

几种掺杂氧化物薄膜的特性测试及分析

陈宇明 唐晋发 顾培夫

(浙江大学光仪系)

提 要

本文介绍了几种测量薄膜内应力、吸收、散射的实验装置,利用这些装置对一些常用氧化物及其掺杂膜的应力、吸收、散射、聚焦密度等特性进行了测试。同时借助于俄歇(Auger)能谱技术, X射线衍射术分析了薄膜的化学组分和晶体结构,得到了一些有意义的结果。

一、前 言

利用薄膜掺杂技术可以改善薄膜的光学、机械性能,得到新的薄膜材料。例如 Fujiwara^[1] 在硫化锌中掺入氟化铈后使薄膜的牢固度大大增加。而在某些氧化物中掺入氧化铈则可促进其氧化作用减少膜层吸收,降低蒸发难度^[2]。Pulker 和 Mäser^[3,4] 研究了掺杂对薄膜应力的影响。他们在氟化镁中掺入少量的氟化钙,氟化铈,使 MgF_2 的应力减少一半。Pellicori^[5] 的研究也表明氟化铈薄膜中掺入其它氟化物后,其机械性能可以大大改观。另外,经过掺杂后的薄膜,其晶体结构等也有可能优于未掺杂的薄膜。Sandexs 等人^[6] 在氧化铝中掺入不同比例的氧化镁、氧化硅,利用常规热蒸发技术得到了结构致密的无定形态薄膜。

鉴于掺杂薄膜在改善薄膜的光学、机械性能上所起的重要作用,我们对一些掺杂氧化物薄膜的特性进行了测试分析。建立了一台能够实时测量薄膜内应力的“猫眼”干涉系统。实时测量了氧化硅,氧化铝,氧化钛薄膜的内应力变化进行了测试,对于薄膜的吸收,散射聚焦密度等特性,分别用衰减全反射法^[7],积分球法^[8]和晶振法^[9]进行测量。最后对一些掺杂膜的晶体结构、化学组分等进行了测试分析。

二、测 试 装 置

1. 薄膜应力的测量

我们利用一台装在真空镀膜机中的“猫眼”干涉仪来测量薄膜淀积过程中基板的变形量。此装置同普通的薄膜应力干涉仪相比具有抗振动及抗热扰动的特点^[10]。

装在 DMD-450 多层镀膜机上的“猫眼”干涉系统如图 1 所示。由偏振 He-Ne 激光器发出的 p 偏振激光经扩束器扩束后通过偏振棱镜和 $1/4$ 波片。波片快轴对 p 偏振光的振动方向成 45° 角。光束进入真空室后入射到“猫眼”透镜上。“猫眼”透镜的作用是把入射的平行光束聚焦到其后表面上(后表面镀有分光膜)。紧靠在“猫眼”透镜的后表面放一块上表面

镀有金膜的很薄的测试基板(0.15~0.5mm厚的玻璃或熔石英)。这样,从“猫眼”透镜后表面和基板上表面反射的二束光就会发生干涉。干涉光束经过 1/4 波片后,偏振方向相对于入射光旋转了 90°,到达偏振棱镜后几乎全部反射。这时在反射光中可以看到形似牛顿环的干涉条纹。在薄膜淀积过程中,由于薄膜应力的存在会使基板发生变形。这时干涉条纹就会收缩(对应于压应力)或扩张(对应于张应力)。如果在干涉场中放上接收器测出条纹变化数 N ,就可由下式算出基板的变形量 W :

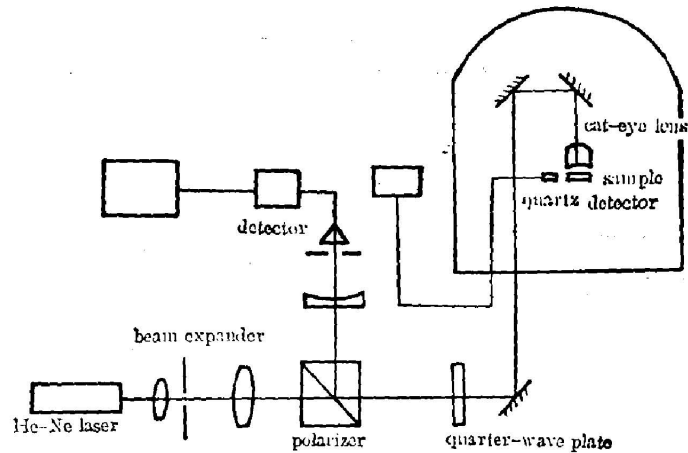


Fig. 1 Experimental setup for measuring stress in a thin film

$$W = N(\lambda_0/2), \tag{1}$$

式中 λ_0 为激光波长。

进而由下式得出薄膜内应力^[10]

$$S = \frac{4EW}{3(1-\nu)} \left(\frac{h}{D}\right)^2 \frac{1}{d}, \tag{2}$$

式中 E 和 ν 为基板的杨氏模量和泊松比, h 为基板的厚度, D 为基板的直径, d 是薄膜的厚度。

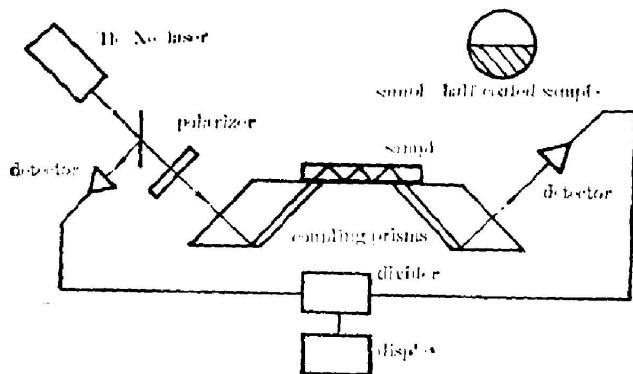


Fig. 2 Setup for determining absorption of a thin film

I_0 , 然后移动样品,将光束耦合入镀膜部分得光强 I_1 。则衰减全反射率为

$$R = \sqrt[m]{(I_1/I_0)}, \tag{3}$$

式中 m 为光束在样品中的反射次数。分别对 p 偏振和 s 偏振光进行上述测量,通过反演即可得到薄膜的消光系数 k 和厚度 d 。

3. 薄膜的相对散射测量

散射测量是在图 3 所示的装置^[8]上进行的。测量步骤为:

- (1) 首先测量背景信号 I_A 。

我们用石英晶体振荡器测量蒸发过程中石英片振荡频率的变化,从而确定蒸发薄膜的厚度 d 。

2. 薄膜微弱吸收的测量

利用衰减全反射法测量薄膜的微弱吸收^[7]。实验装置如图 2 所示,光束经棱镜耦合入玻璃样品中,经过镀膜表面的多次内反射后由探测器检测。测试样品一半镀膜。首先将光束耦合入未镀膜部分得光强

(2) 把样品置入积分球中心, 测出散射信号 I_B 。

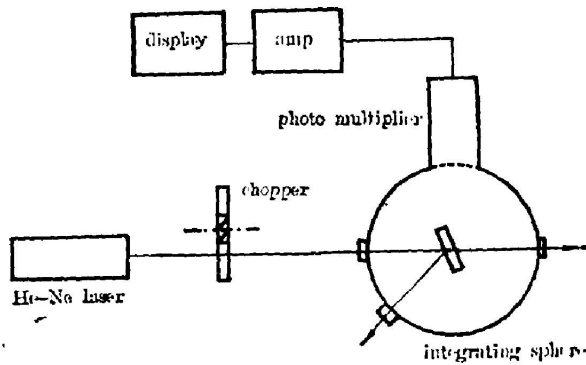


Fig. 3 Setup for determining scattering of a thin film

镀膜机中的石英晶体探头测出镀膜前的振荡频率 f_0 , 镀膜后的频率 f_1 , 以及真空室内充入潮气后的频率 f'_1 。再由下式计算薄膜聚集密度

$$\rho = (f_1 - f_0) / [f_1 - f_0 + \rho_1(f'_1 - f_1)], \quad (5)$$

式中 ρ_1 为大块材料的密度。

(3) 移去样品, 测定标准散射片的散射信号 I_C 。

然后由下式计算相对散射率

$$S = (I_B - I_A) \eta / I_C, \quad (4)$$

式中 η 为标准散射片的射散率。这是散射率的一种相对测量方法, 测试准确度很大程度上取决于散射片, 但其实验数据可供相对比较。

4. 薄膜的聚集密度测量

对于薄膜的聚集密度可以用一装在

三、实验结果

利用上述实验装置, 我们对 SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 薄膜及其掺杂膜的应力、吸收、散射、聚集密度等特性进行了测试。实验样品是在 DMD-450 多层镀膜机上制作的。掺杂薄膜材料是由北京有色金属研究总院提供的热压块料。对于冷基板淀积的薄膜, 其测量应力值包括了由于膜层与基板热膨胀系数不同而引起的热应力。而热基板淀积的薄膜, 由于测量时基板温度基本保持恒定, 所以测得的应力值主要为本征应力。

Table 1 Experimental results of SiO_2 and Schott-8329 films

material	thickness (Å)	stress (kg cm ⁻²)	absorption k	scattering		concentration density
				film (substrate)	substrate	
SiO_2	2150	+280	2.9×10^{-4}	1.41×10^{-3}	1.375×10^{-3}	0.78
	2900	-690	4.1×10^{-4}	1.1×10^{-3}	1.0×10^{-3}	0.91*
Schott-8329	1840	+450	5.2×10^{-4}	1.55×10^{-3}	1.47×10^{-3}	0.94
	2443	+300	8.25×10^{-4}	5.1×10^{-4}	4.8×10^{-4}	0.95*

Note: "*" indicates deposition on hot substrate ($T_s = 200^\circ\text{C}$).

Others refer to deposition at room temperature. "+" indicates extension stress; "-" indicates compression stress.

The refractive indices of Schott-8329 glass films deposited on the cold and hot substrates are 1.47 and 1.49, respectively.

表 1 是 SiO_2 , Schott-8329 玻璃薄膜的测试结果。从表 1 中可以看到, Schott-8329 玻璃薄膜的聚集密度大大高于 SiO_2 的聚集密度。应力为张应力, 数值上稍大于 SiO_2 膜。散射

与SiO₂相接近, 而吸收略有增加。Schott-8329 玻璃是极少数可以作为薄膜起始材料的玻璃。利用俄歇能谱仪对 Schott-8329 玻璃薄膜的化学组分进行分析(图 4), 发现其主要成分为 SiO₂, 且含有若干微量元素。综合光谱分析的实验结果, 确定这些微量元素为 B, Al, Na, 故 Schott-8329 玻璃可以认为是 SiO₂ 中掺有少量 B₂O₃, Al₂O₃, Na₂O 的掺杂氧化物。X 射线衍射图表明这种材料构成的薄膜呈无定形态结构, 如图 5 所示。

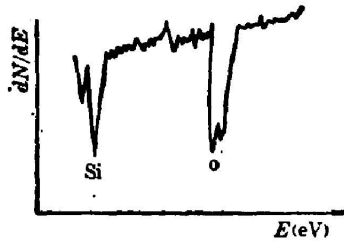


Fig. 4 AES spectrum of a Schott-8329 glass film

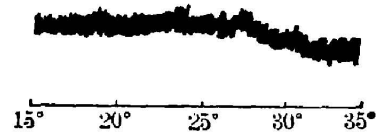


Fig. 5 X-ray diffraction analysis of a Schott-8329 glass film

TiO₂ 及其掺杂膜和 ZrO₂ 及其掺杂膜的实验结果分别列于表 2。可以发现, 掺杂后的

Table 2 Comparison of properties between TiO₂ and TiO₂-doped films, ZrO₂ and ZrO₂-doped films

material	stress (kg/cm ²)	refractive index	absorption	scattering		concentration density
				film (substrate)	substrate	
TiO ₂	+700	1.90	3.2×10 ⁻³	3.22×10 ⁻³	2.2×10 ⁻³	0.72
	-310	2.11	4.1×10 ⁻³	2.1×10 ⁻³	1.05×10 ⁻³	0.92*
TiO ₂ :MgO (54:46)	+1880	1.82	6.38×10 ⁻⁴	8.66×10 ⁻⁴	7.46×10 ⁻⁴	0.95
	+1000	1.91	9.3×10 ⁻⁴	9.5×10 ⁻⁴	7.8×10 ⁻⁴	0.96*
TiO ₂ :MgO (82:18)	+1750	1.81	1.5×10 ⁻³	5.7×10 ⁻⁴	4.9×10 ⁻⁴	0.92
	+1140	1.94	1.8×10 ⁻³	8.11×10 ⁻⁴	7.2×10 ⁻⁴	0.92*
ZrO ₂	+1300	1.78	1.56×10 ⁻³	1.1×10 ⁻³	5.3×10 ⁻⁴	0.65
	+1030	1.92	2.09×10 ⁻³	1.35×10 ⁻³	9.76×10 ⁻⁴	0.86*
ZrO ₂ :MgO (67:33)	+1160	1.70	5.32×10 ⁻⁴	9.5×10 ⁻⁴	6.8×10 ⁻⁴	0.90
	+1040	1.81	1.55×10 ⁻³	9.3×10 ⁻⁴	6.3×10 ⁻⁴	0.93*
ZrO ₂ :MgO (51:49)	+800	1.67	6.1×10 ⁻⁴	9.0×10 ⁻⁴	7.8×10 ⁻⁴	0.93
	+300	1.84	7.2×10 ⁻⁴	1.44×10 ⁻³	8.5×10 ⁻⁴	0.95*
ZrO ₂ :Y ₂ O ₃ (79:21)	+1876	1.80	5.6×10 ⁻⁴	1.1×10 ⁻³	5.9×10 ⁻⁴	0.89
	+1060	1.82	7.72×10 ⁻⁴	1.38×10 ⁻³	1.04×10 ⁻³	0.95*
ZrO ₂ :Y ₂ O ₃ (92:8)	+1865	1.81	6.0×10 ⁻⁴	9.9×10 ⁻⁴	9.5×10 ⁻⁴	0.87
	+1200	1.85	5.5×10 ⁻⁴	8.5×10 ⁻⁴	5.9×10 ⁻⁴	0.90*

Note: Thickness of film is about 1000Å;

The weight ratio of raw materials is taken as the dopant ratio.

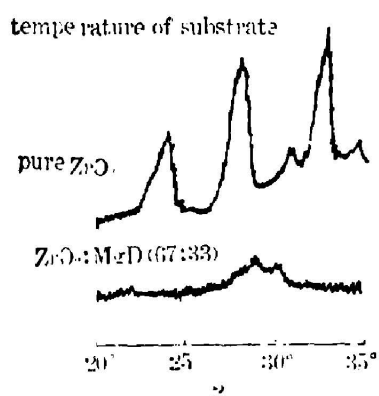


Fig. 6 X-ray diffraction analysis of ZrO_2 and ZrO_2 -doped film

ZrO_2 , TiO_2 薄膜的聚集密度都有很大的提高。在冷基板下淀积的掺杂膜其聚集密度可以高于热基板下淀积的未掺杂膜。 TiO_2 薄膜掺杂后应力有所增加, 而 ZrO_2 薄膜掺入 MgO 后应力有所减少。掺杂可以改变薄膜的应力, 但由于薄膜应力与微观结构及柱体表面能等因素有关。因而关系比较复杂, 至今尚没有得到规律性的认识, 掺杂后的薄膜的吸收有了显著减少, 对于掺有 Y_2O_3 的 ZrO_2 薄膜来说这一现象尤为明显。

我们用 X 射线衍射术分析了 ZrO_2 掺入 MgO 后薄膜的晶体结构如图 6 所示。在热基板下淀积的 ZrO_2 薄膜呈多晶态, 而掺入 MgO 后其晶体结构已转为无定形态了。

四、结 论

从上述实验结果可以得到下面的结论:

(1) 掺杂后薄膜的聚集密度有了较大的提高。

(2) 掺杂氧化物薄膜的吸收小于未掺杂薄膜。可以设想掺杂物的分子和主体分子的大小不同, 它们构成薄膜时, 小颗粒分子可以充填大颗粒分子的空隙, 从而提高了薄膜的聚集密度。同时, 掺入的氧化物减少了高价氧化物的分解, 促进了氧化作用, 进而减少了薄膜的吸收。

显然, 掺杂薄膜聚集密度的提高, 吸收的减少, 对于减少薄膜的光学不稳定性, 提高薄膜的抗激光损伤是有意义的。

金尚忠同志帮助测定了薄膜的吸收。物理系表面物理实验室和校中心实验室进行了样品的俄歇能谱分析和 X 射线衍射分析, 在此一并表示感谢。

参 考 文 献

- [1] S. Fujiwara; *J. Opt. Soc. Am.*, 1963, **53**, No. 11 (Nov), 1317.
- [2] H. A. 麦克劳德; 《光学薄膜技术》, (国防工业出版社, 1969), 379.
- [3] H. K. Pulker; *Thin Solid Films*, 1979, **58**, No. 2 (Apr), 371.
- [4] H. K. Pulker, J. Maser; *Thin Solid Films*, 1979, **59**, No. 1 (Apr), 65.
- [5] S. F. Pellicori; *Thin Solid Films*, 1984, **113**, No. 4 (Mar), 287.
- [6] D. M. Sanders *et al.*; *Proc. SPIE*, 1982, **246**, (Arlington, Virginia), 31.
- [7] 金尚忠, 唐晋发, 吴启宏; 《浙江大学学报》, 待发表。
- [8] 刘化文; 私人通讯, 1981.
- [9] 顾培夫; 《浙江大学学报》, 1982, No. 4 (Dec), 47.
- [10] A. M. Ledger, R. C. Bastien; *Technical Report, Contract DAA25-76-0410 (DARPA)*, Perkin-Elmer Corp., Norwalk, Conn., 1977 (Jun).

Measurement and analysis of properties of films doped with oxides

CHEN YUMING, TANG JINFA AND GU PEIFU

(Zhejiang University, Hangzhou)

(Received 18 January 1985; revised 7 June 1985)

Abstract

In this paper some techniques for measuring stress, absorption, scattering and other properties of thin films are described. The properties of some oxides and films doped with oxides are measured by using these techniques. Auger electron spectroscopy and X-ray diffraction technique are employed to analyse chemical compositions and crystal structures of films. Some useful results have been obtained.