

混合物薄膜折射率与膜孔洞率关系研究

陈哲 高伯龙 石秀瑜 王纪武

(应用物理系)

摘要 本文对 TiO_2 和 Ta_2O_5 混合膜进行了单源共蒸发实验研究。在实验结果的基础上,提出了一个拟合 TiO_2 、 Ta_2O_5 混合膜系孔洞率的经验公式,并对混合膜的折射率的计算过程进行了改进。结果表明:理论计算与实验数据符合较好;混合物薄膜可能形成孔洞率较小的膜层,从而导致混合物薄膜折射率随混合百分比的变化曲线出现峰值。

关键词 混合物薄膜, 折射率, 孔洞率, TiO_2 , Ta_2O_5

分类号 O484.4

通常人们都用Lorentz—Lorenz公式和Drude公式^[1]等去计算混合物薄膜折射率的预期值,但实验得出的曲线有时与理论值相差较远。直观地看,这种差异可以认为是由于膜中的孔隙造成的,但理论上却难以正确解释。在本文的工作里,作者从引入一个孔洞率的经验公式入手,进一步完善了Lorentz—Lorenz公式的计算过程,得到了与实验数据拟合较好的计算值,验证了膜中孔隙的变化是混合物薄膜折射率随混合浓度的变化曲线出现峰值的原因之一。

1 混合物的折射率理论公式

随着混合物材料的广泛使用,已经出现了多种计算混合物材料折射率的方法和公式^[1],其中人们常用的主要是Lorentz—Lorenz公式和Drude公式,这两个公式写成一个表达式时为^[2]:

$$n^2 = \frac{\sum_i a_i n_i^2 f_i}{\sum_i a_i f_i} \quad (1)$$

式中,

$$a_i = \begin{cases} \frac{1}{n_i^2 + 1} & \text{(Lorentz-Lorenz)} \\ 1 & \text{(Drude)} \end{cases}$$

n_i 、 f_i 分别为第*i*种材料的固体折射率、体积百分比。

在文献[2]、[3]、[4]中常用此式估计混合物折射率, 而且近似认为, 对于 m 元混合, 式(1)中的求和个数为 m 。

对于作者在研究工作中所选用的 $(1-x)(\text{TiO}_2):x(\text{Ta}_2\text{O}_5)$ 二元混合膜系, 如果认为 TiO_2 的固体折射率为2.5($\lambda=0.633\mu\text{m}$), Ta_2O_5 的固体折射率为2.2, 则由式(1)计算的折射率 n 随混合物中 Ta_2O_5 重量百分比 C 变化的曲线如图1所示。可见两条曲线都随混合物中 Ta_2O_5 的重量百分比的上升而单调下降。

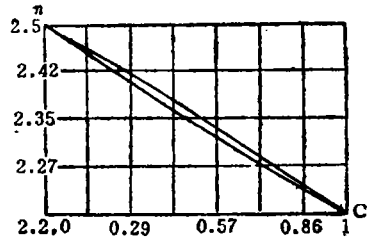


图1 上面一条为Drude公式曲线, 下面一条为L-L公式曲线

2 混合物薄膜折射率的实验结果

许多人研究过混合物薄膜系统, 但是有关膜中混合比与折射率对应关系曲线的报道却不多见, 而且在所报道的单源蒸发混合的结果中也常以坩锅中混合比为依据[2]。为了了解混合膜的折射率变化情况, 作者采用单源固相混合方法, 在DMDE-450型镀膜机上, 用 e 电子枪制备了不同混合比的 $\text{TiO}_2:\text{Ta}_2\text{O}_5$ 混合系单层薄膜, 其制备条件一般为氧压约 $1.333 \times 10^{-2}\text{Pa}$, 基片加温约 150°C 。

制成的薄膜利用JSM-35C扫描电子显微镜上的电子探针波谱仪测量了膜中混合比, 为了提高精度, 可对电子探针测量的数据进行理论修正[5]。同时, 用TP-83型椭偏仪测量所制备的混合物单层膜的折射率, 测量波长为 $\lambda=0.633\mu\text{m}$ 。测量、修正后的结果在图2中以圆圈标出。

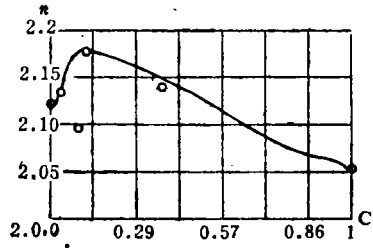


图2 ○: 为实验值; 曲线: 为利用公式(10)改善计算过程的L-L公式的计算值。

由图2中数据可以看出, 随着混合物中 Ta_2O_5 的重量百分比 C 的少量增加, 折射率开始逐渐增高, 在 Ta_2O_5 的重量百分比达到12.3%时, 折射率出现极值点。这个现象与图1的预期值的折射率变化趋势有较大的差异。显然, 这种偏差是难以用误差因素去解释的。类似的这种变化趋势上的差异, 在其它一些材料的混合膜中也发现过[1]、[2]。

3 孔洞模型及孔洞率经验公式的引入

对于实验结果和理论预测值的偏差, Jacobsson[2]曾经猜测, 其原因可能是混合物薄膜在结构上发生了变化, 导致填充密度提高。Feldman[1]等人为了证实这种解释提出了一个孔洞模型。认为在实际薄膜中孔洞存在也占有一定的体积百分比, 因而在(1)式的右边, 各组元的折射率按体积百分比求和不仅应计算混合物中几种组成成分的体积百分比 f_i (对二元组合, $i=1, 2$)及其折射率, 也应计入膜中孔洞的体积百分比 P (也即孔洞率) 以及吸水后水的折射率 ($n_{\text{H}_2\text{O}}=1.3333$) 即:

$$f_1 + f_2 + P = 1 \quad (2)$$

为了求得 f_1, f_2, P 三者的值,他们根据折射率的实验数据,提出了一个孔洞率的经验公式:

$$P = P_2 \cdot \exp\left[-\left(\frac{f_1}{A_1}\right)^2\right] + P_1 \cdot \exp\left[-\left(\frac{f_2}{A_2}\right)^2\right] \quad (3)$$

其中 P_1, P_2 分别为混合组分1、组分2单独成膜时的孔洞率,参量 $A_1 \ll 1, A_2 \ll 1$.

在研究工作中,为了解释 $\text{TiO}_2:\text{Ta}_2\text{O}_5$ 混合膜系的实验值与理论预测值的不一致,作者也引入了孔洞模型,并尝试用Feldman的表达式计算 $\text{TiO}_2:\text{Ta}_2\text{O}_5$ 混合膜系,同时也用(3)式去验算 $\text{ZrO}_2:\text{SiO}_2$ 混合膜系。结果发现Feldman的经验表达式有一个严重的缺陷,就是无论哪两种材料混合制备薄膜,也无论 P_1, P_2 为哪些实际值,当用式(1)、(2)、(3)计算出的折射率与实验值拟合时,式(3)得到的孔洞率 P 却有可能存在 $P < 0.1\%$,甚至 $P = 0$ 的情况,也即存在填充密度约为1的情况,见图3、图4。这是与目前所报道的各种混合膜的实验结果相矛盾的[6][7][8]。

为了避免这一缺陷,并满足 $\text{TiO}_2:\text{Ta}_2\text{O}_5$ 混合膜系,作者尝试用一些唯象分析,加上

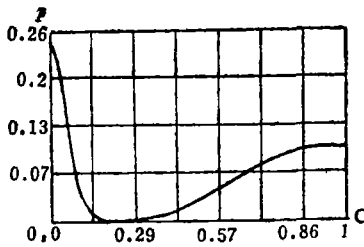


图3 C: 膜中 SiO_2 重量百分比; P: 膜中孔洞率; 曲线为式(3)的计算值; $\text{ZrO}_2:\text{SiO}_2$ 混合膜系, $P_1 = 0.25$, $P_2 = 0.1$; $A_1 = 0.25$, $A_2 = 0.15$ [1]; $\rho_{\text{ZrO}_2} = 5.56 \text{g/cm}^3$ [9]; $\rho_{\text{SiO}_2} = 2.32 \text{g/cm}^3$

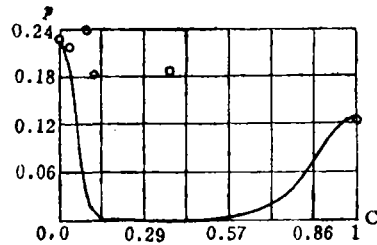


图4 C: 膜中 Ta_2O_5 重量百分比; P: 膜中孔洞率; 曲线为式(3)的计算值, \circ 为实验数据推算值; $\text{TiO}_2:\text{Ta}_2\text{O}_5$ 混合膜系, $P_1 = 0.23$, $P_2 = 0.13$, $A_1 = 0.34$, $A_2 = 0.03$; $\rho_{\text{TiO}_2} = 3.83 \text{g/cm}^3$; $\rho_{\text{Ta}_2\text{O}_5} = 8.73 \text{g/cm}^3$

所做的实验结果,提出了一个拟合 $\text{TiO}_2:\text{Ta}_2\text{O}_5$ 混合膜的经验公式。其拟合推导的过程如下:

首先,利用实验值推算已制备膜的孔洞率。根据固体重量百分比 $C_i (i=1, 2)$ 的定义有

$$\begin{cases} C_1 = \frac{\rho_1 V_1}{\rho_1 V_1 + \rho_2 V_2} \\ C_2 = \frac{\rho_2 V_2}{\rho_1 V_1 + \rho_2 V_2} \end{cases} \quad (4)$$

式中 ρ_1, ρ_2, V_1, V_2 分别为组分1、2的固体密度及固体体积。由(4)式及体积百分比的定义可得到 f_i 和 $C_i (i=1, 2)$ 的关系式:

$$\frac{f_1}{f_2} = \frac{C_1 \rho_2}{C_2 \rho_1} \quad (5)$$

C_1, C_2 的值在本研究工作中已用电子探针测得[5],而且有关系 $C_1 + C_2 = 1$ 存在。把

实验测得的折射率值代入式(1), 并联立式(2)、式(5)。计算时取参数^[9] $\rho_{\text{TiO}_2} = 3.83$ (om), $g/\rho_{\text{Ta}_2\text{O}_5} = 8.73$ (g/cm)。另外取近似值, ($\lambda = 633\text{nm}$), $n_{\text{TiO}_2} = 2.5$,

$$n_{\text{Ta}_2\text{O}_5} = 2.2; \quad n_{\text{H}_2\text{O}} = 1.33.$$

推算得到一组与不同 Ta_2O_5 重量百分比 C_2 对应的孔洞率 P 。这些对应点以圆圈标在图4、图5中。显然, Feldman经验表达式的计算曲线与实验值推算的 P 值结果相差很远。

其次, 根据实验推算的孔洞率值, 推导适合于 $\text{TiO}_2:\text{Ta}_2\text{O}_5$ 混合膜的经验公式。作如下设想:

(1) 混合膜的两种材料各自单独成膜时的孔洞率 P_1, P_2 将对混合膜的孔洞率 P 作出贡献; 同时, 适当的增加 f_2 , 有可能使 P 改变, 也就是说 P 还应与 f_1, f_2 有关。另外, 对 $\text{TiO}_2:\text{Ta}_2\text{O}_5$ 等一些混合膜而言, 就目前所报道的结果, 应有 $P > 0$, 所以可以设想存在以下形式:

$$P = A_0 + H_1(P_2, f_1) + H_2(P_1, f_2) \quad (6)$$

其中 A_0 为一常数参量。为保证 $0 < P \leq 1$, 所以有

$$0 < A_0 \leq 1; \quad 0 \leq H_1 \leq 1; \quad 0 \leq H_2 \leq 1.$$

(2) 由图4中的实验数据点可以看出, 少量的增加 f_2 , 将导致 P 的下降, 因而可以取式(6)中的含 f_1, f_2 因子为负指数形式, 即满足 $0 \leq e^{-\alpha(f_1, f_2)} \leq 1$ 。所以可取

$$\begin{cases} H_1 = G_1(P_1) \cdot \exp[-(f_2/A_2)^2] \\ H_2 = G_2(P_2) \cdot \exp[-(f_1/A_1)^2] \end{cases} \quad (7)$$

其中 $A_1 \ll 1; A_2 \ll 1$ 。

(3) 参考混合物薄膜的两个极端情况, 即分别为两种纯材料薄膜时的情况。

(a) 当 $f_2 = 0$ 时, 有 $P = P_1 = A_0 + G'_1(P_1)$ 。因为在一定的实验条件下, P_1, A_0 为常数, 所以 $G'_1(P_1)$ 也为常数。

(b) 同理, 当 $f_2 = 0$ 时, 有 $P = P_2 = A_0 + G'_2(P_2)$, $G'_2(P_2)$ 亦为常数。

由于不同材料的各种特性不相同, 所以可以认为: $P_1 > P_2$, 因而有, $G'_1(P_1) - G'_2(P_2) > 0$ 。

(4) 由图4还可以看出, 除 $C_2 = 9.14\%$ 的实验点外, 一般的实验点有 $P_1 \geq P \geq P_2$ 成立。因此可以估计 G'_1, G'_2 。当 $(f_2/A_2)^2 \gg 1, (f_1/A_1)^2 \gg 1$ 时, 由(7)式得: $H_1 = 0, H_2 = 0$ 。所以此时 $P = A_0$, 则存在关系: $A_0 + G'_1 \geq A_0 \geq A_0 + G'_2$, 即: $G'_1 \geq 0; G'_2 \leq 0$ 。

令 $|G'_1| = D^2, |G'_2| = B^2$, 则 P_1, P_2 可写成

$$P_1 = A_0 + D^2; \quad P_2 = A_0 - B^2.$$

根据以上四点的考虑, 把 $G_1(P_1), G_2(P_2)$ 在形式上尝试写成:

$$\begin{cases} G_1(P_1) = [1 - (1 - F_2) \times (1 + F_1)] \times D \\ G_2(P_2) = [1 - (1 - F_2) \times (1 + F_1)] \times B \end{cases} \quad (8)$$

$$\text{其中} \quad \begin{cases} F_1 = B \times \exp[-(f_1/A_1)^2] \\ F_2 = D \times \exp[-(f_2/A_2)^2] \end{cases} \quad (9)$$

A_0, B, D 是与组分1、组分2单独成膜时的孔洞率 P_1, P_2 有关的参量。

把式(7), 式(8)代入式(6), 则可写出拟合 $\text{TiO}_2:\text{Ta}_2\text{O}_5$ 混合膜系的一个孔洞率经验表达式:

$$P = A_0 + [1 - (1 - F_2) \times (1 + F_1)] \times (F_1 + F_2) \quad (10)$$

式中 F_1 、 F_2 的形式如式(9)所示。在(10)式中,只要 $A_0 > 0$,则 $P > 0$,就可避免 $P = 0$ 的情况出现。

为了讨论式(10)拟合的合理性,假定式(5)中的 C_2 为自由参量,这时,利用式(2)、(5)以及式(10),可计算出一组不同 C_2 时的 P 、 f_1 、 f_2 。

对于取 $A_1 = 0.34$; $A_2 = 0.03$; $P_{\text{TiO}_2} = P_1 = 0.23$; $P_{\text{Ta}_2\text{O}_5} = P_2 = 0.13$; $A_0 = 0.18$ 时,计算得到在 TiO_2 中掺入不同 Ta_2O_5 重量百分比时的一组混合膜的 P 值,关系曲线如图5中所示。可以看出,由式(10)算出的曲线较好地拟合了那些实验数据推算点。唯一例外的是 Ta_2O_5 浓度为9.14%的点。这点的偏差显然不会是误差因素造成的。要想解释这点的出现,很可能需要引入其它的物理模型,或者找到更好的拟合经验表达式。

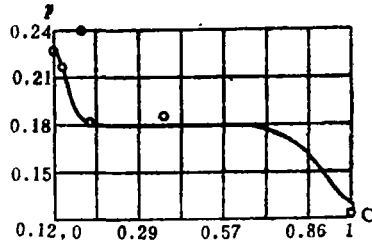


图5 C :膜中 Ta_2O_5 重量百分比; P :膜中孔洞率; 曲线为利用式(10)的计算值; \circ :实验数据推算值; $\text{TiO}_2:\text{Ta}_2\text{O}_5$ 混合膜系

利用式(10)计算出的 P 、 f_1 、 f_2 值再代入公式(1)的Lorentz-Lorenz公式,可算出掺入不同 Ta_2O_5 重量百分比时,对应的膜折射率曲线,曲线如图2所示。可见折射率计算曲线也与实验数据较好的拟合。当然, Ta_2O_5 重量百分比为9.14%的点的计算值为例外。由此可见,只有把孔洞率引入Lorentz-Lorenz公式的计算中去,才有可能使理论预测值与实验值较为接近。由图5还可以看出,无论是实验结果还是利用式(10)的计算结果,都有这样一种趋势:适当地少量增加 Ta_2O_5 的浓度,可以导致填充密度的增加。这与作者的计算机模拟混合薄膜生长的结果是一致的^[5]。

4 $\text{TiO}_2:\text{Ta}_2\text{O}_5$ 混合膜系折射率讨论

利用(10)式,结合Lorentz-Lorenz公式,就可以讨论混合重量比变化时所制备的 $\text{TiO}_2:\text{Ta}_2\text{O}_5$ 混合物薄膜的折射率。为了方便讨论 P 、 f_1 、 f_2 三者各自对膜层折射率 n 的影响,可把Lorentz-Lorenz公式在形式上写成:

$$g(n) = \sum_i f_i g(n_i) \quad (11)$$

$$\text{式中 } g(x) = \frac{x^2 - 1}{x^2 + 2} \quad x = n, n_i (i = 1, 2)$$

$$\text{则 } n^2 = \frac{1 + 2g(n)}{1 - g(n)} \quad (12)$$

$$\text{式(12)经微分后为: } 2n(dn) = \frac{3(dg)}{(1-g)^2} > 0$$

即膜层折射率 n 随函数 $g(n)$ 的值的增加而单调增加。所以,只要讨论了 $f_i \times g(n_i)$ 对 $g(n)$ 的影响,也就定性地知道了对 n 的影响。

把图 5 中的 P 的理论计算值以及计算中同时得到的 f_1 、 f_2 的理论值代入式(11), 则可绘出随 Ta_2O_5 重量百分比增加时, $f_i \times g(n_i)$ 的变化曲线, 如图 6 所示。由图中可以看出, 初始的膜折射率项 $g(n)$ 的增加, 主要是由于孔洞中水折射率项 $P \times g(n_{H_2O})$ 的下降和固体材料折射率项 $f_1 \times g(n_{TiO_2})$ 、 $f_2 \times g(n_{Ta_2O_5})$ 增加的综合效应引起的。当 $f_1 \times g(n_{TiO_2})$ 上升到一定值时

又开始下降, 但同时 $f_2 \times g(n_{Ta_2O_5})$ 仍在增大, $P \times g(n_{H_2O})$ 仍在减小(对照图 5), 因而总的效果是使膜的折射率增加。也就是, 在这段重量百分比区域里, Ta_2O_5 的混入, “填充”了部分膜的孔洞, 使膜的折射率有了提高。当膜中 Ta_2O_5 的重量百分比约为 13% 以后, Ta_2O_5 的分子此后“填充”孔洞的量增加很少, (这可由 $P \times g(n_{H_2O})$ 几乎不变了看出), 而是把新混入的 Ta_2O_5 分子去占据 TiO_2 分子的几何位置(这可由 $f_1 \times g(n_{TiO_2})$ 下降、 $f_2 \times g(n_{Ta_2O_5})$ 上升看出), 这导致膜层的折射率开始下降。此后虽有少量的孔洞被 Ta_2O_5 分子占据, 但因膜中的 Ta_2O_5 分子越来越多, 这就造成了膜折射率的持续下降, 一直到全是 Ta_2O_5 的纯膜为止。当 Ta_2O_5 重量百分比大于 13% 以后, 孔洞率减小很少的原因可能是由于 Ta_2O_5 的分子较大, 在少量掺入主体 TiO_2 中时, 可以“填充”一部分大的孔洞, 但不能有效地“填充”大量的孔洞, 因而当孔洞减小到一定程度后, 其变化就很小了。综上所述, 混合物薄膜折射率出现峰值的主要原因, 就是膜中孔洞率的减小, 填充密度的提高。

5 结 论

用 Lorentz—Lorenz 公式计算混合物薄膜的折射率, 除了考虑两种用于混合的材料各自折射率因素外, 还应当考虑膜中孔洞吸水后对膜折射率的影响, 才有可能使理论预测值尽可能地接近实验值, 适当地引入膜孔洞率经验表达式将有助于完善这个过程。另外, 理论预测和实验都表明, TiO_2 中少量地掺入 Ta_2O_5 制成的薄膜, 在相同的实验条件下, 有可能制备成比 TiO_2 薄膜更致密, 且折射率较高的薄膜。同时, 混合物薄膜折射率随混合百分比变化的曲线出现峰值的原因之一是混合薄膜中孔洞的减少。

感谢曾淳同志在椭圆计算上给予的帮助。

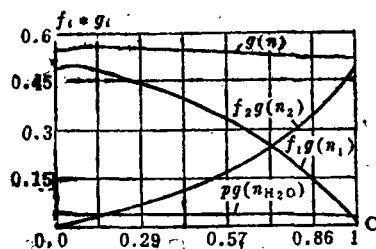


图 6 C : 为膜中 Ta_2O_5 重量百分比; 纵坐标为 $L-L$ 公式中的总和: $g(n)$; 以及部分项: $f_i \times g(n_i)$

参 考 文 献

- [1] Feldman A, et al. J. Vac. Sci. Technol. A, 1986; (A4): 2969
- [2] Jacobsson R. Physics of Thin Film, edited by G. Hass, et al, New York: Academic, 1978: 51
- [3] Chopra K N, et al. Appl. Opt. 1979; 18: 1750
- [4] 顾培夫. 光学薄膜技术(上册), 浙江大学光仪系, 1984: 112
- [5] Chen Zhe, et al. Optical Coatings, edited by Tang Jinfa, et al, Beijing, International Academic Publisher, 1989: 98

- [6] Farabaugh E N, et al. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1987, A5: 1671
[7] 陈李明等. *光学学报*, 1986, 6(1): 70
[8] 王纪武等. 第二届全国光学薄膜学术会议论文. 南京: 1984
[9] Samsonov G V. *The Oxide Handbook*. IFI/Plenum Data Company, 1982, 19

The Study of the Relations Between Refractive Index and Porosity in Mixed Films by Coevaporation

Chen Zhe Gao Bolong Shi Xiuyu Wang Jiwu

(Department of Applied Physics)

Abstract

In order to further understand the relations between refractive index and porosity in mixed films, we did the experiments of mixed film system $\text{TiO}_2\text{:Ta}_2\text{O}_5$, using coevaporation. On the basis of our experimental results, we put forward an empirical porosity expression to fit the data of $\text{TiO}_2\text{:Ta}_2\text{O}_5$ system, and we also improved the calculating procedure of the refractive index of mixed films. The results of theoretical calculations using our empirical porosity expression agree with those of experiments. The results of experiments and theoretical analysis show that it is possible that the mixed films have less porosity than pure thin films, and those films cause a peak in the curve of refractive index of mixed films versus the ratio of the mixed weight.

Key words, refractive index, mixed films, porosity, TiO_2 , Ta_2O_5