

引用格式: SHI Yun-yun, XU Jun-qi, SU Jun-hong. Study on Properties of Fluorine-oxide Composite Films [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2020, 49(8):0831002

师云云,徐均琪,苏俊宏. 氟-氧化物复合薄膜的特性研究[J]. 光子学报, 2020, 49(8):0831002

## 氟-氧化物复合薄膜的特性研究

师云云,徐均琪,苏俊宏

(西安工业大学陕西省薄膜技术与光学检测重点实验室, 西安 710021)

**摘要:**以  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{YF}_3$  为单组分材料分别制备了  $\text{SiO}_2/\text{YF}_3$ 、 $\text{TiO}_2/\text{YF}_3$  复合薄膜,探究复合后膜层的光学、力学以及抗激光损伤性能的变化情况.采用双源共蒸技术,通过控制膜料蒸发时的沉积速率制备了混合摩尔比为 1:1 的两种氟氧化物复合薄膜,对复合膜层的折射率、消光系数、透射特性、表面形貌、粗糙度进行了测量,并研究了其抗激光损伤性能.结果表明: $\text{SiO}_2/\text{YF}_3$ 、 $\text{TiO}_2/\text{YF}_3$  复合膜层的折射率分别为 1.478 7 和 1.864 6 (波长 550 nm),介于单组分材料之间( $\text{YF}_3$  为 1.493 6、 $\text{SiO}_2$  为 1.465 1、 $\text{TiO}_2$  为 2.048 3),且均呈现正常色散分布;ZYGO 干涉测量的结果显示, $\text{SiO}_2/\text{YF}_3$  膜层的应力值为 1.9 GPa,比单组分材料  $\text{SiO}_2$  和  $\text{YF}_3$  的 0.4 GPa 大但粗糙度小; $\text{TiO}_2/\text{YF}_3$  膜层的应力值为 0.8 GPa,比  $\text{TiO}_2$  的 3.9 GPa 应力小但较  $\text{YF}_3$  大,表现出较明显的应力调节效果; $\text{SiO}_2/\text{YF}_3$  复合薄膜的激光损伤阈值为 9.2 J/cm<sup>2</sup>,相比于单组分的  $\text{SiO}_2$  提高了 2.2%,较  $\text{YF}_3$  提高了 39.2%; $\text{TiO}_2/\text{YF}_3$  的激光损伤阈值为 7.8 J/cm<sup>2</sup>,相比于单组分的  $\text{TiO}_2$  薄膜而言提高了 85.6%,较  $\text{YF}_3$  提高了 17.4%.通过双源共蒸技术沉积得到的氟氧化物复合薄膜,吸收小、膜层折射率可调; $\text{SiO}_2/\text{YF}_3$ 、 $\text{TiO}_2/\text{YF}_3$  复合膜层的抗激光损伤性能均优于单组分材料; $\text{YF}_3$  的掺杂能够明显降低单一  $\text{TiO}_2$  材料的应力,但  $\text{SiO}_2/\text{YF}_3$  的应力大于单组分的  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{YF}_3$  薄膜.

**关键词:**复合薄膜;氟化物;氧化物;双源共蒸技术;光学性能;应力;激光损伤阈值

中图分类号:O484

文献标识码:A

doi:10.3788/gzxb20204908.0831002

## Study on Properties of Fluorine-oxide Composite Films

SHI Yun-yun, XU Jun-qi, SU Jun-hong

(Shaanxi Province Thin Films Technology and Optical Test Open Key Laboratory, Xi'an Technological University, Xi'an 710021, China)

**Abstract:**  $\text{SiO}_2/\text{YF}_3$  and  $\text{TiO}_2/\text{YF}_3$  composite films were prepared by  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{YF}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  single-component materials respectively, the changes of optical, mechanical and laser damage resistance properties of the composite films were explored. Two kinds of fluorine-oxide composite films with a mixing molar ratio of 1:1 were prepared by controlling the deposition rate of the materials during evaporation through dual-source co-evaporation technique, the refractive index, extinction coefficient, transmission characteristics, surface morphology and roughness of the composite films were investigated, and laser damage resistance performance was studied. The results show that the refractive indexes of  $\text{SiO}_2/\text{YF}_3$  and  $\text{TiO}_2/\text{YF}_3$  composite films are 1.478 7 and 1.864 6 (wavelength 550 nm) respectively, which are between the single-component materials ( $\text{YF}_3$  1.493 6,  $\text{SiO}_2$  1.465 1,  $\text{TiO}_2$  2.048 3), and all present normal dispersion distribution; the results of ZYGO interference measurement show that the stress value of  $\text{SiO}_2/\text{YF}_3$  film is 1.9 GPa, which is larger than the 0.4 GPa of the single-component materials  $\text{SiO}_2$  and  $\text{YF}_3$  but less

**基金项目:**陕西省国际科技合作与交流计划 (Nos.2018KWZ-02,2016KW-036),陕西省自然科学基金基础研究计划(No.2016JZ025),西安市智能探视感知重点实验室项目(No.201805061ZD12CG45)

**第一作者:**师云云(1994-),女,硕士研究生,主要研究方向为薄膜技术.Email: 2823862856@qq.com

**导师:**徐均琪(1973-),男,教授,博士,主要研究方向为薄膜技术.Email: jqxu2210@163.com

**收稿日期:**2020-03-01; **录用日期:**2020-06-01

<http://www.photon.ac.cn>

roughness; the stress value of  $\text{TiO}_2/\text{YF}_3$  film is 0.8 GPa, which is smaller than the 3.9 GPa stress of  $\text{TiO}_2$  but larger than  $\text{YF}_3$ , both of them show a more obvious stress adjustment effect. The laser-induced damage threshold of  $\text{SiO}_2/\text{YF}_3$  composite film is  $9.2 \text{ J/cm}^2$ , which is 2.2% higher than single-component  $\text{SiO}_2$  and 39.2% higher than  $\text{YF}_3$ ; the laser-induced damage threshold of  $\text{TiO}_2/\text{YF}_3$  is  $7.8 \text{ J/cm}^2$ , for the single-component  $\text{TiO}_2$  film, it increases by 85.6%, compared with  $\text{YF}_3$  by 17.4%. The fluorine-oxide composite films are deposited by dual-source co-evaporation technology with small absorption and adjustable film refractive index;  $\text{SiO}_2/\text{YF}_3$  and  $\text{TiO}_2/\text{YF}_3$  composite films are better than single-component materials in resisting laser damage; the doping of  $\text{YF}_3$  can significantly reduce the stress of the single  $\text{TiO}_2$  material, but the stress of  $\text{SiO}_2/\text{YF}_3$  is larger than that of single-component  $\text{SiO}_2$  and  $\text{YF}_3$  films.

**Key words:** Composite films; Fluoride; Oxide; Dual-source co-evaporation technique; Optical properties; Stress; Laser induced damage threshold

**OCIS Codes:** 310.3840; 310.4925; 310.6860; 310.6870

## 0 引言

不同工艺条件下沉积的单组分薄膜,其光学特性、机械特性以及其他性能受限于单一材料本身固有性质难以满足实际科研生产需要.基于取长补短的思想,复合薄膜,即通过多种材料的掺杂、混合等方式制备的多组分均匀膜层,在相关研究中已表现出多种优于单组分膜层的良好性能.复合材料在改善摩擦、硬度<sup>[1]</sup>以及腐蚀磨损<sup>[2-3]</sup>等表面特性上发挥了重要的作用,电学和光学特性也可以使用复合材料进行改进<sup>[4]</sup>,呈现出快速高效的电致变色性能<sup>[5-6]</sup>以及电导率<sup>[7-8]</sup>.为发掘其优异性能,有必要对不同材料复合后的性能变化情况进行深入研究.

紫外区缺少高折射率材料,红外区缺少低折射率材料,为解决从紫外跨度可见光到红外折射率不连续的问题,将高低折射材料混合制备的复合薄膜,可解决折射率不连续的问题.文献[9]通过调配  $\text{MgF}_2$  和  $\text{ZnS}$  的沉积速率比可使  $\text{MgF}_2/\text{ZnS}$  复合薄膜的折射率介于 1.422 7~2.076 2 的区间范围内.SALARI S 等<sup>[10]</sup>对 Zr、Zn、Sn 三元氧化物纳米薄膜的光学性质和 PL 谱的研究证实了组分比的调控可以改善薄膜的性能.力学性能调控方面,文献[11]采用离子束辅助双源电子束共蒸制备  $\text{HfO}_2\text{-SiO}_2$  激光薄膜,在  $\text{SiO}_2$  含量为 13% 时,既不显著降低复合膜的硬度值,同时能明显降低  $\text{HfO}_2$  薄膜的压应力.文献[12]通过非晶态磁控溅射成功制备 Ti 和  $\text{MoS}_2$  的复合薄膜,发现  $\text{MoS}_2$  的结晶变为非晶态,Ti 的加入有效提高了膜层的硬度、弹性模量、韧性以及粘附强度.LIU D G 等<sup>[13]</sup>通过离子束辅助磁控溅射制备 Si-C-N 复合薄膜,其硬度值最高约为 28.5 GPa,探究得出复合薄膜中的 SiC 晶粒被非晶态晶体区包围,阻碍位错运动,进而提高了 Si-C-N 复合膜的力学性能,使得硬度值增加.

目前已开展了较多关于聚合物基体复合薄膜的研究工作,文献[14]发现  $\text{SiO}_2$  粒径参数较大时,能够与聚四氟乙烯之间保持相对均匀的填充与包覆,孔洞缺陷变少进而使得  $\text{SiO}_2/\text{聚四氟乙烯}$  复合膜层的拉伸强度增强.此外,PON K R 等<sup>[15]</sup>在线性低密度聚乙烯(Linear Low-density Polyethylene,LLDPE)基体中掺入聚对苯二甲酸乙二醇酯(Polyethylene Terephthalate,PET)纤维,机械测试结果表明,拉伸强度和伸长率分别提升了 52.09% 和 19.63%.RAM F 等<sup>[16]</sup>研制的聚偏氟乙烯(Polyvinylidene Fluoride,PVDF)/钛酸钡(Barium Titanate,BTO)/纤维素纳米晶体(Cellulose Nanocrystals,CNC)复合膜,在对 CNC 和 BTO 在 PVDF 基体中的性能影响的考察测量中发现,在 PVDF 含量为 5% 的前提下,0.9% 的 BTO 和 5% 的 CNC 掺杂其应力值要比原始的 PVDF 提高了 130%,机械强度和承载能力显著增强.以上研究均证实通过调整复合材料的配比可实现特定折射率、光学带隙等,此外复合薄膜在改善膜层应力等方面具有重要的应用价值.

薄膜作为光电系统发挥性能的支撑和保障,是峰值功率激光系统成功建设和运行的关键技术.而应力损耗问题严重影响薄膜抗激光损伤性能,通过改变膜层的应力来提升损伤防护性能已初显成效<sup>[17]</sup>.通过不同材料的掺杂复合调整膜层应力进而提升其抗激光损伤性能有望突破激光损伤阈值的瓶颈,然而目前关于此方面的研究报道较少.目前较为常见的是氧化物之间、氟化物与硫化物之间的复合,鲜有研究报道氧化物与硫化物以及其他膜料间的混合,MENDE M 等<sup>[18-19]</sup>对比了  $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlF}_3$  复合膜,发现  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlF}_3$  折射率为 1.411,波长为 1 030 nm,光学带隙能量为 8.0 eV,激光损伤阈值为  $6 \text{ J/cm}^2$ ,性能优于氧化物复

合涂层,证实了氧化物和氟化物的结合将调控得到更低的折射率、更高的光学带隙能量以及潜在更高的激光损伤阈值。

为有效改善单一组分膜层折射率不连续、应力大,在激光防护性能薄弱等问题,从材料选择出发,探究发掘氟化物和氧化物复合后的性能变化情况,通过双源共蒸技术制备  $\text{SiO}_2/\text{YF}_3$ 、 $\text{TiO}_2/\text{YF}_3$  氟氧化物复合薄膜,对复合膜层的应力状态以及抗激光损伤性能进行测量分析,为膜层抗激光损伤性能的提升及相关研究提供参考。

## 1 实验

样品的沉积均在成都南光 ZZS500-2/G 型箱式真空镀膜机上完成。其中,蒸发温度较高的单组分  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$  薄膜采用电子束蒸发的方式制备,蒸发温度较低的  $\text{YF}_3$  通过电阻加热蒸发成膜。而  $\text{SiO}_2/\text{YF}_3$ 、 $\text{TiO}_2/\text{YF}_3$  复合薄膜的制备则是采用双源共蒸技术,电子枪和阻蒸蒸发源二者同时工作。在进行  $\text{SiO}_2/\text{YF}_3$ 、 $\text{TiO}_2/\text{YF}_3$  复合膜层共蒸实验时,均控制氟化物材料与氧化物材料的混合摩尔比为 1:1。在共蒸实验之前,采用电子枪蒸镀  $\text{SiO}_2$  和  $\text{TiO}_2$  单层膜,阻蒸沉积  $\text{YF}_3$  单层膜,根据电子枪束流、阻蒸电流与沉积速率之间的关系,分别绘制二者的关系图。根据以往单层膜实验结果,在  $\text{SiO}_2$  束流为 40 mA,  $\text{TiO}_2$  束流为 100 mA,  $\text{YF}_3$  阻蒸电流为 150 A 的工艺条件下,其沉积速率能够实现 1:1 的混合摩尔比,在薄膜蒸镀过程中通过控制沉积速率来确定混合摩尔比。

镀膜所用的  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{YF}_3$ 、 $\text{TiO}_2$  纯度均为 99.99%,其中,  $\text{YF}_3$  为粉末状,  $\text{SiO}_2$  的规格为 1~3 mm,  $\text{TiO}_2$  尺寸为  $\Phi 8 \times 6$  mm。薄膜的沉积实验在 JGS-1 型石英玻璃 ( $\Phi 30 \times 2$  mm) 以及 N 型单抛硅片上进行,镀膜工作开始之前,首先进行基片的清洁,滴取比例为 3:1 的乙醇乙醚溶液,采用无尘布擦拭基片;待其烘烤晾干之后装夹在工件架上,关闭真空室腔门抽真空,基片温度设置为 180 °C;待本底真空达到后,打开电阻蒸发源和电子枪蒸发源进行膜料预熔,向真空室充入氧气,打开挡板进行复合膜制备。膜层厚度的监控采用光电极值法,单色仪设置中心波长为 550 nm,三个极值。

不同薄膜样片的光学常数测试采用 J. A. Woollam 公司生产的 M-2000UI 型椭偏仪进行表征;薄膜的光谱透射性能通过 PerkinElmer 公司生产的 Lambda 950 分光光度计进行测量;通过 ZYGO 公司生产的 Verifire PE 型 ZYGO 干涉仪测量基底镀膜前后面形变化;借助 Bruker Multi Mode8 型原子力显微镜对薄膜样片的微观形貌及粗糙度进行表征分析。采用输出波长为 1 064 nm 的调 Q Nd: YAG 脉冲激光器,依据国标 ISO21254-1 中的 1-on-1 方法对薄膜的激光损伤阈值进行检测。

表 1 为单组分的  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{YF}_3$ 、 $\text{TiO}_2$  薄膜对应沉积时的工艺参数。在阻蒸和电子枪两个蒸发源同时工作制备复合膜层时,也采用表 1 的制备参数。

表 1 制备工艺参数  
Table 1 Preparation process parameters

Filmogen	Evaporation method	Electron beam current/mA	Substrate temperature/°C	Base pressure /Pa	Working pressure/Pa	Oxygen flow rate/sccm
		Resistance current/A				
$\text{SiO}_2$	Electron beam	40	180	$3.0 \times 10^{-3}$	$1.3 \times 10^{-2}$	1.9
$\text{YF}_3$	Resistance	150	180	$3.0 \times 10^{-3}$	$7.3 \times 10^{-3}$	/
$\text{TiO}_2$	Electron beam	100	180	$3.0 \times 10^{-3}$	$2.8 \times 10^{-2}$	3.2

## 2 结果与讨论

### 2.1 复合薄膜的光学性能

在椭偏拟合得到薄膜的折射率以及厚度时,色散方程的选取是拟合结果正确与否的关键,热蒸发技术实现气相混合亦或固相混合制备的复合薄膜色散关系服从典型的 Cauchy 模型,图 1 (a) 为单组分薄膜以及复合薄膜的折射率光谱曲线,图 1 (b) 为消光系数曲线。

可以看出,在可见至红外波段范围内,折射率走向呈平稳下降态,薄膜样品的折射率和消光系数均随波长的增加逐渐变小并趋于稳定,符合正常的色散趋势。图 1(a) 中,在波长 550 nm 处,  $\text{SiO}_2/\text{YF}_3$ 、 $\text{TiO}_2/\text{YF}_3$  复

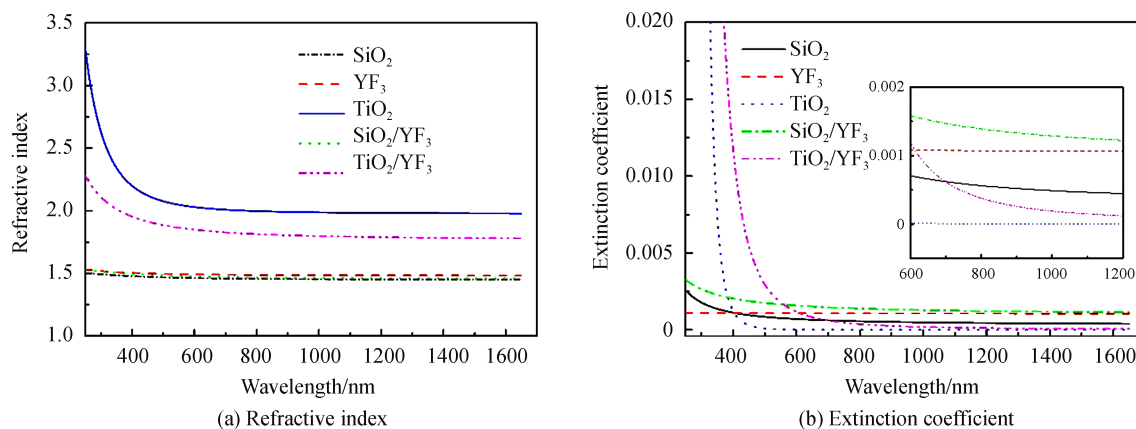


图1 薄膜样片的折射率和消光系数曲线

Fig.1 The refractive index and extinction coefficient curve of the films

合薄膜的折射率分别 1.478 7 和 1.864 6. SiO<sub>2</sub>和 YF<sub>3</sub>同为低折射率材料,复合之后的 SiO<sub>2</sub>/YF<sub>3</sub>的折射率仍介于单组份的 SiO<sub>2</sub>和 YF<sub>3</sub>之间, TiO<sub>2</sub>/YF<sub>3</sub>复合薄膜的折射率则介于高折射率 TiO<sub>2</sub>和低折射率 YF<sub>3</sub>之间.由图 1 (b)可知,样片的消光系数均匀且稳定, SiO<sub>2</sub>、YF<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>膜层均属于弱吸收薄膜,对于弱吸收薄膜,其消光系数可表示为  $k = \alpha\lambda/4\pi$ <sup>[20]</sup>,其中,  $k$ 为薄膜的消光系数,  $\alpha$ 为薄膜的吸收系数,从该式中可以看出薄膜的吸收与消光系数成正比,所以可以用消光系数来反应薄膜的吸收情况,由此能够说明氟氧化物的复合薄膜吸收较小.

图 2 分别为在石英基底上通过分光光度计实际测量以及理论模拟得到的薄膜的透过率光谱曲线.

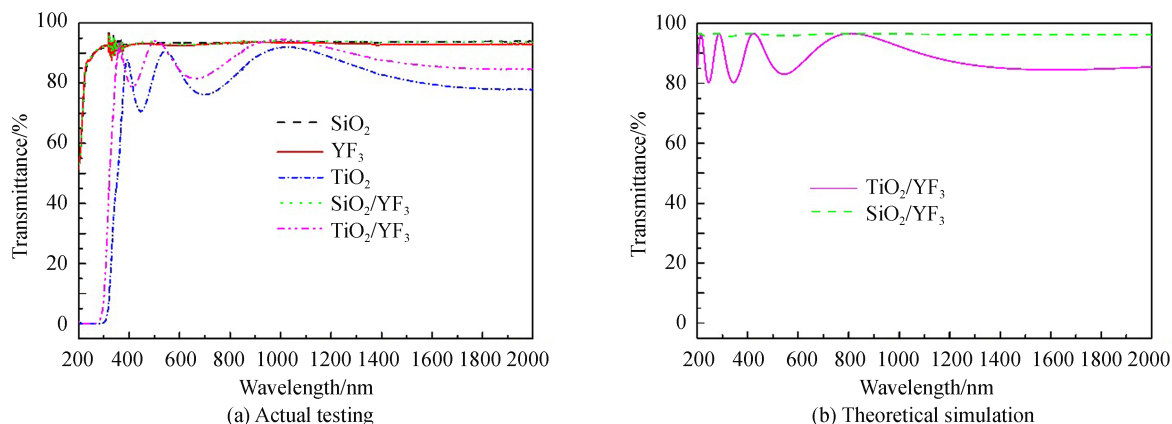


图2 薄膜样品的透过率光谱曲线

Fig.2 The transmittance spectral curves of the thin films

图 2(a)中,在石英基底上沉积的 SiO<sub>2</sub>和 YF<sub>3</sub>薄膜从紫外 280 nm 跨度可见到近红外表现出较高的透射率,到短波紫外区域之后,膜层的本征吸收造成透射率急剧降低, SiO<sub>2</sub>/YF<sub>3</sub>与单一 SiO<sub>2</sub>、YF<sub>3</sub>薄膜的透射光谱呈现出高度的一致性,较低的折射率使得石英基底上膜层的增透效果较为优良. TiO<sub>2</sub>薄膜透射率在 380 nm 到近红外高,紫外区迅速降为 0, TiO<sub>2</sub>/YF<sub>3</sub>的光谱曲线走向与 TiO<sub>2</sub>薄膜较为相似,均出现了由薄膜干涉造成的峰谷,但复合膜层的透射率整体较高,这是因为复合 YF<sub>3</sub>之后,折射率低于单一 TiO<sub>2</sub>材料.对比图 2(b)图中用 TFC 模拟了氧化物和氟化物在混合材料比为 1:1 情形下 SiO<sub>2</sub>/YF<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>/YF<sub>3</sub>复合膜层的透射率曲线,能够看出复合薄膜实际测量的透射率曲线与理论模拟的结果非常接近.考虑到 TFC 软件中对于材料的吸收忽略不计,而实测曲线呈现出材料的紫外吸收截止限,理论上认为二者相似是合理的,则共蒸得到复合膜层的透射率测量结果较为准确.

## 2.2 复合薄膜的力学性能

光学薄膜的使用不仅要考虑其光学特性,薄膜自身的稳定性与寿命也是不可忽视的,本质在于其组成



材料的影响.应力的存在不仅造成基底不同程度的弯曲,影响膜层的面形变化,此外还会影响薄膜-基板系统的牢固性.

目前,薄膜应力的测量原理主要分为两大类:一是通过测量基底在镀膜前后曲率半径的变化,通过Stoney公式计算得到薄膜的应力数值,二是利用微观测量的方法对薄膜的微观结构的某一变化量进行测量,再利用相关公式间接计算膜层应力.本实验中采用ZYGO干涉仪对镀膜前后基底的面形量进行测试分析,对应样片的三维面形如图3.

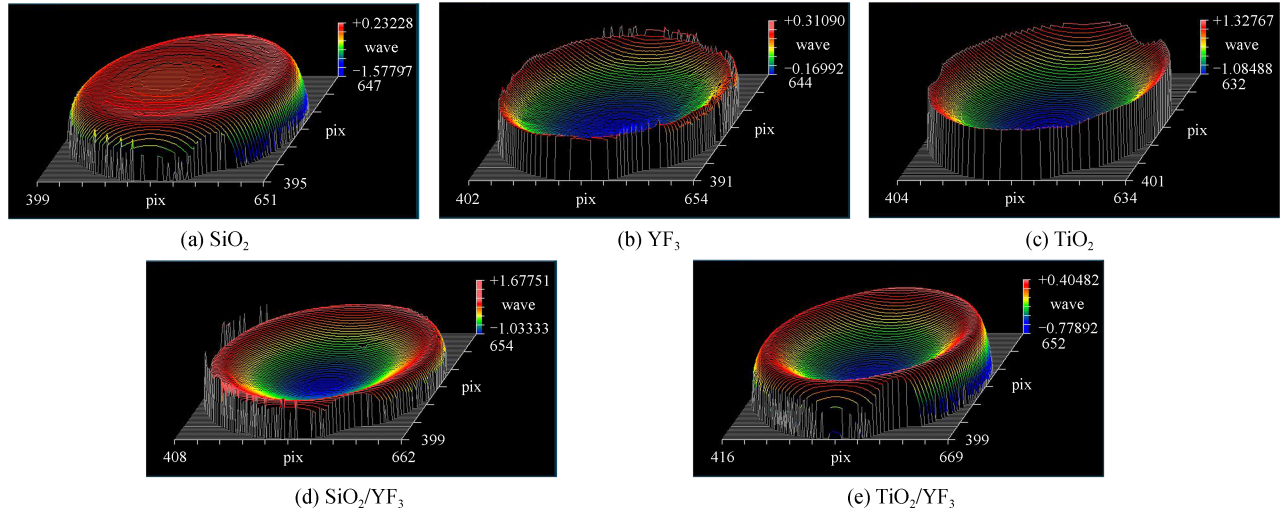


图3 薄膜样片的面形三维图

Fig.3 The three-dimensional pattern of the thin films

通过度量薄膜样片的面形参数,能够精确地测量出矢高 Power,其可以用来表征基底的总体弯曲方向和弯曲程度,通常情况下薄膜应力造成很小的基底弯曲.ZYGO干涉测量面形参数所适用的膜层应力计算式可近似表示为<sup>[21]</sup>

$$\sigma = \frac{4E_s}{3(1-\nu_s)} \frac{t_s^2}{t_f} \frac{\Delta P}{D_s^2} \quad (1)$$

式中, $\sigma$ 为薄膜的热应力, $t_s$ 为基底的厚度, $t_f$ 为薄膜的厚度, $E_s$ 为基底的弹性模量, $R_1$ 、 $R_2$ 分为基底镀膜前后的曲率半径, $\Delta P$ 为镀膜前后Power的差值, $D_s$ 为基底的直径.

实验中ZYGO干涉测量面形参数所用的基底为JGS-1型石英玻璃,直径 $D_s=30$  mm.熔石英基底的弹性模量 $E_s=72$  GPa;厚度 $t_s=2$  mm;泊松比 $\nu_s=0.17$ .膜层的几何厚度数值由椭偏仪测量得到.薄膜的厚度参数、实际测量的矢高Power值、通过式(1)计算的膜层应力结果如表2.

表2 薄膜样片的力学参数

Table 2 The mechanical parameters of the thin films

Samples	Thickness/nm	Power/nm	Stress/GPa
Substrate	/	-0.173	/
SiO <sub>2</sub>	307.5	-255.937	-0.4
YF <sub>3</sub>	308.1	255.224	0.4
TiO <sub>2</sub>	281.4	1 520.499	3.9
SiO <sub>2</sub> /YF <sub>3</sub>	306.2	1 162.851	1.9
TiO <sub>2</sub> /YF <sub>3</sub>	285.5	459.022	0.8

最初猜测,理论上呈相反应力状态的两种材料复合之后的膜层其应力值会有所降低甚至呈现无应力状态.从表2能够看出,SiO<sub>2</sub>、YF<sub>3</sub>的应力值接近,状态相反,而二者复合之后的SiO<sub>2</sub>/YF<sub>3</sub>呈现高于单组分的张应力.为排除偶然性,对同等条件重新镀制的SiO<sub>2</sub>/YF<sub>3</sub>复合薄膜再进行面形测量,结果仍然表现较大的张应

力.可能的原因是在于 $\text{SiO}_2$ 和 $\text{YF}_3$ 不是简单的物理混合,在复合的过程中很有可能出现了化学键的重新组合. $\text{TiO}_2/\text{YF}_3$ 复合薄膜的应力值介于两个单组分膜层之间,大幅降低了 $\text{TiO}_2$ 薄膜的应力.

薄膜的残余应力通常考虑两个方面来源,本征应力和热应力.常规薄膜多是高温下制备、低温下使用,膜层材料与基板的热膨胀系数失配产生的热应力严重影响薄膜的性能.本征应力的成因较为复杂,与膜层的微观结构密切相关,受沉积时工艺参数的影响,因此,膜层宏观总的应力大小当是热应力与微观结构引起的本征应力共同作用的结果.

根据单层膜的热应力计算式(2),其中 $\alpha_f$ 、 $\alpha_s$ 分别为薄膜和衬底材料的热膨胀系数; $E_f$ 为薄膜的弹性模量, $\nu_s$ 为薄膜的泊松比, $\Delta T$ 是薄膜沉积温度与应力测量的温度差.

$$\sigma_{\text{th}} = \frac{E_f}{1 - \nu_f} (\alpha_f - \alpha_s) \Delta T \quad (2)$$

$\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 薄膜的热膨胀系数为 $0.55 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 、 $9.19 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ,基底融石英的热膨胀系数为 $0.5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ . $\text{SiO}_2$ 薄膜的热膨胀系数与基底熔石英的热膨胀系数非常接近,因此在低温条件下测量高温制备的 $\text{SiO}_2$ 膜层其热应力值较小,相对而言, $\text{TiO}_2$ 膜层要比基底的热膨胀系数大,相同的温差作用下,其热应力数值较大且状态表现为张应力.

在对原始的测量结果图片进行调平和滤波后可得到薄膜样片所需的表面纳米结构形貌图,如图4.

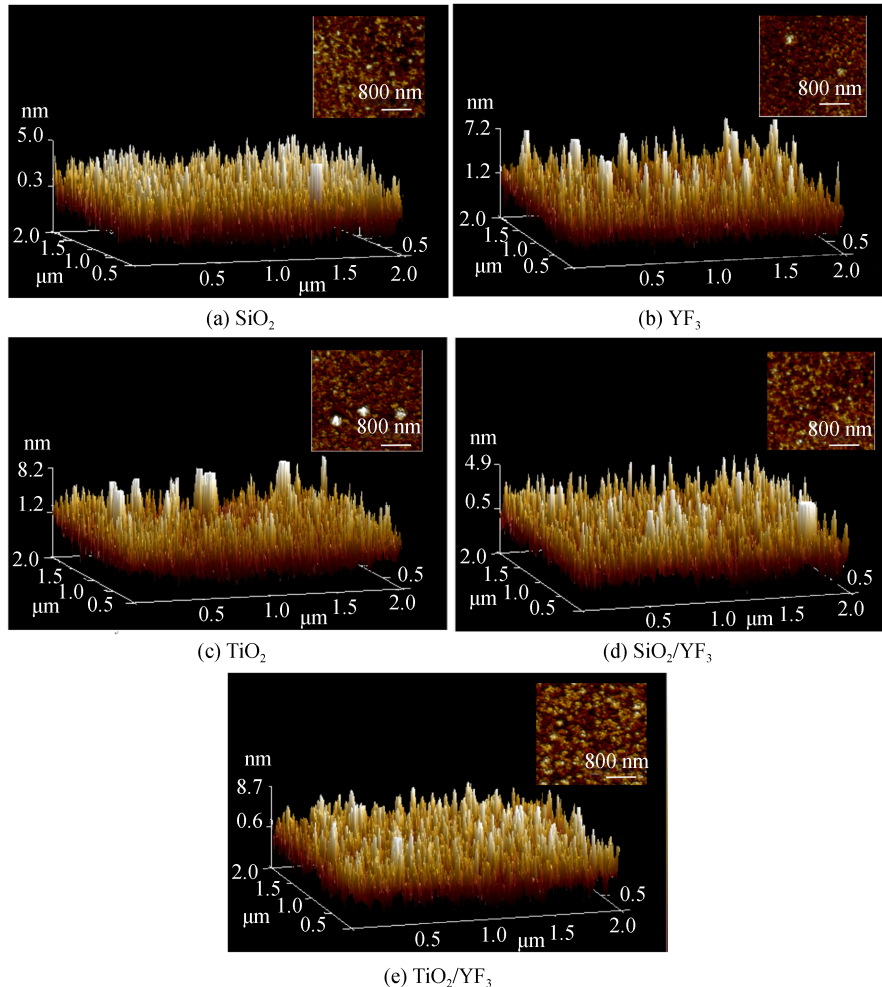


图4 单组分膜层和复合薄膜的AFM图

Fig.4 The AFM images of the single-component and composite thin films

从薄膜样片的AFM图可以发现,所有的膜层均呈现热蒸发成膜技术的典型特征,紧密排列的柱状结构,蒸汽分子本身获得能量不够,在基片表面的迁移力较小,柱状结构明显且分布疏松. $\text{SiO}_2$ 膜层的聚集密度

较高,宏观上呈现压应力, $\text{TiO}_2$ 、 $\text{YF}_3$ 、 $\text{SiO}_2/\text{YF}_3$ 和 $\text{TiO}_2/\text{YF}_3$ 薄膜样片的聚集密度相对于 $\text{SiO}_2$ 膜层而言都较小,宏观上呈现张应力。

能够得到 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{YF}_3$ 的均方根粗糙度分别为1.36 nm、1.56 nm,而二者复合之后的 $\text{SiO}_2/\text{YF}_3$ 膜层的均方根粗糙度为1.25 nm.说明复合之后能够降低单一 $\text{SiO}_2$ 和 $\text{YF}_3$ 的粗糙度参数,改善优化了单一组分的性能。 $\text{TiO}_2$ 膜层的均方根粗糙度测量结果为1.85 nm,复合 $\text{YF}_3$ 之后得到的 $\text{TiO}_2/\text{YF}_3$ 薄膜样片的均方根粗糙度是2.34 nm, $\text{TiO}_2$ 材料在电子枪蒸发过程中极易分解,生成低价氧化物,情况较为复杂.氟化物、氧化物的复合,针对氧化物材料,由于氧气的充入,对于 $\text{YF}_3$ 材料的影响,充氧量的多少对改善 $\text{TiO}_2$ 材料的失氧现象,情况更为错综复杂,从微观颗粒方面结合,会存在两种情况,一是简单的物理混合,不会生成新的物质;另一种在共蒸过程中,两种材料分子之间发生了化学键的重新组合,有新的物质生成。

### 2.3 复合薄膜的激光损伤性能

激光损伤阈值是评价薄膜性能的重要依据之一.实验中对制备的三种单组份薄膜样片 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{YF}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 以及两种复合薄膜样片 $\text{SiO}_2/\text{YF}_3$ 和 $\text{TiO}_2/\text{YF}_3$ 进行了激光损伤阈值的测试,测试条件为激光波长1064 nm,脉冲宽度为10 ns,光斑直径为0.8 mm,结果如图5.

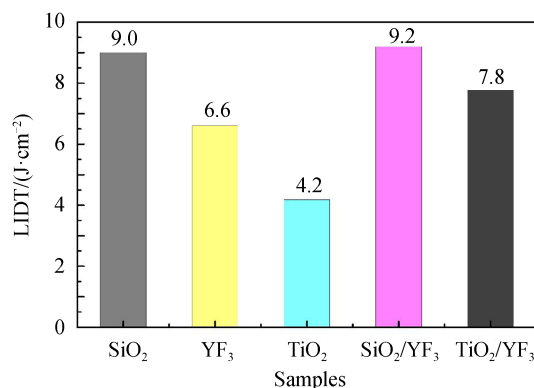


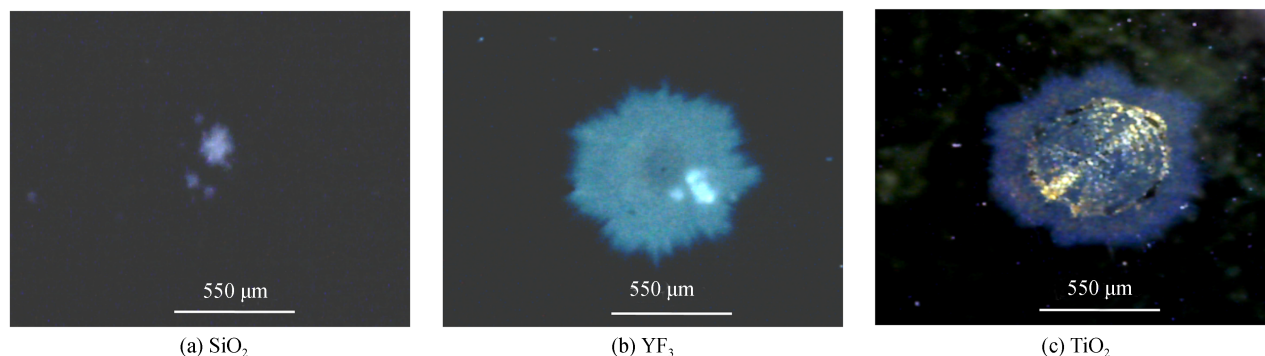
图5 薄膜样片的激光损伤阈值

Fig.5 Laser-induced damage threshold of the thin films

由图5能够明显看出, $\text{SiO}_2/\text{YF}_3$ 复合薄膜的激光损伤阈值为9.2 J/cm<sup>2</sup>, $\text{TiO}_2/\text{YF}_3$ 复合薄膜的激光损伤阈值为7.8 J/cm<sup>2</sup>.以摩尔比1:1制备的 $\text{SiO}_2/\text{YF}_3$ 、 $\text{TiO}_2/\text{YF}_3$ 复合薄膜均表现出高于单一组分 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{YF}_3$ 材料的抗激光损伤性能,切实解决了 $\text{TiO}_2$ 薄膜激光损伤阈值较低的问题,为激光薄膜的制备提供依据。

为了进一步证实上述结果,研究中用远高于其损伤阈值的激光能量作用于薄膜表面,使薄膜表面发生损伤.图6为薄膜样片在100 mJ的激光能量辐照下所对应的损伤光斑形貌.由于所有的薄膜在100 mJ能量辐照下都出现了不同程度的破坏损伤,损伤光斑的面积越小则对应薄膜样片的激光损伤阈值越高。

经对比可知, $\text{SiO}_2/\text{YF}_3$ 复合薄膜的损伤光斑最小, $\text{SiO}_2$ 薄膜次之, $\text{TiO}_2/\text{YF}_3$ 膜层的损伤光斑直径相比于 $\text{TiO}_2$ 薄膜和 $\text{YF}_3$ 薄膜都要小, $\text{TiO}_2$ 膜层的光斑最大,与激光损伤阈值的测试结果完全一致. $\text{TiO}_2$ 、 $\text{YF}_3$ 、 $\text{TiO}_2/\text{YF}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2/\text{YF}_3$ 膜层的损伤情况依次减轻,能够说明氧化物和氟化物的复合将调控得到更高的激光损



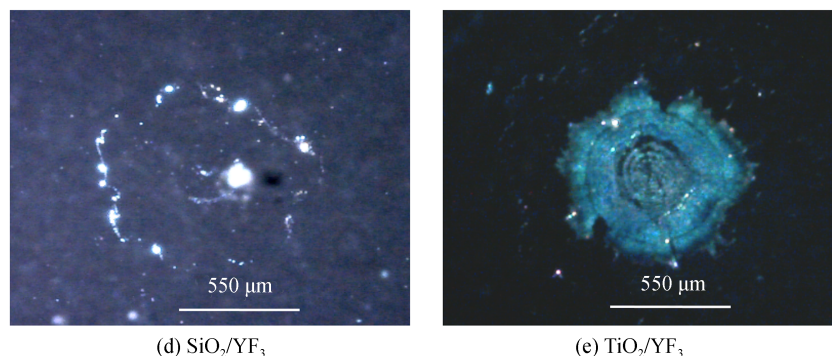


图6 薄膜样品的激光损伤形貌

Fig.6 The laser damage morphology of the thin films

伤阈值.虽然在高能激光的作用下薄膜样片均发生了损伤,但薄膜并未从基底上脱落,说明所有薄膜样品的膜基结合力较好.

### 3 结论

本文研究了电阻、电子枪双源共蒸方法制备的 $\text{SiO}_2/\text{YF}_3$ 、 $\text{TiO}_2/\text{YF}_3$ 复合薄膜的光学、力学以及抗激光损伤性能,由此得出:1) $\text{SiO}_2/\text{YF}_3$ 、 $\text{TiO}_2/\text{YF}_3$ 等氟化物和氧化物的复合薄膜其折射率可调,膜层的吸收小.2) $\text{TiO}_2/\text{YF}_3$ 复合薄膜的应力值介于两个单组分膜层之间,大幅降低了 $\text{TiO}_2$ 薄膜的应力. $\text{SiO}_2$ 和 $\text{YF}_3$ 呈现数值接近、状态相反的应力状况,实际制备的 $\text{SiO}_2/\text{YF}_3$ 复合薄膜却表现出较高的张应力,并非通常认为的正负应力的材料在混合时应力值会有所降低甚至呈现无应力状态,复合薄膜的应力也可能远大于单组分薄膜.3)无论是低折射率或高低折射率复合沉积得到的复合薄膜,其激光损伤阈值均优于单组分的膜层,其中, $\text{SiO}_2/\text{YF}_3$ 复合薄膜的激光损伤阈值为 $9.2 \text{ J/cm}^2$ ,相比于单组分的 $\text{SiO}_2$ 提高了2.2%,较 $\text{YF}_3$ 提高了39.2%, $\text{TiO}_2/\text{YF}_3$ 的激光损伤阈值为 $7.8 \text{ J/cm}^2$ ,对单一 $\text{TiO}_2$ 薄膜而言提高了85.6%,较 $\text{YF}_3$ 提高了17.4%,氟氧化物复合将调控得到更高的激光损伤阈值.

#### 参考文献

- [1] IQBAL T, SALEEM M, RIAZ S, *et al.* Comparison of optical constants of sputtered  $\text{MoS}_2$  and  $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  composite thin films[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2020, **31**(10): 7753-7759.
- [2] OLIDEE S A, NAGHIBI S. Anticorrosion Assessment of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  composite thin films derived from Sol-Gel dipping technique[J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2018, **15**: 689-700.
- [3] ABDU M I, AYAD M I, DIAB A S M, *et al.* Studying the corrosion mitigation behavior and chemical durability of  $\text{FeTiO}_3$ /melamine formaldehyde epoxy composite coating for steel internal lining applications [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, **133**: 325-339.
- [4] CAO K L A, TANIGUCHI S, NGUYEN T T, *et al.* Precisely tailored synthesis of hexagonal hollow silica plate particles and their polymer nanocomposite films with low refractive index[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, **571**: 378-386.
- [5] KIM K H, KOO B R, AHN H J. Effects of Sb-doped  $\text{SnO}_2$ - $\text{WO}_3$  nanocomposite on electrochromic performance [J]. *Ceramics International*, 2019, **45**(13): 15990-15995.
- [6] THONGPAN W, LOULOUKAKIS D, POOSEKHEAW P, *et al.* Porous  $\text{CuWO}_4/\text{WO}_3$  composite films with improved electrochromic properties prepared by sparking method[J]. *Materials Letters*, 2019, **257**: 126747.
- [7] LI Si-qiu, YAO Cheng-bao, HAN Yue, *et al.* Synthesis, electrical and ultrafast nonlinear optical properties of Sn-ZnO composite film[J]. *Optical Materials*, 2019, **96**: 109329.
- [8] JALAJA M A, DUTTA S. Improved ferroelectric properties in  $\text{KBiFe}_2\text{O}_5$ -polymer composite film [J]. *Ceramics International*, 2019, **45**(8):10044-10047.
- [9] XU Jun-qi, SHI Yun-yun, LI Hou-jun, *et al.* Properties of  $\text{MgF}_2/\text{ZnS}$  composite films prepared by dual-source co-evaporation technology[J]. *Surface Technology*, 2019, **48**(2): 82-88.
- [10] SALARI S, GHODSI F E. Compositional dependence of optical and structural properties of nanogranular mixed  $\text{ZrO}_2/\text{ZnO}/\text{SnO}_2$  thin film[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2018, **49**(6): 2533-2550.
- [11] BU Xiao-qing, ZHANG Jin-long, PAN Feng. Mechanical properties of  $\text{HfO}_2$ - $\text{SiO}_2$  mixed films[J]. *Infrared and Laser*



- Engineering*, 2018, **47**(9): 1-6.
- [12] WANG Peng, ZHANG Guang-an, LU Zhi-bin, *et al.* Effect of electric currents on tribological behaviors of Ti/MoS<sub>2</sub> composite film sliding against aluminum[J]. *Surface Topography: Metrology and Properties*, 2019, **7**(2): 1-16.
- [13] LIU D G, ZHENG L, LIU J Q, *et al.* Structure and lubricated tribological behavior of silicon incorporated carbon nitride composite films deposited by magnetron sputtering[J]. *Diamond and Related Materials*, 2018, **82**: 115-123.
- [14] ZHANG Yao, CHEN Rong, GUO Shao-yun. Preparation and mechanical properties of SiO<sub>2</sub> reinforced PTFE composite films[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2019, **47**(9): 1-6.
- [15] PON K R, KUNAL W, LINCHON M, *et al.* Enhancement of mechanical and barrier properties of LLDPE composite film via PET fiber incorporation for agricultural application[J]. *Polymers Advanced Technologies*, 2019, **30**(5): 1251-1258.
- [16] RAM F, KAVIRAJ P, PRAMANIK R, *et al.* PVDF/BaTiO<sub>3</sub> films with nanocellulose impregnation: investigation of structural, morphological and mechanical properties[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, **823**: 153701.
- [17] QIAO Zhao, PU Yun-ti, LIU Hao, *et al.* Residual stress and laser-induced damage of ion-beam sputtered Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> mixture coatings[J]. *Thin Solid Films*, 2015, **592**: 221-224.
- [18] MENDE M, SCHRAMMEYER S, EHLERS H, *et al.* Laser damage resistance of ion-beam sputtered Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> mixture optical coatings[J]. *Applied Optics*, 2013, **52**(7): 1368-1376.
- [19] MENDE M, BALASA I, EHLERS H, *et al.* Relation of optical properties and femtosecond laser damage resistance for Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AlF<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> composite coatings[J]. *Applied Optics*, 2014, **53**(4): A383-A391.
- [20] YUAN Tong-suo, HUANG Yan, DONG Shu-juan, *et al.* Infrared reflection of conducting polyaniline polymer coating [J]. *Polymer Testing*, 2002, **21**(6): 641-646.
- [21] GAO Chun-xue. Study of the distribution and control of stress in optical thin films[D]. Nanjing: Southeast University, 2015.  
高春雪. 光学薄膜应力的分布与控制研究[D]. 南京:东南大学, 2015.