

DOI: 10.12086/oe.2019.180220

SiO₂ 光学薄膜的吸收边特性

孔明东^{1,2}, 李斌成^{3*}, 郭春¹, 柳存定¹, 何文彦¹¹中国科学院光电技术研究所, 四川 成都 610209;²中国科学院大学, 北京 100049;³电子科技大学光电科学与工程学院, 四川 成都 610054

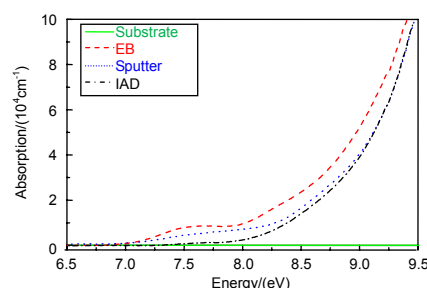
摘要: 二氧化硅(SiO₂)是光学系统中最常用光学薄膜材料之一,其微观结构、缺陷等信息对于研究和提高薄膜的性能具有重要作用。本文通过电子束蒸发、离子辅助、磁控溅射方法制备 SiO₂ 薄膜并进行测试,计算出其吸收边光谱,对吸收边光谱的强吸收区、e 指数区、弱吸收区进行分段分析得到 SiO₂ 薄膜的带隙宽度、带尾能量和氧空位缺陷含量数据。进一步分析三种薄膜和其在常规退火温度下的带隙宽度、带尾能量和氧空位缺陷含量的数据,获得 SiO₂ 薄膜的微观原子排列结构、微观缺陷信息,并对不同镀膜技术和不同退火温度下 SiO₂ 薄膜的原子排列结构、微观缺陷的差异和变化进行了分析和讨论。

关键词: SiO₂ 薄膜; 带隙宽度; 带尾能量; 氧空位缺陷

中图分类号: TB383; O484

文献标志码: A

引用格式: 孔明东, 李斌成, 郭春, 等. SiO₂ 光学薄膜的吸收边特性[J]. 光电工程, 2019, 46(4): 180220



Characteristics of absorption edge of SiO₂ films

Kong Mingdong^{1,2}, Li Bincheng^{3*}, Guo Chun¹, Liu Chunding¹, He Wenyan¹¹Institute of Optics and Electronic, Chinese Academy of Sciences, Chengdu, Sichuan 610209, China;²University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;³School of Optoelectronic Science and Engineering, University of Electronic Sciences and Technology of China, Chengdu, Sichuan 610054, China

Abstract: Silicon dioxide (SiO₂) is one of the most widely used in various optical system as film material. The micro-structure and defects of SiO₂ films are of great importance to the functions and performance of these optical systems. In this paper, the absorption edge characteristics of single layer SiO₂ films prepared by electron beam evaporation, ion assisted deposition, and magnetron sputtering are investigated in detail via calculating their absorption edge spectrum, which is divided into three regions: the strong absorption, exponential absorption, and weak absorption regions. The bandgap, Urbach tail, and concentration of oxygen deficiency centers (ODC) are obtained by analyzing the measured absorption spectrum. By analyzing the bandgap, Urbach tail, and ODC data of SiO₂ films prepared with different deposition techniques and annealed at different temperatures, the atomic arrangement as well as micro-defect information of SiO₂ films are obtained and compared. Such information of SiO₂ films are important to the preparation of high-performance optical coatings employing SiO₂ as the low refractive index material.

Keywords: SiO₂ film; bandgap; Urbach tail energy; oxygen deficiency centers

Citation: Kong M D, Li B C, Guo C, *et al.* Characteristics of absorption edge of SiO₂ films[J]. *Opto-Electronic Engineering*, 2019, 46(4): 180220

收稿日期: 2018-04-05; 收到修改稿日期: 2018-11-06

基金项目: 中国科学院西部之光基金; 国家自然科学基金资助项目(61805247)

作者简介: 孔明东(1972-), 男, 博士研究生, 副研究员, 主要从事光学薄膜技术的研究。E-mail: kongmd@ioe.ac.cn

通信作者: 李斌成(1966-), 男, 博士, 研究员, 主要从事光学测试技术的研究。E-mail: bcli@ioe.ac.cn

1 引言

二氧化硅(SiO_2)光学薄膜具有性能稳定、透明波段宽、吸收损耗低、激光损伤阈值高等优点^[1-3],是光学系统中最常用光学薄膜之一。从眼镜、照相机到望远镜等光学系统中大多都会用到 SiO_2 薄膜来实现其光学性能。 SiO_2 薄膜也在很多大型光学工程中发挥了巨大作用。激光惯性约束核聚变(inertial confinement fusion, ICF)的激光系统中使用 SiO_2 光学薄膜作为高阈值的低折射率材料^[1];激光干涉引力波观测系统中用 SiO_2 作为超低吸收光学薄膜^[4]。从紫外、可见到近红外波段的光学系统大多要使用 SiO_2 薄膜来完成其光学功能,由于 SiO_2 薄膜广泛的应用,近年来对 SiO_2 光学薄膜的性能和制备技术有大量的研究报道。目前,国际上对 SiO_2 薄膜研究和应用的波长已经达到真空紫外波段,但是对 SiO_2 薄膜在紫外宽波段范围的吸收损耗特性的研究很少。

固体光学材料短波强吸收区的吸收光谱曲线急剧变化,形成所谓的吸收边。通过研究石英玻璃短波吸收边的能带结构、带尾能量等特性,获得石英玻璃的原子排列结构、微观缺陷等信息,并且将石英玻璃的微观信息与其性能相联系,从微观深入理解石英玻璃各种性能的相关机理^[5-7]。例如:对掺氟石英玻璃,通过测试分析其吸收边特性,得到了石英玻璃在真空紫外(vacuum ultraviolet, VUV)吸收损耗减少的主要机理是由于掺氟减少了石英玻璃原子排列结构中的无序程度和应变键^[7]。但是,对于与石英玻璃同样具有四面体结构的 SiO_2 薄膜,目前还没有其短波吸收边特性的文献报道,只有对于一氧化硅(SiO)薄膜的吸收边特性的详细报道^[8],这可能是因为 SiO_2 薄膜的吸收边向短波延伸到真空紫外波段从而导致测试困难。为了理解 SiO_2 薄膜的吸收损耗、激光损伤等机理,有必要深入研究薄膜的组织结构、化学计量比、微观缺陷等信息。

光谱是一种方便、有效研究物质微观结构、缺陷等信息的工具。本文采用光谱方法对电子束蒸发、离子辅助、磁控溅射方法制备的 SiO_2 薄膜样品及其退火处理后的光谱进行测试、计算,并分析其短波吸收边的带隙宽度、带尾(Urbach tail)能量和氧空位(oxygen deficiency center, ODC)缺陷含量等特性,从而获得不同镀膜方法制备 SiO_2 薄膜的原子排列结构、微观缺陷等信息,这些信息将促进对 SiO_2 薄膜各种性能的机理研究和性能提升。

2 实验、测试和吸收系数计算

2.1 实验准备和测试

从石英玻璃材料的光学常数^[9]可以估计 SiO_2 薄膜的短波吸收边在140 nm左右,采用 MgF_2 晶体材料作为镀膜基片测试 SiO_2 薄膜的短波光谱数据,镀膜时同时装入单晶硅片用于测试薄膜的厚度。使用三种高真空镀膜技术制备了 SiO_2 薄膜:样品1(S1)是直接电子束蒸发(electron beam evaporation, EB)沉积 SiO_2 薄膜;样品2(S2)是电子束蒸发,同时离子辅助(ion assisted deposition, IAD)沉积 SiO_2 薄膜;样品3(S3)是磁控溅射(Sputtering)沉积 SiO_2 薄膜。S1和S2用德国Leybold Optics公司的Syruspro1110镀膜机完成,镀膜材料为Merck公司的高纯石英颗粒材料,薄膜沉积的初始真空为 3×10^{-6} mbar,薄膜的沉积速率为0.5 nm/s,基片温度为120 °C,镀膜时向真空室充氧(O_2)流量为5 sccm,辅助离子源为Leybold公司的先进等离子源(advanced plasma source, APS),该离子源充入两路氩(Ar)气作为离子源的工作气体,Ar1流量为2 sccm,Ar2流量为12 sccm,离子源偏压为130 V,离子源束流为50 A,沉积速率和膜厚采用晶振监控;S3用德国Leybold Optics公司的Helios 400磁控溅射镀膜机完成,溅射靶材为高纯(纯度>99.999%)单晶硅靶,采用中频李生磁控溅射生成 SiO_x 薄膜和射频离子辅助氧化生成 SiO_2 薄膜,基片以240 rounds/min的高速率旋转来提高薄膜的化学计量比,磁控溅射功率为4500 W,溅射电压约400 V,Ar气流量为50 sccm, O_2 气流量为10 sccm,薄膜沉积速率约为0.5 nm/s,基片温度为120 °C,膜厚采用光学方法监控。 SiO_2 光学薄膜厚度采用Woollam公司的椭圆偏振仪VASE测试,由于镀膜tooling因子的差别,S1、S2、S3样品实际膜厚度分别为416 nm、352 nm和315 nm。

使用汉诺威激光中心的真空紫外光谱仪ML6500测试 MgF_2 基片上镀膜前后和退火处理的透射率和反射率曲线,得到 SiO_2 薄膜的紫外波段光谱,所有测试在真空条件下自动完成,测试的波长范围为130 nm~280 nm。三种样品和基片的透射光谱曲线如图1所示,从透射曲线可以看到:三种 SiO_2 薄膜在短波(130 nm~180 nm)的透射率急剧下降直到透射率基本为零,不同镀膜技术沉积的 SiO_2 薄膜透射曲线在短波有明显差别。通过光谱曲线可以计算得到 SiO_2 薄膜的短波吸收系数,从而分析其吸收边的特性,进一步获得薄膜的

微观结构、缺陷等信息。另外，对镀膜前后样品测试和分析后，按照一般光学薄膜退火的温度对三种薄膜样品依次进行 200 °C、300 °C、400 °C 的退火处理(升温 2 °C/min，保持 240 min，自然降温)和测试分析，以研究退火处理对 SiO₂ 薄膜微观结构、缺陷的影响。

2.2 基片和薄膜的吸收系数计算

研究 SiO₂ 薄膜的吸收边特性，需要首先计算出 SiO₂ 薄膜在真空紫外波段的吸收谱。采用薄膜的透射率和反射率光谱数据来确定薄膜的吸收谱是常用的方法。在真空紫外波段，大多数基片材料都存在吸收，为得到薄膜的吸收光谱首先应测试和计算基片的光学常数，通过测试 MgF₂ 基片的透射率和反射率曲线可以计算出其光学常数，使用基片透射率和反射率与吸收系数的公式计算基片吸收系数：

$$T = \frac{(1-R)^2 \exp(-\alpha d)}{1-R^2 \exp(-2\alpha d)}, \quad (1)$$

其中： T 为基片的透射率， R 为基片的单面反射率， d 是基片厚度， α 是基片吸收系数。

图 2 是用式(1)计算得到的 MgF₂ 基片吸收系数。

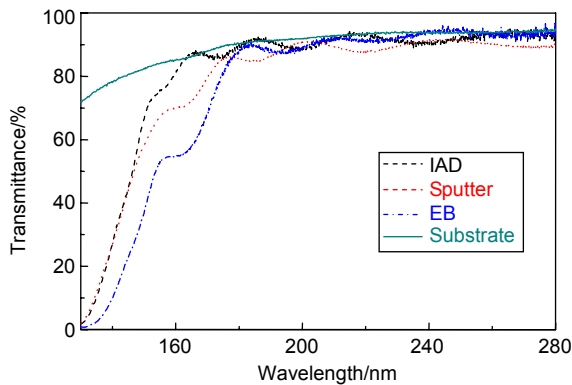


图 1 三种 SiO₂ 薄膜和基片的透射光谱

Fig. 1 The transmittance spectra of three SiO₂ films samples and the substrate

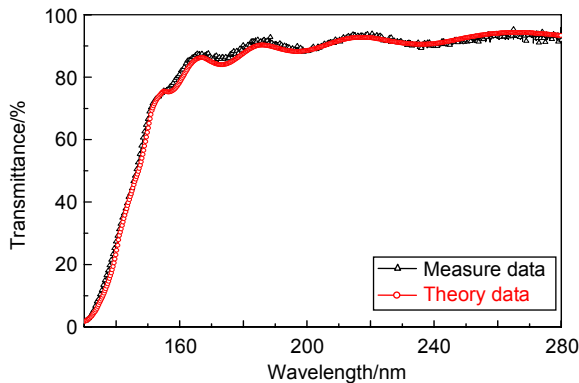


图 3 IAD 沉积 SiO₂ 薄膜测试和计算透射曲线

Fig. 3 The measured and calculated transmittance spectra of IAD SiO₂ film samples

结合 MgF₂ 基片光学常数和椭圆偏仪测试的 SiO₂ 薄膜厚度，利用模拟退火算法计算 SiO₂ 薄膜的光学常数(n 、 k)^[10-11]，将计算得到的薄膜光学常数带入膜系设计软件(FilmWizard)计算 SiO₂ 薄膜的理论透射光谱曲线并和实际测试光谱曲线比较(图 3)：理论计算的透射曲线和测试透射曲线基本一致，说明 SiO₂ 薄膜的光学常数计算是正确的。

应用吸收系数和光学常数 k 的关系 $\alpha = 4\pi k / \lambda$ 可以求出 SiO₂ 薄膜的吸收系数与光子能量的关系(图 4)，三种 SiO₂ 薄膜的吸收系数比基片的吸收系数大得多，三种薄膜在光子能量小于 7.0 eV 的波段吸收系数都比较小。但在 7.0 eV ~ 9.5 eV 能量之间有明显区别，利用薄膜的吸收谱可分析得到薄膜的带隙宽度、带尾能量和氧空位缺陷含量等数据。

3 分析和讨论

3.1 短波吸收边分析

研究固体中的光吸收，可以直接获得有关电子能带结构、杂质缺陷态、原子的振动等多方面信息^[12]。

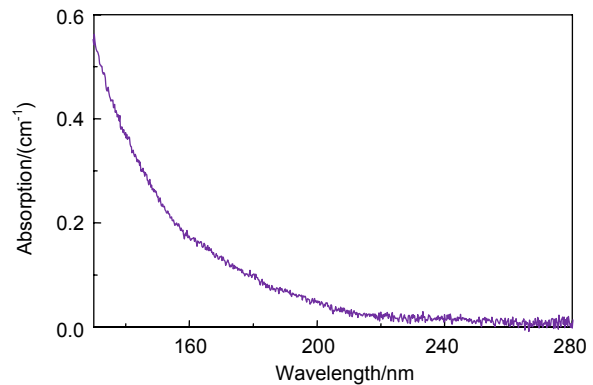


图 2 MgF₂ 基片吸收系数

Fig. 2 The absorption spectrum of MgF₂ substrate

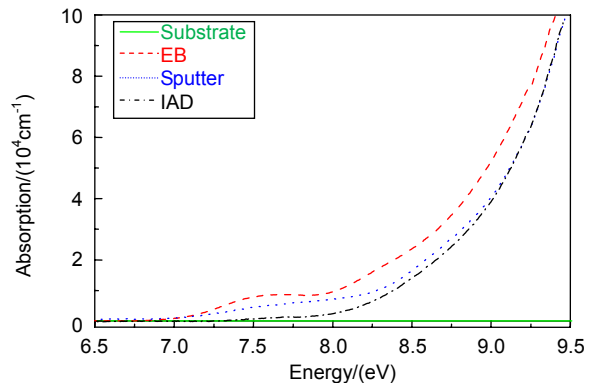


图 4 三种 SiO₂ 薄膜和基片的吸收谱

Fig. 4 The absorption spectra of three SiO₂ film samples and the substrate

固体材料短波吸收边的研究对于获得电子能带结构、微观结构、缺陷态等信息非常重要。Tauc 等^[8]将非晶固体材料的吸收边分为三部分,真空沉积的 SiO₂ 薄膜也是非晶固体材料,因此也可将其吸收边分为三部分:

1) 强吸收区。吸收系数 $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$, α 随光子能量的变化为幂指数规律:

$$(\alpha E)^{1/2} \propto (E - E_g), \quad (2)$$

其中: E 为光子能量, E_g 为光学带隙宽度, 该强吸收区主要是能带的带间跃迁引起, 在该吸收区应用 Tauc 作图法可以确定薄膜的光学带隙宽度。

2) e 指数吸收区。吸收系数 α 在 $1 \text{ cm}^{-1} \sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$ 之间, α 随光子能量为 e 指数变化规律:

$$\alpha(E) = \alpha_0 \exp[(E - E_0)/E_U], \quad (3)$$

其中: E 为光子能量, α_0 和 E_0 为常数, E_U 叫带尾能量。该波段的吸收是带-带尾态间的吸收, 带尾能量表征吸收光谱曲线尾部的变化程度, 带尾能量大小能够直接反应非晶固体微观原子排列结构的无序程度, 带尾能量越大, 原子排列结构无序程度越严重。

3) 弱吸收区。吸收系数 α 一般在 1 cm^{-1} 以下, 该弱吸收波段一般是带隙态导致的固体材料对入射光的吸收, 该带隙态主要与材料中未键合的悬挂键、空位以及键角扭曲等相关, SiO₂ 薄膜氧空位缺陷引起的吸收就是一种带隙态吸收^[13]。

按照固体材料吸收边的分段方法, 对三种 SiO₂ 薄膜的吸收边曲线进行分段计算。首先按照式(2), 用 Tauc 作图法在 SiO₂ 的强吸收区得到薄膜的光学带隙宽度(图 5)。用吸收边确定的光学带隙数据与实际的材料带隙可能有所差别, 但光谱是一种最常用的确定带隙的方法。从图中可以看到三种光学薄膜的带隙宽度有差别, 并且明显低于石英玻璃材料^[9]的光学带隙宽度。

用式(3)对 SiO₂ 薄膜吸收边的 e 指数吸收特性进行分析和求解: 先求出薄膜吸收系数的自然对数与光子

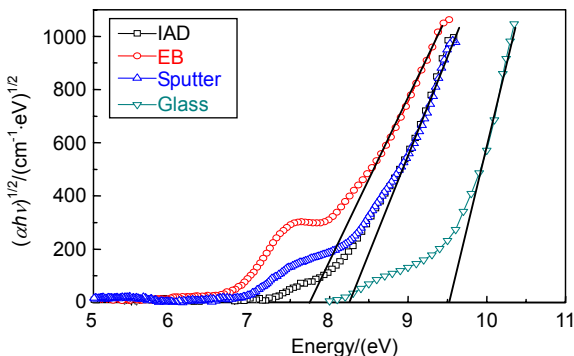


图 5 SiO₂ 薄膜和石英玻璃的光学带隙
Fig. 5 The optical bandgaps of SiO₂ films and silica

能量曲线, 对比强吸收区光子能量稍低的光谱曲线进行线性拟合, 计算出该曲线的斜率(图 6 中插图), 然后得到 SiO₂ 薄膜的带尾能量 E_U 。因为 SiO₂ 薄膜在 7.6 eV 附近存在氧空位缺陷引起的吸收损耗, 对直线拟合有影响, 所以可用光子能量 8.0 eV 以上的吸收系数数据进行直线拟合求解 E_U , 然后对式(3)的 α_0 和 E_0 用数值拟合求解。图 6 是 IAD 沉积 SiO₂ 薄膜的 e 指数拟合曲线和测试曲线的比较, 可以看到 SiO₂ 薄膜的弱吸收区和强吸收区之间吸收光谱符合 e 指数变化的特征。

非晶 SiO₂ 薄膜弱吸收区的吸收系数在低光子能量波段将偏离指数规律, 弱吸收区偏离 e 指数变化的部分就是薄膜的带隙态吸收。用测量的吸收系数减去 e 指数带尾吸收系数就可以得到带隙态吸收系数, 根据吸收系数和微观缺陷的关系可以计算缺陷数量。SiO₂ 薄膜有两种结构不同的氧空位缺陷 ODC(I) 和 ODC(II)^[13-14], 多数情况 ODC(I) 含量比 ODC(II) 大得多, ODC(I) 在 7.6 eV 附近有非常强的吸收带, ODC(II) 的吸收带在 5.0 eV 附近, 吸收带强度较弱。从透射光谱可以看到 SiO₂ 薄膜在 163 nm(7.6 eV) 有强的吸收峰, 说明薄膜中存在大量的 ODC(I) 缺陷。SiO₂ 薄膜的测试吸收系数减去 e 指数带尾吸收系数, 可以得到氧空位缺陷 ODC(I) 的吸收谱, 该吸收谱可以用高斯函数拟合(图 7), 拟合结果显示与石英玻璃在 7.6 eV 的氧空位缺陷 ODC(I) 的吸收分布相似。但是 SiO₂ 薄膜的 ODC(I) 吸收系数进行高斯函数拟合的中心能量、半高宽和石英玻璃稍有不同。根据氧空位缺陷的拟合数据, 应用 Smakula's 等式可以求出薄膜中的氧空位缺陷数量^[15]

$$Nf = 8.72 \times 10^{16} \frac{n}{(n^2 + 2)^2} \alpha_{\max} \delta, \quad (4)$$

其中: N 为缺陷分子数量, f 为缺陷的振子强度 (ODC(I) 的振子强度为 0.36), α_{\max} 为缺陷吸收中心最

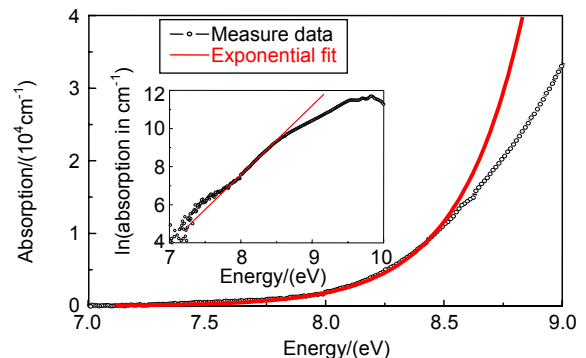


图 6 IAD 沉积 SiO₂ 薄膜的带尾能量拟合
Fig. 6 The fit of Urbach tail for SiO₂ film deposited with IAD

大吸收系数, δ 为吸收系数的拟合半高宽。用式(4)可以计算出氧缺陷单位体积数量, 和单位体积 SiO_2 的分子数量比较, 可以得到该样品中存在氧空位缺陷 ODC(I) 的含量。

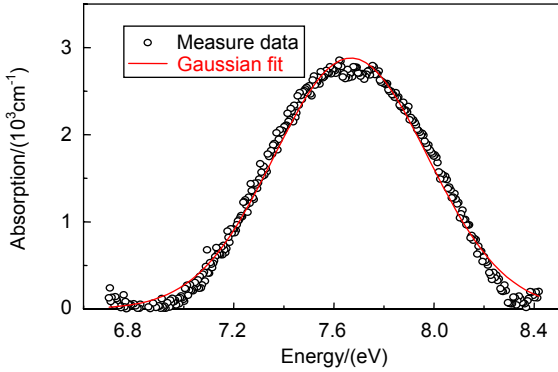


图 7 SiO_2 薄膜样品中氧空位吸收系数和高斯拟合

Fig. 7 The absorption and corresponding Gauss fit of oxygen deficiency center in SiO_2 films

3.2 SiO_2 薄膜吸收边特性

SiO_2 薄膜和石英玻璃的原子排列都是无序的网络结构, SiO_2 薄膜的网络结构比石英玻璃更加紊乱, 存在大量的平面三元环、四元环和片状分子结构^[3], 同时 SiO_2 薄膜中还存在化学计量比失衡和大量色心等微观缺陷。 SiO_2 薄膜中色心主要有: E' 心 (Si^-), 非桥氧心 NBOHC (SiO^\cdot), 氧空位 ODC (Si-Si), 过氧连接 POL (Si-O-O-Si), 过氧自由基 POR (Si-O-O^\cdot), 间隙氧等。这些原子排列结构和微观缺陷对薄膜力、电、光等性质有非常大的影响^[13-15]。通过对不同镀膜技术制备薄膜的吸收带边研究, 能够定性或定量获得 SiO_2 薄膜的结构、缺陷等信息, 有利于对薄膜光学、物理性能等的机理研究。对三种 SiO_2 薄膜样品吸收边特性(带隙宽度、带尾能量、氧空位缺陷含量)进行比较, 可以获得不同镀膜技术制备 SiO_2 薄膜的原子排列结构、微观缺陷等信息。

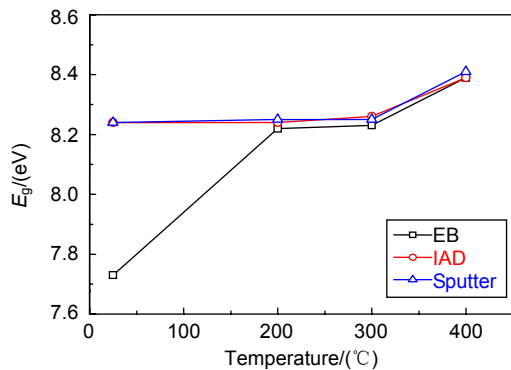


图 8 SiO_2 薄膜带隙宽度

Fig. 8 The bandgaps of SiO_2 films

图 8 是 Tauc 作图法得到的三种镀膜技术制备 SiO_2 薄膜的光学带隙宽度, 从图 8 和图 4 可以看到电子束蒸发的 SiO_2 薄膜带隙宽度最小。离子辅助和磁控溅射 SiO_2 薄膜的带隙宽度基本相同。三种薄膜随退火温度的增加其带隙宽度增加, 电子束蒸发薄膜带隙宽度增加最多, 当退火温度升到 400°C 时, 三种薄膜的带隙宽度基本达到一致。但是, 光学薄膜比石英玻璃的带隙宽度 9.5 eV 还是要低。 SiO_2 薄膜的带隙宽度和薄膜的化学计量比失衡相关, 例如低价的一氧化硅(SiO)薄膜带隙宽度约为 2.5 eV ^[8], 比 SiO_2 薄膜低很多。电子束蒸发薄膜失氧最严重, 离子轰击能够离化氧气, 增加对薄膜的氧化能力, 减少化学计量比失衡, 所以离子辅助和磁控溅射薄膜的带隙宽度比电子束蒸发大。退火时, 空气中氧气能够继续对薄膜氧化, 所以导致带隙宽度增加, 但即使 400°C 退火温度仍旧不能使薄膜达到化学计量比完全平衡。

SiO_2 薄膜的带尾能量反应了原子排列网络结构的无序程度, 从三种 SiO_2 薄膜的带尾能量(图 9)看到电子束蒸发的 SiO_2 薄膜无序程度最大, 其次是磁控溅射 SiO_2 薄膜, 无序程度最小的是离子辅助沉积的薄膜。从退火后薄膜的带尾能量和退火前比较可以看到薄膜的常规退火对薄膜的带尾能量改变较小, 即薄膜常规退火不能有效改变薄膜的结构无序程度。用同样方法得到的石英玻璃带尾能量为 0.109 eV , 另有文献报道^[7] 不同方法制备的石英玻璃带尾能量在 $0.053\text{ eV} \sim 0.169\text{ eV}$ 之间。 SiO_2 薄膜的带尾能量比石英玻璃带尾能量大得多, 与电子蒸发沉积的 SiO 薄膜的带尾能量在 $0.5\text{ eV} \sim 0.27\text{ eV}$ 之间基本一致^[8], 说明 SiO_2 薄膜和 SiO 薄膜的结构无序程度比石英玻璃大得多, 真空物理气相沉积硅的氧化物原子排列结构非常紊乱^[16]。

比较三种 SiO_2 薄膜的氧空位缺陷 ODC(I) 含量(图 10)可以看到: 离子辅助镀制的 SiO_2 薄膜 ODC(I)

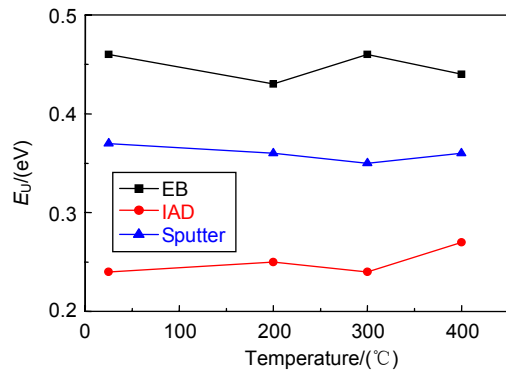


图 9 SiO_2 薄膜带尾能量

Fig. 9 The Urbach tail energy of SiO_2 films

最低,磁控溅射薄膜稍大,电子束蒸发薄膜的 ODC(I) 缺陷最多;退火温度对 IAD 方法镀制 SiO₂ 薄膜的 ODC(I)含量影响较小,磁控溅射镀制的薄膜随退火温度增加 ODC(I)含量逐渐减少,但是减少的幅度较小,与这两种薄膜本身密度较高导致膜层内部氧化较难有关;电子束沉积 SiO₂ 薄膜的 ODC(I)起始含量最大,随退火温度升高,ODC(I)减少,当退火温度大于 300 °C 时,ODC(I)大幅减少,到 400 °C 退火温度后 ODC(I)减少到和 IAD 薄膜的 ODC(I)差不多,这和电子束蒸发薄膜的柱状结构、密度低导致材料内部容易氧化有关。

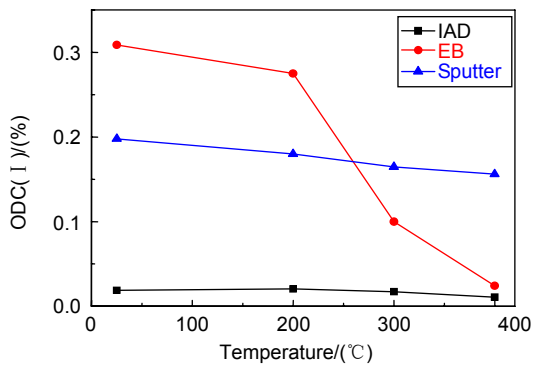


图 10 SiO₂ 薄膜中氧空位含量

Fig. 10 The content of oxygen-defect-center of SiO₂ films

从三种薄膜的带隙宽度、带尾能量、ODC(I)比较可以知道:电子束蒸发 SiO₂ 薄膜会导致薄膜化学计量比失衡严重,原子排列结构紊乱,ODC(I)含量大;离子辅助能够减少化学计量比失衡和 ODC(I)含量,并且原子排列结构有序性最好;磁控溅射薄膜的原子排列有序性、ODC(I)缺陷含量介于电子束蒸发和离子辅助薄膜之间。

4 总结和展望

理想完整和无缺陷的固体材料是不存在的,目前也无法用人工方法制得。物理气相沉积的光学薄膜作为一种非平衡条件下形成的固体材料也存在大量各种缺陷,通过研究 SiO₂ 薄膜短波吸收边光谱,获得了 SiO₂ 薄膜的原子排列结构和微观缺陷信息。三种光学薄膜沉积技术制备 SiO₂ 薄膜的光学带隙宽度都比石英玻璃低,化学计量比失衡;电子束蒸发 SiO₂ 薄膜的原子排列无序程度最严重,其次是磁控溅射薄膜,离子辅助薄膜的原子排列结构无序性最轻,薄膜的结构无序性都比块体石英玻璃材料严重得多,这和硅氧化物薄膜的非平衡沉积方法密切相关。三种制备技术镀制的 SiO₂ 薄膜中都存在 ODC(I)缺陷,退火对离子辅助和

磁控溅射薄膜的 ODC(I)缺陷减少幅度较小,但退火能够大量减少电子束蒸发薄膜的 ODC(I)缺陷。通过 SiO₂ 薄膜的吸收带边研究获得了不同制备工艺薄膜的原子排列结构和微观缺陷等信息,下一步需要开展研究薄膜的各种物理、光学性能与薄膜原子排列结构、微观缺陷的关系,从微观机理方面解释薄膜的性能,有针对性地优化镀膜工艺,提高薄膜的性能。

参考文献

- [1] Dijon J, Rafin B, Pelle C, et al. One-hundred joule per square centimeter 1.06- μm mirrors[J]. *Proceedings of SPIE*, 2000, **3902**: 158–168.
- [2] Scherer K, Nouvelot L, Lacan P, et al. Optical and mechanical characterization of evaporated SiO₂ layers. Long-term evolution[J]. *Applied Optics*, 1996, **35**(25): 5067–5072.
- [3] Ji Y Q. Investigation of high performance SiO₂ thin film prepared by ion beam sputtering deposition[D]. *Harbin Institute of Technology*, 2013: 68–94.
季一勤. 离子束溅射高性能 SiO₂ 薄膜特性研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013: 68–94.
- [4] Beauville F, Buskulic D, Flaminio R, et al. Low-loss coatings for the VIRGO large mirrors[J]. *Proceedings of SPIE*, 2004, **5250**: 483–492.
- [5] Lorenzi R, Brovelli S, Meinardi F, et al. Role of sol-gel networking and fluorine doping in the silica Urbach energy[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2011, **357**(8–9): 1838–1841.
- [6] Kranjčec M, Studenyak I P, Kurik M V. On the Urbach rule in non-crystalline solids[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2009, **355**(1): 54–57.
- [7] Skuja L, Kajihara K, Ikuta Y, et al. Urbach absorption edge of silica: reduction of glassy disorder by fluorine doping[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2004, **345–346**: 328–331.
- [8] Al-Ani S K J, Arshak K I, Hogarth C A. The optical absorption edge of amorphous thin films of silicon monoxide[J]. *Journal of Materials Science*, 1984, **19**(6): 1737–1748.
- [9] Palik E D. Handbook of optical constants of solids[M]. *Academic press*, 1998: 749–759.
- [10] Guo C, Kong M D, Lin D W, et al. Determination of optical constants in DUV/VUV[J]. *Chinese Optics Letters*, 2013, **11**(10): S10607.
- [11] Guo C, Lin D W, Zhang Y D, et al. Determination of optical constants of LaF₃ films from spectrophotometric measurements[J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, **31**(7): 0731001.
郭春, 林大伟, 张云洞, 等. 光度法确定 LaF₃ 薄膜光学常数[J]. *光学学报*, 2011, **31**(7): 0731001.
- [12] Huang K. *Solid State Physics*[M]. Beijing: Higher Education Press, 1988.
黄昆. 固体物理学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1988.
- [13] Skuja L. Optically active oxygen-deficiency-related centers in amorphous silicon dioxide[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1998, **239**(1–3): 16–48.
- [14] Skuja L, Hosono H, Hirano M. Laser-induced color centers in silica[J]. *Proceedings of SPIE*, 2001, **4347**: 155–168.
- [15] Pacchioni G, Skuja L, Griscom D L. *Defects in SiO₂ and Related Dielectrics: Science and Technology*[M]. Dordrecht: Springer, 2000: 73–116.
- [16] Revesz A G, Hughes H L. The structural aspects of non-crystalline SiO₂ films on silicon: a review[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2003, **328**(1–3): 48–63.

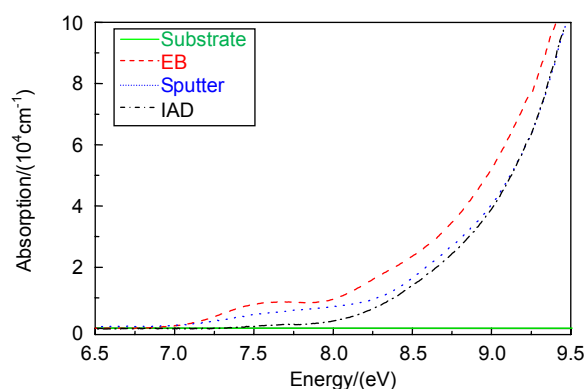
Characteristics of absorption edge of SiO₂ films

Kong Mingdong^{1,2}, Li Bincheng^{3*}, Guo Chun¹, Liu Chunding¹, He Wenyan¹

¹Institute of Optics and Electronic, Chinese Academy of Sciences, Chengdu, Sichuan 610209, China;

²University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

³School of Optoelectronic Science and Engineering, University of Electronic Sciences and Technology of China, Chengdu, Sichuan 610054, China



The absorption spectra of three SiO₂ film samples and the substrate

Overview: Silicon dioxide (SiO₂) is one of the most widely used in various optical system as film material. The micro-structure and defects of SiO₂ films are of great importance to the functions and performance of these optical systems. The absorption edge spectrum of thin film was calculated by measuring the ultraviolet spectrum curve of SiO₂ thin film sample. By analyzing and calculating the strong absorption, exponential absorption, and weak absorption regions in the absorption edge spectrum of SiO₂ thin film, the data of the bandgap, Urbach tail energy, and concentration of oxygen deficiency centers ODC(I) can be obtained. Based on the relationship of these experimental data to thin film micro-structure and defects, information about the atomic arrangement structure and microscopic defects of SiO₂ thin film can be learned. In this paper, SiO₂ films were prepared by electron beam evaporation, ion assisted deposition and magnetron sputtering. The data of the bandgap, Urbach tail energy, and ODC(I) content of raw films and films annealed at different temperatures were obtained by measurement, calculation and analysis. These data are used to understand the atomic arrangement structure and microscopic defects of SiO₂ films prepared by different coating technologies and at different annealing temperatures. The structural disorder in electron beam evaporation SiO₂ films is the most serious, followed by the magnetron sputtering SiO₂ films, and the ion assisted deposition SiO₂ films have the least structural disorder. Conventional annealing temperatures treatment cannot reduce the structural disorder of SiO₂ film, and the structural disorder of all the films is much more serious than that of bulk quartz glass. The SiO₂ films prepared by these deposition techniques are non-stoichiometric, and the electron beam evaporation SiO₂ films are the most severe non-stoichiometric ones. Ion assisted deposition can significantly reduce the non-stoichiometric of SiO₂ films. Annealing can also reduce the non-stoichiometric of SiO₂ films. The defect of ODC(I) is the most in electron beam evaporation SiO₂ film, and the least in ion assisted deposition SiO₂ film. Annealing can significantly reduce the ODC(I) of electron beam evaporation SiO₂ film. The best performances of the structural disorder, non-stoichiometric and ODC(I) content of SiO₂ films were achieved by ion assisted deposition. Thermal annealing could not change the structural disorder of SiO₂ films, but it preferred to improve stoichiometry and decrease ODC(I) defects in SiO₂ films. Such information of SiO₂ films are important to the preparation of high-performance optical coatings employing SiO₂ as the low refractive index material.

Citation: Kong M D, Li B C, Guo C, *et al.* Characteristics of absorption edge of SiO₂ films[J]. *Opto-Electronic Engineering*, 2019, **46**(4): 180220

Supported by the West Light Foundation of the Chinese Academy of Sciences and National Natural Science Foundation of China (61805247)

* E-mail: bcli@ioe.ac.cn