

反应磁控溅射制备 TiO_2 和 Nb_2O_5 混合光学薄膜*

赖发春 林丽梅 瞿 燕

(福建师范大学物理与光电信息科技学院, 福州 350007)

摘 要 利用反应磁控溅射技术在 BK-7 基片上制备了二氧化钛和五氧化二铌均匀混合的光学薄膜. 薄膜的内部微结构、表面形貌、化学成分比例以及光学性质等用 X 射线衍射、高分辨扫描电子显微镜、原子力显微镜、X 射线光电子能谱和紫外可见近红外分光光度计进行研究; 发现制备的薄膜为非晶结构, 薄膜的表面平整、内部结构致密, 不存在柱状结构或结晶颗粒的缺陷, TiO_2 与 Nb_2O_5 的成分比例大致是 1 : 1.54. 从光学透射光谱计算的折射率和消光系数显示, 在 550 nm 波长处的折射率为 2.34, 消光系数为 2.0×10^{-4} . 结果表明制备的薄膜是 TiO_2 和 Nb_2O_5 均匀混合的高质量光学薄膜.

关键词 光学薄膜; 混合; 磁控溅射; 光学性质

中图分类号 O484.4 **文献标识码** A

0 引言

光学薄膜已广泛应用于光电子学的各个领域, 如: 图像显示、光纤通信、航空航天等^[1,2]. 由于 TiO_2 和 Nb_2O_5 薄膜在可见和近红外光学波长范围有很好的光学透过率, 因而常被用于光学多层薄膜的高折射率材料. 为了制备高质量的光学薄膜材料, 人们已经对 TiO_2 和 Nb_2O_5 薄膜的结构、光学性质以及制备条件等做过大量的研究^[3~13]. 例如 Wang 等在研究离子束溅射沉积的 TiO_2 薄膜的结构和光学性质中发现 TiO_2 薄膜在 300℃ 温度下退火就会从非晶态转变为结晶态, 同时发现薄膜光学性质的变化与薄膜的表面粗糙度和薄膜的结晶情况相关^[5], 在 550 nm 波长处薄膜的折射率为 2.50 左右; Asanuma 等研究了在纯氧气作为溅射气体条件下制备 TiO_2 薄膜的特性^[7]; Sun 等用椭圆偏振光谱仪研究了电子束蒸发制备的 TiO_2 薄膜的光学特性^[8]. 对于 Nb_2O_5 薄膜, Lee 等研究了溅射功率等对离子束溅射制备的 Nb_2O_5 薄膜的应力和光学常量等特性的影响^[11]. 作者在先前研究退火温度对 Nb_2O_5 薄膜的结构、形貌和光学性质影响的研究中^[12], 发现 Nb_2O_5 薄膜从非晶态向结晶态的转变温度高于 450℃, 非晶态 Nb_2O_5 薄膜在 550 nm 波长处的折射率为 2.28 左右.

根据先前的研究知道, TiO_2 薄膜的折射率高, 但是它的结晶温度低, 在溅射制备 TiO_2 薄膜时容易形成结晶态; 而 Nb_2O_5 薄膜的折射率相对 TiO_2

薄膜的低, 但它的结晶温度高, 非晶的 Nb_2O_5 薄膜相对容易制备; 这样, 如果制备 TiO_2 和 Nb_2O_5 的混合薄膜, 则具有折射率处于 TiO_2 和 Nb_2O_5 之间, 而且又是非晶态的优点. 因此, 在本文中, 采用两块纯的钛和铌金属靶, 利用反应磁控溅射的方法制备 TiO_2 和 Nb_2O_5 的均匀混合薄膜. 沉积薄膜的结构、形貌、成分和光学性质等利用 X 射线衍射、扫描电子显微镜、原子力显微镜、X 射线光电子能谱和分光光度计等设备进行测试、分析, 结果表明制备的薄膜是成分配比的非晶态薄膜, 薄膜的表面平整, 是高质量光学薄膜; 其折射率在 TiO_2 与 Nb_2O_5 薄膜的折射率之间.

1 实验

TiO_2 - Nb_2O_5 混合薄膜是利用一台双极反应磁控溅射设备沉积在 BK-7 玻璃基片上, 溅射靶的一极是铌靶(纯度 99.9%), 另一极是钛靶(纯度 99.9%); 溅射前真空室的本底真空度为 2.0×10^{-4} Pa, 溅射过程中, 氩气作为工作气体, 氧气作为反应气体, 它们的流速分别用两个质量流量控制器控制, 氩气与氧气的流速比为 1 : 1, 溅射过程的真空度为 0.17 Pa. 沉积薄膜之前, 预溅射 5 分钟, 用于去除靶表面的污染物, 沉积薄膜的时间为 4000s. 在沉积过程中, 基片盘以每分钟 600 转的速度旋转, 因此可以获得 TiO_2 和 Nb_2O_5 均匀混合的光学薄膜.

用一台 X 射线衍射(XRD)仪(MXPAHF)测量薄膜的晶体结构, 用场发射扫描电子显微镜(SEM)(JSM-6700F)对薄膜的表面和断面微结构进行观测, 用日本精工 SPA300HV 原子力显微镜(AFM)对薄膜的表面形貌进行观测. 样品的成分采用 X 射线光电子能谱(XPS)来测定, X 射线源采

*福建省科技厅(No. K04023)资助
Tel: 0591-83465212 Email: laifc@fjnu.edu.cn
收稿日期: 2005-10-27

用能量为 1256.4 eV 的 Mg K_α 源, C 1s 的结合能 284.7 eV 用作 XPS 计算时的参考. 薄膜的光学透射光谱采用日立公司的 U-4100 双光束分光光度计(带积分球)在正入射的条件下测量. 薄膜的光学常量和厚度采用包络法^[14]计算初始值, 然后采用自编程序计算得到全光谱范围的数值, 折射率数据还利用 Cauchy 色散公式拟合.

2 结果与讨论

2.1 薄膜的结构和表面形貌

图 1(a)是制备的 TiO₂-Nb₂O₅ 混合薄膜的 X 射线衍射图像, 从图 1(a)可以看出, 薄膜的 X 射线衍射图像中没有出现结晶的衍射峰, 说明它们都是非晶结构. 图 1(b)是制备的混合薄膜的原子力显微镜的三维表面形貌图像, 从图 1(b)可以知道, 薄膜的表面相当平整, 表面颗粒小于 30 nm, 表面的高度差为 2 nm

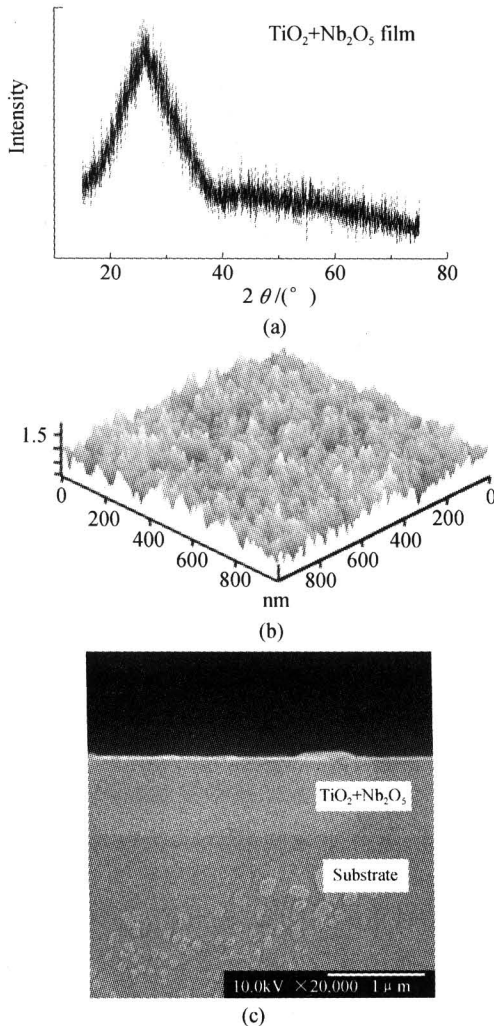


图 1 (a)TiO₂ 和 Nb₂O₅ 混合薄膜的 X 射线衍射图像, (b) 混合薄膜的原子力显微镜的三维表面形貌图像, (c) 混合薄膜的断面 SEM 图像

Fig. 1 (a) XRD pattern of the TiO₂-Nb₂O₅ mixed film, (b) 3D AFM image of the mixed film, (c) cross-sectional SEM image of the mixed film

左右, 利用 AFM 测量的表面形貌图像数据计算出均方根表面粗糙度大致为 0.25 nm. 图 1(c)是混合薄膜的 SEM 断面微结构图像, 从图中可知, 制备的混合薄膜的内部不存在柱状结构、空隙等缺陷, 内部结构相当致密, 薄膜与基片结合也极为紧密.

从以上的 XRD、SEM 和 AFM 测量结果可以看出, 制备的混合薄膜具有很好的光学表面平整度, 内部结构致密、一致, 这些结果说明了制备的 TiO₂-Nb₂O₅ 混合薄膜是高质量的光学薄膜.

2.2 薄膜的成分分析

图 2(a)和(b)分别是 TiO₂-Nb₂O₅ 混合薄膜的 Ti 2p 和 Nb 3d 结合能的 X 射线光电子能谱图. Ti 2p 和 Nb 3d 结合能峰的中心位置分别在 458.25 和 206.85 eV. 458.25 eV 的结合能与 Zhao 等报道的成分比的 TiO₂ 的 Ti⁴⁺ 的 Ti 2p_{3/2} 的结合能基本相同^[6]; 而 206.85 eV 的结合能与 Ma 等报道的成分比的 Nb₂O₅ 的 Nb 3d_{5/2} 的结合能基本一致^[15]. 薄膜成分中的 O、Ti 和 Nb 原子的成分比例可以通过 O 1s、Nb 3d 和 Ti 2p 结合能峰下的面积以及它们的 XPS 灵敏因子求解得出, 经过计算得出 TiO₂ 与 Nb₂O₅ 的比例大致为 1:1.54. 因此, 从 XPS 测量的结果表明, 制备的薄膜是成分比的 TiO₂ 与 Nb₂O₅ 混合薄膜.

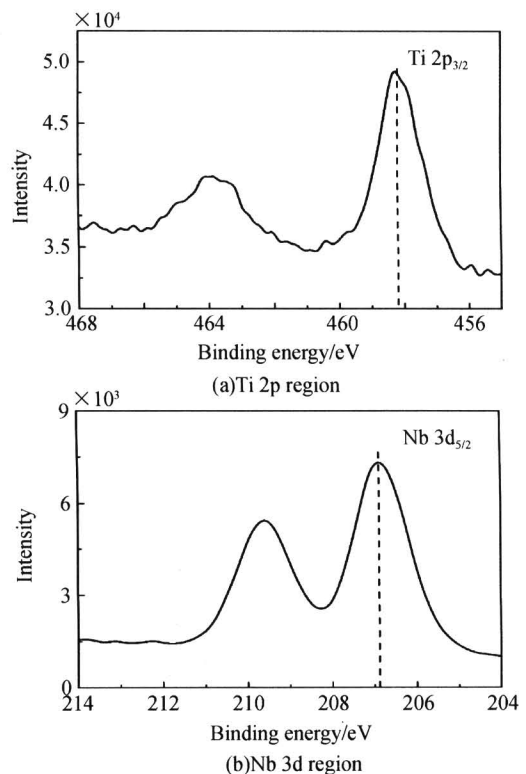


图 2 TiO₂ 和 Nb₂O₅ 混合薄膜的 X 射线光电子能谱图
Fig. 2 XPS spectra of the TiO₂-Nb₂O₅ mixed film

2.3 薄膜的光学性质

图 3 是 TiO₂-Nb₂O₅ 混合薄膜以及空白基片

(BK-7)在光学波长为 300 到 850 nm 范围的透射率曲线,图上方一条曲线是空白基片的透过率,它的透射率在可见光范围内为 92%左右.从混合薄膜的透射率曲线知道,由于薄膜与空气界面以及薄膜与基片界面的两束光的干涉作用,透射率曲线中出现了明显的干涉极大和极小值;在可见和近红外波长范围,干涉的极大值与相应波长处空白基片的透射率基本重合,说明了混合薄膜的光学吸收小,是高质量的光学薄膜.

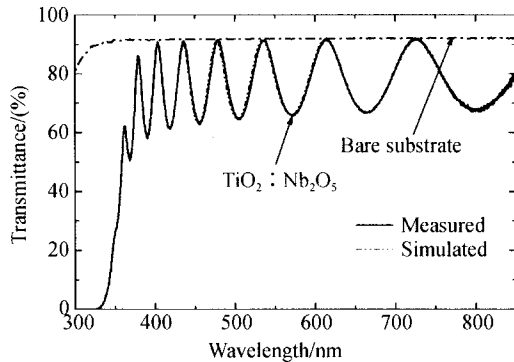


图3 TiO_2 和 Nb_2O_5 混合薄膜的透射率随波长变化曲线
Fig. 3 Transmittance of the TiO_2 - Nb_2O_5 mixed film

利用图3中测量的 TiO_2 - Nb_2O_5 混合薄膜的正入射透射光谱数据,采用包络法^[14]计算薄膜的光学常量和厚度的初始值;然后应用自己编写的薄膜光学常量计算程序来精确计算薄膜的光学常量和厚度,程序采用 FORTRAN 语言编写,在计算中利用光谱范围的全部测量数据(在本文中是利用 360 到 850 nm 波长范围),使得每个波长点的计算光谱数据与测量光谱数据之间的差值越小越好;在计算中,折射率的数据还利用 Cauchy 色散公式来拟合.计算得出薄膜的厚度为 795 nm,在各个波长的折射率和消光系数如图4,计算的光谱数据与测量光谱数据的比较见图3中的测量光谱与模拟光谱曲线.从图3可以看出,计算得到的模拟光谱与测量光谱符合很好,说明计算的光学常量是正确的.从图4可知,混合薄膜的折射率随着光学波长的增加而减小,由 360 nm 波长处的 2.7 左右减小到 850 nm 波长处的 2.25 左右;在 550 nm 波长的折射率为 2.34,该值小于 Wang 等报道的 TiO_2 薄膜的折射率(2.50)^[5],但大于作者先前研究的纯 Nb_2O_5 薄膜的折射率(2.28)^[12],这是因为混合薄膜是 TiO_2 与 Nb_2O_5 的均匀混合,它的折射率应处于纯 TiO_2 和 Nb_2O_5 的折射率之间.从图4中的消光系数还可以知道,随着光学波长的增加,薄膜的消光系数不断减小,在 550 nm 波长的消光系数为 2.0×10^{-4} ,说明制备的混合薄膜是高质量的光学薄膜,这一结果从 XRD、AFM 和 SEM 对薄膜的结构和形貌的观测结果也可以证实.

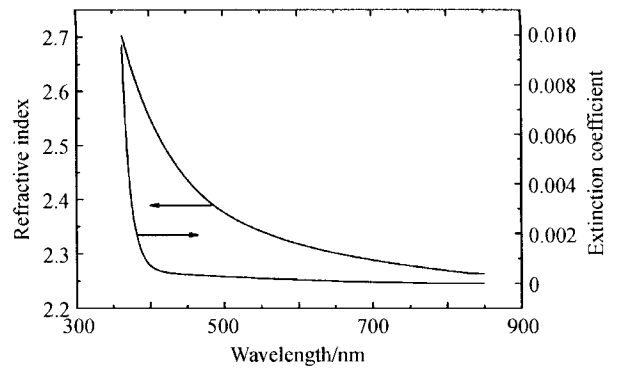


图4 TiO_2 和 Nb_2O_5 混合薄膜的折射率和消光系数随波长变化曲线

Fig. 4 Refractive indices and extinction coefficients of the TiO_2 - Nb_2O_5 mixed film as a function of wavelength

3 结论

利用反应磁控溅射技术,在 BK-7 基片上成功地制备了高质量的 TiO_2 - Nb_2O_5 的均匀混合光学薄膜.薄膜的结构和表面形貌采用 X 射线衍射、扫描电子显微镜和原子力显微镜等设备进行观测,利用 X 射线光电子能谱技术分析薄膜的成分,薄膜的正透射光谱采用分光光度计测量.薄膜的折射率、消光系数和厚度由透射光谱数据求出.实验表明,制备的混合薄膜确实是 TiO_2 与 Nb_2O_5 的均匀混合薄膜,薄膜为非晶结构,表面平整,内部结构致密; TiO_2 与 Nb_2O_5 的成分比大致为 1 : 1.54.在 550 nm 光学波长处,薄膜的折射率为 2.34 左右,消光系数为 2.0×10^{-4} ,是高质量的光学薄膜.

参考文献

- 1 陈卫斌,顾培夫.用于投影显示的分色合色膜系的消偏振设计.光子学报,2005,34(6):869~872
Chen W B, Gu P F. *Acta Photonica Sinica*, 2005, 34(6): 869~872
- 2 张东平,齐红基,方明,等.微缺陷对薄膜滤光片环境稳定性的影响.光子学报,2005,34(6):873~876
Zhang D P, Qi H J, Fang M, et al. *Acta Photonica Sinica*, 2005, 34(6): 873~876
- 3 Tian Guangli, He Hongbo, Shao Jianda. Effect of microstructure of TiO_2 thin films on optical band gap energy. *Chin Phys Lett*, 2005, 22(7): 1787~1789
- 4 张德恺,胡晓云,李婷,等. TiO_2 纳米薄膜微观结构及光学性能研究.光子学报,2004,33(8):982~985
Zhang D K, Hu X Y, Li T, et al. *Acta Photonica Sinica*, 2004, 33(8): 982~985
- 5 Wang Wenhsiang, Chao Shiuh. Annealing effect on ion-beam-sputtered titanium dioxide film. *Opt Lett*, 1998, 23(18): 1417~1419
- 6 Zhao Zhiwei, Tay Bengkang, Yu Guoqing. Room-temperature deposition of amorphous titanium dioxide

- thin film with high refractive index by a filtered cathodic vacuum arc technique. *Appl Opt*, 2004, **43**(6): 1281~1285
- 7 Asanuma T, Matsutani T, Liu C, *et al.* Structural and optical properties of titanium dioxide films deposited by reactive magnetron sputtering in pure oxygen plasma. *J Appl Phys*, 2004, **95**(11): 6011~6016
 - 8 Sun Lianchao, Hou Ping. Spectroscopic ellipsometry study one-beam deposited titanium dioxide films. *Thin Solid Films*, 2004, **455-456**: 525~529
 - 9 Bennett Jean M, Pelletier Emile, Alrand G, *et al.* Comparison of the properties of titanium dioxide films prepared by various technique. *Appl Opt*, 1989, **28**(15): 3303~3317
 - 10 Venkataraj S, Drese R, Liesch Ch, *et al.* Temperature stability of sputtered niobium-oxide films. *J Appl Phys*, 2002, **91**(8): 4863~4871
 - 11 Lee Chengchung, Tien Chuenlin, Hsu Jincheng. Internal stress and optical properties of Nb₂O₅ thin films deposited by ion-beam sputtering. *Appl Opt*, 2002, **41**(10): 2043~2047
 - 12 Lai Fachun, Li Ming, Wang Haiqian, *et al.* Optical scattering characteristic of annealed niobium oxide films. *Thin Solid Films*, 2005, **488**(1-2): 314~320
 - 13 Lai Fachun, Li Ming, Chen Kang, *et al.* Substrate temperature effect on the refractive index and a two-step film method for detecting small inhomogeneity in optical films. *Appl Opt*, 2005, **44**(29): 6181~6185
 - 14 Swanepoel R. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon. *J Phys E: Sci Instrum*, 1983, **16**: 1214~1222
 - 15 Ma Qing, Rosenberg Richard A. Angle-resolved X-ray photoelectron spectroscopy study of the oxides on Nb surfaces for superconducting r. f. cavity applications. *Appl Surf Sci*, 2003, **206**(1-4): 209~217

Preparation of the TiO₂ and Nb₂O₅ Mixed Optical Film

Lai Fachun, Lin Limei, Qu Yan

School of Physics and Optoelectronics Technology, Fujian Normal University, Fuzhou 350007

Received date: 2005-10-27

Abstract TiO₂-Nb₂O₅ mixed optical film has been deposited on BK-7 substrate by the reactive magnetron sputtering technique. The microstructure, morphology, composition and optical properties have been investigated by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, atomic force microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and spectrophotometer. The results show that the TiO₂-Nb₂O₅ mixed film is amorphous and has optically flat and uniform surface. The structure of the film is compact and not column structures or defects can be observed, and the stoichiometric ratio of Nb₂O₅ to TiO₂ is about 1.54. Refractive index and extinction coefficient of the film are determined from the normal incidence transmittance, and refractive index is 2.34 and extinction coefficient is 2.0×10^{-4} at 550 nm wavelength. These results indicate that the mixed film has high quality for optical applications.

Keywords Optical film; Mixed; Magnetron sputtering; Optical properties



Lai Fachun was born in 1965. He received his bachelor's degree in Fujian Normal University in 1986 and master's degree in Suzhou University in 1991. In 2005 he obtained Ph. D. degree from University of Science and Technology of China. Now he is an associate professor and work in Fujian Normal University. His main research interests are deposition and characterization of optical film.