SiO₂ 薄膜的可见光与红外波段光学常数的色散特性

刘华松1 王利栓1 姜承慧1 刘丹丹1 姜玉刚1 吴炳俊2 季一勤1

(¹天津津航技术物理研究所薄膜光学重点实验室,天津 300192 ² 钦州学院物理与材料科学学院,广西 钦州 535000

摘要 离子束溅射(IBS)与电子束蒸发(EBE)是常用的 SiO2 薄膜制备方法。基于椭圆偏振法和全光谱拟合法,研 究了离子束溅射和电子束蒸发两种工艺方法制备的 SiO2 薄膜的可见光与红外波段光学常数色散特性。在可见光 波段的色散,SiO2 薄膜的折射率均高于块体材料;在红外波段的色散,通过对特征吸收峰分析确定了 SiO2 薄膜的 化学缺陷。研究结果表明:IBS SiO2 薄膜的化学缺陷少于 EBE SiO2 薄膜,仅存在少量的 H2O 分子和 Si-OH 化学 键,在EBE SiO2 薄膜中,除这两种缺陷外还包含大量的Si-H化学键缺陷,说明EBE SiO2 薄膜中的化学反应缺陷 多于 IBS SiO₂ 薄膜,从而证明采用 IBS 工艺可有效控制 SiO₂ 薄膜的化学缺陷。

关键词 薄膜;离子束溅射;电子束蒸发;化学缺陷

中图分类号 O484.4 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS201333.1031002

Dispersive Properties of Optical Constants of SiO₂ Films in the Visible and Infrared Regions

Liu Huasong¹ Wang Lishuan¹ Jiang Chenghui¹ Liu Dandan¹ Jiang Yugang¹ Wu Bingjun² Ii Yiqin¹

¹ Tianjin Key Laboratory of Optical Thin Film, Tianjin Jinhang Institute of Technical Physics, Tianjin 300192, China

² College of Physics and Material Science, Qinzhou University, Qinzhou, Guangxi 535000, China

Abstract Ion beam sputtering (IBS) and electron beam evaporation (EBE) are the common methods for preparing SiO_2 films. The dispersive properties of SiO_2 films which are prepared by IBS and EBE methods are studied in the visible and infrared regions with the methods of ellipsometry and spectrum fitting. In the visible band, the refractive index of SiO₂ films is higher than bulk materials; in the infrared band, chemical defects of the two kinds of films are determined by the position of absorption. The results show that chemical defects of IBS SiO₂ film are less than EBE SiO_2 films, and there is only a small amount of H_2O molecules and Si-OH chemical bond in IBS SiO_2 films. However, besides the two kinds of defects there are other large amounts of Si-H chemical bond defects in EBE SiO_2 films. This implies that there are more defects resulting from water chemical reaction in EBE SiO_2 films than that in IBS SiO_2 films. Therefore, the chemical defects can be effectively controlled by IBS method.

Key words thin films; ion beam sputtering; electron beam evaporation; chemical defect OCIS codes 310.4925; 310.6188; 310.6860

1 弓[言

SiO₂ 薄膜是一种重要的纳米薄膜材料,具有宽 透明区(0.15~8 µm)、低折射率、高硬度、低热膨胀 系数、耐摩擦、耐酸碱、抗腐蚀等优点,被广泛应用于 光学薄膜元件、半导体集成电路、电子器件、传感器、 激光器件、化学催化、生物医学、表面改性和医药包

收稿日期: 2013-04-03; 收到修改稿日期: 2013-05-22

基金项目:国家自然科学基金重点项目(61235011)、国家重大科学仪器专项子项目(2012YQ04016405)、天津市自然科学 青年基金(12JCQNIC01200)、天津市自然科学基金(13JCYBJC17300)

作者简介:刘华松(1980一),男,博士,高级工程师,主要从事光学薄膜的设计、制备与测试技术等方面的研究。 E-mail: liuhuasong@hotmail.com

蓮

装等领域。根据不同的应用领域,SiO2薄膜的制备 主要有热蒸发、电子束蒸发(EBE)离子辅助、离子束 溅射(IBS)、磁控溅射、原子层沉积、溶胶-凝胶、热氧 化等方法^[1-2]。SiO₂ 薄膜的特性强烈依赖于制备 方法,Pliskin^[3]对热氧化、化学气相沉积、热蒸发、电 子束蒸发、射频溅射等方式制备的 SiO₂ 薄膜特性进 行了比较研究:Klemberg-Sapieha 等^[4] 对离子辅助、 磁控溅镀、离子束溅射、等离子增强化学气相沉积等 沉积方式制备的 SiO₂ 薄膜的热力学和光学特性进 行了评价。尽管如此,在文献中并未给出从可见到 红外波段的色散特性,而且对 SiO₂ 薄膜的化学缺陷 研究较少。本文针对 SiO₂ 薄膜在光学领域内的应 用,研究了电子束蒸发和离子束溅射两种方法制备 SiO₂薄膜的光学特性,使用椭圆偏振法和全光谱拟 合法分别确定了薄膜在可见光与红外波段的色散特 性,并与熔融石英块体材料进行了对比,同时得到了 SiO₂薄膜的化学缺陷信息,对于薄膜的制备工艺具 有指导意义^[5]。

2 光学特性的表征

假设在基底(复折射率 $N_s = n_s - ik_s$)表面有厚 度为 d_f 的均匀薄膜(复折射率 $N_f = n_f - ik_f$),入射 介质的折射率为 N_0 。由薄膜-基底系统的特征矩阵 可以得到^[6]:

$$\begin{bmatrix} B \\ C \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \delta & i \, \frac{\sin \delta}{\eta_{\rm f}} \\ i \eta_{\rm f} \sin \delta & \cos \delta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ \eta_{\rm s} \end{bmatrix}. \tag{1}$$

在入射角度 θ 下, $η_i$ 和 $η_s$ 为薄膜和基底的等效折射 率, 在 s 和 p 偏振下分别为

 $\begin{cases} \eta_{\rm f} = N_{\rm f}/\cos\theta_{\rm f} & \eta_{\rm s} = N_{\rm s}/\cos\theta_{\rm s} & \text{p-polarization} \\ \eta_{\rm f} = N_{\rm f}\cos\theta_{\rm f} & \eta_{\rm s} = N_{\rm s}\cos\theta_{\rm s} & \text{s-polarization} \end{cases}$ (2)

光束在薄膜和基底中的折射角分别为 θ_i 和 θ_s 根据 菲涅耳定律可得:

$$N_0 \sin \theta = N_f \sin \theta_f = N_s \sin \theta_s / \lambda.$$
 (3)
膜的相位厚度为

$$\delta = 2\pi N_{\rm f} d_{\rm f} \cos \theta_{\rm f}. \tag{4}$$

由(1)式可以得到薄膜和基板的组合导纳 Y= C/B,因此可以获得薄膜-基底系统的振幅反射系 数 r、反射率 R 和透射率 T 分别为

$$r = \frac{\eta_0 B - C}{\eta_0 B + C},\tag{5}$$

$$R = \left(\frac{\eta_0 B - C}{\eta_0 B + C}\right) \left(\frac{\eta_0 B - C}{\eta_0 B + C}\right)^*, \qquad (6)$$

$$T = \frac{4\eta_0 \eta_s}{(\eta_0 B + C)(\eta_0 B + C)^*}.$$
 (7)

对于 s 偏振和 p 偏振的情况,只需对(1)式按照 (2)式修正即可得到 s 偏振和 p 偏振的等效导纳 $Y_s = C_s/B_s$, $Y_p = C_p/B_p$,通过(5)式计算得到 s 和 p 偏振振 幅反射系数分别为 r_s 和 r_p 。将不同偏振分量的复反 射系数之比表示为

$$\rho = \frac{r_{\rm p}}{r_{\rm s}} = \tan \, \psi \exp(\mathrm{i}\Delta)\,,\tag{8}$$

(8)式中的ψ和Δ被称为椭偏参数,其表达式分别为

$$\psi = \arctan\left(\frac{R_{\rm p}}{R_{\rm s}}\right),\tag{9}$$

$$\Delta = \delta_{\rm p} - \delta_{\rm s} \,, \tag{10}$$

式中 R_{p} 和 δ_{p} 分别为 p偏振光的反射率和反射相位, R_{s} 和 δ_{s} 分别为 s偏振光的反射率和反射相位。

由于光谱测量精度的提高和数值计算技术的快速发展,近年来全光谱拟合^[7]和椭圆偏振参数拟合方法^[8]在薄膜光学常数测量中得到广泛的应用。两种方法均是以上述理论为基础,采用光谱测试仪器和椭圆偏振仪器获得薄膜-基底系统在一定角度 θ 下的反射率R、透射率T和椭圆偏振参数 ϕ 、 Δ 的信息,使用非线性约束优化算法,逐步迭代获得最优的折射率 n_i 、消光系数 k_i 和物理厚度 d_i 的解。在迭代过程中,评价反演计算效果的目标优化函数是关键性指标,一般采用如下的定义^[9]:

$$V_{\text{MSE}} = \left\{ \frac{1}{2N - M} \sum_{i=1}^{N} \left[\left(\frac{\boldsymbol{\psi}_{i}^{\text{mod}} - \boldsymbol{\psi}_{i}^{\text{exp}}}{\sigma_{\boldsymbol{\psi},i}^{\text{exp}}} \right)^{2} + \left(\frac{\boldsymbol{\Delta}_{i}^{\text{mod}} - \boldsymbol{\Delta}_{i}^{\text{exp}}}{\sigma_{\boldsymbol{\Delta},i}^{\text{exp}}} \right)^{2} + \left(\frac{\boldsymbol{T}_{i}^{\text{mod}} - \boldsymbol{T}_{i}^{\text{exp}}}{\sigma_{\boldsymbol{T},i}^{\text{exp}}} \right)^{2} + \left(\frac{\boldsymbol{R}_{i}^{\text{mod}} - \boldsymbol{R}_{i}^{\text{exp}}}{\sigma_{\boldsymbol{R},i}^{\text{exp}}} \right)^{2} \right] \right\}^{1/2}, \quad (11)$$

其中 V_{MSE} 是测量值与理论模型计算值的均方差,N为测量波长的数目,M为变量个数, $\phi_i^{\text{exp}}, \Delta_i^{\text{exp}}, T_i^{\text{exp}}$ 和 R_i^{exp} 分别为第i个波长的测量值, $\phi_i^{\text{mod}}, \Delta_i^{\text{mod}}, T_i^{\text{mod}}$ 和 R_i^{mod} 分别为第i个波长的计算值, $\sigma_{\phi,i}^{\text{exp}}, \sigma_{\sigma,i}^{\text{exp}}, \sigma_{\sigma,i}^$ 掉,V_{MSE}越小表示拟合得越好。

3 实验与测量

3.1 实验参数

薄膜样品基底使用超光滑表面的硅片(表面粗 糙度约 0.3 nm, **Φ**40 mm×0.32 mm), 采用离子束 溅射沉积和电子束蒸发的方法制备了 SiO₂ 薄膜。 具体工艺参数如下:电子束蒸发 SiO₂ 薄膜的膜料为 紫外级石英(纯度大于等于 99.99%),背底真空度 优于2.0×10⁻³ Pa,基板温度为 200 ℃,沉积速率为 0.3 nm/s,膜层厚度采用晶体振动监控方式,物理 厚度约 1500 nm;离子束溅射沉积采用 SiO₂ 靶材 (纯度大于等于 99.99%),背底真空度优于 2.0× 10^{-3} Pa,离子束电压为 1250 V,离子束电流为 500 mA,氧气流量为 30 sccm(sccm 表示标准状态 1 mL/min),沉积时间为 3600 s。

3.2 薄膜特性测量

在薄膜样品的椭圆偏振参数测量中,使用美国 J.A. Woollam 公司的 VASE32 型连续波长变角度 椭圆偏振仪。测量入射角度分别为 55°和 65°,波长 范围 300~1000 nm,波长间隔为 5 nm,两种 SiO₂ 薄膜的测量结果分别如图 1 和图 2 所示。利用 Perkin Elmer 公司的红外傅里叶光谱仪测量 SiO₂ 薄



图 1 EBE SiO₂ 薄膜的可见光波段椭偏参数 Fig. 1 Elliptically polarized parameters of SiO₂ films by EBE in visible region





膜红外透射率与反射率光谱,波数间隔为0.2 cm⁻¹, 波数范围 400~4000 cm⁻¹,红外光谱透射率和反射率 光谱分别如图 3 和图 4 所示。



图 3 EBE SiO₂ 薄膜的红外波段透射率与反射率光谱

Fig. 3 Transmittance and reflectance spectra in infrared band of SiO₂ films by EBE



图 4 IBS SiO₂ 薄膜的红外波段透射率与反射率光谱 Fig. 4 Transmittance and reflectance spectra in infrared band of SiO₂ films by IBS

4 结果与讨论

4.1 可见光波段

在可见光波段,通过椭圆偏振法拟合 SiO₂ 薄膜的折射率色散,由于其消光系数(一般为 $10^{-9} \sim 10^{-5}$)对反射椭偏参数的影响不大,因此在此不考虑消光系数。将(11)式右侧取前两项作为椭偏拟合的评价函数,拟合的两种 SiO₂ 薄膜折射率色散如图 5 所示,同时给出了熔融石英的折射率色散曲线。两种方法制备的 SiO₂ 薄膜折射率在 550 nm 处相比, $n_{\rm BS}$ SiO₂ > $n_{\rm EBE}$ SiO₂ > $n_{\rm EBE}$ SiO₂ > $n_{\rm fused}$ silica。为了证明 SiO₂ 薄膜折射率高于块体材料的折射率,分别采用 EBE 和 IBS 在熔融石英基底上镀制了单层 SiO₂ 薄膜,工艺参数见 3.1 节。使用 Lambda900 分光光度计测量薄膜









图 6 熔石英基底上 EBE SiO₂ 薄膜反射率光谱 Fig. 6 Reflectance spectra of SiO₂ film by EBE on fused silica



图 7 熔融石英基底上 IBS SiO₂ 薄膜反射率光谱 Fig. 7 Reflectance spectra of SiO₂ film by IBS on fused silica

离子束溅射沉积过程使靶材 SiO₂ 微结构裂解 重化合,在化合过程中具有较高能量的原子随机组 合,在薄膜生长过程中未来得及达到系统能量最低





点时就被后续的原子所覆盖,因此该方法制备的 SiO₂ 薄膜折射率最高。

图 8 给出了两种薄膜的折射率随薄膜深度的变 化情况(λ=550 nm),其中'0'处为基底与薄膜界 面,'100'处为薄膜与空气界面。EBE SiO₂ 薄膜折 射率梯度为-5.6%,IBS SiO₂ 薄膜的折射率梯度 为-1.7%,从图 8 中可以看出薄膜表面处的折射率 变化明显,说明薄膜在制备后与空气中的水发生一 定的作用,导致折射率梯度主要集中在表面层。 IBS SiO₂ 薄膜折射率变化虽小,但其表面折射率变 化层却比 EBE SiO₂ 薄膜要大,表明其吸水深度较 深,这主要是由于离子束溅射制备的 SiO₂ 薄膜致密 度高产生的毛细吸水效应造成的。

4.2 红外光波段

在红外光波段,将(11)式右侧取后两项作为全光 谱法拟合的评价函数,对两种 SiO₂ 薄膜的透射率使 用全光谱法进行拟合计算,选择复合高斯振子模型 作为折射率和消光系数的计算模型^[10],拟合的透射 率光谱与测量光谱的比较分别如图 9 和图 10 所示。



图 9 EBE SiO₂ 薄膜的红外透射率拟合和测量光谱 Fig. 9 Fitting and experimental spectra of infrared transmittance of EBE SiO₂ film





图 11 给出 SiO₂ 薄膜在红外波段折射率和消光 系数的色散,为了便于比较与熔融石英的差别,在图 中同时给出熔融石英的相关数据。在400~ 4000 cm⁻¹ 波数区间内,由于存在多个相近的振动吸

1000

1.0

3.5

3.0

2.5

2.01.5

1.0

0.5

500

Refractive index

收峰叠加,因此需要进行分峰处理,计算得到的吸收 峰值列于表 1。一般情况下, H₂O 分子的振动吸收 峰频率约为 3400 cm⁻¹和 1620 cm⁻¹,Si-H 键的振 动吸收峰在 2260 cm⁻¹处,Si-OH 键的振动吸收峰 位置约为 3600 cm⁻¹和 935 cm^{-1[11-13]}。

如图 11(a) 所示, 在 400~2000 cm⁻¹ 波数区间 内薄膜折射率出现4个反常色散区,熔融石英有3 个折射率的反常色散区,SiO2薄膜折射率整体低于 熔融石英。随着波数的增加,SiO2薄膜消光系数先 是大于熔融石英,在波数 1000 cm⁻¹后消光系数小 于熔融石英,在波数 1200 cm⁻¹后薄膜与块体材料 的消光系数基本一致。对于 EBE SiO₂ 薄膜,在波 数 934.7 cm⁻¹附近可能出现微小的反常色散,在图 11 中可以看出在该波数附近有幅度较弱的吸收增 强趋势,由于该峰位置与 Si-OH 的伸缩振动频率 相近,说明 EBE SiO。薄膜吸收水汽发生化学反应 产生 Si-OH 化学键[11-13]。



含	11	SiO_2	薄膜和熔融石英的红外波段消光系数	

Fig. 11 Extinction coefficient of the SiO₂ films and fused silica in infrared region

表 1 SiO₂ 薄膜在波数 400~4000 cm⁻¹之间的吸收频率与带宽

Table 1	Absorption	frequency an	d band	width	of SiO ₂	films in	n wavenumber	range of	$400\!\sim\!4000$	cm^{-}
---------	------------	--------------	--------	-------	---------------------	----------	--------------	----------	-------------------	-------------------

N1	IBS S	SiO_2	EBE SiO ₂		
Number	Frequency $/cm^{-1}$	Width /cm	Frequency /cm ⁻¹	Width /cm	
1	440.1	71.1	437.1	68.7	
2	810.3	64.2	798.5	63.2	
3	/	/	934.8	116.2	
4	1047.5	71.4	1057.0	69.4	
5	1075.6	186.3	1132.6	50.1	
6	1172.9	103.9	1167.8	98.8	
7	/	/	1628.6	61.1	
8	/	/	1790.2	554.1	
9	/	/	2283.0	84.2	
10	3412.5	400.0	3267.6	496.8	
11	3596.8	147.6	3494.6	390.2	
12	/	/	3733.1	115.9	

如图 11(b)所示,波数在 2000~4000 cm⁻¹之 间,SiO₂ 薄膜的折射率和消光系数也存在反常色散 现象。该区间能够反映薄膜水分子的含量和与水反 应的化学键,SiO₂ 薄膜的特征吸收峰如表 1 所示。 在 2000~4000 cm⁻¹范围内 IBS SiO₂ 薄膜具有两个 吸收峰,分别为 3412.5 cm⁻¹和 3596.8 cm⁻¹,说明 IBS SiO₂ 薄膜出现了类似 H₂O 分子和 Si-OH 键 的振动吸收峰;而在 EBE SiO₂ 薄膜中,3000~ 3800 cm⁻¹范围内存在两个振动吸收峰,说明该薄膜 中含有类似 H₂O 分子及 Si-OH 化学键缺陷的存 在。除此之外,在波数 2283 cm⁻¹处发现微小的振 动吸收峰,该吸收峰的存在表明 EBE SiO₂ 薄膜中 还存在 Si-H 化学键缺陷。

综上分析,薄膜制备后与空气中的水分子相互 作用过程有两个部分:一方面是由于薄膜具有孔隙, 薄膜表面吸附水分子扩散到薄膜内部,导致薄膜折 射率梯度的出现。一般 IBS SiO₂ 薄膜表面折射率 梯度较小,但其高致密度又使其具有较强的吸水能 力,即吸水深度较深,所以 IBS SiO₂ 薄膜表面折射 率变化层往往比 EBE SiO₂ 薄膜要大;另一方面,水 分子与薄膜发生化学反应形成 Si-OH 和 Si-H 悬 挂键,导致 SiO₂ 薄膜产生化学结构缺陷,而 IBS SiO₂ 薄膜的化学键缺陷少于 EBE SiO₂ 薄膜,说明 IBS 方法制备的 SiO₂ 薄膜在大气中具有高可靠性 和强环境适应性。

5 结 论

基于椭圆偏振方法和红外全光谱拟合方法,确 定 IBS 和 EBE 两种方法制备的 SiO₂ 薄膜在可见光 与红外波段的色散规律,得到了在红外波段的 4 个 反常色散区。通过对红外色散规律的分析,发现 SiO₂ 薄膜中的水分子和与水的化学反应缺陷影响 到红外波段的折射率,IBS SiO₂ 薄膜中存在少量的 水分子和 Si-OH 键,EBE SiO₂ 薄膜中存在大量的 水分子、Si-OH 键和 Si-H 键。结果表明采用离 子束溅射可获得高质量的低化学缺陷密度 SiO₂ 薄膜。

参考文献

 Li Jingping, Fang Ming, He Hongbo, *et al.*. Model of stress evolution in polycrystalline oxide and composite thin films [J]. Acta Optica Sinica, 2012, 32(10): 1031004.
 李静平,方明,贺洪波,等. 多晶氧化物薄膜及复合膜系应力 模型[J]. 光学学报, 2012, 32(10): 1031004.

- Ding Wenge, Yuan Jing, Li Wenbo, *et al.*. Temperaturedependent optical absorption of silicon-nanostructure thin film [J]. Acta Optica Sinica, 2011, 31(5): 0531002.
 丁文革,苑 静,李文博,等. 纳米硅结构薄膜光吸收的温度依 赖特性[J]. 光学学报, 2011, 31(5): 0531002.
- 3 W A Pliskin. Comparison of properties of dielectric films deposited by various methods [J]. J Vac Sci Technol, 1977, 14 (5): 1064-1081.
- 4 J E Klemberg-Sapicha, J Oberste-Berghaus, L Martinu, *et al.*. Mechanical characteristics of optical coatings prepared by various techniques; a comparative study [J]. Appl Opt, 2004, 43(13); 2670-2679.
- 5 Guo Chun, Lin Dawei, Zhang Yundong, et al.. Determination of optical constants of LaF₃ films from spectrophotometric measurements [J]. Acta Optica Sinica, 2011, 31(7): 0731001.
 第 春,林大伟,张云洞,等.光度法确定 LaF₃ 薄膜光学常数 [J].光学学报, 2011, 31(7): 0731001.
- 6 H A Macleod. Thin Film Optical Filters [M]. Bristol: Adam Hilger, 1986. 35.
- 7 R Miloua, Z Kebbab, F Chiker, et al.. Determination of layer thickness and optical constants of thin films by using a modified pattern search method [J]. Opt Lett, 2012, 37(4): 449-451.
- 8 G E Jellison, Jr. Spectroscopic ellipsometry data analysis: measured versus calculated quantities [J]. Thin Solid Films, 1998, 313-314: 33-39.
- 9 J A Dobrowolski, R A Kemp. Refinement of optical multilayer systems with different optimization procedures [J]. Appl Opt, 1990, 29(19): 2876-2893.
- 10 D D S Meneses, M Malki, P Echegut. Structure and lattice dynamics of binary lead silicate glasses investigated by infrared spectroscopy [J]. J Non-Cryst Solids, 2006, 352(8): 769-776.
- 11 H K Pulker. Coating on Glass [M]. Amsterdam: Elsevier, 1999. 351-354.
- 12 Wang Biyi, Jiang Xiaodong, Yuan Xiaodong, et al.. Primary study of the infiltrating between two-layer ZrO₂/SiO₂ sol-gel films [J]. Chinese J Lasers, 2008, 35(3): 440-444. 王毕艺,蒋晓东,袁晓东,等. ZrO₂/SiO₂ 双层膜膜间渗透行为 初步研究[J]. 中国激光, 2008, 35(3): 440-444.
- 13 H R Philipp. Handbook of Optical Constants of Solids [M]. San Diego: Academic Press, 1998.

栏目编辑:韩 峰