

文章编号: 0253-2239(2005)07-1005-4

TiO₂ 膜消光系数的确定及制备参量的影响*

顾培夫 陈海星 艾曼灵 章岳光 刘旭

(浙江大学现代光学仪器国家重点实验室, 杭州 310027)

摘要: 基于窄带干涉滤光片的峰值透射率测量可以直接反演出薄膜的消光系数,从而得到了一种简易而又精确的评价薄膜微弱损耗的新方法。阐述了确定弱吸收薄膜消光系数的基本原理,并分析了这种评价方法的基本精度。讨论了离子束溅射 TiO₂ 薄膜的制备参量对薄膜消光系数的影响。发现溅射速率和氧分压是影响 TiO₂ 薄膜损耗的灵敏因素。在保持其它参量不变的条件下,溅射速率从 0.35 nm/s 下降到 0.23 nm/s, TiO₂ 薄膜的消光系数从 3.9×10^{-5} 下降到 2.1×10^{-5} ; 辅助离子源的 Ar:O 比从 1:2 变化为 1:4, 对应的消光系数从 5.6×10^{-5} 下降到 2.3×10^{-5} 。此外,随着基板温度的提高,损耗也会有所增加。TiO₂ 薄膜消光系数评价的合理性表明由窄带滤光片的峰值透射率来反演薄膜的消光系数是可行的。

关键词: 薄膜光学; 消光系数; 窄带滤光片; 离子束溅射; TiO₂ 薄膜

中图分类号: O484 文献标识码: A

Determination of the Extinction Coefficient of TiO₂ and Effect of Preparation Parameters

Gu Peifu Chen Haixing Ai Manling Zhang Yueguang Liu Xu

(State Key Laboratory of Modern Optical Instrumentation, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract: Based on measurement of peak transmittance of narrow band filter, the extinction coefficient of a weakly absorbing thin film can directly be calculated. This is a new method used for determination of the extinction coefficients of weakly absorbing thin films with ease to do and very high precision. The principle of measurement is illustrated and the precision of this method is analyzed. The effect of preparation parameters on the extinction coefficients of TiO₂ films deposited by ion-beam-sputtering is discussed. The experiment shows that the deposition rate and ratio of Ar:O₂ during the deposition are important factors. When the rate reduces from 0.35 nm/s to 0.23 nm/s, the extinction coefficient of TiO₂ film falls from 3.9×10^{-5} to 2.1×10^{-5} ; and when the ratio of Ar:O changes from 1:2 to 1:4, the extinction coefficient of TiO₂ film falls from 5.6×10^{-5} to 2.3×10^{-5} . In addition, the optical loss increases with substrate temperature rising. It is proved that the determination of the extinction coefficient of weakly absorbing thin films, by means of measured peak transmittance of narrow band filter, is a successful method.

Key words: thin film optics; extinction coefficient; narrow band filter; ion-beam-sputtering; TiO₂ film

1 引言

TiO₂ 薄膜既坚硬折射率又高,与 SiO₂ 配合可以制成低吸收、低膨胀系数($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)和低应力($2 \times 10^8 \text{ N/m}^2$)的多层膜^[1],因而在微纳光电子器件^[2]、激光技术^[3]、光通信和光显示等领域得到了广泛的应用。遗憾的是,由于 TiO₂ 在成膜过程中易于生成多种低价氧化物而产生化学计量上的变化,因而

常常光学损耗显著增大。在典型的情况下, TiO₂ 薄膜的消光系数会比其相应的大块材料增加至少 5 个数量级,因此研究 TiO₂ 薄膜的成膜技术和制备参量对减小其光学损耗是至关重要的。

对 TiO₂ 薄膜的研究有过许多报道。Bennett 等^[4]全面地比较了各种成膜技术对 TiO₂ 薄膜性质的影响。Ebert^[5]完善地发展了活性反应蒸发技术,

* 国家自然科学基金(60478038)资助课题。

作者简介: 顾培夫(1944~),男,浙江绍兴人,浙江大学教授,主要从事光学与光电子薄膜以及光电显示技术的教学和研究工作。E-mail: gupeifu@zju.edu.cn

收稿日期: 2004-08-10; 收到修改稿日期: 2004-11-30

用电离或激活氧显著地降低了 TiO_2 薄膜的吸收。Chiao 等^[6]用 Ti_2O_3 作为初始膜料获得了光学常数可重复的 TiO_2 膜。而更多的学者^[1,7]用离子辅助技术对 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 多层膜作了深入的研究。在 TiO_2 薄膜损耗测量方面,一个特别有用的方法就是包络线法,但是这种方法即使对 TiO_2 那样的高折射率材料,反演的折射率和消光系数精度都不高,当反射率绝对误差为 0.2% 时才能保证求得 10^{-2} 数量级的折射率相对精度,而消光系数通常只能求到 10^{-4} 数量级,无法得到更小的消光系数,因此对于微弱损耗的测量包络线法并非很适宜。光热偏转法是测量薄膜微弱吸收的一种非常灵敏的方法^[8],根据我们的实验,在信噪比 $S/N=1$ 的情况下,吸收率的测量灵敏度可达到 2.7×10^{-6} ,但是其定标测量的原理性误差对不同的薄膜高达 30%~60%。椭圆偏振法是另一种能够测量弱吸收膜消光系数的方法^[9],其光学常数的测试灵敏度非常高,但是薄膜的表面层和折射率非均匀性导致其光学常数的测试精度甚至低于光度包络线法。

基于窄带干涉滤光片的峰值透射率测量,可以方便地反演出薄膜的消光系数,从而为精确评价弱吸收薄膜的消光系数提供了一种新的方法。借助于这种评价方法,分析了离子束溅射 TiO_2 薄膜的制备参量对其消光系数的影响。发现溅射速率从 0.35 nm/s 下降到 0.23 nm/s, TiO_2 薄膜的消光系数从 3.9×10^{-5} 下降到 2.1×10^{-5} ; 辅助离子源的氩氧原子数比从 1:2 变化为 1:4, 对应的消光系数从 5.6×10^{-5} 变化到 2.3×10^{-5} 。此外,随着基板温度从 80 °C 提高到 180 °C, 损耗也会从 2.5×10^{-5} 增加到 3.4×10^{-5} 。 TiO_2 薄膜消光系数评价的合理性表明由窄带滤光片的峰值透射率来反演薄膜的消光系数是一种可行的方法。

2 实 验

实验采用离子束溅射沉积 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 薄膜。ION TECH 16 cm 射频离子源使放电室的 Ar 气有效地电离, 电离产生的离子由屏栅正电位聚焦、加速栅的负电场加速后, 经中和器电子中和后轰击靶材 Ti 或 SiO_2 , 溅射出来的靶材分子或原子经另一个 12 cm 辅助离子源的氩和氧离子轰击并由氧离子氧化后, 在基板上生成 TiO_2 和 SiO_2 膜。

溅射离子源对膜层的沉积速率、膜厚分布及膜层特性起着最重要的作用, 而辅助离子源对薄膜的折射率和消光系数至关重要。进入离子源的工作气

体由质量流量计精确控制, 其氩氧原子数比为 1:2~1:4。系统的背景真空为 10^{-5} Pa 数量级, 溅射成膜速率对 TiO_2 和 SiO_2 分别为 0.28 nm/s 和 0.22 nm/s, 基板温度大约为 80 °C。

为了分别求出 TiO_2 和 SiO_2 膜的消光系数, 实验采用 2 组膜系, 即

$$G | (\text{HL})^8 2\text{H} (\text{LH})^7 \text{L} 1.251\text{H} 1.32\text{L} | \text{A}, \quad (1)$$

$$G | (\text{HL})^7 \text{H} 2\text{L} \text{H} (\text{LH})^6 \text{L} 1.096\text{H} 1.24\text{L} | \text{A}, \quad (2)$$

其中 $n_{\text{H}}=2.28, n_{\text{L}}=1.42, n_{\text{G}}=1.5, \lambda_0=1550$ nm。为了得到高的峰值透射率, 对膜系最外两层膜进行了优化。滤光片透射率曲线用 Agilent 8164A 可调谐光纤光谱仪测试, 其波长分辨力优于 ± 0.001 nm, 波长绝对精度优于 ± 0.01 nm, 光度重复性优于 ± 0.01 dB。测试结果如图 1 所示。

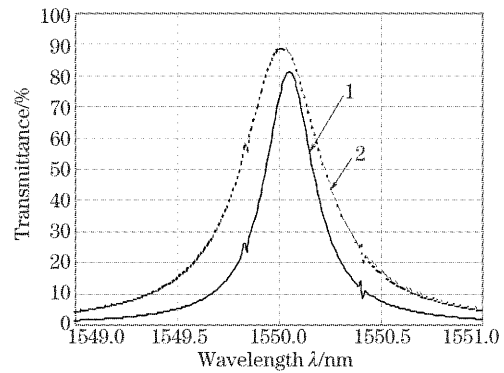


图 1 滤光片 1(实线)和 2(虚线)的透射率测试曲线
Fig. 1 Measured transmittance of the filter 1 (solid line) and filter 2 (dashed line)

3 消光系数反演

根据光在窄带滤光片中的驻波场分布可知, 导致滤光片峰值透射率下降的主要因素是间隔层的消光系数。这意味着滤光片(1)的损耗主要取决于 TiO_2 薄膜的消光系数; 反之, 滤光片(2)的损耗主要取决于 SiO_2 薄膜的消光系数, 因此借助于图 1 的峰值透射率测试即可获得滤光片峰值波长上的总损耗 L_{H} 或 L_{L} , 通过采用现有的多层膜计算程序或采用下面的滤光片损耗表达式^[10], 不难反演出 TiO_2 和 SiO_2 膜的消光系数。

$$C_{\text{H}} = \left(\frac{4\lambda_0}{\Delta\lambda} \right) \frac{k_{\text{H}} + k_{\text{L}}}{n_{\text{H}} + n_{\text{L}}}, \quad (3)$$

(for high index spacer)

$$C_{\text{L}} = \left(\frac{4\lambda_0}{\Delta\lambda} \right) \frac{k_{\text{L}}(n_{\text{H}}/n_{\text{L}}) + k_{\text{H}}(n_{\text{L}}/n_{\text{H}})}{n_{\text{H}} + n_{\text{L}}}, \quad (4)$$

(for low index spacer)

式中 λ_0 和 $\Delta\lambda$ 分别表示滤光片的峰值波长和半峰全

宽, $n_H - ik_H$ 和 $n_L - ik_L$ 分别表示 TiO₂ 和 SiO₂ 薄膜的光学常数。由图 1 的损耗值, 计算出 TiO₂ 和 SiO₂ 薄膜的消光系数分别为 2.5×10^{-5} 和 9.6×10^{-6} 。这些消光系数同时包含了吸收和散射两重因素, 与其他光度法测量一样, 这种方法无法将吸收和散射分开。

这种反演基于以下 3 点: 1) 由于滤光片(1)和(2)是在相同条件下制备的, 故假设两个膜系高、低折射率材料的消光系数是相同的。2) 由于滤光片是单腔的, 加上膜厚监控精度很高, 故忽略了因膜厚控制误差导致的峰值透射率降低。3) 窄带滤光片在透射峰处的损耗主要取决于间隔层材料的消光系数, 在相同的消光系数下, 反射镜层数越多或间隔层干涉级次越高, 半峰全宽越窄, 透射峰越低, 也即损耗越大。

用本方法求得的薄膜消光系数精度是很高的。当滤光片峰值透射率的测试精度为 0.5% 时, 其消光系数的反演误差约为 1×10^{-6} , 即对 TiO₂ 薄膜的相对误差为 1/25, 而对 SiO₂ 薄膜的相对误差为 1/10。当然, 由于各层膜消光系数的波动、膜厚监控误差等因素的影响, 实际误差还会有所增大。但不管如何, 这种方法相比于现有的其他方法, 得到消光系数的精度要高得多, 这主要得益于窄带滤光片峰值透射率与间隔层消光系数之间具有很高的灵敏度。

4 制备参量对 TiO₂ 薄膜消光系数的影响

SiO₂ 膜的消光系数确定后, 通过稳定 SiO₂ 薄膜的沉积参量和取高干涉级次 TiO₂ 薄膜作为滤光片的间隔层, 可以大大减少 SiO₂ 薄膜消光系数变化对滤光片损耗的影响, 从而为分析制备参量对 TiO₂ 薄膜消光系数的影响带来方便。

考虑到薄膜的沉积速率、氧分压和基板温度是影响薄膜消光系数的重要参量, 故实验主要针对这些制备参量作了研究。为了“放大”TiO₂ 薄膜的吸收, 实验采用五级次滤光片, 即

$$G|(HL)^7 10H(LH)^6 L1.247H1.32L|A, \quad (5)$$

在保持与膜系(1)和(2)制备条件相同的条件下, 用(3)式同样可获得 TiO₂ 薄膜的消光系数。需要说明的是, 虽然(3)式是从一级次滤光片推导出来的, 但它同样适用于高级次滤光片。表 1 列出了滤光片

(5)用程序计算的损耗精确值与用(3)式计算的近似值之间的差异, 不难看出, 间隔层 10H 的损耗值误差约为 0.6%, 仅占总损耗的 2.8%。

表 1 由滤光片(5)计算的损耗精确值与近似值的比较
Table 1 Comparison between precise value and calculated value of losses in filter (5)

Spacers in filter(5)	$\Delta\lambda$ /nm	Precise value of loss /%	Calculated value by Eq. (3) /%
2H	0.669	8.39	8.66
6H	0.400	14.96	14.50
10H	0.286	20.85	20.27

$$n_H = 2.28 - i2.5 \times 10^{-5}, n_L = 1.42 - i9.6 \times 10^{-6}, n_G = 1.5, \lambda_0 = 1550 \text{ nm}$$

现在, 改变膜系(5)TiO₂ 薄膜的沉积速率, 以分析沉积速率对其消光系数的影响。图 2 表示 TiO₂ 薄膜沉积速率为 0.35 nm/s, 0.28 nm/s 和 0.23 nm/s 时的透射率曲线对应的中心波长、峰值透射率和半峰全宽分别为 (1550.00 nm, 72.60%, 0.30 nm), (1550.07 nm, 79.94%, 0.30 nm) 和 (1550.20 nm, 83.06%, 0.31 nm)。由此反演得到 TiO₂ 薄膜在波长 1550 nm 处的消光系数分别为 3.9×10^{-5} , 2.6×10^{-5} 和 2.1×10^{-5} 。

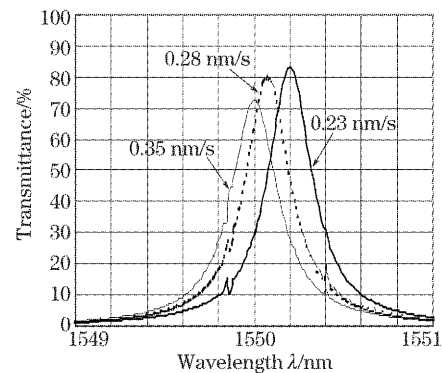


图 2 三种不同沉积速率下滤光片 5 的峰值透射率测量曲线

Fig. 2 Measured peak transmittance of filter (5) at different deposition rates

对辅助离子源的 Ar, O₂ 比和基板温度的实验结果连同沉积速率的影响一起列于表 2。在溅射过程中由于离子源的热辐射和离子轰击会使基板温度从室温上升到 80 °C, 为减少整个膜系沉积过程中各层膜的特性差异, 故在膜层开始沉积之前, 先将基板预热至 80 °C。

表 2 TiO₂ 膜制备参量和消光系数的关系Table 2 The relationship between preparation parameters and extinction coefficient of TiO₂ films

No.	Preparation parameters			Extinction coefficient
	Rate / (nm/s)	Ar:O ₂	Substrate temperature / °C	
1	0.35	1:4	80	3.9×10^{-5}
2	0.28	1:4	80	2.6×10^{-5}
3	0.23	1:4	80	2.1×10^{-5}
4	0.28	1:2	80	5.6×10^{-5}
5	0.28	1:3	80	2.9×10^{-5}
6	0.28	1:4	80	2.6×10^{-5}
7	0.28	1:4	80	2.6×10^{-5}
8	0.28	1:4	120	2.8×10^{-5}
9	0.28	1:4	180	3.4×10^{-5}

表 2 中序号 2, 6, 7 是同一个实验, 为了便于比较, 将其重复列出。从表 2 可以看出, 离子束溅射的 TiO₂ 薄膜光学损耗是比较低的, 其消光系数均小于 6×10^{-5} ; 在沉积速率、氧分压和基板温度三个主要制备参量中, 氧分压和沉积速率对消光系数的影响较基板温度要大。

5 结 论

在窄带干涉滤光片, 特别是高级次的干涉滤光片中, 间隔层的消光系数比其他膜层的消光系数对滤光片峰值透射率的影响要大许多倍。据此, 如果实验测出峰值透射率, 即可反演出间隔层材料的消光系数。这种方法不需要特定的测试系统和反演软件, 简单易行; 同时具有很高的消光系数反演精度, 在微弱损耗薄膜消光系数确定方面别具一格。用此方法分析了离子束溅射 TiO₂ 薄膜的制备参量对其消光系数的影响。发现膜层沉积速率和辅助离子源

的 Ar:O 比是两个重要的参量, 导致 TiO₂ 膜的消光系数在 6×10^{-5} 到 2×10^{-5} 之间变化。此外, 随着基板温度从 80 °C 提高到 180 °C, 消光系数也会从 2.6×10^{-5} 增加到 3.4×10^{-5} 。这些数据对 TiO₂ 膜的制备具有很好的参考价值。

参 考 文 献

- Zoller R. Götzmann, K. Matl, D. Cushing. Temperature-stable bandpass filters deposited with plasma ion-assisted deposition [J]. *Appl. Opt.*, 1996, **35**(28): 5609~5612
- Tang Jieying, Zhang Xuping, Meng Lili. Microstructure and characteristics of nanocrystalline TiO₂ thin films for photoelectrochromic devices [J]. *Acta Optica Sinica*, 2003, **23**(12): 1502~1506 (in Chinese)
唐洁影, 张旭苹, 孟莉莉. 光电变色器件用纳米晶氧化钛薄膜的微结构与特性[J]. *光学学报*, 2003, **23**(12): 1502~1506
- Chen Xiaowei, Yang Tianxin, Yang Shaoying *et al.*. Design and analysis of double-chirped dielectric mirrors [J]. *Acta Optica Sinica*, 2002, **22**(5): 586~591 (in Chinese)
陈晓伟, 杨天新, 杨少英等. 双啁啾介质镜的设计与分析[J]. *光学学报*, 2002, **22**(5): 586~591
- Jean M. Bennett, Emile Pelletier, G. Albrand *et al.*. Comparison of the properties of titanium dioxide films prepared by various techniques [J]. *Appl. Opt.*, 1989, **28**(15): 3303~3317
- Ebert J. Activated reactive evaporation [C]. *Proc. SPIE*, 1982, **325**: 29~38
- Shu-chung Chiao, B. G. Bovard, H. A. Macleod. Repeatability of the composition of titanium oxide films produced by evaporation of Ti₂O₃ [J]. *Appl. Opt.*, 1998, **37**(22): 5284~5290
- Fan Bin, Tang Qi. Properties of TiO₂ film deposited by IAD process [J]. *Optical Instruments*, 2004, **26**(2): 64~70 (in Chinese)
范滨, 唐 骐. 离子辅助沉积 TiO₂ 光学薄膜的特性[J]. *光学仪器*, 2004, **26**(2): 64~70
- W. B. Jackson, N. M. Amer, A. C. Boccara *et al.*. Photothermal deflection spectroscopy and detection [J]. *Appl. Opt.*, 1981, **20**(8): 1333~1344
- R. M. A. Azzam. *Ellipsometry in Handbook of Optics* [M]. Vol. 2, ed. Bass M, Chapt. 27, McGraw-Hill, New York, 1995
- Gu Peifu. *Thin Film Technology* [M]. Hangzhou: Published Press of Zhejiang University, 1990. 209~211 (in Chinese)
顾培夫. 薄膜技术 [M]. 杭州: 浙江大学出版社, 1990. 209~211