

文章编号: 0258-7025(2004)Supplement-0519-03

不同氧分压下 ZrO_2 薄膜特性研究

张东平, 邵建达, 邵淑英, 齐红基, 高卫东, 范正修

(中国科学院上海光学精密机械研究所薄膜中心, 上海 201800)

摘要 在不同的氧分压下用电子束热蒸发的方法生长了氧化锆薄膜。通过扫描探针显微镜、分光光度计、X射线衍射、激光损伤阈值(LIDT)测量等,研究了沉积中氧分压对 ZrO_2 薄膜的微结构、光学性质、激光损伤阈值等的影响。

关键词 光学薄膜材料; 氧分压; 表面粗糙度; 激光损伤阈值

中图分类号 O484.5

文献标识码 A

Characters Study of the ZrO_2 Films in Different Oxygen Partial Pressure

ZHANG Dong-ping, SHAO Jian-da, SHAO Shu-ying, Qi Hong-ji

GAO Wei-dong, FAN Zheng-xiu

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

Abstract ZrO_2 films were deposited by electron beam evaporation in different oxygen pressure. The effect of oxygen pressure during film deposition on the films' microstructure, optical characters and laser induced damage threshold (LIDT) were studied by scanning probe microscopy, optical spectrometer and LIDT measurement.

Key words optical film material; oxygen partial pressure; surface roughness; laser induced damage threshold (LIDT)

1 引言

氧化锆是最常用的光学薄膜材料之一,它通常作为高折射率材料与其他低折射率材料一起设计成符合各种不同要求的多层膜系。在膜系设计时最重要的参量就是薄膜的折射率以及消光系数等光学常数,而这些参量与薄膜的沉积工艺有着密切的关系^[1-3]。金属氧化物沉积中氧分压是一个非常敏感的因素,氧分压过高或过低都对薄膜性质产生负面的影响。作为金属氧化物的氧化锆,在采用电子束热蒸发沉积过程中由于温度很高,一般都会出现失氧现象,这时如果不补充适量的氧气,就会使氧化锆的化学计量比发生改变,这样会使薄膜的性质也随之发生改变,所以一般在蒸发过程中要通入适量的氧气。但是充氧量的多少对薄膜的诸多性质将会产生重要的影响。本文将对不同氧分压下生长的氧化锆薄膜的微结构、光学性质、激光损伤阈值等进行较为系统的研究,这对于优良光学性能的光学多层膜的制备具有重要的意义。

2 样品制备

以 K9 玻璃作为衬底,采用电子束热蒸发的方

法制备 ZrO_2 薄膜。设定烘烤温度为 300 °C,烘烤时间为 2 h。本底真空为 3×10^{-3} Pa,用光控极值法对膜厚进行控制,控制波长为 550 nm,设计膜厚为 6 H。沉积过程中,不同的样品其他条件保持一定,只改变氧分压来实现的,沉积时本底真空为 3×10^{-3} Pa,样品 A 为在本底真空情形下沉积的,样品 B, C, D, E 为充氧的情况下沉积的,其氧分压分别为 5×10^{-3} Pa, 7×10^{-3} Pa, 9×10^{-3} Pa, 11×10^{-3} Pa。所有样品的沉积速率约为 0.3 nm/s。

3 实验过程

用扫描探针显微镜(SPM)对其表面形貌和均方根粗糙度(RMS)进行测量,测量范围为 $5 \mu m \times 5 \mu m$ 。用 Lambda900 分光光度计测量了样品的透射谱,波长分辨率为 1 nm,测量范围为 350~1500 nm。用 RIGAKU/MAX-3C X 射线衍射仪对样品进行了物相分析,采用 Cu 的 $K\alpha$ 线(波长为 0.15406 nm)激发。用波长为 1064 nm Nd:YAG 电光调 Q 单模激光对薄膜的激光损伤阈值 (LIDT) 进行测量,测量方式为 1-on-1,脉冲宽度为 12 ns。

基金项目: 国家 863 高技术项目课题(2003AA842040)资助课题。

作者简介: 张东平(1972-),男,中国科学院上海光学精密机械研究所博士研究生,主要从事高功率激光薄膜研究。

E-mail: zdp@siom.ac.cn

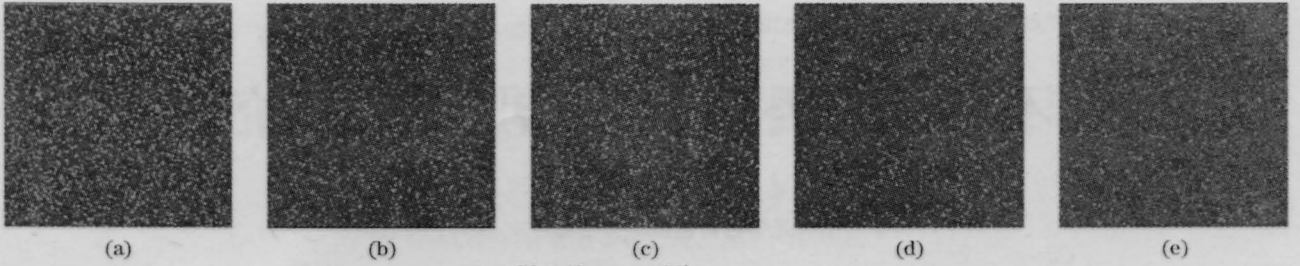


图1 样品的SPM形貌(5 μm×5 μm)

Fig.1 SPM images of the samples(5 μm×5 μm)

4 实验结果与分析

4.1 表面微结构

氧化锆薄膜沉积中的氧分压大小对薄膜的微观结构有着直接的影响。图1所示为样品的二维扫描探针显微形貌图,(a)~(e) 对应着沉积中氧分压分别为 3×10^{-3} Pa, 5×10^{-3} Pa, 7×10^{-3} Pa, 9×10^{-3} Pa, 11×10^{-3} Pa。我们看到随着氧分压的增加,薄膜的粗糙度逐渐下降,表面趋于平坦。氧分压越大,分子的平均自由程越短,分子之间的碰撞越频繁,因而其到达衬底时能量也越低。在低的氧分压下,膜料分子到达衬底表面时能量较大,将会在其表面上进行迁移,直至找到使系统总能量最低的地方并停止下来,这样便会有利于结晶并形成大的晶粒;随着氧分压的增加,膜料分子在到达衬底过程中与氧分子的碰撞几率加大,能量损失严重,这样到达薄膜表面时其能量相对较小,在衬底表面的迁移减弱,不易形成大的晶粒,在膜料分子能量非常低时沉积的薄膜一般为更平坦的非晶,所以表面粗糙度降低^[4]。

4.2 X射线物相分析

图2为在不同氧分压下得到的样品的X射线衍射谱,我们看到,样品A,B,C,D在 34° 附近有一较强的衍射峰,在 50° 和 60° 附近也有两个比较微弱的衍射峰,与标准衍射卡比较可以知道,它们分别对

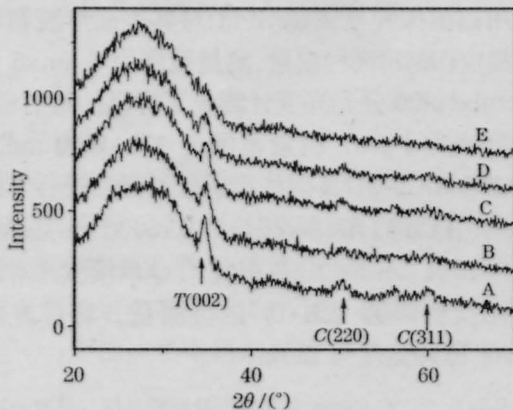


图2 样品的X射线衍射谱

Fig.2 X-ray diffraction spectra of the samples

应着氧化锆四方相 $T(002)$ 和立方相 $C(220)$, $C(311)$ 的衍射峰,并且四方相衍射峰最强,这说明在薄膜中开始是多相共存的,主要以四方相为主。随着氧分压的增大, $T(002)$ 衍射峰强度逐渐减弱,半高宽也逐渐宽化,当氧分压达到 11×10^{-3} Pa时衍射峰几乎完全消失;对于 $C(220)$ 和 $C(311)$ 的衍射峰,在所有的样品中其峰值都较弱,而且随着氧分压的增加也是减弱的。对于样品E则基本上完全是非晶,没有一个明显的特征峰。通过以上分析知道,薄膜中晶粒主要是四方晶相,并且随着氧分压的增加,其结晶度逐渐降低,晶粒线度逐渐变小,最后变成完全的非晶^[4],所以薄膜的粗糙度逐渐降低,这与我们扫描探针显微镜测量得到的结果是一致的。

4.3 光学性质

图3为根据样品的透射谱算得在550 nm处薄膜的折射率与氧分压的关系。薄膜的折射率随着氧分压的增加而降低,是由于氧分压增加引起膜料分子在衬底表面迁移率降低的结果。在高的氧分压下,膜料分子在衬底表面的迁移率较低,薄膜的生长呈现出三维岛状生长机制,这样易于形成空隙率高的柱状结构;在低氧分压下,在衬底表面的迁移率大,薄膜的生长呈现出准二维生长机制,一般是生长完一层后再生长下一层,所以这样可达到较高的堆积密度,堆积密度的差异引起折射率的差异^[4]。

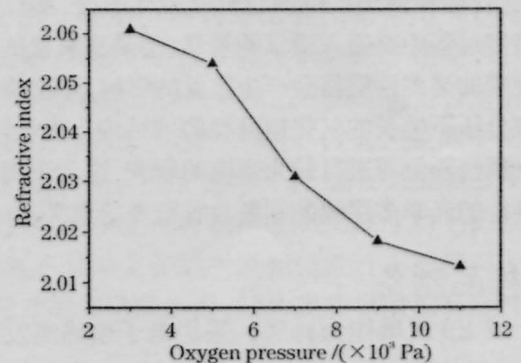


图3 薄膜折射率随氧分压的变化关系

Fig.3 Relation between the refractive index and oxygen pressure

4.4 激光损伤阈值

如图4是五个样品的损伤阈值与氧分压的关系,我们看到,随着氧分压的增加,开始时损伤阈值逐渐升高,从未充氧时的 $18.5 J/cm^2$ 升高到 $9 \times 10^{-3} Pa$ 时达到最大 $26.7 J/cm^2$, 当氧分压再增加到 $11 \times 10^{-3} Pa$ 时,发现损伤阈值则直线下降。由前面分析我知道,在高的氧分压下薄膜具有低的堆积密度,当薄膜受到激光辐照时,膜料受热膨胀时将具有一定的缓冲空间,因而可以避免损伤的发生。但是当氧分压过高时,薄膜的空隙率非常大,此时薄膜本身的结构比较松散,再加之吸水严重,所以其激光损伤阈值会大幅下降,所以氧分压存在最佳值。

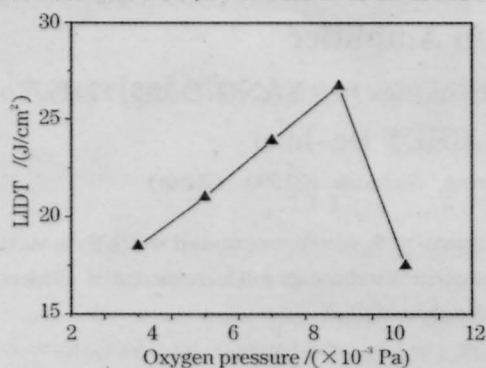


图4 氧分压与激光损伤阈值的关系

Fig.4 Relation between oxygen pressure and LIDT

5 结论

不同的氧分压下生长的氧化锆薄膜的结构与性质存在明显的差异,通过分析,可以得到以下结论:

- 1) 薄膜的表面粗糙度随着氧分压的增加而降低。
- 2) 随着氧分压的增加,薄膜的折射率逐渐降低。
- 3) 随着氧分压的增加,薄膜的激光损伤阈值逐渐升高,但是存在一个最佳值,当氧分压大于这个最佳值时,激光损伤阈值又会下降。

参考文献

- 1 D. Reicher, K. Jungling. Influence of crystal structure on the light scatter of zirconium oxide films[J]. *Appl. Opt.*, 1997, **36**:1626-1636
- 2 J. A. Dobrowolski, P. D. Grant, R. Simpson *et al.*. Investigation of the evaporation process conditions on the optical constants of zirconia films[J]. *Appl. Opt.*, 1989, **28**: 3997-4005
- 3 T. Koch, P. Ziemann. Effects of ion-assisted deposition on the growth of zircon films[J]. *Thin Solid Films*, 1997, **303**: 122-127
- 4 P. T. Gao, L. J. Meng, M. P. dos Santos *et al.*. Influence of sputtering pressure on the structure and properties of ZrO_2 films prepared by Rf reactive sputtering[J]. *Appl. Sur. Sci.*, 2001, **173**: 84-90
- 5 H. J. Cho, C. K. Hwang. Optical inhomogeneity and microstructure of ZrO_2 thin films prepared by ion-assisted deposition[J]. *Appl. Opt.*, 1996, **35**: 5545-5552
- 6 M. Alvisi, F. D. Tomasi, M. R. Perrone *et al.*. Laser damage dependence on structural and optical properties of ion-assisted HfO_2 thin films[J]. *Thin Solid Films*, 2001, **396**: 44-52