

# End-Hall 与 APS 离子源辅助沉积制备的 薄膜特性

艾万君<sup>1,2</sup> 熊胜明<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>中国科学院光电技术研究所, 四川 成都 610209)  
(<sup>2</sup>中国科学院研究生院, 北京 100049)

**摘要** 利用离子束辅助沉积(IAD)技术制备了单层 HfO<sub>2</sub> 薄膜,离子源分别为 End-Hall 与 APS 离子源。采用 Lambda900 分光光度计、可变角光谱椭圆偏振仪(V-VASE)、X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、ZYGO 干涉仪和激光量热计测试了薄膜的透射光谱、光学常数、晶体结构、表面形貌和吸收(1064 nm)。实验结果表明,薄膜特性与辅助离子源及起始膜料有着密切的关系。End-Hall 离子源辅助沉积制备的薄膜出现轻微的折射率不均匀性。两种离子源辅助沉积制备的薄膜折射率均较高,吸收损耗小,薄膜均为单斜晶相。不同离子源辅助沉积条件下,利用金属 Hf 为起始膜料制备的薄膜表面平整度较好,其均方根粗糙度和总积分散射均相对较小。与 End-Hall 离子源相比,APS 离子源辅助沉积制备的薄膜吸收相对较小。

**关键词** 薄膜; HfO<sub>2</sub> 薄膜; 离子束辅助沉积; 离子源; 薄膜特性

**中图分类号** O484.4 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201138.1107001

## Properties of Thin Films Prepared with End-Hall and APS Ion Assisted Deposition

Ai Wanjun<sup>1,2</sup> Xiong Shengming<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>Institute of Optics and Electronics, Chinese Academy of Sciences, Chengdu, Sichuan 610209, China)  
(<sup>2</sup>Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract** HfO<sub>2</sub> thin films have been deposited by ion assisted deposition (IAD) with End-Hall and APS ion source respectively. Comprehensive characterization of these films such as transmittance spectra, optical constants, crystal structures, surface topography and absorption (1064 nm) have been studied via Lambda 900 spectrophotometer, variable angle spectroscopic ellipsometry (V-VASE), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), ZYGO interferometer, and laser calorimeter. The results show that thin film properties have a close relationship with ion source and starting material. The films deposited with End-Hall ion source presents slightly inhomogeneous. These films made with End-Hall and APS ion sources respectively show high refractive index and low absorption loss, and the crystal structures of these films are monoclinic. Under deposition with different ion sources, the films prepared with hafnium as a starting material show even surface, low root mean square roughness and total integrated scattering. Compared with End-Hall ion source, the films deposited with APS ion source show lower absorption.

**Key words** thin films; HfO<sub>2</sub> thin film; ion assisted deposition; ion sources; thin film properties

**OCIS codes** 310.1860; 310.6188; 310.6860

## 1 引 言

在光学薄膜材料中,二氧化铪(HfO<sub>2</sub>)被认为是激光系统光学器件中最常用的高折射率薄膜材料之

一,具有紫外(UV)到红外(IR)较宽的透明区域(0.22~12.00 μm),同时还具有很好的热稳定性、化学稳定性、较好的光学与机械特性和较高的抗激

**收稿日期**: 2011-06-23; **收到修改稿日期**: 2011-07-22

**基金项目**: 国家 863 计划资助课题。

**作者简介**: 艾万君(1985—),男,硕士研究生,主要从事光学薄膜的制备及其特性等方面的研究。

E-mail: awj422177370@163.com

**导师简介**: 熊胜明(1964—),男,博士,研究员,主要从事光学薄膜方面的研究。E-mail: xsm@ioe.ac.cn

光损伤阈值,因此在高功率激光系统中有着广泛的应用<sup>[1~3]</sup>。HfO<sub>2</sub> 诸多的优良特性备受关注,通常作为高折射率材料与低折射率的 SiO<sub>2</sub> 组合来制备高性能的高反膜、增透膜、偏振片和滤光片等各种光学薄膜<sup>[4]</sup>。

HfO<sub>2</sub> 薄膜的制备工艺很多,而且不同制备工艺条件下得到的薄膜其特性明显不同,从而性能也有很大的差异<sup>[5~8]</sup>。在薄膜的制备过程中,施加离子辅助有利于改善薄膜的特性,如提高薄膜的折射率和堆积密度,改善薄膜的缺陷,降低薄膜的吸收,提高薄膜的光学稳定性等<sup>[5,9]</sup>。同时,离子辅助沉积技术可以很好地改善薄膜的粘附力和致密性,但在离子轰击的过程中易引入污染<sup>[10]</sup>。因此,选择合适的离子源及沉积工艺参数可以制备高质量的薄膜。本文分别采用 End-Hall 和 APS 离子源辅助沉积制备了单层 HfO<sub>2</sub> 薄膜,不同离子源辅助沉积条件下,起始膜料分别为金属 Hf 和颗粒状 HfO<sub>2</sub>。在不同离子源辅助沉积条件下,分别对制备的薄膜进行光学特性、结构特性、表面形貌和吸收特性的研究,并对其结果进行了分析。

## 2 实 验

### 2.1 样品的制备

离子束辅助沉积(IAD)制备单层 HfO<sub>2</sub> 薄膜分别在 H4411-II 型箱式镀膜机和 LEYBOLD APS 1104 高真空镀膜机上进行。其中 End-Hall 离子源用于 H4411-II 型箱式镀膜机上,APS 离子源用于 APS 1104 高真空镀膜机上。End-Hall 离子源的工作气体为 O<sub>2</sub>,电子束中和气体为 Ar。APS 离子源工作气体为 Ar,离子源出口气体为 O<sub>2</sub>。基底材料分别为紫外石英、K9 玻璃和 Si 片,膜料为金属 Hf 和颗粒状 HfO<sub>2</sub>。End-Hall 离子源辅助反应蒸发金属 Hf 制备的单层 HfO<sub>2</sub> 薄膜为 IAD-Hf(EH),End-Hall 离子源辅助蒸发颗粒状 HfO<sub>2</sub> 制备的单层 HfO<sub>2</sub> 薄膜为 IAD-HfO<sub>2</sub>(EH)。APS 离子源辅助反应蒸发金属 Hf 制备的单层 HfO<sub>2</sub> 薄膜为 IAD-Hf(APS),APS 离子源辅助蒸发颗粒状 HfO<sub>2</sub> 制备的单层 HfO<sub>2</sub> 薄膜为 IAD-HfO<sub>2</sub>(APS)。薄膜的监控厚度均为 400 nm,具体的制备工艺条件见表 1。

表 1 单层 HfO<sub>2</sub> 薄膜的制备条件

Table 1 Deposition conditions of single layer HfO<sub>2</sub>

Films	Base pressure / (10 <sup>-4</sup> Pa)	Chamber pressure / (10 <sup>-2</sup> Pa)	Deposition rate / (nm/s)	Substrate temperature / °C
IAD-Hf(EH)	6.8	2.1	0.12	no heater
IAD-HfO <sub>2</sub> (EH)	7.5	2.3	0.35	no heater
IAD-Hf(APS)	2.0	2.7	0.15	120
IAD-HfO <sub>2</sub> (APS)	10.0	3.0	0.16	120

### 2.2 样品的测试

HfO<sub>2</sub> 薄膜的透射光谱曲线采用 Perkin Elmer 公司生产的 Lambda900 分光光度计进行测试,测试角度为 0°,测试波长范围为 400~1200 nm,扫描步长为 1 nm,透射率测量精度为 ±0.08%。

HfO<sub>2</sub> 薄膜的光学常数采用可变角光谱椭圆偏振仪(V-VASE)进行测试,测试波长范围为 240~1350 nm。

HfO<sub>2</sub> 薄膜的晶体结构采用日本理学的 D/max-γA 型 X 射线衍射仪(XRD)进行测试。所用靶材为 Cu 靶,1.33 kV/mA,扫描波长为 0.15405 nm,扫描角度范围为 10°~70°,扫描步长为 0.03°。

HfO<sub>2</sub> 薄膜的表面形貌采用日本 HITACHI/S-4800 型扫描电子显微镜(SEM)进行观察。SEM 的电子源为冷场发射电子源,加速电压为 0.5~30.0 kV,在高加速电压(15 kV)下,SEM 的二次电子图像分辨率为 1 nm。

HfO<sub>2</sub> 薄膜的表面均方根(RMS)粗糙度采用 ZYGO 干涉仪测量,测量方式为非接触式,仪器的测量精度达到 0.1 nm。

HfO<sub>2</sub> 薄膜的吸收采用激光量热计进行测试,测试波长为 1064 nm,测试灵敏度优于 10<sup>-6</sup>。

## 3 实验结果及分析

### 3.1 样品透射光谱及光学常数的测量

图 1 为紫外石英(JGS1)基底上不同离子源辅助沉积下单层 HfO<sub>2</sub> 薄膜的透射光谱曲线。图 2 为 Si 基底上不同离子源辅助沉积下单层 HfO<sub>2</sub> 薄膜的折射率色散曲线,表 2 为对应单层 HfO<sub>2</sub> 薄膜 550 nm 处的折射率,其中 EBD-Hf 与 EBD-HfO<sub>2</sub> 薄膜分别为传统电子束蒸发(EBD)金属 Hf 和颗粒状 HfO<sub>2</sub> 制备。

由图 1 可以看出,End-Hall 离子源辅助沉积制备的 HfO<sub>2</sub> 薄膜,其透射率极大值稍高于基底的透

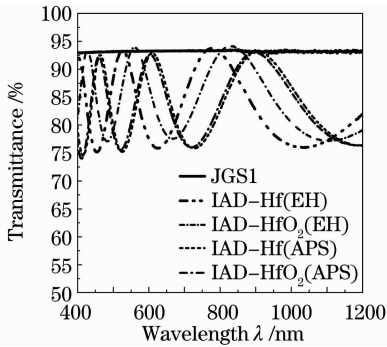


图1 不同离子源辅助沉积下  $\text{HfO}_2$  薄膜的透射光谱曲线

Fig. 1 Transmittance spectra of  $\text{HfO}_2$  films prepared by IAD with different ion sources

射率,表明薄膜出现轻微的折射率不均匀性,即薄膜的折射率随厚度的变化而变化<sup>[11]</sup>。这种折射率不均匀性是由于薄膜生长方向的密度梯度所致<sup>[12]</sup>。APS 离子源辅助沉积制备的  $\text{HfO}_2$  薄膜,其透射率极大值与基底的透射率一致,表明制备的薄膜均为折射率均匀性薄膜。由图 2 及表 2 可以看出,End-Hall 离子源辅助沉积制备的  $\text{HfO}_2$  薄膜,起始膜料为金属 Hf 得到的薄膜折射率相对较高,表明薄膜的堆积密度相对较高,薄膜结构非常致密。起始膜料为颗粒状  $\text{HfO}_2$  得到的薄膜折射率相对较低,表明薄膜的堆积密度相对较低,薄膜结构的致密性也

表 2 单层  $\text{HfO}_2$  薄膜 550 nm 处的折射率

Table 2 Refractive index of single layer  $\text{HfO}_2$  at 550 nm

Films	IAD-Hf (EH)	IAD-HfO <sub>2</sub> (EH)	IAD-Hf (APS)	IAD-HfO <sub>2</sub> (APS)	EBD-Hf	EBD-HfO <sub>2</sub>
Refractive index (550 nm)	2.04032	1.99086	2.01584	2.01751	1.85289	1.94101

### 3.2 样品 XRD 的测量

纯的  $\text{HfO}_2$  在大气压力下可以以 3 种结晶相的形式存在:单斜相为低温稳定相,在 1720 °C 时转变为四方相,到 2600 °C 时转变为立方相,在高压条件下可能会存在正交相<sup>[13]</sup>。利用 XRD 对不同离子源辅助沉积下  $\text{HfO}_2$  薄膜进行测试,得到薄膜的 XRD 谱如图 3 所示。

用于 XRD 测试的  $\text{HfO}_2$  薄膜均是在 K9 玻璃基底上制备的。由图 3 可以看出,薄膜的 XRD 衍射谱随着离子源及起始膜料的不同有明显的差异。利用 End-Hall 离子源辅助反应蒸发金属 Hf 制备的  $\text{HfO}_2$  薄膜其择优取向较为明显,最强衍射峰为  $2\theta = 34.18^\circ$ ,对应  $\text{HfO}_2$  薄膜单斜结构中的 (200) 晶面<sup>[14]</sup>。同时,还可以看出该薄膜样品的结晶度较高。利用 APS 离子源辅助沉积制备的薄膜,既有非晶态的峰,又有明显的衍射峰,但衍射峰较少,且衍

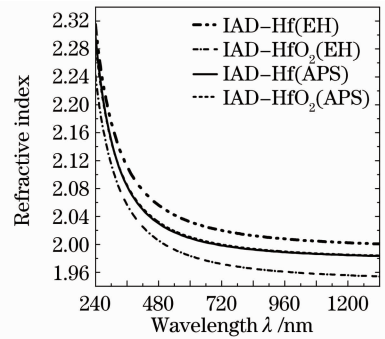


图 2 不同离子源辅助沉积下  $\text{HfO}_2$  薄膜的折射率色散曲线

Fig. 2 Refractive index of  $\text{HfO}_2$  films prepared by IAD with different ion sources

稍低。APS 离子源辅助沉积制备的  $\text{HfO}_2$  薄膜折射率居中,对于不同的起始膜料,其薄膜的折射率很接近。由图 1 和图 2 可以看出,对于不同沉积条件下制备的薄膜,由于制备过程中沉积粒子能量以及基底温度的不同,造成薄膜的折射率不同,表现为测得的薄膜透射光谱出现不同程度的漂移。由表 2 及文献<sup>[7,12]</sup>可知,与传统电子束蒸发制备的薄膜相比,采用离子源辅助沉积制备的薄膜其折射率相对较高。这主要是由于离子轰击的能量传递使达到基板的粒子表面迁移率较大,使得堆积致密,折射率升高。

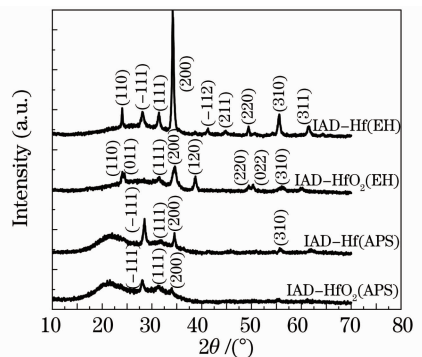


图 3 不同离子源辅助沉积下  $\text{HfO}_2$  薄膜的 XRD 谱

Fig. 3 XRD spectra of  $\text{HfO}_2$  films prepared by IAD with different ion sources

射峰的强度较低,薄膜的结晶度较低。制备的薄膜择优取向为 (-111) 和 (200) 晶向,而 (-111) 晶向对应单斜  $\text{HfO}_2$  薄膜的特征峰<sup>[15]</sup>。图 3 表示不同离子源辅助以及不同起始膜料的条件下制备的薄膜,其

衍射峰强度、择优取向以及结晶度有很大的差异。一方面,End-Hall 离子源的离子能量低,束流密度大<sup>[9]</sup>,而 APS 离子源是高功率强流离子源,在薄膜的制备过程中,两离子源不同能量分布的特点导致了沉积在基底上的粒子能量不同,从而使得薄膜的晶相结构和晶粒尺寸出现差异,即导致制备的薄膜

晶体结构不同。另一方面,不同起始膜料制备的薄膜因充氧量、基底温度等制备工艺条件的不同对薄膜的晶体结构也有很大的影响<sup>[16]</sup>。

### 3.3 样品表面形貌

图 4 给出了紫外石英基底上不同离子源辅助沉积下薄膜样品的表面 SEM 照片。

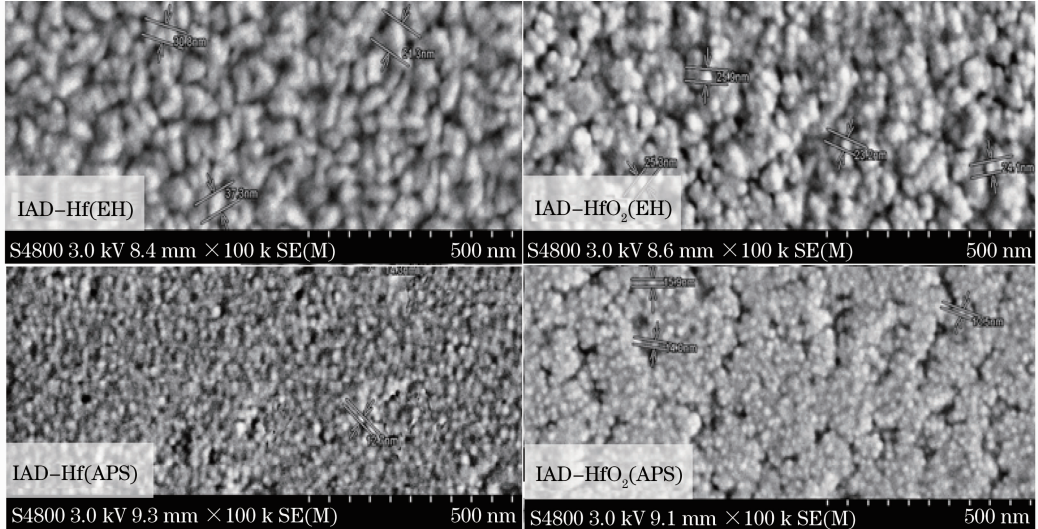


图 4 不同离子源辅助沉积下 HfO<sub>2</sub> 薄膜的 SEM 照片

Fig. 4 SEM micrographs of HfO<sub>2</sub> films prepared by IAD with different ion sources

由图 4 可以看出,End-Hall 离子源辅助沉积制备的 HfO<sub>2</sub> 薄膜,其晶粒尺寸相对较大,APS 离子源辅助沉积制备的 HfO<sub>2</sub> 薄膜,其晶粒尺寸相对较小。两种离子源辅助沉积制备的薄膜表面出现微小的孔穴,但利用起始膜料为金属 Hf 制备的薄膜表面平整度均相对较好,孔穴较少。同时,APS 离子源辅助沉积条件下,以 HfO<sub>2</sub> 为起始膜料制备的薄膜表面出现了颗粒堆积现象,并有明显的沟壑。这一现象可能源于薄膜沉积过程中 HfO<sub>2</sub> 蒸气分布不稳定。

图 5 给出了紫外石英基底上不同离子源辅助沉积下薄膜样品的 RMS。由于薄膜样品的总积分散射(TIS)与 RMS 密切相关,可以通过 RMS 与 TIS 的关系<sup>[17]</sup>,得到对应薄膜样品 TIS 值,如图 6 所示。

由图 5 和图 6 可以看出,不同离子源辅助沉积条件下,利用金属 Hf 为起始膜料制备的薄膜其 RMS 和 TIS 均相对较小,这与图 4 中的结果是一致的。同时,图 6 还给出了对应不同波长时薄膜样品

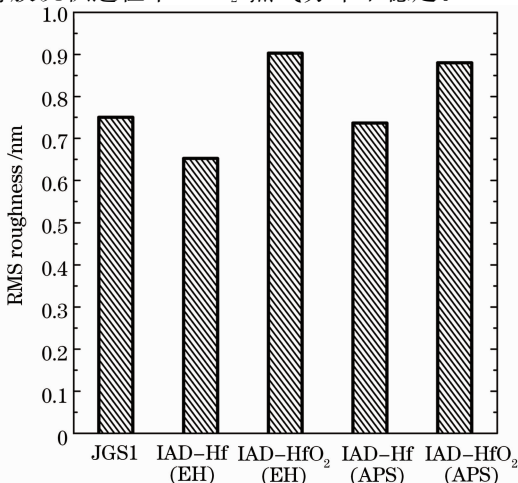


图 5 HfO<sub>2</sub> 薄膜的均方根粗糙度

Fig. 5 RMS roughness of HfO<sub>2</sub> thin films

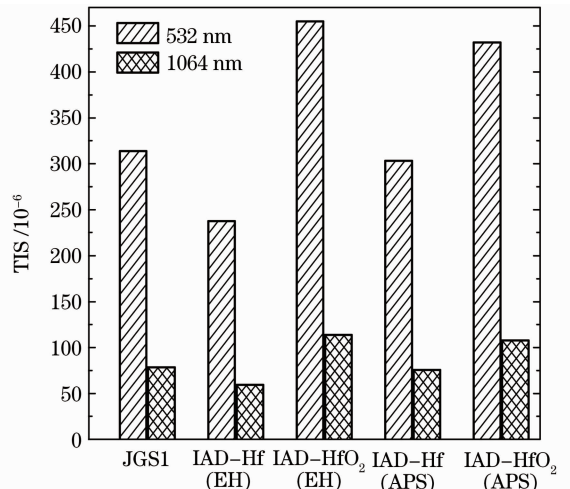


图 6 HfO<sub>2</sub> 薄膜的总积分散射

Fig. 6 TIS of HfO<sub>2</sub> thin films

的 TIS。可以看出,在短波区域(532 nm),薄膜样品的 TIS 明显增大,即散射损耗明显增加。因此,对于低散射损耗和吸收的薄膜,降低薄膜的 RMS 对降低薄膜损耗具有重要的意义。

### 3.4 样品吸收的测量

吸收是薄膜损耗的重要来源之一。对于在强激光条件下使用的薄膜元件,薄膜的吸收一直是一个十分关键的参数,因为吸收过大就很容易导致薄膜的破坏,使整个激光系统失灵,因此对薄膜样品吸收的测量非常必要。图 7 为紫外石英基底上不同离子源辅助沉积下薄膜样品吸收值( $\lambda = 1064 \text{ nm}$ )的测量结果。由图 7 可以看出,对于不同离子源辅助沉积下制备的薄膜,通过激光量热计测得薄膜的吸收损耗均较小。

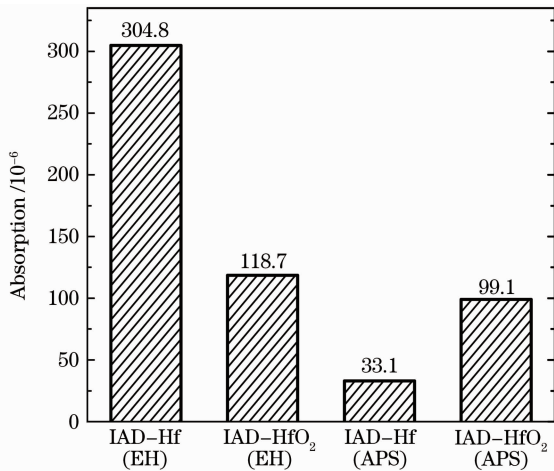


图 7 不同离子源辅助沉积下 HfO<sub>2</sub> 薄膜的吸收值

Fig. 7 Absorption of HfO<sub>2</sub> films prepared by IAD with different ion sources

由图 7 还可以看出,End-Hall 离子源辅助沉积制备的 HfO<sub>2</sub> 薄膜,其吸收相对较大,而且以金属 Hf 为起始膜料制备的薄膜吸收最大。主要是由于充氧量不足引起薄膜化学计量比严重失配,从而导致薄膜吸收较大。APS 离子源辅助沉积制备的 HfO<sub>2</sub> 薄膜,其吸收均相对较小,可能源于 APS 源镀膜前期的离子表面处理,使得基底表面特性发生了改变。在该离子源辅助沉积下,以颗粒状 HfO<sub>2</sub> 为起始膜料制备的薄膜吸收相对较大,这是由于制备过程中 HfO<sub>2</sub> 膜料易产生喷溅而产生各种显微缺陷,从而导致吸收增大。而且,APS 离子源杂质的引入也会使制备的薄膜吸收变大。对图 7 中的分析可知,两种离子源辅助沉积下,不同起始膜料制备的薄膜其吸收值的变化明显不同。主要是由于薄膜的不同制备过程中基底温度和氧分压等的差异所

致<sup>[18,19]</sup>。因此,为了降低薄膜的损耗,在制备过程中应尽量控制好基底温度和氧分压及氧流量,同时保证镀膜室内一定的真空度和基底的清洁度,尽量减少因离子源引入的杂质等而造成薄膜的污染。

## 4 结 论

传统的蒸发沉积方式制备的 HfO<sub>2</sub> 薄膜,其结构比较疏松,折射率与堆积密度均较低,薄膜的缺陷较多,施加离子源可以很好地改善薄膜的特性。实验结果表明,薄膜的光学特性、结构特性、表面形貌和吸收特性都与辅助离子源及起始膜料有着密切的关系。选择合适的辅助离子源及沉积参数对增大薄膜的折射率、提高薄膜的堆积密度、改善薄膜的结构、降低薄膜的表面粗糙度与吸收具有重要的意义。

致 谢 中国科学院光电技术研究所的杨汝伟、生利辉、刘志国、庞薇和高卫东等同志为本文实验提供了帮助,在此表示感谢。

## 参 考 文 献

- 1 J. D. T. Kruschwitz, W. T. Pawlewicz. Optical and durability properties of infrared transmitting thin films[J]. *Appl. Opt.*, 1997, **36**(10): 2157~2159
- 2 M. Alvisi, F. De Tomasi, M. R. Perrone *et al.*. Laser damage dependence on structural and optical properties of ion-assisted HfO<sub>2</sub> thin films[J]. *Thin Solid Films*, 2001, **396**(1-2): 44~52
- 3 J. M. Khoshman, A. Khan, M. E. Kordesch. Amorphous hafnium oxide thin films for antireflection optical coatings[J]. *Surf. Coat. Technol.*, 2008, **202**(11): 2500~2502
- 4 M. Gilo, N. Croitoru. Study of HfO<sub>2</sub> films prepared by ion-assisted deposition using a gridless end-hall ion source[J]. *Thin Solid Films*, 1999, **350**(1-2): 203~208
- 5 Wang Congjuan, Jin Yunxia, Wang Yingjian *et al.*. High laser-induced damage threshold antireflective coatings of 1053nm deposited by ion assisted deposition[J]. *Chinese J. Lasers*, 2006, **33**(5): 683~686  
王聪娟, 晋云霞, 王英剑等. 离子束辅助技术获得高激光损伤阈值的增透膜[J]. *中国激光*, 2006, **33**(5): 683~686
- 6 Wang Ying, Zhao Yuan'an, He Hongbo *et al.*. Photoluminescence and photoluminescence excitation of hafnium dioxide (HfO<sub>2</sub>) thin films[J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(4): 1104~1107  
王 营, 赵元安, 贺洪波等. HfO<sub>2</sub> 薄膜的光致发光谱与激发谱[J]. *中国激光*, 2010, **37**(4): 1104~1107
- 7 L. Gallais, J. Capoulade, Jean-Yves Natoli *et al.*. Laser damage resistance of hafnia thin films deposited by electron beam deposition, reactive low voltage ion plating, and dual ion beam sputtering[J]. *Appl. Opt.*, 2008, **47**(13): C107~C113
- 8 R. Thielsch, A. Gatto, Norbert Kaiser. Mechanical stress and thermal-elastic properties of oxide coatings for use in the deep-ultraviolet spectral region[J]. *Appl. Opt.*, 2002, **41**(16): 3211~3217
- 9 M. L. Fulton. Approaches explored for producing a variety of ion-assisted-deposited thin film coatings using an end-hall ion source[C]. *SPIE*, 1996, **2776**: 114~125

- 10 Dawei Zhang, Shuhai Fan, Yuanan Zhao *et al.*. High laser-induced damage threshold HfO<sub>2</sub> films prepared by ion-assisted electron beam evaporation [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2005, **243**(1-4): 232~237
- 11 P. Baumeister, O. Arnon. Use of hafnium dioxide in multilayer dielectric reflectors for the near UV [J]. *Appl. Opt.*, 1977, **16**(2): 439~444
- 12 S. M. A. Durrani. Co-sensing properties of hafnium oxide thin films prepared by electron beam evaporation [J]. *Sensors and Actuators B*, 2007, **120**(2): 700~705
- 13 N. D. Afify, G. Dalba, U. Mahendra Kumar Koppolu *et al.*. XRD and EXAFS studies of HfO<sub>2</sub> crystallization in SiO<sub>2</sub>-HfO<sub>2</sub> films [J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2006, **9**(6): 1403~1408
- 14 M. Ritala, M. Leskelä, L. Niinistö. Development of crystallinity and morphology in hafnium dioxide thin film grown by atomic layer epitaxy [J]. *Thin Solid Films*, 1994, **250**(1-2): 72~80
- 15 Su Xing, Ninglin Zhang, Zhitang Song *et al.*. Preparation of hafnium oxide thin film by electron beam evaporation of hafnium incorporating a post thermal process [J]. *Microelectron. Eng.*, 2003, **66**(1-4): 451~456
- 16 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
- 17 H. J. Cho, M. J. Shin, J. C. Lee. Effects of substrate and deposition method onto the mirror scattering [J]. *Appl. Opt.*, 2006, **45**(7): 1440~1446
- 18 Dawei Zhang, Shuhai Fan, Weidong Gao *et al.*. Study on absorbance and laser damage threshold of HfO<sub>2</sub> films prepared by ion-assisted reaction deposition [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2004, **2**(5): 305~307
- 19 Hongfei Jiao, Xinbin Cheng, Jiangtao Lu *et al.*. Effects of substrate temperatures on the structure and properties of hafnium dioxide films [J]. *Appl. Opt.*, 2011, **50**(9): C309~C315

栏目编辑: 韩 峰