

## 热处理对离子束溅射 SiO<sub>2</sub> 薄膜结构特性的影响分析

季一勤<sup>1,2</sup>, 姜玉刚<sup>2,3</sup>, 刘华松<sup>2</sup>, 王利栓<sup>2</sup>, 刘丹丹<sup>2</sup>, 姜承慧<sup>2</sup>, 羊亚平<sup>3</sup>, 樊荣伟<sup>1</sup>, 陈德应<sup>1</sup>

1. 哈尔滨工业大学 光电子技术研究所 可调谐激光技术国家级重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150080;
2. 天津市航技术物理研究所 天津市薄膜光学重点实验室, 天津 300192;
3. 同济大学 物理系 先进微结构材料教育部重点实验室, 上海 200092)

**摘要:** 采用离子束溅射沉积技术, 在熔融石英基底上制备了 SiO<sub>2</sub> 薄膜, 研究了热处理对离子束溅射 SiO<sub>2</sub> 薄膜结构特性的影响。热处理温度对表面粗糙度影响较大, 低温热处理可降低表面粗糙度, 高温热处理则增大表面粗糙度, 选择合适的热处理温度, 可以使表面粗糙度几乎不变。采用 X 射线衍射仪(XRD)物相分析方法, 分析了热处理对离子束溅射 SiO<sub>2</sub> 薄膜的无定形结构特性的影响, 当退火温度为 550 °C, 离子束溅射 SiO<sub>2</sub> 薄膜的短程有序范围最大、最近邻原子平均距离最小, 与熔融石英基底很接近, 结构稳定。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> 薄膜的结构特性。

**关键字:** SiO<sub>2</sub> 薄膜; 热处理; 表面粗糙度; XRD; 无定形结构

中图分类号: TB34;O434 文献标志码: A 文章编号: 1007-2276(2013)02-0418-05

## Analysis on effects of thermal treatment on structural characteristic of ion beam sputtering SiO<sub>2</sub> films

Ji Yiqin<sup>1,2</sup>, Jiang Yugang<sup>2,3</sup>, Liu Huasong<sup>2</sup>, Wang Lishuan<sup>2</sup>, Liu Dandan<sup>2</sup>, Jiang Chenghui<sup>2</sup>,  
Yang Yaping<sup>3</sup>, Fan Rongwei<sup>1</sup>, Chen Deying<sup>1</sup>

- (1. National Key Laboratory of Science and Technology on Tunable Laser, Institute of Optical-electronics, Harbin Institute of Technology, Harbin 150080, China; 2. Tianjin Key Laboratory of Optical Thin Film, Tianjin Jinhang Institute of Technical Physics, Tianjin 300192, China; 3. Key Laboratory of Advanced Micro-structure Materials, Ministry of Education, Department of Physics, Tongji University, Shanghai 200092, China)

**Abstract:** SiO<sub>2</sub> films were deposited on fused silica substrates by ion beam sputtering (IBS) technology, and the effects of thermal treatment on structural characteristic were researched. The effects of annealing temperature on surface roughness of IBS-SiO<sub>2</sub> films were very large, low annealing temperature could reduce the surface roughness, but high annealing temperature could increase the surface roughness, the proper annealing temperature had almost no impact on surface roughness. Amorphous structures of IBS-SiO<sub>2</sub> films were researched by XRD technology. When the annealing temperature was 550 °C, the largest short range order and the shortest average distance were obtained, the results were the same as the fused silica substrate, and the structure was stable. Experimental results show that structural characteristic of IBS-SiO<sub>2</sub> films can be improved by the proper thermal treatment.

**Key words:** SiO<sub>2</sub> films; thermal treatment; surface roughness; XRD; amorphous structure

收稿日期: 2012-06-05; 修订日期: 2010-07-03

基金项目: 国家自然科学基金(61235011); 天津市科委项目(10JCYBJC01500, 12JQJNC01200)

作者简介: 季一勤(1965-), 男, 研究员, 博士, 主要从事于低损耗激光薄膜、红外光学薄膜技术方面的研究。Email: jiyiqin@gmail.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从紫外到近红外波段范围内。SiO<sub>2</sub> 薄膜因其稳定性、无定形结构、高密度、折射率可调、低颗粒污染等优点, 被广泛应用在高反膜、减反膜、介质膜、波长分束器、带通滤光片、偏振片等<sup>[1-4]</sup>。目前, 获得高质量的 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>[5-8]</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。

SiO<sub>2</sub> 薄膜结构特性是其广受关注的重要特性之一, 一般包括表面结构特性和微结构特性。SiO<sub>2</sub> 薄膜表面结构特性主要采用表面形貌特性来表征, 为了表征表面的本质特征, 人们用数学统计参数来表征表面的横向和纵向信息, 常用的参数有均方根粗糙度、表面的高度分布函数、表面自协方差函数和表面功率谱密度等。

X 射线衍射仪 (XRD) 是最基础和最常用的晶体结构分析仪器。XRD 物相分析是最常用的方法, 是基于样品对 X 射线的衍射效应, 对样品的组成成分存在的形态进行分析测定, 如结晶情况、晶体结构、所属晶相、元素在晶体中的价态、成键状态等。

文中采用离子束溅射沉积技术, 在熔融石英基底上制备了 SiO<sub>2</sub> 薄膜, 采用表面粗糙度法和 XRD 物相分析方法研究了热处理对离子束溅射 SiO<sub>2</sub> 薄膜结构特性的影响。通过对测量得到的无定形结构的 XRD 衍射图, 分析了热处理温度对离子束溅射 SiO<sub>2</sub> 薄膜非晶态结构中最近邻原子平均距离、原子平均位移、邻近原子配位数和有序畴尺寸等参数的影响。

## 1 SiO<sub>2</sub> 薄膜的制备及其结构表征方法

### 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、低散射薄膜的最佳沉积技术。为了获得高性能的 SiO<sub>2</sub> 薄膜, 文中采用离子束溅射沉积技术, 在超光滑 ZS1 熔融石英基底表面镀制了 SiO<sub>2</sub> 薄膜。选择纯度大于 99.99% 的陶瓷 SiO<sub>2</sub> 靶作为离子束溅射 SiO<sub>2</sub> 薄膜沉积材料, 基底尺寸为直径 25 mm, 厚度为 1 mm, 基底

温度为 60 ℃, 其中沉积物理厚度约为 850 nm, 沉积速率约为 0.20 nm/s。

### 1.2 表面粗糙度表征方法

膜层表面形貌直接影响到薄膜性能, 如散射特性, 因此, 需对薄膜的表面形貌表征方法及分析方法进行研究。为了表征表面的本质特征, 人们用数学上统计参数来表征表面的横向和纵向信息, 常用的参数有均方根粗糙度、表面的高度分布函数、表面自协方差函数和表面功率谱密度。文中采用 Zygo NV6200 型白光表面轮廓仪对不同退火温度条件下的离子束溅射 SiO<sub>2</sub> 薄膜的表面粗糙度进行测量, 其中物镜选用 50X 镜头, 测试区域为 0.14 mm×0.105 mm, 每个样品测量 5 次, 取平均值。

### 1.3 XRD 表征无定形结构方法

利用 X 射线在材料表面的全反射现象可以研究材料的表层结构和成分分布。当入射 X 射线同材料表面夹角在全反射临界角附近, 消光距离显著降低, 其贯穿深度仅为纳米量级, 只有表层中的原子参与 X 射线的相互作用, 使得表面信号增大几个量级, 这样大大抑制了一般方法的强衬底信号, 这种二维 X 射线散射技术即为掠入射 X 射线衍射技术。最大优点在于可以调节 X 射线的掠入射角度来调整 X 射线的穿透深度, 从而可以用来研究表面或表层下不同深度处的结构和成分分布。

当 X 射线相对于介质表面的掠入射角小于某个临界值之后, X 射线不再进入介质而是全部反射出来, 该临界角为<sup>[9]</sup>:

$$\alpha_c = \sqrt{2\delta} = \sqrt{2 \times \frac{N_A r_e \rho}{2\pi A} \lambda^2 (f_0 + f')} = \sqrt{\frac{N_A r_e \rho Z}{\pi A}} \lambda \quad (1)$$

式中:  $\alpha_c$  为全反射临界角;  $\delta$  为折射率实部修正项;  $N_A$  为阿伏伽德罗常数;  $r_e = e^2/mc^2$  为电子经典半径;  $\rho$  为质量密度;  $A$  为平均原子量;  $\lambda$  为 X 射线波长;  $Z$  为原子序数。

X 射线在垂直于样品表面的 z 方向上的衰减长度为<sup>[9]</sup>:

$$L = \frac{\lambda}{2\pi \sqrt{2\delta - \sin^2 \alpha_i}} = \frac{\lambda}{2\pi \sqrt{2\alpha_c^2 - \sin^2 \alpha_i}} \quad (2)$$

公式(2)忽略了吸收对衰减长度的影响。当掠入射角  $\alpha_i$  小于全反射临界角  $\alpha_c$  时, X 射线只在公式(2)决定的样品内部的穿透深度内传递。所以, 可以通过改变掠入射角度, 来改变 X 射线在样品内部的穿透深

从而得到样品不同深度的结构信息。

测量的 X 射线衍射图由一个或多个弥散峰组成, X 射线衍射分析在非晶态中的应用主要是进行析晶情况的研究、晶相的鉴定等。非晶态中相邻分子或原子间的平均间距可由其衍射图中弥散峰的峰位近似求得, 即由非晶衍射的准布拉格方程给出<sup>[10]</sup>:

$$2d\sin\theta=1.23\lambda \quad (3)$$

非晶态短程有序区间  $r_s$  由其弥散峰的半高宽近似获得, 即近似谢乐(Scherrer)方程求出:

$$r_s = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos \frac{\theta_\beta}{2}} \quad (4)$$

式中:  $\theta_\beta$ 、 $\beta$  为弥散峰的峰位和半高宽。

## 2 热处理对离子束溅射 SiO<sub>2</sub> 薄膜微结构特性的影响

### 2.1 表面粗糙度特性

为了研究不同退火温度对离子束溅射 SiO<sub>2</sub> 薄膜表面形貌的影响, 采用 ZYGO 表面轮廓仪对热处理前后的离子束溅射 SiO<sub>2</sub> 薄膜的表面形貌进行了测量, 550 °C 热处理前后的表面形貌测量结果如图 1 所示。从图中可以看出, 退火前后表面形貌变化较小。

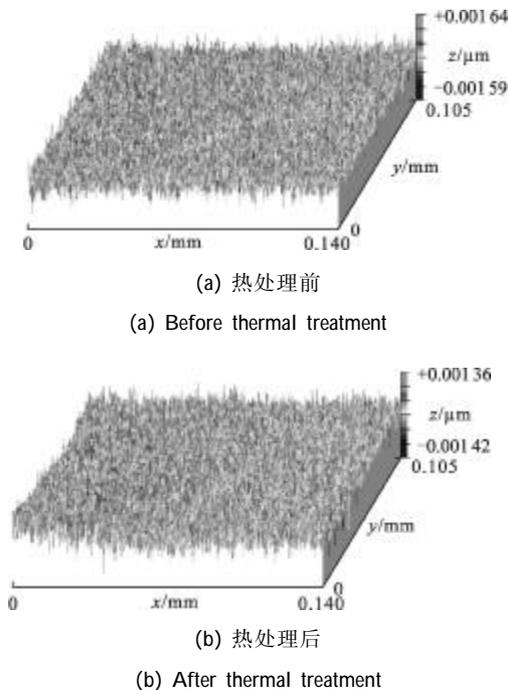


图 1 离子束溅射 SiO<sub>2</sub> 薄膜热处理前后的表面形貌图  
Fig.1 Surface topography of SiO<sub>2</sub> films by IBS before and after thermal treatment

通过对测量的表面形貌图进行分析, 获得不同退火温度热处理前后的离子束溅射 SiO<sub>2</sub> 薄膜的表面粗糙度如图 2 所示, 热处理前后 rms 的变化量如图 3 所示。

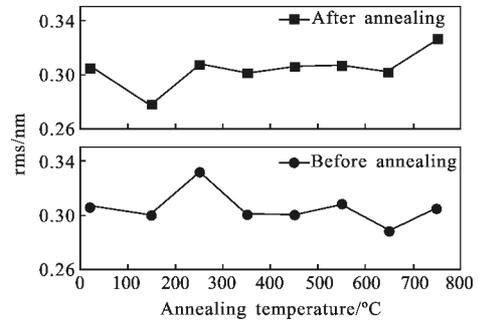


图 2 热处理前后 SiO<sub>2</sub> 薄膜的表面粗糙度

Fig.2 Surface roughness of SiO<sub>2</sub> films before and after thermal treatment

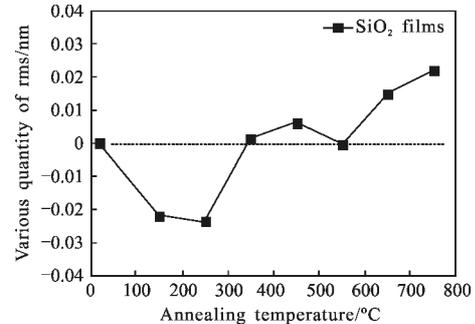


图 3 热处理前后 SiO<sub>2</sub> 薄膜的 rms 变化量

Fig.3 Various quantity of rms for SiO<sub>2</sub> films before and after thermal treatment

从图中可以看出, 热处理前后离子束溅射 SiO<sub>2</sub> 薄膜的表面粗糙度基本都在 0.3 nm 左右, 当退火温度为 150 °C 和 250 °C 时, 离子束溅射 SiO<sub>2</sub> 薄膜的表面粗糙度变小, 当退火温度为 350 °C、450 °C 和 550 °C 时, 离子束溅射 SiO<sub>2</sub> 薄膜的表面粗糙度基本不变, 当继续增加热处理温度, 离子束溅射 SiO<sub>2</sub> 薄膜的表面粗糙度逐渐变大, 可能已经对其表面结构造成了一定的损伤, 导致表面粗糙度变大。

### 2.2 无定形结构特性

为了分析热处理温度对离子束溅射 SiO<sub>2</sub> 薄膜微结构的影响, 采用日本理学 D/MAX2550VB3+PC// \* 型 X 射线衍射仪, 在 CuK $\alpha$  辐射条件下( $\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$ ), 对离子束溅射 SiO<sub>2</sub> 薄膜和石英基底进行了 X 射线衍射分析, 测试时 X 射线管电压和电流分别为 40 kV 和 100 mA, 掠射角度为 0.6°, 步长为 0.02°, 扫描角度为 3°~80°, 扫描速度为 5 (°)/min。

熔融石英基底和离子束溅射 SiO<sub>2</sub> 薄膜在不同退火温度条件下的 XRD 衍射图如图 4 和 5 所示。从图中可以看出,离子束溅射 SiO<sub>2</sub> 薄膜和熔融石英基底均为无定形结构,在 550 °C 退火之前,随着退火温度的增加,XRD 衍射峰强度增加,且衍射峰的 2θ 角度也逐渐增加,当退火温度为 550 °C 时,XRD 衍射峰强度和衍射峰的 2θ 角度与熔融石英基底的这两项很接近,达到稳定的结构状态,当继续增加退火温度时,XRD 衍射峰强度和衍射峰的 2θ 角度随着退火温度的增加而减小。

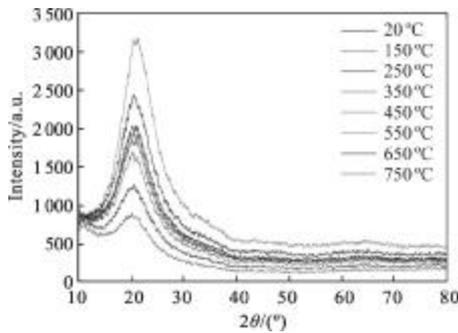


图 4 石英基底上 SiO<sub>2</sub> 薄膜的 XRD 衍射图

Fig.4 XRD diffraction pattern of SiO<sub>2</sub> films on silica substrate

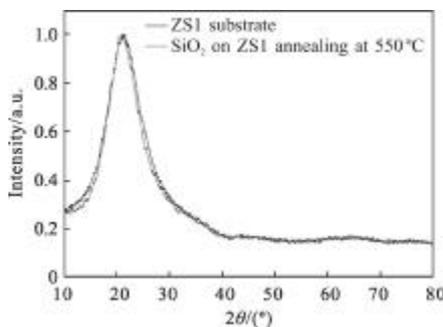


图 5 石英基底及 SiO<sub>2</sub> 薄膜的 XRD 衍射图

Fig.5 XRD diffraction pattern of SiO<sub>2</sub> films and silica substrate

采用第 1.3 节中的方法,对测量的 XRD 衍射图进行了计算和分析,不同退火温度条件下离子束溅射 SiO<sub>2</sub> 薄膜衍射峰 2θ 角度、半高宽 β、平均间距 d 和短程有序范围 r<sub>s</sub> 具体数据如表 1 所示。从表 1 可以看出,当退火温度为 550 °C,离子束溅射 SiO<sub>2</sub> 薄膜的短程有序范围最大、最近邻原子平均距离最小,结晶程度最大。

不同退火温度条件下,离子束溅射 SiO<sub>2</sub> 薄膜的平均间距和短程有序范围与石英基底数据相比如图 6 所示,从图中可以看出,当退火温度为 550 °C 时,其最近邻原子平均距离与熔融石英基底很接近,

达到稳定状态,当退火温度为 550 °C 和 650 °C 时,其短程有序范围最大,接近于熔融石英基底,实验结果表明,离子束溅射 SiO<sub>2</sub> 薄膜的最佳退火温度为 550 °C,此时其结构类似于熔融石英。

表 1 不同退火温度条件下 SiO<sub>2</sub> 薄膜衍射峰 2θ 角度  
Tab.1 Diffraction peak 2θ angle of SiO<sub>2</sub> films with different annealing temperature

Annealing temperature /°C	Peak angle 2θ/(°)	FWHM/(°)	Average distance /nm	Short distance range/nm
20	20.59	8.07	0.530 1	0.989 4
150	20.16	9.35	0.541 3	0.853 4
250	20.26	9.60	0.538 7	0.821 3
350	20.42	8.46	0.534 5	0.943 5
450	20.58	8.08	0.530 4	0.988 1
550	21.04	7.23	0.518 9	1.105 1
650	20.61	7.53	0.529 6	1.060 4
750	20.51	8.13	0.532 2	0.982 0
Sub	21.18	7.47	0.515 5	1.069 9

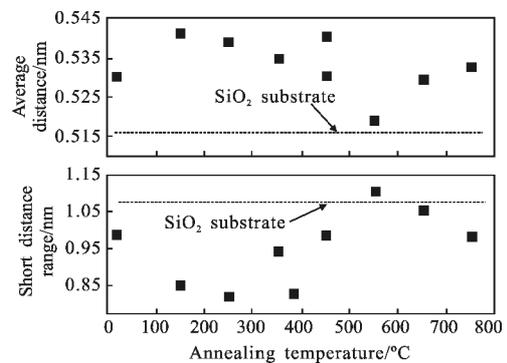


图 6 不同退火温度条件下 SiO<sub>2</sub> 薄膜的平均间距和短程有序范围

Fig.6 Average distance and short distance range of SiO<sub>2</sub> films with different annealing temperature

### 3 结 论

热处理温度对离子束溅射 SiO<sub>2</sub> 薄膜表面粗糙度影响较大,低温热处理可降低表面粗糙度,高温热处理可增大表面粗糙度,选择合适的热处理温度,可以使其表面粗糙度几乎不变。研究了采用 XRD 衍射图分析无定形结构的表征方法,当退火温度为 550 °C,离子束溅射 SiO<sub>2</sub> 薄膜的短程有序范围最大、最近邻原子平均距离最小,与熔融石英基底很接近,结晶程度最大,结构稳定。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> 薄膜的结构特性。

## 参考文献:

- [1] Kintaka K, Nishii J, Mizutani A, et al. Antireflection microstructures fabricated upon fluorine-doped SiO<sub>2</sub> films[J]. Optics Letters, 2001, 26(21): 1642-1644.
- [2] Ji Yiqin, Liu Huasong, Wang Zhan-shan, 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.
- [3] Pinard L, Sassolas B, Flaminio R, et al. Toward a new generation of low-loss mirrors for the advanced gravitational waves interferometers[J]. Optics Letters, 2011, 36(8): 1407-1409.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] Wu W F, Chiou B S. Properties of radio frequency magnetron sputtered silicon dioxide films[J]. Applied Surface Science, 1996, 99(1): 237-243.
- [8] Klug W, Schneider R, Zoller A. Plasma enhanced CVD hard coatings for opthalmic optics[C]//SPIE, 1990, 1323: 88-97.
- [9] Jia Xian. The Modern Analysis Method for Material Surface [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 213-214. (in Chinese)  
贾贤. 材料表面现代分析方法 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 213-214.
- [10] Liu Yuehui, Liu Ping'an. X-ray Diffraction Analysis Principle and Application [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 189. (in Chinese)  
刘粤惠, 刘平安. X 射线衍射分析原理与应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 189.

## 下期预览

## 内编队重力场卫星相对位置确定的红外测量系统设计

肖龙龙, 唐少阳, 刘 昆, 韩大鹏

(国防科学技术大学 航天与材料工程学院, 湖南 长沙 410073)

**摘要:** 为一种新的重力场测量方式——内编队卫星设计了相对位置红外测量系统。为了实现内编队卫星系统中封闭空间内移动物体的相对位置测量, 同时在满足测量精度的条件下实现对光压、电磁辐射等干扰力的抑制, 提出了一系列适合该系统的特色设计。这些设计基于热-电-机一体化设计思想, 主要包括: 合适的腔体构型和相机布局, 成像电路结构, 动态循环的稳定成像热环境,  $\Delta$  并联校正装置以及合理的交会定位策略。实验结果表明: 通过上述设计, 可获得信噪比良好的红外图像, 能够高精度地解算出内卫星的相对位置, 在满足抑制干扰力的同时实现了长时间连续精确测量。