

文章编号: 0253-2239(2005)07-994-5

不同沉积参量下 ZrO_2 薄膜的微结构和激光损伤阈值*

马 平^{1,2} 陈松林² 胡建平² 胡江川² 段立华² 王 震² 邵建达¹ 范正修¹

(¹ 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)
(² 成都精密光学工程研究中心, 成都 610041)

摘要: ZrO_2 是用于高抗激光损伤薄膜的重要材料, 其结构及性能与沉积条件有很大关系。采用 X 射线衍射 (XRD) 技术分析了不同充氧条件和沉积温度对 ZrO_2 薄膜组成结构的影响, 并对不同工艺下制备的薄膜的表面粗糙度和激光损伤阈值进行了测量。结果发现随着氧压的升高, ZrO_2 薄膜将由单斜相多晶态逐渐转变为非晶态结构, 而随着基片温度的增加, 薄膜将由非晶态逐渐转变为单斜相多晶态。同时发现随着氧压升高晶粒尺寸减小, 而随着沉积温度增加, 晶粒尺寸增大。氧压增加时工艺对表面粗糙度有一定程度的改善, 而沉积温度升高, 工艺对表面粗糙度的改善不明显。晶粒尺寸大小变化与表面粗糙度变化存在对应关系。激光损伤测量表明, 氧压条件和沉积温度对 ZrO_2 薄膜的抗激光损伤能力有着较大影响。

关键词: 薄膜光学; ZrO_2 薄膜; X 射线衍射; 氧压; 基体温度; 激光损伤

中图分类号: O484.4 文献标识码: A

Studies on the Micro-Structure and Laser Damage Threshold of ZrO_2 Thin Films Deposited at Different Parameters

Ma Ping^{1,2} Chen Songlin² Hu Jianping² Hu Jiangchuan²
Duan Lihua² Wang Zhen² Shao Jianda¹ Fan Zhengxiu¹

(¹ Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)
(² Chengdu Fine Optical Engineering Research Center, Chengdu 610041)

Abstract: ZrO_2 is an important material used in high laser damage coatings. Influence on the microstructure of ZrO_2 thin films deposited at different O_2 partial pressure and substrate temperature was analysed by X-ray diffraction (XRD) technique, the surface roughness and laser damage threshold also were measured. The results showed that morphology transition from polycrystalline to amorphism occurred with O_2 pressure increased while from amorphism to polycrystalline occurred with substrate temperature increased. Simultaneously, it was found that the grain size was reduced with the increased O_2 pressure but increased with the increasing substrate temperature. The surface roughness was improved with increasing O_2 pressure but has little change with substrate temperature increased. The change of grain size have some relationship with the surface roughness. The damage results indicated that O_2 pressure and substrate temperature can influence the laser damage threshold of ZrO_2 thin films.

Key words: thin film optics; ZrO_2 thin film; X-ray diffraction; oxygen partial pressure; substrate temperature; laser damage

1 引 言

光学薄膜的抗损伤能力制约着激光系统向高功率、高能量方面发展。由于光学薄膜在强激光辐照下的损伤机制较为复杂, 相关因素很多, 例如杂质、

缺陷的存在, 制备工艺、使用条件不同等等, 都会影响薄膜的抗损伤能力。因此, 高抗激光损伤薄膜的研究一直是薄膜工作者关注的问题^[1~4]。薄膜的性质最终取决于它的微观结构和组成, 因此, 深入了解

* 国家 863-804 高技术资助课题。

作者简介: 马 平(1974~), 男, 四川人, 博士研究生, 主要从事激光薄膜制备、损伤机制研究、光学薄膜研究等工作。

E-mail: map@263.net

收稿日期: 2004-07-02; 收到修改稿日期: 2004-11-26

其微观结构和组成,研究其对薄膜抗激光破坏能力的影响,对于制备高抗激光损伤薄膜来说有着重要意义。

ZrO₂ 薄膜具有相对高的介电常数和折射率,在可见和近红外区域有很高的透明度,同时它还具有化学惰性好、热稳定性高和较高的激光损伤阈值等优点,而广泛用于光学和电子制造业^[5~7]。本文采用电子束蒸发法,在不同沉积参量下制备了 ZrO₂ 薄膜,并对其微结构和损伤特性进行了研究。

2 实验

ZrO₂ 薄膜用电子束蒸发沉积法在 ZZS-1100 箱式镀膜机上制备,膜料质量分数为 99.99% 的高纯 ZrO₂ 颗粒,基片均为表面抛光后的 K9 玻璃。镀膜时本底真空度小于 1.0×10^{-3} Pa,充氧时向真空室通入纯度大于体积分数 99.99% 的氧气。改变氧压的实验参量见表 1,实验中基底温度为 250 °C。改变沉积温度的实验参量见表 2,实验中氧压为 1.2×10^{-3} Pa。两次实验中蒸发速率为 0.6 nm/s。薄膜光学厚度为 2λ ($\lambda=1064$ nm)。

表 1 薄膜在不同氧压时的沉积参量

Table 1 Deposition parameters of films with different oxygen pressure

Sample	Vacuum pressure / Pa	Sample	Vacuum pressure / Pa
1-1	1.0×10^{-3}	1-4	1.5×10^{-2}
1-2	5.0×10^{-3}	1-5	2.5×10^{-2}
1-3	9.0×10^{-3}	1-6	3.2×10^{-2}

表 2 薄膜在不同基片温度时的沉积参量

Table 2 Deposition parameters of films with different substrate temperature

Sample	Substrate temperature / °C	Sample	Substrate temperature / °C
2-1	30	2-4	200
2-2	100	2-5	250
2-3	150		

样品 X 射线衍射测试在 DX1000 衍射仪上采用正常模式进行测量,其表面粗糙度用 WYKO RST Plus 测量仪测量。

3 激光损伤阈值测量

激光损伤系统由 Nd:YAG 激光器系统和 He-Ne 激光准直光路等组成,输出波长 1064 nm,脉宽 10 ns,最大能量 1 J,TEM₀₀ 模,激光的光强分布为

高斯型。损伤测量中,实时采集激光能量等数据,测量光路如图 1 所示。

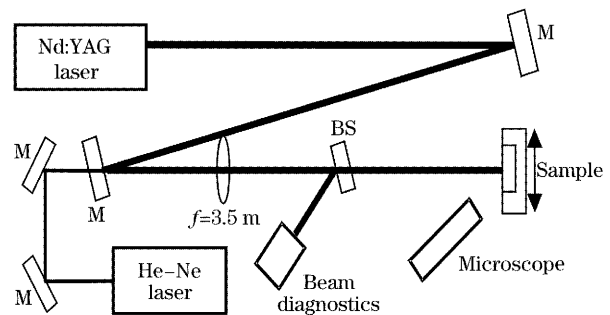


图 1 激光阈值测量装置图

Fig. 1 Laser damage testing facility

采用 1-ON-1 法测试,即在每一点上仅进行一次光照射,利用 Normaski 显微镜在 100 倍放大时观测样品上激光照射的变化,我们把经激光照射后所发生的任何变化定义为破坏。根据测量结果,作出损伤几率图,并外推得到零损伤几率阈值。

4 实验结果和讨论

4.1 薄膜结构

图 2 是不同充氧条件下获得的 ZrO₂ 薄膜 X 射线衍射图谱,可见,除氧压为 3.2×10^{-2} Pa 时没有衍射峰外,其余氧压下都出现了明显的衍射峰,说明除了氧压为 3.2×10^{-2} Pa 的薄膜为非晶态结构外,其余薄膜都呈现多晶结构。从对比图上我们还可以发现,随着充氧的增加,谱峰强度逐渐减弱,半峰全宽(FWHM)逐渐增加,到氧压为 3.2×10^{-2} Pa 时,薄膜由多晶结构转变为非晶态结构。

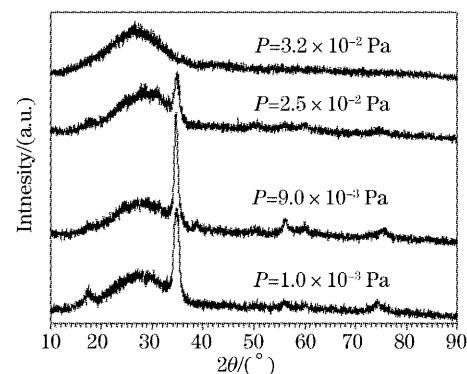


图 2 不同氧压下的 X 射线衍射图

Fig. 2 XRD patterns at different oxygen pressures

我们注意到,所有样品都只有一个明显的主峰。图 3 是对样品 1-1 的 X 射线衍射图谱的分析。可见在 2θ 角为 17.5° 附近有一小峰,通过与标准粉末衍

射卡片(PDF)卡片仔细比较,再结合主峰峰位,我们确定该膜结构中主要为单斜相 ZrO_2 , 主峰对应(002)面。但我们同时发现这个单斜相的标准衍射峰不能与所有峰位很好的吻合,在高角度方向有些偏差,可能是应力或其它因素造成的。

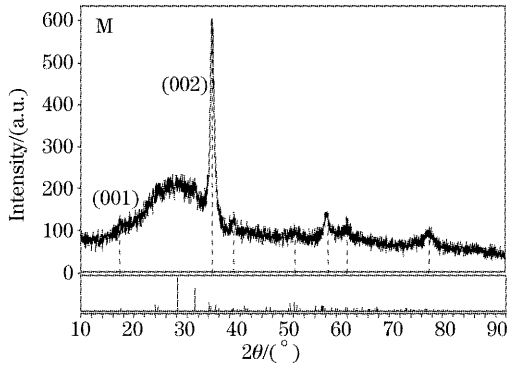


图3 样品 1-1 的 X 射线衍射图
Fig. 3 XRD patterns of sample 1-1

图 4 是不同基片温度下 ZrO_2 薄膜 X 射线衍射图谱。如图可见,沉积温度为 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 时,只有非晶包谱峰, ZrO_2 薄膜为非晶态结构。随温度逐渐增加时,非晶包谱峰的谱峰加宽,对称性降低,并且谱峰中心向高角度方向偏移。当温度增加到 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 时,衍射图谱上出现一较弱的标识峰,说明 ZrO_2 薄膜已开始呈现多晶化。进一步增加基体温度,该标识峰得到加强,其半峰全宽减小,多晶结构择优取向明显,主峰为单斜相 ZrO_2 ,同时其它次级峰开始显现。可见,随着基体温度的升高, ZrO_2 薄膜由非晶态结构逐渐向多晶结构过渡。

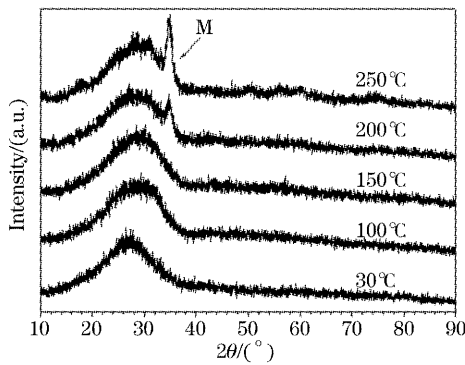


图 4 不同基片温度下的 X 射线衍射图
Fig. 4 XRD patterns at different substrate temperature

4.2 晶粒尺寸

先将衍射峰拟合,如图 5 所示,再用谢乐公式

$$D = \frac{0.89\lambda}{B\cos\theta}$$

计算单斜相主峰对应的平均晶粒大小。式中 λ 为

$CuK_{\alpha 1}$ 线的波长 154.056 pm , B 为半峰全宽, θ 为衍射角, D 为平均晶粒尺寸。在拟合单斜主峰时,扣除了杂相对半峰全宽的影响。

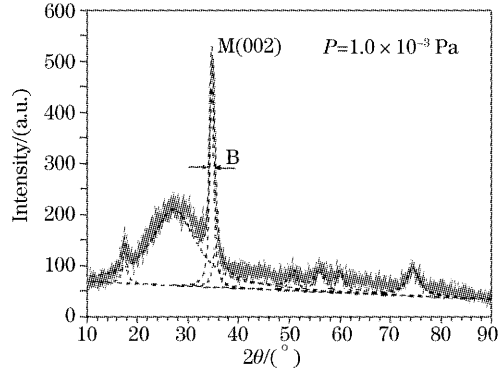


图 5 单斜相的谱峰拟合

Fig. 5 Fit curve of main peak of tetragonal phases

计算得到的 ZrO_2 薄膜随氧压增加时晶粒尺寸的变化见表 3。可见随着氧压的升高,单斜相的平均晶粒尺寸有减小的趋势。在氧压较低时,在基底表面沉积的蒸发粒子具有较大的表面迁移率,有利于晶核长大;而当氧压过高时蒸发粒子由于碰撞损失动能,降低了表面迁移率,因此,晶粒尺寸减小。

表 3 不同氧压下主峰相应的晶粒尺寸

Table 3 The grain size of main peak at different oxygen pressure

Sample	The grain size of main peak /nm	Sample	The grain size of main peak /nm
1-1	9.89	1-4	7.80
1-2	9.32	1-5	7.76
1-3	8.03	1-6	amorphous state

而当基体温度增加时,由图 4 可见,谱峰中间尖锐,半峰全宽减少,晶粒尺寸有增大的趋势。其原因在于基底温度升高,提高了基底表面沉积的蒸发粒子的表面迁移率,因此有利于形成较大的晶粒尺寸。

4.3 表面粗糙度

表 4 是不同氧压下基体和 ZrO_2 薄膜的表面粗糙度变化情况。表 5 是不同沉积温度下基体和薄膜的表面粗糙度变化情况。可见,当氧压增加时,沉积工艺对薄膜的表面粗糙度的改善程度有增加的趋势,由粗糙度加大 0.1 nm 变为减少 0.132 nm 。而沉积温度升高,对表面粗糙度的改善程度逐渐降低。

结合上述晶粒大小与氧压和沉积温度的关系分析结果,我们认为,晶粒尺寸大小变化可能与表面粗糙度变化存在某种对应关系。氧压增加,晶粒尺寸减少,降低了薄膜表面的起伏程度,形成的薄膜表面趋于光滑,表面粗糙度逐渐得到一定程度的改善;而沉

积温度升高,晶粒尺寸增大,薄膜表面的起伏增加,沉积工艺对表面粗糙度的改善趋势不明显。这表明,晶粒尺寸小有助于改善 ZrO_2 薄膜的表面粗糙度状况。

表 4 不同氧压下薄膜沉积前后的表面粗糙度

Table 4 Surface roughness before and after deposition with different oxygen pressure

Sample	Surface roughness of substrates /nm	Surface roughness of films /nm	Variety of roughness /nm
1-1	0.648	0.748	0.100
1-2	0.647	0.674	0.027
1-3	0.674	0.608	-0.066
1-4	0.663	0.536	-0.127
1-5	0.676	0.612	-0.064
1-6	0.688	0.556	-0.132

表 5 不同基片温度下薄膜沉积前后的表面粗糙度

Table 5 Surface roughness before and after deposition with different substrate temperature

Sample	Surface roughness of substrates /nm	Surface roughness of films /nm	Variety of roughness /nm
2-1	0.742	0.582	-0.160
2-2	0.738	0.608	-0.130
2-3	0.776	0.634	-0.142
2-4	0.756	0.673	-0.083
2-5	0.743	0.680	-0.063

4.4 激光损伤阈值

图 6 是不同沉积温度下 ZrO_2 薄膜的损伤阈值。可见,随着沉积温度的升高,薄膜的结构由非晶向多晶态过渡,同时晶粒尺寸增加,表面粗糙度增加,增加了激光与薄膜作用的电场强度,薄膜的损伤阈值有逐渐降低的趋势。

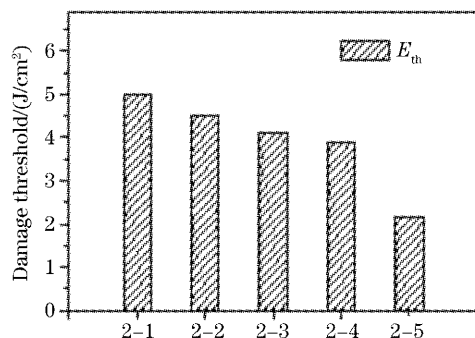


图 6 不同基片温度薄膜的损伤阈值

Fig. 6 Damage threshold of films with different substrate temperature

图 7 是不同氧压下 ZrO_2 薄膜的损伤阈值。由图可见,充氧条件影响着 ZrO_2 薄膜的抗激光损伤能力,最高为样品 1-4,而样品 1-6 最低。随着氧压

升高,薄膜的结构由多晶向非晶态过渡,同时晶粒尺寸减少,表面粗糙度降低,而薄膜的损伤阈值并未呈现逐渐变高的规律。对此现象,我们认为,可能存在其它影响损伤阈值的因素:在氧压较低时,薄膜反应不完全,未完全氧化的 Zr 离子会产生吸收中心,降低损伤阈值;而氧压过高时,蒸发粒子因为碰撞损失动能,造成膜层疏松,杂质和缺陷增多,也会影响薄膜的抗破坏能力,因而出现了一个最佳的充氧量值。

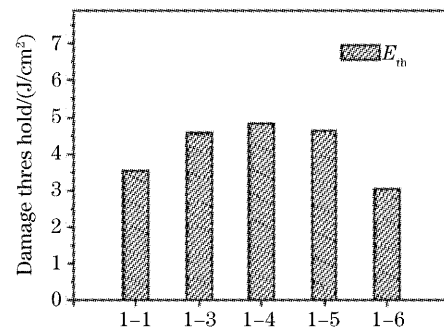


图 7 不同氧压下薄膜的损伤阈值

Fig. 7 Damage threshold of films with different oxygen pressure

损伤测量结果表明,工艺对 ZrO_2 薄膜的损伤阈值有较大的影响。对比实验结果,在图 7 中我们发现非晶态结构的损伤阈值相对多晶结构低,而图 6 中的结果却是非晶态结构的损伤阈值最高。同样,在图 6 的结果中表明,晶粒尺寸增加,阈值降低,而图 7 的结果未支持该结论。这表明,不仅是晶态结构和晶粒尺寸大小影响着薄膜损伤阈值,同时还存在其它影响因素,薄膜的损伤机制和结构的关系的研究,还需要对薄膜的微结构进行更深入的分析。

5 结 论

采用 X 射线衍射以及表面粗糙度分析等技术研究了充氧条件和沉积温度对 ZrO_2 薄膜组成结构的影响。结果发现,随着氧压的升高, ZrO_2 薄膜将由多晶态逐渐转变为非晶态结构;而随着基片温度的升高,薄膜的结构变化规律则相反。氧压升高晶粒尺寸减小,而随着沉积温度升高,晶粒尺寸有增大的趋势。当氧压增加时,沉积工艺对薄膜的表面粗糙度的改善程度有增加的趋势,而沉积温度升高时,改善程度则逐渐降低,晶粒大小变化可能与表面粗糙度变化有关。激光损伤阈值测量表明,充氧条件和温度等沉积参量的变化影响着 ZrO_2 薄膜的抗激光损伤能力,薄膜的损伤机制和结构的关系,还需要进行更深入的研究。

参 考 文 献

- 1 F. Rainer, F. P. De Marco, M. C. Staggs *et al.*. A historical perspective on fifteen years of laser damage thresholds at LLNL [C]. *Proc. SPIE*, 1994, **2114**: 9~23
- 2 Peifu Gu, Jinfang Tang. Excimer laser reflectors[C]. *Proc. SPIE*, 1989, **1166**: 533~541
- 3 Z. X. Fan, R. Y. Fan, X. F. Tang. Ion assisted deposition of optical coatings[C]. *Proc. SPIE*, 1996, **2714**: 360~363
- 4 Jianping Hu, Ping Ma, Qiao Xu *et al.*. Effect of $\lambda/2$ SiO₂ overcoat on the laser damage of HfO₂/SiO₂ high-reflector coatings[J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2003, **1**(6): 340~342
- 5 R. Guinebretiere, B. Soulestin, A. Dager. XRD and TEM study of heteroepitaxial growth of zirconia on magnesia single crystal[J]. *Thin Solid Films*, 1998, **319**: 197~201
- 6 Shao Shuying, Fan Zhengxiu, Fan Ruiying *et al.*. Study of residual stresses in ZrO₂ films[J]. *Acta Optica Sinica*, 2004, **24**(4): 437~441 (in Chinese)
邵淑英, 范正修, 范瑞瑛 等. ZrO₂ 薄膜残余应力实验研究[J]. *光学学报*, 2004, **24**(4): 437~441
- 7 Gong Hui, Li Chengfu, Wang Mingli. Thermal shock effect on optical films damage induced by high power laser[J]. *Chin. J. Lasers*, 1996, **23**(3): 245~248 (in Chinese)
龚 辉, 李成富, 王明利. 激光对光学薄膜的热冲击效应[J]. *中国激光*, 1996, **23**(3): 245~248