

文章编号: 0258-7025(2008)10-1600-05

三种不同后处理方式对 ZrO_2 薄膜性能的影响

王聪娟 晋云霞 邵建达 范正修

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘要 采用有氧热处理、激光预处理和离子后处理三种方式对电子束蒸发(EBE)制备的单层 ZrO_2 薄膜进行了后处理,并分别对样品的光学性能和抗激光损伤阈值(LIDT)特性进行了研究。实验结果表明,热处理方式可以有效排除膜层内吸附的水气,弥补薄膜制备过程中的氧损失,使得光谱短移、吸收减小、损伤阈值增高;激光预处理过程可以在一定程度上减少缺陷、提高损伤阈值,但对膜层的光谱和吸收情况没有明显的改善作用;而离子后处理能够提高膜层的堆积密度、减少缺陷、降低吸收从而提高损伤阈值。由于三种方式处理机制不同,在实际应用中应根据膜层的性能选择合适的处理方式。

关键词 薄膜;氧化锆;抗激光损伤阈值;退火;激光预处理;离子后处理

中图分类号 O 484 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL20083510.1600

Influence of Three Post-Treatment Methods on Properties of ZrO_2 Thin Films

Wang Congjuan Jin Yunxia Shao Jianda Fan Zhengxiu

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

Abstract Heat treatment with oxygen, laser conditioning and ion post-treatment were post processed respectively on ZrO_2 single layers deposited by electron beam evaporation (EBE). Optical properties and laser-induced damage threshold (LIDT) of the films were studied. It is found that heat treatment can get rid of the hydrosphere adsorbed in the coating, offset the lost of oxygen in the deposition, which leads to a short shift of spectra curve, a decrease of absorption and an increase of LIDT. Laser pretreatment could wipe off the defects at a certain extent and increase the LIDT, but has no use in spectrum and absorption. And ion post-treatment could increase the stack density, lessen the defects, reduce the absorption and improve the LIDT. Each method has its own treat mechanism, and the most suitable method should be chosen according to the characteristics of the coatings.

Key words thin film; oxide zirconium; laser-induced damage threshold; anneal; laser conditioning; ion post-treatment

1 引 言

ZrO_2 具有高熔点(2608 $^{\circ}C$)、较高的介电常数和折射率,在可见和近红外区域有很高的透明度,同时具有良好的机械性能、化学惰性和较高的激光损伤阈值,在高功率激光薄膜中获得了重要应用^[1~4]。 ZrO_2 薄膜的制备方法有化学气相沉积(CVD)^[5]、离子辅助沉积^[6]和电子束蒸发沉积^[7]等。但随着现代激光技术对激光薄膜性能的要求逐步提高,在目前的制备工艺条件下,它的损伤阈值很难有明显的改

进,因此运用各种后处理技术就成为解决这一问题的另一途径。

热处理、激光预处理^[8]和氧离子后处理^[9]是在较为常用的后处理手段。热处理技术是指在一定温度下进行有氧退火,可以弥补镀膜过程中的失氧,具有释放应力的作用,操作简便,因此成为最为普遍的一种后处理技术;激光预处理是指以低于阈值的激光辐照薄膜元件,使其损伤阈值得以提高的技术,但是它改变抗激光损伤阈值(LIDT)的能力对薄膜

收稿日期:2008-01-28;收到修改稿日期:2008-02-25

基金项目:国家自然科学基金(60608020)资助项目。

作者简介:王聪娟(1980—),女,河北人,博士研究生,主要从事离子束技术在光学薄膜中的应用研究。

E-mail:leeloocong@siom.ac.cn

导师简介:邵建达(1964—),男,浙江人,研究员,博士生导师,主要从事光学薄膜技术与光电信息功能薄膜的研究工作。

E-mail:jdshao@opfilm.com

材料和膜系有很强的依赖性,并且较高的时耗也是限制其应用的重要原因;离子后处理技术是继离子技术广泛应用后兴起的一种新的处理技术,是指在镀膜完成后采用一定能量和束流的离子流轰击膜层,使其性质发生改变,具有操作简便和效率高的特点,因此很有研究价值。

本文通过对 ZrO_2 单层膜进行以上三种方式的后处理,对比三种方法在光学和结构性能、抗激光损伤阈值等方面产生的影响,并对三种方法的影响机制进行了分析。

2 实验

在 K9 玻璃基底上用电子束热蒸发方法沉积了 8 倍于 $\lambda/4$ 光学厚度的 ZrO_2 薄膜, ZrO_2 膜料为纯度 99.99% 的块状材料。烘烤温度为 300 °C, 烘烤时间为 2 h。本底真空为 3.0×10^{-3} Pa, 蒸发真空 5.0×10^{-2} Pa, 充气种类为氧气。用光控极值监控技术对膜厚进行控制, 控制波长 500 nm。

制备的样品分成 ABCD 四组。其中, A 组样品未经过任何后处理, B 组样品在空气中退火 3 h, 退火温度为 573 K; C 组样品在空气中进行激光预处理, 所采用的激光光斑大小 0.0013 cm^2 , 步长

200 μm , 起始能量密度为 4.0 J/cm^2 , 能量台阶 1.6 J/cm^2 , 共 4 个台阶; D 组样品则在真空室内用氧等离子体进行轰击, 所用离子源为 End-Hall 型, 阳极电压为 120 V, 阳极电流为 3 A, 工作气体采用纯度为 99.99% 的氧气。

3 实验结果及分析

3.1 透射率的测量

样品透射率的测量使用 Perkin Elmer 公司生产的 Lambda900 分光光度计, 其仪器透射率测量精度 $\pm 0.08\%$, 波长分辨率为 1 nm, 测量范围为 300~1200 nm, 测量角度为 0° 。图 1(a) 即为样品经过几种方法的后处理后的透射率曲线。从中可以看出经过激光预处理过程的样品光谱曲线没有明显变化, 说明这一工艺对膜层的光学特性的影响不明显; 有氧退火后的样品光谱短移约 10 nm, 且在短波长光谱透过率有明显改善, 这是由于高温作用下膜层内部吸附的水气得以释放, 光谱总体向短波方向漂移; 离子后处理后的样品光谱有大约 5 nm 的短移, 虽然在荷能离子轰击作用下级联碰撞导致膜层致密, 但对表面不牢固粒子的溅射作用使得膜层厚度减小, 因此光谱也发生短移。

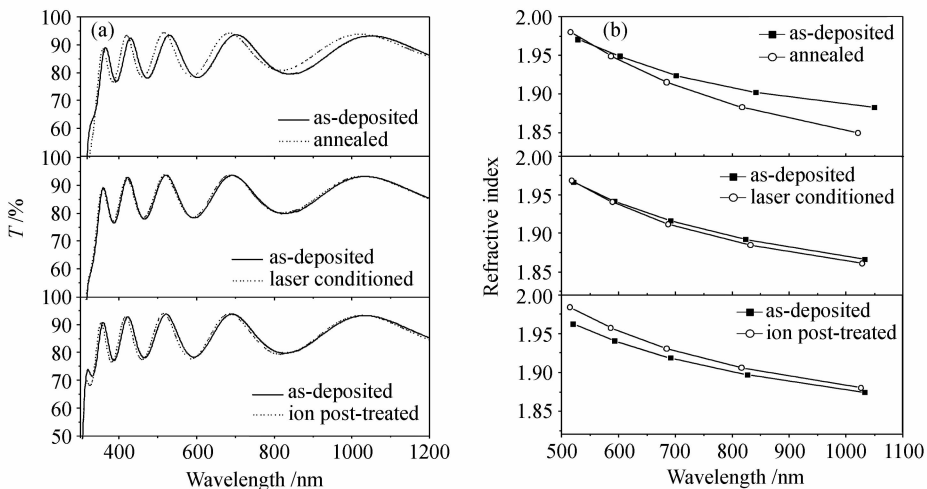


图 1 样品的透射率(a)和折射率(b)变化

Fig.1 Transmittance (a) and refractive index (b) of samples

图 1(b) 为根据透射率曲线采用包络线法计算得到的各种方式处理前后薄膜的折射率的色散曲线。从中可以看出退火后的样品折射率有所降低, 这是由于膜层内部水气释放导致的; 激光预处理后的样品折射率变化不大; 离子后处理后的样品折射率略有升高, 是由于堆积密度提高所致, 这些同时也证明了上面提到的结论。

3.2 表面散射的测量

根据标量散射理论^[10], 在 $\sigma \ll \lambda$ 的条件下, 总积分散射 (TIS) 和 σ 之间满足关系式

$$f_{\text{TIS}} \approx (4\pi\sigma\cos\theta_0/\lambda)^2,$$

式中 θ_0 为入射角, σ 为样品的均方根 (RMS) 粗糙度, λ 为测量波长。样品的表面散射反映了其表面的粗糙情况, 它的均方根粗糙度与散射成正比关系。

薄膜散射的测量是采用总积分散射方法^[10],光源波长为632.8 nm,样品表面探测光的光斑直径为1 mm.由光源发出的光束,通过光学系统进入积分球照射在样品上.表面散射光在积分球内经多次反射后在信号接收孔处被光电倍增管接收,由锁相放大器输出得到散射信号.测量时沿样品上两条互相垂直的直线进行逐点扫描,相邻取样点的间隔为3 nm,然后对所有测量值取平均作为样品的散射值,仪器测量的标准误差为 10^{-4} 量级.

四组样品处理前后的散射测量结果如图2所示.样品后处理后散射均明显增大,经过离子后处理的样品,增大程度最为明显.这是由于荷能离子轰击时,由于薄膜表面局部的溅射特性的差异以及局部的热峰现象导致了表面结构再造,使得表面出现了非均匀的散射特征;激光与处理过程的局部瞬间高温使得表面原子产生不规则运动,同时深层缺陷的小幅进出也使得表面散射增大;而在退火过程发生的变化是最小的,其散射增大主要是来源于处理过后表面吸附的杂质.

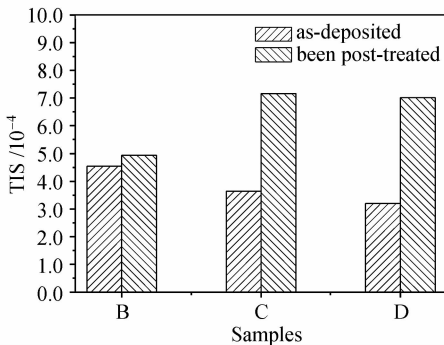


图2 样品在632.8 nm处的总积分散射

Fig. 2 Total integrated scattering (TIS) of the samples at 632.8 nm

3.3 缺陷密度的测量

薄膜在制备过程中往往由于喷溅在膜层内产生大量的节瘤缺陷,通常会改变薄膜中局部电场强度的分布,使得缺陷处吸收相对较大,从而诱导薄膜发生损伤.由于缺陷造成破坏所需要的激光能量较低,往往是造成薄膜损伤的初始因素.

在诺莫斯基(Nomarski)显微镜暗场下对处理前后样品表面缺陷密度进行测量.图3给出了暗场显微镜下ABCD四组ZrO₂薄膜样品表面显微缺陷密度的测量结果.A1~A5至D1~D5分别代表原始样品、热处理后样品、激光预处理和经过离子后处理的样品表面任意5点的缺陷密度.可以看出激光预处理和离子后处理过程都有明显的降低缺陷密度

的作用.激光预处理可以通过局部热峰作用使膜层内节瘤缺陷以轻微的方式释放,但由于属于小光斑扫描的方式,因此处理效果并不十分均匀,个别地方缺陷密度仍然较高.而离子后处理采用大面积荷能离子轰击,表面吸附杂质在溅射作用下得以有效去除,而深层的缺陷也在级联碰撞作用下发生分解,因此造成表面缺陷均匀改善.而整体的热处理过程主要用来弥补失氧,因此未能对表面缺陷产生明显改善.

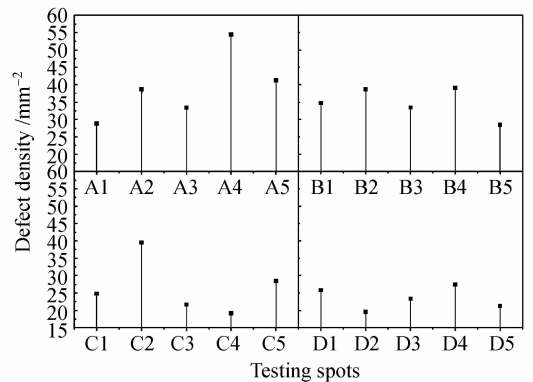


图3 样品的缺陷密度

Fig. 3 Defects density of the samples

3.4 吸收的测量

薄膜热吸收是所有损伤过程的基础,膜层吸收能量之后会产生一定的形变,最终由于热学、力学或者热力耦合作用致使薄膜发生损伤.

薄膜吸收的测量是依据表面热透镜技术,以功率20 W,波长1064 nm连续激光束经周期调制作为抽运光,由透镜聚焦至样品表面,从表面形变量分析薄膜吸收情况^[11].实验中在每个样品表面的不同位置测量10点,然后取平均值作为该样品的吸收值

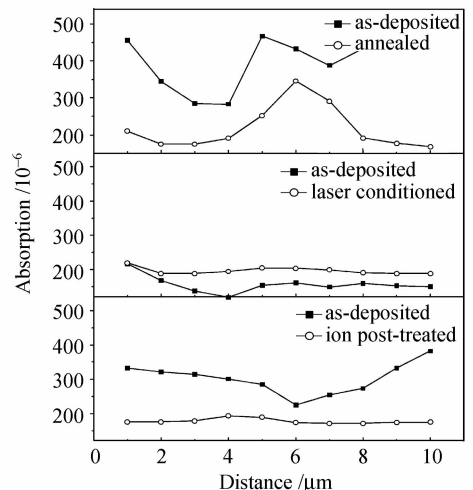


图4 样品在1064 nm处的吸收

Fig. 4 Absorption of the samples at 1064 nm

大小。样品吸收测量灵敏度优于 10^{-7} ;吸收测量重复精度优于 10^{-6} 。

图4给出了样品经过三种后处理后吸收值的变化情况,从中可以看出退火和离子后处理都能够明显改善膜层的吸收情况。离子后处理过程由于弥补了膜层中失氧的不足,还减小了缺陷,因此吸收明显减小并且均匀;退火过程由于不能很好地去除缺陷,因此存在个别吸收值偏大的奇异点;而激光预处理过后膜层的吸收反而增大,主要是由于CO₂激光辐照在ZrO₂薄膜中的温升较高,处在浅能级上的电子由于热激发有可能脱离能级束缚变成自由载流子,从而导致吸收的增加。

3.5 抗激光损伤阈值的测量

激光损伤阈值的测试采用1-on-1的方法^[12]。用Nd:YAG脉冲激光作为抽运光,经过电光调Q,输出波长为1064 nm,脉宽12 ns,模式为TE₀₀,最大脉冲能量为100 mJ,能量稳定度误差小于5%。脉冲激光经过能量衰减系统以及透镜聚焦到样品表面,并用能量计记录入射到样品的激光能量。激光在样品表面的辐照间隔为1.5 mm,共计测量10×10点。损伤阈值的定义为0%损伤概率时的入射脉冲的能量密度,然后用最小二乘法线性拟合外推得到0%概率损伤阈值,误差范围±15%。

四组样品在1064 nm,12 ns的激光损伤阈值测量结果如图5所示,从中可以看出三种后处理过程都有明显的提高损伤阈值的作用。原始样品由于具有较大的吸收以及较高的缺陷密度,使得损伤阈值偏低;退火过程弥补了氧损失,降低了吸收从而提高了损伤阈值;激光预处理过程中,深层的缺陷得以释放,减少了引发破坏的源头,从而提高了损伤阈值;而在离子后处理过程中膜层堆积密度增加,吸收性水气以及膜内缺陷减少,同时由于活性氧离子的轰

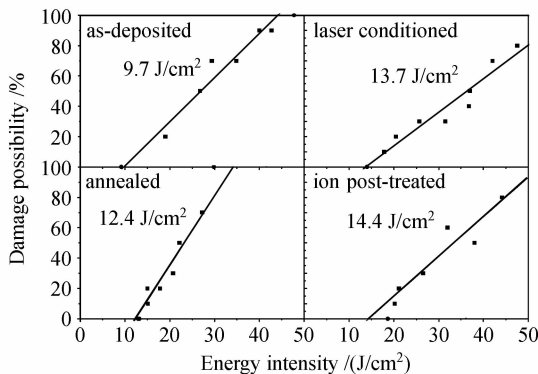


图5 样品的抗激光损伤阈值对比

Fig. 5 Comparison of LIDT values of samples

击作用在膜表面形成一层氧化的保护膜,这些都增加了薄膜的损伤阈值。

4 结论

采用退火、激光预处理和离子后处理三种方式对单层ZrO₂薄膜进行了后处理。发现各种后处理方式都有助于提高膜层的损伤阈值,但由于处理机制不同,各有优缺点。退火可以有效排除膜层内吸附的水气,弥补薄膜中的失氧,使得吸收减小、损伤阈值增高,但对于改善缺陷效果不明显,应适用于存在严重失氧的薄膜;激光预处理过程可以使膜层内部缺陷以轻微的方式释放从而提高损伤阈值,但对膜层的光谱和吸收情况没有明显的改善作用,并且大面积的小光斑扫描耗时巨大且均匀性不好,因此很难用于实际生产;离子后处理由于荷能离子轰击提高了膜层的堆积密度,溅射掉了表面不牢固原子,浅层注入效应也在表面形成极薄的保护层,尤其适用于易在表面发生破坏的薄膜。在实际应用中,应注意各种处理方式的差异,针对膜层的性能选择合适的后处理方法。

参考文献

- 1 R. Matero, M. Ritala, M. Leskelä *et al.*. Atomic layer deposition of ZrO₂ thin films using a new alkoxide precursor [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2002, **303**(1):24~28
- 2 Shao Shuying, Fan Zhengxiu, Shao Jianda *et al.*. Evolutions of residual stress and microstructure in ZrO₂ thin films deposited at different temperatures and rates [J]. *Thin Solid Films*, 2003, **445**:59~62
- 3 Dongping Zhang, Meiqiong Zhan, Ming Fang *et al.*. Influence of deposition rate on the properties of ZrO₂ thin films prepared in electron beam evaporation method [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2004, **2**(6):364~366
- 4 M. A. Fardad, M. Fallahi. Sol-gel multimode interference power splitters [J]. *IEEE Photon. Technol. Lett.*, 1999, **11**(6):697~699
- 5 J. P. Holgado, M. Perez Sanchez, F. Yubero *et al.*. Corrosion resistant ZrO₂ thin films prepared at room temperature by ion beam induced chemical vapor deposition [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2002, **151-152**:449~453
- 6 Thomas Koch, Paul Ziemann. Effects of ion-beam-assisted deposition on the growth of zirconia films [J]. *Thin Solid Films*, 1997, **303**(1-2):122~127
- 7 Tian Guanglei, Shen Yanming, Shen Jian *et al.*. Influence of technological conditions of deposition process on microstructure of thin films [J]. *Chinese J. Lasers*, 2006, **33**(5):673~678
田光磊,申雁鸣,沈健等.制备工艺条件对薄膜微结构的影响[J]. *中国激光*, 2006, **33**(5):673~678
- 8 Li Chengren, Song Shide, Zhou Songqiang *et al.*. Investigation of laser annealing on Yb-Er co-doped Al₂O₃ films [J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(7):1322~1326
李成仁,宋世德,周松强等. 镱铒共掺Al₂O₃薄膜激光退火研究[J]. *光学学报*, 2007, **27**(7):1322~1326
- 9 Dongping Zhang, Jianda Shao, Dawei Zhang *et al.*. Employing

- oxygen-plasma posttreatment to improve the laser-induced damage threshold of ZrO_2 films prepared by the electron-beam evaporation method [J]. *Opt. Lett.*, 2004, **29**(24):2870~2872
- 10 Hou Hailong, Hong Ruijin, Zhang Dongping *et al.*. Total integrated scatterometer for measuring the microroughness of optical thin films [J]. *Chinese J. Lasers*, 2005, **32**(9):1258~1261
侯海虹,洪瑞金,张东平等. 测量薄膜微粗糙度的总积分散射仪[J]. *中国激光*, 2005, **32**(9):1258~1261
- 11 Shuhai Fan, Hongbo He, Jianda Shao *et al.*. Absorption measurement for coatings using surface thermal lesing technique [C]. *SPIE*, 2005, **5774**:531~574
- 12 Cui Yun, Zhao Yuanan, Jin Yunxia *et al.*. Laser damage characteristic of third harmonic separator at 1064 nm [J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(6):1129~1134
崔云,赵元安,晋云霞等. 三倍频分光膜在 1064 nm 的破斑特性研究[J]. *光学学报*, 2007, **27**(6):1129~1134