

离子束溅射氧化物薄膜的中红外特性

李 定^{1,2} 熊胜明¹

¹中国科学院光电技术研究所, 四川 成都 610209

²中国科学院大学, 北京 100039

摘要 以离子束溅射沉积(IBSD)方法制备了 Al_2O_3 、 Nb_2O_5 单层膜,用红外可变角度光谱椭圆偏振仪(IR-VASE)测试了薄膜的光学常数。用原子力显微镜(AFM)测量了单层膜的表面形貌及表面粗糙度,计算了单个表面的总积分散射(TIS)。以 Nb_2O_5 和 Al_2O_3 为高低折射率材料设计并制备了 $2.7\ \mu\text{m}$ 高反射膜。最后对单层膜进行了环境实验检测。结果表明,制备的薄膜在中红外波段具有高的折射率和低的消光系数,光滑的表面特性和极低的表面散射损耗;在 $2.7\ \mu\text{m}$ 波段没有发现由于水吸收导致的消光系数的增大;制备的反射膜在 $2.7\ \mu\text{m}$ 反射率达到了99.63%,接近于理论计算值。薄膜顺利通过了一系列环境实验,显示其优良的环境稳定性。

关键词 薄膜; 氧化物薄膜; 离子束溅射; 中红外; 水吸收

中图分类号 O484.4

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201542.0107002

Mid-Infrared Properties of Oxide Coatings Prepared by Ion Beam Sputtering Deposition

Li Ding^{1,2} Xiong Shengming¹

¹*Institute of Optics and Electronics, Chinese Academy of Sciences, Chengdu, Sichuan 610209, China*

²*University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China*

Abstract Single layer Al_2O_3 , Nb_2O_5 films are prepared by ion beam sputtering deposition (IBSD). Optical constants are measured by infrared variable angle spectroscopic ellipsometer (IR-VASE). Surface topography and roughness of these films are investigated by atomic force microscopy (AFM). $2.7\ \mu\text{m}$ dielectric mirror is prepared using Nb_2O_5 and Al_2O_3 as high and low refractive index materials. The environmental stability of single layer films is tested. The results show that asdeposited films have relatively high refractive index, low extinction coefficient, excellent surface morphology and extremely low scattering loss. There is no water absorption in these films which can lead to great increase in extinction coefficient at the $2.7\ \mu\text{m}$ band. The measured reflectance of $2.7\ \mu\text{m}$ $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ mirror is 99.63%, close to theoretical value. All the films have passed the environmental tests, showing that oxide coatings fabricated by IBSD are stable and durable in hash environment.

Key words thin films; oxide thin films; ion beam sputtering; mid-infrared; water absorption

OCIS codes 310.1620; 310.4165; 310.6188; 310.6860

1 引 言

氧化物薄膜具有优越的机械、光学性能以及良好的环境稳定性,被广泛应用于可见近红外波段制备各种低损耗光学薄膜。然而,有关氧化物应用于中红外波段,特别是在制备谐振腔反射镜方面的报导很少。早期国外研究人员对氧化物薄膜的中红外特性进行了一定的探索^[1-5],并得出了一些有用的结论。在 $2.7\ \mu\text{m}$

收稿日期: 2014-08-15; 收到修改稿日期: 2014-09-11

作者简介: 李 定(1989—),男,硕士研究生,主要从事光学薄膜方面的研究。E-mail: dingfengju321@126.com

导师简介: 熊胜明(1964—),男,博士,研究员,主要从事光学薄膜方面的研究。E-mail: xsm@ioe.ac.cn

波段,主要是采用 ZnSe、ZnS 以及氟化物为材料制备高反膜,由于存在较强的水吸收,反射率很难达到 99% 以上。在国内,氧化物被用来制备中红外 3~5 μm 波段增透及保护膜^[6-7],关于氧化物的中红外特性及高反膜的研究制备,还未见报导。其原因有两方面:1) 氧化物的晶格振动吸收带相比于常用的中远红外材料(如氟化物、硫化物和硒化物等)更靠近短波方向,其双声子吸收边缘可能会延伸到中红外波段^[3,8],造成不可避免的本征吸收;2) 在中红外波段,包含 H₂O、CO₂ 和 C-H 等分子和化学键的振动吸收峰^[9-11],其中以 3400 cm^{-1} 为中心的水吸收峰最为强烈,常规热蒸发制备的氧化物薄膜多为柱状结构,聚集密度低,容易吸收水汽,导致在中红外波段产生强烈吸收^[12-13],即使对基板加热也不能完全消除这种吸收。

离子束溅射沉积(IBSD)是一种制备高质量光学薄膜的沉积方法,制备的薄膜具有很高的聚集密度和接近于块状材料的折射率,能够有效的减小水吸收的影响。本文开展以离子束溅射为沉积方法、基于氧化物的中红外薄膜研制工作,制备了单层 Al₂O₃、Nb₂O₅ 薄膜,对薄膜的中红外光学特性,表面结构和散射特性以及环境稳定性做了研究和分析,同时以 Al₂O₃ 为低折射率材料,Nb₂O₅ 为高折射率材料制备了 2.7 μm 波段高反膜,取得较为理想的结果。

2 实 验

实验所用镀膜设备为美国 Veeco 公司生产的 Spector 离子束溅射镀膜机,其内部结构如图 1 所示。图中部件 1 为水冷靶架,靶架可安装三种不同的靶材,控制靶架转动可在不同靶材之间切换;部件 2 和 3 分别为辅助离子源和主离子源,主离子源发出的高能氩离子束轰击靶材,通过动量传递使靶材原子(原子团)获得足够的动能而脱离靶材表面,射向基板;辅助离子源一般通入氧和氩的混合气体,通过对生长中薄膜的轰击,可以使薄膜进一步致密,同时改善薄膜的化学计量比。部件 4 为四行星工件盘,镀膜过程中,4 个小行星盘在绕主轴公转的同时进行自转,以改善薄膜的厚度均匀性。部件 5 为真空室门。

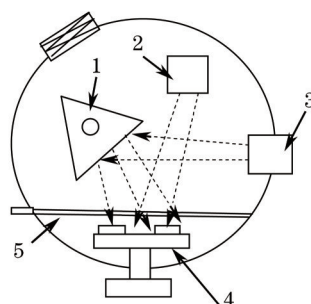


图 1 离子束溅射镀膜机示意图

Fig.1 Schematic representation of IBSD system

表 1 为镀膜过程中离子源的主要参数。实验本底真空均小于 5×10^{-4} Pa,工作真空维持在 4.2×10^{-2} Pa 左右。为进一步改善薄膜的化学计量比,使薄膜充分氧化,通过进氧管向真空室通入 O₂ 气体,制备 Al₂O₃ 和 Nb₂O₅ 薄膜时 O₂ 流量分别为 8 mL/min 和 25 mL/min。溅射所用靶材分别为金属 Al 靶(纯度 99.999%)和 Nb(纯度 99.95%)靶,基底为 $\Phi 30 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 的硅片。薄膜厚度通过时间监控方式进行,镀膜过程中基片不加热。

表 1 制备参数

Table 1 Deposition parameters

	Main ion source			Assist ion source		
	Beam voltage /V	Beam current /mA	Gas flow /(mL/min)	Beam voltage /V	Beam current /mA	Gas flow /(mL/min)
Al ₂ O ₃	1250	600	18(Ar)	250	200	24(O ₂)+8(Ar)
Nb ₂ O ₅	1250	450	18(Ar)	250	200	24(O ₂)+8(Ar)

样品镀制完成后,采用红外可变角度光谱椭圆偏振仪(以下简称椭偏仪)测试了薄膜的中红外光学常数,用原子力显微镜(AFM)测试了薄膜的表面形貌和表面粗糙度,并对薄膜进行了一系列环境稳定性实验。根据单层膜的光学特性设计并制备了 2.7 μm 高反射膜,对测试结果和理论值之间的差异进行了分析。

3 研究结果及分析

3.1 样品的光学特性

用椭偏仪测量了薄膜的红外光学常数,图2(a)、(b)分别对应 Al₂O₃和 Nb₂O₅的光学常数色散曲线。从折射率曲线看,Al₂O₃和 Nb₂O₅薄膜均具有较大的折射率,在 2.7 μm 波长的折射率分别达到了 1.625 和 2.164。Al₂O₃在 2~6 μm 整个中红外波段的消光系数近似为 0,已经小于椭偏仪的测量精度,说明在这一波段薄膜的吸收非常小;Nb₂O₅的消光系数在 2.7 μm 波长约为 2.4×10⁻⁴,相比于 Al₂O₃偏大,其原因可能是靶材纯度不够高,存在少量杂质,在溅射过程中随靶材原子一起到达基板,并被埋置在薄膜中,形成杂质缺陷,从而导致吸收增加,但是已能满足 2.7 μm 高反膜的制备需求。从椭偏仪的测试结果来看,薄膜的消光系数并没有在 2.7 μm 水吸收波段出现峰值,说明薄膜的水吸收非常微弱,这也反应了离子束溅射制备的薄膜具有很高的聚集密度。

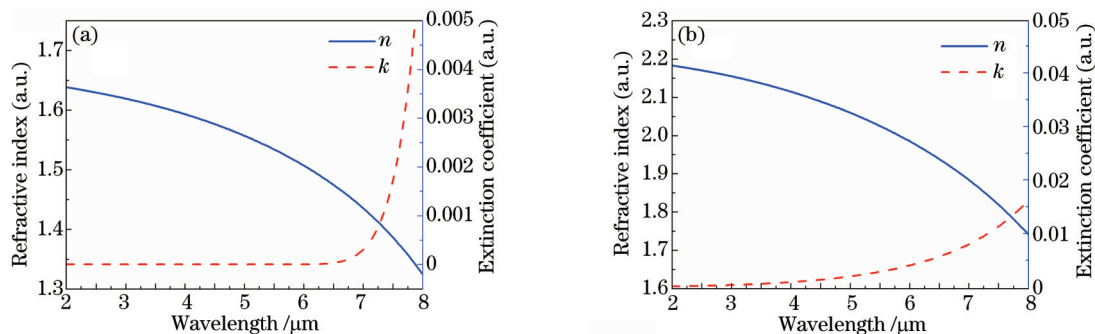


图2 薄膜的光学常数色散曲线。(a) Al₂O₃; (b) Nb₂O₅

Fig.2 Dispersion curves of thin films. (a) Al₂O₃; (b) Nb₂O₅

3.2 样品的表面粗糙度和散射

薄膜的散射损耗可分为体散射和表面散射,对于厚度较大、层数较多的全介质高反膜,散射将制约着其反射率的提高。表面散射与薄膜的表面粗糙度有密切关系,根据标量理论可推导出表面的总积分散射(TIS)和表面均方根粗糙度的关系为^[14]

$$f_{\text{TIS}} = R_0 \left(\frac{4\pi\sigma n_0}{\lambda} \right)^2 + T_0 \left[\frac{2\pi\sigma}{\lambda} (n_f - n_0) \right]^2, \quad (1)$$

式中 R_0 、 T_0 分别为理想光滑表面的反射率和透射率, n_f 、 n_0 分别为薄膜和入射介质的折射率, σ 为界面的均方根粗糙度。公式右边第一项为反射散射,第二项为透射散射。

图3为用AFM测得的薄膜表面形貌结果,表2为薄膜对应的粗糙度以及由(1)式计算得到的总积分散射值。由图3及表2可以发现,两种氧化物薄膜均具有非常平整的表面形貌,其均方根(RMS)值均在 0.1 nm 量级,计算得到的总积分散射值达到了可以忽略的程度。说明离子束溅射制备的氧化物薄膜具有高的表面质量和极低的表面散射损耗。

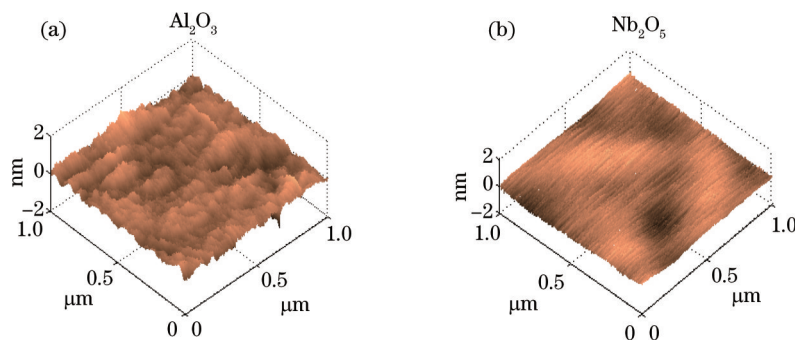


图3 Al₂O₃、Nb₂O₅薄膜的AFM表面形貌图

Fig.3 Surface morphology of Al₂O₃, Nb₂O₅ thin films measured by AFM

表2 薄膜的表面RMS粗糙度和总积分散射值

Table 2 RMS and TIS values of films

	Al ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅
RMS /nm	0.175	0.121
TIS (λ=2.7 μm)	8.9×10 ⁻⁸	1.25×10 ⁻⁷

3.3 高反射膜的研究及制备

吸收和散射是制约薄膜反射率提高的两个重要因素。体散射和薄膜内部的微观结构和表面粗糙度有关,无法用简单的表达式给出^[10]。离子束溅射制备的薄膜多为无定形结构,体散射一般很小;对于层数足够多、高低折射率交替的λ/4膜堆,假设每层膜的表面粗糙度σ都相等,可以通过下面公式^[14]

$$f_{\text{SSL}} = 32\pi^2 n_0 n_H \left(\frac{n_H - n_L}{n_H + n_L} \right) \left(\frac{\sigma}{\lambda_0} \right)^2, \quad (2)$$

来计算膜系总的表面散射(SSL)。经计算,在2.7 μm处总表面散射 $f_{\text{SSL}}=4.07 \times 10^{-7}$ (为方便计算,假定σ为单层膜中表面粗糙度较大者),可见其散射很小,因此在下面的计算中,只考虑消光系数带来的吸收损耗。膜系结构设计为Sub(LH)¹³Air,中心波长λ₀=2.7 μm。其中Sub为硅基底,Air代表空气(入射介质),H和L分别代表λ₀/4光学厚度的高低折射率膜层。靠近基板的第一层选择低折射率材料将能得到更高的反射率。根据3.1小结所得的光学常数计算其反射率($n_H=2.164, k_H=2.4 \times 10^{-4}; n_L=1.625, k_L=0$),理论结果为R=99.86%,薄膜制备完成后用傅里叶红外光谱仪测试其透射率(入射角为0°)和反射率(入射角为15°)曲线,结果如图4所示。在2.7 μm处,反射率达到了R=99.63%,剩余透射率为0.08%,从透射光谱曲线可以看到,高反膜的中心波长约为2.68 μm,与设计值较吻合。反射率曲线相比于透射率曲线向短波方向漂移,其原因是测反射时入射角最小只能达到15°而非0°,而薄膜的光学厚度随着入射角的增大而减小,其中心波长也会变小。在15°入射的情况下,理论反射率为99.83%,实测反射率比理论值偏小,分析有以下原因:1)虽然Al₂O₃的消光系数很小,低于椭偏仪的测量精度,但实际上仍存在一定的吸收;2)由于厚度监控存在误差,用椭偏仪测得的折射率也存在一定误差,导致薄膜的实际光学厚度偏离设计值,造成光学厚度不匹配,也会导致反射率下降。

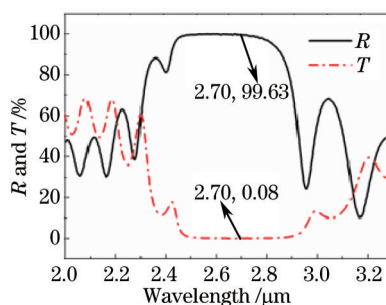


图4 2.7 μm膜的透反射光谱曲线

Fig.4 Transmission and reflection curves for 2.7 μm mirror

3.4 薄膜的环境稳定性实验

薄膜元件工作在不同的领域,容易受周围环境变化的影响,使薄膜的光谱曲线产生漂移、退化、吸收增大,表面出现起泡、开裂甚至膜层脱落等现象。根据《GJB 2485-1995 光学膜层通用规范》,对Al₂O₃和Nb₂O₅单层膜进行了湿热、盐雾、水溶性、特殊高温等一系列环境实验。薄膜分别在60℃、相对湿度为100%的湿热箱中存放24h、在35℃的盐雾箱中用质量分数为5%的盐溶液喷雾24h、在蒸馏水中浸泡24h,以及在300℃的温度下烘烤6h。在经湿热、盐雾和水溶性实验后,薄膜的透射光谱曲线没有发生明显的漂移和降低,在显微镜下观察薄膜的表面,没有发生起皮、起泡现象;在经高温烘烤实验后,薄膜没有发生龟裂及其他形式的破损现象,说明离子束溅射制备的氧化物薄膜具有良好的环境稳定性。

4 结 论

传统热蒸发制备的薄膜多为柱状结构、结构疏松、容易吸附水汽,导致在2.7 μm激光波段产生强烈的吸

收。离子束溅射制备的薄膜具有很高的聚集密度,能够大大减小水吸收的影响。实验结果表明,离子束溅射制备的 Al_2O_3 和 Nb_2O_5 薄膜基本消除了水吸收,薄膜具有高的折射率和低的消光系数,良好的表面特性和极低的表面散射损耗。以 Al_2O_3 和 Nb_2O_5 薄膜材料制备的高反膜在 $2.7\ \mu\text{m}$ 波段的反射率达到99.63%,接近于理论设计值。薄膜顺利通过了一系列环境实验,说明离子束溅射制备的氧化物薄膜具有很强的环境稳定性。

参 考 文 献

- 1 J A Harrington, J E Rudisill, M Braunstein. Thin-film $2.8\ \mu\text{m}$ and $3.8\ \mu\text{m}$ absorption in single-layer films[J]. Appl Opt, 1978, 17(17): 2798-2801.
- 2 D Jennifer, T Kruschwitz, W T Pawlewicz. Optical and durability properties of infrared transmitting thin films[J]. Appl Opt, 1997, 36(10): 2157-2159.
- 3 K L Lewis, A M Pitt, M Corbett, *et al.*. Progress in optical coatings for the mid-infrared[C]. SPIE, 1996, 2966: 166-176.
- 4 J R Milward, K L Lewis, A M Pitt, *et al.*. Laser damage issues for mid-IR optical parametric oscillator mirrors[C]. SPIE, 1993, 2114: 220-230.
- 5 K H Guenther, P Sachdeva, Z Taubenfeld. Infrared properties ($3\text{-}5\ \mu\text{m}$) of ion plated thin films[C]. SPIE, 1989, 1112: 417-423.
- 6 Li Yungang. Optimum Preparation and Evaluation of $\text{SiO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ Antireflective Film for Infrared Window Application[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2010. 47-52.
李云刚. 红外窗口用二氧化硅/氧化钇增透膜的优化制备与评价[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010. 47-52.
- 7 Feng Liping. Design, Preparation and Properties of Middle-Wave Infrared Antireflective and Protective Films on Sapphire Substrates [D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2006. 45-140.
冯丽萍. 蓝宝石衬底上中红外增透保护膜系的设计、制备及性能[D]. 西安: 西北工业大学, 2006. 45-140.
- 8 Zhang Long, Chen Lei, Fan Youyu, *et al.*. Development of mid-infrared transmitting glasses window and applications[J]. Acta Optica Sinica, 2011, 31(9): 0900134.
张 龙, 陈 雷, 范有余, 等. 中红外玻璃材料发展及其前沿应用[J]. 光学学报, 2011, 31(9): 0900134.
- 9 P V Ashrit, S Badilescu, F E Girouard, *et al.*. Water absorption studies in thin films by the IR attenuated total reflection method[J]. Appl Opt, 1989, 28(3): 420-422.
- 10 E D Palik, J W Gibson, R T Holm, *et al.*. Infrared characterization of surfaces and coatings by internal-reflection spectroscopy[J]. Appl Opt, 1978, 17(11): 1776-1785.
- 11 Huang Wei. Study on Thin Films Technology for Mid-Far-Infrared Laser Coatings[D]. Chengdu: Sichuan University, 2005. 1-9.
黄 伟. 中远红外激光薄膜技术研究[D]. 成都: 四川大学, 2005. 1-9.
- 12 Li Hao, Yi Kui, Cui Yun, *et al.*. Substrate effects on the water absorption of infrared SiO_2 Films[J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(7): 0707001.
李 豪, 易 葵, 崔 云, 等. 不同基底上 SiO_2 薄膜红外波段的水吸收特性[J]. 中国激光, 2014, 41(7): 0707001.
- 13 Xu cheng, Dong Hongcheng, Xiao Qiling, *et al.*. Optical properties and laser-induced damage threshold of Ta_2O_5 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 Ta_2O_5 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.
- 14 Tang Jinfa, Gu Peifu, Liu Xu, *et al.*. Modern Optical Thin Film Technology[M]. Hangzhou: Zhejiang University Press, 2006. 385-390.
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. 385-390.

栏目编辑: 张浩佳