

TiSiO 非晶结构光学薄膜的性能调控机理研究进展

李大玉, 代书雨, 张燕军, 张徐, 张章

(扬州大学 机械工程学院, 江苏 扬州 225127)

摘 要: TiSiO 复合薄膜的制备方法主要包括溶胶-凝胶、物理气相沉积和化学气相沉积等, 针对不同制备工艺条件下 SiO₂ 改性 TiO₂ 的微观结构与光学参量的调控机理的研究, 仍处于探索阶段。综述了近年来国内外在不同工艺条件下沉积的 TiSiO 薄膜的结构和光学性质, 从溶胶体系和热处理工艺两方面, 对溶胶-凝胶工艺制备的 TiSiO 薄膜展开论述, 分别归纳了溶胶体系和热处理工艺调控 TiSiO 薄膜的结构和光学性质的一般规律; 从溅射工艺和蒸发工艺两方面对物理气相沉积工艺制备的 TiSiO 薄膜展开论述, 分别阐述了在溅射工艺和蒸发工艺过程中, 调控 TiSiO 薄膜的结构和光学性质的一般规律; 从低(常)压化学气相沉积和等离子增强化学气相沉积等方面, 对化学气相沉积工艺制备的 TiSiO 薄膜展开论述, 分别阐述了在不同化学气相沉积技术中, 通过调节一些重要参数调控薄膜结构和性能的一般规律。总结了不同工艺制备并调控 TiSiO 薄膜的一般规律的内在联系, 并指出了这类薄膜制备工艺存在的问题和后续的研究方向。

关键词: TiSiO; 非晶结构; 光学薄膜; 制备工艺; 溶胶-凝胶; 物理气相沉积; 化学气相沉积

中图分类号: TG174.44 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)12-0083-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.12.012

Research Progress for Regulation Mechanism of TiSiO Amorphous Structure Optical Films

LI Da-yu, DAI Shu-yu, ZHANG Yan-jun, ZHANG Xu, ZHANG Zhang

(School of Mechanical Engineering, Yangzhou University, Yangzhou 225127, China)

ABSTRACT: The preparation methods of TiSiO composite thin films mainly include sol-gel, physical vapour deposition, chemical vapour deposition processes, etc. However, the research concerning the regulation mechanism on the microstructures and optical constants for TiO₂ doped with SiO₂ under different growth conditions is still in the stage of exploration. The structural and optical properties of TiSiO films fabricated under different deposition conditions at home and abroad in recent years were summarized: TiSiO films prepared by sol-gel processes were mainly influenced by two parameters including sol system and heat treatment, and the general laws governing the structures and optical properties of TiSiO films mediated by sol systems and heat treatment processes were summarized respectively. The TiSiO films deposited by physical vapor deposition (PVD) methods including sputtering and evaporation were also studied, and the general rules governing the structures and optical properties of TiSiO films during the PVD processes were described. The TiSiO films grown by chemical vapor deposition (CVD)

收稿日期: 2018-03-06; 修订日期: 2018-06-03

Received: 2018-03-06; Revised: 2018-06-03

基金项目: 国家自然科学基金(51602279); 江苏省博士后科研资助计划项目(1601048B); 江苏省高校优秀中青年教师和校长赴境外研修项目(2017-170); 扬州大学高端人才和青蓝工程支持计划(2018)

Fund: Supported by the national Natural Science Foundation of China (51602279), Jiangsu Planned Projects for Postdoctoral Research Funds (1601048B), Jiangsu Overseas Visiting Scholar Program for University Prominent Young & Middle-aged Teachers and Presidents (2017-170), Program for High-end Talents and Qinglan Project in Yangzhou University (2018)

作者简介: 李大玉(1983—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为光学薄膜。邮箱: 179026925@qq.com

Biography: LI Da-yu (1983—), Male, Ph. D., Associate professor, Research focus: optical films. E-mail: 179026925@qq.com

which consists of low (or atmospheric) pressure chemical vapor deposition and plasma enhanced chemical vapor deposition were investigated, and the general rules to control the structures and optical properties of these films by adjusting some important parameters in different CVD techniques were described. The intrinsic connections between the preparation methods and the regulation rules for TiSiO film structures and properties are summarized and the problems existing in the preparation of such thin films and the subsequent research directions are pointed out.

KEY WORDS: TiSiO; amorphous structure; optical films; sol-gel; physical vapour deposition; chemical vapour deposition

二氧化钛 (TiO_2) 薄膜在光学领域被广泛应用, 主要是因为 TiO_2 出色的光学性质, 比如可见光谱内的高折射率和透光率、宽带隙、紫外光吸收强等特征^[1-3]。 TiO_2 的光学性质与原子结构密切相关并由其决定, 其中 TiO_2 薄膜的晶相主要有锐钛矿和金红石两种结构, 它们的主要光学常数^[4-11]见表 1。但在很多基于薄膜技术的集成光路应用 (光波导) 中, 要求 TiO_2 光学薄膜具有非晶结构, 并且具备均匀的形貌^[12-14], 所以研究人员一直在积极探索新型材料来制备光波导^[15-16]。近年来, 关于 TiO_2 与 SiO_2 复合方面的研究引起了研究人员的兴趣^[12,17-18], 将 SiO_2 与 TiO_2 复合可以兼顾 SiO_2 的结构性和 TiO_2 的功能性, 制成 TiSiO 非晶结构光学薄膜, 有望克服纯 TiO_2 光学薄膜微观形貌与结晶方面的缺点, 提高 TiO_2 系列光学薄膜的实际应用能力^[19]。目前已有多类制备工艺用于 TiSiO 非晶结构光学薄膜的生长, 包括溶胶-凝胶法^[20-24]、共溅射^[25-27]、共蒸发^[28-29]、金属有机化学气相沉积^[30-32]和等离子体增强化学气相沉积 (PECVD)^[33-35]。研究表明, 将少量的 SiO_2 添加到 TiO_2 中, 可以将柱状或晶体结构转变为均相和非晶相^[29,36], 这非常适合提高光波导应用中 TiO_2 光学薄膜的性能。本文以国内外最新文献为参考, 主要综述了不同 TiSiO 光学薄膜的制备技术及其对 TiSiO 光学薄膜结构与光学性质的影响, 以期后续的研究提供一些可行的参考。

表 1 锐钛矿和金红石的光学常数^[4-11]
Tab.1 Optical constants of anatase and rutile^[4-11]

Crystal phase	Density/ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Melting point/ $^{\circ}\text{C}$	Band gap/eV	Refractive index (633 nm)	
				n_e	n_o
Rutile	4.24	1830~1850	3.085	2.90	2.60
Anatase	3.80		3.26	2.35	2.40

Note: the light propagates with anisotropic refractive index in the medium depending on the direction of propagation and polarization of light, it has two principal refractive indices denoted n_e and n_o , respectively, where the subscripts stand for extraordinary and ordinary.

1 溶胶-凝胶工艺制备 TiSiO 非晶结构光学薄膜及其性能调控

大多数通过溶胶-凝胶法沉积生长的 TiO_2 基光学

薄膜都用于光催化^[37-39]、光伏^[40-41]、介孔应用^[42], 少部分用于光波导^[12-13,22]。在典型的溶胶-凝胶法中, 胶体悬浮液或溶胶是由前驱体的水解和聚合反应形成的, 前驱体通常是无机金属盐或金属有机化合物 (如金属醇盐), 溶剂的完全聚合使液体溶胶相转变成固体凝胶相, 薄膜可以通过旋涂或浸涂的方式在一块基材上生产^[43]。通过溶胶-凝胶法可以获得由 $\text{Ti}-\text{O}-\text{Si}$ 键和 $\text{TiO}_2:\text{SiO}_2$ 组分混合的形貌均匀的 TiSiO 光学薄膜, 在使用溶胶-凝胶法制备 TiSiO 光学薄膜时, 溶胶体系和热处理工艺是影响其结构和性能的主要因素。

1.1 溶胶体系的研究

由于溶胶体系是由前驱体的水解和聚合反应形成的, 因此溶胶体系对 TiSiO 光学薄膜的结构和性能的影响取决于前驱体。TiSiO 薄膜制备使用的前驱体种类非常多, 如四乙氧基硅烷 (TEOS) 和钛酸四异丙酯 (TTIP)^[20]、 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 和 TEOS^[22]等都能形成目标前驱体, 前驱体的种类和组成前驱体的物质的比例是研究的重点。

YANG L L 等^[20]使用 TEOS 和 TTIP 作为制备 TiSiO 薄膜的前驱体, 并通过控制前驱体中 TEOS/TTIP 摩尔比来控制薄膜的结构和性能。发现薄膜在 700°C 、 O_2 气氛中处理 30 min, 只有 TEOS/(TEOS+TTIP)摩尔比大于 40%时, TiSiO 薄膜才能保持非晶结构, 当 TEOS/TTIP 摩尔比为 8:2 时, $\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}$ 键的含量可以达到最大, 且 TiSiO 非晶结构光学薄膜的折射率与 TTIP/(TEOS+TTIP)摩尔比近似成正比相关。该研究不但指出了前驱体中 TEOS/TTIP 摩尔比对薄膜结构和性能的影响, 而且给出了 $\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}$ 键的含量最大时前驱体的组成状态, 但并未给出 $\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}$ 键的量与薄膜结构和性能之间是否存在一定的关系。

BRUSATING 等^[21]使用甲基三乙氧基硅烷 (MTES)、四乙氧基硅烷 (TEOS) 和四丁氧基钛酸酯 (TiBOT), 制备了不同的酸催化 $\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ 溶胶, 并且研究了其对 TiSiO 光学薄膜结构和性能的影响。发现薄膜都是非晶结构, 但由不同溶胶制备的光学薄膜的临界厚度、收缩率和体积孔隙率有较大区别, 结果如表 2 所示。这说明在提供 Si 元素的两种物质中, 使用 TEOS 比使用 MTES 更易获得更薄且收缩率更小的薄膜。同时研究发现, 薄膜的折射率实际上与薄膜的 Si/Ti 原

子比和致密性密切相关，在 500℃空气中退火 1 h 的条件下，由不同溶胶制备的光学薄膜的 Si/Ti 原子比、密度和折射率近似相等，其中折射率（在入射光波长为 633 nm 处）是 1.60。该研究使用三种物质作为前

驱体，采用不同的组合方式，配制出了三种不同的溶胶，对比了提供 Si 的两种硅烷对薄膜结构和性能的影响，这对选择合适的物质来提供 Si 和 Ti，以使薄膜的综合性能更好具有启发意义。

表 2 不同溶胶体系制备的薄膜的临界厚度、收缩率、和体积孔隙率^[21]
Tab.2 Critical thickness, shrinkage and volume porosity of the film prepared by the different solution systems^[21]

Solution system	Critical thickness/ μm	Shrinkage/%	Porosity/%
70mol%MTES+30mol%TiBOT	1.75 \pm 0.02	39	11
35mol%MTES+30mol%TiBOT+35mol%TEOS	1.05 \pm 0.02	38.5	12
70mol%TEOS+30mol%TiBOT	0.33 \pm 0.02	20	8

KARASINSKI P 等^[22]使用 TEOS 和 $\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$ 作为前驱体并保持 TEOS/ $\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$ 的值是 1 : 1，制备的 TiSiO 薄膜在 500℃空气中退火 1 h 后，表现出了高折射率（~1.8）和超低光传输损耗性能（0.15 dB/cm），并且薄膜为非晶结构，这是第一次使用溶胶-凝胶法制备出如此高折射率和低传输损耗的光波导薄膜。LOUIS B 等^[23]使用 TiCl_4 和 TEOS 作为前驱体，在 820℃退火温度下制备出了 TiSiO 光学薄膜，发现只有当薄膜中 Si 含量大于 40%时，才能得到无定形结构，

随着 Si 含量的增加，薄膜表面更光滑、均匀（如图 1 所示），多晶锐钛矿出现的温度上升，折射率在 2.2~1.14 之间下降。该研究指出了 Si 对薄膜表面和折射率的影响，但薄膜表面和折射率随着 Si 含量的增加呈对抗的趋势，因此如何找到一个最好的 Si 含量，使薄膜综合性能更优异是一个值得思考的问题。

AKKAYA U 等^[53]采用旋涂法制备了不同 TiO_2 与 SiO_2 体积比的复合薄膜，通过增加 SiO_2 的含量，可以抑制 TiO_2 的晶粒增长，并减小晶粒尺寸，同时薄

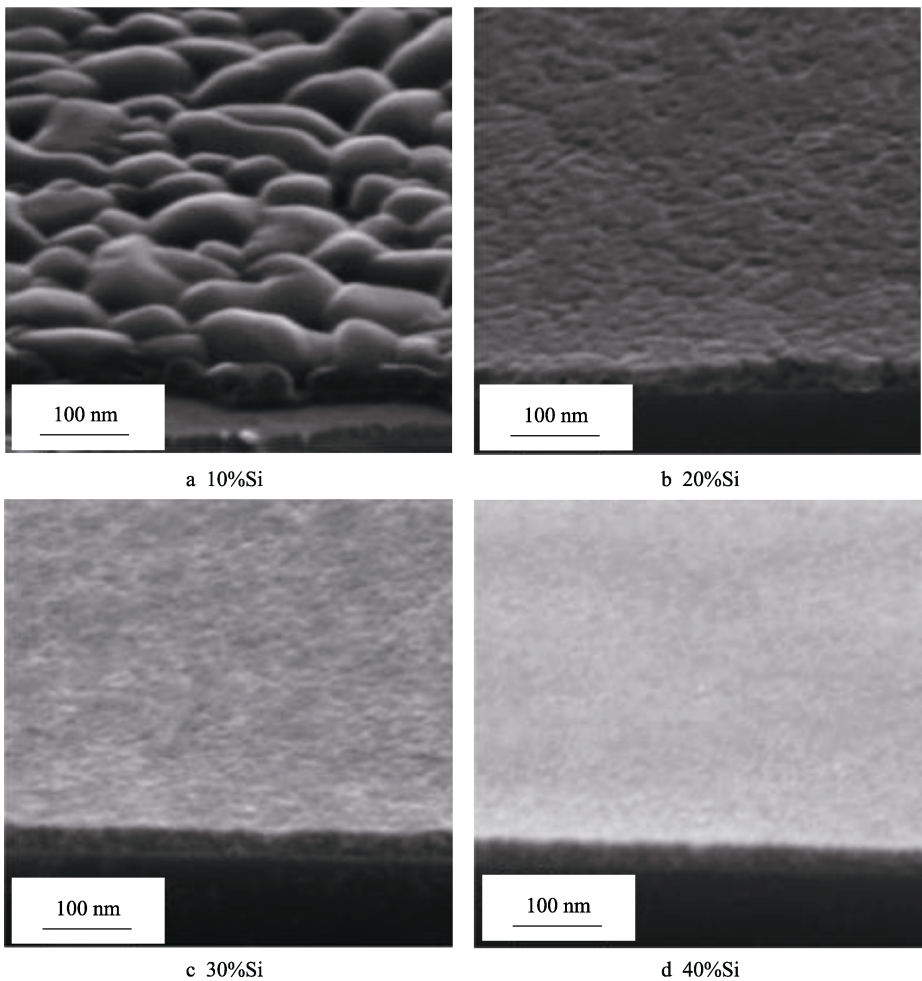


图 1 不同 Si 含量的 TiSiO 薄膜的 SEM-FEG 显微图^[23]
Fig.1 SEM-FEG micrographs of TiSiO films with (a) 10%Si, (b) 20%Si, (c) 30%Si, (d) 40%Si^[23]

膜的表面粗糙度降低,光透性增强。随 SiO_2 含量的增加,薄膜可以吸收更短波长的光,所以薄膜的光学带隙变宽。BANDAR A 等^[54]研究了 TiO_2 纳米颗粒含量对 SiO_2 非晶薄膜的影响,发现制备的 TiSiO 复合薄膜整体显示为非晶结构,但也可观察到少量的锐钛矿纳米颗粒均匀地分散在薄膜中。随纳米 TiO_2 颗粒含量的增加,复合薄膜中的晶粒尺寸会明显地增加,而且容易在薄膜中产生缺陷,从而增强了光的散射。

综上表明,溶胶前驱体中各物质的比例,即 Si/Ti 原子比,是影响 TiSiO 非晶结构光学薄膜结构和性能的主要因素,薄膜中 Si 元素的存在可以使薄膜的表面光滑、均匀,并且 Si/Ti 值越大,薄膜越光滑、均匀。但 Si 元素更重要的作用是提高薄膜中结晶相出现的结晶温度,这意味着可以用更高的温度对薄膜进行后序热处理,有利于提高薄膜的光学性能。不过值得注意的是, Si 元素与薄膜的折射率呈负相关,所以适当地控制 Si/Ti 值是获得结构和性能优异的 TiSiO 非晶结构光学薄膜的关键因素。同时,应该注意 TiSiO 薄膜的光学带隙随 Si/Ti 原子比的增大而变宽,因为 SiO_2 的带隙远大于 TiO_2 的带隙。

1.2 热处理工艺的影响

溶胶-凝胶法制备的 TiSiO 光学薄膜一般是多孔的,具有较低的密度,因此其折射率较低,所以在任何情况下这些光学薄膜都需要后序的热处理工艺,以去除薄膜中的有机组分并致密化薄膜,而且该步骤对于控制薄膜结构至关重要,尤其是在为了得到均匀形貌的 TiSiO 薄膜的情况下。

YANG L L 等^[20]将不同 TEOS/TTIP 摩尔比溶胶制备的 TiSiO 光学薄膜,在 $500\sim 800^\circ\text{C}$ 、 O_2 气氛中退火 30 min 后,发现在 TEOS/TTIP 摩尔比小于 4:6 的情况下,退火温度大于 700°C 时,薄膜中开始出现多晶锐钛矿。但在 $500\sim 700^\circ\text{C}$ 的退火温度范围内,不同溶胶体系制备的薄膜都是非晶结构,且随着退火温度的升高,薄膜的折射率增加,透射率降低,且这种变化趋势随着薄膜中 Si 含量的降低更明显。该研究说明薄膜中 Si 含量对薄膜的退火温度影响很大,因此可以选择合适的 Si 含量和退火温度,使薄膜的综合性能最好。

WANG X 等^[24]对比了不同热处理温度 ($300\sim 900^\circ\text{C}$) 对一定比例 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4/\text{TEOS}$ 溶胶制备的 TiSiO 光学薄膜的结构和光学参数的影响,发现当退火温度大于 600°C 时,薄膜中开始出现锐钛矿结晶相, Ti—O—Si 键浓度大幅度降低;在 $300\sim 600^\circ\text{C}$ 退火温度范围内,随着温度的升高,薄膜的有机成分减少且光学带隙下降,由于有机成分减少,在入射光波长为 633 nm 处,薄膜的折射率会上升 ($1.75\sim 1.86$)。该研究说明了 Ti—O—Si 键的大量存在使薄膜保持非晶结构,当退火温度高于一定程度时, Ti—O—Si 键会向

Ti—O—Ti 键转变,锐钛矿相开始出现。HALIN D 等^[55]同样采用旋涂工艺制备了 TiSiO 复合薄膜,并经过不同温度 ($300\sim 500^\circ\text{C}$) 的热处理,发现在 300°C 下出现了板钛矿相,在 $400\sim 500^\circ\text{C}$ 时薄膜中只有板钛矿相,并且随热处理温度的提高,薄膜表面变粗糙,主要是因为表面张力的作用,薄膜厚度的不均匀性导致薄膜的光透率只有 30%。

一般来说,后序热处理工艺可以使 TiSiO 非晶结构光学薄膜的结构和性能更优异,但需要适当地控制退火温度,避免因退火温度过高使薄膜中出现多晶锐钛矿。多晶锐钛矿的结晶温度随 Si/Ti 原子比值的增加而升高,并且锐钛矿的出现伴随着 Ti—O—Si 键浓度的大幅度降低,因此退火温度的选定与前驱体中 Si/Ti 值密切相关,这两个因素相互配合,共同影响 TiSiO 非晶结构光学薄膜的结构和性能。因为薄膜中结晶相的带隙比非晶相的带隙窄,因此 TiSiO 使薄膜整体带隙随热处理温度的升高而减小。

2 PVD 工艺制备 TiSiO 非晶结构光学薄膜及其性能调控

物理气相沉积 (PVD) 一般是根据以下步骤将 TiSiO 薄膜沉积在基底上:(1)通过物理手段将 SiO_2/Si 和 TiO_2/Ti 靶材转化为气相物质;(2)将气相物质从其源极传送到低压区域,再传送到基底;(3)使气相物质在基底上进行凝聚形成 TiSiO 薄膜。实际情况下,根据需要,可以采用不同的 PVD 方法(共溅射和共蒸发)。为了共蒸发或共溅射,通常提供两个靶(TiO_x 成分的 Ti 或 TiO_2 靶, SiO_x 成分的 Si 或 SiO_2 靶)沉积薄膜,因此可以通过调整每个组分的浓度获得想要的 TiSiO 薄膜。这里对制备 TiSiO 非晶结构光学薄膜的 PVD 工艺分蒸发和溅射两部分进行综述。

2.1 溅射工艺的研究

在 TiSiO 非晶结构光学薄膜的制备中,使用最广泛的 PVD 方法是共溅射。共溅射制备 TiSiO 薄膜的机理是,材料与高能粒子的碰撞使原子或分子从材料表面移出。在溅射工艺中,沉积速率是获得设计折射率的最重要参数,主要受溅射产率的影响,也受衬底温度、工作压力、衬底偏压以及靶和衬底距离的影响。溅射产率主要取决于三个主要因素:目标材料、轰击粒子的质量、轰击粒子的能量。

LAIRD R 等^[25]使用射频反应共溅射工艺,在 O_2 气氛、室温条件下,以 Si 和 Ti 作为靶材,靶材和衬底距离为 11 cm,制备了 TiSiO 非晶结构光学薄膜,并通过改变施加在 Ti 靶 ($30\sim 60\text{ kW}$) 和 Si 靶 ($5\sim 20\text{ kW}$) 上的 RF 功率来调整薄膜的组成。发现制备的薄膜厚度比较均匀,随着 Si 原子数分数的增加 ($5\%\sim 58\%$),在入射光波长为 600 nm 处,薄膜的折射率逐渐下降

(2.39~1.77)。该研究还说明,在 PVD 工艺中,施加在靶上的 RF 功率是影响 TiSiO 薄膜结构和性能的一个因素。WANG X 等^[26]使用 Helicon 等离子体溅射工艺,在 1.8×10^{-1} Pa 的气压、室温条件下,以 Ar 和 O₂ 作为注入气体,制备了应用于滤波器的 TiSiO 非晶结构光学薄膜,薄膜具有均匀、致密、光滑的形貌。通过调节施加在 TiO₂ 靶和 SiO₂ 靶上的 RF 功率,在入射光波长为 633 nm 处,薄膜的折射率可以在 1.47~2.44 范围内调节。而且该研究的气氛条件与 R. Laird 等的研究不同,说明了在 PVD 工艺中,气氛条件也是影响 TiSiO 薄膜结构和性能的一个因素。

CHAO S 等^[27]使用离子束溅射工艺,在工作压力为 99.75 Pa 和基板温度为 82℃ 的条件下,以 Ar 和 O₂ 作为注入气体,通过轰击 Si 和 Ti 靶材,制备了 TiSiO 光学薄膜,并通过调节施加在 TiO₂ 靶和 SiO₂ 靶上的 RF 功率控制薄膜中 Si/Ti 原子比值,研究了 Si/Ti 原子比值和退火温度 (80~550℃) 对薄膜结构和性能的影响。发现 Si 原子数分数为 5% 时,薄膜在 250℃ 出现多晶锐钛矿; Si 原子数分数为 17% 时,薄膜在 500℃ 出现多晶锐钛矿。随着薄膜中 Si 含量的增加,薄膜中多晶锐钛矿出现的温度随之上升,随着退火温度的升高 (80~550℃),薄膜表面粗糙度和散射度增加,折射率下降。随着薄膜中 Si 原子数分数的增加 (1%~17%),在入射光波长为 633 nm 处,薄膜的折射率下降 (2.5~2.3)。该研究把 Si/Ti 原子比值和退火温度组合起来,并研究了两者对薄膜结构和性能的影响,对得到最合理的 Si/Ti 原子比值和退火温度,以使薄膜的综合性能最优异很有意义。

一般来说 Si/Ti 原子比值可以控制 TiSiO 光学薄膜的组成,薄膜进行后序热处理时,存在无定形到多晶锐钛矿的相变,相变时薄膜的表面粗糙度和散射损耗急剧增加, Ti—O—Si 键含量急剧降低^[27],并且随着 Si/Ti 原子比值的增大,薄膜的相变温度升高,折射率下降。其中,薄膜的光学带隙与溅射获得的 SiO₂ 与 TiO₂ 成分密切相关,带隙值可以从纯 SiO₂ 的 9.2 eV 变为纯 TiO₂ 的 3.5 eV。共溅射制备 TiSiO 光学薄膜时有许多优点:可以使用大尺寸靶材,简化了在大晶片上沉积厚度均匀薄膜的步骤;可以固定操作参数,通过简单地调整沉积时间来控制薄膜厚度;在薄膜沉积前,可以在真空中对衬底进行溅射清洗。但是对于沉积大面积均匀的 TiSiO 光学薄膜,仍存在问题亟待解决^[44],如溅射靶材的交叉污染,还有就是如果使用大的均匀的矩形或圆柱形 TiSiO 复合物靶材,靶材的制造也是一个难题。

2.2 蒸发工艺的研究

针对 TiSiO 非晶结构光学薄膜的沉积,有时也使用 PVD 共蒸发工艺。共蒸发制备 TiSiO 薄膜的机理是通过向源材料施加热量,使其蒸发转化为气相后

从材料表面逸出。这些过程通常是在高真空环境下完成的,因此蒸发的分子或原子将在其他气体原子或分子最小的碰撞干扰下被传送到基板。随着蒸发压力的升高,气化的分子或原子从源材料中逸出的速率随施加热量的增加而增大,但仍需要大于 1.5 Pa 的蒸汽压力,以实现足够高的沉积速率。在蒸发工艺中存在多种加热方式,最简单的是采用电阻加热蒸发 (有许多缺点),有时也使用感应加热蒸发和电子束加热蒸发。

SANKUR H 等^[28]使用反应性电子束蒸发的 TiO₂ 和热蒸发的 SiO₂,在 1.333×10^{-2} Pa 的工作压力和 O₂ 气氛中,制备出了 TiSiO 复合光学薄膜,并通过调整 SiO₂ 和 TiO₂ 的沉积速率 (12~30 nm/min) 控制 Si/Ti 原子比值,研究了 Si/Ti 原子比值和后序热处理温度 (400~1100℃) 对薄膜结构和性能的影响。发现随着 Si/Ti 原子比值的增加,薄膜致密性增加,多晶锐钛矿出现的温度升高。当 Si 原子数分数小于 20% 时,后序退火温度必须小于 600℃,薄膜才能保持非晶结构,当 Si/Ti 原子比值为 1 时,在 1000℃ 的退火温度下,薄膜的折射率为 2.15 (在入射光波长为 633 nm 处)。该研究指出了薄膜要保持非晶结构和优异的性能,薄膜中 Si/Ti 原子比值和后序热处理温度要有一定的配合。CHEN J S 等^[29]使用双电子束共蒸发 SiO₂ 和 TiO₂ 靶,在 99.75 Pa 的工作压力下,制备了 TiSiO 非晶结构光学薄膜,并通过调整 SiO₂ 和 TiO₂ 的沉积速率控制薄膜组分,进而调整薄膜的结构和性能。发现薄膜中 Si 原子数分数 $\geq 11\%$ 时,薄膜才能保持非晶结构,多晶锐钛矿形成的最低温度随薄膜中 Si 含量的增加而增加,这些薄膜在入射光波长为 633 nm 处的折射率调节范围大约为 1.46~2.39,而且非晶结构的 TiSiO 薄膜更光滑。WANG Y 等^[56]采用蒸发自组装工艺制备了有序排列的多孔 TiSiO 纳米复合薄膜,并经过 700℃ 高温处理,发现 SiO₂ 可以阻止薄膜中锐钛矿相向金红石相的转变,而且 SiO₂ 的添加可以提高薄膜的光吸收。

在蒸发工艺中,沉积速率是获得设计折射率的重要参数,沉积速率一般由蒸发源面积、蒸发温度以及蒸发源与衬底之间的距离决定。共蒸发制备 TiSiO 光学薄膜时有许多优点:高的膜沉积速率;与涉及高能粒子的共溅射比较,衬底表面的损伤更小;由于共蒸发发生在高真空条件下,膜的纯度很好。但其也有一些缺点:比共溅射更难控制膜组成;不能进行衬底表面的原位清洗;在电子束蒸发中,可能会发生由其引起的 X 射线损伤。

3 CVD 工艺制备 TiSiO 非晶结构光学薄膜及其性能调控

化学气相沉积 (CVD) 是指由含有正确成分的气

相化学反应物在基材上反应沉积出不挥发性固体膜的技术,沉积过程发生在反应室中。使用CVD工艺制备TiSiO非晶结构光学薄膜,包括以下步骤:(1)以规定的流量将反应气体(如O₂、N₂、Ar等起泡气体和前驱体气体的预定混合物)引入反应室;(2)反应气体移动到基材表面;(3)反应气体被吸附到基材表面;(4)反应气体与基材发生化学反应,沉积出TiSiO薄膜;(5)化学反应的气态副产物从反应室中被解吸并抽空。基于CVD反应室工作压力可以对CVD工艺进行分类,这里对CVD工艺按CVD反应室工作压力分类综述。

3.1 常压或低压CVD工艺的研究

常压CVD(APCVD)反应室在大气压力下工作,是最简单的设计。该工艺操作简单,可以快速沉积,但沉积的薄膜覆盖不均匀,容易产生污染。低压CVD(LPCVD)反应室在中等真空(30~250 Pa)和比APCVD更高的温度下运行,沉积的薄膜均匀性好、纯度高,但沉积缓慢。APCVD和LPCVD都需要加热分解前驱体使反应得以进行,所以通常伴随着更高的衬底温度^[30-31]。制备的薄膜一般具有较低的密度且不均匀,因此需要进行后序热处理工艺,以提高薄膜的密度并消除薄膜中孔隙,而且通过热处理可以提高薄膜的折射率,但可能会产生相分离。

HODROJA等^[30]使用大气气溶胶CVD工艺,以二乙酰氧基二丁氧基硅烷(DADBS)和四丁氧基钛作为前驱体,在470~600℃的加热温度下制备了厚度为80~120 nm的TiSiO复合光学薄膜,通过调整前驱体中两种物质的比例改变了薄膜组成。发现薄膜中Si含量从20%增加到82%时,薄膜密度从2.2 g/cm³上升到2.82 g/cm³。当Si/Ti原子比值为2:1,加热温度为500℃时,薄膜的折射率可达到1.97(在入射光波长633 nm处)。YOON J G等^[31]使用气溶胶辅助CVD工艺,以TEOS和TTIP作为前驱体,在400℃的温度条件下沉积,经过950℃的热处理后,制备了TiSiO复合光学薄膜,并通过调整前驱体中两种物质的比例来改变薄膜组成。发现随着薄膜中Si含量的增加,薄膜中组织从金红石变为锐钛矿,再变为非晶结构,并且薄膜越来越致密。

一般来说,反应气体和加热温度是影响APCVD或LPCVD制备的TiSiO复合光学薄膜结构和性能的主要因素,反应气体的影响体现在调整反应气体成分可以控制薄膜中Si/Ti原子比值。随着薄膜中Si含量的增加,薄膜中出现多晶锐钛矿的温度增加,并且薄膜越来越均匀和致密化,但薄膜折射率会下降。加热温度的影响体现在温度升高可以提高薄膜的沉积速率,但加热温度有临界值,过高的加热温度会使薄膜中出现多晶锐钛矿,该临界温度与薄膜中Si/Ti比值呈正相关。

3.2 等离子体增强CVD工艺的研究

使用等离子体增强CVD(PECVD)工艺沉积TiSiO光学薄膜时,需要借助微波或射频电源使含有薄膜成分的气体电离,形成等离子体,然后利用等离子体解离前驱体,而不是像常规CVD一样使用热解离,因此可以在低衬底温度(300~600 K)下沉积薄膜。PECVD反应室可以在低压(0.1 Pa)到大气压范围内工作,因此PECVD是在更低的温度下沉积TiSiO光学薄膜的较好方法^[45]。在PECVD中可以利用多种放电方式得到等离子体,用于沉积TiSiO光学薄膜的等离子体通常是射频电感耦合(RF-ICP)等离子体^[33]和微波电子回旋共振(ECR)等离子体^[34]。

LAROCHE S等^[33]使用RF-PECVD工艺,以TiCl₄和SiCl₄作为前驱体,在O₂和Ar气氛和3.325~6.65 Pa的工作压力下,经400℃热处理获得了厚度为300~1000 nm的TiSiO非晶结构光学薄膜,并研究了工作压力、后序热处理和薄膜中Si/Ti原子比值对薄膜结构和性能的影响。发现随着压力的增加,薄膜厚度减小,密度增加(2.2~3.6 g/cm³);随着薄膜中Si含量的增加,薄膜的折射率(入射光波长为550 nm处)降低;经过热处理后,薄膜中Ti—O—Si键的含量明显增加,薄膜表面更加光滑,薄膜形貌更加均匀。GRACIA F等^[34]采用ECR-PECVD工艺,以Ti(OC₃H₇)₄和Si(CH₃)₃Cl作为前驱体,通过调整Si/Ti原子比值,制备了厚度为250~1500 nm、光学带隙为3.2~8.5 eV、折射率为1.45~2.1(在入射光波长550 nm处)的TiSiO非晶结构光学薄膜,发现随着Si含量的增大,薄膜厚度越来越小,密度越来越大,微观形貌越来越均匀,同时发现薄膜的光学带隙与Si含量呈正相关,薄膜的折射率与Si含量呈负相关。LIM J W等^[35]使用等离子体增强原子层沉积工艺,以TTIP和TEOS作为前驱体,在O₂+Ar作为起泡气体、沉积温度为250℃的条件下,制备了厚度约为70 nm的TiSiO非晶结构光学薄膜,并通过调整Ti和Si的比例,来控制TiSiO薄膜的折射率。发现随着Si含量的增加,薄膜的折射率减小,当Si含量从73.7%提高到80.9%时,薄膜的折射率从2.21降低到1.93(在入射光波长550 nm处)。LI D等^[57]采用Helicon-PECVD沉积系统制备了一系列的TiSiO复合薄膜,并研究了Si含量对薄膜结构与性能的影响,发现制备的TiSiO复合薄膜全部为非晶结构,而且随Si含量的增加,薄膜中晶粒尺寸减小,表面变得光滑,薄膜的折射率和消光系数降低,但是光学带隙变宽。GAZAL Y等^[58]采用微波等离子枪制备了TiSiO复合薄膜,主要研究了喷涂距离对薄膜结构的影响,当喷涂距离短的情况下(10 mm),制备的薄膜比较致密且有晶相结构出现,但是当喷涂距离较大(30 mm)时,制备的复合薄膜为非晶相。

在PECVD中,虽然衬底温度、衬底偏压和工作

压力等一些参数都会影响薄膜的结构和性质^[46-48],但在用于沉积 TiSiO 光学薄膜时,等离子体气体成分的主要因素^[33-34]。一般来说,工作压力与 TiSiO 薄膜的密度呈正相关关系,等离子体气体成分的影响体现在调整等离子体气体成分可以控制薄膜中 Si/Ti 原子比值,进而控制薄膜的结构和性能。TiSiO 薄膜中的光学带隙也受等离子体参数的影响,随着离子能量的增加,薄膜的带隙容易减小,因为有晶型转变发生。

3.3 其他 CVD 工艺的研究

在沉积 TiSiO 光学薄膜的 CVD 工艺中,APCVD、LPCVD、PECVD 应用比较广泛,但有时也用一些其他 CVD 工艺来沉积该类薄膜。LEE S M 等^[32]使用金属有机化学气相沉积(MOCVD)工艺,以 TEOS 和 TTIP 为前驱体,制备出了折射率(在入射光波长 633 nm 处)为 1.45~2.35 的 TiSiO 非晶结构光学薄膜,并发现 TTIP 增强了 TEOS 分解,使薄膜的沉积速率增加。GRACIA F 等^[34]通过离子束诱导化学气相沉积(IBICVD)工艺,以 TiCl_4 和 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiH}$ 作前驱体,制备出了折射率范围(在入射光波长 550 nm 处)在 1.47~2.3 的 TiSiO 非晶结构光学薄膜。

4 总结与展望

通过总结这些不同工艺和生长条件下沉积的 TiSiO 光学薄膜的结构和光学性质,发现二氧化硅添加到二氧化钛中,可以将二氧化钛的柱状形貌转变为均匀的显微结构,部分晶体结构转化为无定形晶相,并且这种转化趋势与 Si/Ti 原子比值呈正相关。该现象主要是因为 Si 元素提高了薄膜中多晶锐钛矿出现的温度,这意味着可以用更高的温度对薄膜进行后序热处理,有利于提高薄膜的光学性能。另外,在 TiSiO 非晶结构光学薄膜中,除了 Ti—O—Ti 和 Si—O—Si 键之外,还有 Ti—O—Si 键的存在,这意味着化学键合的强相互作用。总体来说, TiSiO 薄膜光学带隙参数随薄膜中 Si 含量的增加而增加,因为 SiO_2 的带隙远大于 TiO_2 的带隙。同时 TiSiO 薄膜的光学带隙也随结晶相的生成而减小,因为非晶相的带隙大于锐钛矿或金红石相的带隙。

在沉积 TiSiO 非晶结构光学薄膜的各种工艺中,多数研究集中在溶胶-凝胶工艺上^[12, 17-18],也有学者采用物理气相沉积(PVD)^[13, 49-50]、化学气相沉积(CVD)^[19]、金属有机化学气相沉积(MOCVD)^[32]等工艺来制备该类薄膜。虽然这些工艺各有优点,但也有其局限性。例如溶胶-凝胶以及常压或低压 CVD 工艺在低温下沉积过程缓慢,而且制备的薄膜也有可能存在结构缺陷,需要通过后序热处理工艺来减少薄膜中有机组分,进而增加薄膜的密度和折射率,提高其光学性能。采用共溅射或共蒸发等 PVD 工艺比较

难控制 TiSiO 薄膜的化学成分,而且沉积的重复性不好。值得一提的是,低温等离子体增强化学气相沉积是一种控制 TiSiO 薄膜成分和镀膜内应力的较为灵活、有效的工艺,它具有运行气压低、等离子体密度高、电离度高、反应粒子活性高、离子能量低、无高能粒子损伤、无内电极放电、没有污染、有磁场约束减少等离子体与反应室壁的相互作用、薄膜杂质含量少等优点^[51]。目前对于 PECVD 制备 TiSiO 非晶结构光学薄膜的研究还很少,而且大多数学者对该工艺制备薄膜的研究偏重于制备和应用方面^[14, 19, 32, 49-52, 59],对其生长机制的研究较少,并且传统的薄膜及表面研究方法很难得到膜层生长动力学信息。因此如何调控 PECVD 的关键工艺参数,同时分析低温等离子体与薄膜表面的作用机制,使制备的 TiSiO 非晶结构光学薄膜具有均匀的微观形貌和化学成分、非晶态结构、光滑表面以及较高的折射率和透明度,是未来需要解决的课题。

参考文献:

- [1] 万涛. 二氧化钛-聚丙烯酸酯有机-无机杂化材料的研究[D]. 成都: 四川大学, 2006.
WAN Tao. Studies on the titanium dioxide-polyacrylates inorganic-organic hybrid materials[D]. Chengdu: Sichuan University, 2006.
- [2] 王军, 刘莹, 胡静茹. 浸渍式提拉法制备 TiO_2 薄膜的微观结构和润湿性[J]. 表面技术, 2017, 46(2): 58-62.
WANG Jun, LIU Ying, HU Jingru. Microstructure and wettability of TiO_2 thin films prepared by dip coating method[J]. Surface technology, 2017, 46(2): 58-62.
- [3] 王朝勇, 任一新, 李琦轩, 等. 高折射率锐钛矿 TiO_2 薄膜的低温直流磁控溅射制备技术[J]. 表面技术, 2017, 46(5): 177-183.
WANG Chaoyong, REN Yixin, LI Qixuan, et al. Preparation technology of high refractive index anatase TiO_2 film by low temperature magnetron sputtering technique[J]. Surface technology, 2017, 46(5): 177-183.
- [4] DIEBOLD U. The surface science of titania dioxide[J]. Surface science reports, 2003, 48(5-8): 154.
- [5] RAMAMOORTHY M, VANDERBILT D, KING-SMITH R D. First-principles calculations of the energetics of stoichiometric TiO_2 surfaces[J]. Physical review B, 1994, 49(23): 16721-16727.
- [6] BURNSIDE S D, SHKLOVER V, BARBE C, et al. Self-organization of TiO_2 nanoparticles in thin films[J]. Chemistry of materials, 1998, 10(9): 2419-2425.
- [7] HENGERER R, BOLLIGER B, ERBUDAK M, et al. Structure and stability of the anatase TiO_2 (101) and (001) surfaces[J]. Surface science, 2000, 460(1-3): 162-169.
- [8] SHKLOVER V, NAZEERUDDIN M K, ZAKEERUDDIN S M, et al. Structure of nanocrystalline TiO_2 powders and

- precursor to their highly efficient photosensitizer[J]. Chemistry of materials, 1997, 9(2): 430-439.
- [9] FUJISHIMA A, ZHANG X T, TRYK D A. TiO_2 photocatalysis and related surface phenomena[J]. Surface science reports, 2008, 63(12): 515-582.
- [10] CARP O, HUISMAN C L, RELLER A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide[J]. Progress in solid state chemistry, 2004, 32(1-2): 33-177.
- [11] JELLISON G E, BOATNER L A, BUDAI J D, et al. Spectroscopic ellipsometry of thin film and bulk anatase (TiO_2)[J]. Journal of applied physics, 2003, 93(12): 9537-9541.
- [12] KARASINSKI P, TYSZKIEWICZ C, DOMANOWSKA A, et al. Low loss, long time stable sol-gel derived silica-titania waveguide films[J]. Materials letters, 2015, 143: 5-7.
- [13] KERMADI S, AGOUDJIL N, SALI S, et al. Microstructure and optical dispersion characterization of nanocomposite sol-gel TiO_2 - SiO_2 thin films with different compositions[J]. Spectrochimica acta part A: Molecular and biomolecular spectroscopy, 2015, 145: 145-154.
- [14] LI D, CARETTE M, GRANIER A, et al. Effect of ion bombardment on the structural and optical properties of TiO_2 thin films deposited from oxygen/titanium tetraisopropoxide inductively coupled plasma[J]. Thin solid films, 2015, 589: 783-791.
- [15] DAI G Z, CHEN Y, WAN Q, et al. Fabrication and optical waveguide of Sn-catalyzed CdSe microstructures[J]. Solid state communications, 2013, 167: 31-35.
- [16] WANG T J, ZHOU Y F, YU X F, et al. Optical waveguide properties of $\text{Ca}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{Nb}_2\text{O}_6$ crystal formed by oxygen ion irradiation[J]. Nuclear instruments and methods in physics research section B: Beam interactions with materials and atoms, 2015, 354: 187-191.
- [17] VISHWAS M, NARASIMHA RAO K, ARJUNA GOWDA K V, et al. Optical, electrical and dielectric properties of TiO_2 - SiO_2 films prepared by a cost effective sol-gel process[J]. Spectrochimica acta part A: Molecular and biomolecular spectroscopy, 2011, 83(1): 614-617.
- [18] SEDRATI H, BENSABAHA R, BENSOUYAD H, et al. Structural, optical and waveguiding properties improvement of $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ Bragg reflectors processed by the sol-gel method under the effect of Ni-doped TiO_2 and annealing duration[J]. Materials research bulletin, 2014, 57: 287-292.
- [19] KUZMINYKH Y, DABIRIAN A, REINKE M, et al. High vacuum chemical vapour deposition of oxides: A review of technique development and precursor selection [J]. Surface and coatings technology, 2013, 230: 13-21.
- [20] YANG L L, LAI S Y, CHEN J S. Compositional tailored sol-gel SiO_2 - TiO_2 thin films: Crystallization, chemical bonding configuration, and optical properties[J]. Journal of materials research, 2005, 20(11): 3141-3149.
- [21] BRUSATIN G, GUGLIELMI M, INNOCENNI P, et al. Microstructural and optical properties of sol-gel silica-titania waveguides[J]. Journal of non-crystalline solids, 1997, 220(2-3): 202-209.
- [22] KARASINSKI P, TYSZKIEWICZ C, ROGOZINSKI R, et al. Optical rib waveguides based on sol-gel derived silica-titania films[J]. Thin solid films, 2011, 519(16): 5544-5551.
- [23] LOUIS B, KRINS N, FSUSTINI M, et al. Understanding crystallization of anatase into binary $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ sol-gel optical thin films: An in situ thermal ellipsometry analysis [J]. The journal of physical chemistry C, 2011, 115(7): 3115-3122.
- [24] WANG X D, WU G M, ZHOU B, et al. Thermal annealing effect on optical properties of binary TiO_2 - SiO_2 sol-gel coatings[J]. Materials, 2013, 6: 76-84.
- [25] LAIRD R, BELKIND A. Cosputtered films of mixed $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ [J]. Journal of vacuum science and technology A: Vacuum, surfaces and films, 1992, 10(4): 1908-1912.
- [26] WANG X R, MASUMOTO H, SOMENO Y, et al. Microstructure and optical properties of amorphous TiO_2 - SiO_2 composite films synthesized by helicon plasma sputtering[J]. Thin solid films, 1999, 338(1-2): 105-109.
- [27] CHAO S, WANG W H, HSU M Y, et al. Characteristics of ion-beam-sputtered high-refractive-index TiO_2 - SiO_2 mixed films[J]. Journal of the optical society of america A: Optics, image science, and vision, 1999, 16(6): 1477-1483.
- [28] SANKUR H, GUNNING W. Sorbed water and intrinsic stress in composite TiO_2 - SiO_2 films[J]. Journal of applied physics, 1989, 66(2): 4747-4751.
- [29] CHEN J S, CHAO S, KAO J S, et al. Mixed films of TiO_2 - SiO_2 deposited by double electron-beam coevaporation[J]. Applied optics, 1996, 35(1): 90-96.
- [30] HODROJ A, ROUSSEL H, CRISCI A, et al. Density, thickness and composition measurements of TiO_2 - SiO_2 thin films by coupling X-ray reflectometry, ellipsometry and electron probe microanalysis-X[J]. Applied surface science, 2006, 253: 363-366.
- [31] YOON J G, KYOO O H, JIK K Y. Structural and optical properties of TiO_2 - SiO_2 composite films prepared by aerosol-assisted chemical-vapor deposition[J]. Journal of the Korean physical society, 1998, 33: 699-704.
- [32] LEE S M, PARK J H, HONG K S, et al. The deposition behavior of SiO_2 - TiO_2 thin film by metalorganic chemical vapor deposition method[J]. Journal of vacuum science and technology A: Vacuum, surfaces, and films, 2000, 18(5): 2384-2388.
- [33] LAROUCHE S, SZYMANOWSKI H, KLEMBERG-SAPIEHA J E, et al. Microstructure of plasma-deposited $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ optical films[J]. Journal of vacuum science and technology A: Vacuum, surfaces, and films, 2004, 22(4): 1200-1207.
- [34] GRACIA F, YUBERO F, HOLGADO J P, et al. $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ thin films with variable refractive index prepared by ion

- beam induced and plasma enhanced chemical vapor deposition[J]. *Thin solid films*, 2006, 500(1-2): 19-26.
- [35] LIM J W, YUN S J, KIM J H. Optical and electrical properties of $Ti_xSi_{1-x}O_y$ films[J]. *ETRI journal*, 2009, 31(6): 675-679.
- [36] GUNNING W J, HALL R L, WOODBERRY F J, et al. Codeposition of continuous composition rugate filters[J]. *Applied optics*, 1989, 28: 2945-2948.
- [37] NOCUN M, KWASNY S, ZONTEK J. Photodecomposition of Rhodamine B on TiO_2/SiO_2 thin films prepared by sol-gel method[J]. *Materials science-poland*, 2013, 31(1): 88-94.
- [38] 陈晨, 史非, 唐乃岭, 等. TiO_2-SiO_2 复合气凝胶涂层的制备和光催化性能[J]. *大连工业大学学报*, 2012, 31(2): 107-108.
CHEN Chen, SHI Fei, TANG Nai-ling, et al. Preparation of TiO_2-SiO_2 composite aerogel and its photocatalytic activity[J]. *Journal of Dalian Polytechnic University*, 2012, 31(2): 107-108.
- [39] 王睿飞, 赵洪力, 樊庆, 等. 采用 Sol-gel 法制备 SiO_2/TiO_2 光催化双层薄膜[J]. *硅酸盐通报*, 2016, 35(2): 638-645.
WANG Rui-fei, ZHAO Hong-li, FAN Qing, et al. Preparation of photocatalytic double film of SiO_2 and TiO_2 by sol-gel method[J]. *Bulletin of the chinese ceramic society*, 2016, 35(2): 638-645.
- [40] LI L, XIANG H. Preparation and research on TiO_2/SiO_2 nanofilm with high transmittance on solar cell glass[J]. *Materials science forum*, 2009, 803(610): 382-388.
- [41] KERMADI S, AGOUDJIL N, SALI S, et al. Sol-gel synthesis of SiO_2-TiO_2 film as antireflection coating on silicon for photovoltaic application [J]. *Materials science forum*, 2009, 798(609): 221-224.
- [42] 杨春晓, 黄洪, 黄涛, 等. 多孔 TiO_2/SiO_2 复合薄膜的制备及其超亲水性机理[J]. *应用化工*, 2013, 42(7): 1174-1179.
YANG Chun-xiao, HUANG Hong, HUANG Tao, et al. Preparation and superhydrophilic mechanism of porous TiO_2/SiO_2 composite thin film[J]. *Applied chemical industry*, 2013, 42(7): 1174-1179.
- [43] CHEN X B, MAO S S. Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications, and applications [J]. *Chemical reviews*, 2007, 107(7): 2891-2959.
- [44] BELKIND A. Cosputtering and serial cosputtering using cylindrical rotatable magnetrons[J]. *Journal of vacuum science and technology A: Vacuum, surfaces, and films*, 1993, 11(4): 1501-1510.
- [45] CHRISTOPHOROU L G, OLTHOFF J K. Fundamental electron interactions with plasma processing gases [M]. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2004: 88-89.
- [46] EIAMCHAI P, CHINDAUDOM P, POKAIPISIT A, et al. A spectroscopic ellipsometry study of TiO_2 thin films prepared by ion-assisted electron-beam evaporation original research article[J]. *Current applied physics*, 2009, 9(3): 707-712.
- [47] LEPRINCE-WANG Y, SOUCHE D, YU-ZHANG K, et al. Relations between the optical properties and the microstructure of TiO_2 thin films prepared by ion-assisted deposition[J]. *Thin solid films*, 2000, 359(2): 171-176.
- [48] MERGEL D, BUSCHENDORF D, EGGERT S, et al. Density and refractive index of TiO_2 films prepared by reactive evaporation[J]. *Thin solid films*, 2000, 371(1-2): 218-224.
- [49] KOZMA P, KEHL F, EHRENTREICH-FORSTER E, et al. Integrated planar optical waveguide interferometer biosensors: A comparative review[J]. *Biosensors and bioelectronics*, 2014, 58: 287-307.
- [50] GRIVAS C. Optically pumped planar waveguide lasers, Part I: Fundamentals and fabrication techniques[J]. *Progress in quantum electronics*, 2011, 35(6): 159-239.
- [51] FRIEDRICH J. The plasma chemistry of polymer surfaces: Advanced techniques for surface design[M]. Weinheim: Wiley-VCH, 2012: 38-39.
- [52] RANGARAJAN B, KOVALGIN A Y, SCHMITZ J. Deposition and properties of silicon oxynitride films with low propagation losses by inductively coupled PECVD at 150°C [J]. *Surface and coatings technology*, 2013, 230: 46-50.
- [53] AKKAYA U. Optical and structural properties of sol-gel derived brookite TiO_2-SiO_2 nano-composite films with different $SiO_2 : TiO_2$ ratios[J]. *Optik*, 2016, 127: 6439-6445.
- [54] BANDAR A. Influence of anatase titania nanoparticles content on optical and structural properties of amorphous silica [J]. *Materials research bulletin*, 2017, 89: 286-291.
- [55] HALIN D, ABDULLAH M, MAHMED N, et al. Synthesis and characterization of TiO_2/SiO_2 thin film via sol-gel method[J]. *IOP conference series: materials science and engineering*, 2017, 209: 012002.
- [56] WANG Y, XING Z, LI Z, et al. Facile synthesis of high-thermostably ordered mesoporous TiO_2/SiO_2 nanocomposites: an effective bifunctional candidate for removing arsenic contaminations[J]. *Journal of colloid and interface science*, 2017, 485: 32-38.
- [57] LI D, ELISABETH S, GRANIER A, et al. Structural and optical properties of PECVD TiO_2-SiO_2 mixed oxide films for optical applications[J]. *Plasma processes and polymers*, 2016, 13: 918-928.
- [58] GAZAL Y, DUBLANCHE-TIXIER C, ANTOINE A, et al. Elaboration of nanostructured TiO_2/SiO_2 films by plasma enhanced chemical vapor deposition at atmospheric pressure[J]. *Thin solid films*, 2016, 619: 137-143.
- [59] HENDRIX Y, LAZARO A, YU Q, et al. Titania-silica composites: A review on the photocatalytic activity and synthesis methods[J]. *World journal of nano science and engineering*, 2015, 5: 161-177.