

双源电子束蒸发制备 Si/ SiO₂ 光学薄膜的工艺

赵 妙[†] 周代兵 谭满清 王晓东 吴旭明

(中国科学院半导体研究所 光电子研究发展中心, 北京 100083)

摘要: 用双源电子束蒸发的方法,在 K9 玻璃基片上蒸镀 Si 和 SiO₂ 的混合膜. 通过改变两种膜料蒸发速率的比例,得到的各个膜层,其折射率大小在两种膜料折射率之间的范围内变化. 从实验上得出了混合膜层的折射率随 Si 和 SiO₂ 蒸发速率比变化的规律,并讨论了这种沉积方法的优越性.

关键词: 薄膜; 介质光学膜; 双源电子束蒸发; 折射率; 蒸发速率

PACC: 4280X; 7865M

中图分类号: O484

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2006)09-1586-04

1 引言

在半导体激光器中,腔面镀膜不仅影响器件的输出功率,而且通过改变腔面反射率,可以调节激光的峰值波长,同时,对端面还具有保护作用,提高激光器的性能与使用寿命^[1~3]. Si 和 SiO₂ 是光学薄膜制备中使用较多的材料, Si 可用于红外、远红外区的各种多层膜; SiO₂ 用于紫外、可见和红外区的各种多层膜,二者的透明区都较广. 其中 SiO₂ 具有良好的化学稳定性,牢固的机械性能,可用于防腐蚀的保护膜和钝化层^[4],此外,还具有较高的抗激光损伤的能力,适合用电子束蒸发^[5,6].

近年来,在制备高反射膜时, SiO₂ 一般作为低折射率的膜层,高折射率的材料要求折射率变化的范围广,对于激光器谐振腔的高反射膜,则要求更高的反射率. 通常用高、低折射率交替,每层 $\lambda/4$ 厚的介质多层膜来得到更高的反射率,展宽高反射带的多层介质膜. $\lambda/4$ 膜堆所得到的高反射区仅决定于膜料折射率之比值. 目前在可见光区域能找到的有实用价值的材料中,折射率最大的不超过 2.6,而最小者不小于 1.3,在红外区域中,最大折射率也不超过 6.0^[7]. 因此 $\lambda/4$ 多层膜的高反射区是有限的,在很多应用中,高反射区域不够宽广,不能满足要求. 所以寻找折射率变化范围广、可控制、稳定性好的薄膜材料显的尤为重要. 有人提出用固相混合膜料的方法^[8]达到此目的,即将两种或两种以上的材料按比例先混合,用一个蒸发源进行蒸发,随混合膜料的比例不同可调节所需的折射率值. 但该方法受膜料的熔点和蒸发气压等条件的制约,只有在一定的蒸发条件下,混合材料才能按比例蒸发,所以不易达到

对折射率调节的目的,从而限制了膜料的选择. 针对以上的问题,本文提出采用双源电子束蒸发的方法,即在蒸镀过程中同时蒸发 Si 和 SiO₂ 两种不同折射率的材料,通过控制其各自的蒸发速率而得到所期望的折射率值.

2 实验

在制备薄膜时,采用两个蒸发源,同时蒸发两种不同折射率的膜料. 通过控制其各自的蒸发速率,改变两种膜料的沉积速率比,而得到所期望的中间折射率值,称双源蒸发. 图 1 是双源蒸发的原理图. 这种方法的关键是需要同时控制两个蒸发源的蒸发速率,蒸发速率目前多用石英晶体控制.

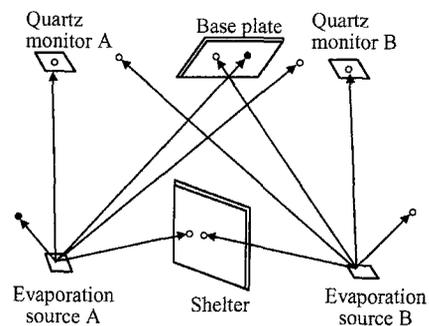


图 1 双源蒸发原理图

Fig. 1 Sketch map of double source electron beam evaporation

本实验是在 BAK 600 电子束蒸发 (EB) 设备上进行的,图 2 为实验设备示意图. 该设备配有石英晶振监控和光学监控,蒸发过程完全由计算机自动监控. 蒸镀腔底部是盛放晶体源的喷射炉,并排两个,

[†] 通信作者. Email: miaozhao@mail.semi.ac.cn

分别盛放 Si 和 SiO₂, K9 玻璃基片被固定在腔顶端的基片托盘上. 蒸镀过程中, 两个喷射炉同时工作, 即 Si 源和 SiO₂ 源同时向基板蒸发, 用一对石英晶体分别监测两种材料的蒸发速率. e 型电子枪保证了膜层和基底结合的牢固性以及成膜的质量. 腔壁上通循环冷却水, 使腔内温度保持在 300 左右. 系统在淀积光学膜之前, 淀积室抽至 9×10^{-5} Pa 的本底高真空.

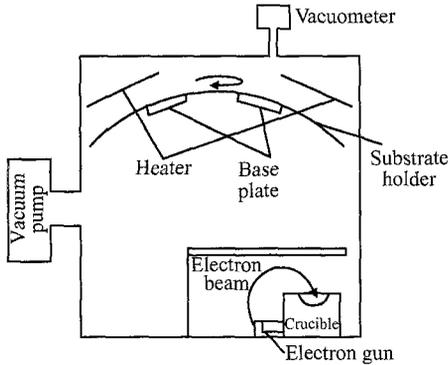


图 2 实验设备示意图^[9]

Fig. 2 Sketch map of electron beam evaporation system

K9 玻璃基片在装入样品夹之前, 先用乙醇清洗, 再放入超声波清洗器中加入丙酮进行清洗, 然后烘干. 蒸镀过程中, 腔内压力保持恒定. 改变 Si 和 SiO₂ 的蒸发速率比, 以调节膜层的折射率. 同时用极值法控制膜厚, 在蒸镀前对膜料进行预熔, 尽可能使材料致密化, 不仅能提高坩埚的装填量, 材料的利用率, 还可提高薄膜的性能.

混合膜和 Si 膜折射率通过用 Cary 5E 型分光光度计测量样品的透过率后计算得出其折射率, 大量的样品测量结果发现, Si 源和 SiO₂ 源蒸发速率按一定比例进行调节, 混合膜层得到的折射率在 1.7 ~ 3.55 之间变化.

3 结果和分析

控制 Si 源和 SiO₂ 源的蒸发速率, 分别得到不同蒸发速率比下各个样品的折射率, 共制备了 18 个样品. 样品 1 是在 K9 玻璃基片上蒸镀的 Si 膜, 其余的样品是在 Si 源和 SiO₂ 源不同蒸发速率比下得到的混合膜, 用分光光度计测得各个样品的透过率后计算得出其折射率值见表 1.

表 1 Si 和 SiO₂ 源在不同蒸发速率比下, 各个样品折射率的比较

Table 1 Comparison between the samples with different evaporation rate proportions between Si and SiO₂

样品号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Si 蒸发速率/ (nm/s)	0.6	0.6	0.3	0.42	0.39	0.35	0.34	0.32	0.33	0.26	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.22	0.22	0.22
SiO ₂ 蒸发速率/ (nm/s)	0	0.22	0.13	0.4	0.40	0.40	0.40	0.40	0.42	0.34	0.38	0.55	0.58	0.60	0.63	0.70	0.72	0.75
SiO ₂ / Si 蒸发速率比	0	0.27	0.30	0.49	0.51	0.53	0.54	0.55	0.56	0.57	0.60	0.69	0.70	0.71	0.72	0.76	0.77	0.78
折射率	3.2	3.55	3.162	2.55	2.88	2.727	2.29	2.11	2.59	2.18	2.3	1.99	2.12	1.845	2.1	1.94	1.8	1.7

图 3 为 Si 和 SiO₂ 的蒸发速率比与所得各个膜层折射率的变化关系. 从图中可以发现在双源蒸发过程中, 随着 SiO₂ 在蒸发速率比例中的增加, 样品中膜层的折射率随之不断减少, 所得膜层的折射率在两种膜料折射率之间的范围内变化. 此实验证明双源蒸发的方法提供了一种可以获得不同折射率材

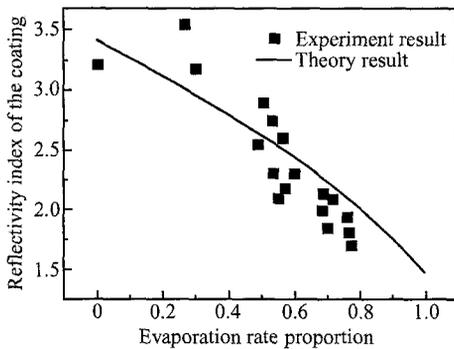


图 3 Si 和 SiO₂ 源蒸发速率比与折射率的关系

Fig. 3 Evaporation rate proportion between Si and SiO₂ dependence of the reflectivity index

料的有效途径.

在理论上, 文献[10]推导得出两种膜料沉积时折射率与蒸发速率的关系式:

$$n^2 = n_1^2 \frac{v_1}{v_1 + v_2} + n_2^2 \frac{v_2}{v_1 + v_2} \quad (1)$$

式中 n 为双源蒸发得到的混合膜层的折射率; v_1 和 v_2 分别为 SiO₂ 和 Si 的蒸发速率; n_1 和 n_2 分别为两种膜料的折射率. 依据以上的关系, 令 P 为两种膜料的蒸发速率比即 $\frac{v_1}{v_1 + v_2}$, 则上式变形为

$$n^2 = (n_1^2 - n_2^2) P + n_2^2 \quad (2)$$

由(2)式可以得到混合膜层的折射率与两种膜料蒸发速率比的关系, 如图 3 所示, 结果表明混合膜层的折射率随 SiO₂ 在蒸发速率比中的提高而不断减少. 因此, 以上的理论也充分证实了双源蒸发 SiO₂/ Si 混合膜制备实验的正确性.

对膜层进行了 X 射线衍射 (XRD) 实验, 图 4 (a), (b) 分别为 Si 膜(样品 1) 与双源电子束蒸发得

到的混合膜层(样品 3)的 XRD 衍射图谱. 由图可知, Si 膜与混合膜层中在 $2\theta = 20^\circ \sim 30^\circ$ 区间内都存在明显的馒头峰特征, 对应着基体玻璃非晶态的特征衍射峰^[11]. XRD 衍射图中未发现晶态的衍射峰, 蒸镀的膜层为非晶态, 说明双源蒸发方法得到的膜层可以达到对其折射率进行调节的目的, 而不影响其晶体结构类型.

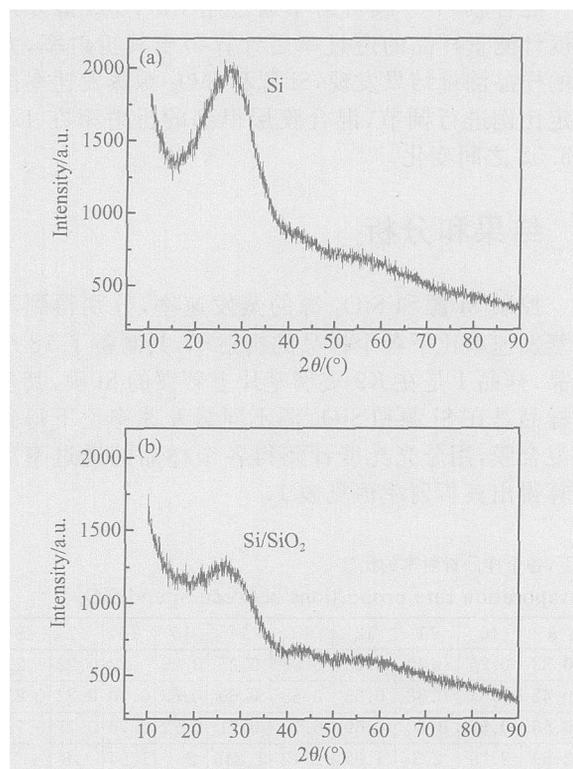


图 4 薄膜的 XRD 衍射图谱

Fig. 4 XRD diffraction spectra of deposited films

薄膜的形成过程包括外来原子在基底上的沉积、徙动、成核、粒子的长大、接合和连续成膜的过程. 在双源蒸发的淀积过程中, 由于蒸发速率的不同, 两种膜料的分子在膜层内的分子数比不同, 形成的各个膜层的折射率也不同. 折射率大小可以在两种膜料的折射率之间变化, 因此, 双源蒸发中通过改变两种膜料的蒸发速率比来调节混合膜层的折射率是一有效途径, 从而克服了 EB 法膜料选择的局限性, 为实现所需折射率要求的光学膜提供了大量可供选择的膜料, 减少了某些特定的光学膜的镀制难度. 而且蒸发速率可以通过晶振片进行监控, 该制备方法具有良好的可控性, 在薄膜制备中可以推广应用.

4 结论

采用双源电子束淀积的方法, 同时蒸发 Si 和

SiO₂ 两种膜料, 通过改变二者的蒸发速率来控制折射率的变化, 得到了折射率在两种膜料折射率范围内变化的膜层, 克服了 EB 法膜料选择的局限性, 为实现所需折射率要求的光学膜提供了大量可供选择的膜料. 从实验上得出了混合膜层的折射率随 SiO₂ 在蒸发速率比中的提高而变小的变化规律, 此方法镀制的端面光学膜具有膜层折射率易控制、吸收小、稳定性好、成本低等优点, 且制备简便、工艺成熟、利于推广, 可作为激光器端面光学膜.

参考文献

- [1] Tan Manqing, Mao Dongsheng. Optical thin film deposition by electron cyclotron resonance plasma chemical vapor deposition for 808nm high-power semiconductor laser devices. Chinese Journal of Semiconductors, 1999, 20(7): 589 (in Chinese) [谭满清, 茅冬生. ECR Plasma CVD 法淀积 808nm 大功率半导体激光器光学膜工艺研究. 半导体学报, 1999, 20(7): 589]
- [2] Tan Manqing, Mao Dongsheng, Chen Lianghui, et al. Optical thin film for 980nm high-power semiconductor laser devices formed by electron cyclotron resonance plasma chemical vapor deposition. Chinese Journal of Lasers, 1999, 26(9): 811 (in Chinese) [谭满清, 茅冬生, 陈良惠, 等. ECR plasma CVD 法淀积 980nm 大功率半导体激光器端面光学膜技术. 中国激光, 1999, 26(9): 811]
- [3] Shu Xiongwen, Xu Chen, Xu Zuntu, et al. Facet coatings for 808nm high-power semiconductor laser diode. Chinese Journal of Semiconductors, 2005, 26(3): 571 (in Chinese) [舒雄文, 徐晨, 徐遵图, 等. 808nm 大功率半导体激光器腔面光学膜工艺. 半导体学报, 2005, 26(3): 571]
- [4] Zhong Disheng. Plating coatings in vacuum. Shenyang: Liaoning University Press, 2001: 235 (in Chinese) [钟迪生. 真空镀膜. 沈阳: 辽宁大学出版社, 2001: 235]
- [5] Khodier S A, Sidki H M. The effect of the deposition method on the optical properties of SiO₂ thin films. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2001, 12: 107
- [6] Singh J, Wolfe D E. Review nano and macro-structured component fabrication by electron beam-physical vapor deposition (EB-PVD). Journal of Materials Science, 2005, 40: 1
- [7] Tang Jinfa, Zheng Quan. Applied thin film optics. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1984: 181 (in Chinese) [唐晋发, 郑权. 应用薄膜光学. 上海: 上海科技出版社, 1984: 181]
- [8] Gu Peifu. Thin film technology. Hangzhou: Zhejiang University Press, 1990: 116 (in Chinese) [顾培夫. 薄膜技术. 杭州: 浙江大学出版社, 1990: 116]
- [9] Wang Xuehua. The study of structure character and grow mode in TiO₂ thin film. PhD Thesis, Wuhan University of Technology, 2003: 33 (in Chinese) [王学华. TiO₂ 薄膜的结构、特性与生长模式的研究. 武汉理工大学博士学位论文, 2003: 33]
- [10] Shen Zicai, Wang Yingjian, Fan Zhengxiu, et al. Analysis of deposition rate of inhomogeneous coatings prepared by co-evaporation. Acta Optica Sinica, 2005, 25(4): 561 (in Chinese) [沈自才, 王英剑, 范正修, 等. 共蒸法制备非均匀膜的速率控制分析. 光学学报, 2005, 25(4): 561]
- [11] Hu Qiang, Lu Tiecheng, Dun Shaobo, et al. Physical mechanism of Ge nanocrystals formed by high-dose-ion-implanta-

tion. Chinese Journal of Semiconductors, 2005, 26(8):1543 (in Chinese) [胡强, 卢铁城, 敦少博, 等. 高剂量离子注入直接形

成 Ge 纳米晶的物理机理. 半导体学报, 2005, 26(8):1543]

Preparation of Si/SiO₂ Optical Thin Film by Double Source Electron Beam Evaporation Technology

Zhao Miao[†], Zhou Daibing, Tan Manqing, Wang Xiaodong, and Wu Xuming

(*Optoelectronics R & D Center, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China*)

Abstract: A technology for preparing optical thin films is introduced. A Si/SiO₂ mixed thin film is evaporated onto K9 glass by double source electron beam evaporation. The results show that the reflectivity index of the mixed thin film changes with the proportion of the Si and SiO₂ evaporation rate, and its value changes between that of Si and SiO₂. The rules between the proportion of the evaporation rates and the reflectivity index is obtained through the experiment. The advantages of the technology are discussed.

Key words: thin film; dielectric optical thin film; double source electron beam evaporation; reflectivity index; evaporation rate

PACC: 4280X; 7865M

Article ID: 0253-4177(2006)09-1586-04

[†]Corresponding author. Email: miaozhao@mail.semi.ac.cn