

# ZrO<sub>2</sub> 薄膜微观结构和光学性能的研究

钟 钦 袁幼心 刘颂豪  
(中国科学院安徽光学精密机械研究所)

## 提 要

无论是在 300°C 或室温下,用 PVD 方法淀积的 ZrO<sub>2</sub> 薄膜,达到一定厚度后都出现晶相非均匀性,在基底侧为四方相,空气侧为单斜相。本文给出了 ZrO<sub>2</sub> 薄膜中四方相存在的原因,并用晶体生长过程中的择优生长特性讨论了薄膜柱状体结构的成因,从而解释了薄膜的折射率非均匀性。

关键词: 择优选择生长; 薄膜微结构。

## 一、引 言

在光学薄膜中, ZrO<sub>2</sub> 是一种常用的高折射率材料,它具有吸收低,膜层牢固等优点。但其负折射率非均匀性对其光学性能产生了很大的影响。S. Ogura<sup>[1]</sup> 提出了锥状体模型,将折射率非均匀性解释为生长方向的密度梯度,而引起这个密度梯度的物理实质还不清楚。Klinger 和 Carniglia<sup>[2]</sup> 发现了 ZrO<sub>2</sub> 薄膜具有晶相非均匀性,同时提出了为什么高温相能在常温下介稳,以及与光学非均匀性的关系等问题。

本文将用热力学和结晶学方法讨论 ZrO<sub>2</sub> 薄膜的晶相非均匀性,给出薄膜柱状体生长的物理图象,以及与光学非均匀性的关系。

## 二、薄膜的制备和 X 光衍射分析

ZrO<sub>2</sub> 材料是用 e 型电子枪蒸发的,基板为普通 K<sub>9</sub> 玻璃,基板温度分 300°C 和室温两种,采用正常的 ZrO<sub>2</sub> 蒸发速率,真空度为  $5 \times 10^{-5}$  Torr 为了研究晶相随厚度的变化,单层 ZrO<sub>2</sub> 薄膜的光学厚度分两种:即 600 nm 的四分之一和四分之二,而为了使 X 光衍射峰加强,使用了 SiO<sub>2</sub>(无定形结构)作为间隔层,使每层 ZrO<sub>2</sub> 均淀积在新的 SiO<sub>2</sub> 表面上。

结构分析是在 PW-1700 全自动粉末 X 光衍射仪上完成的,使用 Cu K $\alpha$ (1.5406 Å) 射线,步进角度为 0.030 度,扫描速度为 100 sec/deg,衍射角  $2\theta$  的范围为 26 度到 106 度。

图 1 为 300°C、无氧条件下,两种不同 ZrO<sub>2</sub> 厚度的 X 光衍射图。根据计算机自动检索和分析,衍射图 1 是由 ZrO<sub>2</sub> 的四方相和单斜相所组成的,两种厚度下峰强位置有很小的偏移。Klinger 认为 ZrO<sub>2</sub> 薄膜是由立方相和单斜相组成的,但是他们只做了从 25 度到 35 度的衍射,在此区域内只出现了一个(111)晶面的强峰,单靠此峰是无法区分立方相和四方相的,要区别它们必须增加衍射角,使有足够的衍射峰来判断。图 1 中在 50 度到 61 度之间出现了四个强峰,而立方相在此区域内只有两个衍射峰。它们也不可能只是单斜相的衍射峰,因

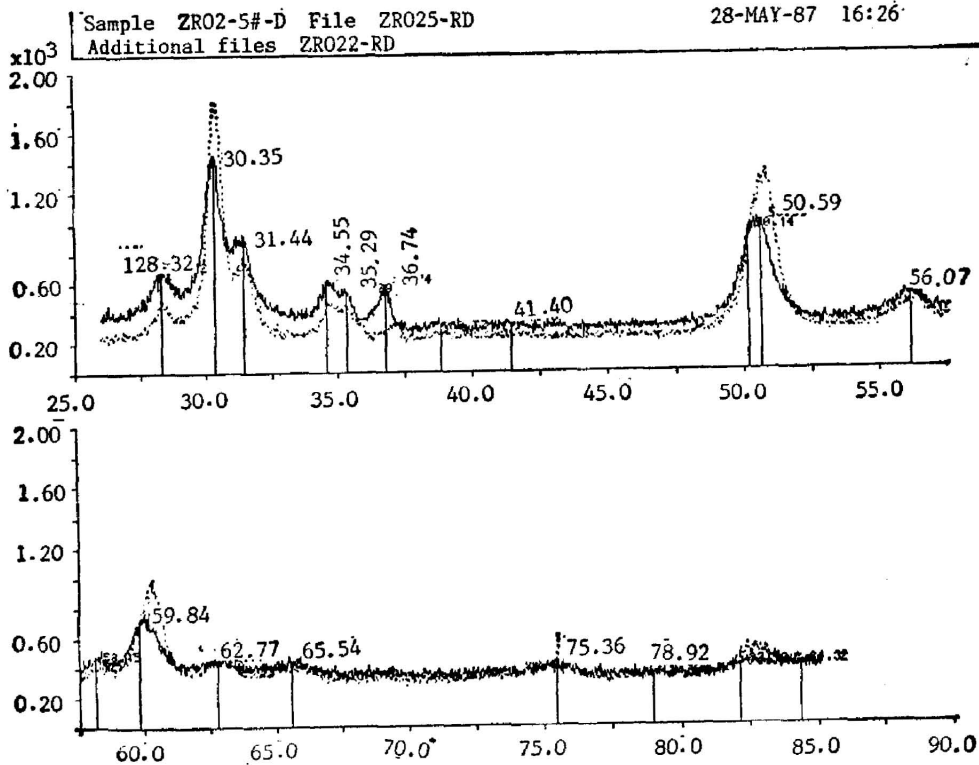


Fig. 1 X-ray diffraction patterns for two kinds of zirconia thickness:  
QWOT (broken) and HWOT (solid) of 600 nm

单斜相的最强峰(111)也比这些峰小。它们分别是四方相(202)(220)(103)(131)晶面的衍射峰。X光衍射数据列于表1。

从图1衍射峰相对强度的变化,可看出单斜相确实随厚度的增大而增多,这说明膜层达到一定厚度之后生长的只有单斜相,这个厚度值很难具体确定为多少。

### 三、微观结构图象

晶体相变是一个自发进行的过程,其方向是降低整个体系的自由能。高温相一般是不能稳定存在于低温下的。但如果晶体的尺寸足够小,表面能的影响很大时,将产生晶粒尺寸效应<sup>[3]</sup>,使高温相介稳于低温区。

Mazdiyasn<sup>[4]</sup>从实验上证实了平均晶粒尺寸小于50 Å的ZrO<sub>2</sub>微晶粒(300°C下)介稳在立方相。Carvie<sup>[5]</sup>则证实了ZrO<sub>2</sub>介稳四方相的存在,低温区未发生相变的最大晶粒尺寸约为300 Å,单斜相与四方相表面能之差为1130~770 erg/cm<sup>2</sup>。

这种现象在薄膜生长过程中也应存在,因薄膜淀积过程对多晶膜来说就是晶粒长大的过程。在薄膜的成核阶段,晶粒尺寸要小于50 Å,对于ZrO<sub>2</sub>晶粒来说,它应处于立方相,随着蒸气分子不断被吸附,晶核长大,达到或超过50 Å后,立方相才转变为四方相,接着继续长大的是四方相。

当四方相晶粒长大到200 Å左右后,分立的岛状开始结合,与金属膜不同,氧化物薄膜

Table 1 The data of X-ray diffraction.\*

$2\theta$	$d(\text{\AA})$	$I/I_{\max}$	tetragonal ( $hkl$ )	monoclinic ( $hkl$ )
28.3525	3.1453	15.07		11 $\bar{1}$
30.3200	2.9455	100.00	111	
31.4950	2.8383	31.25		111
34.6475	2.5869	12.76	002	020
35.4325	2.5314	9.45	200	200
37.1350	2.4191	5.57		20 $\bar{1}$
38.7750	2.3205	2.13		021
41.5850	2.1700	2.41		12 $\bar{1}$
50.2175	1.8153	46.68	202	220
50.8150	1.7953	65.20	220	12 $\bar{2}$
56.2650	1.6337	10.84	103	130
60.2275	1.5353	36.30	131	
63.0100	1.4741	6.81	222	
75.3500	1.2603	6.33	400	
82.4950	1.1683	10.43	331	
95.5075	1.0406	9.26	422	
103.4100	0.9815	4.07	333	

\* The 600nm(QWOT) zirconia films deposited on 300°C. Tetr.:  $a_0=5.0686$ ,  $c_0=5.18$ , Monocl.;  $a_0=5.13$ ,  $b_0=5.18$ ,  $c_0=5.3$ ,  $\beta=98.8^\circ$ .

在岛状结合时可能没有晶-液-晶的熔合现象。图 2 是 300°C 下淀积的  $ZrO_2$  单层膜(约 700  $\text{\AA}$ )加导电层金膜(约 200  $\text{\AA}$ )的透射电镜显微照片,膜层的表面形貌呈网络状,而柱状体实际上是由许多微小晶粒所堆垛而成的,晶粒大小在 250  $\text{\AA}$  左右。如果分立岛在结合时有熔合现象,则晶粒至少要比岛结合时大一倍。但图 2 中较大的晶粒几乎没有。

四方相未能长大转变成单斜相的原因主要有两个。一是晶体生长过程中的择优选择使

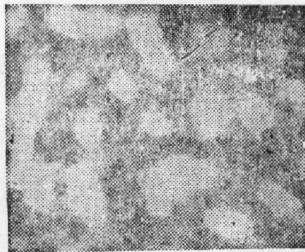


Fig. 2 TEM-micrograph (200000  $\times$ ) of  $ZrO_2$ /Au films deposited at 300°C

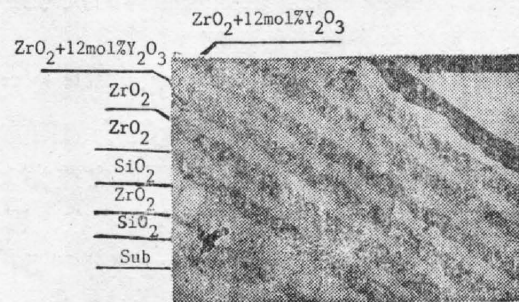


Fig. 3 Cross-sectional electron micrograph (Pt/C-C-replicas, 20000  $\times$ )

某些四方相晶粒停止了生长。在晶体生长中,不同晶面指数的晶面,其表面能是不同的,其理论基础即悬空键模型<sup>[6]</sup>,因而它们具有不同的生长速率。对于一个晶粒,一般有几个不同生长速率的生长面。如果一晶粒的快速生长方向是薄膜的切线方向,它必定受到其它晶粒在此方向给予的限制,而它沿膜层法线方向又生长缓慢,那些沿法线方向快速生长的相邻晶粒将对其产生阴影效应,使其很难得到或根本得不到新入射的分子或原子,从而停止生长。在四方相分立岛结合时将发生这个择优选择过程,使某些生长缓慢的四方相晶粒保留了下来。

另一个导致四方相存在的原因是面缺陷的存在。继续长大的晶粒,到一定大小后,将转变成单斜相。但由于生长过程中,应力、杂质或某些偶然因素的影响,使晶粒内出现了堆垛层错,将使相变从该面发生,而基底侧的晶粒仍为四方相。这些四方相晶粒由于处于热力学平衡态,将不再发生变化。接着外延生长的将只有单斜相,因此,随着膜厚的继续增大,单斜相的 X 光衍射峰不断加强,而四方相峰强则几乎不变,这与 Klinger 的实验结果是一致的。从衍射图 1 可得出膜厚在大于 600 nm 的 QWOT 时,单斜相才大量出现,此时一个柱状体是由至少两个晶粒组成的,因此,四方相的晶粒尺寸与 Garvie 报道的结果是接近的。

另外值得注意的是,这种晶体生长中的择优选择是导致薄膜柱状体生长的根本物理机制。因为只有沿膜层法线方向快速生长的晶粒才能生存,择优的结果使晶粒法线方向的生长速率远大于切线方向的生长速率,造成了柱状体生长结构。[图 3 为多层膜断面复型的显微照片,具有明显的柱状体结构。除无定形薄膜外,多晶薄膜都将无法避免柱状体生长特征,不同的是晶体对称性越差,这种现象越严重。停止生长的晶粒造成了新的空洞(由于成核密度  $< 1$ ,使膜层从基板开始就有空洞存在),而晶粒沿切线方向的慢生长速率使空洞得以存在延伸,因此,多晶膜的聚集密度达不到很高。对于 ZrO<sub>2</sub> 薄膜来说,四方相变成单斜相后,这种择优选择生长现象更严重,从而导致了 ZrO<sub>2</sub> 薄膜空气侧的聚集密度低于基板侧的。如果膜层是由对称性低的晶粒过渡到对称性高的晶粒,则聚集密度变大。这两种情况分别对应于 Ogura 提出的正、负锥状体模型。

#### 四、光学特性的研究

根据前面的讨论,可较圆满地解释 ZrO<sub>2</sub> 薄膜折射率非均匀性现象。对室温下淀积的 ZrO<sub>2</sub> 膜的分析表明,晶相非均匀性同样地存在,并且其聚集密度很低。图 4 是室温、无氧条件下蒸镀 ZrO<sub>2</sub> 单层膜(约 800 Å)加导电层金膜(约 200 Å)的透射电镜显微照片。从图 4 和图 2 可明显看出其聚集密度的差别,文献[7]也报道了其聚集密度值只有 0.67。造成聚集密度随基板温度变化的原因是临界核半径和成核几率。对于气相生长系统,临界核半径是与温度的  $-1$  次方成反比的,而成核几率则正比于  $T^{-2.5} \exp(-e/RT)$ <sup>[8]</sup>。因此,基板温度  $T$  对成核密度有很大的影响,也就直接影响着整个膜层的平均聚集密度,而择优选择生长则只是造成了聚集密度的梯度。

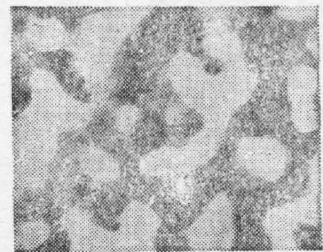


Fig. 4 TEM-micrograph (200000 ×) of ZrO<sub>2</sub>/Au films deposited at room temperature

由于室温下淀积的  $ZrO_2$  薄膜的聚集密度太低, 晶粒数目少, 使整个膜层出现择优选择竞争的几率大大减小, 可以认为此时沿厚度方向没有聚集密度的变化, 折射率非均匀性完全是由于晶相非均匀性引起的。

在  $300^\circ C$  下, 临界核半径只有室温下的一半, 成核几率也大幅度增加, 使整个膜层的聚集密度较高, 晶粒之间的择优选择生长的影响较大。因此, 折射率非均匀性由两个因素造成: 一是四方相与单斜相的折射率之差, 另一个因素则是由于聚集密度的降低。当四方相和分立岛结合时, 生长缓慢的四方相将停止生长, 而造成聚集密度降低; 当长大的四方相转变为单斜相时, 某些四方相中快速生长的晶粒可能变成单斜相中慢速生长的晶粒而被淘汰, 使聚集密度进一步降低。在 Klinger 的报道中  $\Delta n$  确随厚度的增加而增大, 但厚度进一步增加时,  $\Delta n$  趋于保持不变, 这是因为此时聚集密度已足够低, 择优选择过程结束, 剩下的都是一些快速生长的晶粒。

$ZrO_2$  薄膜的另一个特点是具有较大的张应力, 它是由四方相向单斜相转变而引起的。当四方相向单斜相转变时, 伴随有约 4% 的体积膨胀, 造成了晶粒之间处于大的内应力状态。减小  $ZrO_2$  薄膜应力最有效的方法是利用掺杂来阻止相变的发生。掺杂的材料主要有  $Y_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $MgO$  等, 以形成稳定的立方相固溶体。

## 五、结 束 语

在择优选择生长造成密度变化的过程中, 可能还存在着密度的起伏, 即可能存在空洞的缩小, 而后又出现新的空洞的现象。上面虽只讨论了  $ZrO_2$  薄膜的结构和光性, 但其理论基础对其它多晶膜仍是适用的。从结晶学的角度来考虑薄膜生长的物理机制, 将是了解薄膜微观结构的有力途径, 对其它多晶膜的研究将促进结晶学在薄膜中的应用。

感谢金天峰和徐娟两同志在实验上给予的支持和帮助。

## 参 考 文 献

- [1] M. Harris *et al.*; *Thin Solid Film*, 1979, **57**, No. 1 (Feb), 173.
- [2] R. E. Klinger, C. K. Carniglia; *Appl. Opt.*, 1985, **24**, No. 19 (Oct), 3184.
- [3] R. O. Garvie, M. F. Goss; *J. Mater. Sci.*, 1986, **21**, No. 4 (Apr), 1253.
- [4] K. S. Mazdiyasi *et al.*; *J. A. C. S.*, 1966, **4**, No. 5 (May), 286.
- [5] R. O. Garvie; *J. Phys Chem.*, 1965, **69**, No. 4 (Apr) 1238.
- [6] R. Bruce; *Sci. Ceram.*, 1965, **2**, No. 6 (Jun), 359.
- [7] H. K. Pulker; *Appl. Opt.*, 1979, **18**, No. 12 (Jun), 1969.
- [8] 闵乃本;《晶体生长的物理基础》, (上海科学技术出版社, 上海, 1982), 第八章。

## Microstructures and optical properties of zirconia films

ZHONG QIN, YUAN YOUXIN AND LIU SONGHAO

(*Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica*)

(Received 14 December 1987; revised 18 April 1988)

### Abstract

Zirconia films, deposited by PVD both at 300°C and the room temperature, show crystalline inhomogeneity after a certain thickness: the tetr. phase exists on the substrate side and the monocline on the air side. It has been discussed that the cause of tetr. phase can be stable at room temperature in zirconia films. And from the concept of growing con-test, the reason of resulting in the columnar microstructure and optical inhomogeneity of thin films is analyzed.

**Key words:** the growing contest; thin-film microstructure.