

SiO₂ 薄膜内部短程有序微结构研究*刘华松 季一勤[†] 姜玉刚 王利栓 冷健 孙鹏 庄克文

(天津航技术物理研究所, 天津市薄膜光学重点实验室, 天津 300192)

(2013年4月7日收到; 2013年6月1日收到修改稿)

SiO₂ 薄膜是重要的低折射率材料之一, 针对离子束溅射 (IBS) 和电子束蒸发 (EB) 的 SiO₂ 薄膜, 采用红外光谱反演技术获得在 400—1500 cm⁻¹ 波数内的介电常数, 通过对介电损函数的分析获得了两种薄膜在横向和纵向光学振动模式下的振动频率和 Si—O—Si 键角. 研究表明, 在 EB SiO₂ 薄膜短程有序范围内, SiO₄ 的连接方式主要是类柯石英结构、3-平面折叠环和热液石英结构的 SiO₄ 连接方式; 在 IBS SiO₂ 薄膜短程有序范围内, SiO₄ 的连接方式复杂主要是类柯石英结构、3-平面折叠环、4-平面折叠环结构和类热液石英结构.

关键词: SiO₂ 薄膜, 离子束溅射, 电子束蒸发, 短程有序

PACS: 78.20.-e, 78.20.Ci, 33.20.Ea, 33.20.Tp

DOI: 10.7498/aps.62.187801

1 引言

无定形 SiO₂ 材料是由大量的 SiO₄ 四面体构成, 这些四面体通过 Si—O—Si 键随机相互连接构成随机网络玻璃结构. 当红外光波与 SiO₂ 材料作用时, Si—O—Si 键的简正振动频率与入射光波频率相同时, 在红外光谱中会出现系列的振动吸收峰. 虽然这些振动吸收峰谱不能够直接给出无定形 SiO₂ 的结构信息, 但可以得到 Si—O—Si 的键角和短程有序的连接信息^[1-3]. 因此, 红外光谱是用于研究 SiO₂ 微结构的重要方法之一. 在对 SiO₂ 薄膜振动模式研究中, 主要有不同制备工艺的 SiO₂ 薄膜的振动光谱、分层腐蚀后的 SiO₂ 薄膜振动光谱、振动模式与密度的关系、振动光谱与薄膜的孔隙率关系、振动模式的时效特性与膜层厚度效应等^[4-8], 但是对不同工艺制备的 SiO₂ 薄膜内部短程有序结构的对比研究较少. 本文针对 SiO₂ 薄膜在光学领域内的应用, 研究了常用的电子束蒸发 (EB) 和离子束溅射 (IBS) 两种方法制备的 SiO₂ 薄膜的红外振动特性, 通过红外光谱获得红外介电常数信息, 进而获得 SiO₂ 薄膜的键角信息和短程有

序范围内 SiO₄ 四面体的连接方式, 对于深入理解 SiO₂ 薄膜的微观结构具有重要意义.

2 基本理论

SiO₂ 薄膜红外振动光谱的特征峰被分为横向光学模式 (TO) 和纵向光学模式 (LO). LO 振动模式一般不容易被观察到, 但是可以通过采用倾斜入射测量吸收光谱, 即可以激活 LO 振动模式. Barker 在研究 GaP 晶体时提出了能量损耗函数用于确定 TO 与 LO 模式, 两个模式的能量损耗函数如下^[9]:

$$f_{\text{TO}} = \varepsilon_i(\omega), \quad (1)$$

$$f_{\text{LO}} = \text{Im} \left(\frac{1}{\varepsilon_i(\omega)} \right) = \frac{\varepsilon_i(\omega)}{\varepsilon_r^2(\omega) + \varepsilon_i^2(\omega)}, \quad (2)$$

TO 振动频率 ω_{TO} 与 LO 振动频率 ω_{LO} 的表达式如下:

$$\omega_{\text{TO}} = \max(f_{\text{TO}}), \quad (3)$$

$$\omega_{\text{LO}} = \max(f_{\text{LO}}), \quad (4)$$

式中 ε_r 和 ε_i 分别为介电常数 ε 的实部和虚部, f_{TO} 和 f_{LO} 对应的极大值 ω 即为 TO 和 LO 模式的振动

* 国家自然科学基金重点项目 (批准号: 61235011)、国家重大科学仪器专项子项目 (批准号: 2012YQ04016405)、天津市自然科学基金 (批准号: 13JCYBJC17300) 和天津市青年自然科学基金 (批准号: 12JCQNJC01200) 资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: ji.yiqin@yahoo.com

频率. 在介质中光波传播特性与介质的复折射率 N 相关, 其与介电常数的关系如下:

$$\varepsilon = \varepsilon_r + i\varepsilon_i = N^2 = (n^2 - k^2) + i2nk, \quad (5)$$

n 和 k 分别为材料的折射率与消光系数, 因此确定了材料的 n 和 k 即可确定 TO 与 LO 的振动模式.

对于薄膜材料, 其折射率与消光系数可以使用全光谱拟合^[10]方法获得. 假设在基底(复折射率 $N_s = n_s - ik_s$)表面有均匀、厚度为 d_f 的薄膜(复折射率 $N_f = n_f - ik_f$), 入射介质的等效导纳为 η_0 , 则由薄膜-基底系统的特征矩阵可以得到^[11]:

$$\begin{bmatrix} B \\ C \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \delta & i \frac{\sin \delta}{N_f} \\ iN_f \sin \delta & \cos \delta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ N_s \end{bmatrix}. \quad (6)$$

薄膜的相位厚度为

$$\delta = 2\pi N_f d_f. \quad (7)$$

由(6)式可以得到薄膜和基板的组合导纳 $Y = C/B$, 因此可以获得薄膜-基底系统的反射率 R 和透射率 T 分别为

$$R = \left(\frac{\eta_0 B - C}{\eta_0 B + C} \right) \left(\frac{\eta_0 B - C}{\eta_0 B + C} \right)^*, \quad (8)$$

$$T = \frac{4\eta_0 \eta_s}{(\eta_0 B + C)(\eta_0 B + C)^*}. \quad (9)$$

采用光谱测试仪器获得薄膜-基底系统的反射率 R 和透射率 T , 使用非线性约束优化算法, 逐步迭代获得最优的折射率 n_f , 消光系数 k_f 和物理厚度 d_f 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, 一般采用如下的定义^[12]:

$$MSE = \left\{ \frac{1}{2N - M} \sum_{i=1}^N \left[\left(\frac{\Psi_i^{\text{mod}} - \Psi_i^{\text{exp}}}{\sigma_{\Psi,i}^{\text{exp}}} \right)^2 + \left(\frac{\Delta_i^{\text{mod}} - \Delta_i^{\text{exp}}}{\sigma_{\Delta,i}^{\text{exp}}} \right)^2 + \left(\frac{T_i^{\text{mod}} - T_i^{\text{exp}}}{\sigma_{T,i}^{\text{exp}}} \right)^2 + \left(\frac{R_i^{\text{mod}} - R_i^{\text{exp}}}{\sigma_{R,i}^{\text{exp}}} \right)^2 \right] \right\}^{\frac{1}{2}}, \quad (10)$$

MSE 是测量值与理论模型计算值的均方差, N 为测量波长的数目, M 为变量个数, Ψ_i^{exp} , Δ_i^{exp} , T_i^{exp} 和 R_i^{exp} 分别为第 i 个波长的测量值, Ψ_i^{mod} , Δ_i^{mod} , T_i^{mod} 和 R_i^{mod} 分别为第 i 个波长的计算值, $\sigma_{\Psi,i}^{\text{exp}}$, $\sigma_{\Delta,i}^{\text{exp}}$, $\sigma_{T,i}^{\text{exp}}$ 和 $\sigma_{R,i}^{\text{exp}}$ 分别为第 i 个波长的测量误差. 从(9)式中可以看出, MSE 被测量误差加权, 所以噪音大的数据被忽略掉. 在此定义允许误差 δ , 当 $MSE \leq \delta$ 时即可认为计算的结果为最优值. 根据上

述思想, 给出 SiO_2 薄膜的 TO 和 LO 振动模式频率计算流程见图 1.

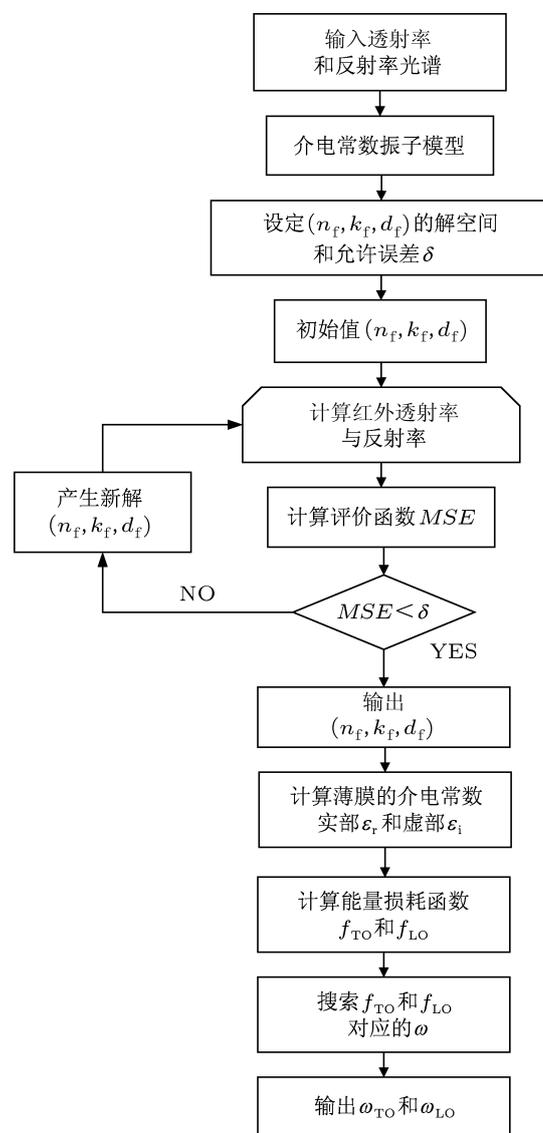


图 1 ω_{TO} 与 ω_{LO} 频率的计算流程图

3 实验方法

薄膜样品基底使用超光滑表面的 Si 片(表面粗糙度 $\sim 0.3 \text{ nm}$, $\Phi 40 \text{ nm} \times 0.32 \text{ mm}$), 采用离子束溅射沉积和电子束蒸发的方法制备了 SiO_2 薄膜. 具体工艺参数如下: 电子束蒸发 SiO_2 薄膜的膜料为紫外级石英(纯度 $\geq 99.99\%$), 背底真空度优于 $2.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$, 基板温度为 $200 \text{ }^\circ\text{C}$, 沉积速率为 0.3 nm/s , 膜层厚度的控制采用晶体振动频率监控方式, 物理厚度约为 1500 nm ; 离子束溅射沉积采用 SiO_2 靶材(纯度 $\geq 99.99\%$), 背底真空度优于 $1.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$, 基板温度为室温, 离子束压为

1250 V, 离子束流为 500 mA, 氧气流量为 30 sccm (1 sccm = 1 mL/min), 沉积时间为 3600 s, 薄膜物理厚度约为 850 nm. 利用 Perkin Elmer 公司的红外傅里叶光谱仪测量 SiO₂ 薄膜的红外透射率与反射率光谱, 波数间隔为 0.1 cm⁻¹, 波数范围 400—4000 cm⁻¹, Si 基底与 SiO₂ 薄膜的红外透射率和反射率曲线分别见图 2 和图 3.

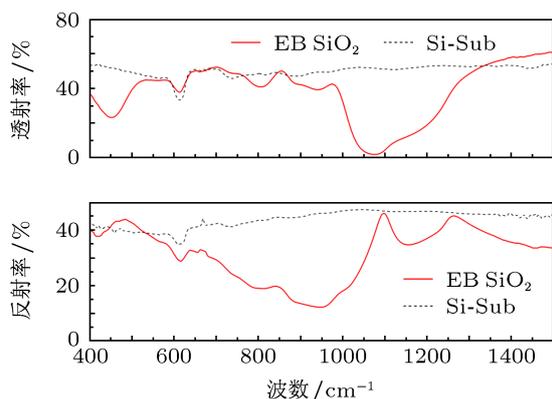


图 2 EB SiO₂ 薄膜的透射率与反射率光谱

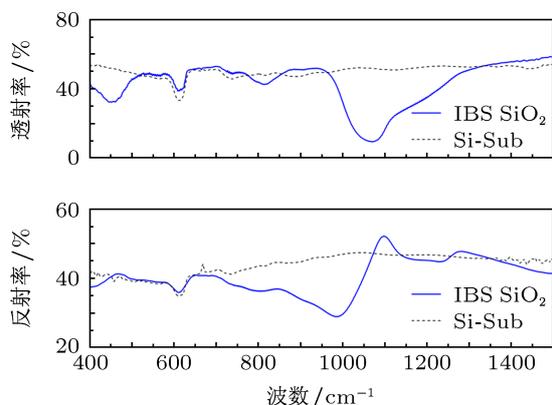


图 3 IBS SiO₂ 薄膜的透射率与反射率光谱

4 结果与分析

对图 2 和图 3 中的反射率和透射率光谱反演计算得到 SiO₂ 薄膜的光学常数见图 4 和图 5. 在图 5 中可以看出: 在 400—1500 cm⁻¹ 波数范围内, IBS SiO₂ 薄膜共有 3 个吸收带, EB SiO₂ 薄膜共有 4 个吸收带 (与前者不同的频率 ~930 cm⁻¹). 将图 4 和图 5 进行能量损耗函数计算, 结果见图 6 和图 7. 在 TO 振动模式下, 400—1500 cm⁻¹ 之间存在三个典型吸收区域^[13], 分别表征了 Si—O—Si 的三种典型振动方式: 1) Si—O—Si 键非对称伸缩振动,

两个 Si 原子沿着键方向做不对称的振动, 其键角不发生变化而键长变化, 振动频率 $\omega_{AS} \sim 1070 \text{ cm}^{-1}$; 2) O—Si—O 弯曲振动, 两个氧原子沿键轴做对称伸缩振动, Si 原子在垂直与氧原子连线的平面内振动, 振动频率 $\omega_{SS} \sim 800 \text{ cm}^{-1}$; 3) O—Si—O 摇摆振动, 仅仅是 Si 原子在 O—Si—O 平面内摆动, 振动频率 $\omega_{rock} \sim 450 \text{ cm}^{-1}$.

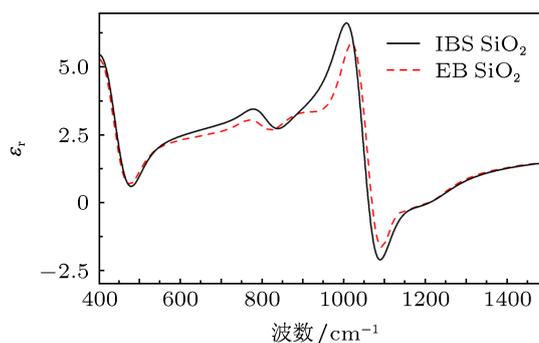


图 4 SiO₂ 薄膜的红外介电常数实部

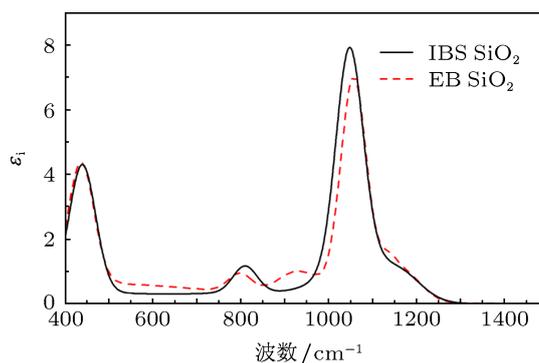


图 5 SiO₂ 薄膜的红外介电常数虚部

由图 6 和图 7 可看出, 在 900—1500 cm⁻¹ 波数区间内存在多个频率相近的振动吸收带叠加, 因此需要对 TO 和 LO 能量损耗函数进行分峰处理. 根据文献 [13] 中的方法对两种 SiO₂ 薄膜的能量损耗函数进行分解, 并计算得到不同振动频率对应的 Si—O—Si 键角^[14], 结果见表 1. 在 ω_{rock} 和 ω_{SS} 振动模式下, 熔融石英的振动频率分别为 446 cm⁻¹ 和 810 cm⁻¹, SiO₂ 薄膜的 TO 振动频率均小于熔融石英的振动频率. IBS SiO₂ 薄膜的振动频率与熔融石英相接近, EB SiO₂ 薄膜的振动频率比熔融石英分别小 3.3 cm⁻¹ 和 14.5 cm⁻¹, 说明在 EB SiO₂ 薄膜中存在较大的应变和孔隙率^[15]. 这与两种薄膜制备的工艺特点基本相符^[16-19].

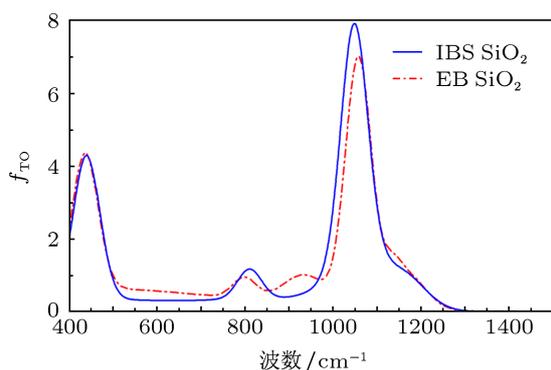


图6 SiO₂ 薄膜的 TO 模式能量损耗函数

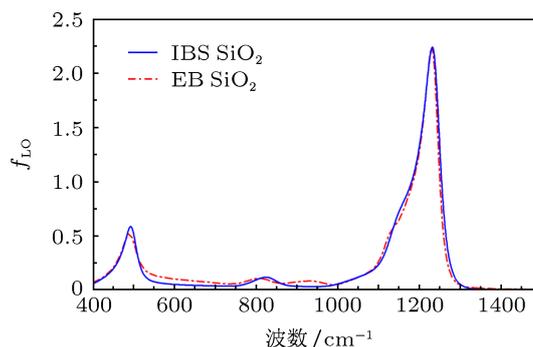


图7 SiO₂ 薄膜的 LO 模式能量损耗函数

表1 SiO₂ 薄膜能量损耗函数分解后的 TO 与 LO 振动频率分解结果

振动模式	EB SiO ₂ 膜				IBS SiO ₂ 膜				注
	峰值频率/cm ⁻¹	面积	半宽度/cm ⁻¹	键角/(°)	峰值频率/cm ⁻¹	面积	半宽度/cm ⁻¹	键角/(°)	
TO 模式	442.7	2.72	53.4		445.8	2.92	55.3		ω_{rock}
	795.5	0.49	55.5		809.9	0.78	60.5		ω_{SS}
	920.8	0.23	51.2						Si—OH
	1030.7	1.31	44.7	125	1047.2	5.96	69.5	130	1
	1060.5	5.49	57.2	134	1057.9	1.51	119.2	133	2
	1135.0	0.95	111.2	173	1165.7	0.55	87.6	180	3
LO 模式	487.5	0.40	63.2		487.8	0.48	54.7		ω_{rock}
	806.6	0.05	46.4		820.4	0.08	60.8		ω_{SS}
	924.7	0.02	40.7						Si—OH
	1160.5	0.59	104.2	113	1124.8	0.17	138.2	104	4
	1216.2	0.99	59.6	129	1191.5	0.90	95.2	122	5
	1231.3	1.14	29.2	135	1231.2	1.58	40.7	134	6

在 ω_{AS} 振动模式下, 两种 SiO₂ 薄膜内均有 3 对 TO 与 LO 振动频率. SiO₂ 薄膜内的 SiO₄ 以不同的 Si—O—Si 键角相互连接, 而键角与振动频率具有一定的关系^[2], 因此, 不同的振动频率反映 SiO₄ 的相互连接方式, 表 2 给出了典型的石英结构 SiO₄ 四面体的键角与连接方式的关系^[2].

表2 SiO₄ 连接方式与键角的关系

结构	SiO ₄ 连接方式	键角/(°)
石英晶体结构	6- 折叠环结构	144
柯石英	4- 折叠环结构	120
热液石英	5-, 7-, 8- 折叠环结构	154
方石英		180
	3- 平面折叠环	130.5
	4- 平面折叠环	160.5
	5- 平面折叠环	178.5

在 EB SiO₂ 薄膜中, 1 和 4 吸收带 (峰值波数

分别为 1030.7 cm⁻¹ 和 1160.5 cm⁻¹) 对应的主键角 ~ 119°, 与 4- 折叠环结构的柯石英结构接近; 2 和 5 吸收带 (峰值波数分别为 1060.5 和 1216.2 cm⁻¹) 对应的主键角 131°, 说明存在 3- 平面折叠环的 SiO₄ 连接方式; 3 和 6 吸收带 (峰值波数分别为 1135.0 cm⁻¹ 和 1231.3 cm⁻¹) 对应的主键角 154°, 因此存在热液石英结构的 SiO₄ 连接方式; 在 IBS SiO₂ 薄膜中, 1 和 4 吸收带 (峰值波数分别为 1047.2 和 1124.8 cm⁻¹) 对应的主键角 ~ 117°, 与 4- 折叠环结构的柯石英结构接近; 2 和 5 吸收带 (峰值波数分别为 1057.9 cm⁻¹ 和 1191.5 cm⁻¹) 对应的主键角 127°, 说明 SiO₄ 的连接方式中有 3- 平面折叠环结构; 3 和 6 吸收带 (峰值波数分别为 1165.7 和 1231.2 cm⁻¹) 对应的主键角 157°, 说明 SiO₄ 的连接方式中与热液石英相接近, 而且还有 4- 平面折叠环结构.

5 结论

本文针对离子束溅射和电子束蒸发制备的 SiO₂ 薄膜, 利用红外光谱法确定了 SiO₂ 薄膜的 TO 和 LO 两种模式的振动频率, 同时获得了 Si—O—Si 的键角信息. 研究表明, SiO₂ 薄膜内部共存在三对 TO 和 LO 振动模式. 在 EB SiO₂ 薄膜短程有序范围内, Si—O—Si 的主键角为 119°, 131° 和

154°, SiO₄ 的连接方式主要是类柯石英结构、3-平面折叠环和热液石英结构的 SiO₄ 连接方式; 在 IBS SiO₂ 薄膜短程有序范围内, Si—O—Si 的主键角为 117°, 127° 和 157°, SiO₄ 的连接方式复杂主要是类柯石英结构、3-平面折叠环、4-平面折叠环结构和类热液石英结构. SiO₂ 薄膜的微结构研究对于在激光薄膜领域的应用, 尤其是在控制薄膜的吸收、散射和抗激光损伤特性上具有指导意义.

- [1] Martinet C, Devine R A B 1995 *J. Appl. Phys.* **77** 4343
- [2] Lisovskii I P, Litovchenko V G, Lozinskii V G, Steblovskii G I 1992 *Thin Solid Films* **213** 164
- [3] Tabata A, Matsuno N, Suzuoki Y, Mizutani T 1996 *Thin Solid Films* **289** 84
- [4] Pliskin W A 1977 *J. Vac. Sci. Technol.* **14** 1064
- [5] Klemberg-Sapieha J E, Oberste-Berghaus J, Martinu L, Richard B, Stevenson I, Sadkhin G, Morton D, McEldowney S, Klinger R, Martin P J, Court N, Dligatch S, Gross M, Netterfield R P 2004 *Appl. Opt.* **43** 2670
- [6] Brunet-Bruneau A, Fisson S, Vuye G, Rivory J 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 7303
- [7] Brunet-Bruneau A, Fisson S, Gallas B, Vuye G, Rivory J 2000 *Thin Solid Films* **377-378** 57
- [8] Brunet-Bruneau A, Rivory J, Rafin B, Robic J Y, Chaton P 1997 *J. Appl. Phys.* **82** 1330
- [9] Palik E D 1991 *Hand Book of Optical Constant of Solids II* (New York: Academic) p224
- [10] Miloua R, Kebbab Z, Chiker F, Sahraoui K, Khadraoui M, Benramdane N 2012 *Opt. Lett.* **37** 449
- [11] Macleod H A 1986 *Thin Film Optical Filters* (Bristol: Adam Hilger) p35
- [12] Dobrowolski J A, Kemp R A 1990 *Appl. Opt.* **29** 2876
- [13] Gunde M K 2000 *Physica B* **292** 286
- [14] Martinet C, Devin R A B 1995 *Journal of Non-Crystalline Solids* **187** 96
- [15] Pulker H K 1999 *Coating on Glass* (Amsterdam: Elsevier) p351
- [16] Zhang X G, Wang C, Lu Z Q, Yang J, Li L, Yang Y 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 096101 (in Chinese) [张学贵, 王菘, 鲁植全, 杨杰, 李亮, 杨宇 2011 物理学报 **60** 096101]
- [17] Luo Y Y, Zhu X F 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 086104 (in Chinese) [罗银燕, 朱贤方 2011 物理学报 **60** 086104]
- [18] Yuan W J, Zhang Y G, Shen W D, Ma Q, Liu X 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 047803 (in Chinese) [袁文佳, 章岳光, 沈伟东, 马群, 刘旭 2011 物理学报 **60** 047803]
- [19] Yan Z J, Wang Y Y, Xu R, 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]

Study on internal short-range order microstructure characteristic of SiO₂ thin film*

Liu Hua-Song Ji Yi-Qin[†] Jiang Yu-Gang Wang Li-Shuan Leng Jian
Sun Peng Zhuang Ke-Wen

(Tianjin Key Laboratory of Optical Thin Film, Tianjin Jinhang Institute of Technical Physics, Tianjin 300192, China)

(Received 7 April 2013; revised manuscript received 1 June 2013)

Abstract

SiO₂ is one of important low refractive index materials, and SiO₂ films are prepared by both ion-beam sputtering (IBS) and electron-beam evaporating (EB) technology. Dielectric constants of SiO₂ films are calculated by infrared spectrum inversion technique in a wavenumber range from 400 cm⁻¹ to 1500 cm⁻¹. Through analyzing dielectric energy loss function, the oscillation frequency and the Si—O—Si angle of two types of SiO₂ films are obtained in the transverse optics and longitudinal optics oscillating mode. The research results indicate that the attended modes of SiO₄ are main coesite-like structure, three-plane folding ring structure, and keatite-like structure in the range of short-range order for EB-SiO₂ films, but the attended modes of SiO₄ are main coesite-like structure, three-plane folding ring structure, four-plane folding ring structure, and keatite-like structure in the range of short-range order for IBS-SiO₂ films.

Keywords: SiO₂ films, ion beam sputtering, electric beam evaporating, short-range order

PACS: 78.20.—e, 78.20.Ci, 33.20.Ea, 33.20.Tp

DOI: 10.7498/aps.62.187801

* Project supported by the Key Program of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61235011), the Subproject of National Key Scientific Instruments Project of China (Grant No. 2012YQ04016405), the Natural Science Foundation of Tianjin, China (Grant No. 13JCYBJC17300), and the Natural Science Foundation for Young Scientists of Tianjin, China (Grant No. 12JCQNIC01200).

[†] Corresponding author. E-mail: ji_yiqin@yahoo.com