

Preparation of Optical Thin Film by Hybrid-Low Temperature Plasma Surface Modification of Tellurium-Dioxide Crystal

Yonggang Pan^{1*}, Xiuhua Fu², Cheng Zhang¹

¹Tianjin Mars Bird Technology Co., Ltd., Tianjin

²Department of Optics and Electric Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun Jilin

Email: *pyg_optics@163.com

Received: Dec. 21st, 2018; accepted: Jan. 10th, 2019; published: Jan. 17th, 2019

Abstract

Tellurium dioxide (TeO₂) crystal for its excellent acousto-optic features was widely used in acousto-optic tunable filter. The 1300 - 3400 nm ultra-broad band anti-reflection film has been designed and fabricated on TeO₂ acousto-optic crystal. Due to the TeO₂ crystal anisotropy, it leads to poor adhesion of the film easy stripping. In this paper, the surface modification technology by hybrid-low temperature plasma is used to improve the adhesion of ultra-wide band reduced reflection optical film deposited on the surface of TeO₂. Through experimental verification, under the same process conditions, the adhesion was better prepared by hybrid-low temperature plasma. It solves the problem of stripping and meets the corresponding requirements of adhesion test.

Keywords

Optical Film, Hybrid-Low Temperature Plasma, TeO₂ Crystal, Plasma Surface Modification, Acousto-Optic Tunable Filter

二氧化碲晶体混合低温等离子体表面改性技术制备光学薄膜

潘永刚^{1*}, 付秀华², 张程¹

¹天津焯鸟科技有限公司, 天津

²长春理工大学光电工程学院, 吉林 长春

Email: *pyg_optics@163.com

*通讯作者。

摘要

由于二氧化碲(TeO_2)晶体具有优良的声光特性,因此广泛应用于声光可调滤波器。本文以 TeO_2 为衬底设计并研制了1300 nm~3400 nm波段超宽带减反射膜。但是由于 TeO_2 晶体各向异性,从而导致膜层牢固度差,无法满足使用要求。文章采用混合低温等离子体表面改性技术来提高超宽带减反射光学薄膜在 TeO_2 表面沉积的牢固度,通过实验验证,在相同薄膜沉积条件下,采用混合低温等离子体处理过的 TeO_2 薄膜附着力更好。有效解决 TeO_2 表面薄膜附着力差的问题,满足附着力检测要求。

关键词

光学薄膜, 混合低温等离子体, TeO_2 晶体, 等离子体表面改性, 声光可调滤波器

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

声光可调谐滤波器(Acousto-optic Tunable Filter, AOTF)是根据声光衍射原理设计的分光器件,超声波与光波在声光晶体内相互作用,只要满足布拉格衍射条件,入射光将发生衍射,超声波频率与衍射光波长一一对应,因此能够通过改变超声波频率来控制衍射光波长,进而达到分光的目的。相对于傅里叶变换型和色散型分光器件,有明显的优越性[1]。AOTF 广泛应用于光谱分析仪器中,该光谱仪可用于矿物分析、空间环境探测、生物工程及食品安全等领域[2] [3]。

TeO_2 具有双折射性和旋光特性,旋光度为 $870^\circ/\text{mm}$,光活性大,沿 $\langle 110 \rangle$ 方向传播的声速很小,仅为 616m/s ,比普通声光晶体的声速慢 5~6 倍,在相同的通光孔径下,用 TeO_2 单晶制作的声光器件,其分辨率可以有数量级的提高,因此, TeO_2 晶体良好的声光性能是制作 AOTF 的理想材料[4]。然而 TeO_2 表面膜层附着力较差,是由于 TeO_2 晶体各向异性,在垂直 $\langle 001 \rangle$ 晶面热膨胀系数为 19.5×10^{-6} (1/k),在平行 $\langle 001 \rangle$ 晶面热膨胀系数为 6.1×10^{-6} (1/k),导致膜层应力分布不均,引起膜层脱膜。通过查找文献,付秀华等[5]通过热应力方法研究二氧化碲晶体表面连接层材料的特性,选择 Al_2O_3 作为连接层,一定程度上改善光学薄膜在 TeO_2 衬底表面的附着力,但是没有查找到有关混合低温等离子体 TeO_2 表面改性提高光学薄膜牢固度的文献。

本文主要采用混合低温等离子体表面改性技术,通过优化产生混合低温等离子体的工艺参数,提高 TeO_2 晶体表面光学薄膜的附着力。

2. 实验与方法

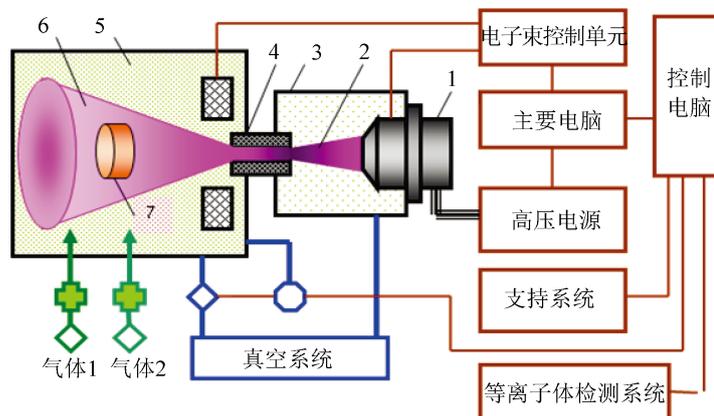
2.1. 等离子体表面改性技术

2.1.1. 等离子体的产生

1) 电子束低温等离子体产生

混合低温等离子体实验是在莫斯科物理技术大学等离子体发射实验室完成。电子束低温等离子产生

的原理如图 1 所示。



注：1——电子枪，2——电子束，3——电子束真空室，4——入射窗，5——产生等离子体的介质，6——等离子体，7——样品。

Figure 1. The generation principle of low temperature electron beam plasma

图 1. 电子束低温等离子体产生原理

由图 1 可以看出，电子束低温等离子体的产生是由位于高真空室内的电子枪 1 产生电子束 2，电子束通过入射窗 4 [6] [7] 进入反应室，反应室内充有反应气体，反应气体被电子束电离产生等离子体 6，具有高化学活性等离子体与样品表面相互作用，对样品表面进行改性。

2) 射频低温等离子体产生

实验采用的射频低温等离子体产生原理如图 2，通过射频源激发反应室内反应气体，产生等离子体云，通过控制系统，一般在极板上施加射频偏压，从而在极板附近形成等离子体鞘层[8]，当等离子体穿越鞘层向极板运动时，将受到射频鞘层电场的加速，并以一定能量和角度轰击到样品表面，与样品表面相互作用，对样品表面进行改性。

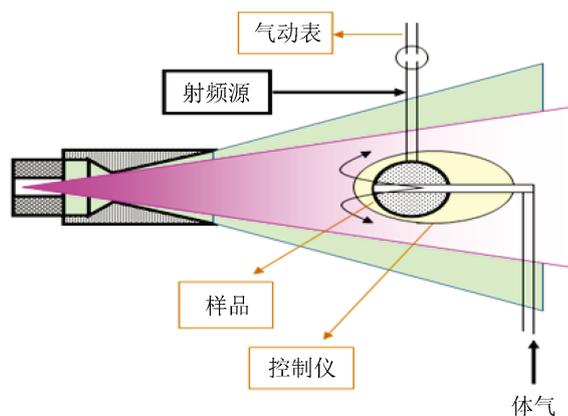


Figure 2. The structure of radio frequency source produces low temperature plasma

图 2. 射频源产生低温等离子体结构

2.1.2. 低温等离子体改性的优点

随着低温等离子体在材料改性方面的兴起，在有机和无机材料表面改性均有研究，相对而言，有机

材料表面改性研究较多[9][10][11],无机材料表面改性研究较少[12]。采用低温等离子体对材料表面改性有以下特点:

- 1) 反应体系处于低温, 适合处理对温度比较敏感的材料;
- 2) 反应仅涉及材料的浅表面[13] (纳米级, 几纳米到十几纳米), 不会破坏原材料主要特性;
- 3) 空间同性性强, 可处理形状复杂材料, 表面处理均匀。

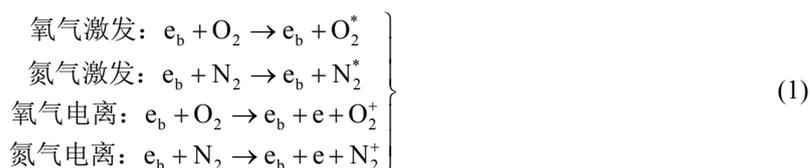
由于 TeO_2 衬底对温度敏感, 故改性时温度不能太高, 另外 AOTF 对声光晶体材料的要求, 因此改性时不能破坏 TeO_2 晶体的声光特性, 而低温等离子体对材料改性特点符合以上两点要求, 因此实验拟采用低温等离子体改性 TeO_2 衬底来提高膜层附着力。

通过对电子束低温等离子体与射频低温的等离子体研究分析: 电子束低温等离子体能量大, 但是空间均匀性差; 射频低温等离子体空间均匀性好, 但能量小, 为了弥补两种等离子体的缺陷, 实验采用电子束-射频混合低温等离子体对 TeO_2 表面进行改性。

2.2. 混合(电子束/射频)低温等离子体改性实验

实验材料: TeO_2 晶体, N_2 (纯度 99.99%以上), O_2 (纯度 99.99%以上)

通过电子束-射频混合低温等离子体对 TeO_2 衬底表面改性的研究表明, 低温氧等离子体的活性对 TeO_2 衬底的改性影响较大。研究发现充入一定量 N_2 (氮气), 可有效提高氧等离子体的活性。在氧气/氮气混合低温等离子体中, 既有氧气的激发和电离也有氮气的激发和电离:



此外, 由于氮气电离能(16 eV)大于氧气电离能(12 eV)还存在如下反应



在氧气/氮气混合气体电离过程中, 氮气发生电离产生的 N_2^+ 离子迅速与 O_2 发生(2)式的反应, 可提高氧等离子体的活性。

混合气体的比例对混合低温等离子体的活性有很大影响, 实验采用不同比例的混合气体如表 1 所示, 作为反应气体。混合等离子体产生的参数: 电子束能量 30 keV, 射频源功率 110 w, 频率 13.56 MHz, 真空度 0.5 Torr, 处理时间 15 分钟。改性过程中由于热转移引起衬底温度变化, 温度最高升至 71℃。

Table 1. The mixed ration of oxygen and nitrogen

表 1. 氧气/氮气的混合比例

编号	氧气流量/sccm	氮气流量/sccm	氧气-氮气比例
1#	50	0	
2#	40	10	4:1
3#	30	20	3:2
4#	20	30	2:3
5#	10	40	1:4

在 1#、2#、3#、4#和 5#混合低温等离子体处理后的样片表面沉积薄膜, 检测薄膜附着力, 没有脱膜现象, 然后将样件置于水中浸泡 24 h 后对膜层附着性进行检测。测试结果表明: 混合气体随着 N_2 比例

的增加,薄膜的附着力先增加后减小。分析原因是由于初始时随着 N_2 比例的增加, N_2 电离产生的 N_2^+ 离子对 O_2 分子的转化(公式(2)的反应)加强,增大 O_2 分子的电离效率,提高了氧等离子体的活性,随着 N_2 比例进一步增加,电离产生的 N_2^+ 过多,没有足够的 O_2 分子与之发生(2)式反应,虽然此过程中 O_2 分子的电离效率很高,但是 O_2^+ 的密度开始下降,导致低温氧等离子体的活性下降,对 TeO_2 表面改性效果降低,使薄膜附着力下降。经过反复实验,对氧气/氮气混合反应气体的比例进行优化,最终确定混合气体的比例为 3:2 (氧气 30 sccm 和氮气 20 sccm)。图 3 为电子束-射频混合低温等离子体改性过程。

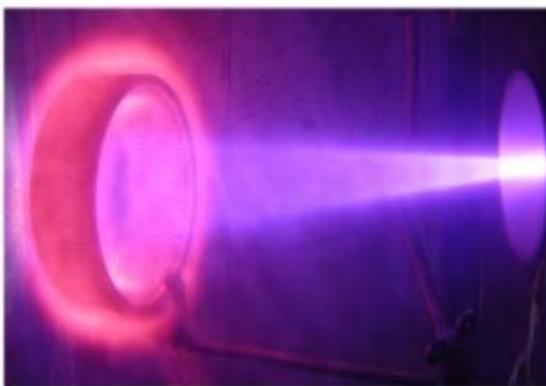


Figure 3. The modification by electron beam-radio frequency hybrid-low temperature plasma

图 3. 电子束-射频混合低温等离子体改性

2.3. 光学薄膜的设计与制备

2.3.1. 光学薄膜的设计

依据前期实验研究结果[14]采用 Si (硅)和 M (由 SiO 与 MgF_2 采用混合蒸镀技术获得)使用 Optilayer 膜系设计软件的 Random Optimization 法优化设计膜系,优化结果为: S|1.43H 0.58M 3.65H 0.32M 3.76H 0.91M 1.55H 3.61M|A, 其中 A 代表空气, M 代表混合材料, H 代表 Si, S 代表 TeO_2 晶体。理论设计光谱透过率曲线如图 4 所示。

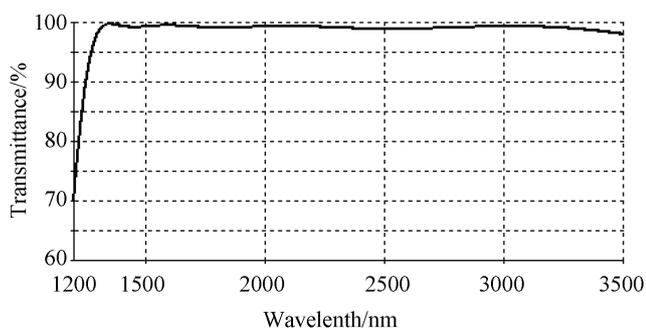


Figure 4. The curve of theoretical design spectral transmission

图 4. 理论设计光谱透过率曲线

由图 4 可以看出,在 1300 nm~3400 nm 波段平均透射率 $T > 99\%$, 满足设计要求。

2.3.2. 薄膜制备

采用低温电子束等离子表面改性技术处理过的 TeO_2 为衬底,在其表面沉积光学薄膜。薄膜的制备实

在 1100 型真空镀膜机上完成, 该机配有双电子枪, IC/6 石英晶体膜厚监控仪及考夫曼离子源。离子源的主要作用: 1) 沉积前, 对表面进行清洗处理; 2) 沉积过程中, 辅助沉积。

3. 结果与分析

3.1. 低温等离子体改性表面元素检测

分别采用 XPS 测得混合低温等离子体改性 TeO_2 衬底前、后, TeO_2 衬底表面元素组成如表 2 所示。

Table 2. The surface elements composition of TeO_2 substrate before and after modification by hybrid-low temperature plasma
表 2. 混合低温等离子体改性前后 TeO_2 衬底表面元素组成

元素	处理前/at%	处理后/at%
Te	33.33	28.32
O	66.67	71.68

由表 2 可以看出, 电子束-射频混合低温等离子体改性 TeO_2 衬底前、后氧元素的相对含量有所提高, 表明在 TeO_2 衬底中形成新的氧化物 TeO_x , 且并没有检测到 N 元素的存在。

3.2. 薄膜附着力测试与分析

采用粘性强度大于 3 N/cm^2 的 3M 胶带紧贴膜层表面, 然后沿膜层表面垂直方向迅速拉起, 重复 30 次, 膜层无脱落现象。然后将样件置于水中浸泡 24 h 后对膜层附着性进行检测, 重复 30 次, 膜层无脱落现象。

3.3. 薄膜光谱特性测试与分析

采用傅里叶红外光谱仪对薄膜光谱透过率曲线进行测试, 测试结果如图 5 所示(红实线为理论设计曲线, 黑虚线为实际测试光谱)。

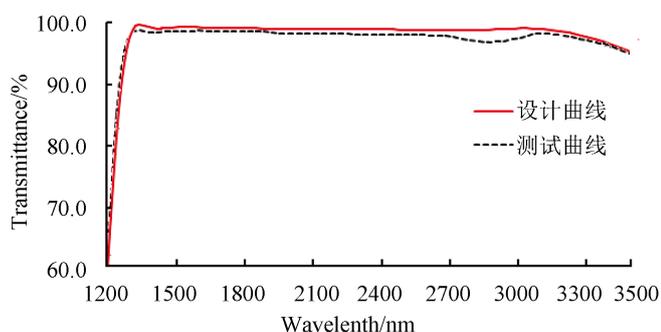


Figure 5. The curve of test spectral transmission
图 5. 测试光谱透过率光谱曲线

由图 5 可以看出, 测试光谱在 1300~3400 nm 平均透过率 98.1%, 2872 nm 处透过率最低为 96.5%, 满足使用技术要求。但是与理论设计光谱曲线相比, 特别是在 2750~2880 nm 处透过率下降较多, 经分析主要是由于混合材料在此波段存在一定水吸收。

3.4. 环境测试

依据 GB/T 26332-2015 检测标准对光学薄膜进行以下测试:

1) 高低温测试: 在无包装的情况下, 将样件放入试验箱中, 高低试验箱升降温速率均小于 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 在 $-40^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ 低温环境中保持 5 小时, 在 $60^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ 高温环境中保持 5 小时, 样件未出现龟裂、脱落、起皱等现象。

2) 湿度测试: 将样品放置在 $50^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$, 相对湿度为 95% 的常温环境下 48 小时, 膜层光谱曲线基本没有变化。

3) 盐水测试: 将无包装样件浸在 5% 的食盐水中, 并放入烘箱内, 调温到 $40^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ 保持 24 小时。之后取出样件, 清洁表面并进行检测, 膜层满足使用要求。

4) 盐雾测试: 在无包装情况下, 在(重量)浓度 4.9%~5.1%, PH 值为 6.6~7.2 (35°C) 的盐雾中承受连续喷雾 8 h, 膜层没有脱落, 且光谱性能满足要求。

4. 结论

本文采用 Si 和混合材料在 TeO_2 衬底上研制了 1300 nm~3400 nm 超宽带减反射膜。基于混合低温等离子体表面改性技术, 通过对 TeO_2 晶体表面纳米级深度的改性且不影响 TeO_2 晶体整体优良的声光特性, 提高光学薄膜在 TeO_2 表面的附着力。所制备的宽带减反射薄膜附着力满足技术要求, 但是在要求波段平均透过率为 98.1%, 比理论光谱曲线透过率低, 如何进一步提高 1300 nm~3400 nm 波段光学薄膜的透过率是以后研究的重要方向。

参考文献

- [1] Xu, R., He, Z.P., Zhang, H., *et al.* (2012) Calibration of Imaging Spectrometer Based on Acousto-Optic Tunable Filter(AOTF). *Proceedings of SPIE*, **8528**.
- [2] Chung, H. and Amold, M.A. (2000) Near-Infrared Spectroscopy for Monitoring Starch Hydrolysis. *Applied Spectroscopy*, **54**, 277-283. <https://doi.org/10.1366/0003702001949212>
- [3] 刘子毓, 候玉文, 许强, 等. AOTF 近红外光谱技术及在食安领域的应用[J]. 光电技术应用, 2012, 27(1): 25-28.
- [4] Ahmed, M.M., Hogarth, C.A. and Khan. M.N. (1984) A Study of GeO_2 - TeO_2 Glass System. *Journal of Materials Science*, **19**, 4040-4044.
- [5] 付秀华, 潘永刚, 董军, 等. 用热应力方法研究二氧化碲晶体表面连接层的特性[J]. 光子学报, 2016, 45(1): 0131001-1~0131001-5.
- [6] Vasiliev, M., Win, A.T. and Pobol, I. (2014) New Applications of the Beam-Plasma Systems for the Materials Production. *International Journal of Nanotechnology*, **11**, 660-668.
- [7] Vasiliev, M. and Win, A.T. (2015) Generation and Applications of Electron-Beam Plasma Flows. *Journal of Physics: Conference Series*, **591**, 012051. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/591/1/012051>
- [8] Qiu, H.-T. (2002) Collisional Effects on the Radio-Frequency Sheath Dynamics. *Journal of Applied Physics*, **51**, 1332-1337.
- [9] Meyer-Plath, A.A., Schroder, K. and Frinke, B. (2003) Current Trends in Biomaterial Surface Functionalization-Nitrogen-Containing Plasma Assited Processes with Enhanced Selectivity. *Vacuum*, **71**, 391-407. [https://doi.org/10.1016/S0042-207X\(02\)00766-2](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(02)00766-2)
- [10] Meyer-Plath, A.A., Finke, B. and Schroder, K. (2003) Pulsed and cw Microwave Plasma Excitation for Surface Functionalization in Nitrogen-Containing Gases. *Surface and Coatings Technology*, **174-175**, 877-881. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(03\)00563-2](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(03)00563-2)
- [11] Martinez, A.J., Manolache, S., *et al.* (2000) Immonbilized Biomolecules on Plasma Functionalized Cellophane. I. Covalently Attached α -Chymotrypsin. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Ediyion*, **11**, 415-438. <https://doi.org/10.1163/156856200743797>
- [12] Ganapathy, R., Manolache, S., Sarmadi, M., *et al.* (2001) Immobilization of Papain on Cold-Plasma-Functionalized Polythyele and Glass Surface. *Journal of Biomaterials Science. Polymer Edition*, **12**, 1207-1049.
- [13] 田继文, 陈敏, 李长敏, 等. 低温等离子体对生物材料表面改性固定生物分子的研究进展[J]. 材料导报, 2005, 1(3): 10-12.
- [14] 付秀华, 潘永刚, 刘冬梅, 等. 光谱探测中的超宽带减反射膜[J]. 光子学报, 2015, 44(8): 0831001-1~0831001-5.

知网检索的两种方式：

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2160-7613，即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入，输入文章标题，即可查询

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：ms@hanspub.org