# 电子束蒸发硅薄膜的设计

邱美叶,孔惠颖,郑照轩,孙康迅,施钧策,张 弛,周金辉,李 轩,罗 薇,徐东昕, 乔忠良,李 林,曲 轶,李再金\*

海南省激光技术与光电功能材料重点实验室,海南省院士团队创新中心,海南师范大学物理与电子工程 学院,海南 海口

收稿日期: 2023年11月21日; 录用日期: 2024年1月10日; 发布日期: 2024年1月16日

## 摘要

硅在常温下性质稳定、红外透明区宽,所形成的硅薄膜质硬、红外区折射率高是一种较理想的红外光学 薄膜材料。在红外相机、热成像仪、红外光谱仪、红外波片等方面得到广泛应用。本文分析了光学薄膜 设计理论,研究了衬底材料和镀膜材料特性,通过TFCalc薄膜设计软件设计和优化石英玻璃和蓝宝石不 同的衬底材料下薄膜厚度为900 nm的硅薄膜特性,设计结果表明在近红外波段薄膜消光系数1×10<sup>-3</sup>在 700~1000 nm的厚度下模拟硅薄膜的光学性能不同。

### 关键词

红外光学薄膜,电子束蒸发,硅薄膜

# **Design of Electron Beam Evaporated Silicon Thin Film**

# Meiye Qiu, Huiying Kong, Zhaoxuan Zheng, Kangxun Sun, Junce Shi, Chi Zhang, Jinhui Zhou, Xuan Li, Wei Luo, Dongxin Xu, Zhongliang Qiao, Lin Li, Yi Qu, Zaijin Li\*

Key Laboratory of Laser Technology and Optoelectronic Functional Materials of Hainan Province, Academician Team Innovation Center of Hainan Province, College of Physics and Electronic Engineering, Hainan Normal University, Haikou Hainan

Received: Nov. 21<sup>st</sup>, 2023; accepted: Jan. 10<sup>th</sup>, 2024; published: Jan. 16<sup>th</sup>, 2024

### Abstract

Silicon is stable at room temperature and has a wide infrared transparent region, the silicon film formed is hard and has a high refractive index in the infrared region, which is an ideal material for "通讯作者。

**文章引用:** 邱美叶, 孔惠颖, 郑照轩, 孙康迅, 施钧策, 张弛, 周金辉, 李轩, 罗薇, 徐东昕, 乔忠良, 李林, 曲轶, 李 再金. 电子束蒸发硅薄膜的设计[J]. 材料化学前沿, 2024, 12(1): 22-28. DOI: 10.12677/amc.2024.121004 infrared optical film. It is widely used in infrared camera, thermal imager, infrared spectrometer, infrared wave plate and so on. This paper analyzes the optical thin film design theory, studies the substrate material and coating material characteristics, through the TFCalc film design software design and optimization of quartz glass and sapphire under different substrate materials, the film thickness of 900 nm silicon film characteristics, design results show that in the near-infrared wavelength band thin film extinction coefficient of  $1 \times 10^{-3}$  in the thickness of 700~1000 nm simulation of silicon thin film Optical properties are different.

## **Keywords**

Infrared Optical Film, Electron Beam Evaporation, Silicon Film

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc. This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0). <u>http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/</u> © Open Access

# 1. 引言

Si 在常温下性质稳定、红外透明区宽、透明度好,所形成的硅薄膜质硬、在红外区折射率高是一种 较理想的红外光学薄膜材料,这使得它对红外透镜和其他光学元件很有价值。非晶硅(a-Si)作为一种高折 射率材料而且在红外区 1~9 µm 范围内透明, a-Si 涂层被认为是制造电子和光学器件的特殊物质,因为在 不同的环境下可能发生根本性的变化,随着红外遥感技术的不断成熟,对其性能提出了更高的要求,并 对光谱选用光学膜的性能进行了改进[1]。因此 a-Si 薄膜广泛应用于红外和激光技术中,例如它常作为近 红外、中红外区的光学薄膜材料,半导体激光器腔面高反膜的高折射率材料等[2][3]。在现如今的沉积技 术中,为了制备出吸收小、折射率高的高性能 a-Si 薄膜,使 a-Si 薄膜得到更好的应用。除此之外,对于 硅薄膜的电子束蒸发沉积技术,不需要使用有毒、爆炸性或温室气体,因此相应的技术安全要求远低于 PECVD 实验室[4]。

2008年, Stephane Bruynooghe 等人[5]用等离子体辅助沉积硅涂层的光学特性:在近红外区域阻挡滤 光片制造中的应用。2009年, Marie Netrvalová 等人[6]研究了最初通过电子束蒸发技术在康宁玻璃上以 非晶态沉积并随后从固相热重结晶的多晶硅薄膜的结构和光学特性。证明最佳再结晶工艺退火温度为 600℃左右,退火时间为3小时。2011年, Christiane Becker 等人[7]采用电子束蒸发多晶硅的生长可以通 过设置衬底结构和沉积过程中的温度来控制,使用涂有不同纹理 ZnO 薄膜的玻璃作为衬底来优化。结果 表明,多晶硅的生长可以通过智能设置结构和温度来控制。同年,潘永强等人[8]为了得到 a-Si 薄膜红外 光学常数与工艺参数之间的关系,采用 Ar 离子辅助电子束热蒸发技术制备 a-Si 薄膜,在波长 1~5  $\mu$ m 之 间 a-Si 薄膜的折射率变化范围为 2.47~3.28。2013年,王丽荣等人[9]研究了硅的理化特性以及在光学薄 膜设计中的应用特点。发现将 Si 的沉积速率设定为 0.2 nm/s 时 Si 膜的消光系数较低、薄膜致密性较好, 利用分光光度法测定了硅膜在 0.5  $\mu$ m~5  $\mu$ m 波段范围内的折射率分布曲线。2014年,罗海瀚等人[9]通过 电子束蒸发方法,研究了在不同沉积温度下非晶硅光学薄膜的折射率和消光系数的变化。结果表明,在 200℃下沉积 Si 薄膜的折射率 n 最大为 3.3,消光系数随温度的升高而减小, k 从 3 × 10<sup>-3</sup>减少为 1 × 10<sup>-3</sup>。 2020年,刘保剑等人[10]系统地研究了退火温度对硅薄膜结构和光学性能的影响,采用电子束蒸发法制 备硅膜,在 200~500℃的 N<sub>2</sub>气氛中退火,结果表明,在适当的温度下退火可以有效地降低硅薄膜在近红 外区的光吸收,这对于光学薄膜涂层器件的应用是非常关键的。 通过以上国内外研究发现在不同的沉积工艺下对硅薄膜的光学特性影响有所不同,其中退火工艺对 薄膜的结晶过程、消光系数等的影响为后续设计薄膜过程中提供参考价值。

#### 2. 光学薄膜理论设计

光学薄膜就是附着在光学零件表面厚度薄而均匀的介质膜层,光学薄膜的光学性能集中表现在薄膜 界面的分振幅多光束干涉能力。在设计光学薄膜时首先要了解膜层的光学常数,薄膜的光学常数(折射率、 消光系数)和厚度是薄膜设计和制备所必需的重要参数,通常为了使制备出的光学薄膜与设计的薄膜具有 相同或相似的光学特性,必须先确定出每一工艺条件下每层薄膜的光学常数[11]。

采用光度法确定薄膜的光学常数,该方法的精确度不是很高,但是能够满足薄膜的制备与设计的要求,在大多数情况下,假设一、膜层具有均匀的折射率,即不考虑膜层折射率的非均匀性,二、薄膜没有色散,即薄膜在各个波长下具有相同的折射率,三、薄膜在各个波长点的消光系数为零,即*R*+*T*=1,可以将实际薄膜近似看作理想透明薄膜。

假如薄膜的折射率 n<sub>f</sub>小于基底的折射率 n<sub>s</sub>,反射率为极小值,反之为极大值。这是薄膜的折射率 为

$$R_{f} = \left[\frac{n_{0} - \left(\frac{n_{f}^{2}}{n_{s}}\right)}{n_{0} + \left(\frac{n_{f}^{2}}{n_{s}}\right)}\right]^{2}$$
(1)

式中, n<sub>0</sub>是入射介质的折射率。从上式中可以得到薄膜的折射率为

$$n_f = \sqrt{\frac{\left(1 + \sqrt{R_f}\right)n_s n_0}{1 - \sqrt{R_f}}} \tag{2}$$

以上关于薄膜透射率和反射率的测量可以得出分光光度计可以较为准确的测出薄膜的透射率曲线, 以及对应的 λ/4 奇数倍处的透射率峰值,利用 *R* = 1 − *T* 就能换算出反射率的极值。通过修正后基底表面 的反射影响,代入式子(2)中可算得薄膜的折射率。

薄膜的吸收和散射之和称为薄膜的光学损耗,薄膜的光学损耗不仅限制了薄膜的光学特性,而且在高能激光系统的应用中还会导致薄膜损伤,对于薄膜的损耗测量方法有两种:一是通过消光系数 k 计算薄膜的吸收率;二是直接测量薄膜的吸收率 A,其中常用的是量热法。通过公式推导得出单层膜的吸收率与消光系数 k 之间的关系:

$$A_{\lambda/4} = \frac{m\alpha\lambda}{2n_0} \frac{\left(n_1^2 + n_2^2\right)}{\left(n_1^2 + n_2\right)^2}$$
(3)

对于多层膜,由于膜系结构各个不相同,得到的 A 与 k 之间的光系更加困难。对于激光高反射膜 G(HL)<sup>n</sup>HA,当 n 足够大时,薄膜的吸收率近似表达式为:

$$A = \frac{2\pi n_0}{n_H^2 - n_L^2} (k_H + k_L)$$
(4)

上式中, $n_H$ 和  $k_H$ 分别是高折射率材料的折射率和消光系数, $n_L$ 和  $k_L$ 分别是低折射率材料的折射率和消光系数。但是,如果膜系结构稍微的变化为 G(HL)<sup>n</sup>A,吸收率则完全不同,其表达式子为:

邱美叶 等

$$A = \frac{2\pi \left( n_L^2 k_H + n_H^2 k_L \right)}{n_0 \left( n_H^2 - n_L^2 \right)}$$
(5)

综上可得,对于特定的膜系必须推导特定的表达式,然后才能计算吸收率。

对于 Si 薄膜的制备过程中,希望得到薄膜折射率高一些,消光系数尽可能的小一些,在薄膜的沉积 过程中,沉积时的温度和真空度过高都会提高 Si 薄膜的折射率,但是同时也会导致吸收系数也就是消光 系数的提高,这种现象在可见光波段比较明显,而在红外波段非常微弱[8]。

## 3. 常用镀膜材料和衬底材料

对于衬底材料选择采用石英玻璃和蓝宝石,以前被广泛使用的是玻璃、陶瓷、金属等衬底,而如今 被广泛使用的则是蓝宝石、硅片、碳化硅等,而蓝宝石的使用量更大,如今包括半导体在内许多材料生 产都会采用蓝宝石作为衬底[12]。在衬底材料领域,蓝宝石占领重要地位,目前世界上绝大多数的芯片制 造商都采用蓝宝石作为衬底材料。蓝宝石是一种氧化物晶体,又名刚玉,主要化学成分是氧化铝(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 纯净的氧化铝晶体呈无色透明状。

对薄膜材料的选择,首先要考虑的是薄膜材料的光学性能,如折射率、消光系数、透射波段以及膜料在设计波段的吸收、高低折射率的配比,此外还必须考虑薄膜材料的机械性能[13]。见表1是目前常用的镀膜材料的物理参数。

材料	熔点(℃)	蒸发温度(℃)	蒸发方法	折射率	吸收消光系数
Si	1420	1500	电子束蒸发	3.4 (3 µm)	$1.7\times 10^{-4}~(2.7~\mu m)$
SiO <sub>2</sub>	1700	1600	电子束蒸发	1.45~1.46 (0.55 μm)	$7.7 \times 10^{-4} (0.35 \ \mu m)$ $2 \times 10^{-6} (1 \ \mu m)$
TiO <sub>2</sub>	1850	2000	电子束蒸发 反应蒸发	1.9 (0.55 μm, 30°C) 2.3 (0.55 μm, 22°C)	$7.5 \times 10^{-4} (0.5 \ \mu m)$ $2.5 \times 10^{-4} (1 \ \mu m)$
$MgF_2$	1266	1540	电阻加热 电子束蒸发	1.38 (0.55 μm)	$\begin{array}{c} 9\times 10^{-6}~(0.5~\mu m) \\ 6\times 10^{-6}~(1~\mu m) \end{array}$
$Al_2O_3$	2020	2100	电子束蒸发 电阻蒸发	1.54 (0.55 μm, 40°C) 1.62 (0.55 μm, 300°C)	$\begin{array}{c} 2.3\times 10^{-3}~(0.515~\mu m) \\ 8\times 10^{-3}~(1.06~\mu m) \end{array}$
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1800	2100	电子束蒸发 反应蒸发	2.16 (0.55 μm, 250°C)	$\begin{array}{l} 8 \times 10^{-3} \; (0.3 \; \mu m) \\ 1 \times 10^{-3} \; (0.6 \; \mu m) \end{array}$

 Table 1. Physical parameters of commonly used coating materials

 表 1.
 常用的镀膜材料的部分物理参数

在光学薄膜技术日趋成熟的今天,关于薄膜材料的研究也将成为一个热门课题。任何一种镀膜材料,都要经过镀膜工艺的实践检验,所以,在对镀膜材料的需求不断提高的同时,把材料的制备与镀膜工艺相结合,对镀膜技术的发展起到了积极的作用。在镀膜技术中,光学镀膜材料的研究仍然是最 重要的。

## 4. Si 薄膜的模拟设计

通过薄膜理论分析,在 TFCalc 软件上设计薄膜选用蓝宝石和石英玻璃为衬底,模拟得出在近红外波 段中心波长为 1.5 μm,厚度为 900 nm 的 Si 薄膜的透射率曲线,如图 1 所示不同衬底下的薄膜透射率曲 线变化有明显的不同,其中在这两种衬底上镀硅膜,石英玻璃衬底峰值透过率在 95%以上,而蓝宝石衬 底峰值透过率在 90%以上,蓝宝石衬底的薄膜透过率比石英玻璃衬底的薄膜透过率低。



**Figure 1.** Transmittance curves of Si films with different substrates 图 1. 不同衬底 Si 薄膜的透过率曲线

在 TFCalc 软件上选用石英玻璃为衬底,模拟得出在近红外波段中心波长为 1.5 μm,厚度为 700 nm、 800 nm、900 nm、1000 nm 的 Si 薄膜的透射率曲线如图 2 所示,其中薄膜的透过率在 95%以上,薄膜的 厚度越厚,其峰值透过率向长波区移动,因此,在根据硅薄膜的应用方面中尽量控制薄膜的厚度。





在 TFCalc 软件上选用蓝宝石为衬底,模拟得出在近红外波段中心波长为 1.5 μm,厚度为 700 nm、 800 nm、900 nm、1000 nm 的 Si 薄膜的透射率曲线如图 3 所示,其中薄膜的透过率在 90%~95%之间,薄膜的厚度越厚,其峰值透过率向长波区移动。

通过在 TFCalc 软件上选用石英玻璃为衬底,模拟得出在近红外波段中心波长为  $1.5 \mu m$ ,厚度在 900 nm, 改变消光系数 k = 0 到 k = 0.001 时,透射率曲如图 4 所示,通过对比发现,薄膜的消光系数增加,硅薄膜 的峰值透过率下降,其对薄膜的光学性能有很大的影响,因此,在薄膜沉积过程中因考虑工艺参数,硅在 红外光学薄膜的应用中,通常考虑在使用过程中希望折射率尽可能高一些,消光系数尽可能低一些。

同样在 TFCalc 软件上选用蓝宝石为衬底,模拟得出在近红外波段中心波长为 1.5 μm,厚度在 900 nm, 改变消光系数 *k* = 0 到 *k* = 0.001 时,透射率曲如图 5 所示,消光系数的增大在蓝宝石衬底下硅薄膜的影 响较大,因此,在制备硅薄膜的过程中可优化消光系数控制薄膜的透过率以及吸收。



**Figure 3.** The transmittance curves of Si films with different thickness on sapphire substrate 图 3. 蓝宝石衬底下不同厚度 Si 薄膜的透过率曲线



**Figure 4.** Change of extinction coefficient under quartz glass substrate transmittance curve of Si film 图 4. 石英玻璃衬底下消光系数的变化 Si 薄膜的透过率曲线



**Figure 5.** Change of extinction coefficient under sapphire substrate transmittance curve of Si film 图 5. 蓝宝石衬底下消光系数的变化 Si 薄膜的透过率曲线

通过以上可知根据对光学薄膜的设计,可以根据使用要求有目的地改变光谱的传输特性,光学薄膜 的膜系设计主要包括膜层折射率和膜层厚度两个方面,其中膜层折射率的设计实际上就是对薄膜材料的 选取,是膜系设计的前提。薄膜材料要求有比较稳定的折射率,还要满足光谱透明度、机械牢固度和化 学稳定性以及抗高能辐射等对薄膜材料的基本要求。

### 5. 总结与展望

通过 TFCalc 薄膜设计软件设计和优化石英玻璃和蓝宝石不同的衬底材料下生长的薄膜厚度为 900 nm 的硅薄膜特性,设计结果表明在近红外波段硅薄膜消光系数 1×10<sup>-3</sup> 在 700~1000 nm 的厚度下模拟硅 薄膜的光学性能不同,该薄膜采用电子束蒸发的方法可以在实验室中制备出。目前,对光学薄膜的沉积 方法已经很成熟了,在现有的技术中沉积出质量高、膜层致密性好的光学薄膜已成为研究重点。

## 基金项目

项目资助信息:海南师范大学大学生创新创业开放基金(榕树基金)项目(RSYH20231165806X、 RSYH20231165825X 、 RSXH20231165803X 、 RSXH20231165811X 、 RSYH20231165824X 、 RSYH20231165833X);海南省自然科学基金高层次人才项目(622RC671);海南师范大学研究生创新科研 项目(hsyx2022-81)和国家自然科学基金项目(62174046、62064004、61964007、61864002)。

## 参考文献

- Schinke, C. (2015) Uncertainty of the Coefficient of Band-to-Band Absorption of Crystalline Silicon. *AIP Advances*, 5, Article ID: 067168. <u>https://doi.org/10.1063/1.4923379</u>
- [2] 周玉峰, 张宇明, 韩杰才. 硅膜制备[J]. 材料导报, 2005, 19(12): 84-86.
- [3] 舒雄文,徐晨,田增霞,等. 电子束蒸发非晶硅光学薄膜工艺研究[J]. 光电子·激光, 2006, 17(8): 905-908.
- [4] Becker, C., *et al.* (2011) Polycrystalline Silicon Thin Films by High-Rate Electronbeam Evaporation for Photovoltaic Applications—Influence of Substrate Texture and Temperature. *Energy Procedia*, **10**, 61-65. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2011.10.153
- [5] Bruynooghe, S. (2008) Optical Properties of Plasma Ion-Assisted Deposition Silicon Coatings: Application to the Manufacture of Blocking Filters for the Near-Infrared Region. *Applied Optics*, 47, C46-C48. <u>https://doi.org/10.1364/AO.47.000C46</u>
- [6] Netrvalová, M., Vavruňková, V., Müllerová, J., *et al.* (2009) Optical Properties of Re-Crystallized Polycrystalline Silicon Thin Films from a-Si Films Deposited by Electron Beam Evaporation. *Journal of Electrical Engineering*, **60**, 279-282.
- [7] 潘永强, 黄国俊. 离子束辅助沉积非晶硅薄膜红外光学特性研究[J]. 西安工业大学学报, 2011, 31(1): 9-13.
- [8] 王丽荣, 石澎. 硅在红外光学薄膜中的应用研究[J]. 真空, 2013, 50(1): 31-33. https://doi.org/10.3969/j.issn.1002-0322.2013.01.007
- [9] 罗海瀚, 蔡清元, 李耀鹏, 等. 不同沉积温度下非晶硅光学薄膜的光学特性研究[J]. 光学学报, 2014, 34(4): 286-288.
- [10] 刘保剑, 段微波, 李大琪, 等. 退火温度对电子束蒸发沉积硅薄膜结构和光学性能的影响[J]. 红外与毫米波学报, 2020, 39(1): 1-5.
- [11] 卢进军,刘卫国,潘永强.光学薄膜技术[M].北京:电子工业出版社,2011:21-26,163-164.
- [12] 庄敏杰. 蓝宝石衬底面形特征对退火工艺的影响研究[D]: [硕士学位论文]. 泉州: 华侨大学, 2016.
- [13] Pulker, H.K. (1979) Characterization of Optical Thin Films. *Applied Optics*, **18**, 1969-1977. <u>https://doi.org/10.1364/AO.18.001969</u>