

SiO₂ 单层膜的反常色散研究*

李香波^{1,2}, 高劲松¹, 王彤彤^{1,2}, 王笑夷¹, 陈红¹, 郑宣明¹,
申振峰^{1,2}, 朱华新^{1,2}, 尹少辉^{1,2}, 刘小涵^{1,2}, 王珊珊^{1,2}

(1 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 长春 130033)

(2 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘 要:利用等效折射率概念分析了 SiO₂ 单层膜反常色散出现的原因,并在 1.1 m 镀膜机上证明了理论分析的合理性.结果表明,理论分析与实验结果一致,沿薄膜厚度方向折射率的对称周期变化使薄膜的等效折射率变化在可见光波段与致密膜层的变化不一致,表现出反常色散的现象.膜厚方向折射率变化周期越大,等效折射率随波长增加的趋势就越大,薄膜表现出的反常色散特性越明显.沿膜厚方向折射率变化幅度的对色散特性影响次之.

关键词:光学薄膜;反常色散;等效折射率;变折射率

中图分类号:O484

文献标识码:A

文章编号:1004-4213(2009)08-2006-5

0 引言

薄膜的光学常量随频率的变化关系即色散.利用经典洛伦兹色散模型,固体色散可以分成四个区域:1)低频透明区,吸收随频率减小而趋近于 0,折射率随频率的增加而增大,呈正常色散,固体是透明的;2)共振吸收区,固体的吸收达到极大,折射率由正常色散转变为反常色散,即随频率的增加而减小;3)金属反射区,在此频域内,固体的吸收率远大于折射率,实际折射率趋近于 0,固体呈现金属反射性,光不能在固体中传播;4)高频透明区,折射率随频率变化为正常色散,固体再次转变为透明的.

对于 SiO₂ 材料,在可见光波段呈正常色散特性,处在其低频透明区.而实验中发现 2.5 m 大口径镀膜机上制备的 SiO₂ 单层膜,在可见光波段折射率不随波长增加变化或者表现出反常色散特性.本文建立了薄膜的色散模型,分析了反常色散产生的原因,结果表明由于蒸发分子倾斜入射导致的膜厚方向折射率变化是其表现出反常色散的原因.反常色散的程度与折射率变化幅度及周期相关.膜厚方向折射率变化周期越大,反常色散现象越明显,折射率变化幅度的影响次之.

1 理论模型

根据薄膜传输矩阵理论^[1],由多个对称周期结构组成的薄膜可等效成一个具有等效相位厚度 S

和等效折射率 E 的均匀单层膜.

单层介质膜的特征矩阵为

$$M = \begin{bmatrix} \cos \delta & i \sin \delta / \eta \\ i \eta \sin \delta & \cos \delta \end{bmatrix} \quad (1)$$

η, δ 分别表示膜层的光纳和位相厚度,对无吸收介质, η 就是介质的折射率 n . 单层介质膜的特征矩阵元 $m_{11} = m_{22}$, 特征矩阵的行列式值等于 1, 即 $m_{11} m_{22} - m_{12} m_{21} = 1$.

多层介质膜系的特征矩阵就等于每一单层膜特征矩阵的顺次相乘

$$M = M_1 \cdot M_2 \cdot \dots \cdot M_k = \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{bmatrix} \quad (2)$$

一般来说 $M_{11} \neq M_{22}$, 不具有单层膜特征矩阵的特点,但对于对称膜系,却具有类似单层膜的特点.

对三层对称膜系 pqp , 可以证明,在性能上它等效于一个折射率等于 E, 位相厚度为 S 的单层膜,等效折射率 E 随波长的变化就反映了薄膜的色散特性.

$$E = \frac{\eta_p [\sin 2\delta_p \cos \delta_q + \frac{1}{2} (\frac{\eta_p}{\eta_q} + \frac{\eta_q}{\eta_p}) \cos 2\delta_p \cdot \sin \delta_q - \frac{1}{2} (\frac{\eta_p}{\eta_q} - \frac{\eta_q}{\eta_p}) \sin \delta_q]^{\frac{1}{2}}}{[\sin 2\delta_p \cos \delta_q + \frac{1}{2} (\frac{\eta_p}{\eta_q} + \frac{\eta_q}{\eta_p}) \cos 2\delta_p \cdot \sin \delta_q + \frac{1}{2} (\frac{\eta_p}{\eta_q} - \frac{\eta_q}{\eta_p}) \sin \delta_q]^{\frac{1}{2}}} \quad (3)$$

$$S = \arccos [\cos 2\delta_p \cos \delta_q - \frac{1}{2} (\frac{\eta_p}{\eta_q} +$$

$$\frac{\eta_q}{\eta_p} \sin 2\delta_p \sin \delta_q)] \quad (4)$$

图 1 为 H/2LH/2 膜层的折射率分布和等效折

* 国家自然科学基金(60478035)资助

Tel:0431-86176077 Email:lb_allwishes@yahoo.com.cn

收稿日期:2008-05-06

修回日期:2008-09-26

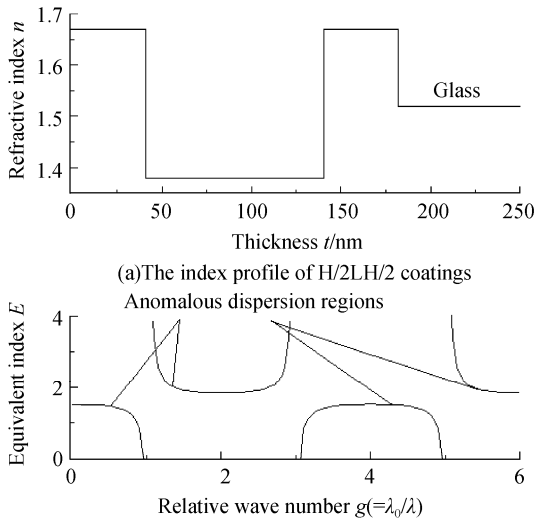


图 1 H/2LH/2 膜系的折射率分布和等效折射率 E 随相对波数 $g(=\lambda_0/\lambda)$ 的变化

Fig. 1 The index profile of H/2LH/2 coatings and the variation of equivalent index E with relative wave number $g(=\lambda_0/\lambda)$

射率随波长的变化关系. 假定折射率分别为 $n_h = 1.67$, $n_L = 1.38$, 中心波长 $\lambda = 550$ nm.

由图 1 可知, 等效折射率随波数减小而增加, 呈反常色散特性. 适当选择高低折射率膜层的折射率和厚度参量则有可能在整个可见光波段内使等效折射率表现出反常色散特性.

在大口径光学薄膜制备中, 使蒸发源离夹具旋转中心远一些以增加薄膜的均匀区域. 在沉积单层膜过程中, 随基片架旋转, 膜厚增加的同时蒸发分子的入射角 θ 连续变化, 由于沉积分子的低迁移率和阴影效应^[2-7], 薄膜聚集密度和折射率也相应连续变化. 基片架每旋转一周, 在薄膜生长方向就形成折射率连续变化的一个对称周期结构.

适当控制薄膜制备时的工艺参量, 则可能使获得薄膜表现的等效折射率在考察波段呈反常色散特性: 改变薄膜沉积速率(s)和基片架旋转速率(ω)对沉积折射率变化周期进行调制; 通过改变真空室基片架高度和蒸发源距旋转中心距离比就可以改变折射率变化幅度. 若知道沉积薄膜聚集密度随蒸发分子入射角度变化关系, 根据 L. 霍兰德等的膜厚分布模型^[7-8]可计算出膜厚方向折射率分布, 将膜层细分成足够多的均匀膜层近似计算其光学特性^[9], 通过反复迭代的方法可以计算其等效折射率 E 随波长的变化关系.

2 SiO₂ 单层膜色散特性的数值计算和实验结果

2.1 静止基片架下聚集密度变化

实验采用 1.1 m 口径镀膜机, 配备静止平面夹

具, 采用与 2.5 m 大口径真空镀膜机相同的相对几何配置, 夹具高度 380 mm, 无离子源辅助电子束蒸发制备了单层 SiO₂ 薄膜. 膜厚监控采用 IC/5 晶振片, 离蒸发源平面高 540 mm, 距离蒸发源中心水平距离 420 mm. 根据样品的透射光谱采用极值法计算 SiO₂ 单层膜的折射率聚集密度.

图 2 是不同沉积条件下镀制的 SiO₂ 薄膜聚集密度随样品位置变化的曲线. 图中曲线分别是 $E_1 = 0.26, 0.5$ 时, 理论计算的聚集密度变化曲线. ■、●、▲、▼ 分别表示薄膜沉积真空度, 沉积速率和膜厚, 速率和膜厚值以晶控参量为准.

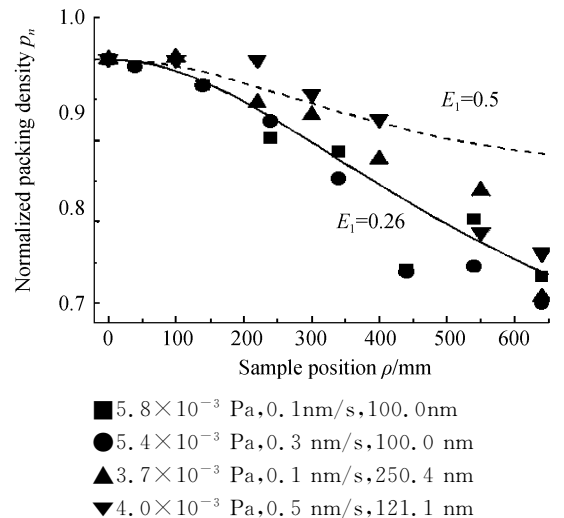


图 2 SiO₂ 单层膜归一化聚集密度随样品位置变化

Fig. 2 The normalized packing density of SiO₂ films depending on sample positions

薄膜的聚集密度与蒸发分子入射角关系采用式(5)~(7)计算^[7,11-14], 其中 p_n 表示归一化聚集密度, 即假定蒸发分子对基片垂直入射时生成薄膜的聚集密度为 1.

$$n(\theta) = (1 - p_n) \cdot n_v + p_n \cdot n_s \quad (5)$$

$$\frac{p(\theta)}{p(0)} = \frac{\mu(\theta)}{\mu(0)} = \frac{2}{\cos \alpha (1 + 1/\cos \theta)} \quad (6)$$

$$\alpha = \arctan(E_1 \tan \theta) \quad (7)$$

式(7)即 I. Hodgkinson 等修正的正弦关系式^[12], α 表示柱状结构的生长方向, E_1 是与材料本身的固有迁移率等相关的系数, $E_1 = 0.5$ 时即经典的正切关系式.

可以看出, 不同沉积条件下, 薄膜聚集密度变化的趋势是一样的: 聚集密度随着蒸发分子入射角度增大而降低, 与文献^[5-6,14-15]报道的变化一致.

2.2 SiO₂ 反常色散数值计算和实验结果

实验采用旋转平面夹具, 样品离旋转中心距离 ρ 分别为 0, 100 mm, 300 mm. 基片初始位于离蒸发源与旋转中心连线上距蒸发源最近位置的点. 文中给出沉积速率由旋转中心样品实际膜厚值换算得

到. 其他参量与前节实验相同.

计算厚度分布中蒸发源发射特性采用 $\cos^2 \varphi$ 分布. 折射率由式(5)计算, 参量 $E_1 = 0.26$.

图 3 是不同位置样品薄膜折射率(550 nm 处)随厚度变化关系的理论曲线. 实验中工件转速 $\omega = 0.2 \text{ r/min}$, 沉积速率 $s = 0.65 \text{ nm/s}$. 不同位置样品薄膜其折射率变化周期是一致的. 不同的是样品离旋转中心越近, 蒸发分子入射角度变化越小, 沿厚度方向折射率变化幅度越小. 在旋转中心位置, 折射率不随薄膜厚度变化, 因此其色散特性应与致密膜层的色散特性相同.

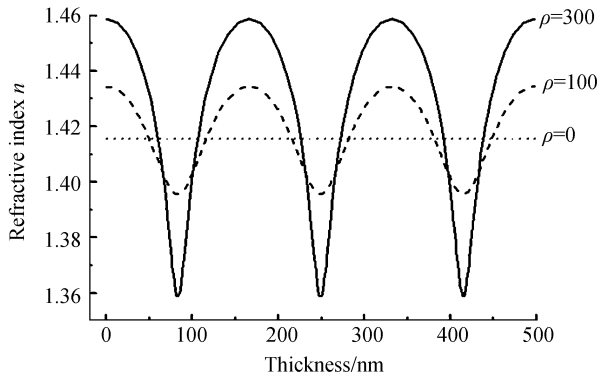


图 3 不同位置样品薄膜折射率随厚度分布
Fig. 3 Dependence of refractive index distribution on film thickness for various positions

图 4 是理论计算和由实验光谱曲线计算的等效折射率曲线比较. $\rho = 300 \text{ mm}$ 和 $\rho = 100 \text{ mm}$ 位置的样品在 460 nm 波长附近出现虚折射率值. 与图 1 有

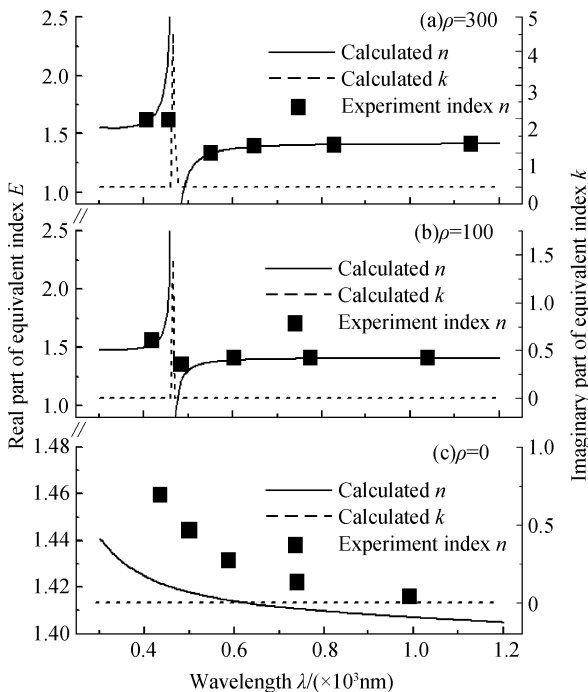


图 4 不同位置样品薄膜等效折射率随波长变化
Fig. 4 Dependence of equivalent refractive index on the wavelength for various positions

相同变化趋势. 在波长大于 460 nm 波段, 其折射率变化是致密膜层折射率变化的 $-2.45, -0.51$ 倍, 表现出反常色散特性. 与理论计算值 $-4.53, -2.64$ 基本一致.

旋转中心位置样品薄膜等效折射率变化趋势与致密膜层相同: 等效折射率为实数, 且随波长增加降低, 与前面分析一致.

从图 4 也可以看出, 样品旋转半径 ρ 减小, 薄膜折射率随厚度变化幅度就小, 出现虚等效折射率的波长范围相应变小, 在反常色散区域色散也变小. 沿厚度方向薄膜折射率变化幅度足够小时如旋转中心位置, 样品薄膜表现出正常色散特性.

图 5 是由等效折射率计算的单面镀膜 K9 玻璃透过率光谱和实验曲线比较. 从图中可以看出理论曲线和实验曲线吻合很好, 证明了理论分析的正确性.

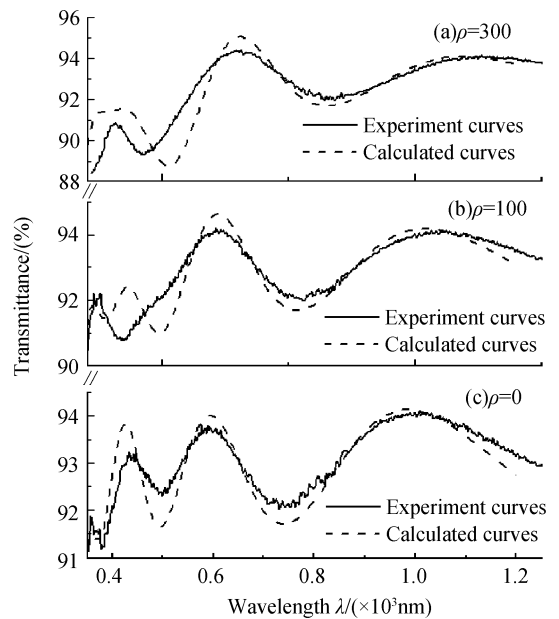


图 5 SiO_2 单层膜透过率曲线
Fig. 5 Transmitted spectrums of SiO_2 single coating for various sample positions

通过对等效折射率的进一步分析发现, 当沿膜厚方向折射率变化周期减小时, 薄膜的反常色散减小, 直至呈现正常色散特性.

改变薄膜沉积速率和工件架转速, 可以对折射率变化周期进行调制. 图 6, 图 7 表示了不同折射率变化周期下薄膜的折射率沿膜厚方向变化曲线和相应的色散特性曲线, 并与实验结果作了比较. 样品旋转半径 $\rho = 300 \text{ mm}$.

对实线所示样品, 工件转速 $\omega = 0.225 \text{ r/min}$, 沉积速率 $s = 0.3 \text{ nm/s}$, 沿膜厚方向薄膜折射率变化周期 80 nm , 在 $440 \sim 800 \text{ nm}$ 波段, 其折射率变化是致密膜层折射率变化的 -1.88 倍, 理论计算为

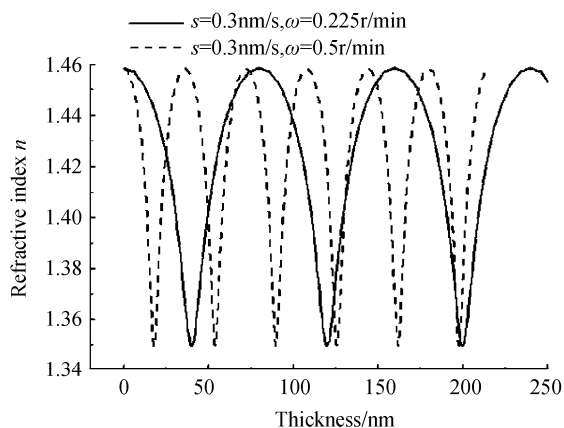
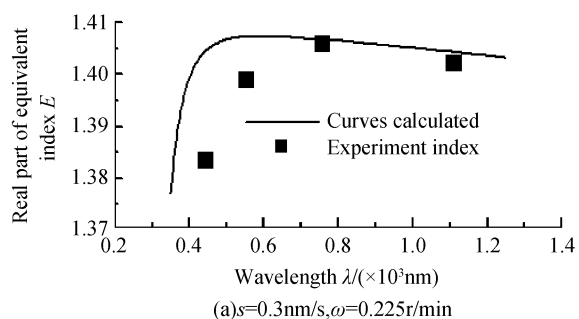
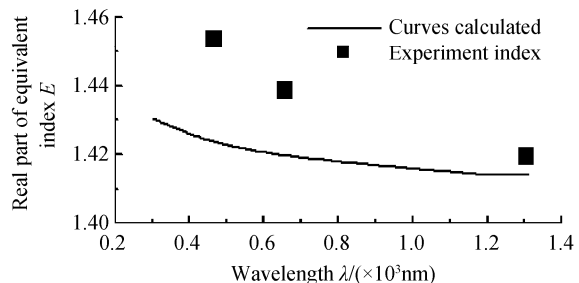


图6 不同沉积条件下样品折射率随膜厚变化
Fig. 6 Dependence of the refractive index distribution vs. film thickness on deposition parameters



(a) $s=0.3\text{nm/s}, \omega=0.225\text{r/min}$



(b) $s=0.3\text{nm/s}, \omega=0.5\text{r/min}$

图7 不同沉积条件样品薄膜等效折射率随波长变化
Fig. 7 Dependence of equivalent refractive index on the wavelength for various deposition parameters

—0.32, 表现出反常色散特性, 色散较小. 在波长很大时, 又呈正常色散变化. 对虚线所示样品, 工件转速 $\omega=0.5\text{ r/min}$, 沉积速率 $s=0.3\text{ nm/s}$, 折射率变化周期为 36 nm , 薄膜表现出正常色散特性.

可以说, 影响薄膜色散特性的主要因素是薄膜折射率随厚度的变化周期. 周期越大, 在考察波段的反常色散越明显. 折射率变化周期增加到一定程度, 出现折射率是虚数的情况.

3 分析和讨论

从理论和实验计算可以看出, 薄膜折射率在厚度方向的变化是单层膜出现反常色散的原因. 当折射率在膜厚方向变化的周期足够大的时候, 折射率变化的幅度也相应比较大的时候, 薄膜就会表现出

反常色散现象.

因此, 在其他镀膜机上如 2.2 m 和 1.8 m 大口径镀膜机, 只要适当控制薄膜制备时的工艺参量, 则可能使获得薄膜表现的等效折射率在考察波段呈反常色散特性; 改变薄膜沉积速率(s)和基片架旋转速率(ω)使膜层折射率在膜厚方向变化的周期足够大; 通过改变真空室基片架高度和蒸发源距旋转中心距离比, 可以调制折射率在膜厚方向变化的幅度.

实验中采用改变工件架旋转速率对折射率变化周期进行调制, 当然工艺条件允许, 如前面提到的, 也可以采用改变薄膜沉积速率的方法. 工件架旋转速率增大或者沉积速率降低的过程中, 折射率变化周期变小, 通过数值模拟可以证明, 沉积的膜层会由反常色散—>无色散—>色散很小—>正常色散过渡. 因此可以说, 对相同的沉积速率和工件几何位置等工艺参量下, 工件转速达到一定速率后, 沉积的薄膜是表现出正常色散的.

4 结论

以 SiO_2 薄膜为例, 设计实验对大口径镀膜机制备单层薄膜出现的反常色散现象进行了分析和研究. 结果表明:

1) 折射率沿膜厚方向对称周期性变化是薄膜表现出反常色散的原因.

2) 折射率变化周期增大, 相应薄膜的色散特性从正常色散—>无色散—>反常色散变化. 且周期越大, 反常色散越明显, 甚至在可见光波段出现虚等效折射率现象.

3) 膜厚方向折射率变化幅度对色散特性的影响次之. 折射率变化周期很大时, 只有在其变化幅度足够小的情况下如旋转中心位置样品, 薄膜表现出正常色散特性.

4) 对出现虚等效折射率情况, 折射率变化周期相同时, 虚等效折射率波段中心波长相同. 折射率随厚度变化幅度减小, 等效折射率是虚数的波段就变窄.

5) 只有在蒸发分子对沉积表面入射角度变化范围大, 形成的薄膜在膜厚方向折射率变化幅度都较大, 制备的薄膜容易表现出反常色散特性.

前人研究表明, 在蒸发分子大角度入射条件下, 其它材料薄膜折射率变化也表现出与 SiO_2 同样的趋势. 此外携能离子辅助镀膜条件下, 由于离子束流分布的不均匀性, 制备的薄膜折射率分布也是不均匀的. 下一步将对其它薄膜材料和携能离子辅助条

件下制备的薄膜折射率变化特性进行研究,期待能利用这一特性设计出特性更好的光学膜系。

另一方面,这种折射率周期变化的对称结构与 Robbie 等制备的 rugate 滤光片有着相似的结构,若采用高折射率薄膜材料,提高折射率变化范围,则为制备 rugate 滤光片提供了一种新的简单可行途径。

参考文献

- [1] MACLEOD H A. Thin-film optical filters[M]. ZHOU Jiu-lin, YIN Shu-bai, transl. Beijing: National Defence Industry Press, 1974:192-204.
麦克劳德 H A. 光学薄膜技术[M]. 周九林,尹树百,译. 北京:国防工业出版社,1974:192-204.
- [2] ROBBIE K, SIT J C, BRETT M J. Advanced techniques for glancing angle deposition[J]. *Vac Sci Technol*, 1998, **16**(3): 1115-1122.
- [3] KAMINSKA K, BROWN T, BEYDAGHYAN G, *et al.* Rugate filters grown by glancing angle deposition[C]. *SPIE*, 2002, **4833**: 633-639.
- [4] BAI Yi-ming, CHEN Nuo-fu, PENG Chang-tao, *et al.* Refractive-index dispersion effect on anti-reflection coatings of crystalline si solar cells[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2007, **36**(7): 1202-1206.
白一鸣,陈诺夫,彭长涛,等. 折射率色散效应对晶体硅太阳能电池反射率的影响[J]. 光子学报, 2007, **36**(7): 1202-1206.
- [5] PANDYA D K, RASTOGI A C, CHOPRA K L. Obliquely deposited amorphous Ge films. I. Growth and structure[J]. *J Appl Phys*, 1975, **46**(7): 2966-2975.
- [6] SUZUKI M, TAGA Y. Numerical study of the effective surface area of obliquely deposited thin films[J]. *J Appl Phys*, 2001, **90**(11): 5599-5605.
- [7] XI J Q, KIM J K, SCHUBERT E F, *et al.* Very low-refractive-index optical thin films consisting of an array of SiO₂ nanorods [J]. *Opt Lett*, 2006, **31**(5): 601-603.
- [8] GU Pei-fu. Thin film technology [M]. Hangzhou: Zhejiang University Press, 1990:131-151.
顾培夫. 薄膜技术 [M]. 杭州: 浙江大学出版社, 1990: 131-151.
- [9] MUSSET A, STEVENSON I. Thickness distribution of evaporated films[C]. *SPIE*, 1990, **1270**: 287-191.
- [10] GAO Han, YU Tian. Dispersion characteristics in graded-index fiber formed by core with usual dielectric and cladding with negative refractive index [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2008, **37**(4): 701-704.
高寒,余恬. 包层为负折射率介质的抛物型渐变光纤色散特性分析[J]. 光子学报, 2008, **37**(4): 701-704.
- [11] SHEN Zi-cai, SHEN Jian, LIU Shi-jie, *et al.* Discussion on the stratified merit of graded index coatings [J]. *Acta Phys Sin*, 2007, **56**(3): 1325-1328.
沈自才,沈建,刘世杰,等. 渐变折射率薄膜的分层评价探讨 [J]. 物理学报, 2007, **56**(3): 1325-1328.
- [12] NAKHODKIN N G, SHALDERVAN A I. Effect of vapour incidence angles on properties of condensed films [J]. *Thin Solid Films*, 1972, **10**: 109-122.
- [13] ZHU Mei-ping, YI Kui, GUO Shi-hai, *et al.* Research of an automatic system monitoring thickness of optical thin-film [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2007, **36**(2): 308-311.
朱美萍,易葵,郭世海,等. 光学薄膜膜厚自动控制系统的研究 [J]. 光子学报, 2007, **36**(2): 308-311.
- [14] TAKAHASHI M, ONISHI H, TADA O. Resistivity and density of Ge films obliquely deposited in vacuum [J]. *J Appl Phys*, 1971, **42**(2): 833-836.
- [15] HODGKINSON I, WU Q H, HAZEL J. Empirical equations for the principal refractive indices and column angle of obliquely deposited films of tantalum oxide, titanium oxide, and zirconium oxide [J]. *Appl Opt*, 1998, **37**(13): 2653-2659.

Anomalous Dispersion of SiO₂ Single-layer Coating

LI Xiang-bo^{1,2}, GAO Jin-song¹, WANG Tong-tong^{1,2}, WANG Xiao-yi¹, CHEN Hong¹, ZHENG Xuan-ming¹, SHEN Zhen-feng^{1,2}, ZHU Hua-xin^{1,2}, YIN Shao-hui^{1,2}, LIU Xiao-han^{1,2}, WANG Shan-shan^{1,2}

(1 Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China)

(2 Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Utilizing the concept of equivalent refractive index, the dispersive model of single SiO₂ layer was presented based on the discussion of refractive index variation with the incident flux angle. The dispersion and transmittance curves of the SiO₂ films were obtained. The experiment shows that it is periodic variation of refractive index along film thickness that made its equivalent refractive index related to wavelength different to the one of dense film. The larger the index variation range and its period along film thickness, the more anomalous dispersion the films performed.

Key words: Optical thin film; Anomalous dispersion; Equivalent refractive index; Varying refractive index



LI Xiang-bo is pursuing the M. S. degree at Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, and her main research interests focus on theory and technology for optical thin films.