

文章编号: 0258-7025(2008)03-0440-05

## ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 双层膜膜间渗透行为初步研究

王毕艺<sup>1,2</sup> 蒋晓东<sup>1</sup> 袁晓东<sup>1</sup> 祖小涛<sup>2</sup> 赵松楠<sup>1</sup> 郭袁俊<sup>2</sup> 徐世珍<sup>2</sup> 吕海兵<sup>1</sup> 田东斌<sup>1,2</sup>

(<sup>1</sup> 中国工程物理研究院 激光聚变研究中心, 四川 绵阳 621900; <sup>2</sup> 电子科技大学 物理电子学院, 四川 成都 610054)

**摘要** 用溶胶-凝胶技术,采用提拉镀膜法在 K9 玻璃基片上镀制了 ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 双层膜和 SiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> 双层膜,研究了这两种膜层之间的渗透问题。用 X 射线光电子能谱仪(XPS)测量了薄膜的成分随深度方向的变化,用反射式椭偏仪对 X 射线光电子能谱仪测得的实验结果进行模拟与验证。结果表明,用 X 射线光电子能谱仪测得的实验结果建立的椭偏模型,模拟出来的椭偏曲线和用椭偏仪测量出来的椭偏曲线十分吻合;对于 ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 双层薄膜,膜层间的渗透情况不是很严重,在薄膜界面处薄膜的成分比变化非常明显,到达一定深度后薄膜的成分不再随深度的变化而变化;SiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> 双层膜膜层界面间的渗透十分严重,渗透层的深度比较大,底层几乎发生了完全渗透。

**关键词** 薄膜;溶胶-凝胶薄膜;渗透;椭偏仪;X 射线光电子能谱仪

中图分类号 O 484 文献标识码 A

## Primary Study of the Infiltrating between Two-Layer ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> Sol-Gel Films

Wang Biyi<sup>1,2</sup> Jiang Xiaodong<sup>1</sup> Yuan Xiaodong<sup>1</sup> Zu Xiaotao<sup>2</sup>

Zhao Songnan<sup>1</sup> Guo Yuanjun<sup>2</sup> Xu Shizhen<sup>2</sup> Lü Haibing<sup>1</sup> Tian Dongbin<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Research Center of Laser Fusion, China Academy of Engineering Physics, Mianyang, Sichuan 621900, China  
<sup>2</sup>School of Physics and Electronics,  
University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu, Sichuan 610054, China

**Abstract** The two-layer ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> thin films were deposited on K9 glass by sol-gel dip coating method, and the infiltrating between this two types of films was explored. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was used to measure the variation of composition in different thickness of film, and ellipsometry was used to fit the experimental result of the XPS. According to the experimental results of the XPS, the ellipsometric model was constructed. The results showed that the ellipsometric curve of simulated results accorded with that measured by ellipsometry very well. The infiltrating between the two-layer ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> film was not serious and the variation of film composition in interface was very obvious; at a given thickness, the film's composition no longer changed; On the contrary, the infiltrating between two-layer SiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> film was very serious and infiltrative layer is very thick, and the complete infiltrating almost happened in the bottom layer.

**Key words** thin films; sol-gel film; infiltrating; ellipsometry; X-ray photoelectron spectroscopy

### 1 引 言

采用溶胶-凝胶工艺制备的光学薄膜具有薄膜微结构可控、折射率可调、激光损伤阈值高等优点<sup>[1,2]</sup>。由溶胶-凝胶工艺制备的纳米多孔 SiO<sub>2</sub> 薄膜与 ZrO<sub>2</sub> 薄膜是两种新型的光学薄膜材料,在抗激光破坏方面有着优异的性能;用溶胶-凝胶镀制的

ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 的多层高反膜有着比物理高反膜更高的激光损伤阈值,并且膜层应力小,镀制成本低,镀制口径大,有效地弥补了物理镀膜方法的不足。然而,化学法镀膜也存在比较多的缺陷,其中最主要的是多层膜膜层间会发生相互渗透,严重影响薄膜的光学质量和抗激光损伤性能,成为化学膜在高功率激

收稿日期:2007-07-19; 收到修改稿日期:2007-09-11

基金项目:国家 863 计划(2006AA804803)资助项目。

作者简介:王毕艺(1983—),男,湖南人,硕士研究生,主要从事薄膜光学与薄膜激光损伤机制的研究。

E-mail: wangbiyi530@163.com

导师简介:蒋晓东(1970—),男,四川人,副研究员,主要从事光学元件的损伤机制与高阈值化学膜方面的研究。

E-mail: jiangxdong@163.com

光装置上深入应用的重要障碍<sup>[3~8]</sup>。分析与研究溶胶-凝胶多层膜膜间渗透情况已成为在该领域研究中刻不容缓的事情。目前,国内外在多层膜的制备工艺方面做了许多研究,但是都回避了膜层间相互渗透问题,没有给出渗透层的厚度、折射率等一系列会影响薄膜光学性质与激光损伤阈值的参数。因此,分析与研究溶胶-凝胶多层膜膜层间的渗透是一个很新的也很重要的课题。本文从最简单的  $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$  双层膜入手,用 X 射线光电子能谱仪(XPS)测量了薄膜的成分随深度方向的变化,用椭偏仪对 X 射线光电子能谱仪的测量结果进行模拟与验证。结果表明, $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$  双层膜膜间存在一定厚度的渗透层,膜层间的渗透情况不是很严重;而  $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$  双层膜膜层间的渗透却十分严重,几乎发生了完全渗透。

## 2 实验过程

以正硅酸乙酯(TEOS)为有机醇盐前驱体。将正硅酸乙酯、氨水( $\text{NH}_4\text{OH}$ )、乙醇(Eth)等按照不同的配比进行混合,在室温下搅拌 30 min,并在  $80\text{ }^\circ\text{C}$  下回流 3~6 h,制得  $\text{SiO}_2$  溶胶。将一定量的丙醇锆、乙醇、有机粘接剂聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、氨水等按照不同的配比混合,在室温下搅拌 3~4 h,制得  $\text{ZrO}_2$  溶胶。

在高洁静的环境中(百级)采用提拉镀膜法在清洁的 K9 玻璃上镀膜,分别制得以  $\text{SiO}_2$  为底, $\text{ZrO}_2$  在上的  $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$  双层膜和以  $\text{ZrO}_2$  为底, $\text{SiO}_2$  在上的  $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$  双层膜共两块<sup>[9~12]</sup>。

用原子力显微镜(AFM)(XE-100)对薄膜的表面形貌进行观察;用 X 射线光电子能谱仪(ESCALAB250)测量了薄膜的成分随深度方向变化的规律;根据薄膜膜层间存在渗透,并且渗透行为随薄膜深度方向的变化而变化这一特点,采用反射式椭偏仪(SE850 型),结合用 X 射线光电子能谱仪测试结果所建立的多层理论模型,对薄膜进行分层多层拟合。

## 3 实验结果和讨论

### 3.1 X 射线光电子能谱分析

在镀制双层膜之前,为了得到薄膜的一些相关数据,采用相同的工艺镀制了单层的  $\text{SiO}_2$  与  $\text{ZrO}_2$  薄膜,用椭偏仪测试结果如表 1 所示。表中薄膜的折射率偏低是因为  $\text{SiO}_2$  与  $\text{ZrO}_2$  薄膜是一种溶胶-

凝胶化学膜,薄膜为疏松多孔结构,孔隙率比较大(溶胶-凝胶  $\text{SiO}_2$  薄膜的折射率标准值为 1.2 左右,溶胶-凝胶  $\text{ZrO}_2$  薄膜的折射率标准值为 1.6 左右)<sup>[9,13]</sup>。

表 1 单层  $\text{SiO}_2$  和  $\text{ZrO}_2$  薄膜的厚度  $d$ , 折射率  $n$  与消光系数  $k$

Table 1 Thickness  $d$ , refractive index  $n$  and extinction coefficient  $k$  of monolayer  $\text{SiO}_2$  and  $\text{ZrO}_2$

| Sample         | Thickness $d$ / nm | Refractive index $n$ | Extinction coefficient $k$ |
|----------------|--------------------|----------------------|----------------------------|
| $\text{SiO}_2$ | 57                 | 1.16                 | 0                          |
| $\text{ZrO}_2$ | 73                 | 1.5694               | 0.0001                     |

用  $\text{Ar}^+$  离子对薄膜进行刻蚀同时进行 Si 与 Zr 元素的成分分析, $\text{Ar}^+$  离子的能量为 3 keV。假定在某一深度下测得薄膜内的 Si 原子个数为  $A$ , Zr 的原子个数为  $B$ , 则 Si 与 Zr 的原子数分数为

$$R_{\text{Si}} = A/(A+B) \times 100\%, \quad (1)$$

$$R_{\text{Zr}} = B/(A+B) \times 100\%。 \quad (2)$$

刻蚀后的双层膜剖面硅锆的原子数分数如图 1 所示。以  $\text{ZrO}_2$  为底, $\text{SiO}_2$  在上的  $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$  双层膜(如图 1(a)),刚开始刻蚀时由于表面是  $\text{SiO}_2$  膜层,所以  $\text{SiO}_2$  的成分比较大。忽略薄膜镀制过程中在溶液中发生的相互扩散,可以近似地认为刚开始刻蚀时表面就是  $\text{SiO}_2$ ,而  $\text{ZrO}_2$  几乎没有。随着刻蚀深度的增加, $\text{SiO}_2$  的成分逐渐减少,而  $\text{ZrO}_2$  的成分缓慢增大。在接近双层膜的界面时, $\text{SiO}_2$  的成分迅速减少,而  $\text{ZrO}_2$  的成分急剧增大。刻蚀进入  $\text{ZrO}_2$  膜层,继续进行刻蚀,到达一定深度后薄膜的成分比几乎不再随深度的变化而发生变化,可以近似地认为此深度下膜层全为  $\text{ZrO}_2$ 。从图中可以看出,渗透层的深度为 20~35 nm。

与  $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$  双层膜不同的是在  $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$  双层膜(图 1(b))中, $\text{ZrO}_2$  为表面层,所以刚开始刻蚀  $\text{ZrO}_2$  所占的比重很大,随着刻蚀深度的增加,到达薄膜的界面处时, $\text{SiO}_2$  与  $\text{ZrO}_2$  的成分比发生显著的变化, $\text{ZrO}_2$  的成分迅速减少,而  $\text{SiO}_2$  的成分急剧增大,刻蚀进入  $\text{SiO}_2$  膜层。随着溅射深度的进一步增加, $\text{ZrO}_2$  的比重继续减少, $\text{SiO}_2$  的比重持续增加,这种情况一直维持到底层的  $\text{SiO}_2$  薄膜完全被刻蚀。据此可以推知,对于  $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$  双层膜,薄膜间的渗透十分严重,几乎发生了全渗透。

因为薄膜膜层间存在着相互渗透,导致薄膜内部成分分布不均匀,无法用一个固定的折射率值来表征薄膜。为了较准确地表征薄膜的折射率随深度

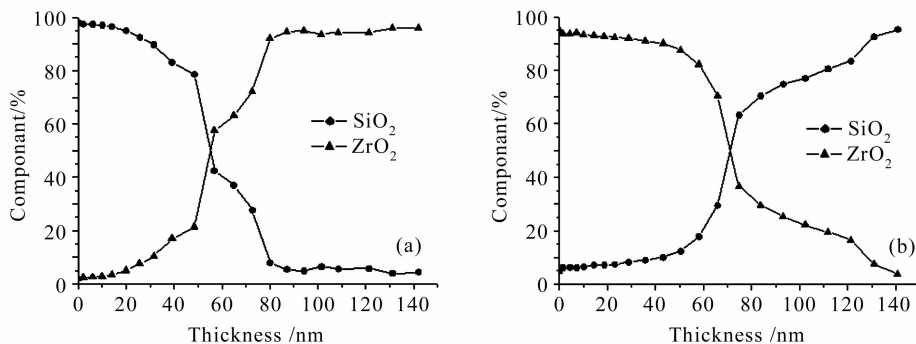


图1 ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (a)和 SiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> (b)双层膜深度剖面的成分

Fig.1 Composition profile of two-layer ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> film (a) and SiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> film (b)

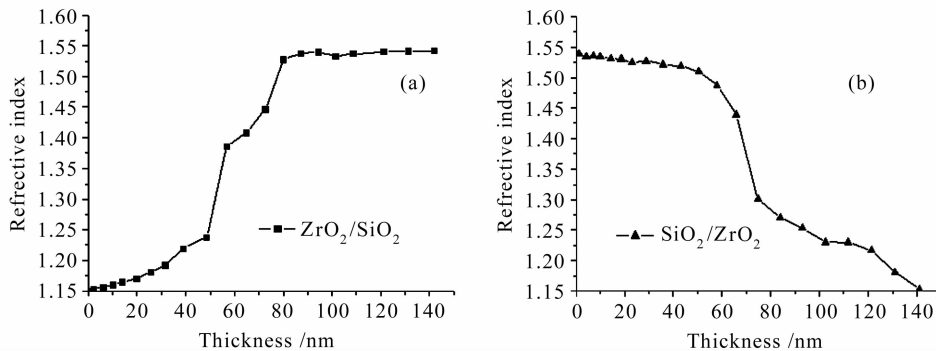


图2 ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (a)和 SiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> (b)双层膜的折射率随深度的变化

Fig.2 Variation of refractive index with different thickness of two-layer ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> film (a) and SiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> film (b)

方向的变化情况,假设在某一深度下,将 SiO<sub>2</sub> 与 ZrO<sub>2</sub> 在此时各自所占的原子数分数分别乘以它们自身的折射率(单层薄膜的折射率),两者之和就等于在此深度下的复合薄膜的折射率  $n(d)$  表示为

$$n(d) = R_{Zr} \times n_{Zr} + R_{Si} \times n_{Si}, \quad (3)$$

式中  $n_{Zr}$  为单层 ZrO<sub>2</sub> 薄膜的折射率,  $n_{Si}$  为单层 SiO<sub>2</sub> 薄膜的折射率。

将表 1 与图 1 中的数据代入(3)式,计算所得的 ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 与 SiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> 双层膜随深度方向折射率的变化规律如图 2 所示。

### 3.2 椭圆光谱分析

P 分量与 S 分量间具有一定相位差的等幅椭圆偏振光入射到样品表面,反射光成为线偏振光。通过对入射 P 分量与 S 分量间相位差以及反射线偏振方位角的测量获得涵盖样品光学参量的相关信息。其基本光路示意图如图 3 所示。

光波的偏振状态由振幅与相位两个参数描述,为方便起见,在椭圆仪中,采用  $\psi$  和  $\Delta$  这两个参数描述入射光波反射时偏振态的变化。由椭圆仪原理可知,椭圆光通过薄膜后,其偏振状态发生改变,变为另一种椭圆光。通过改变椭圆仪的起偏器方位角和检偏器的方位角,使椭圆仪达到消光状态,可以测得

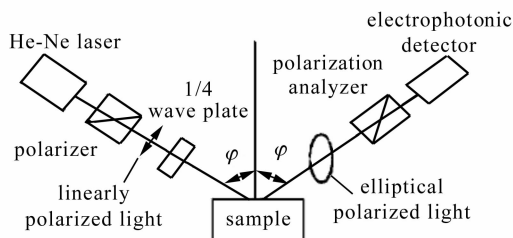


图3 反射式椭圆仪的基本光路示意图

Fig.3 Schematic fig of reflecting ellipsometry's basic optical path

椭圆参数  $\psi$  和  $\Delta$  的值。

反射式椭圆仪的基本公式为

$$\rho = R_p/R_s = \tan\psi e^{i\Delta}, \quad (4)$$

式中  $\rho$  为总反射系数的比值,  $R_p$  和  $R_s$  为 P 偏振光与 S 偏振光的总复振幅的反射系数。

根据菲涅耳公式可知,  $R_p$  和  $R_s$  都为薄膜厚度  $d$  和折射率  $n$  的函数,只需要知道薄膜的每一层的厚度  $d$  和折射率  $n$ ,就可以从理论上把椭圆参数  $\psi$  和  $\Delta$  计算出来。将计算出来的椭圆参数与椭圆仪自身所测的椭圆参数进行拟合,就可以得出较为理想的薄膜厚度与折射率的值<sup>[14]</sup>。

从图 2 可以看出,对于 ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 与 SiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> 双层膜,其膜层总的厚度大约为 135 nm 左右,

按照图中的结果,将薄膜的总厚度细分为 20 等分。当折射率变化不大的地方,如刻蚀刚开始时薄膜的折射率变化不大,可以将每一层分为 10 nm 左右;当刻蚀深度接近膜层界面处时,折射率变化迅速,为了

保证较高的精度,应该将每一层的厚度更细分为 5 nm 左右(当然,每一层的厚度越小越好,但考虑到实际操作中的困难,应考虑一个最佳值)。多层椭偏模型如图 4 所示。

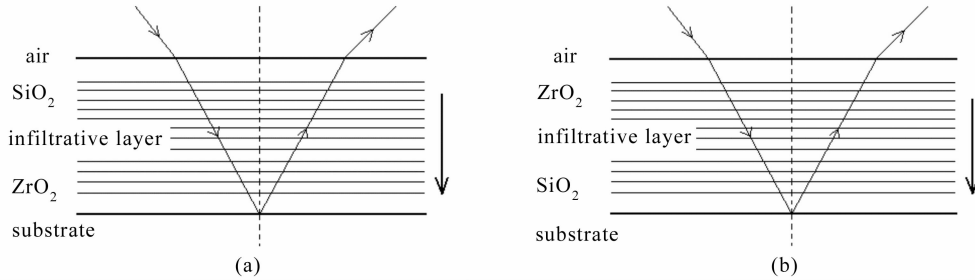


图 4  $ZrO_2/SiO_2$  (a) 和  $SiO_2/ZrO_2$  (b) 薄膜的多层椭偏模型

Fig. 4 Multilayer ellipsometry model of  $ZrO_2/SiO_2$  film (a) and  $SiO_2/ZrO_2$  film (b)

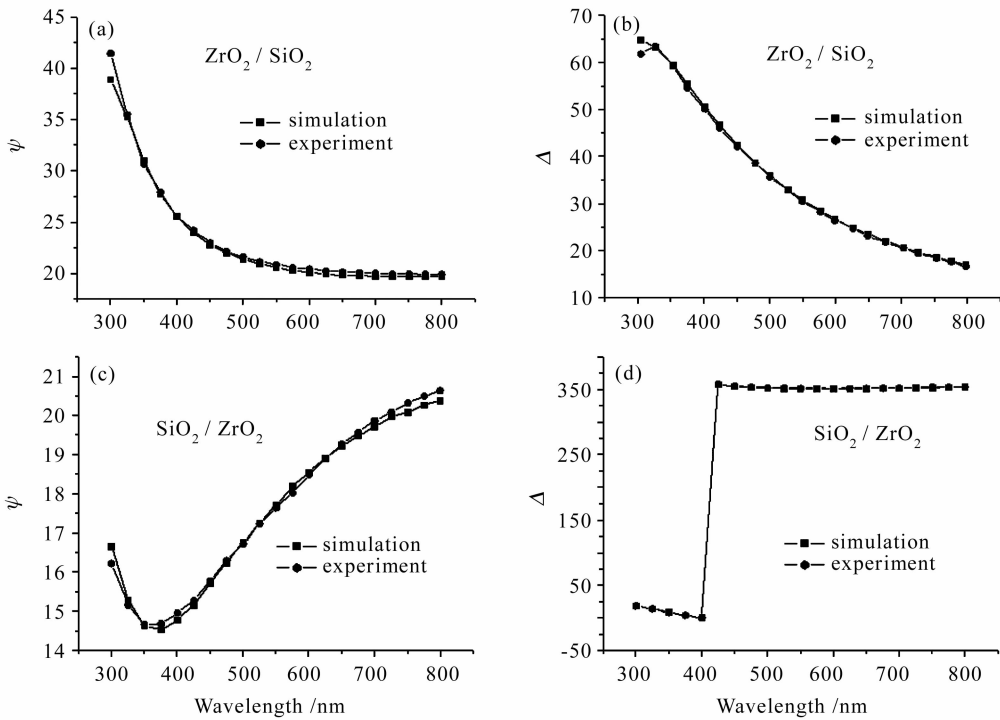


图 5  $ZrO_2/SiO_2$  (a), (b) 和  $SiO_2/ZrO_2$  (c), (d) 双层膜的椭偏参数

Fig. 5 Ellipsometric data and fitting curves for two-layer  $ZrO_2/SiO_2$  film (a), (b) and  $SiO_2/ZrO_2$  film (c), (d)

将图 2 所示的结果代入多层椭偏模型进行拟合,所得的  $\psi$  和  $\Delta$  模拟值与用椭偏仪测量的实验值十分接近,如图 5 所示。图 2 所示的结果较真实地反映了薄膜内部折射率随深度方向的变化规律。

### 3.3 $SiO_2$ 和 $ZrO_2$ 薄膜表面微结构的分析与讨论

采用原子力显微镜对单层  $SiO_2$  和  $ZrO_2$  薄膜表面结构进行了观察。其表面形貌如图 6 所示。从图中可以看出,  $SiO_2$  薄膜由许多大颗粒彼此连接组成,结构相对较为疏松,孔隙率比较大,较容易发生渗透,是一种极佳的低折射率光学薄膜。  $ZrO_2$  薄膜

由许多微小的晶粒组成,晶粒较  $SiO_2$  薄膜排列紧密,并且大小均匀,孔隙率相对较小,渗透相对要少得多。

## 4 结 论

用溶胶-凝胶法镀制了  $ZrO_2/SiO_2$  双层膜与  $SiO_2/ZrO_2$  双层膜,用 X 射线光电子能谱仪测量了薄膜的成分随深度方向的变化,用反射式椭偏仪对 X 射线光电子能谱仪测得的实验结果进行分析与验证,采用原子力显微镜分析薄膜的表面形貌。结果

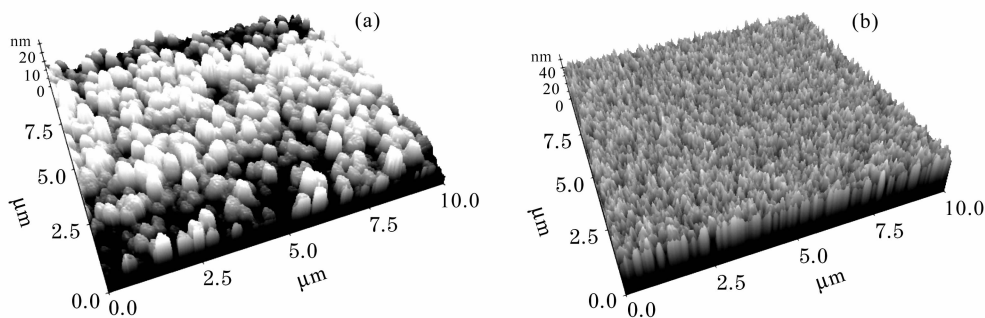


图 6 单层  $\text{SiO}_2$  (a) 和单层  $\text{ZrO}_2$  (b) 薄膜表面的原子力显微镜照片

Fig. 6 Atom force microscopy (AFM) patterns of the surface morphologies of the single-layer  $\text{SiO}_2$  film (a) and  $\text{ZrO}_2$  film (b)

表明,在  $\text{SiO}_2$  上镀  $\text{ZrO}_2$  时,膜层渗透比较严重,并且底层几乎完全发生了渗透;而在  $\text{ZrO}_2$  上镀  $\text{SiO}_2$  时,膜层界面间存在一定厚度的过渡层,膜层间渗透相对比较小,渗透深度一般为 20~35 nm。如何控制与消除膜层之间的渗透,这将在今后的工作中继续研究。

### 参 考 文 献

- Shen Jun, Wang Jue, Wu Guangming *et al.*. Techniques and applications of sol-gel derived coatings [J]. *Atomic Energy Science and Technology*, 2002, **36**(4):305~308  
沈 军,王 珏,吴广明等. 化学法制备光学薄膜及其应用[J]. 原子能科学技术, 2002, **36**(4):305~308
- Sun Chengwei. Laser Irradiation Technology [M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2002. 293~344  
孙承伟. 激光辐照技术[M]. 北京:国防工业出版社, 2002. 293~344
- Yang Fan, Shen Jun, Wu Guangming *et al.*. Preparation of  $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$  multilayer films via chemical methods [J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2003, **15**(4):326~330  
杨 帆,沈 军,吴广明等.  $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$  多层膜的化学法制备研究[J]. 强激光与粒子束, 2003, **15**(4):326~330
- Wang Guoqing, Shen Jun, Xie Zhiyong *et al.*. AF2400- $\text{SiO}_2$  composite water-repellent film for KDP protection [J]. *Chinese J. Lasers*, 2006, **33**(3):380~384  
汪国庆,沈 军,谢志勇等. 用于 KDP 晶体保护的 AF2400- $\text{SiO}_2$  疏水光学薄膜[J]. 中国激光, 2006, **33**(3):380~384
- D. M. Springs, J. E. Andrew, N. J. Bazin. Laser damage studies of 351 nm HR silica-zirconia sol gel coatings [C]. *SPIE*, 1996, **2966**:194~203
- Dinguo Chen. Anti-reflection (AR) coatings made by sol-gel processes: A review [J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2001, **68**:313~336
- A. Deák, I. Székely, E. Kálman *et al.*. Nanostructured silica Langmuir-Blodgett films with antireflective properties prepared on glass substrates [J]. *Thin Solid Films*, 2005, **484**:310~317
- Huang Feng, Niu Yanxiong, Wang Yuefeng *et al.*. Calculation of thermal and mechanical effect induced by laser in optical window materials [J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(4):576~580  
黄 峰,牛燕雄,汪岳峰等. 光学窗口材料激光辐照热-力效应的解析计算研究[J]. 光学学报, 2006, **26**(4):576~580
- Yuan Jingmei, Tang Zhaosheng, Yi Kui *et al.*. Effect of absorption character to the reflectance of 193 nm  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  multilayer thin films [J]. *Chinese J. Lasers*, 2004, **31**(12):1469~1472  
袁景梅,汤兆胜,易 葵等. 高折射率材料吸收特性对 193 nm  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  多层高反膜反射特性的影响[J]. 中国激光, 2004, **31**(12):1469~1472
- Zhang Qinyuan, Shen Jun, Li Xiaoli *et al.*. Synthesis and characterization of nanostructure zirconia thin films by thermal hydrolysis of  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  [J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2000, **14**(1):96~99  
张勤远,沈 军,李小丽等. 纳米  $\text{ZrO}_2$  薄膜的制备与表征[J]. 材料研究学报, 2000, **14**(1):96~99
- Liu Xiaolin, Zhang Weiqing, Tang Yongxing *et al.*. Preparation of silica antireflective coatings by raise process [J]. *Acta Photonica Sinica*, 1998, **27**(1):29~33  
刘晓林,张伟清,唐永兴等. 溶胶-凝胶工艺提拉法制备二氧化硅增透膜[J]. 光子学报, 1998, **27**(1):29~33
- Li Haiyuan, Tang Yongxing. Study on stability of porous silica antireflective coatings prepared by sol-gel processing [J]. *Chinese J. Lasers*, 2005, **32**(6):839~843  
李海元,唐永兴. 溶胶-凝胶多孔二氧化硅减反膜稳定性研究[J]. 中国激光, 2005, **32**(6):839~843
- Liang Liping, Zhang Lei, Xu Yao *et al.*. Sol-gel deposition of highly reflective multilayer coatings from PVP- $\text{ZrO}_2$  hybrid systems [J]. *Acta Physica Sinica*, 2006, **55**(11):6175~6184  
梁丽萍,张 磊,徐 耀等. PVP 掺杂  $\text{ZrO}_2$  溶胶-凝胶工艺制备多层激光高反射膜的研究[J]. 物理学报, 2006, **55**(11):6175~6184
- Xiao Yiqun, Shen Jun, Zhou Bin *et al.*. Spectroscopic ellipsometry characterization of optical properties for sol-gel derived  $\text{SiO}_2$  film [J]. *Atomic Energy Science and Technology*, 2005, **39**(6):503~506  
肖轶群,沈 军,周 斌等. 椭圆光度法研究溶胶-凝胶  $\text{SiO}_2$  薄膜的光学性能[J]. 原子能科学技术, 2005, **39**(6):503~506