

充氧口位置对电子束蒸发沉积 HfO_2 薄膜性质的影响

郑如玺^{1,2} 易 葵¹ 范正修¹ 邵建达¹ 涂飞飞^{1,2}

¹中国科学院上海光学精密机械研究所强激光材料重点实验室, 上海 201800

²中国科学院大学, 北京 100049

摘要 充氧口位置直接影响了真空室内的氧气分布,进而对薄膜的光学性能造成重要影响。为了研究充氧口位置对 HfO_2 薄膜性质的影响,在 2 个典型的充氧口位置采用电子束蒸发技术在石英基底上沉积了 HfO_2 单层膜,并结合紫外-可见分光光度计和 X 射线光电子能谱仪研究了不同充氧口位置下制得的 HfO_2 薄膜的光学性能和化学成分。实验结果表明,将充氧口设置在基片附近更有利于得到致密性好、氧化充分的 HfO_2 薄膜。根据实际真空室的构造建立简化的模型,应用 $k-\epsilon$ 二次方程湍流模型对镀膜过程中的氧气分布进行了三维数值模拟计算。模拟计算的结果很好地解释了实验结果。

关键词 薄膜; HfO_2 薄膜; 充氧口位置; $k-\epsilon$ 模型; 电子束蒸发; 数值模拟

中图分类号 O484.4

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201643.1003001

Influence of Oxygenating Port Position on Properties of HfO_2 Films Deposited by Electron Beam Evaporation

Zheng Ruxi^{1,2} Yi Kui¹ Fan Zhengxiu¹ Shao Jianda¹ Tu Feifei^{1,2}

¹Key Laboratory of Materials for High Power Laser, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China

²University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract Oxygenating port position directly affects the distribution of oxygen in the vacuum chamber, and then has significant impact on the optical performance of the film. To study the influence of oxygenating port position on the properties of HfO_2 films, the HfO_2 films are deposited on the silica substrates by electron beam evaporation technology at two typical oxygenating port positions. Ultraviolet-visible spectrophotometer and X-ray photoelectron spectrometer are employed to study the optical properties and the chemical components of HfO_2 films prepared at different oxygenating port positions. The experimental results show that providing oxygenating port in the vicinity of the substrate is more conducive to obtain good compactness and full oxidation of HfO_2 films. A simplified model is established according to the configuration of the actual vacuum chamber. The turbulence model of $k-\epsilon$ quadratic equation is applied to carry on three-dimensional numerical simulation calculation on the distribution of oxygen in the coating process. The theoretical calculation fits well with the experimental results.

Key words thin films; HfO_2 film; oxygenating port position; $k-\epsilon$ model; electron beam evaporation; numerical simulation

OCIS codes 310.6860; 310.1860

1 引 言

光学薄膜的抗激光损伤能力是高功率激光系统中光学薄膜元件的一个重要的评价指标,因此,高阈值光

收稿日期: 2016-04-18; 收到修改稿日期: 2016-05-12

基金项目: 国家自然科学基金(61308012)

作者简介: 郑如玺(1991—),男,硕士研究生,主要从事光学薄膜方面的研究。E-mail: rxzheng@siom.ac.cn

导师简介: 易 葵(1970—),男,硕士,高级工程师,硕士生导师,主要从事高性能光学薄膜制备、测试方面的研究。

E-mail: kyi@siom.ac.cn(通信联系人)

学薄膜的制备一直是激光薄膜工作者所关心的问题。氧化物薄膜是高功率激光中一类重要的材料。目前,研究较多的是镀膜过程中沉积温度、氧分压、沉积速率等工艺参数对氧化物薄膜结构或性质的影响^[1-3],而具体考虑充氧口位置的相关报道较少,对于镀膜过程中充氧口位置的排布问题还没有形成统一的规范。在镀膜过程中,充氧口的位置直接影响了真空室内的氧气分布,进而对薄膜的结构和性能造成影响。在电子束蒸发沉积氧化物薄膜的过程中,充入的氧气参与反应的物理位置有3种可能,即蒸发源表面、蒸发源到基片的空间和基片表面。蒸发源到基片的空间气相反应的几率通常很低,因为在电子束蒸发镀膜的过程中,为了能有效地沉积薄膜,反应气体的平均自由程比较大,气相之间的碰撞几率比较低,故可以忽略空间气相反应。对于蒸发源表面的反应,由于蒸发源的蒸气压比较高,氧分子很难到达蒸发源表面,反应不易发生。而且,在一般的工艺条件下,蒸发源表面附近蒸气分子的分子数密度要比氧气的分子数密度大得多,这说明即便发生反应,反应也是不充分的,并且蒸发源表面的反应还可能导致蒸发速率降低,所以要尽可能避免蒸发源表面的反应。基片表面的反应几率是最大的,因为在电子束蒸发镀膜的过程中,为了得到充分氧化的薄膜,沉积速率通常很低,氧气分子碰撞基片表面的频率要比膜材料分子碰撞基片表面的频率大得多,而且在基片表面它们有更充足的反应时间。鉴于氧化铪(HfO₂)是一种常见的薄膜材料,从近紫外到中红外均有较好的透光性,而且具有很高的折射率和强激光损伤阈值^[4-6],本文选取2个典型的充氧口位置镀制了HfO₂单层膜,借助计算流体力学软件FLUENT模拟了2种情况下真空室内的氧气分布,并结合实验分析了充氧口位置对电子束蒸发沉积HfO₂薄膜的影响。

2 实验部分

HfO₂薄膜样品是在Leybold Syrus Pro 2100真空镀膜机中采用电子束反应蒸发沉积方法镀制,基底材料选用石英玻璃,蒸发源为高纯金属铪(Hf)。为了研究充氧口位置对薄膜的影响,实验中选择2个典型的充氧口位置,分别是基片附近(上充氧口)和蒸发源附近(下充氧口)。镀膜过程中保持其他工艺参数一致,只改变充氧口位置。本底真空度小于 4×10^{-4} Pa,烘烤温度为120℃,沉积速率为0.13 nm/s,薄膜厚度采用晶控法进行控制,样品厚度约为500 nm。第1批样品镀膜过程中,关闭上充氧口,只开下充氧口,氧气流量恒定为120 sccm(sccm为标况下毫升每分钟);第2批样品镀膜过程中,关闭下充氧口,只开上充氧口,氧气流量恒定为120 sccm。HfO₂薄膜的透射率光谱用分光光度计(Perkin-Elmer Lambda 1050UV/VIS/NIR)测量,测量精度为±0.08%,薄膜的化学成分用X射线光电子能谱仪(Thermo Scientific K-Alpha)测量。

3 模拟计算

3.1 计算模型

图1为简化的真空室示意图,真空室近似为一圆柱体腔室,高约2.2 m,直径2.2 m,抽气口在偏下位置,2个充气口1个在基片附近,1个在蒸发源附近。图1中示出了充氧口的位置。如图建立直角坐标系,坐标原点为真空室底部中心,X轴垂直纸面向外,高度即为Z坐标值。

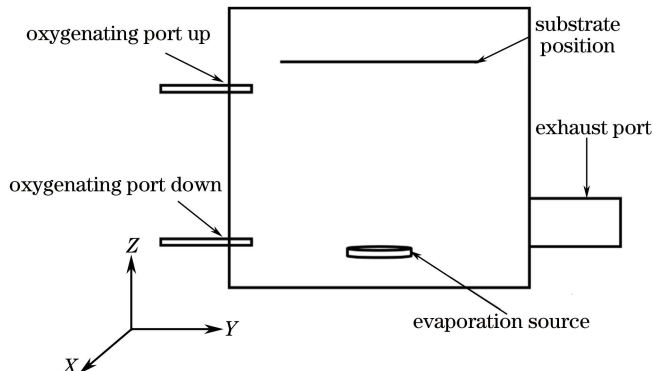


图1 真空室简图

Fig. 1 Sketch of vacuum chamber

在镀膜过程中,抽气和充气是同时进行的,真空室内氧气分布处于动态平衡。氧气在真空室中的流动属于流体流动,自然界中的流体流动状态主要有 2 种形式,即层流和湍流。层流是指流体在流动过程中 2 层之间没有相互混掺,而湍流是指流体在流动过程中不断地相互混掺,速度和压力等物理量在空间和时间上均具有随机性质的脉动值。在镀膜过程中,抽气和充氧同时进行,充入真空室的氧气迅速膨胀,充满整个真空室,无法区分新充入的氧气与腔室内“旧”氧气,真空室内“新”、“旧”氧气相互混掺。所以,可以将真空室内的氧气流动当成湍流流动处理。

3.2 控制方程

采用标准 $k-\epsilon$ 湍流模型的控制方程来模拟计算真空室内的氧气分布。控制方程包括湍动粘度方程、连续性方程、动量方程、 k 方程、 ϵ 方程与能量方程。湍动粘度方程为

$$\mu_t = \rho C_\mu \frac{k^2}{\epsilon}, \quad (1)$$

式中, μ_t 为湍动粘度, ρ 为流体密度, C_μ 为经验常数,取软件中的默认值, k 为湍动能, ϵ 为湍动耗散率。连续性方程、动量方程、 k 方程、 ϵ 方程与能量方程均可以表示成如下的通用形式:

$$\frac{\partial(\rho\phi)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u\phi)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v\phi)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho w\phi)}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\Gamma \frac{\partial\phi}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\Gamma \frac{\partial\phi}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\Gamma \frac{\partial\phi}{\partial z} \right) + S, \quad (2)$$

式中, u, v, w 是速度矢量在 x, y 和 z 方向的分量; ϕ 为通用变量,可以代表 u, v, w, T 等求解变量; Γ 为广义扩散系数; S 为广义源项。表 1 给出了在三维直角坐标系下,通用形式(2)式所对应的 $k-\epsilon$ 模型的控制方程^[7]。计算涉及的常数取软件中的默认值。

表 1 $k-\epsilon$ 模型的控制方程

Table 1 Governing equations of $k-\epsilon$ model

Equations	ϕ	Γ	S
Continuity	1	0	0
X-momentum	u	$\mu_{\text{eff}} = \mu + \mu_t$	$-\frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\mu_{\text{eff}} \frac{\partial u}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\mu_{\text{eff}} \frac{\partial v}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\mu_{\text{eff}} \frac{\partial w}{\partial x} \right) + S_u$
Y-momentum	v	$\mu_{\text{eff}} = \mu + \mu_t$	$-\frac{\partial p}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\mu_{\text{eff}} \frac{\partial u}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\mu_{\text{eff}} \frac{\partial v}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\mu_{\text{eff}} \frac{\partial w}{\partial y} \right) + S_v$
Z-momentum	w	$\mu_{\text{eff}} = \mu + \mu_t$	$-\frac{\partial p}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\mu_{\text{eff}} \frac{\partial u}{\partial z} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\mu_{\text{eff}} \frac{\partial v}{\partial z} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\mu_{\text{eff}} \frac{\partial w}{\partial z} \right) + S_w$
Turbulence energy	k	$\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k}$	$G_k + \rho\epsilon$
Dissipation rate	ϵ	$\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\epsilon}$	$\frac{\epsilon}{k} (C_{1\epsilon} G_k - C_{2\epsilon} \rho\epsilon)$
Energy	T	$\frac{\mu}{Pr} + \frac{\mu_t}{\sigma_T}$	S determined by actual problem

3.3 边界条件

为了避免考虑气体在管道中的流动,入口选择质量入口边界条件,设为 5×10^{-6} kg/s;出口选择压力出口边界条件,设为 0.1 Pa。

3.4 计算结果

分别计算了充氧口设置在基片附近、蒸发源附近 2 种情况下,真空室内的氧气分布。为了细致地查看 2 种情况下真空室内氧分压随高度的变化,在真空室中心区域取 1 条直线。考虑到实验中基片距真空室底部约为 1.75 m,取直线的起点坐标(0,0,0),终点坐标(0,0,1.7)。根据模拟计算的结果得到氧分压随高度(Z 坐标值)变化的散点图,图中横坐标为高度,纵坐标为氧分压。

图 2(a)、(b)分别为充氧口在基片附近和在蒸发源附近时,真空室内中心区域氧分压随高度变化的散点图。从图 2(a)中,可以看出,当充氧口在基片附近时,随着高度的增加,真空室内中心区域的氧分压是先增加后减小,最大压强处的高度近似为充氧口的高度。从图 2(b)可以看出,当充氧口在蒸发源附近时,随着高度的增加,真空室内中心区域的氧分压是先增加后减小再增加。同样的,最大压强大约出现在充氧口高度

处。对于压强随高度变化的趋势可以这样理解,当对 1 个真空系统只抽气不充气时,抽气口附近的压强比较低,远离抽气口的空间压强比较高;当对 1 个真空系统只充气不抽气时,充气口附近的压强比较高,远离充气口的空间压强比较低;当抽气与充气同时进行,相当于上述 2 种情况的叠加,也就是抽气口附近的压强比较低,充气口附近的压强比较高,远离抽气口与充气口的空间压强值则介于它们之间。考虑到计算中选用的有关氧气性质的常数并不精确,所以模拟计算得到的氧分压的具体数值存在一定误差。但是,模拟计算得到的氧分压随高度变化的趋势具有一定的参考价值。

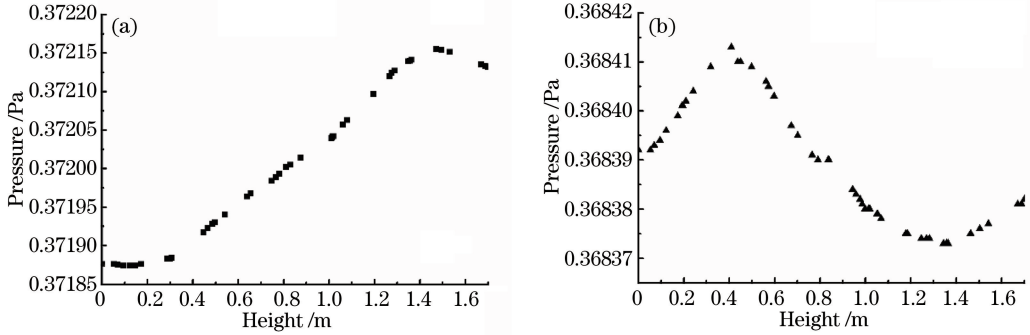


图 2 不同充氧口位置下氧分压随高度的变化。(a)上充氧口;(b)下充氧口

Fig. 2 Oxygen partial pressure changes with height under different oxygenating port positions.

(a) Oxygenating port up; (b) oxygenating port down

4 实验结果与分析

4.1 HfO₂ 薄膜的透射光谱

图 3 所示为分光光度计测得的不同充氧口位置下 HfO₂ 薄膜的透射谱,up 为充氧口在基片附近,down 为充氧口在蒸发源附近。从图中可以看出,不同充氧口位置的 HfO₂ 薄膜在可见光波段透射率变化差别不大;波长小于 400 nm 时,充氧口在基片附近时制得的 HfO₂ 薄膜的吸收明显小于充氧口在蒸发源附近时制得的薄膜的吸收。使用包络法得到了 2 组薄膜样品的光学常数,利用这些光学常数经柯西拟合得到薄膜折射率的色散曲线和消光系数的色散曲线,如图 4 所示。

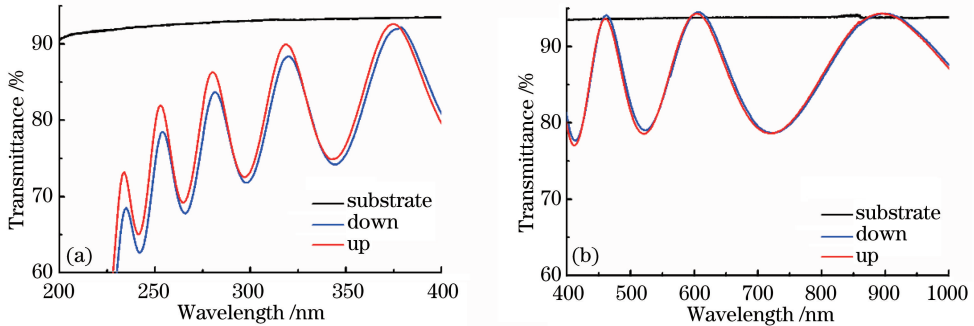


图 3 不同充氧口位置下 HfO₂ 薄膜的透射光谱

Fig. 3 Transmission spectrum of HfO₂ thin films under different oxygenating port positions

图 4(a)为折射率的色散曲线,从图中可以看出充氧口设置在基片附近时制得的 HfO₂ 薄膜的折射率要略大一些。这是因为当充氧口设置在基片附近时,基片表面附近的氧分压相对较高,见图 2(a),这使得薄膜在沉积过程中更容易氧化,形成致密的 HfO₂ 薄膜;而当充氧口设置在蒸发源附近时,在蒸发源表面附近形成了 1 个相对高压区[见图 2(b)],这使得蒸发出来的金属 Hf 原子在到达基片前与氧气的碰撞增强,动能损失多,不利于形成致密的 HfO₂ 薄膜。对于同一种材料而言,一般致密性越好,折射率越大^[8-9]。

图 4(b)为 HfO₂ 薄膜在紫外区的消光系数的色散曲线,从图中可以明显看出充氧口在基片附近时制得的 HfO₂ 薄膜的消光系数小于充氧口在蒸发源附近时制得的 HfO₂ 薄膜的消光系数。这是因为当充氧口设

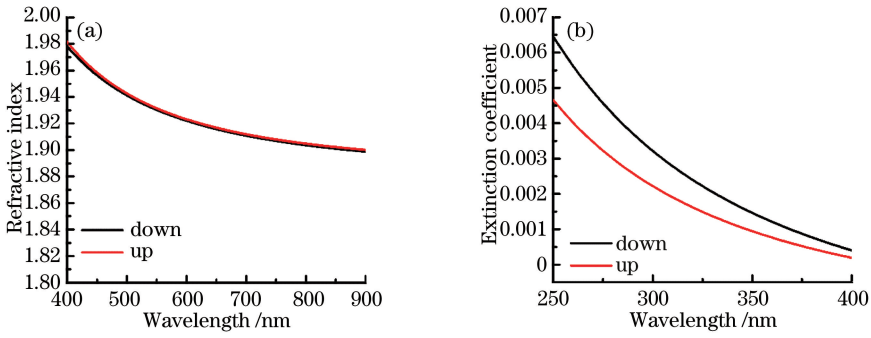


图 4 不同充氧口位置下 HfO₂ 薄膜的色散曲线。(a) 折射率色散曲线; (b) 消光系数色散曲线

Fig. 4 Dispersion curves of HfO₂ thin films under different oxygenating port positions.

(a) Dispersion curve of refractive index; (b) dispersion curve of extinction coefficient

置在基片附近时,基片表面附近的氧分压相对较高,得到的 HfO₂ 薄膜氧化更充分。对于氧化物薄膜,当氧的组分较高时,薄膜的吸收相对较小^[10]。

4.2 HfO₂ 薄膜的成分分析

为了分析得到的 HfO₂ 薄膜的化学成分,对样品进行 X 射线光电子能谱(XPS)扫描。根据得到的 XPS 能谱数据分析得到了 2 组样品中 O 与 Hf 的含量比值,如表 2 所示。XPS 测试结果表明:充氧口设置在基片附近时,得到的 HfO₂ 薄膜中氧的含量相对较高。这说明充氧口设置在基片附近更有利于得到充分氧化的 HfO₂ 薄膜。

表 2 O 和 Hf 的原子百分比

Table 2 Percentage of hafnium and oxygen atoms

	Hf / %	O / %	O / Hf
Atomic percentage of up	33.57	66.43	1.98
Atomic percentage of down	34.80	65.20	1.87

4.3 充氧口位置对反应蒸发沉积 HfO₂ 薄膜的影响分析

对于反应蒸发镀膜,由于充入的氧气主要是在基片表面参与反应,这就要求氧气碰撞基片表面的频率尽量高。反映在真空室内氧分布上就是,基片表面附近的氧分压应尽量高,而其他空间的氧分压应尽量低,尤其是在蒸发源与基片之间,必须减少蒸气分子与氧分子的无效碰撞,降低氧气分子对蒸气分子的散射作用。根据模拟计算的结果,当充氧口设置在基片附近时,基片表面附近的氧分压相对较高,这有利于得到充分氧化的氧化物薄膜;而充氧口设置在蒸发源附近时,会在蒸发源表面附近形成 1 个相对高压区,从而增加蒸气分子与氧气分子的碰撞,造成蒸气分子的动能损失,致使到达基片表面的蒸气分子的迁移率降低,薄膜的堆积密度变低,折射率降低。综合考虑,充氧口设置在基片附近时,在真空室内形成的氧气分布比较适合反应蒸发沉积氧化物薄膜。

5 结 论

研究了 2 个典型的充氧口位置对电子束反应蒸发沉积 HfO₂ 薄膜性质的影响。结果表明:将充氧口设置在基片附近时,得到的 HfO₂ 薄膜折射率高,吸收小。这是因为当充氧口设置在基片附近时,在基片表面附近将形成 1 个相对高压区,提高了薄膜的氧化程度,降低了薄膜在紫外区的吸收;当充氧口设置在蒸发源附近时,在蒸发源附近将形成 1 个相对高压区,增加了蒸气分子与氧气分子的碰撞,使薄膜的堆积密度降低,折射率降低。因此,充氧口设置在基片附近比设置在蒸发源附近更适合反应蒸发沉积氧化物薄膜。研究结果对于今后改进镀膜机构造、优化镀膜工艺具有重要的指导意义。

参 考 文 献

1 Zhang Dongping, Shao Shuying, Huang Jianbing, *et al.* Characters of ZrO₂ films deposited by electron beam evaporation

- at different oxygen partial pressure[J]. Opto-Electronic Engineering, 2006, 33(6): 37-40.
- 张东平, 邵淑英, 黄建兵, 等. 不同氧分压下电子束蒸发氧化锆薄膜的特性[J]. 光电工程, 2006, 33(6): 37-40.
- 2 Du Qianqian, Wang Wenjun, Li Shuhong, *et al.* Influence of substrate temperature on SiO₂ thin films by electron beam deposition[J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(10): 1007002.
- 杜倩倩, 王文军, 李淑红, 等. 基底温度对电子束沉积 SiO₂ 薄膜的影响[J]. 中国激光, 2014, 41(10): 1007002.
- 3 Zhang Jianpeng, Huang Meidong, Li Yuan, *et al.* Effects of RF magnetron sputtering power on structure and properties of the optical vanadium oxide films[J]. Chinese J Lasers, 2015, 42(8): 0807001.
- 张建鹏, 黄美东, 李园, 等. 磁控溅射功率对光学氧化钒薄膜结构和性能的影响[J]. 中国激光, 2015, 42(8): 0807001.
- 4 Zukic M, Torr D G, Spann J F, *et al.* Vacuum ultraviolet thin films. 2: Vacuum ultraviolet all-dielectric narrowband filters[J]. Applied Optics, 1990, 29(28): 4293-4302.
- 5 Kruschwitz J D T, Pawlewicz W T. Optical and durability properties of infrared transmitting thin films[J]. Applied Optics, 1997, 36(10): 2157-2159.
- 6 Smith D, Baumeister P. Refractive index of some oxide and fluoride coating materials[J]. Applied Optics, 1979, 18(1): 111-115.
- 7 王福军. 计算流体力学分析[M]. 北京: 清华大学出版社, 2004.
- 8 Alvisi M. Laser damage dependence on structural and optical properties of ion-assisted HfO₂ thin films[J]. Thin Solid Films, 2001, 396(1-2): 44-52.
- 9 Shen Yanming, He Hongbo, Shao Shuying, *et al.* Influences of deposition temperature on residual stress of HfO₂ films [J]. High Power Laser and Particle Beams, 2005, 17(12): 1812-1816.
- 申雁鸣, 贺洪波, 邵淑英, 等. 沉积温度对 HfO₂ 薄膜残余应力的影响[J]. 强激光与粒子束, 2005, 17(12): 1812-1816.
- 10 Tang Xuefei, Fan Zhengxiu, Wang Zhijiang. Laser-induced damage and optical properties of dual ion beam sputter deposited coatings [J]. Acta Optica Sinica, 1995, 15(2): 217-224.
- 汤雪飞, 范正修, 王之江. 双离子束溅射沉积薄膜的光学特性与激光损伤研究[J]. 光学学报, 1995, 15(2): 217-224.