

离子辅助沉积中离子束流密度的作用*

张大伟 洪瑞金 范树海 王英剑 邵建达 范正修

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘要 测量了 End-Hall 离子源在不同条件下的离子束流密度, 在不同离子束流密度下进行了 Ar 离子辅助沉积 ZrO_2 薄膜的实验, 研究了离子束流密度对薄膜折射率、晶相的影响. 根据动量传递模型分析了离子束流密度对薄膜折射率的作用; 根据热尖峰理论证明了一定条件下离子束流密度不会影响薄膜晶体结构.

关键词 离子辅助; 离子束流密度; 热尖峰; 晶相

中图分类号 TB43 **文献标识码** A

0 引言

离子辅助沉积薄膜技术的优越性已经被人们广泛认可^[1-3]. 大部分真空沉积薄膜由于低的沉积原子动能存在着疏松的堆积结构、高的薄膜内应力、水汽吸收等问题. 如果在沉积过程中用几十到近千电子伏动能的离子辅助沉积, 则不仅会改善这种状况, 而且还使薄膜属性的可控性增强. 通过改变离子的参量, 可以使薄膜的致密度^[4]、消光系数、晶体结构^[5]等性能发生变化. 辅助离子的参量主要有离子能量、离子质量、离子束流密度和离子原子传递动量系数^[6-8]. 其中离子原子传递动量系数是其他三个参量的综合. 不少文献报道了离子参量对薄膜性质影响的研究, 例如通过改变离子质量研究了传递动量系数对薄膜致密度的影响^[6], 离子能量对光学薄膜的光学性能、激光破坏阈值以及微结构影响的研究^[7], 离子的质量和离子的能量对薄膜激光破坏阈值的影响研究^[8]等. 本文在离子的能量、质量不变的条件下进行了 Ar 离子束流密度对 ZrO_2 单层膜致密度、晶体结构的影响研究. 根据动量传递模型分析了离子束流密度对薄膜折射率的影响关系, 根据热尖峰理论证明了在一定条件下, 离子束流密度不会影响薄膜的晶体结构. 本文的研究把离子束流密度的作用从离子原子传递动量系数中独立出来, 有助于认识离子辅助中离子对薄膜的作用机理, 并对实际的离子辅助沉积中通过改变离子参量得到可控制的薄膜属性有参考和指导意义.

1 实验

1.1 离子束流密度的测量

End-Hall 型离子源发射的离子作用到薄膜上的

是正离子和电子混合的等离子体^[9-15], 而束流密度是对正离子而言的, 因此需要在测量时屏蔽掉电子. 本文采用法拉第筒加负偏压方法测量. 测量筒图如图 1, 法拉第筒是可沿夹具径向移动的离子探测器, 其上加负偏压, 大小为 30 V. 电流表一端接电源正极, 一端接地. 由于负偏压的作用, 仅有带正电的离子被法拉第筒俘获, 与法拉第筒相连接的电流表反映了单位时间内单位面积上俘获的正离子的多少, 本文使用该数值表征离子束流密度, 用 J 代表, 单位是 $\mu A/cm^2$. 离子源固定阳极电压 100 V, 通过调节离子源阴极, 来改变离子源阳极电流大小. 不同阳极电流下, 测量到的离子束流密度数值如表 1.

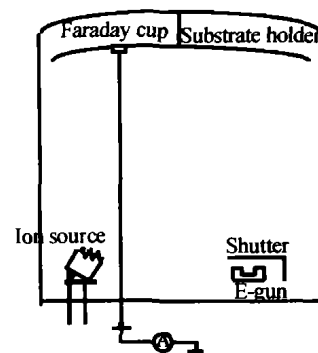


图 1 离子辅助沉积系统简图

Fig. 1 Schematic of ion beam assisted deposition

表 1 离子源不同阳极电流下对应的离子束流密度

离子源阳极 电压/V	离子源阳极 电流/A	离子束流密度 $J/(\mu A \cdot cm^{-2})$
0	0	0
100	2	100
100	3.5	130
100	5	160

1.2 ZrO_2 薄膜的辅助沉积条件

镀膜实验是在 ZZSX800F 镀膜机上进行的, 使用电子枪蒸发块状 ZrO_2 膜料, 并在常温下用 End-Hall 型离子源辅助沉积, 离子源工作气体为 Ar 气, 离子束流密度由实验测定. 基片为 $\phi 30$ 的 K9 基片. 实验中用清华大学生产的 HY9940C 型复合压强控

*863 资助项目(编号 863-804-2)

Tel: 021-69918499 Email: dwzhang@opfilm.com

收稿日期: 2004-01-07

制仪保持真空室压强 2.6×10^{-2} Pa, 电子枪束流 140 mA. 用 Lamda900 测量薄膜的透射光谱, 并由此计算折射率. 用 MXP18AHF 型 X 射线衍射仪进行晶体结构分析.

1.3 实验结果

从表 1 可以看出, 当固定阳极电压, 离子束流密度 J 随离子源阳极电流的增加而增加. 图 2 和表 2 分别给出了以上离子源四种工作条件下的透射光谱、透射最小处的折射率. 图 3 是根据表 2 给出的不同离子束流密度 J 作用下 ZrO_2 折射率随波长的依赖关系.

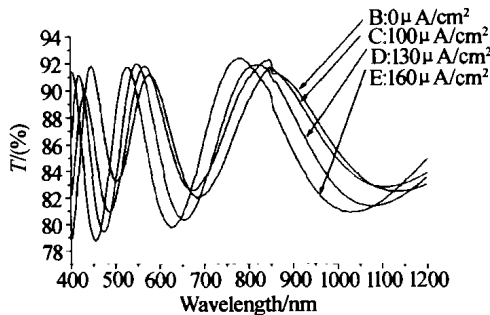


图 2 不同离子辅助条件下沉积的 ZrO_2 薄膜透射光谱
Fig. 2 Transmitted spectrum of ZrO_2 films with different IBAD conditions

表 2 不同离子束流密度下 ZrO_2 薄膜的折射率

离子束流密度 / $\mu A/cm^2$	波长 / nm	折射率	波长 / nm	折射率	波长 / nm	折射率
0	503	1.814	684	1.852	1134	1.838
100	487	1.886	673	1.834	1113	1.827
130	473	1.93	654	1.903	1076	1.871
160	455	1.95	631	1.918	1029	1.885

由图 3 可以看出, 随着离子束流密度 J 从 $100 \mu A/cm^2$ 增加到 $160 \mu A/cm^2$, 折射率也增加. 图 4 给出了不同离子束流密度下薄膜的 XRD 光谱, 由图 4 可以看出, 四种情况下, 都没有出现明显的衍射峰, 是非晶态.

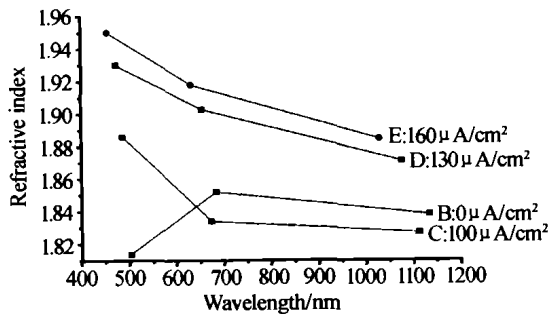


图 3 不同离子束流密度下 ZrO_2 薄膜折射率对波长的依赖关系

Fig. 3 Dependence of refractive index

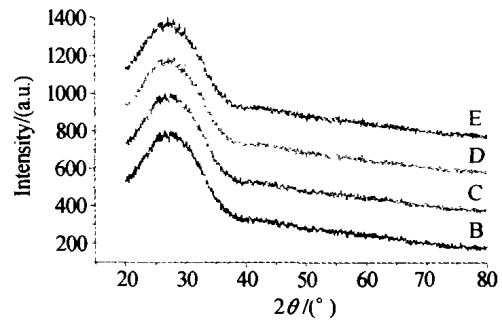


图 4 不同离子束流密度下 ZrO_2 薄膜的 XRD 谱

Fig. 4 XRD spectrums with different ion current density

2 分析

End-Hall 型离子源, 其辅助离子的平均能量大约是离子源阳极电压的 60%^[9,10], 由表 1 可知, 辅助离子的平均能量是 60 eV. 本文结合 End-Hall 源低能量高束流的特点^[9-11], 对以上实验结果进行分析.

2.1 离子束流密度对折射率的影响

结合表 2 和图 3, 可以看出在本文的实验条件下, 随离子束流密度增加, 折射率也增加. 图 5 给出了 ZrO_2 薄膜在 460 nm 附近折射率随 J 变化关系的线性拟合, 线性相关度是 0.977.

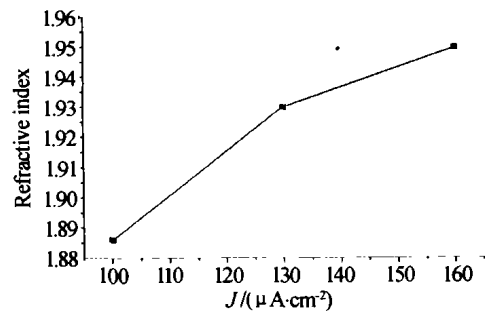


图 5 不同离子束流密度下 470 nm 附近 ZrO_2 薄膜的折射率

Fig. 5 Refractive index at 470 nm as a function of ion current density

折射率与堆积密度是直接相关的. 定义堆积密度

$$p = \frac{\text{薄膜中固体部分的体积}}{\text{薄膜包括空隙和固体部分的总体积}} \quad (1)$$

Kinosita 给出的堆积密度与折射率的关系为^[12]

$$n = n_o + p(n_s - n_o) \quad (2)$$

式中 n_o 代表薄膜中空隙部分的折射率, n_s 代表薄膜中固体部分的折射率. 式(2)说明薄膜折射率的大小是由堆积密度决定的, 堆积密度大则折射率高. 图 5 给出的折射率随离子束流密度增加的关系, 说明了堆积密度随离子束流密度增加而增加.

堆积密度随离子束流密度增加而增加的原因可以由用动量传递模型给出. 离子辅助的动量传递模型认为在膜料沉积时, 辅助离子碰撞膜料分子或原子, 膜料分子或原子与离子进行动量交换. 定义 p_{\max} 是离子与膜料原子作用时传递的最大动量^[6]

$$p_{\max} = \sqrt{2m\gamma E} \quad (3)$$

式中 m 、 γ 、 E 分别代表离子的质量、离子和原子之间的最大能量传递系数以及离子的能量. γ 由式(4)给出, 其中 M 、 m 分别代表单个离子和单个膜料原子的质量. 实验中是用同能量的 Ar 离子辅助沉积, 因此本实验条件下, p_{\max} 是不变的.

$$\gamma = \frac{4mM}{(m+M)^2} \quad (4)$$

离子束流密度反映的是单位时间内单位面积上离子的多少, 结合离子束流密度可以得到单位时间内单位面积上总的动量传递速率 P_{tot} ^[6]

$$P_{\text{tot}} = p_{\max} J = J \sqrt{2m\gamma E} \quad (5)$$

由式(5)可以看出, 在 $\sqrt{2m\gamma E}$ 不变的情况下, P_{tot} 与离子束流密度成正比. 而薄膜的堆积密度是与 P_{tot} 直接相关的, P_{tot} 越大, 堆积密度越大^[6]. 因此, 如实验数据给出的图 5, 离子束流密度 J 越大, 堆积密度越大, 从而折射率越大. 需要说明的是, 以上的推理没有考虑优先溅射和辅助离子掺入薄膜等作用. 文献[1]指出, 当辅助离子的能量超过一定数值, 则由于优先溅射和掺入作用, 会出现堆积密度和折射率随离子能量增加而降低的现象. 由图 5 可以看出, 在本实验离子能量较小的条件下, 没有出现该现象, 因此推理中不考虑优先溅射和掺入作用是合理的.

2.2 低能量离子的束流密度对晶体结构的影响

图 4 给出的不同离子束流密度情况下的 XRD 谱中都没有出现明显的衍射峰. 说明在 60 eV 离子能量下, 非晶 ZrO_2 膜的晶相没有受到离子束流密度的影响, 而文献[11]报道了辅助离子可以改变薄膜晶体颗粒大小和晶体晶相, 我们对此进行了分析, 认为在离子辅助中, 促使 ZrO_2 薄膜晶相发生变化的决定因素是以离子的能量为特征的单个热尖峰效应, 不是离子束流密度.

辅助离子与沉积原子进行动量交换时, 一部分能量将在碰撞的瞬间转化为热能, 如果离子的能量足够大, 则可使碰撞点附近区域急剧升温, 并在极短的时间内冷却. 这就是热尖峰效应. 当温度冷却到熔点以下时, 则会出现晶体结构^[13]. 文献[13]分别用 600 eV 的 Ar^+ 和 1200 eV 的 O_2^+ 对 300℃ 的基片上沉积的 ZrO_2 膜进行了离子辅助沉积, 并用热尖峰

效应解释了离子碰撞引起晶体结构和颗粒大小变化的现象.

两种情况下辅助离子可能会改变薄膜晶相和晶粒大小, 一是单个离子能量比较高, 导致单个热尖峰效应产生的温度已足以使薄膜晶相发生变化; 另外可以是多个热尖峰效应的积累效果, 即在单个热尖峰效应的生存期内有大量的离子在该热尖峰效应发生处与沉积原子碰撞, 使温度积累, 从而产生使薄膜晶相发生变化的能力. 在本文的实验条件下, 可计算出热尖峰效应生存期内在该热尖峰效应发生处与沉积原子碰撞的离子个数.

热尖峰效应持续的时间^[13]

$$T_{\text{thc}} = 10^{-12} \text{ s} \quad (6)$$

离子束流密度

$$J = 160 \text{ } \mu\text{A}/\text{cm}^2 \quad (7)$$

根据式(7), 可计算出每秒内作用到每平方厘米上的 Ar^+ 个数 N_A

$$N_A = J \times s / e = 160 \times 10^{-6} / 1.6 \times 10^{-19} = 10^{15} \quad (8)$$

根据文献[14], 热量在薄膜中的传导速率 V 大约是 1 m/s, 结合式(6), 可估算热尖峰效应区域是

$$S = \pi \times r^2 = \pi \times (10^{-12})^2 = 3.14 \times 10^{-24} \text{ m}^2 = 3.14 \times 10^{-20} \text{ cm}^2 \quad (9)$$

热尖峰效应区域上在热尖峰持续时间内 Ar^+ 离子个数 N_i

$$N_i = S \times N_A \times T_{\text{thc}} = 3.14 \times 10^{-7} \quad (10)$$

可见, 热尖峰效应区域上在热尖峰持续时间内, 几乎没有别的离子再在该热尖峰效应发生处与沉积原子碰撞, 也就是说, 该条件下不会存在多个热尖峰效应的积累效果. 因此, 离子辅助沉积中, 促使薄膜晶相结构发生变化的原因只能是第一种情况即离子的能量. 图 4 中薄膜的晶相没有变化说明该条件下辅助离子的能量 (60 eV) 较小, 单个热尖峰效应不足以使晶相发生变化.

3 结论

实验中固定了电子枪的电子束流 (140 mA), 因此离子束流密度的作用实际上也反映了“离子原子到达比率”的作用. 后续的工作将讨论离子束流密度对薄膜的消光系数、折射率厚度均匀性的影响, 并改变离子源类型在高离子能量条件下研究离子束流密度的作用.

本文进行了低能量离子束流密度在离子辅助中的作用研究, 将该参数在离子辅助中的作用从离子原子动量传递系数中独立出来, 这有助于深入理解离子辅助沉积中离子的作用机理. 通过对实验结果分析得出, 在本文的实验条件下, 折射率随离子束流

密度增加而线性增加,符合动量传递模型;运用热尖峰理论证明了在本文条件下离子束流密度不会引起热尖峰效应的累积效果,从而不会影响薄膜的晶相结构.

参考文献

- Mohan S, Krishna M G. A review of ion beam assisted depositon of optical thin films, *Vacuum*, 1995, **46**(7): 645 ~ 659
- Mcnelly J J, Jungling K C, Williams F L, *et al.* Optical coatings deposited using ion assisted deposition. *J Vac Sci Technol A*, 1987, **5**(2): 2145 ~ 2149
- Martin P J. Ion-based methods for optical thin film deposition. *Journal of Materials Science*, 1986, **21**(1): 1 ~ 25
- Muller Karl-Heinz. Model for ion-assisted thin-film densification. *J Appl Phys*, 1986, **59**(8): 2803 ~ 2807
- Martin P J, Netterfield R P, Sainty W G. Modification of the optical and structural properties of dielectric ZrO₂ films by ion-assisted deposition. *J Appl Phys*, 1984, **55**(1): 235 ~ 241
- Targove J D, Macleod H A. Verification of momentum transfer as the dominant densifying mechanism in ion-assisted deposition. *App Opt*, 1988, **27**(18): 3779 ~ 3781
- 范瑞瑛, 陆月妹. 不同能量的离子束辅助沉积的光学薄膜. *中国激光*, 1991, **18**(5): 353 ~ 356
Fan R Y, Lu Y M. *Chinese J Lasers*, 1991, **18**(5): 353 ~ 356
- Alvisi M, Nunzio G De, Perrone M R, *et al.* Influence of the assisting-ion-beam parameters on the laser-damage threshold of SiO₂ films. *Thin Solid Films*, 1999, **338**(1-2): 269 ~ 275
- Kaufman H R, Robinson R S, Seddon R L. End-Hall ion source. *J Vac Sci Technol A*, 1987, **5**(2): 2081 ~ 2084
- 尤大伟, 黄小刚, 武建军. 用于辅助镀膜的霍尔等离子体源. *光学仪器*, 2001, **23**(5-6): 58 ~ 62
You D W, Wang X G, Wu J J. *Optical Instruments*, 2001, **23**(5-6): 58 ~ 62
- 白胜元, 顾培夫, 刘旭, 等. 薄膜滤光片的光学稳定性研究. *光子学报*, 2001, **30**(5): 576 ~ 580
Bai S Y, Gu P F, Liu X, *et al.* *Acta Photonica Sinica*, 2001, **30**(5): 576 ~ 580
- 贾克辉, 黄建兵, 徐颖, 等. 霍尔源用于光学镀膜. *光子学报*, 2003, **32**(10): 1228 ~ 1230
Jia K H, Huang J B, Xu Y, *et al.* *Acta Photonica Sinica*, 2003, **32**(10): 1228 ~ 1230
- Kinosita K, Nishibori M. Porosity of MgF₂ films-evaluation based on changes in refractive index due to adsorption of vapors. *J Vac Sci Technol*, 1969, **6**(4): 730 ~ 733
- Martin P J, Netterfield R P, Sainty W G. Modification of the optical and structural properties of dielectric ZrO₂ films by ion-assisted deposition. *J Appl Phys*, 1984, **55**(1): 235 ~ 241
- Shaw-klein L J, Burns S J, Jacobs S D. Model for laser damage dependence on thin-film morphology. *Applied Optics*, 1993, **32**(21): 3925 ~ 3929

The Effect of ion Current Density in ion Beam Assisted Deposition

Zhang Dawei, Hong Ruijing, Fan Shuhai, Wang Yingjian, Shao Jianda, Fan Zhengxiu
Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800

Received date: 2004-01-07

Abstract The ion current density (ICD) of End-Hall ion source at different conditions were determined with a Frady cup. The ZrO₂ films were deposited with different Ar⁺ ICD. The influence of ICD on refractive index, crystal phases, index inhomogeneity of films was studied. The effect of ICD on refractive index was analysed by a momentum transfer model. According to a thermal-spike theory, it is evidenced that the ICD didn't influence the crystal structure of the films.

Keywords Ion beam assisted; Ion current density; Thermal-spike; Crystal phase

Zhang Dawei was born in June 1977, in Shandong Province, obtained M. S. degree from Laser Research Institute of Qufu Normal University in 2002. Now he is pursuing Ph. D. degree in Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences. His interest lies in ion beam deposition film technology application to high power laser films.

