

斜角入射沉积法制备渐变折射率薄膜的理论探讨

沈自才^{1,2)†} 邵建达¹⁾ 王英剑¹⁾ 范正修¹⁾

¹⁾中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

²⁾中国科学院研究生院, 北京 100039)

(2004 年 9 月 27 日收到, 2004 年 11 月 25 日收到修改稿)

从理论上分析了单一膜料倾斜入射沉积时的折射率与填充密度的关系, 给出了三种不同的表达式, 然后从正变和负变、完整周期和存在半周期以及不同的周期数等几个方面探讨了膜层的填充密度按照线性变化时的渐变折射率薄膜的光学特性, 并将折射率的不同理论表达式对光学特性的影响进行了对比, 最后讨论了单一膜料倾斜入射沉积渐变折射率薄膜的方法、填充密度线性变化时的渐变折射率薄膜的应用及制备中需要进一步解决和处理的问题.

关键词: 斜角入射沉积, 渐变, 填充密度

PACC: 2100M, 6855, 8115G

1. 引 言

渐变折射率薄膜一般是利用两种膜料同时蒸发, 通过改变两种膜料的沉积速率比来获得膜层的折射率沿着垂直膜层方向逐渐变化^[1], 或者是通过在沉积单一膜料的过程中, 改变沉积反应条件来实现膜层组分的逐渐改变, 从而获得折射率的逐渐变化. 斜角入射沉积法是通过改变倾斜入射沉积的角度和基底的转动来实现膜层的微结构在三维方向上实现纳米尺度的改变, 进而改变膜层的折射率. 相对于两种膜料混合蒸发和单一膜料反应沉积, 斜角入射沉积时膜层折射率变化范围较小.

Robbie 和 Brett^[2]首次于 1997 年对斜角入射沉积法制备“雕刻”薄膜进行了探讨, 指出吸附原子的扩散和原子的阴影是斜角入射沉积的主要生长机理, 接着, Robbie 等^[3]进一步探讨了入射角和膜层中柱状生长方向之间的关系以及如何实现对膜层结构在三维方向上的控制. 基于以上的研究, Robbie 等^[4]用斜角入射沉积法, 利用一种材料制备出了多层 rugate 光学滤光片. Ovidiu Toader 和 Sajejev John^[5]利用斜角入射法制备出了可用于光学称的三维光子带隙晶体材料. 但是他们都没有研究如何利用斜角入射来获得渐变折射率薄膜. 后来, Kennedy 和 Brett^[6]

利用斜角沉积技术在玻璃上镀制了 SiO₂ 渐变折射率增透膜, 获得了较好的增透性能; van Popta 等^[7]研究了利用斜角入射法制备的多孔螺旋薄膜的光学特性并有望进一步应用于显示器件上.

虽然对利用斜角入射沉积法制备渐变折射率薄膜已经进行了一些初步探索, 但是没有对微结构与折射率的关系进行详细探讨与比较. 本文首先探讨了膜层中膜料的填充密度与折射率的关系, 给出了三种不同的表达式, 之后对填充密度线性变化时单一材料渐变折射率薄膜的光学特性进行了分析, 并对三种不同折射率变化规律对光学特性的影响进行了对比, 最后对其制备与应用进行了讨论.

2. 单一材料薄膜折射率的理论分析

从宏观观点分析, 电介质特性可由下面方程表示:

$$D = \epsilon_0 E + P = \epsilon \epsilon_0 E, \quad (1)$$

可以得到

$$P = (\epsilon - 1)\epsilon_0 E. \quad (2)$$

式中 D 为电位移矢量, E 为电场强度, P 为单位体积中的极化强度, ϵ 为介电常数, 对于各向同性介质, ϵ 是一个标量. ϵ_0 是真空介电常数, 在国际单位制中 $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$.

†E-mail: zicaishen@siom.ac.cn; zicaishen@163.com

在电介质膜中,我们假设电介质由相同的“基元”组成,总的分子数密度为 $N(\text{m}^{-3})$. 如果在其上施加电场 E , 产生定域电场强度为 E' . 则在分子中将产生的电偶极矩为

$$P' = \alpha E', \quad (3)$$

则每单位体积内的总极化强度为

$$P = NP' = N\alpha E'. \quad (4)$$

对 k 种不同膜料蒸镀的混和介质膜,其总极化强度可表示为

$$P = \sum_{x=1}^k N_x \alpha_x E'_x, \quad (5)$$

式中 α 是分子极化率, E'_x 是第 x 种分子所在位置的定域电场强度, N_x 是第 x 种电介质的分子数密度.

在德鲁德理论中,不考虑周围介质极化所引起的局部干扰,则有

$$E = E'. \quad (6)$$

在洛伦兹-洛伦茨理论中,取定域电场等于极化强度为 P 的均匀极化介质球腔中心的场,则有

$$E' = \frac{1}{3}(\epsilon + 2)E. \quad (7)$$

由(2)(4)(6)式可以得到

$$\epsilon - 1 = N\alpha/\epsilon_0. \quad (8)$$

由(2)(4)(7)式可以得到

$$(\epsilon - 1)(\epsilon + 2) = N\alpha/3\epsilon_0. \quad (9)$$

同理,对 k 种组分的混合物,由(5)(8)(9)式可以分别得到

$$\epsilon - 1 = \sum_{x=1}^k \frac{N_x}{N}(\epsilon_x - 1), \quad (10)$$

$$(\epsilon - 1)(\epsilon + 2) = \sum_{x=1}^k \frac{N_x(\epsilon_x - 1)}{N(\epsilon_x + 2)}. \quad (11)$$

假设混合物中第 x 种分子按物质的量计算的浓度为 c_x , 则

$$c_x = N_x/N. \quad (12)$$

引入辅助变量 α_x , 则有

$$\alpha_x = \begin{cases} 1 & \text{德鲁德,} \\ 1/(\epsilon_x + 2) & \text{洛伦兹-洛伦茨.} \end{cases} \quad (13)$$

由(10)(11)(13)式可以得到介电常数为

$$\epsilon = \sum_{x=1}^k \alpha_x \epsilon_x c_x / \sum_{x=1}^k \alpha_x c_x. \quad (14)$$

假设薄膜中固体部分的体积为 V_s , 薄膜的总体积为 V , 则定义薄膜的填充密度 P 为

$$P = \frac{V_s}{V}.$$

对单一固体材料薄膜,可以将填充气体看作一种材料,对于空气,其折射率为 1,介电常数 ϵ_v 也为 1. 假设薄膜的填充密度 p 近似等于固态部分的物质的量浓度 c , 又 $n = \sqrt{\epsilon}$ 则有

1) 由德鲁德理论,薄膜的介电常数为

$$\epsilon_f = \epsilon_s p + \epsilon_v(1 - p),$$

则有

$$n_f^2 = n_s^2 p + n_v^2(1 - p), \quad (15)$$

即

$$n_f^2 = (n_s^2 - n_v^2)p + n_v^2,$$

所以有 $n_f \propto p^{1/2}$, 即单一材料膜层的折射率与填充密度的关系为类似指数关系.

2) 由洛伦兹-洛伦茨理论,薄膜的介电常数可近似为

$$\epsilon_f = -2 + \frac{(\epsilon_s + 2)(\epsilon_v + 2)}{(\epsilon_v - \epsilon_s)p + (\epsilon_s + 2)},$$

满足 $p = 1$ 时,此时全部为单一材料,有 $\epsilon_f = \epsilon_s$, 即 $n_f = n_s$; $p = 0$ 时,全部为填充气体,有 $\epsilon_f = \epsilon_s = 1$, 即 $n_f = n_s = 1$.

进一步推导可以得到

$$n_f = \left[-2 + \frac{(n_s^2 + 2)(n_v^2 + 2)}{(n_v^2 - n_s^2)p + (n_s^2 + 2)} \right]^{1/2}. \quad (16)$$

所以在洛伦兹-洛伦茨理论下,单一材料膜层的折射率与填充密度之间的关系为类似双曲关系.

此外, Macleod 在其著作中给出了一个单一膜料的薄膜折射率与填充密度的近似关系式

$$n_f = n_s p + n_v(1 - p), \quad (17)$$

即

$$n_f = (n_s - n_v)p + n_v.$$

此时,薄膜的折射率与填充密度为线性关系.

由以上分析可以看出,只要控制膜层的填充密度按一定规律逐渐变化,就可以实现膜层折射率的逐渐变化,制备出理想的渐变折射率薄膜.

3. 光学特性分析

假设采用折射率为 $n_s = 1.46$ 的固体膜料,填充的气体成分为 $n_v = 1.0$ 的空气,假设沉积膜料的相对填充密度变化范围为 0.5—1,膜层中的填充密度按照线性规律变化,则膜层折射率随填充密度的变化关系为

由(15)式可以得到

$$n_f = (1.1316p + 1)^{1/2}; \quad (18)$$

由(16)式可以得到

$$n_t = \left(-2 + \frac{12.3948}{4.1316 - 1.1316p} \right)^{1/2}; \quad (19)$$

由(17)式可以得到

$$n_t = 0.46p + 1. \quad (20)$$

折射率随填充密度变化关系图,见图1.

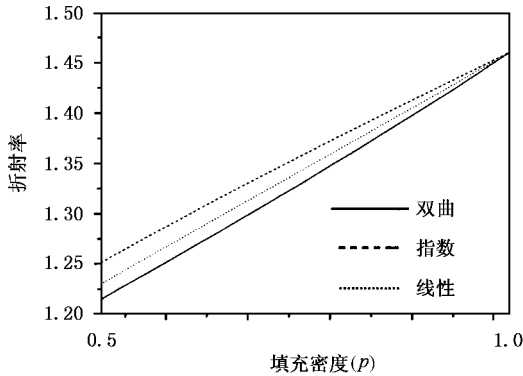


图1 折射率随填充密度的关系图

下面分别利用三种不同的折射率变化理论来模拟研究斜角入射沉积法制备的渐变折射率薄膜的光

学特性变化规律,基底的折射率为1.52.

3.1. 单层渐变折射率薄膜的光学特性

若渐变折射率薄膜的折射率逐渐递增则称其为折射率正变,折射率递减称其为折射率负变.分别取渐变折射率薄膜正变和负变两种变化类型,其厚度为130nm,利用麦克斯韦方程组对其进行计算分析,可以得到其透射光谱图,见图2;折射率为1.52的基底的理论透射率为95.742%.

由透射光谱图可以看出,对于折射率正变的单层渐变折射率薄膜,其透射率极大值大于基底的理论透射率,极小值小于基底的透射率;对于折射率负变的单层渐变折射率薄膜,其透射率的极大值和极小值均大于基底的透射率.

将其透射光谱与基底的透射率对比可知,用单一材料倾斜入射沉积渐变折射率薄膜,当膜层的填充密度随着厚度线性变化时,其光谱特性具有较好的增透性能.其极大值点光谱透射率均大于99%,在三种不同的近似理论中,指数变化、线性变化和双曲变化渐变折射率薄膜的理论透射率依次递增.

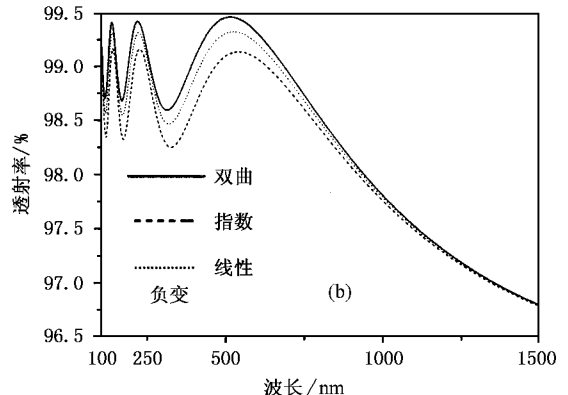
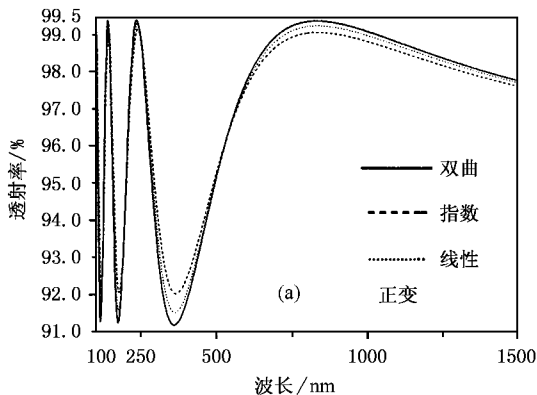


图2 单层渐变折射率薄膜的透射光谱

3.2. 多周期分布渐变折射率薄膜的光学特性

假设薄膜折射率从最小变化到最大的厚度为h,从最大变化到最小的厚度也为h,称连续变化2h,即从低折射率→高折射率→低折射率,或高折射率→低折射率→高折射率为一个周期.假设在多周期性分布的渐变折射率薄膜中,折射率首先从低折射率向高折射率变化称为正变,折射率首先从高折射率向低折射率变化称为负变.有几个完整连续的高低高或者低高低折射率连续变化称为完整周期的折射率负变或者正变,若在几个完整周期后还有半

个周期的折射率连续变化称为存在半周期分布的渐变折射率薄膜.利用麦克斯韦方程对其进行计算分析,可以得到完整周期和存在半周期分布的折射率正变和负变的渐变折射率薄膜的理论透射光谱图见图3.

由透射光谱图分析可知,三种折射率分布规律的多周期分布透射光谱图基本相似,指数变化、线性变化和双曲变化的透射光谱依次向左漂移,不同规律分布的多周期渐变折射率薄膜均具有滤光性能.通过对比可以发现,正变的多周期分布和存在半周期的负变多周期分布渐变折射率薄膜可以用作短波

通滤光片,负变的多周期分布和存在半周期的正变多周期分布渐变折射率薄膜可以用作长波通滤光

片,其中存在半周期情况下的多周期分布渐变折射率薄膜是用作滤光片的最优选择.

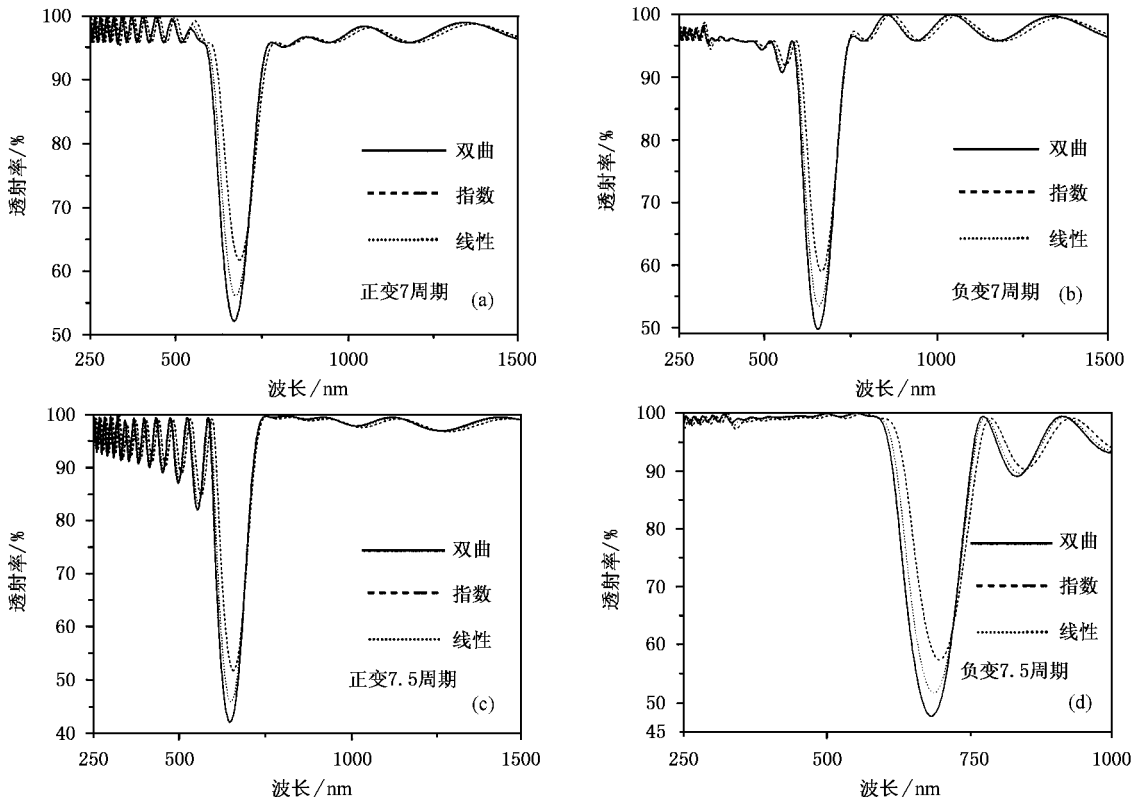


图3 不同规律的多周期渐变折射率薄膜透射光谱示意图

3.3. 周期数对渐变折射率薄膜光学特性的影响

以线性变化多周期正变渐变折射率薄膜为例,通过计算分析可知,随着周期数的增多,透射率极小值逐渐减小,光谱形状基本不变.半周期厚度为260nm、周期数为28时,其透射率极小值 < 1%,透射光谱图见图4,部分透射率极小值与周期数的对应关系见表1.对其进行拟合分析,可以得到透射率 T 的极小值与周期数 x 的关系式为

$$T = 139.60153 - 15.82766x + 0.61867x^2 - 0.00824x^3.$$

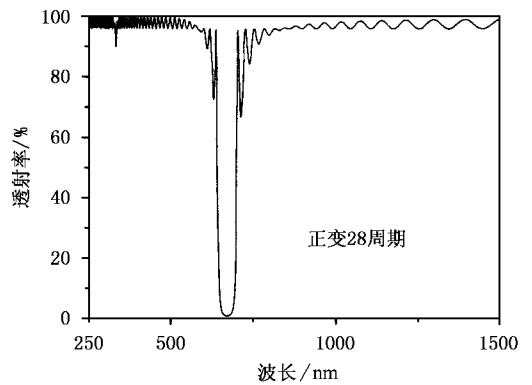


图4 正变多周期渐变折射率薄膜光谱图

表1 不同周期数的透射率极小值

周期数	8	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28
$T_{min}/\%$	48.453	34.948	24.343	14.549	11.067	7.316	4.801	3.316	2.042	1.327	0.861

由透射光谱图分析可知,当周期数增多时,渐变折射率多周期膜不但可以用于长波通和短波通滤光

片,也可用于某一很窄范围内的负滤光片.

4. 讨 论

4.1. 渐变折射率薄膜的制备机理^[3]

当蒸发源蒸发膜料(如电子束蒸发^[8])相对于基底以不同的方向角 α 向基底沉积时(见图 5(a)),其膜层中柱状体生长方向 β 将不同,同时由于倾斜入射,柱状体将对于沉积膜料产生阴角(见图 5(b)),有一部分空间膜料将无法沉积上去,因此将产生不同空隙率,进而改变膜层的折射率分布.此外,在倾斜入射沉积的过程中,通过基底的自转,将达到膜料的柱状生长角度和生长密度分别控制的效果,实现对膜层微结构在三维方向上进行调控.总之,通过逐渐改变倾斜角 α 倾斜入射沉积膜料,可以使膜料按照不同的填充密度 p 沉积,进而改变膜层中空隙

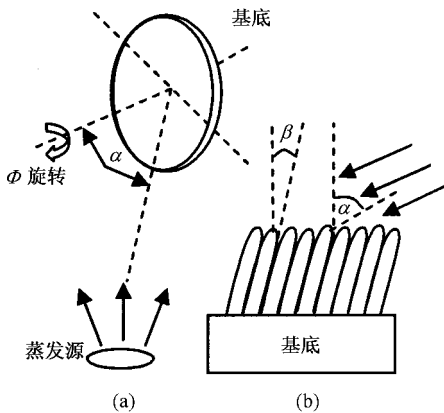


图 5 斜角入射沉积渐变折射率薄膜原理图

率,从而实现膜层折射率的逐渐变化.

4.2. 填充密度线性变化渐变折射率薄膜的应用

由上面分析可以知道,当渐变折射率薄膜的填充密度线性变化时,不论采用何种理论近似分析均可以得到:正变的多周期分布渐变折射率薄膜可用作短波通滤光片,相应的膜层折射率分布与短波通层状介质膜系(0.5LH0.5L)ⁿ类似;负变的多周期分布渐变折射率薄膜可用作长波通滤光片,对应的膜系与长波通层状介质膜系(0.5HL0.5H)ⁿ类似;存在半周期的正变多周期分布渐变折射率薄膜可以用作长波通滤光片,相应膜系类似于层状膜堆 0.5L(HL)ⁿ0.5H,而存在半周期的负变多周期分布渐变折射率薄膜可以用作短波通滤光片,相应膜系类似于层状膜堆 0.5H(LH)ⁿ0.5L.通过增加渐变折射率薄膜的周期数,可以制得应用于某一波段的负滤光片.由于渐变折射率薄膜具有折射率连续变化的特性,消除了界面,有望用在强激光薄膜上,大大提高它们的抗激光损伤阈值.

4.3. 有待进一步解决和处理的问题

在实际制备薄膜的过程中,由于对不同的膜料,在不同的沉积条件下,其沉积膜料柱状生长的方向和入射角的关系不同,折射率随入射角的变化规律也就不同,是非常复杂的问题.同时由于设备条件的限制,沉积参数误差和沉积速率的控制误差等也会对渐变折射率薄膜的折射率变化规律带来误差,这些都是需要在实验过程中进一步探讨的问题.

- [1] Shen Z C, Wang Y J, Fan Z X and Shao J D 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 295 (in Chinese) [沈自才、王英剑、范正修、邵建达 2005 物理学报 **54** 295]
- [2] Robbie K and Brett M J 1997 *J. Vac. Sci. Technol. A* **15** 1460
- [3] Robbie K, Sit J C and Brett M J 1997 *J. Vac. Sci. Technol. A* **16** 1115
- [4] Robbie K *et al* 1997 *Electronics Letters* **33** 1213

- [5] Ovidiu Toader and Sajejev John 2001 *Science* **292** 1133
- [6] Kennedy S R and Brett M J 2003 *Applied Optics* **42** 4573
- [7] van Popta A C, Sit J C and Brett M J 2004 *Applied Optics* **43** 3632
- [8] Yan Z J, Wang Y Y, Xu R and Jiang Z M 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 2771 (in Chinese) [阎志军、王印月、徐 闰、蒋最敏 2004 物理学报 **53** 2771]

Theoretical study of graded-index coatings prepared by glancing angle deposition

Shen Zi-Cai¹⁾²⁾ Shao Jian-Da¹⁾ Wang Ying-Jian¹⁾ Fan Zheng-Xiu¹⁾

¹⁾*(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)*

²⁾*(Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)*

(Received 27 September 2004; revised manuscript received 25 November 2004)

Abstract

Relationship between refractive index and packing density of coatings prepared by glancing angle deposition is analyzed and three expressions are given firstly. And then optical characteristics of the graded-index coating, which is deposited as the linear changing of packing density, are discussed from some aspects as positive or negative change, integral periods or have half period, different periods etc, and more over, the influences of different refractive-index theories on the optical characteristics are compared. Finally, the preparation method, applications and some problem in preparation of the graded coating are discussed separately.

Keywords : glancing angle deposition, graded, packing density

PACC : 2100M, 6855, 8115G