ thin films increases with increasing incident deposition angle, and at 75°, it is slightly higher than the surface roughness of K9 substrate. When the incident deposition angle is constant, TiO₂ thin films surface roughness decreases with the increase of film thickness.

Key words thin films; titanium dioxide thin films; incident deposition angle; optical properties; surface roughness; packing density

OCIS codes 310.1860; 310.6860; 240.0310; 240.5770; 240.6490

1 引言

二氧化钛(TiO₂)在可见和近红外波段范围内具有较高的折射率和较高的介电常数以及良好的化学稳定性和机械性能,在光学薄膜中得到了广泛的应用^[1,2]。近年来的研究进一步表明,二氧化钛薄膜在紫外光的照射下具有很好的光催化降解活性,但其光催化特性受到薄膜晶体结构、表面积以及填充密度等因素的影响^[3]。无论是光学特性、表面形

貌还是影响光催化作用的各种因素都直接受二氧化钛薄膜沉积技术和沉积工艺条件的影响^[4,5]。

自从 Knorr 等^[6]发现并提出斜角入射沉积方法以来,该方法得到了广泛的应用^[7]。1997 年 Robbie 等^[8]对斜角入射沉积法制备的薄膜进行了探讨,并指出吸附原子的扩散和阴影效应是斜角入射沉积的主要生长机理。随后 Robbie 等^[9]又研究了入射角和膜层中柱状生长方向之间的关系。

收稿日期: 2010-09-19; 收到修改稿日期: 2010-10-13

基金项目: 陕西省教育厅专项科研计划项目(2010JK586)资助课题。

作者简介: 潘永强(1974—),男,副教授,硕士生导师,主要从事光学薄膜工艺和光学检测等方面的研究。

E-mail: pyq_867@163.com

Kennedy 等^[10]利用斜角沉积技术在玻璃上镀制了 SiO₂ 渐变折射率增透膜,获得了较好的增透性能。沈自才等^[11]通过计算得出了薄膜折射率与填充密度,即膜层空隙比例之间的线性关系,通过控制膜层的填充密度实现了膜层折射率的渐变。大量实验证明,采用斜角入射沉积法沉积薄膜能改变薄膜晶体结构,从而使薄膜性能得到改变。Xi 等^[12]采用斜角蒸镀方法,使用 TiO₂ 和 SiO₂ 蒸镀光学薄膜,得到了顶层折射率为 1.05 的薄膜,对减反射光学薄膜的研究具有重要意义。Smith 在蒸镀镍-铁合金时发现,薄膜的几何沉积方法对薄膜的晶体结构和方向性产生了重要影响,尤其当沉积入射角大于 45°时,这种现象更为明显,其认为这主要是阴影效应的结果^[7]。目前,斜角入射沉积工艺在光学、生物学和化学等领域已经得到了广泛的应用。但关于入射沉积角对 TiO₂ 膜层折射率、表面粗糙度及填充密度之间的关系,特别是表面粗糙度与入射沉积角之间的关系的研究却很少。

本文采用电子束热蒸发技术在基底粗糙度约为 1.52 nm 的 K9 玻璃表面,以不同的入射沉积角沉积了厚度为 150 nm 的 TiO₂ 薄膜,研究了不同入射沉积角对 TiO₂ 薄膜透射率、折射率的变化情况以及入射沉积角与 TiO₂ 薄膜填充密度之间的关系,讨论了膜层厚度、沉积入射角等对 TiO₂ 薄膜表面粗糙度的影响。

2 实 验

实验所用的 K9 玻璃基底是直径为 20 mm,厚度为 2 mm 的平板玻璃,其表面均方根粗糙度均在 1.52~1.54 nm 之间。所有镀膜样片是在配备了 Telemark 880 型膜厚晶控仪的南光机械厂生产的 ZZS700-1/G 箱式光学镀膜机上制备的。图 1 是斜角入射沉积系统的示意图,其中 α 是入射沉积角,蒸发源距离基片的高度为 460 mm。为了保证不同入射沉积角对薄膜光学特性、表面粗糙度和填充密度研究的科学性,在所有镀膜实验中,保持其他沉积工艺不变,只改变薄膜的入射沉积角,即镀膜时的本底真空度为 4.0×10^{-3} Pa,充氧后的工作真空度为 2.0×10^{-2} Pa,基底烘烤温度为 200 °C,电子枪的电子束流为 120 mA。

实验中基底和二氧化钛薄膜表面粗糙度的测量采用的是英国泰勒-霍普森有限公司生产的 Talysurf CCI 白光干涉表面轮廓仪。其纵向分辨率可达 0.1 nm,单点测试范围为 0.8 mm×0.8 mm,在表面

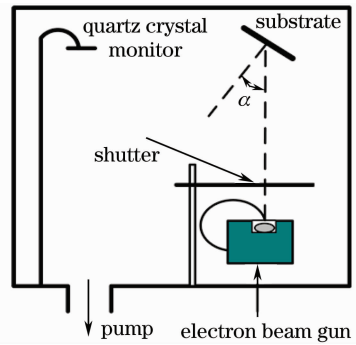


图 1 斜角入射沉积系统示意图
Fig. 1 Schematic diagram of oblique angle deposition system

粗糙度的测量中,为了确保测量的可靠性和一致性,在基底粗糙度测量之前首先用两条垂直的直径对样片进行区域划分,将直径为 10 mm 的圆与这两条直径相交部分作为测量点,实验中所有样片表面粗糙度的测试结果均用了这四区域内的 4 个点测量的平均值,并且在测量过程中避免了较明显缺陷的影响。透射率光谱曲线的测试采用日立公司生产的型号为 U-3501 的紫外-可见分光光度计,其光谱范围 185~3200 nm,波长分辨率小于等于 ± 0.1 nm。折射率和消光系数的测试仪器是美国 J. A. WOLLAM 公司的 M-2000UI 型宽光谱变角度椭偏仪。

3 实验结果及分析

图 2 是在 K9 玻璃基底上,以不同的入射沉积角沉积的几何厚度约为 150 nm 的二氧化钛薄膜的透射率光谱曲线,其中入射沉积角分别是 0°, 20°, 40°, 60° 和 75°,其他工艺条件保持不变。为了使所测得的光谱曲线不受空气中水蒸气的影响,每次将镀完膜的样片在 200 °C, 5.0×10^{-3} Pa 的真空环境

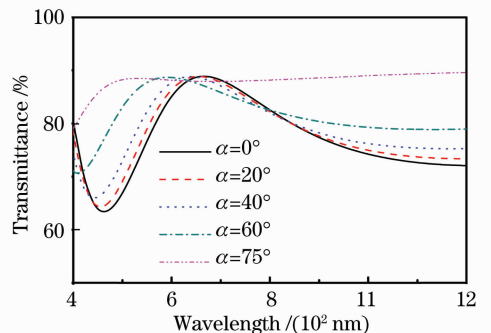


图 2 不同入射沉积角下 TiO₂ 薄膜的实测透射率光谱曲线

Fig. 2 Measured transmittance spectra of TiO₂ thin films deposited at different incident deposition angles

下保持 10 min 后取出,并立即进行光谱曲线的测试,尽量避免空气中的水蒸气进入到膜层中。从图 2 中可以看出,随入射沉积角的增加,二氧化钛膜层的透射率曲线向短波移动,且透射率光谱曲线的谷值逐渐增加。特别是当入射沉积角在 60°和 75°时,以上的这种变化趋势尤为明显。从膜层的沉积时间和沉积厚度分析可知,0°,20°,40°,60°和 75°的入射沉积角所对应的薄膜沉积速率分别约为 0.40,0.38,0.35,0.25 和 0.20 nm/s。

从图 2 中还可以明显看出,随着入射沉积角的增加,所沉积的 TiO₂ 薄膜的折射率也会相应地降低。图 3 给出了这 5 种不同入射沉积角下用椭偏仪所测得的 TiO₂ 薄膜的折射率。从图中可以看出,随着入射沉积角的增加,TiO₂ 薄膜的折射率会逐渐降低,而且当入射沉积角为 60°和 75°时,薄膜折射率的降低幅度较大。这 5 种二氧化钛薄膜在 550 nm 处所对应的折射率分别为 2.26,2.22,2.15,1.96 和 1.68。依据文献[9]所给出的德鲁德理论,薄膜的填充密度的表达式为

$$p = \frac{n_i^2 - 1}{n_s^2 - 1}, \quad (1)$$

式中 n_i 为沉积膜层的折射率, n_s 为无孔洞的锐钛矿结构二氧化钛的折射率,其折射率在 550 nm 处为 2.52。依据(1)式以及所沉积的二氧化钛薄膜在 550 nm 的折射率,计算得到入射沉积角 0°,20°,40°,60°和 75°所对应的 TiO₂ 薄膜的填充密度分别为 0.801,0.734,0.677,0.531 和 0.341。图 4 是上述 5 种不同入射沉积角沉积的 TiO₂ 薄膜的消光系数。从图中可以看出,在入射沉积角为 60°和 75°时,所沉积的薄膜的消光系数比较大,但从图 2 中的光谱曲线来看,膜层的消光系数并不是很大。分析其原因,这主要是由于图中的透射率光谱曲线是在

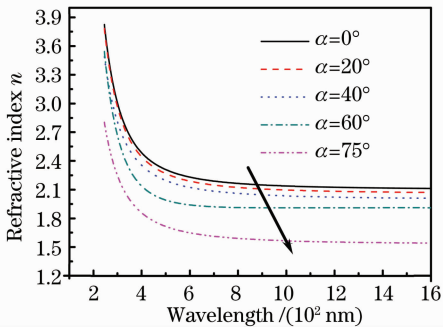


图 3 不同入射沉积角下 TiO₂ 薄膜的折射率

Fig. 3 Refractive index of TiO₂ thin films deposited at different incident deposition angles

样片取出后立即测试的,而图 4 中曲线测试时,样片已在大气环境下暴露了一段时间,已有少量的水气进入到膜层中,从而导致填充密度较低的薄膜的消光系数增大。

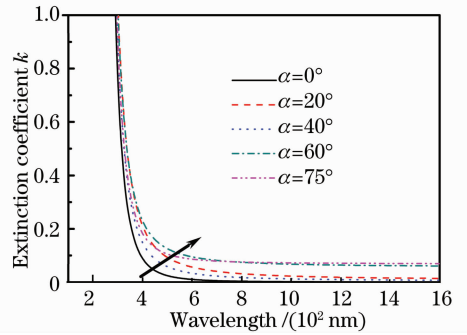


图 4 不同入射沉积角下 TiO₂ 薄膜的消光系数

Fig. 4 Extinction coefficient of TiO₂ thin films deposited at different incident deposition angles

图 5 是不同入射沉积角下沉积的不同厚度的 TiO₂ 薄膜的表面均方根粗糙度随入射沉积角之间的变化关系。其中 K9 玻璃的表面均方根粗糙度均在 1.52~1.54 nm 之间,表面粗糙度的测量用的是英国泰勒-霍普森有限公司生产的 Talysurf CCI 白光干涉表面轮廓仪。从图中可以看出,当 TiO₂ 薄膜的厚度为 60 nm 时,随着入射沉积角的增加,TiO₂ 薄膜的表面均方根粗糙度增加,在入射沉积角为 60°时,TiO₂ 薄膜的表面均方根粗糙度约等于基底表面粗糙度;当入射沉积角为 75°时,TiO₂ 薄膜的表面均方根粗糙度为 1.63 nm,该值明显大于基底表面粗糙度。当 TiO₂ 薄膜的厚度为 100 nm 和 150 nm 时,虽然这时的薄膜表面粗糙度小于膜层厚度为 60 nm 时的表面粗糙度,而且随着膜层厚度的增加,TiO₂ 薄膜的表面粗糙度也会减小,但是,从图中可以看出,随着入射沉积角的增加,当膜层厚度也增加时,TiO₂ 薄膜的表面粗糙度的变化幅度增加,当 TiO₂ 薄膜的厚度为 150 nm 时,其表面粗糙度从 0°入射沉积角时的 0.88 nm 增加到 75°入射时的 1.56 nm。这说明在入射沉积角较小时,TiO₂ 薄膜对基底具有一定的平滑作用,这和文献[13,14]的结论一致。当入射沉积角大于 60°时,TiO₂ 薄膜对基底的平滑作用明显减弱,甚至还会对基底起到粗化的作用。分析其原因主要是由于在薄膜生长过程中,先沉积在基底表面上的原子或原子团遮挡住随后沉积的原子或原子团,导致后沉积的原子与先前已经沉积在表面的原子所形成的原子团向原子入射的方向移动,而且在薄膜生长初期,沉积原子所形成

的这种自身的阴影效应就开始发挥作用,从而导致膜层的表面粗糙度随着入射沉积角的增加而增加;当膜层厚度增加时,虽然由于阴影效应引起的粗糙度会有所减小,但对于同一厚度而言,膜层表面粗糙度的变化会更加明显。

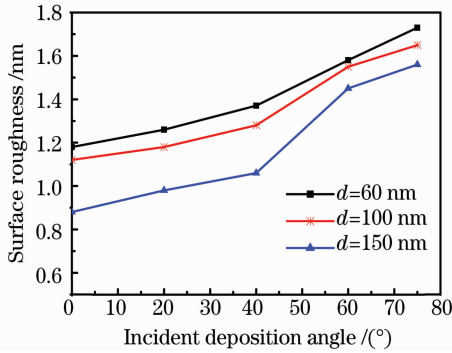


图 5 不同入射沉积角下 TiO₂ 薄膜的表面均方根粗糙度

Fig. 5 Surface roughness TiO₂ thin films deposited as a function of incident deposition angles

由于 Talysurf CCI 白光干涉表面轮廓仪的横向分辨率仅为 0.4 μm,无法清晰地给出膜层表面形貌的照片。图 6 给出了由美国 Veeco 公司的 DI Nanoscope IV 原子力显微镜 (AFM)测得的膜层厚度为 150 nm 时,入射沉积角分别为 0°,40°,60°和 75°时所沉积的 TiO₂ 薄膜的三维表面形貌。从图中可以清楚地看出,随着入射沉积角的增加,二氧化钛薄膜的表面粗糙度明显增加,其所对应的表面均方根粗糙度分别为 0.88,1.06,1.46 和 1.56 nm。

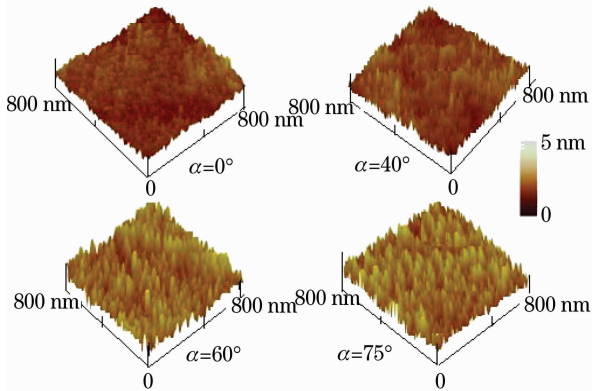


图 6 入射沉积角分别为 0°,40°,60°和 75°时 TiO₂ 薄膜的表面形貌

Fig. 6 AFM images of TiO₂ thin films deposited with incident deposition angle of 0°, 40°, 60° and 75° respectively

4 结 论

当采用电子束热蒸发技术在表面均方根粗糙度

为 1.52 nm 的 K9 玻璃基底上,以入射沉积角分别为 0°,20°,40°,60°和 75°沉积厚度为 150 nm 的二氧化钛薄膜时,通过对透射率光谱曲线的测试发现,随着入射沉积角的增加,二氧化钛薄膜的透射率光谱曲线的谷值升高且透射率光谱曲线向短波移动,当入射沉积角大于 60°时,这种变化尤为明显,这说明随着沉积入射角的增加,二氧化钛薄膜的折射率降低。用椭圆仪对这些薄膜样片的测试也进一步证明了这一点。对不同入射沉积角下二氧化钛薄膜填充密度的计算表明,随着入射沉积角的增加,二氧化钛薄膜的填充密度从 0°入射时的 0.801 降低到 75°入射时的 0.341。

通过对同一表面粗糙度基底上以不同入射沉积角沉积的厚度分别为 60,100 和 150 nm 的二氧化钛薄膜表面粗糙度的研究表明,随着二氧化钛薄膜厚度的增加,同一入射沉积角下二氧化钛薄膜的表面粗糙度有所降低。当沉积二氧化钛薄膜的入射沉积角小于 60°时,二氧化钛薄膜的沉积对基底具有一定的平滑作用,且二氧化钛薄膜越厚该平滑作用越明显。当入射沉积角为 75°时,二氧化钛薄膜的沉积对基底有一定的粗化作用,而且膜层越薄,二氧化钛对基底的粗化越明显。

参 考 文 献

- Pan Yongqiang, Hang Lingxia, Wu Zhensen *et al.*. Influence of ion beam post-treatment on surface roughness of TiO₂ thin films [J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(4): 1108~1113
潘永强, 杭凌侠, 吴振森等. 离子束后处理对 TiO₂ 薄膜表面粗糙度的影响[J]. *中国激光*, 2010, **37**(4): 1108~1113
- Zhang Yun, Shen Yue, Gu Feng *et al.*. Influence of ions doping on the optical properties of mesoporous TiO₂ thin films[J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(6): 1841~1845
张 贇, 沈 悦, 顾 峰等. 掺杂离子对介孔 TiO₂ 薄膜光学性能的影响[J]. *光学学报*, 2010, **30**(6): 1841~1845
- S. Sakthivle, M. V. Shankar, M. Palanichamy *et al.*. Enhancement of photocatalytic activity by metal deposition: characterisation and photonic efficiency of Pt, Au and Pd deposited on TiO₂ catalyst [J]. *Water Res.*, 2004, **38**(5): 3001~3008
- Li Yun, Wang Liuding. Study on refractive index of TiO₂ film prepared by electron beam evaporation [J]. *Vacuum.*, 2008, **45**(5): 35~37
李 云, 王六定. 电子束蒸发法制备 TiO₂ 薄膜的折射率研究 [J]. *真空*, 2008, **45**(5): 35~37
- Qi Hongji, Wang Qingyun, Xiao Xiudi *et al.*. Determination of structural parameters for obliquely deposited sculptured thin film [J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(1): 287~293
齐红基, 王晴云, 肖秀娣等. 倾斜沉积“雕塑”薄膜结构参数优化分析[J]. *光学学报*, 2010, **30**(1): 287~293
- T. G. Knorr, R. W. Hoffman. Dependence of geometric magnetic anisotropy in thin iron films [J]. *Phys. Rev.*, 1959, **113**(4): 1039~1046
- Huang Yong, Cao Yiming, Wei Hong *et al.*. Theoretical analysis

- and application research of optical film with oblique evaporation [J]. *J. Chongqing University of Science and Technology (Natural Sciences Edition)*, 2010, **12**(3): 189~191
- 黄涌, 曹一鸣, 卫红等. 斜角蒸镀光学薄膜工艺的研究[J]. 重庆科技学院学报(自然科学版), 2010, **12**(3): 189~191
- 8 K. Robbie, M. J. Brett. Sculptured thin films and glancing angle deposition: growth and applications[J]. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1997, **15**(3): 1460~1465
- 9 K. Robbie, C. Shafai, M. J. Brett. Thin films with nanometer-scale pillar microstructure[J]. *J. Mater. Res.*, 1999, **14**(7): 3158~3163
- 10 S. R. Kennedy, M. J. Brett. Porous broadband antireflection coating by glancing angle deposition [J]. *Appl. Opt.*, 2003, **42**(22): 4573~4579
- 11 Shen Zicai, Shao Jianda, Wang Yingjian *et al.*. Theoretical study of graded-index coatings prepared by glancing angle deposition [J]. *Acta Physica Sinica*, 2002, **54**(7): 3069~3074
- 沈自才, 邵建达, 王英剑等. 斜角入射沉积法制备渐变折射率薄膜的理论探讨[J]. 物理学报, 2002, **54**(7): 3069~3074
- 12 J. Q. Xi, M. F. Schubert, J. K. Kim *et al.*. Optical thin-film materials with low refractive index for broadband elimination of Fresnel reflection[J]. *Nature Photonics*, 2007, **1**(3): 176~179
- 13 Pan Yongqiang, Wu Zhensen, Hang Lingxia *et al.*. Study on the interface roughness of multilayer dielectric optical thin film [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2009, **38**(3): 433~436
- 潘永强, 吴振森, 杭凌侠等. 多层介质薄膜膜层间界面粗糙度及光散射的研究[J]. 红外与激光工程, 2009, **38**(3): 433~436
- 14 Pan Yongqiang, Wu Zhensen, Hang Lingxia. Optical thin films interfaces roughness cross-correlated properties and light scattering[J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(6): 916~920
- 潘永强, 吴振森, 杭凌侠. 光学薄膜界面粗糙度互相关特性与光散射[J]. 中国激光, 2008, **35**(6): 916~920