

文章编号: 1001-3806(2008)04-0343-03

SiO₂-TiO₂ 溶胶-凝胶薄膜的激光致密化研究

李爱魁, 王泽敏, 刘家骏, 曾晓雁*

(华中科技大学 武汉光电国家实验室, 武汉 430074)

摘要: 为了研究激光直写技术在薄膜器件成型工艺中的应用, 采用波长为 1.07 μm 的连续光纤激光器对 SiO₂/Si 基表面 SiO₂-TiO₂ 多孔溶胶-凝胶薄膜进行致密化的方法, 得到了激光功率密度对薄膜收缩率的影响规律以及热处理温度对薄膜的激光致密化功率密度阈值和厚度变化的影响结果。结果表明, 薄膜收缩率随着激光功率密度的增加而增大。薄膜热处理温度越高, 激光致密化功率密度阈值越高, 达到薄膜致密化极限需要的激光能量越大。激光致密化机制是通过硅衬底吸收激光能量, 然后以热传导的形式加热溶胶-凝胶疏松薄膜, 实现薄膜致密化。

关键词: 激光技术; SiO₂-TiO₂; 激光致密化; 溶胶-凝胶; 机理

中图分类号: O484.4 **文献标识码:** A

Study on the densification of SiO₂-TiO₂ sol-gel films by laser irradiation

LIAIkuai, WANG Zemin, LIU Jiajun, ZENG Xiaoyan

(Wuhan National Laboratory for Optoelectronics, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract In order to study the application of laser direct writing technology in the area of thin film elements rapid fabrication, the densification of SiO₂-TiO₂ porous sol-gel films on SiO₂/Si wafer was performed by means of a continuous fiber laser with the wavelength of 1.07 μm. The effect of laser power density on the shrinkage of the film was investigated. The thresholds of laser power density and the change of thickness of films under different preheated temperatures were discussed. Finally, the mechanism of laser densification of the SiO₂-TiO₂ films was also analyzed. The experimental results demonstrate that the shrinkage of films increases with the laser power density. The thresholds of laser power density will increase with increasing temperature in the process of laser densification. The energy of induced laser beam is absorbed by Si substrate instead of sol-gel film. The mechanism of laser densification of the SiO₂-TiO₂ films is mainly based on the shrinkage of nanoscale pore due to the energy transfer from Si wafers.

Key words laser technique; SiO₂-TiO₂; laser densification; sol-gel mechanism

引 言

纳米 SiO₂-TiO₂ 多孔薄膜具有结构可控、比表面积大、良好的绝缘和介电特性而被广泛用于催化^[1]、气敏^[2]、陶瓷^[3]以及光电子器件^[4-5]等方面。特别是溶胶-凝胶技术制备的 SiO₂-TiO₂ 薄膜具有纯度高、分子级均匀性掺杂的优点, 不仅可通过调节钛组分含量精确控制薄膜折射率, 而且还可掺杂具有发光性能的稀土元素, 使 SiO₂-TiO₂ 薄膜在光学方面的应用从最初的无源波导扩展到激光光源及光放大器等光有源器

件^[6]。SiO₂-TiO₂ 多孔薄膜在应用成型时往往需要固化与致密化处理, 以此通过改变薄膜组分和结构控制薄膜的物理和化学性质。传统的致密化处理主要是烧结和煅烧^[7], 但是这种工艺没有选择性, 热影响区大, 而且往往需要比较高的热处理温度。

激光致密化技术克服了传统热处理致密化工艺在器件成型方面的缺陷, 无需掩膜, 具有选择性强、效率高等优点而成为近年来的研究热点^[8]。但是, 迄今为止, 还没有见到有关激光参量对薄膜致密化的影响规律、薄膜的干燥热处理温度对激光致密化结果的影响等内容的文献报道。

作者采用提拉工艺在 SiO₂/Si 表面制备了摩尔分数为 0.50 的 SiO₂-TiO₂ 溶胶-凝胶薄膜, 使用连续光纤激光器对其进行致密化。研究了激光功率密度、薄膜干燥热处理温度对薄膜的激光致密化工艺的影响, 最后分析了激光致密化的机理。

基金项目: 国家八六三高技术研究发展计划资助项目 (2005AA311030); 国家自然科学基金资助项目 (50575086)

作者简介: 李爱魁 (1977-), 男, 博士研究生, 研究方向为激光化学复合微制造。

* 通讯联系人。E-mail: xyzen@mail.hust.edu.cn

收稿日期: 2007-03-30; 收到修改稿日期: 2007-05-08

1 实验部分

以正硅酸乙酯 (TEOS)、钛酸丁酯 ($\text{Ti}(\text{OBU})_4$) 为前驱体, 采用二步水解法, 在酸催化的情况下合成了 $\text{SO}_2\text{-TiO}_2$ 体系溶胶-凝胶。首先将 TEOS、异丙醇和水按 1:4:6 的摩尔比混合, 控制溶液 pH 值为 2, 在 65°C 下回流 2h, 冷却至室温, 然后逐滴加入 $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ 与乙酰丙酮 (摩尔比为 1:1) 的混合溶液, 搅拌 30min, 再逐滴加入异丙醇和水, 调节 TEOS+ $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ 、异丙醇和水的摩尔比为 1:4:12, 充分搅拌 1h, 老化 24h 后放置冰箱中。

对 $\text{SO}_2\text{-TiO}_2$ 胶体用孔径为 $0.2\mu\text{m}$ 的针式过滤头过滤。在氮气气氛中, 采用提拉工艺在洁净的 SO_2/Si 表面制备薄膜, 提拉速度为 $8\text{cm}/\text{min}$, 对薄膜在 200°C 下进行 30min 的干燥处理。然后重复前述步骤直到满足薄膜厚度要求。在激光致密化之前, 继续对制备好的 $\text{SO}_2\text{-TiO}_2$ 薄膜进行特定温度下保温 30min 的干燥热处理。整个制膜工艺过程均在 100 级超净间中进行。

激光直写致密化工艺在数控工作台上进行^[9]。激光器为波长为 $1.07\mu\text{m}$ 的镜光纤激光器, 功率在 $0\text{W} \sim 50\text{W}$ 连续可调。薄膜的厚度采用棱镜耦合仪 (Metricon2010) 测定, 致密化薄膜的横截面轮廓则采用 DEKTAK II A 探针轮廓仪进行分析。

2 结果与讨论

2.1 激光功率密度对薄膜致密程度的影响

实验过程中发现, 在激光致密化薄膜工艺中, 激光功率密度是激光致密化的关键工艺参量。对于特定条件下干燥处理的 $\text{SO}_2\text{-TiO}_2$ 溶胶-凝胶薄膜, 存在激光初始致密化阈值 F_c , 当激光功率密度小于 F_c , 薄膜没有明显的致密效果。同时, 也存在激光损伤阈值 F_d , 当激光功率密度大于 F_d , 薄膜将会被烧蚀损伤。因此, 适用于致密化薄膜的激光功率密度应该在初始致密化阈值和损伤阈值之间。其中薄膜的致密化程度可以用薄膜厚度方向的收缩率来表示。图 1 是凝胶薄膜干燥工艺为 200°C , 30min 的 $\text{SO}_2\text{-TiO}_2$ 薄膜在不同

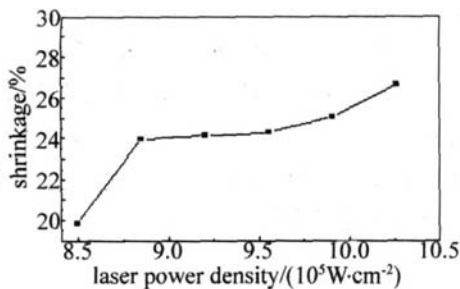


Fig 1 Shrinkage of the soft gel film with different laser power density

激光功率密度下的收缩率与激光功率密度的关系曲线, 其中激光扫描速度为 $1\text{mm}/\text{s}$

由图 1 可知, 薄膜的收缩率随着激光功率密度的提高而增大。其中, $8.85 \times 10^5 \text{W}/\text{cm}^2$ 是收缩拐点。当激光功率密度在初始致密化阈值和拐点之间时, 薄膜内纳米孔的比表面积较大, 对激光能量比较敏感, 曲线斜率较大。当激光功率密度在拐点和损伤阈值之间时, 由于薄膜已经比较致密, 内部结构的机械强度较大, 产生热致收缩需要的能量也相应增加。因此, 随着激光功率密度的增加, 薄膜收缩率变化不大。

2.2 薄膜干燥温度对激光致密化的影响

在 $\text{SO}_2\text{-TiO}_2$ 溶胶通过提拉工艺固化为凝胶薄膜后, 体系内仍有大量溶剂以及水存在, 如果直接进行激光致密化会因为薄膜内产生的热应力使薄膜开裂。因此, 在激光致密化工艺之前, 需要对薄膜进行干燥热处理。研究发现, 当干燥温度低于 200°C 时, 在激光对厚度超过 $0.5\mu\text{m}$ 的薄膜进行致密化过程中会产生裂纹; 当干燥温度高于 200°C 时, 直到激光功率密度超过 F_d , 即薄膜被烧蚀都没有裂纹产生。因此, 作者将最低干燥温度定为 200°C 。同时, 对于经过相同温度预热处理的薄膜, 由于其结构特性相同, 激光致密化阈值功率为定值。本文中得出了干燥处理温度分别为 200°C , 300°C , 400°C 和 500°C 的激光致密化功率密度阈值, 实验结果如图 2 所示。

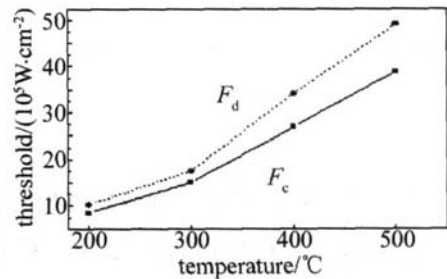


Fig 2 The curves of F_c and F_d of laser densification vs preheated temperatures of films

由图 2 可知, 薄膜的激光初始收缩阈值和损伤阈值都随着薄膜干燥温度的升高而逐渐增大。这是因为干燥热处理温度越高, 薄膜的有机成分排除越充分。图 3 所示为不同干燥热处理温度的薄膜在激光致密化工艺前后的厚度值。从图 3 也可以看出, 干燥热处理本身对薄膜也有致密化作用。随着热处理温度的升高, 薄膜厚度越小, 即致密度越高, 抗损伤能力提高, 从而增大了激光直写的阈值。但是, 为突出薄膜的激光致密化效果, 干燥热处理温度一般低于 600°C 。从图 2 曲线中还可以发现, 损伤阈值随温度的增大趋势要大于收缩阈值, 这意味着 ΔF ($\Delta F = F_d - F_c$) 也在增大, 即用于薄膜致密化的激光功率密度范围越大。

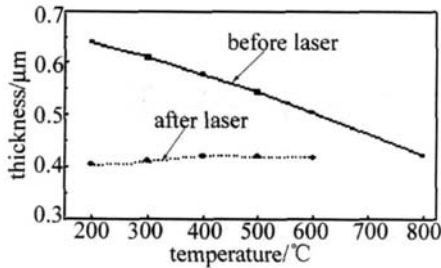


Fig 3 Compare of the thickness vs preheated temperature between before and after laser densification with a power density of just to F_d

由于薄膜的激光致密化程度越大,则相对于未致密化区薄膜的物理化学性能变化越明显,越有利于后续工序中的选择性成型。而且由图 1 可知,薄膜致密化程度随激光功率密度的增加而增大,因此,作者在激光致密化不同干燥热处理温度的 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 薄膜时,分别使用相应温度下损伤阈值激光功率密度进行薄膜致密化,则不同干燥热处理温度的薄膜均得到最大程度的激光致密化。

从图 3 可知,激光致密化工艺造成的薄膜致密度与热处理温度为 800°C 的致密度相近。薄膜干燥热处理温度越高,薄膜越致密,厚度值越小。但是对于相同提拉工艺制备的 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 薄膜,尽管干燥热处理温度不同,在激光致密化之后,薄膜厚度接近一定值,与薄膜干燥热处理温度无关,作者将这一一定值定义为激光致密化极限厚度。这说明相同工艺制备的薄膜,达到激光致密化极限程度与薄膜的干燥热处理温度无关。综合分析图 2 图 3 可知, $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 薄膜干燥热处理温度越低,达到薄膜的激光致密化极限需要的激光能量密度越小。综上所述,干燥热处理温度为 200°C 时,可以在较小的激光功率密度下达到相对较大程度薄膜改性的目的。

2.3 薄膜的激光致密化机理

利用激光对在干燥热处理温度 200°C 下保温 30min 厚度为 $0.51\mu\text{m}$ 的 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 薄膜进行激光致密化。其中,激光扫描速率为 1mm/s 激光功率密度为损伤阈值功率密度。图 4 是激光致密化后的截面轮廓图。

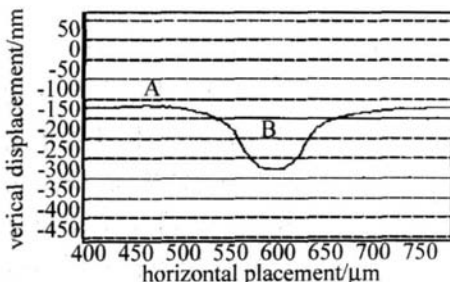


Fig 4 Photograph of the transverse profile of sol-gel film condensed by laser

由于激光束能量呈高斯分布,而薄膜致密度与激光能量正相关,因此薄膜的激光致密化区域截面轮廓

呈倒高斯形,中心区域致密化程度最高。原子力显微镜测试的区域 A 的表面均方粗糙度为 0.312nm ,区域 B 的表面均方粗糙度为 0.304nm 。说明疏松的 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 溶胶-凝胶薄膜经过激光致密化后,表面质量并没有因为激光能量的冲击而下降,进一步表明可以利用薄膜因激光致密化而改性的特点进行薄膜器件的激光直写成型。

因 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 溶胶-凝胶薄膜对波长为 1070nm 的光能量吸收很少,故薄膜不能直接吸收光纤激光器的激光能量。利用衬底硅对激光能量的吸收,然后通过热传导形式将能量传至表面的 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 溶胶-凝胶薄膜,激光致密化薄膜中激光能量转移示意图见图 5。

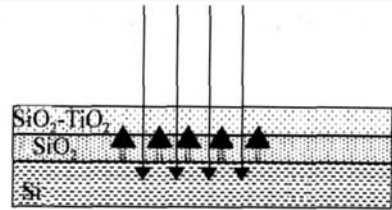


Fig 5 Sketch of the laser densification on $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ film

溶胶-凝胶法制备的 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 薄膜在干燥后内部具有大量纳米尺寸微孔^[10],因此这种薄膜具有比较高的比表面积,表面活性大,当激光致密化能量足够大时,纳米孔会受热收缩甚至消失,从而达到使薄膜变得更加致密的目的。

3 结 论

(1)在激光致密化 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 溶胶-凝胶薄膜工艺中,存在致密化初始阈值和损伤阈值。当激光功率密度在初始阈值和损伤阈值之间时,薄膜致密程度随激光功率密度的增大而增大。(2)薄膜的干燥热处理温度越高,达到薄膜相同的致密程度所需要的激光能量密度越大,而且对于相同提拉工艺制备的薄膜,薄膜的激光致密化极限相同,与薄膜的干燥工艺无关。(3)薄膜经过激光致密化后体积收缩,结构更加致密,同时表面粗糙度与激光致密化前接近,保持了较好的表面质量。(4)使用光纤激光器致密化 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 溶胶-凝胶薄膜时,是通过单晶硅衬底吸收波长为 1070nm 光能量,然后通过热传导的形式加热薄膜,使薄膜热致收缩,从而达到致密化的目的。

参 考 文 献

- [1] JUNG K Y, PARK S B. Photoactivity of $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ and $\text{ZnO}_2/\text{TiO}_2$ mixed oxides prepared by sol-gel method [J]. Materials Letters, 2004, 58(22/23): 2897-2900
- [2] M' ENDEZ-VIVAR L, MENDOZA-SERNA R. $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ membranes by the sol-gel process [J]. Silicon Chemistry, 2006, 3(1/2): 59-64.

(下转第 349 页)

声要低约 5dB,并能产生功率更高的输出调制信号。目前设计出的 4 电极锁模激光二极管脉冲重复频率接近 $40\text{GHz}^{[12]}$ 。激光锁模方式带宽极窄,直接用于频率调制效果不佳。

(4) 两束单模激光外差法。用两个相同的光学谐振腔分别输出单模激光,当两束激光被混合、耦合进入单模光纤,发送到高速光电二极管中,由于光信号的自外差,产生微波信号。激光外差方法带宽很宽,若频率足够稳定,是较理想的可调微波副载波的产生方式^[13]。由于激光器本身的特性,输出信号会产生相位噪声。

作者经研究发现,在结合了锁模技术和 Q 开关技术的激光谐振腔中,内置一个电光调制器进行微波调制,是当前技术条件下相对较好的一种调制方案,适用于载波调制激光雷达探测方案,其优点主要为稳定性强、光效率高、峰值功率大和可调制带宽较宽。载波调制激光器的结构见图 6。图中, R 为镜面反射率, L 为腔长,它与调制频率 f_m 的关系为: $L = c/2f_m$, c 为光速。

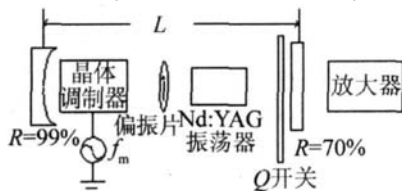


图 6 载波调制激光器结构原理图

4 发展方向与展望

载波调制脉冲激光雷达方法除了用于改善水下探测和成像系统的性能外,还可以在其它因光学散射而使图像对比度和分辨率降低的应用领域发挥作用,如研究激光脉冲在云、雾、烟和生物组织中的传输特性,采用合适的波长和光学器件,将这一技术应用到大气和生物医学光学成像系统。

对于载波调制脉冲激光雷达技术,今后的研究重点应在对传输介质和目前及今后的光器件发展都具备

深入彻底的认识的基础上,确定系统参量,以便对各种探测环境,都能使系统性能达到最优^[14]。并在此研究的基础上,确定究竟是信道环境还是技术因素,会成为系统性能进一步提升的瓶颈。

参 考 文 献

- [1] CHEN W G, HUANG T X, LU Y M. Survey of airborne oceanic lidar [J]. *Laser Technology*, 1998, 22(3): 147-152 (in Chinese).
- [2] XU Q Y, YANG K T, WANG X B, *et al*. Bluegreen lidar ocean survey [M]. Beijing National Defence Industry Press, 2002, 1-3 (in Chinese).
- [3] MULLEN L J, CONTARNO V M. Hybrid lidar-radar seeing through the scatter [J]. *IEEE Microwave Magazine*, 2000, 1(3): 42-48.
- [4] WERNER C, STREICHER J, HERRMANN H, *et al*. Multiple scattering lidar experiments [J]. *Opt Engng*, 1992, 31(8): 1731-1745.
- [5] KOUZOUBOV A, BRENNAN M J, THOMAS J C. Treatment of polarization in laser remote sensing of ocean water [J]. *Appl Opt*, 1998, 37(18): 3873-3885.
- [6] MCLEAN J W. High resolution 3-D underwater imaging [J]. *SPIE*, 1999, 3761: 10-19.
- [7] CONTARNO V M, HERRCZFELD P R, MULLEN L J. Modulator lidar system. United States G01C 003/08, 5822047 [P]. 1998-10-13.
- [8] MULLEN L, CONTARNO V M, LAUX A, *et al*. Modulated laser line scanner for enhanced underwater imaging [J]. *Proc SPIE*, 1999, 3761: 2-9.
- [9] PELLEN F, OLIVARD P, GUERN Y, *et al*. Radiofrequency modulation on optical carrier for target detection enhancement in seawater [J]. *SPIE*, 2002, 4488: 13-24.
- [10] SMYTH F, BARRY L P. Effects of laser diode nonlinearities in hybrid fiber/radio systems [J]. *Proc SPIE*, 2003, 4876: 159-167.
- [11] LI Y F, VEIRA A J C. Rapidly tunable millimeter-wave optical transmitter for lidar-radar [J]. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 2001, 49(10): 2048-2055.
- [12] VILCOT J, GARDEL S, ULLIAC G. Novel device concepts for microwave photonics functionalities [J]. *Proc SPIE*, 2006, 6343: 63432E-1-63432E-6.
- [13] FRANCOIS D, CHITHANH N, ROLLAND H, *et al*. Optical to microwave conversion in a traveling wave electro-optic polymer based device [J]. *Proc SPIE*, 2006, 6117: 130-140.
- [14] POPE R W, JOHNSON L P, LEJDEBRNK U, *et al*. Airborne lidar hydrography: vision for tomorrow [J]. *Sea Technology*, 2002, 43(6): 27-34.

(上接第 345 页)

- [3] ZENG Zh Q, XIAO X Y, GUI Zh L, *et al*. A $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ composite ceramic membranes from sol-gel processing [J]. *Materials Letters*, 1998, 35(1/2): 67-71.
- [4] QUE W X, SUN Z, ZHOU Y, *et al*. Preparation of hard optical coatings based on an organic/inorganic composite by sol-gel method [J]. *Materials Letters*, 2000, 42(5): 326-330.
- [5] ZHOU W J, YUAN Y H, ZHANG D Y, *et al*. Research on damage of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ film induced by 1.064 μm CW laser [J]. *Laser Technology*, 2006, 30(1): 76-81 (in Chinese).
- [6] COUTIER C, AUDIER M, FICK J, *et al*. A sol-gel preparation of optically active layers in the system $\text{ErSiO}_2\text{-TiO}_2$ [J]. *Thin Solid Films*

2000, 372(1/2): 177-189.

- [7] KARTH KEYAN A, ALMEIDA R M. Crystallization of $\text{SD}_2\text{-TiO}_2$ glassy films studied by atomic force microscopy [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2000, 274(1/3): 169-174.
- [8] HIROSE T, FOKINE M, SAITO K, *et al*. Waveguide writing by CO_2 laser annealing on sputtered silica film [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2006, 352(6/7): 664-668.
- [9] LIX Y, LIH L, LIU J W, *et al*. Conductive line preparation on resin surfaces by laser micro-cladding conductive pastes [J]. *Applied Surface Science*, 2004, 233(1/4): 51-57.
- [10] HUANG J F. Principle and technology of sol-gel [M]. Beijing Chemical Industry Press, 2005, 116 (in Chinese).