

# 不同基底上 SiO<sub>2</sub> 薄膜红外波段的水吸收特性

李豪<sup>1,2</sup> 易葵<sup>1</sup> 崔云<sup>1</sup> 范正修<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> 中国科学院上海精密机械研究所, 上海 201800; <sup>2</sup> 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要** 研究了 SiO<sub>2</sub> 薄膜的微结构与水吸收特性之间的内在联系, 分别在 Si、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 JGS3 基底应用电子束蒸发沉积 SiO<sub>2</sub> 薄膜。实验用原位傅里叶红外漫反射光谱(*in-situ* DRIFTS)检测薄膜水吸收特性, 并结合原子力显微镜 (AFM) 进行微结构分析。实验发现: 常温吸附状态时, 薄膜表面的孔隙数目越多, SiO<sub>2</sub> 薄膜水吸收量越大; 薄膜表面粗糙度影响薄膜水吸收特性; 升温过程薄膜出现退吸附现象以及蓝移效应。

**关键词** 薄膜; SiO<sub>2</sub> 薄膜; 水吸收特性; 红外漫反射光谱; 原子力量显微镜分析

中图分类号 O484.4 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL201441.0707001

## Substrate Effects on the Water Absorption of Infrared SiO<sub>2</sub> Film

Li Hao<sup>1,2</sup> Yi Kui<sup>1</sup> Cui Yun<sup>1</sup> Fan Zhengxiu<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

<sup>2</sup> University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 10049, China

**Abstract** SiO<sub>2</sub> films are deposited on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, JGS3 and Si substrate by electron beam technology. *In-situ* diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFTS) and atomic force microscope (AFM) tests are used to demonstrate the relationship between the water absorption and the microstructure of the SiO<sub>2</sub> films. The *in-situ* DRIFTS and AFM results indicate that the water absorption is enhanced while number of pores on the film surface increased. The peaks of absorption center is determined by the surface roughness of the films. Blue-shifted of absorption are evidently observed while the temperature increased from 25 °C to 220 °C.

**Key words** thin films; SiO<sub>2</sub> thin films; water absorption; *in-situ* diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy; atomic force microscope

**OCIS codes** 310.6860; 040.6808; 040.3060

## 1 引言

红外光学元件在空间、医疗、科研各领域有广泛的应用。SiO<sub>2</sub> 薄膜具有较好的透光性, 且具有较高的激光损伤阈值以及机械性能牢固的优点, 被广泛应用于光学元件<sup>[1-4]</sup>。在红外波段的光学薄膜元件受到水吸收严重影响, 去除薄膜元件中水吸收, 目前一般采用热处理的办法<sup>[5-8]</sup>, 测量热处理后薄膜本身的吸附状况, 但存在无法测量热处理过程薄膜中水的退吸附状况, 也无法检测在薄膜退火后降温过程中的吸附情况。原位红外光谱 (*in-situ* DRIFTS) 是近年来发展的用于实时检测材料热处理过程的技术。Boudjemaa 等<sup>[9]</sup>通过原位红外光谱

研究了材料热过程中的水催化反应; Abe 等<sup>[10]</sup>高温高压条件下实时检测研究介孔 Si 的水吸收特性; Hu 等<sup>[11]</sup>研究了 IR/SiO<sub>2</sub> 催化剂中水份的吸附与退吸附特性, 他们的研究结果均表明材料中的水吸收与材料的内部微结构有密切联系。薄膜在沉积生长过程中基底效应会强烈影响薄膜结构<sup>[12]</sup>。本文对由于基底效应引起 SiO<sub>2</sub> 薄膜的水吸收特性进行研究, 采用原位红外光谱测量了不同基底的 SiO<sub>2</sub> 薄膜的吸附与退吸附光谱, 并结合原子力显微镜对薄膜表面形貌进行测量分析, 探讨薄膜的水吸收特性与薄膜微结构的关系。

收稿日期: 2013-12-02; 收到修改稿日期: 2014-01-22

作者简介: 李豪 (1986—), 男, 硕士研究生, 主要从事激光薄膜红外波段水吸收方面的研究。

E-mail: li.hao.2008@163.com

导师简介: 易葵 (1970—), 男, 正高级工程师, 主要从事高功率激光薄膜、薄膜制备技术和测试技术等方面的研究。

E-mail: kyi@siom.ac.cn

## 2 实 验

### 2.1 样品制备

采用国产 ZZSX-500A 真空镀膜系统的电子束蒸发方法在 Si 基底( $\phi$  4 mm),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基底( $\phi$  4 mm) 和红外石英 JGS3 基底( $\phi$  4 mm)上沉积  $\text{SiO}_2$  薄膜。 $\text{SiO}_2$  膜材料的红外石英纯度为 99.99%。镀膜过程中本底的真空度为  $5 \times 10^{-3}$  Pa, 镀膜真空室基板温度 300 °C, 镀膜前保持该温度 1.5 h, 充氧  $1 \times 10^{-2}$  Pa。三种基底的膜厚均为 2  $\mu\text{m}$ 。

### 2.2 实验方法

使用原子力显微镜 (AFM) (VEECO Dimension 3100) 观察薄膜的表面形貌, 其横向分辨率为 0.1 nm, 纵向分辨率为 0.01 nm, 每个薄膜样品测量 3 个  $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$  的区域, 取测量平均值。

用原位漫反射光谱仪 (*in-situ* DRIFFT) 测量  $\text{SiO}_2$  薄膜中的水吸附特性平台, 使用 ThermoFisher 公司的 Nicolet FTIR-6700 傅里叶红外光谱仪, 搭载原位漫反射附件 (High Temperature/High Pressure Chamber), 升温精度  $\pm 1$  °C。实验过程中样品在 25 °C ~ 220 °C 范围内升温, 相邻温度点间的升温速率为 6 °C/min, 分辨率 4.00  $\text{cm}^{-1}$ , 实时采集  $\text{SiO}_2$  薄膜在升温过程的红外漫反射图谱。实验测量出不同温度下的  $\text{SiO}_2$  薄膜的吸收图谱, 使用 220 °C 下  $\text{SiO}_2$  薄膜的吸收光谱作为背景图谱, 各温度下的吸收光谱扣除背景图谱得出各温度下  $\text{SiO}_2$  薄膜中的水吸收光谱。

## 3 结果与讨论

### 3.1 不同基底的 $\text{SiO}_2$ 薄膜的水吸附研究

如图 1 所示, 实验测量了常温 (25 °C) 下不同基

底的  $\text{SiO}_2$  薄膜中水吸收的红外光谱。薄膜在外延生长的过程中受到基底的强烈影响, 基底的面型以及沉积温度会强烈影响薄膜的成核过程, 导致不同基底的  $\text{SiO}_2$  薄膜的结构不同, 以致水吸附量不同。实验表明, 不同基底的  $\text{SiO}_2$  薄膜在 3000 ~ 3600  $\text{cm}^{-1}$  区间均有明显的宽谱水吸收峰, 且水峰的相对强度很大, 说明电子束蒸发的薄膜较为疏松, 受到水吸收的强烈影响。

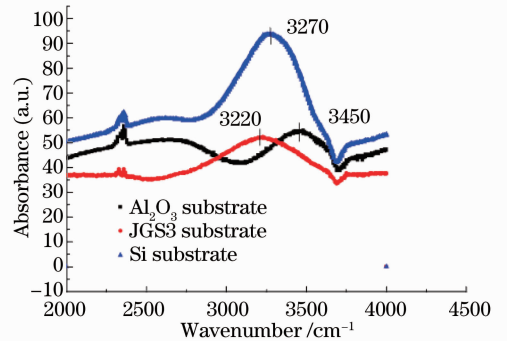


图 1 常温 (25 °C) 下不同基底的  $\text{SiO}_2$  薄膜水吸收分析

Fig. 1 Water absorption in  $\text{SiO}_2$  films on different substrates at 25 °C

表 1 材料中吸收态的水在近红外区 3000 ~ 3700  $\text{cm}^{-1}$  之间包含两个特征峰, 分别是位于 3425.50  $\text{cm}^{-1}$  的自由水分子的反对称伸缩振动峰和 3250  $\text{cm}^{-1}$  的自由羟基峰<sup>[13]</sup>。如图 1 所示, 不同基底的  $\text{SiO}_2$  的水吸收峰不同, Si 基的  $\text{SiO}_2$  薄膜位于 3270  $\text{cm}^{-1}$ , JGS3 基的  $\text{SiO}_2$  薄膜为 3220  $\text{cm}^{-1}$ , 而  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基底的  $\text{SiO}_2$  薄膜在 3450  $\text{cm}^{-1}$ 。薄膜中的水峰是由自由水吸收峰和自由羟基吸收峰叠加而成, 水吸收峰的位置代表着薄膜中的自由水和自由羟基的混合比例, 说明  $\text{SiO}_2$  薄膜的内部结构还会影响水分的吸附占比。

表 1 近红外波段材料中水吸收特征峰<sup>[13]</sup>

Table 1 Adsorbed water vibrations in the material of infrared (MIR)<sup>[13]</sup>

Frequency / ( $\text{cm}^{-1}$ , $\mu\text{m}$ )	Water type	Vibration mode	Samples
3430, 2.91	Water molecules	Asymmetric, $\nu_3$	Synthetic hematite
3150, 3.17	OH groups	Symmetric, $\nu_1$	Synthetic hematite
3430, 2.91	Water molecules	Asymmetric, $\nu_3$	MgO
3135, 3.19	OH groups	Symmetric, $\nu_1$	MgO

$\text{Al}_2\text{O}_3$  基底的  $\text{SiO}_2$  薄膜的水吸收峰在 3450  $\text{cm}^{-1}$ , 接近自由水吸收峰 3425  $\text{cm}^{-1}$ , 表明吸附态中自由水分子吸收对整体的吸收起主要作用; JGS3 和 Si 基底的水吸收峰接近自由羟基峰 3200  $\text{cm}^{-1}$ , 薄膜常温下吸附态中自由羟基的占比大, 对说明 JGS3 和 Si 基底的整体的吸收贡献较大。由于薄膜中的自由水分子集中于薄膜表层, 所以薄

膜的表面形貌强烈影响薄膜中的水分子含量, 从而影响薄膜的水吸收特性。

### 3.2 实时升温薄膜中水吸收分析

图 2 为不同基底下的  $\text{SiO}_2$  薄膜在升温过程中的原位红外光谱, 总体而言不同基底的透射图谱比较一致, 随温度升高, 水份不断退吸附,  $\text{SiO}_2$  薄膜的

透射率不断升高。三种基底的 SiO<sub>2</sub> 薄膜在升温过程中的水峰强度明显下降, 相对强度逐渐减弱。说明退火工艺可以有效减少电子束蒸发的 SiO<sub>2</sub> 薄膜的水吸收的影响。三种样品的红外透射光谱随温度升高均出现蓝移现象。水吸收峰由自由水分子吸收

和自由羟基吸收组成, 蓝移现象表明加热过程中自由水分子率先退吸附。实验结果表明, 原位红外光谱能够较好的实时观察到薄膜升温过程的比较弱的吸收峰, 实现薄膜热过程的实时检测。

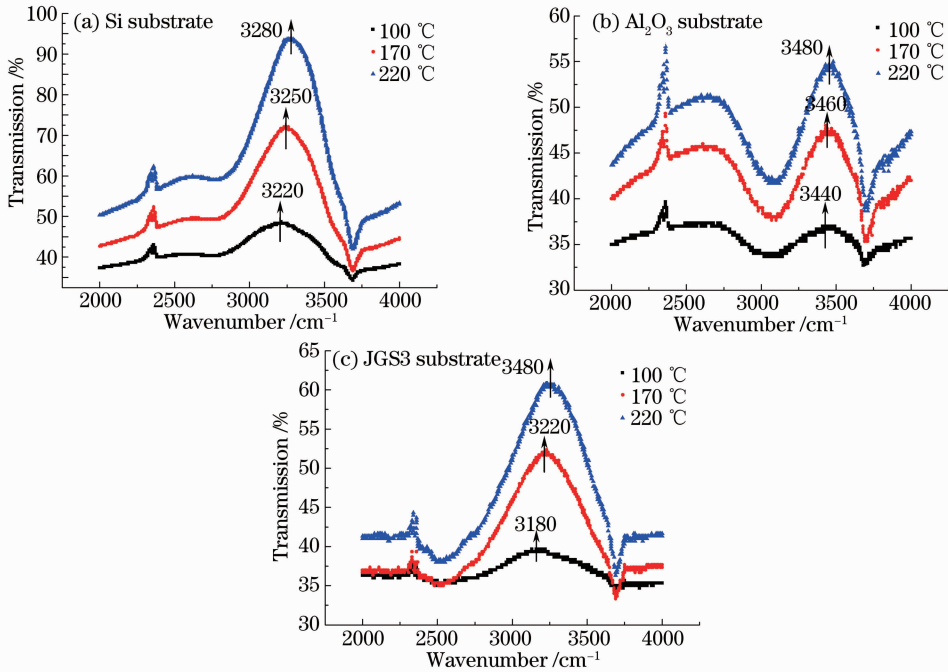


图 2 不同基底上 SiO<sub>2</sub> 薄膜的升温透射曲线

Fig. 2 Transmission of SiO<sub>2</sub> films on different substrates in the thermal progress

### 3.3 AFM 分析

为了研究薄膜表面形貌与吸附特性的关系, 如图 3 所示, 对不同基底的 SiO<sub>2</sub> 薄膜表面形貌进行

AFM 测量, 得到了包含 SiO<sub>2</sub> 薄膜的表面形貌、孔径大小以及孔隙数目。从图 3 可以看出三种基底的 SiO<sub>2</sub> 薄膜表面的孔径大小比较接近, 薄膜表面孔隙

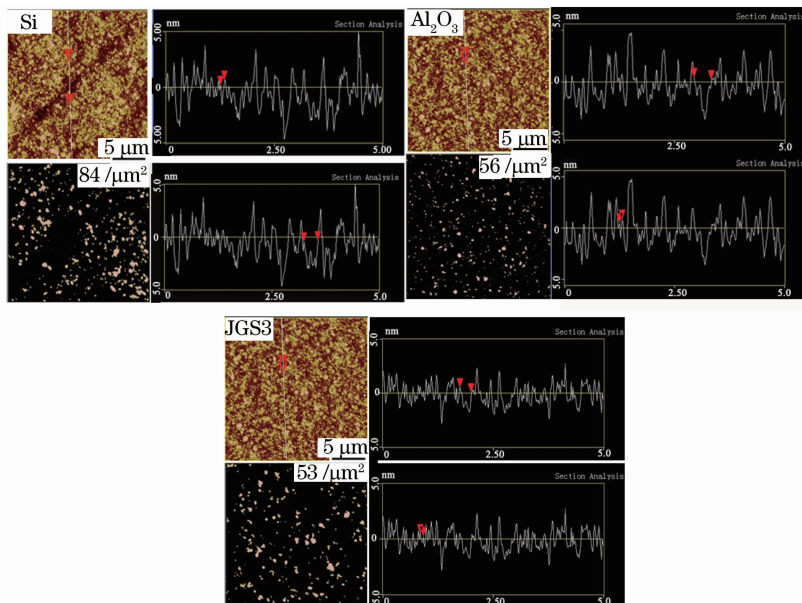


图 3 不同基底的 SiO<sub>2</sub> 薄膜 AFM 分析

Fig. 3 Atomic force microscope (AFM) pattern of SiO<sub>2</sub> films on different substrates

的数量分别为 Si 基底 SiO<sub>2</sub> 薄膜 84 个/ $\mu\text{m}^2$ , JGS3 基底 SiO<sub>2</sub> 薄膜 56 个/ $\mu\text{m}^2$  以及 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基底 SiO<sub>2</sub> 薄膜 53 个/ $\mu\text{m}^2$ 。薄膜表面的孔隙数目以及孔径大小对薄膜中自由水吸附有直接影响。结合图 1 所示, 孔隙数目最多的 Si 基底 SiO<sub>2</sub> 薄膜水吸收最大, 孔隙数目最少的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基底 SiO<sub>2</sub> 薄膜水吸收最小。

对常温下薄膜中吸收峰位进行分析, 薄膜中位于 3000~3500 cm<sup>-1</sup> 波数区间的红外吸收峰是由薄膜中的自由羟基峰 (3200 cm<sup>-1</sup>) 和自由水分子峰 (3500 cm<sup>-1</sup>) 叠加而成, 所以不同位置的吸收峰代表自由羟基和自由水分子混合比例不同。根据 AFM 分析结果, 发现水分子和自由羟基的吸附比例和薄膜表面的粗糙度有关, 粗糙度越大, 越不利于体积相对大的自由水分子吸附, 导致自由羟基占比就相对较多, 吸收峰位就越接近自由羟基峰位 3200 cm<sup>-1</sup>。如粗糙度大的 Si 基薄膜和 JGS3 薄膜的粗糙度分别为 1.658 nm 和 1.661 nm, 它们的吸收峰位分别为 3270 cm<sup>-1</sup> 和 3250 cm<sup>-1</sup>。相反, 粗糙度较小的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基底薄膜 (1.331 nm), 有利于自由水分子的吸附, 其吸收峰在 3450 cm<sup>-1</sup>, 接近自由水峰 3500 cm<sup>-1</sup> 处。

## 4 结 论

实验采用原位红外光谱测量了 SiO<sub>2</sub> 薄膜升温过程中水分子的吸收与退吸附特性, 同时使用原子力显微镜测量 SiO<sub>2</sub> 薄膜的表面形貌。结合 SiO<sub>2</sub> 薄膜的吸收光谱以及面型特性分析, 表明薄膜表面孔隙的数量越多, 吸收越强, 薄膜表面的粗糙度对薄膜中自由水与羟基的混合占比有重要影响。分析认为薄膜表面的孔隙对自由水的吸附有重要影响, 对薄膜的水吸收起主要作用。SiO<sub>2</sub> 薄膜的退吸附实验表明, 升温过程中 SiO<sub>2</sub> 薄膜的透射率增加, 可以减弱水吸收峰强度; 吸收光谱出现蓝移现象。分析认为薄膜中的自由水分子率先蒸发, 对薄膜退吸附起主要作用。

## 参 考 文 献

- 1 Kintaka K, Nishi J, Mizutani A, *et al.*. Ntireflection microstructures fabricated upon fluorine-doped SiO<sub>2</sub> films[J]. *Opt Lett*, 2001, 26(21): 1642-1644.
- 2 Zhao Y A, Wang T, Zhang D W, *et al.*. Laser conditioning and multi-shot laser damage accumulation effects of HfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> antireflective coatings[J]. *Appl Surf Sci*, 2005, 245(1): 335-339.
- 3 Pinard L, Sassolas B, Flaminio R, *et al.*. Toward a new generation of low-loss mirrors for the advanced gravitational waves interferometers[J]. *Opt Lett*, 2011, 36(8): 1407-1409.
- 4 Chand N, Johnson J E, Osenbach J W, *et al.*. Molecular-beam deposition of high-quality silicon-oxide dielectric films[J]. *J Cryst Growth*, 1995, 148(4): 336-344.
- 5 Nakata S, Kato T, Ozaki S, *et al.*. Improvement of charge trapping characteristics of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al-rich Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> stacked films by thermal annealing[J]. *Thin Solid Films*, 2013, 542: 242-245.
- 6 Huang J, Zeng Y, Wang W, *et al.*. Reduction of residual stress in SiO<sub>2</sub>-matrix silicon nano-crystal thin films by a combination of rapid thermal annealing and tube-furnace annealing[J]. *Physic Status Solid Applications and Materials Science*, 2013, 210(3): 528-532.
- 7 Ha T, Park H, Jang H, *et al.*. Study on the thermal stability of ordered mesoporous SiO<sub>2</sub> film for thermal insulating film[J]. *J Cryst Growth*, 2012, 158: 123-128.
- 8 Zhang Q, Yoon S F, Zhgoon S, *et al.*. Study of diamond-like carbon films on LiNbO<sub>3</sub>[J]. *Thin Solid Films*, 2000, 360(1-2): 274-277.
- 9 Boudjemaa A, Daniel C, Mirodatos C, *et al.*. *In situ* DRIFTS studies of high-temperature water-gas shift reaction on chromium-free iron oxide catalysts[J]. *Comptes Rendus Chimie*, 2011, 14(6): 534-538.
- 10 Abe J, Hirano N, Tsuchiya N. Infrared spectroscopic study of water in mesoporous silica under supercritical conditions[J]. *J Mater Sci*, 2012, 47(23): 7971-7977.
- 11 Hu G, Zhu L, Jia A, *et al.*. *In situ* real-time diffuse reflection infrared fourier transform spectroscopy (DRIFTS) study of hydrogen adsorption and desorption on Ir/SiO<sub>2</sub> catalyst [J]. *Applied Spectroscopy*, 2012, 66(5): 600-605.
- 12 Wang He, He Hongbo, Zhang Weili. Substrate effects on the microstructure and mechanical properties of SiO<sub>2</sub> thin films[J]. *J Inorganic Materials*, 2013, 28(6): 653-658.  
王 河, 贺洪波, 张伟丽. 不同基底 SiO<sub>2</sub> 薄膜的显微结构和力学性能[J]. *无机材料学报*, 2013, 28(6): 653-658.
- 13 Richard T, Mercury L, Poulet F, *et al.*. Diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy as a tool to characterise water in adsorption/confinement situations[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 304(1): 125-136.

栏目编辑: 张浩佳