

金属氧化物薄膜在中波红外光谱区内光学常数色散特性

刘华松^{1,2} 季一勤^{1,2,3} 张 锋¹ 刘丹丹¹ 冷 健¹ 王利栓^{1,2}

姜玉刚¹ 陈德应² 焦宏飞³ 鲍刚华³ 程鑫彬³

¹ 中国航天科工飞机技术研究院天津津航技术物理研究所天津市薄膜光学重点实验室, 天津 300192
² 哈尔滨工业大学光电子技术研究所, 黑龙江 哈尔滨 150080
³ 同济大学物理科学与工程学院精密光学工程技术研究所, 上海 200092

摘要 基于金属氧化物薄膜材料在中波红外波段应用的需求,研究了含水状态的 TiO₂、HfO₂、Ta₂O₅ 和 Y₂O₃ 4 种金属氧化物薄膜在中波红外波段内(2.5~5 μm)光学常数的色散特性。利用电子束蒸发沉积技术,在超光滑的硅表面制备了 4 种氧化物薄膜,基于洛仑兹振子介电常数色散模型,通过透射率光谱反演计算了 4 种氧化物薄膜的光学常数。研究表明:4 种氧化物均有少量的水分子、羟基,水含量从少到多的薄膜依次为 TiO₂、HfO₂、Ta₂O₅ 和 Y₂O₃,在远离水吸收的位置,消光系数从小到大的薄膜分别为 TiO₂、HfO₂、Ta₂O₅ 和 Y₂O₃;在电子束蒸发沉积工艺条件下,为了降低水的影响,TiO₂ 和 HfO₂ 是中红外波段较为理想的金属氧化物薄膜材料。

关键词 材料;金属氧化物薄膜;水分子;羟基;洛仑兹振子模型;光学常数

中图分类号 O484.41 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS201434.0831003

Dispersive Properties of Optical Constants of Some Metallic Oxide Thin Films in the Mid-Infrared Regions

Liu Huasong^{1,2} Ji Yiqin^{1,3} Zhang Feng¹ Liu Dandan¹ Leng Jian¹ Wang Lishuan^{1,2}
Jiang Yugang¹ Chen Deying² Jiao Hongfei³ Bao Ganghua³ Cheng Xinbin³

¹ Tianjin Key Laboratory of Optical Thin Film, Tianjin Jinhang Institute of Technical Physics, Aerodynamic Technology of China Aerospace Science and Industry Corporation, Tianjin 300192, China
² Institute of Opto-Electronics, Harbin Institute of Technology, Harbin, Heilongjiang 15001, China
³ Institute of Precision Optical Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China

Abstract Based on the application demands of metallic oxide thin films in the mid-infrared, the optical constants dispersion characteristics of four kinds of metallic oxide films of TiO₂, HfO₂, Ta₂O₅ and Y₂O₃ in the mid-infrared (2.5~5 μm) region in moisture state are studied, the four kinds of metallic oxide films are prepared on the super polishing silicon substrates using electron beam evaporation deposition technology, and based on the Lorentz oscillator dielectric constant dispersion model, the optical constants of the four kinds of oxide thin films are calculated using the transmittance spectra inversion method. The results show that all the four kinds of oxide films have a small amount of water molecules and hydroxyl. In increasing order of water content of these films are TiO₂, HfO₂, Ta₂O₅ and Y₂O₃, and far away from the location of the water absorption, in increasing order of extinction coefficient of these films are

收稿日期: 2014-04-15; **收到修改稿日期**: 2014-04-27

基金项目: 国家自然科学基金重点基金(61235011)、国家重大科学仪器专项(2012YQ040164)、天津市自然科学基金(13JCYBJC17300)、天津市自然科学基金青年基金(14JCQNJC02400,12JCQNJC01200)

作者简介: 刘华松(1980—),男,博士,研究员,主要从事固体光学薄膜的设计、制备与测试技术等方面的研究。

E-mail: liuhuasong@hotmail.com

导师简介: 季一勤(1965—),男,博士,教授,博士生导师,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: ji_yiqin@yahoo.com

TiO₂, HfO₂, Ta₂O₅ and Y₂O₃. In order to reduce the effects of water absorption, TiO₂ and HfO₂ are the comparative ideal metallic oxide materials in the mid-infrared region under the condition of the electron beam evaporation deposition process.

Key words materials; metallic oxide thin films; H₂O; hydroxyl group; Lorenz oscillator model; optical constants

OCIS codes 310.4925; 310.6188; 310.6860

1 引 言

金属氧化物薄膜是典型的硬质薄膜材料,具有折射率高、膜层牢固、化学稳定性好等优点,被广泛应用于近紫外到近红外波段光学薄膜元件中^[1-2]。近年来,由于金属氧化物薄膜具有高硬度的优点,研究人员尝试将其应用于中波红外光学薄膜技术中。金属氧化物薄膜的制备工艺技术有电子束蒸发、离子辅助、离子束溅射、磁控溅射等沉积技术,无论采用哪种沉积技术,水汽在薄膜生长过程中的残留仍是不可避免的,残留比例与制备工艺技术相关,同时表面吸附的水分子与薄膜相互作用,使薄膜的内部与表面特性变得复杂。残余水汽分子的本征频率约为3400 cm⁻¹,其本征振动导致中波红外波段(2.5~5 μm)的光学常数与全致密状态不同。金属氧化物薄膜在可见光波段光学常数研究报道较多^[3-7],对于在中波红外应用的金属氧化物薄膜,其光学常数计算必须考虑水分子振动引起的光学常数差异。本文基于洛伦兹振子色散物理模型,通过透射率光谱进行光学常数反演计算,研究了 HfO₂、TiO₂、Ta₂O₅、Y₂O₃ 4 种金属氧化物薄膜在中红外波段的光学常数,为金属氧化物薄膜在中波红外应用提供基础数据。

2 基本理论

薄膜的光学常数测量方法主要有椭圆偏振光谱法^[8]和透射/反射光谱拟合法^[9-10]等,计算过程中必须选择正确的色散物理模型。洛伦兹在经典金属自由电子模型的基础上,研究了更具普遍意义的电介质中的自由分子模型,他认为物质分子是由一定数量的重原子核和外围电子构成的复杂带电系统,洛伦兹振子色散理论基于阻尼谐振子近似^[11],适用于表征在共振吸收带附近透明区的光学常数。因此,可以用一定数量的洛伦兹振子线性叠加表征介电函数,多振子复合介电常数的模型表示为

$$\epsilon(E) = \epsilon_r(E) + i\epsilon_i(E) = \epsilon_\infty + \sum_j^m A_j \left(\frac{1}{E + E_{0,j} + i\Gamma_j} - \frac{1}{E - E_{0,j} - i\Gamma_j} \right), \quad (1)$$

式中 $\epsilon(E)$ 为光子频率的复介电函数, ϵ_∞ 为高频介

电常数, $E_{0,j}$ 为第 j 个振子的中心频率, Γ_j 为第 j 个振子的阻尼系数, m 为振子的数量, E 为远离振子中心的频率, A_j 为第 j 个振子的振幅,所有涉及频率和阻尼系数变量的单位都为 cm⁻¹,根据介电常数 ϵ 计算得到折射率 n 与消光系数 k 为

$$n = \sqrt{\frac{\sqrt{\epsilon_r^2 + \epsilon_i^2} + \epsilon_r}{2}}, \quad k = \sqrt{\frac{\sqrt{\epsilon_r^2 + \epsilon_i^2} - \epsilon_r}{2}}. \quad (2)$$

在正入射条件下,基底-单层薄膜的透射率光谱特性由薄膜和基底的折射率、消光系数、物理厚度共同确定。假设在基底(复折射率 $N_s = n_s - i \cdot k_s$)表面有均匀、厚度为 d 的薄膜(复折射率 $N = n - i \cdot k$),薄膜的相位厚度 $\delta = 2\pi Nd/\lambda$,入射介质的折射率为 n_0 ,可以得到薄膜-基底系统的特征矩阵为

$$\begin{bmatrix} B \\ C \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \delta & i \frac{\sin \delta}{N} \\ i N \sin \delta & \cos \delta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ N_s \end{bmatrix}, \quad (3)$$

由(3)式可以得到薄膜和基底的组合导纳 $Y = C/B$,因此可以获得薄膜-基底系统的单面透射率 T_f 和单面反射率 R_f 分别为

$$T_f = \frac{4n_0 \operatorname{Re}(N_s)}{(n_0 B + C)(n_0 B + C)^*}, \quad (4)$$

$$R_f = \frac{(n_0 B - C)(n_0 B - C)^*}{(n_0 B + C)(n_0 B + C)^*}, \quad (5)$$

由基底方向入射到薄膜的单面反射率 R_f^- 为

$$R_f^- = \left(\frac{N_s - Y}{N_s + Y} \right) \left(\frac{N_s - Y}{N_s + Y} \right)^*, \quad (6)$$

基底的内透射率为 $u_s = \exp(-4\pi k_s d_s/\lambda)$,后表面的内反射率为 R_s ,则整个薄膜-基底系统的透射率为

$$T = \frac{T_f u_s (1 - R_s)}{1 - (R_f^- R_s u_s^2)}. \quad (7)$$

由于光谱测量精度的提高和数值计算技术的快速发展,基于透射率光谱反演计算薄膜光学常数的方法在光学薄膜技术领域内得到广泛的应用。该方法的思想是:将实际测量获得的透射率 T^{exp} 和理论计算的透射率 T^{cal} 相比较,使用非线性约束优化算法,逐步迭代获得最优的折射率 n 、消光系数 k 和物理厚度 d 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,构建目标优化函数^[12-13] (MSE, M_{SE}) 为

$$M_{SE} = \sqrt{\frac{1}{2N} \sum_{j=1}^N \left(\frac{T_j^{cal} - T_j^{exp}}{\sigma_j^{exp}} \right)^2}, \quad (8)$$

式中 T_j^{exp} 为第 j 个波长的透射率测量值, T_j^{cal} 为第 j 个波长的透射率计算值, N 为测量的数据点数, σ_j^{exp} 为第 j 个波长透射率的测量误差。薄膜介电常数的计算实际上转化为 MSE 最小化问题的求解, 因此在基底折射率已知的情况下, 整个拟合过程的最终拟合变量为分别为 $m, \epsilon_\infty, E_{0j}, \Gamma_j, A_j$, 再通过(2)式计算得到薄膜的折射率和消光系数。

3 实验过程

薄膜样品的制备选择电子束蒸发离子辅助制备工艺, 蒸发材料分别为高纯金属 HfO_2 、 Ta_2O_5 、 TiO_2 和 Y_2O_3 , 基底材料选择为超光滑表面 Si 片(表面粗糙度 ~ 0.3 nm, $\Phi 40$ mm \times 0.32 mm)。沉积设备为航帆真空科技有限公司的 HF-1100 镀膜机, 低真空泵和高真空泵分别为机械泵和油扩散泵, 本底真空度为 1×10^{-4} Pa, 真空室内加热温度为 200 $^{\circ}C$, 沉积速率为 0.3 nm/s, 膜层厚度采用 IC5 晶体膜层厚度仪控制, 膜层厚度读数为 900 nm。氧化物薄膜在制备过程中需要通入高纯氧气(纯度大于 99.995%)。利用美国 PE 公司的傅里叶变换光谱仪对镀膜样品的红外光谱透射率进行测量, 测量波数范围 $2000 \sim 4000$ cm^{-1} , 波数间隔为 0.2 cm^{-1} 。

4 结果与分析

4 种金属氧化物薄膜的红外透射率光谱如图 1 所示, 在水吸收带内 ($2.5 \sim 3.5$ μm) 有明显的非规则吸收带。采用洛伦兹函数叠加非线性拟合, 利用 Origin 软件进行峰拟合。将洛伦兹振子选择在 $2.5 \sim 5$ μm 的吸收带内, 通过对不同数量洛伦兹振子线性组合叠加拟合实验, 最终确定四个洛伦兹振子函数线性组合能够得到较好的拟合效果。在图 2 中, 透射率光谱曲线被分解为 4 组独立的光谱, 由 4 组独立的光谱合成拟合最终的透射率光谱, 每个图中分别给出 4 个洛伦兹函数的透射率光谱。

物质与水的相互作用主要分为两个部分: 1) 原物质与水分子结合, 物质的化学性能不会发生改变, 并未产生新物质; 2) 如果水分子本身发生变化分解成氢原子、氧原子或者羟基, 或者是氢离子、氢氧根与原物质分子结合, 则会产生新物质。由于金属氧化物薄膜中的含水量较少, 对金属氧化物的影响基本不会产生新物质, 但是由于薄膜生长过程中离子

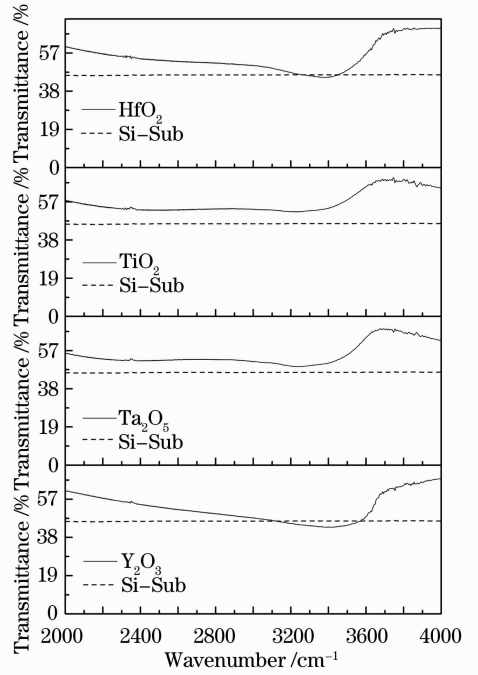


图 1 硅基底氧化物薄膜的红外透射光谱
Fig. 1 Infrared transmission spectra of metallic oxide thin films on the silicon substrates

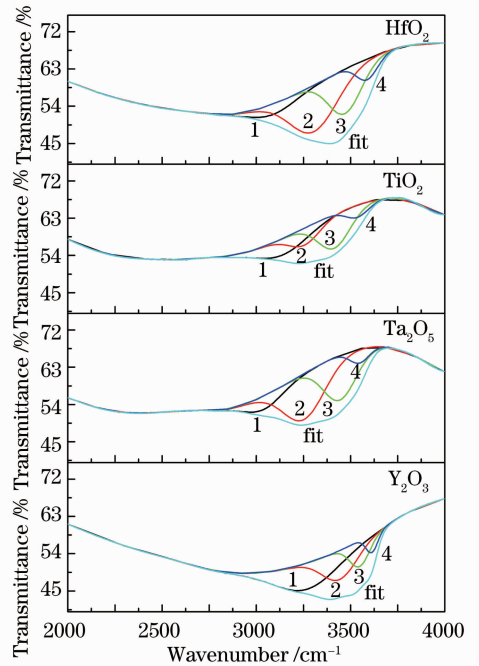


图 2 硅基底氧化物薄膜红外透射光谱分解
Fig. 2 Decomposition of infrared transmission spectra of metallic oxide thin films on the silicon substrates
键的缺陷存在, 水与化学键缺陷的作用仍是存在的。由于对金属氧化物薄膜中水化学作用的物理机制研究不多, 而对石英玻璃的羟基研究结果表明: 石英玻璃中羟基的扩散机理已形成的共识是羟基以水分

子、氢分子和氢原子形式扩散^[14-16]。石英玻璃内的羟基与质子、水相互关联,质子在石英玻璃中的存在形式有:水分子、氢分子、羟基和 SiH 基团。因此从国外对石英玻璃研究的结果可推测得到:水分子、氢分子、羟基应该是存在的,部分水与薄膜反应形成悬挂的 X-OH 键,由此可以确定 4 种氧化物薄膜吸收带由 4 个独立振子组成是合理的。

采用 4 组分的洛伦兹线形函数对薄膜的水吸收带进行分解,确定每种金属氧化物薄膜在吸收区内的 4 个振子中心频率 E_{0j} 和带宽 Γ_j 的初始值,氧化物薄膜 4 个水振动频率与水分子本征振动频率不同,反应了原子之间的配位价键状态^[17],具体数值如表 1 所示。

表 1 金属氧化物薄膜红外透射率光谱吸收区分解结果

Table 1 Decomposition results of infrared transmission spectra of metallic oxide thin films

Thin films	No.	Peaks /cm ⁻¹	Transmission /%	Full width at half maximum (FWHM) /cm ⁻¹	Structural form	Vibration modes
HfO ₂	1	3120.9±5.9	48.94	637.7±0.87	OH ⁻	Stretching vibration
	2	3293.7±8.9	45.72	308.8±5.3	H ₂ O	Molecular motion
	3	3453.3±0.2	46.32	206.4±8.5	H ₂ O	Molecular motion
	4	3577.0±0.6	54.24	126.8±4.5	OH ⁻ H ⁺ OH	Stretching vibration and molecular motion
TiO ₂	1	1889.0±0.8	72.78	88.2±5.9	Unknown	/
	2	2938.7±2.2	53.40	650.4±6.3	OH ⁻	Stretching vibration
	3	3248.5±2.6	52.06	386.7±5.7	H ₂ O	Molecular motion
	4	3452.0±0.5	55.55	235.9±2.0	H ₂ O	Molecular motion
Ta ₂ O ₅	1	2591.0±31	52.32	875.2±47	Unknown	/
	2	3054.8±4.2	51.03	512.5±05	OH ⁻	Stretching vibration
	3	3306.0±0.3	49.55	324.9±2.6	H ₂ O	Molecular motion
	4	3487.3±0.9	54.09	196.6±1.8	H ₂ O	Molecular motion
Y ₂ O ₃	1	3115.1±7.8	46.20	901.79±3.7	OH ⁻	Stretching vibration
	2	3259.9±6.4	44.22	357.24±1.5	H ₂ O	Molecular motion
	3	3452.4±0.9	43.33	202.91±4.2	H ₂ O	Molecular motion
	4	3575.1±0.1	46.62	109.01±0.8	OH ⁻ H ⁺ OH	Stretching vibration and molecular motion

图 3~图 6 分别给出了 HfO₂、TiO₂、Ta₂O₅、Y₂O₃ 4 种薄膜的红外光谱透射率拟合结果及光学常数计算结果,在此处将横向坐标标识为波长单位 μm。4 种薄膜材料光学常数反演计算的 M_{SE} 分别为 0.3129、0.3380、0.2083 和 0.3755。从图 3~图 6 中可以看出,测试结果与理论反演计算的结果基本相符,因此光学常数的拟合过程基本正确。

通过对 4 种氧化物薄膜光学常数的结果分析,在 2.5~5 μm 波长区域 4 种薄膜出现反常色散区,在反常色散区之前消光系数较小,在反常色散区之后消光系数较大,最大的消光系数在水吸收区内。由于薄膜在离子辅助制备工艺下,其存在的空隙本应由空气填充而被水填充,因此反常色散区长波的折射率会高于短波折射率,波长离水吸收区越近这种影响就越明显。在水吸收区内,HfO₂ 薄膜的最大消光系数在 λ=2.95 μm,消光系数为 0.07096;TiO₂ 薄膜的最大消光系数在 λ=3.057 μm,消光系

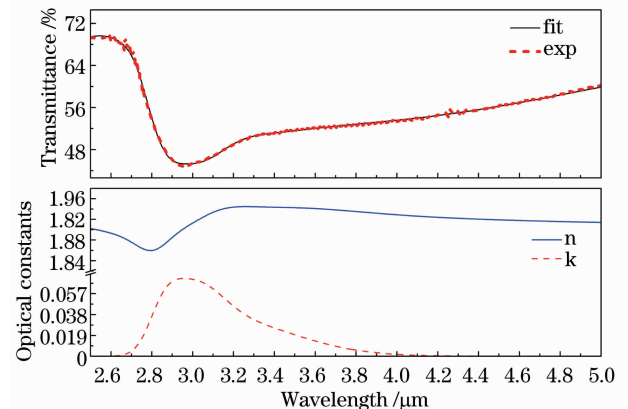
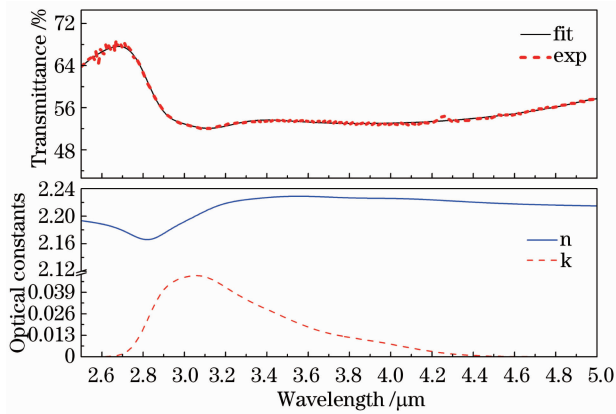
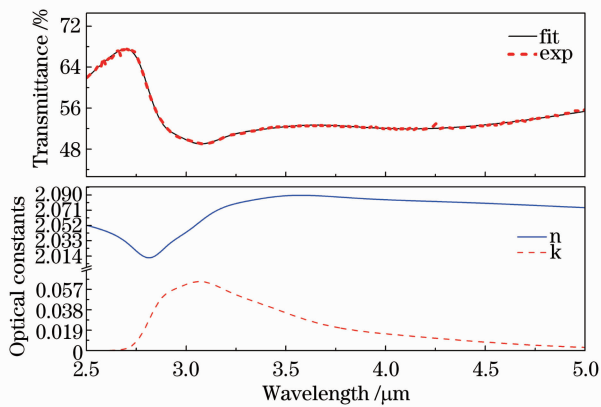
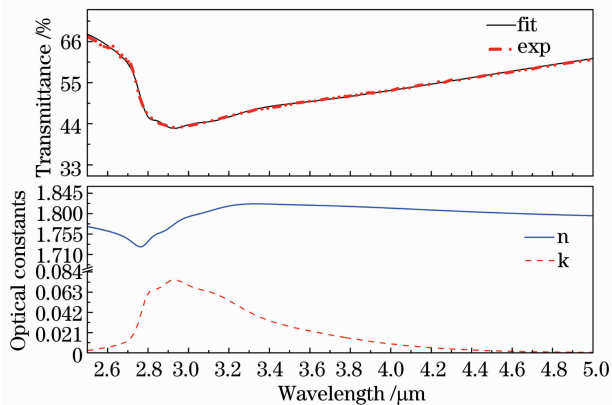


图 3 HfO₂ 薄膜红外光学常数

Fig. 3 Infrared optical constants of HfO₂ thin films
数为 0.04915; Ta₂O₅ 薄膜的最大消光系数在 λ=2.956 μm,消光系数为 0.07097; Y₂O₃ 薄膜的最大消光系数在 λ=2.929 μm,消光系数为 0.07591; 4 种氧化物薄膜中, TiO₂ 薄膜的消光系数比其他 3 种

图4 TiO₂ 薄膜红外光学常数Fig. 4 Infrared optical constants of TiO₂ thin films图5 Ta₂O₅ 薄膜红外光学常数色散Fig. 5 Infrared optical constants of Ta₂O₅ thin films图6 Y₂O₃ 薄膜红外光学常数Fig. 6 Infrared optical constants of Y₂O₃ thin films

薄膜小,由于4种材料的本征振动吸收峰在远红外区,在2.5~5 μm波长区域金属氧化物薄膜的吸收主要由水的影响导致,可初步判断在TiO₂薄膜中的水含量相对较少。对4种金属氧化物薄膜的消光系数在水吸收区进行积分,积分面积分别为0.0402、0.0357、0.0547和0.0567,积分面积与水的含量成正比,由此可确定水含量从小到大的薄膜依次

为TiO₂、HfO₂、Ta₂O₅和Y₂O₃。在远离水吸收的位置,消光系数从小到大的薄膜分别为TiO₂、HfO₂、Ta₂O₅和Y₂O₃。综上所述,采用电子束沉积工艺制备的金属氧化物薄膜,在3~5 μm中波红外波段应用的多层膜中,为了降低水的影响,TiO₂和HfO₂是较为理想的金属氧化物薄膜材料。另外,在降低薄膜含水量工艺技术方面,采用高能溅射的沉积方式和热处理的方式也是有效的途径,后续将在这两个方面开展相关的研究工作。

5 结 论

利用电子束蒸发在硅基底上制备了TiO₂、HfO₂、Ta₂O₅和Y₂O₃4种金属氧化物薄膜的样品,研究金属氧化物薄膜在2.5~5.0 μm波段的光学常数。研究表明,在水吸收波段内,将薄膜振动吸收分解为4个独立吸收峰,每个振动吸收峰对应不同的振动状态。水吸收区的振动吸收对薄膜在2.5~5.0 μm波段的光学常数影响较大,在吸收区内出现反常色散。在同样电子束蒸发的工艺条件下,可定性判断出水含量少到多的薄膜依次为TiO₂、HfO₂、Ta₂O₅和Y₂O₃。在远离水吸收的位置,消光系数从小到大的薄膜分别为TiO₂、HfO₂、Ta₂O₅和Y₂O₃。研究结果对于电子束蒸发金属氧化物薄膜在中波红外波段内应用奠定了基础。

参 考 文 献

- 1 He Qi, Guo Huibin, Wei Junjun, *et al.*. Deposition of HfO₂ thin films on ZnS substrates [J]. *Thin Solid Films*, 2008, 516(15): 4695-4699.
- 2 C C Clark, A H Lettington, S J Wakeham, *et al.*. A new properties antireflection coating for multispectral ZnS [C]. *SPIE*, 2001, 4375: 266-274.
- 3 D Franta, I Ohlidal, D Petrydes. Optical characterization of TiO₂ thin films by the combined method of spectroscopic ellipsometry and spectroscopic photometry [J]. *Vacuum*, 2005, 80(1): 159-162.
- 4 Jia Hongbao, Sun Jinghua, Xu Yao, *et al.*. Determination of thickness and optical constants of sol-gel derived TiO₂ films by combined analysis of transmittance and X-ray reflectivity spectra [J]. *Acta Optica Sinica*, 2012, 32(8): 0831001
贾宏宝, 孙菁华, 徐耀, 等. 利用透射光谱与X射线反射谱精确测量溶胶-凝胶TiO₂薄膜厚度和光学常数 [J]. *光学学报*, 2012, 32(8): 0831001.
- 5 Fan Huanhuan, Zhang Yueguang, Shen Weidong, *et al.*. Optical properties of Ta₂O₅ thin films fabricated by atomic layer deposition [J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, 31(10): 1031001.
范欢欢, 章岳光, 沈伟东, 等. 原子层沉积制备Ta₂O₅薄膜的光学特性研究 [J]. *光学学报*, 2011, 31(10): 1031001.
- 6 V H Mudavakkat, V V Atuchin, V N Kruchinin, *et al.*. Structure, morphology and optical properties of nanocrystalline yttrium oxide (Y₂O₃) thin films [J]. *Optical Materials*, 2012, 34(5): 893-900.

- 7 W A Odarych. Ellipsometric studies of the features of the formation of HfO_2 films on optical glass [J]. *J Opt Technol*, 2009, 76(5): 306–311.
- 8 Y J Sik. Spectroscopic ellipsometry studies on the optical constants of indium thin oxide films deposited under various sputtering conditions [J]. *Thin Solid Films*, 2004, 467(1): 36–42.
- 9 C Guo, M Kong, W Gao, *et al.*. Simultaneous determination of optical constants, thickness, and surface roughness of thin film from spectrophotometric measurements [J]. *Opt Lett*, 2013, 38(1): 40–42.
- 10 T Buffeteau, B Desbat. Thin-film optical constants determined from infrared reflectance and transmittance measurements [J]. *Applied Spectroscopy*, 1989, 43(6): 1027–1032.
- 11 Harland G Tompkins, Eugene A Irene. *Handbook of Ellipsometry* [M]. William Andrew: Springer Press, 2005. 159–172.
- 12 J A Dobrowolski, R A Kemp. Refinement of optical multilayer systems with different optimization procedures [J]. *Appl Opt*, 1990, 29(19): 2876–2893.
- 13 Liu Huasong, Wang Lishuan, Jiang Chenghui, *et al.*. Research on the dispersive properties of optical constants of SiO_2 films in the visible and infrared regions [J]. *Acta Optica Sinica*, 2013, 33(10): 1031002.
- 刘华松, 王利栓, 姜承慧, 等. SiO_2 薄膜的可见光与红外波段光学常数的色散特性[J]. *光学学报*, 2013, 33(10): 1031002.
- 14 Y Morimoto, T Igarashi, H Sugahara, *et al.*. Analysis of gas release from vitreous silica [J]. *J Non-Cryst Solids*, 1992, 139: 35–46.
- 15 P B McGinnis, J E Shelby. Diffusion of water in vitreous silica [J]. *J Non-Cryst Solids*, 1994, 179: 185–193.
- 16 D K McElfresh, D G Howitt. A structure base model for diffusion in glass and the determination of diffusion constants in silica [J]. *J Non-Cryst Solids*, 1990, 124: 474–480.
- 17 K M Davids, M Tomozawa. An infrared spectroscopic study of water-related species in silica glasses [J]. *J Non-Cryst Solids*, 1996, 201: 177–198.

栏目编辑: 张浩佳