

## 热处理对 SiO<sub>2</sub> 薄膜折射率和吸收特性的影响分析

姜玉刚<sup>1,2</sup>, 王利栓<sup>2</sup>, 刘华松<sup>2</sup>, 刘丹丹<sup>2</sup>, 姜承慧<sup>2</sup>, 羊亚平<sup>1</sup>, 季一勤<sup>2</sup>

- (1. 同济大学 物理科学与工程学院 先进微结构材料教育部重点实验室, 上海 200092;
2. 天津市薄膜光学重点实验室 天津津航技术物理研究所, 天津 300192)

**摘要:** 采用离子束溅射技术, 在熔融石英基底上制备了 SiO<sub>2</sub> 薄膜, 并通过椭偏光谱法和表面热透镜技术研究了热处理对其光学特性的影响。热处理对离子束溅射 SiO<sub>2</sub> 薄膜折射率影响较大, 随着热处理温度增加, SiO<sub>2</sub> 薄膜折率先减小后增大, 当热处理温度为 550 °C 时, 折射率达到最小。经过热处理后, SiO<sub>2</sub> 薄膜的弱吸收均得到了降低, 在 2 ppm(1 ppm=10<sup>-6</sup>) 左右, 当热处理温度为 550 °C 时, 获得的 SiO<sub>2</sub> 薄膜弱吸收最小仅为 1.1 ppm。实验结果表明: 采用合适的热处理温度, 能大大改善离子束溅射 SiO<sub>2</sub> 薄膜的折射率和吸收特性。

**关键词:** SiO<sub>2</sub> 薄膜; 光学特性; 热处理; 折射率; 弱吸收

**中图分类号:** TB34; O434 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-2276(2014)10-3334-04

## Analysis on effects of thermal treatment on refractive index and absorption properties of SiO<sub>2</sub> film

Jiang Yugang<sup>1,2</sup>, Wang Lishuan<sup>2</sup>, Liu Huasong<sup>2</sup>, Liu Dandan<sup>2</sup>, Jiang Chenghui<sup>2</sup>, Yang Yaping<sup>1</sup>, Ji Yiqin<sup>2</sup>

- (1. Key Laboratory of Advanced Micro-structure Materials, Ministry of Education, School of Physics Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China;
- (2. Tianjin Key Laboratory of Optical Thin Film, Tianjin Jinhang Institute of Technical Physics, Tianjin 300192, China)

**Abstract:** SiO<sub>2</sub> films were deposited on fused silica substrates by ion beam sputtering technology and the effects of thermal treatment on optical properties were studied by ellipsometry technology and surface thermal lens technology. The effects of thermal treatment temperature on refractive index of IBS-SiO<sub>2</sub> films were very large, as the increase of thermal treatment temperature, refractive index of SiO<sub>2</sub> films first decrease and then increased, when the thermal treatment temperature was 550 °C, the refractive index was the minimum. After thermal treatment, the weak absorption of SiO<sub>2</sub> films were all reduced, the value of weak absorption was about 2 ppm. When the thermal treatment temperature was 550 °C, the least weak absorption of 1.1 ppm was obtained. The results show that refractive index and absorption properties of IBS-SiO<sub>2</sub> films can be largest improved by the proper thermal treatment temperature.

**Key words:** SiO<sub>2</sub> film; optical properties; thermal treatment; refractive index; weak absorption

收稿日期: 2014-02-05; 修订日期: 2014-03-03

基金项目: 国家自然科学基金(61235011); 国家重大科学仪器专项子项目(2012YQ04016405);  
天津市科委项目(13JCYBJC17300, 12JCQNJC01200)

作者简介: 姜玉刚(1985-), 男, 博士, 主要从事低损耗激光薄膜和固体激光薄膜设计、制备和性能检测技术研究。

Email: jygang\_4089@163.com

## 0 引言

SiO<sub>2</sub> 是一种低折射率膜层材料, 可以和高折射率材料一起应用在紫外到近红外波段范围内, 迄今为止 SiO<sub>2</sub> 薄膜是紫外至近红外精密光学薄膜低折射率薄膜材料等应用的最佳选择。SiO<sub>2</sub> 薄膜或 SiO<sub>2</sub> 作为载体的复合薄膜的应用覆盖了从普通光学元件(如:通用光学仪器、相机镜头等)到高精度光学元件(如:激光陀螺、光通信、地球引力波测试、国家点火工程等)<sup>[1-6]</sup>, 同时广泛应用于半导体、化学催化、生物医学、表面改性和医药包装等方面<sup>[7-8]</sup>。

在精密光学元件应用中, 目前制备 SiO<sub>2</sub> 薄膜主要有以下几种沉积方式:离子束溅射沉积技术、离子辅助沉积技术、分子束生长法、磁控溅射、等离子增强化学气相沉积、反应脉冲激光沉积<sup>[9-12]</sup>等, 其中离子束溅射沉积技术制备的 SiO<sub>2</sub> 薄膜性能较稳定, 是最常用的沉积方式。离子束溅射 SiO<sub>2</sub> 薄膜由于具有低折射率、稳定性好、保护好、机械强度高、结构性能好<sup>[13]</sup>等优点, 得到了广泛的应用, 其光学特性(折射率特性、吸收特性等)是薄膜的最基本、最关键特性, 如何提高其光学特性是目前研究的一个热点。文中采用离子束溅射沉积技术, 在超光滑熔融石英基底上制备了 SiO<sub>2</sub> 薄膜, 采用椭圆偏光法和表面热透镜技术研究了热处理对离子束溅射 SiO<sub>2</sub> 薄膜光学特性的影响。通过对测量的椭圆光谱和弱吸收的分析, 研究热处理温度对离子束溅射 SiO<sub>2</sub> 薄膜折射率特性、弱吸收特性等光学特性的影响。

## 1 SiO<sub>2</sub> 薄膜的制备及其性能表征

### 1.1 SiO<sub>2</sub> 薄膜的制备

目前, 离子束溅射沉积技术是获得低损耗薄膜的最佳沉积技术, 笔者采用离子束溅射沉积技术, 在超光滑熔融石英基底表面上镀制了单层 SiO<sub>2</sub> 薄膜, 基底尺寸为  $\Phi 25 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$ 。在沉积过程中, 选择纯度大于 99.995% 的 SiO<sub>2</sub> 陶瓷靶作为离子束溅射 SiO<sub>2</sub> 薄膜沉积溅射材料, SiO<sub>2</sub> 薄膜的沉积物理厚度为 900 nm, 沉积速率为 0.22 nm/s。

为了研究热处理对离子束溅射 SiO<sub>2</sub> 薄膜光学特性的影响, 文中采用在高温试验箱中进行热处理实验, 其控温精度达到  $\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ , 选择 SiO<sub>2</sub> 薄膜样品 1# 未进行热处理, SiO<sub>2</sub> 薄膜样品 2#、3#、4#、5#、6#、7#、8#放

在石英培养皿中分别在 150  $^\circ\text{C}$ 、250  $^\circ\text{C}$ 、350  $^\circ\text{C}$ 、450  $^\circ\text{C}$ 、550  $^\circ\text{C}$ 、650  $^\circ\text{C}$  和 750  $^\circ\text{C}$  高温试验箱中热处理 24 h, 在热处理实验中, 起始温度均为室温, 选择统一的升温曲线(2  $^\circ\text{C}/\text{min}$ ), 保温结束后自然降温到室温。

### 1.2 折射率表征方法

椭圆偏振法是一种能精确测量薄膜光学常数的方法, 因为其对物理厚度的微小变化都能产生大的相位变化。文中采用可见椭圆偏光法对经过热处理的离子束溅射 SiO<sub>2</sub> 薄膜的折射率特性进行表征。文中使用的椭圆偏振仪是美国 J.A.WOOLLAM 公司的 WVASE32 型可变入射角度的椭圆偏振仪, 测量范围可以从紫外至近红外波段。椭圆偏光法直接得到的是参数  $\Psi(\lambda, \theta)$  和  $\Delta(\lambda, \theta)$ , 利用椭圆偏振仪的工作原理, 结合 WVASE32 软件, 建立合理的折射率物理模型, 能够求出膜层的光学常数  $n(\lambda)$  和  $k(\lambda)$ , 以及膜层的物理厚度等。

### 1.3 吸收特性表征方法

吸收特性是制约 SiO<sub>2</sub> 薄膜应用的另一重要特性。文中采用美国 Stanford 的热透镜弱吸收仪, 其原理为基于表面热透镜技术:探测光(632.8 nm)为一般微弱光束且其在透射过样品时不会产生热吸收, 泵浦光(1064 nm)为一较强光束且被样品吸收而引起样品被照射处折射率的变化, 但在其投射到样品前先通过一斩波器, 避免泵浦光长时间连续照射而使样品过分受热损坏, 泵浦光和探测光在样品内相交, 前者焦斑尺寸小于后者光束截面直径。由于泵浦光被样品吸收而引起焦点处样品折射率发生变化, 使探测光在该点处波前发生畸变引起点衍射共路干涉, 产生周期性相位畸变信号, 由光强信号接收器接收周期性相位畸变信号, 再通过锁相放大器交由软件来计算并给出热吸收率图, 从而得到膜层的弱吸收。

## 2 热处理对 SiO<sub>2</sub> 薄膜光学特性的影响

### 2.1 折射率特性

对于大部分材料(包括介质、半导体材料等), 其折射率都是随波长发生缓慢的变化, 均满足柯西公式:

$$n = A_n + \frac{B_n}{\lambda^2} + \frac{C_n}{\lambda^4} \quad (1)$$

式中:  $A_n$  描述长波段的折射率近似值;  $B_n$  和  $C_n$  主要描述短波段折射率随波长的色散关系。柯西公式可以用来描述在测量波段的非吸收区域的折射率色散。

为了精确计算  $\text{SiO}_2$  薄膜的光学常数,在拟合过程中选择了线性梯度柯西模型拟合方法。在线性梯度柯西模型拟合过程中,薄膜在纵向上分许多各向同性的层,每层的折射率不同,文中选择层数为 101 层。

文中使用美国 J.A.WOOLLAM 公司研制生产的 WVASE32 型椭圆偏振仪,对  $\text{SiO}_2$  薄膜热处理前后的 Psi 和 Delta 椭圆偏振光谱数据进行了测量,测量角度为  $65^\circ$ ,测量波长范围为 400~800 nm,间隔为 3 nm,从而分析热处理对  $\text{SiO}_2$  薄膜折射率特性的影响。采用 WVASE32 软件对测量的 Psi 和 Delta 椭圆偏振光谱数据进行了拟合,在离子束溅射  $\text{SiO}_2$  薄膜光学特性的拟合过程中,选择的模型如图 1 所示,包括 ZS1 基底、柯西模型层、线性梯度柯西模型层和表面粗糙度层(包括 50% 的空气和 50% 的  $\text{SiO}_2$ )。

3 Srough	0.302 nm
2 Simple graded index(cauchy)	893.116 nm
1 Cauchy	0.000 nm
0 zsl-6 mm-sellmeier	6 mm

图 1  $\text{SiO}_2$  薄膜光学特性拟合模型

Fig.1 Fitting model for calculating optical properties of  $\text{SiO}_2$  film

计算得到的热处理后离子束溅射  $\text{SiO}_2$  薄膜折射率曲线如图 2 所示,从图中可以看出,随着热处理温度的增加,离子束溅射  $\text{SiO}_2$  薄膜的折射率逐渐变小,当热处理温度为  $550^\circ\text{C}$  时,获得的折射率最小,当继续增加热处理温度,折射率又逐渐增大。

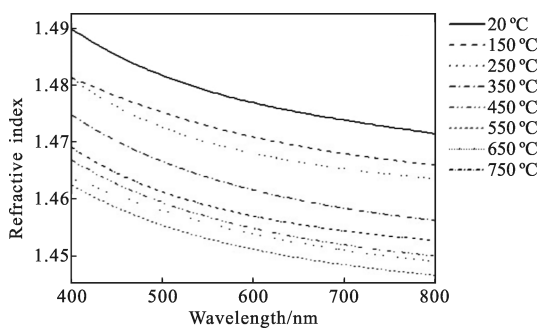


图 2 热处理的  $\text{SiO}_2$  薄膜的折射率曲线

Fig.2 Refractive index curves of  $\text{SiO}_2$  films after thermal treatment

为了具体研究热处理温度对离子束溅射  $\text{SiO}_2$  薄膜光学特性的影响,选择 500 nm 和 633 nm 作为参考波长,500 nm 和 633 nm 波长处的离子束溅射  $\text{SiO}_2$  薄膜热处理前后的折射率变化量如图 3 所示,从图中可以看出,500 nm 和 633 nm 处的折射率变化趋势基本一致。随着热处理温度的增加, $\text{SiO}_2$  薄膜的

折射率变量逐渐增大,当热处理温度达到  $550^\circ\text{C}$  时,折射率变化量达到最大,500 nm 和 633 nm 波长处变化量分别达到 0.026 6 和 0.025 6,然后随着热处理温度的继续增加,折射率的变化量逐渐变小。其原因可能为:离子束溅射  $\text{SiO}_2$  薄膜在沉积生长过程中,薄膜内部会产生少量空隙,由水分子或羟基化合物所填充,随着热处理温度的增加,空隙中的填充物将以水分子溢出或含羟基化合物产生脱羟过程,空隙将由空气所代替,导致薄膜折射率降低,但热处理又能使  $\text{SiO}_2$  薄膜致密化,从而导致其折射率增大,当热处理温度低于  $550^\circ\text{C}$  时,水分子溢出和脱羟过程占主导地位,所以  $\text{SiO}_2$  薄膜的折射率随着热处理温度的增加而下降,当热处理温度大于  $550^\circ\text{C}$  时,薄膜致密化起主导地位,从而导致  $\text{SiO}_2$  薄膜的折射率随着热处理温度的增加而增大。综上所述, $550^\circ\text{C}$  是获得低折射率  $\text{SiO}_2$  薄膜的最佳热处理温度。

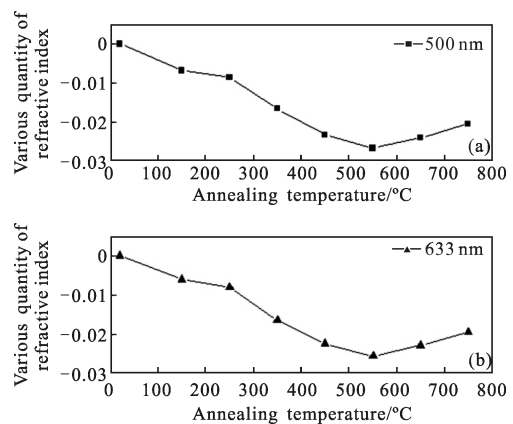


图 3 热处理后  $\text{SiO}_2$  薄膜的折射率变化

Fig.3 Various quantity of refractive index for  $\text{SiO}_2$  films after thermal treatment

## 2.2 吸收特性

采用弱吸收仪对不同温度热处理后的离子束溅射  $\text{SiO}_2$  薄膜的弱吸收进行了测量,典型的弱吸收测量结果如图 4 所示。

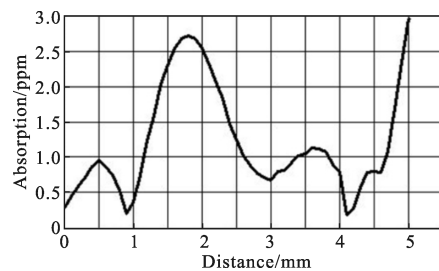


图 4 典型的弱吸收测量

Fig.4 Typical measured results of weak absorption

不同热处理温度处理后 SiO<sub>2</sub> 薄膜的弱吸收数据如图 5 所示。从图中可以看出,未进行热处理的 SiO<sub>2</sub> 薄膜弱吸收为 6 ppm(消光系数  $k=6 \times 10^{-7}$ ),当经过热处理后,离子束溅射 SiO<sub>2</sub> 薄膜的弱吸收都得到了降低,均在 2 ppm( $k=2 \times 10^{-7}$ )左右,当热处理温度为 550 °C 时,获得的 SiO<sub>2</sub> 薄膜弱吸收最小仅为 1.1 ppm ( $k=1.1 \times 10^{-7}$ )。其原因可能为:随着热处理温度的增加,离子束溅射 SiO<sub>2</sub> 薄膜中的水分子和羟基化合物含量降低,空隙缺陷变少,从而导致 SiO<sub>2</sub> 薄膜的吸收下降。实验结果表明:获得具有最小吸收损耗的 SiO<sub>2</sub> 薄膜,应选择 550 °C 作为热处理温度。

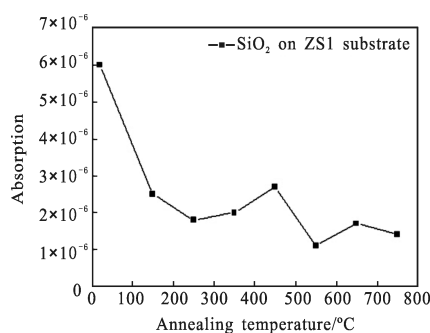


图 5 热处理后 SiO<sub>2</sub> 薄膜的弱吸收

Fig.5 Weak absorption of SiO<sub>2</sub> film after thermal treatment

### 3 结 论

文中采用离子束溅射沉积技术,在超光滑熔融石英基底上制备了 SiO<sub>2</sub> 薄膜,研究了热处理温度对其光学特性的影响。采用 WVASE32 软件,选择线性梯度折射率模型,具体研究了热处理对离子束溅射 SiO<sub>2</sub> 薄膜折射率的影响,随着热处理温度增加, SiO<sub>2</sub> 薄膜折射率先减小后增大,当热处理温度为 550 °C 时,折射率达到最小,633 nm 波长处的折射率仅为 1.450 1。热处理对离子束溅射 SiO<sub>2</sub> 薄膜弱吸收特性影响较大,经过热处理后, SiO<sub>2</sub> 薄膜的弱吸收都得到了降低,当热处理温度为 550 °C 时,获得的 SiO<sub>2</sub> 薄膜弱吸收最小仅为 1.1 ppm。实验结果表明,550 °C 为最佳的热处理温度,通过热处理可以大大改善了离子束溅射 SiO<sub>2</sub> 薄膜的光学特性。

### 参考文献:

[1] Hurst R B, Stedman G E, Schreiber K U, et al. Experiments with an 834 m<sup>2</sup> ring laser interferometer [J]. *Journal of Applied Physics*, 2009, 105: 113115(1-10).

[2] Chen X M, Ma J X, Yang Y T. Design of 50 G nonpolarizing dense wavelength division multiplexer angle-tuning bandpass filter [J]. *Applied Optics*, 2010, 49: 5271-5275.

[3] Stolz C J. Status of NIF mirror technologies for completion of the NIF facility[C]//SPIE, 2008, 7101: 710115-1-11.

[4] Ji Yiqin, Liu Huasong, Wang Zhanshan, et al. Influence of interface layer on antireflection coating for laser optics [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2011, 40(10): 2003-2008. (in Chinese)  
季一勤, 刘华松, 王占山, 等. 界面层对激光减反膜的影响研究[J]. *红外与激光工程*, 2011, 40(10): 2003-2008.

[5] Ji Yiqin, Cui Yuping, Liu Huasong, et al. Test and analysis of optics thin film loss [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2007, 37(3): 505-508. (in Chinese)  
季一勤, 崔玉平, 刘华松, 等. 光学薄膜的损耗测试与分析 [J]. *红外与激光工程*, 2007, 37(3): 505-508.

[6] Netterfield R P, Gossa M. Low mechanical loss coatings for LIGO optics: progress report [C]//SPIE, 2005, 5870: 58700H-1-9.

[7] Uhrenfeldt C, Chevallier J, Larsen A N, et al. Near-infrared-ultraviolet absorption cross sections for Ge nanocrystals in SiO<sub>2</sub> thin films: Effects of shape and layer structure [J]. *Journal of Applied Physics*, 2011, 109: 094314-1-14.

[8] Andreas S. Thin films with a hidden twist [J]. *Nature*, 2010, 468: 387-388.

[9] Harada T, Yamada Y, Uyama H, et al. High rate deposition of TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> films by radical beam assisted deposition (RBAD) [J]. *Thin Solid Films*, 2001, 392(2): 191-195.

[10] Wang J Z, Xiong Y Q, Wang D S, et al. Study on preparation and characters of one multi-function SiO<sub>2</sub> film [J]. *Physics Procedia*, 2011, 18: 143-147.

[11] Wu W F, Chiou B S. Properties of radio frequency magnetron sputtered silicon dioxide films [J]. *Applied Surface Science*, 1996, 99(1): 237-243.

[12] Klug W, Schneider R, Zoller A. Plasma enhanced CVD hard coatings for ophthalmic optics [C]//SPIE, 1990, 1323: 88-97.

[13] Ji Yiqin, Jiang Yugang, Liu Huasong, et al. Analysis on effects of thermal treatment on structural characteristic of ion beam sputtering SiO<sub>2</sub> films [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2013, 42(2): 418-422. (in Chinese)  
季一勤, 姜玉刚, 刘华松, 等. 热处理对离子束溅射 SiO<sub>2</sub> 薄膜结构特性的影响分析 [J]. *红外与激光工程*, 2013, 42(2): 418-422.