

文章编号: 0258-7025(2004)06-0701-04

沉积温度对电子束蒸发沉积 ZrO_2 薄膜性质的影响

邵淑英, 范正修, 范瑞瑛, 贺洪波, 邵建达

(中国科学院上海光学精密机械研究所光学薄膜技术研究与发展中心, 上海 201800)

摘要 ZrO_2 薄膜样品在不同的沉积温度下用电子束蒸发的方法沉积而成。利用 X 射线衍射(XRD)仪和原子力显微镜(AFM)检测了 ZrO_2 薄膜的晶体结构和表面形貌,发现室温下沉积 ZrO_2 薄膜样品为非晶结构,随着沉积温度升高, ZrO_2 薄膜出现明显的结晶现象,在薄膜中同时存在四方相及单斜相。薄膜表现为自由取向生长,晶粒尺寸随沉积温度升高而增大。同时发现薄膜中的残余应力随沉积温度的升高,由张应力状态变为压应力状态,这一变化主要是薄膜结构变化引起的内应力的作用结果。同时讨论了不同沉积温度对 ZrO_2 薄膜光学性质的影响。

关键词 薄膜物理学; ZrO_2 薄膜; 电子束蒸发; 沉积温度

中图分类号 O 484.4 **文献标识码** A

Influence of Deposition Temperature on the Properties of ZrO_2 Films Prepared by Electron Beam Evaporation

SHAO Shu-ying, FAN Zheng-xiu, FAN Rui-ying, HE Hong-bo, SHAO Jian-da

(Research & Development Center for Optical Thin Film Coatings, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

Abstract ZrO_2 films have been prepared by electron beam evaporation at different deposition temperature. The films have been characterized by X-ray diffraction (XRD) and atom force microscopy (AFM). At room temperatures, the structure of ZrO_2 films is amorphous. With the increase of deposition temperature, the films begin to crystallize. Both tetragonal and monoclinic phases have been found. All films show random orientation. The crystallite size increases as deposition temperature increases. The residual stress of ZrO_2 films varies from tensile to compressive which was mainly caused by intrinsic stress. The influence of deposition temperature on the optical properties of ZrO_2 films has been also discussed.

Key words thin film physics; ZrO_2 films; electron beam evaporation; deposition temperature

1 引言

ZrO_2 薄膜因其具有高折射率、从深紫外到中红外波段的低吸收率及很高的抗激光损伤阈值而被广泛应用于光学镀膜中。 ZrO_2 薄膜通常存在单斜^[1,2]、四方^[3]、立方^[4]三种晶相及非晶^[5]结构。其最终结构依赖于薄膜制备的方法及制备时的工艺条件。关于 ZrO_2 薄膜的制备方法已报道的有反应电子束蒸发^[6]、溅射^[3,7]、离子辅助沉积^[6]、脉冲激光沉

积^[8]及溶胶-凝胶^[9,10]等工艺。本文研究了沉积温度对电子束蒸发 ZrO_2 薄膜结构及性质的影响。另外, ZrO_2 薄膜中的残余应力对附着力及其他一些性质有很大影响,因此对沉积温度对残余应力的影响也进行了讨论。

2 实验方法

ZrO_2 薄膜样品在 ZZSX-800F 型真空物理气相

收稿日期: 2003-04-18; 收到修改稿日期: 2003-05-20

作者简介: 邵淑英(1975—),女,中国科学院上海光学精密机械研究所光学薄膜技术研究与发展中心博士研究生,主要从事光学薄膜残余应力方面的研究。E-mail: shaoshuying@mail.siom.ac.cn

沉积(PVD—Physical Vapor Deposition)镀膜系统中用电子束蒸发方法沉积而成,基底为 $\phi 30 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ 的BK7玻璃片。镀膜前先将基片放在丙酮或酒精中进行超声波清洗,然后用酒精清洗、烘干。所有镀膜过程的本底真空度为 $2.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$,充氧后真空度为 $4.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 。沉积温度分别为室温, 190°C , 260°C , 350°C ,沉积速率为 0.5 nm/s 。所有镀膜过程的控制波长为 550 nm ,由NKD-7000分光光度计所测膜厚在 $540 \sim 590 \text{ nm}$ 范围内。

采用MXP18AHF型X射线衍射(XRD)仪测量并分析了 ZrO_2 薄膜的微结构随沉积温度的变化,衍射角 2θ 变化范围为 $25^\circ \sim 80^\circ$,步长为 0.02° 。由X射线衍射谱图拟合出衍射峰的半高宽(FWHM),根据Scherrer公式, ZrO_2 晶粒尺寸 D 可表示为: $D = k\lambda / (\beta \cos\theta)$,其中系数 $k = 0.9$, β 为衍射峰半高宽, $\lambda_{\text{Cu K}\alpha} = 0.15418 \text{ nm}$, θ 为布拉格衍射角。

用NanoScope III a型原子力显微镜(AFM)对 ZrO_2 薄膜样品表面形貌进行了观察,同时测得了样品的表面粗糙度。

在膜厚和曲率半径已知的情况下,应力可由Stoney公式给出

$$\sigma = \frac{E_s t_s^2}{6(1 - \gamma_s) t_f} \left(\frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_1} \right)$$

式中 t_s 和 t_f 分别为基底和薄膜的厚度, E_s (81 GPa)和 γ_s (0.208)分别为基底的弹性模量和泊松比, R_1 , R_2 分别为镀膜前后基片的曲率半径。 R_1 , R_2 由ZYGO Mark III-GPI数字波面干涉仪测得。

3 结果与分析

图1所示为不同沉积温度下 ZrO_2 薄膜的X射线衍射谱图。室温下制备的 ZrO_2 薄膜样品中没有衍射峰出现,说明 ZrO_2 薄膜没有出现结晶现象,其结构为非晶态;沉积温度 190°C 时, ZrO_2 薄膜样品中已出现了明显的结晶现象,晶相为四方相(t -tetragonal)与单斜相(m -monoclinic)的混合物,单斜相的衍射峰比较微弱,四方相明显占优势,在 30° 和 35° 衍射角附近的四方相 $t(111)$ 和 $t(200)$ 晶向的衍射峰强度很高,而且比较尖锐,表明 ZrO_2 薄膜已经基本完成了从非晶态向四方晶相的转变;沉积温度进一步升高时, $t(111)$ 晶向衍射峰强度明显减弱,而 $t(200)$ 晶向的衍射峰强度有所增强,同时单斜相 $m(-221)$ 晶向衍射强度也有所增强。说明

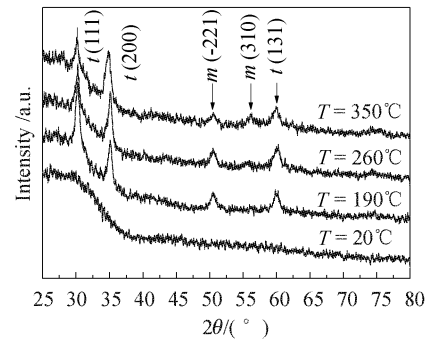


图1 不同沉积温度下 ZrO_2 薄膜的X射线衍射谱
Fig. 1 XRD spectra of the ZrO_2 films deposited at different temperature

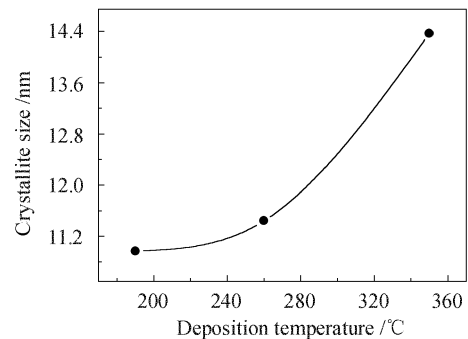


图2 ZrO_2 薄膜样品晶粒尺寸随沉积温度的变化曲线
Fig. 2 Grain size of ZrO_2 films deposited at different temperature

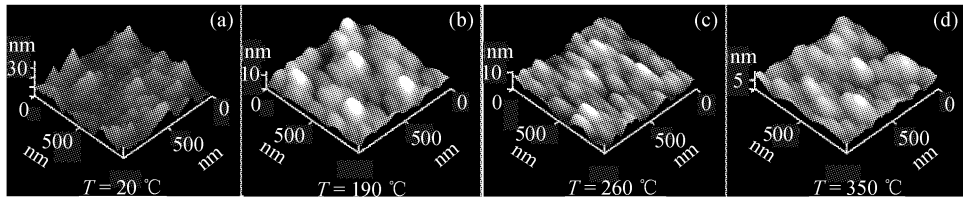
随着温度升高,薄膜的结晶程度不断增大。

从整个结构变化过程来看,随着温度升高, ZrO_2 薄膜结晶程度增强,结晶过程表现为自由取向生长。

通过对四方相 $t(111)$ 晶向衍射峰半高宽的拟合,计算出了不同沉积温度下 ZrO_2 薄膜的平均晶粒尺寸,其变化曲线如图2所示。因为室温下薄膜为非晶态,没有明显的衍射峰存在,因此其颗粒尺寸没有给出。由图可以看出,随沉积温度升高,薄膜晶粒平均尺寸不断增大。这主要是由沉积温度改变使得沉积粒子能量变化引起的。沉积温度升高,沉积粒子能量增大,其表面活动能力增强,能够在沉积表面进行充分的扩散,形成较大尺寸的晶粒^[11]。

图3所示为不同沉积温度下 ZrO_2 薄膜的表面形貌照片。图3(a)为室温下沉积 ZrO_2 薄膜的表面形貌,由图可以看出,薄膜表面很粗糙,起伏达 30 nm ,没有晶粒出现。根据X射线衍射分析,室温下沉积 ZrO_2 薄膜没有结晶,其结构为非晶结构。

图3(b)所示为沉积温度 190°C 条件下 ZrO_2 薄

图 3 不同沉积温度下 ZrO_2 薄膜样品的表面形貌Fig. 3 Surface morphology of ZrO_2 films deposited at different temperatures

膜样品的表面形貌。薄膜表面已经出现了少量柱状晶,但晶粒分布并不均匀,还有非晶态 ZrO_2 存在。同时薄膜表面起伏减小为 10 nm。结合 X 射线衍射分析,这些尺寸较大的晶粒大部分为四方相晶粒。

图 3(c)所示为沉积温度 260 °C 条件下 ZrO_2 薄膜样品的表面形貌。大晶粒数量增多,分布趋于均匀,与 X 射线衍射薄膜结晶度增强的结论一致。

图 3(d)所示为 350 °C 沉积条件下 ZrO_2 薄膜样品的表面形貌。柱状晶粒进一步增大,晶粒尺寸差别比较大,但整个膜面趋于平整,起伏只有 5 nm。根据 X 射线衍射分析,这时薄膜的结晶程度增强,同时有新的单斜晶相出现,晶粒尺寸较小,因此薄膜表面较大的晶粒为四方相,而较小的为单斜相晶粒。

图 4 所示为 ZrO_2 薄膜样品表面粗糙度随沉积温度的变化曲线。从图 4 可以看出,均方根粗糙度 (RMS)、算术平均粗糙度 (R_a) 和 X 射线衍射及表面形貌的观察结果有共同的突变情况。沉积温度为室温时,膜面凹凸不平,均方根粗糙度为 4.823 nm, R_a 为 3.711 nm;随沉积温度由室温升高到 190 °C,表面粗糙度急剧减小,均方根粗糙度变为 1.404 nm, R_a 变为 1.133 nm,这之后膜面粗糙度的变化趋于平缓。粗糙度减小的原因是温度升高,使得沉积粒子能够进行充分的表面扩散,均匀地沉积。

图 5 所示为 ZrO_2 薄膜样品中残余应力随沉积

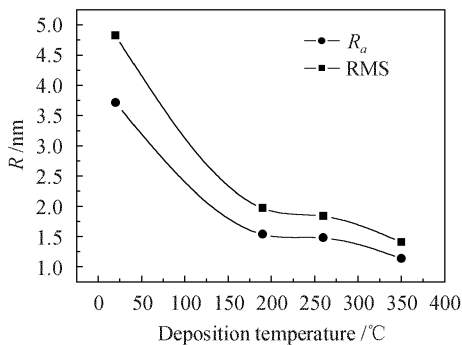
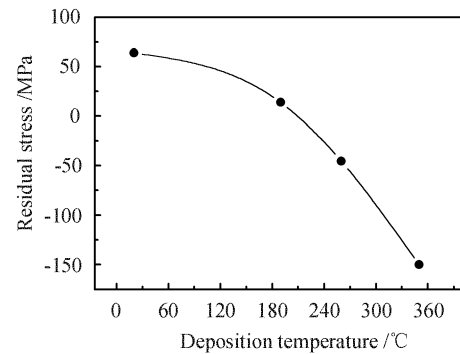
图 4 ZrO_2 薄膜表面粗糙度随沉积温度的变化曲线Fig. 4 Influence of deposition temperature on roughness of ZrO_2 films图 5 ZrO_2 薄膜残余应力与沉积温度的关系

Fig. 5 Deposition temperature versus residual stress

温度的变化曲线。由图可以看出,在室温下薄膜中的残余应力为张应力,其值约为 64 MPa;沉积温度升高到 190 °C 时,残余应力值接近零;温度进一步升高,残余应力由张应力状态转变为压应力状态,且压应力值随沉积温度升高而增大。

一般来说,薄膜中的残余应力是热应力与内应力共同作用的结果,而热应力可由公式 $\sigma_{th} = \left(\frac{E_f}{1-\nu_f} \right) (\alpha_f - \alpha_s) (T_1 - T_0)$ 计算得出,其中 E_f, ν_f 分别为薄膜的杨氏模量和泊松比, $\alpha_f = 10.2 \times 10^{-6} / K$ 及 $\alpha_s = 7.1 \times 10^{-6} / K$ 分别为 ZrO_2 薄膜与基底的热膨胀系数, T_1 和 T_0 分别为镀膜时及镀膜后的温度。因此由以上公式计算出的应力值为正值且随沉积温度升高而增大,这与实际残余应力的发展趋势正好相反,说明热应力不是影响薄膜最终残余应力的主导因素,内应力的作用决定了残余应力的发展方向。结合图 1 对薄膜的 X 射线衍射分析可知,残余应力主要是由 ZrO_2 薄膜结构的复杂变化引起的内应力的作用结果。

图 6 所示为不同沉积温度下 ZrO_2 薄膜的透射光谱,通过对透射光谱的拟合得到的不同波长处折射率随沉积温度的变化曲线如图 7 所示。当沉积温度由室温升高到 350 °C,薄膜在 550 nm 波长处的折射率由 1.91 升高到 2.0。薄膜折射率的升高是由

于其堆积密度增大引起的,结合图 1 X 射线衍射分析,图 2 晶粒平均尺寸及图 3 表面形貌的变化可以看出,随沉积温度升高,结晶程度增强,晶粒平均尺寸增大,意味着空位等缺陷减少,薄膜更加致密。因此折射率的变化是由薄膜结构改变引起的。另外,从曲线的发展逐渐趋于平缓可以看出,当沉积温度超过一定值时,折射率有下降的可能。

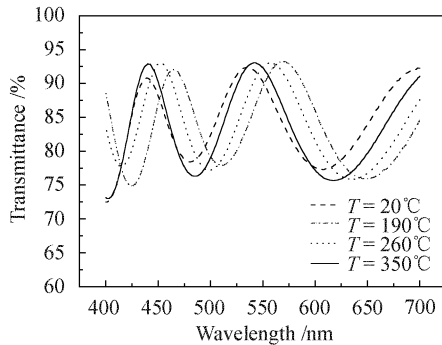


图 6 ZrO_2 薄膜透过率光谱随沉积温度及波长的变化
Fig. 6 Transmittance spectra as a function of substrate temperature and wavelength for ZrO_2 films

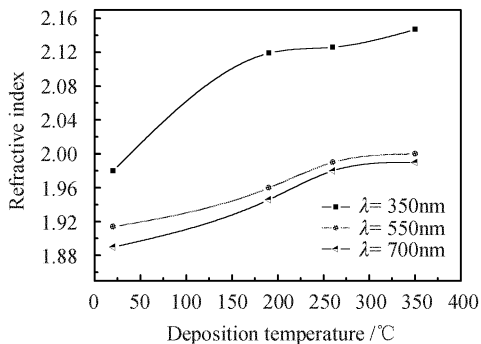


图 7 ZrO_2 薄膜折射率随沉积温度的变化
Fig. 6 Influence of deposition temperature on refractive index of ZrO_2 films

4 结 论

1) 室温下沉积的 ZrO_2 薄膜样品为非晶态,随沉积温度升高出现了明显的结晶现象,主要为四方相及少量单斜相,所有薄膜样品表现为自由取向

生长。

2) 薄膜晶粒尺寸随沉积温度升高而增大,而薄膜表面粗糙度随沉积温度升高而减小。

3) ZrO_2 薄膜中的残余应力随温度升高从张应力状态逐渐变为压应力状态,在这一变化过程中,由结构变化引起的内应力起了主导作用,热应力抵消了部分内应力。

4) 在实验温度范围内, ZrO_2 薄膜的折射率随沉积温度升高而增大。

参 考 文 献

- 1 A. Lubig, Ch. Buchal, D. Guggi *et al.*. Epitaxial growth of monoclinic and cubic ZrO_2 on Si (100) without prior removal of the native SiO_2 [J]. *Thin Solid Films*, 1992, **217**:125~128
- 2 S. Ben Amor, B. Rogier, G. Baud *et al.*. Characterization of zirconia films deposited by r. f. magnetron sputtering [J]. *Materials Science and Engineering*, 1998, **B57**:28~39
- 3 J. S. Kim, H. A. Marzouk, P. J. Reucroft. Deposition and structural characterization of ZrO_2 and yttria-stabilized ZrO_2 films by chemical vapor deposition [J]. *Thin Solid Films*, 1995, **254**:33~38
- 4 R. Guinebreteire, B. Soulestin, A. Dager. XRD and TEM study of heteroepitaxial growth of zirconia on magnesia single crystal [J]. *Thin Solid Films*, 1998, **319**:197~201
- 5 N. Iwamoto, Y. Makino, M. Kamai. Characterization of r. f. -sputtered zirconia coating [J]. *Thin Solid Films*, 1987, **153**:233~241
- 6 M. G. Krishna, K. N. Rao, S. Mohan. A comparative study of the optical properties of zirconia thin films prepared by ion-assisted deposition [J]. *Thin Solid Films*, 1992, **207**:248~251
- 7 M. Boulouz, A. Boulouz, A. Giani *et al.*. Influence of substrate temperature and target composition on the properties of yttria-stabilized thin films grown by r. f. reactive magnetron sputtering [J]. *Thin Solid Films*, 1998, **323**:85~92
- 8 A. Husmann, J. Gottmann, T. Klotzbücher *et al.*. Pulsed laser deposition of ceramic thin films using different laser sources [J]. *Surface and Coating Technology*, 1998, **100**~**101**:411~414
- 9 R. Brenier, A. Gagnaire. Densification and aging ZrO_2 film prepared by sol-gel [J]. *Thin Solid Films*, 2001, **392**:142~148
- 10 A. Mehner, H. Klümper-Westkamp, F. Hoffman *et al.*. Crystallization and residual stress formation of sol-gel-derived zirconia films [J]. *Thin Solid Films*, 1997, **308**~**309**:363~368
- 11 L. Actuok. *Thin Film! Physics* [M]. Beijing: Science Press, 1986. 68~112
- L. 埃克托瓦. 薄膜物理学 [M]. 北京: 科学出版社, 1986. 68~112