

HfO₂ 薄膜折射率非均质性生长特性研究

鲍刚华^{1,2}, 程鑫彬^{1,2}, 焦宏飞^{1,2}, 刘华松³, 王占山^{1,2}

- (1. 同济大学 先进微结构材料教育部重点实验室, 上海 200092;
2. 同济大学 物理科学与工程学院 精密光学工程技术研究所, 上海 200092;
3. 天津航技术物理研究所 天津市薄膜光学重点实验室, 天津 300192)

摘要: 在加热的BK7基板上,采用电子束蒸发(EB)工艺制备了一系列不同厚度的HfO₂单层膜,对HfO₂薄膜生长过程中的折射率非均质性进行了研究。光谱分析表明薄膜非均质性与厚度息息相关。X射线衍射(XRD)测试表明不同非均质性薄膜对应不同的微观结构;薄膜的微观结构主要由薄膜的生长机制决定。当膜厚较薄时,薄膜不易结晶,呈无定形态,此时薄膜呈正非均质性。如果沉积温度足够高,则薄膜达到一定厚度后开始结晶,此后薄膜折射率就会逐渐下降。随着薄膜继续生长,薄膜晶态结构保持恒定不再变化,非均质性也会因此保持不变达到极值。

关键词: 光学薄膜; 电子束蒸发; HfO₂薄膜; 折射率非均质性

中图分类号: O436 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-2276(2015)09-2761-06

Study of the evolution of refractive inhomogeneity in HfO₂ thin films

Bao Ganghua^{1,2}, Cheng Xinbin^{1,2}, Jiao Hongfei^{1,2}, Liu Huasong³, Wang Zhanshan^{1,2}

- (1. MOE Key Laboratory of Advanced Micro-Structured Materials, Tongji University, Shanghai 200092, China;
2. Institute of Optical Engineering, School of Physics Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China;
3. Tianjin Key Laboratory of Optical Thin Film, Tianjin Jinhang Institute of Technical Physics, Tianjin 300192, China)

Abstract: To study the evolution of refractive inhomogeneity in hafnia thin films, single layers with different thickness were prepared on BK7 substrates by Electron Beam (EB) evaporation process. The spectral measurements showed that the inhomogeneity of HfO₂ thin films was significantly affected by the layer thickness. X-ray diffraction (XRD) measurements showed that the crystalline microstructure of HfO₂ thin films had direct influence on their inhomogeneity and the microstructure was determined by thin film growth mechanism. Due to amorphous surface of BK7, thinner films are hard to crystallize and the refractive index of the HfO₂ thin films are prone to the positive inhomogeneity. If the deposition temperature is high enough, films reaching a certain thickness begin to crystallize, which causes more and bigger voids in the film and results in negative inhomogeneity. When film grows thick enough, the microstructure tends to being stable, and the layer inhomogeneity is independent of thickness and fixed to a certain value.

Key words: thin film; electron beam evaporation; HfO₂ thin films; refractive inhomogeneity

收稿日期: 2015-01-15; 修订日期: 2015-02-23

基金项目: 国家自然科学基金(61108036, 61235011); 高等学校博士学科点专项科研基金(20100072120037);

中央高校基本科研业务费专项资金

作者简介: 鲍刚华(1981-), 男, 博士生, 主要从事纳秒脉冲作用下氧化物薄膜的抗激光损伤特性方面的研究。

通讯作者: 焦宏飞(1982-), 男, 讲师, 主要从事光学薄膜方面的研究。Email: jiaohf@tongji.edu.cn

0 引言

HfO₂ 具有较宽的能带宽度^[1]、优良的机械性能与热稳定性^[2],它是紫外-近红外波段激光薄膜制备中极为重要的高折射率材料^[3-5]。在工程应用中为了获得优良的激光损伤特性,HfO₂ 薄膜通常在加热的基底上采用电子束蒸发的方式获得^[3,6],但是在此种制备方式下得到的 HfO₂ 薄膜通常具有明显的非均质性^[7];非均质性会使制备出来薄膜的光谱特性严重偏离设计目标^[8-9],极大限制了高损伤特性高光谱特性激光薄膜的制备及其应用。

为了有效控制薄膜的非均质性,众多学者从制备工艺入手,讨论了薄膜的制备参数和其非均质性之间的制约关系。Lehan^[10]指出薄膜生长过程中氧分压变化进而导致密度变化是影响薄膜非均质性的重要原因,较大的氧分压有利于得到均匀薄膜。电子束蒸发方式得到薄膜的分子动能较低,真空室内的残余气体以及氧分压的波动,会影响沉积原子的动能,进而影响到在基板表面的迁移率,因此最终得到薄膜的非均质性具有很大的随机性^[11]。薄膜沉积时基板温度也是影响其光学特性和微观结构的重要因素,提高基底温度,有利于薄膜结晶,得到负非均质性薄膜^[12]。除此之外,沉积速率、电子束电压和离子束辅助也是影响薄膜非均质性的因素,但是改变这些工艺参数往往会带来额外的问题,比如损耗增加,损伤阈值降低等^[7,11]。在以上 HfO₂ 薄膜非均质性的诸多研究中,有两个重要问题一直没有得到解决。首先,折射率非均质性的正负特性受什么因素影响。其次,折射率非均质性的极大值由什么因素确定。不研究这两个问题,就无法明确薄膜非均质性产生变化的原因和机制,因此最终不能提出一种兼顾 HfO₂ 薄膜损伤特性和光谱特性的制备方案。

文中主要从研究薄膜生长机制的角度入手,通过测试分析相同制备工艺参数下不同厚度 HfO₂ 薄膜的微观结构,探索 HfO₂ 薄膜微观结构和其生长机制及其非均质性的对应关系,为高损伤阈值多层膜的研制提供有效理论和技术支持。

1 实验

为了探索影响 HfO₂ 薄膜非均质性的主要因素,

并且能够从薄膜生长机制的角度给出清晰的解释,文中制备了不同物理厚度的单层膜,如图 1 所示,厚度分别是 132 nm,264 nm,500 nm 和 1011 nm。沉积温度为 473 K。为了排除残余气体和氧分压对非均质性的影响,所有单层膜沉积时的真空度均为 1.6×10^{-2} Pa,本底真空均为 4.0×10^{-4} Pa,恒温时间为 120 min。所有样品在 OTFC-1300 镀膜机上采用电子束蒸发方法的方式制备。在蒸镀过程中,沉积速率保持恒定,均为 2 Å/s(1 Å=0.1 nm)。

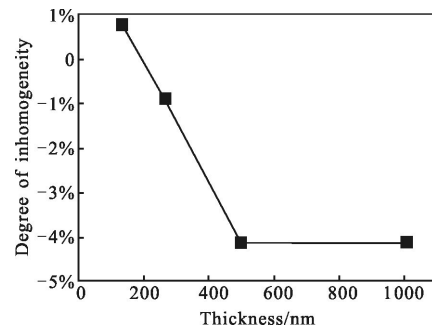


图 1 薄膜折射率非均质性随厚度的变化情况

Fig.1 Degree of layer inhomogeneity as a function of thickness

样品制备之后,采用日本理学 D/max-2200 型 X 射线衍射仪测试了所有 HfO₂ 薄膜样品的结晶态,所用波长为 0.154 05 nm(Cu 靶 Ka 线,滤波片为 Ni,测试时的管压为 40kV,管流为 100mA,扫描速度为 2(°)/min,扫描角度为 20°~70°。HfO₂ 薄膜的晶粒大小用谢乐公式估算:

$$d=0.9\lambda/(\beta\cos\theta) \quad (1)$$

式中: d 为晶粒尺寸; λ 为 X 射线的波长; β 为 XRD 图谱中衍射主峰的半峰宽(FWHM); θ 为 Bragg 衍射角。

2 实验结果与讨论

2.1 HfO₂ 薄膜非均质性随厚度生长的演变

在计算 HfO₂ 薄膜的非均质性时,需要考虑吸收和散射的影响。在实验中,估算损耗的公式为:

$$\alpha(\lambda)=[1-R(\lambda)-T(\lambda)]/T(\lambda) \quad (2)$$

使用 Cary5000 分光光度计来测量 HfO₂ 薄膜的反射率和透射率光谱。如果计算得到的数值量级小于 10^{-3} ,则吸收和散射可以忽略不计^[8]。在弱非均质性前提下,非均质性大小的定义^[13]为:

$$\delta(\lambda)=\frac{n_a-n_s}{(n_s+n_a)/2} \quad (3)$$

式中: n_s 为与基板接触侧薄膜的折射率; n_a 为与空气接触侧薄膜的折射率; δ 的绝对值反映了薄膜非均质性的程度。假定薄膜的非均质性与波长不相关, 且呈线性^[13]。图 1 中数据为利用 Optilayer^[14] 软件计算得到的 HfO₂ 薄膜折射率非均质性。其中薄膜的厚度是依据光谱通过 Optilayer 软件拟合所得到的。对于这几种厚度的薄膜, 其光谱只有在 532 nm 附近与裸基板曲线最接近, 因此, 所有薄膜的非均质性数据均由 532 nm 附近的光谱计算得到。

从图 1 可以看出, 当薄膜物理厚度小于 132 nm 时, HfO₂ 薄膜是正非均质性; 随着厚度增加, 可认为是随着薄膜生长, 薄膜非均质性由正变为负。对于厚度为 500 nm 和 1011 nm 的薄膜, 两者的非均质性分别为 -4.13% 和 -4.11%。考虑到测量数据误差和薄膜吸水等因素的影响, 两个样品折射率的负非均质性几乎相等, 这表明 HfO₂ 薄膜的负非均质性不会无限增大, 而是在薄膜生长到一定厚度后会有一个临界值。

2.2 薄膜微观结构随厚度生长的演变

为了更进一步研究 HfO₂ 薄膜生长过程中的非均质性变化, 对样品进行了 XRD 测试, 分析了薄膜微观结构的变化。图 2(a) 为 HfO₂ 薄膜的 XRD 衍射图。132 nm 厚度的样品没有明显的衍射峰, 表明此时的 HfO₂ 薄膜是非晶结构。

除此外, 其余薄膜的 XRD 曲线在包含角度 34.8° 的多个角度处有明显衍射峰, 物相检索表明此时 HfO₂ 薄膜为单斜晶态(标准 PDF 卡片为 06-0318), 且只有这一种晶相, 这与 Khoshman 等人的分析是一致的^[15]。在所有的衍射峰中, 角度 34.8° 附近的衍射峰(020)强度最大, 表明薄膜主要沿(020)晶向择优生长。因此, 可以用衍射峰(020)面积的相对大小估算出薄膜结晶度的相对大小^[16,17]。图 2(b)为扣除背景后, 衍射峰(020)面积随薄膜厚度的变化情况。连接相邻两点可以得到一条直线, 直线斜率的变化表示薄膜结晶度梯度, 可以反映出新生长薄膜的结晶度的实时变化情况。

对于同种工艺的不同厚度薄膜, 图 2(b)实际反映的是薄膜在不同生长阶段的结晶度变化。从图中可以看出, 薄膜厚度至少达到 132 nm 后开始结晶; 直线 A 的斜率小于 B, 表明结晶度随着生长逐渐变大; 直线 B 和 C 的斜率几乎一样, 表明薄膜长到一定厚度后, 新生薄膜的结晶度几乎没有变化。

利用衍射峰(020), 可以估算得到薄膜的晶粒大小, 峰越尖锐, 晶粒度越大。对于 264 nm 厚度的薄膜, 衍射峰较宽, 无法准确计算出晶粒度。500 nm 和 1011 nm 薄膜的衍射峰比较尖锐, 计算结果表明两者晶粒大小几乎一样, 都为 15.1 nm。

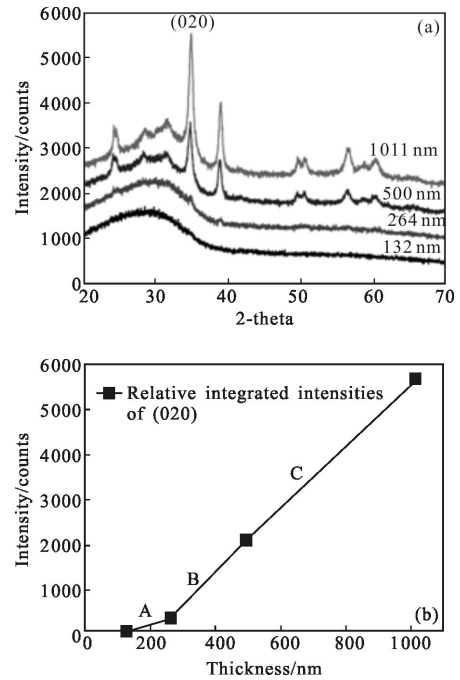


图 2 473 K 沉积时, 不同厚度 HfO₂ 薄膜的 XRD 衍射图及扣除背景后的(020)衍射峰面积

Fig.2 XRD patterns and total integrated X-ray diffraction intensity of peak (020) of HfO₂ thin films with different thickness evaporated under 473 K

2.3 非均质性机理研究

结合薄膜的非均质性, 可以发现, 当厚度较小时, 薄膜呈弱的正非均质性, 此时为无定形态。随着厚度增加, 薄膜开始结晶度, 此时薄膜向负非均质性转变; 薄膜生长到一定厚度后, 负非均质性不再变化, 此时结晶度梯度和晶粒度也不再变化, 负非均质性的变化规律与微观结构的变化规律具有很好的一致性。

造成薄膜微观结构的原因主要是由薄膜的生长机制决定的。基底温度是影响薄膜原子迁移率的一个重要因素, 当薄膜沉积在基底表面时, 沉积原子的扩散系数可表示为:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_d}{RT_s}\right) \quad (4)$$

式中: D_0 为常数; E_d 为扩散激活能; T_s 为基底的实际

温度; R 为普适气体常数。由公式(4)可知,基底温度越高,迁移率越大,沉积分子就越有可能迁移到能量最低点,从而形成晶体。

当沉积分子刚开始在基底沉积时,生长方式受基底表面结构的影响很大。由于 BK7 玻璃为非晶结构,该实验中的沉积温度为常规电子束蒸发用的参数,在这样的温度下,薄膜需要达到一定的厚度后,表面结构才会逐渐脱离基底的影响,表面上吸附原子的迁移率才会逐渐变大到足以跨越势垒成核结晶。同时,蒸发分子撞击基底表面是一个非弹性碰撞过程,分子在到达基底后会迅速将多余能量传递给其他分子,这种过程提高了基底的局域有效温度,因此使得沉积分子的迁移率有了一定程度的提高^[18]。迁移率提升或入射分子动能提高,都可以获得更致密薄膜。薄膜折射率变大,从而得到正非均质性薄膜。但这两种效应对迁移率的提升效果都有限,因此薄膜折射率的正非均质性也都比较小。

当薄膜达到一定厚度后,沉积分子有更大几率跨越势垒成核结晶。薄膜结晶后,折射率开始下降。这可能有两方面的原因。首先,通常认为折射率非均质性是由于薄膜密度沿生长方向不同造成的,造成密度不同的可能原因是柱状薄膜中固体与空隙的比例发生了变化^[9]。图 3 为厚度为 500 nm 的 HfO_2 薄膜



图 3 厚度为 500 nm 的 HfO_2 薄膜的扫描电镜图

Fig 3 Scanning electron microscopic images of HfO_2 thin film with thickness of 500 nm

的扫描电镜图。图中上部亮色部分明显增多,表明薄膜在靠近空气的部分空隙所占的比例较大,因此折射率呈负非均质性。考虑到薄膜此时已结晶,可以断定这些空隙主要是因为薄膜结晶过程中的相变引起的^[20]。其次,从图 2 中同样可以看到,薄膜从 264 nm 生长到 500 nm 的过程中,结晶度梯度变大了,这表明新生长薄膜中晶体部分与无定形部分相对比例提高

了。因此,折射率降低的另外一个可能的原因是,单斜相薄膜折射率比无定形态薄膜的折射率低。综合以上两种原因可知薄膜结晶后折射率降低是导致薄膜产生负非均质性的主要原因。

当薄膜厚度超过 500nm 后,薄膜整体的结晶度在逐渐增大,但结晶度梯度和晶粒度同时趋于稳定,表明薄膜微观结构已经稳定,薄膜非均质性也在此时保持稳定,可见薄膜的非均质性与其微观结构息息相关。

在薄膜生长过程中,薄膜结晶与否以及结晶程度成为影响非均质性的关键因素。同时,温度是影响薄膜结晶的关键因素,如果保持氧分压和速率等镀膜条件不变,仅提高沉积温度,依照薄膜生长理论,薄膜结晶所需要的厚度将会更薄,达到稳定结晶度梯度和晶粒度或稳定负非均质性的厚度也会更薄,薄膜的晶粒度也将更大。

为此,笔者再次制备了不同厚度的薄膜,而将其沉积温度变更为 573 K,其它蒸镀条件与上面镀制 473 K 时薄膜一致。图 4(a)是不同厚度薄膜的 XRD 衍射图,可以发现薄膜在 132 nm 时已经出现微弱衍射峰,表明薄膜开始结晶,而 473 K 沉积的薄膜在这个厚度时无法结晶。此时薄膜的非均质性为 1.07%,稍大于 473 K 薄膜在 132 nm 的正非均质性。按照前文分析,薄膜厚度正好处于结晶临界点时,将会有正非均质性的最大值。考虑到在 132 nm 时,两种工艺的薄膜都处在非结晶临界点,因此无法比较两种工艺薄膜所能达到的最大正非均质性。对于 HfO_2 薄膜正非均质性的生长机制及特性会在后续的研究工作中详细展开。

573 K 时,厚度为 264 nm 和 511 nm 薄膜的非均质性分别为 -5.57% 和 -5.55%,表明薄膜在 264 nm 时非均质性已经稳定。而 473 K 沉积的薄膜在 500 nm 时才达到极限值 -4.12%。图 4(b)中三个样品(020)峰面积的数值几乎在一条直线上,表明薄膜的结晶度梯度已经稳定。由(020)峰估算 264 nm 和 511 nm 薄膜的晶粒度几乎一样,都为 17.5 nm,表明薄膜的晶粒度也已经稳定。薄膜微观结构稳定后,573K 沉积的薄膜晶粒度大于 473 K 沉积的薄膜。此实验再次直接证明了薄膜微观结构是影响其非均质性的关键因素。

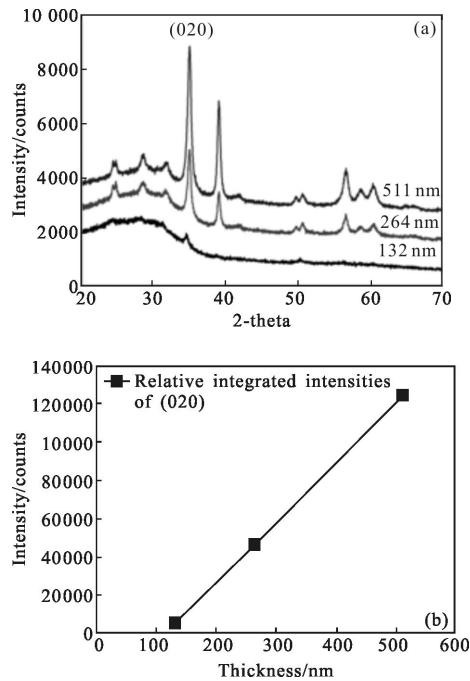


图4 573 K 沉积时,不同厚度 HfO₂ 薄膜的 XRD 衍射图及扣除背景后的(020)衍射峰面积

Fig.4 XRD patterns and total integrated X-ray diffraction intensity of peak (020) of HfO₂ thin films with different thickness evaporated under 573 K

3 结论

对 HfO₂ 薄膜非均质性的成因进行了研究,在相同的沉积条件下,利用 EB 方法制备了一系列不同厚度的 HfO₂ 单层膜。光谱分析表明,当厚度小于某一值时,薄膜呈正非均质性。超过一定厚度后,逐渐向负非均质性转变;达到某一厚度后,非均质性不再变化。XRD 分析表明这种非均质性与微观结构之间有着密切的联系。

从薄膜生长机制出发,对 HfO₂ 薄膜的非均质性进行了研究。结晶是影响薄膜非均质性的关键因素。当薄膜较薄时,薄膜不易结晶,呈无定形态,由于局部升温效应,会导致 HfO₂ 薄膜折射率继续升高,因此薄膜呈正非均质性。随着薄膜生长,脱离了基底影响的表面结构有利于沉积分子跨越势垒成核结晶。结晶会导致薄膜折射率降低,由此产生负非均质性。当薄膜达到一定厚度后,新生长薄膜的晶粒度和结晶度也会趋于稳定,因此,薄膜的非均质性也会达到某个稳定值且不再变化。

参考文献:

- [1] Chow R, Falabella S, Loomis G E, et al. Reactive evaporation of low-defect density hafnia [J]. *Applied Optics*, 1993, 32: 5567-5574.
- [2] Khoshman J M, Khan A, Kordesch M E. Amorphous hafnium oxide thin films for antireflection optical coatings[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2008, 202: 2500-2502.
- [3] Cheng Xinbin, Zhang Jinlong, Ding Tao, et al. The effect of an electric field on the thermomechanical damage of nodular defects in dielectric multilayer coatings irradiated by nanosecond laser pulses [J]. *Light: Science & Applications*, 2013, 2: 80.
- [4] Hao Peng, Zhang Shuyu, Li Jianming, et al. Interlayers design and its adhesion between ZnS and diamond protective coating [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2008, 37 (2): 347-351. (in Chinese)
郝鹏, 张树玉, 黎建明, 等. ZnS 上金刚石膜的过渡层设计和附着力研究[J]. *红外与激光工程*, 2008, 37(2): 347-351.
- [5] Bu Yikun, Zhao Li, Zheng Quan, et al. Design method of high damage threshold laser mirror [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2006, 35(2): 183-186. (in Chinese)
卜轶坤, 赵丽, 郑权, 等. 高损伤阈值激光反射镜的设计方法[J]. *红外与激光工程*, 2006, 35(2): 183-186.
- [6] Roland Thielsch, Torsten Feigi, Norbert Kaiser, et al. Comparison of the optical properties and UV radiation resistance of HfO₂ single layers deposited by reactive evaporation, IAD, and PIAD[C]//SPIE, 2000, 3902: 182-193.
- [7] Borgogno J P, Lazarides B, Pelletier E. Automatic determination of the optical constants of inhomogeneous thin films[J]. *Applied Optics*, 1982, 21: 4020-4029.
- [8] Tikhonravov A V, Trubetskov M K, Sullivan Brian T, et al. Influence of small inhomogeneities on the spectral characteristics of single thin films [J]. *Applied Optics*, 1997, 36: 7188-7198.
- [9] Han Jin, Zhang Jinlong, Cheng Xinbin, et al. Analysis of the half-wave hole for symmetricalharmonic beam splitter based on equivalent layer theoretics [J]. *Acta Optica Sinica*, 2012, 32(1): 013100-1-6. (in Chinese)
韩金, 张锦龙, 程鑫彬, 等. 基于等效层法分析对称性倍频分束镜的半波孔[J]. *光学学报*, 2012, 32(1): 013100-1-6.
- [10] Lehan J P, Mao Y, Bovard B G, et al. Optical and microstructural properties of hafnium dioxide thin films [J]. *Thin Solid Films*, 1991, 203: 227-250.

- [11] Zhang Dawei, Zhan Meiqiong, Gao Weidong, et al. Preparation of homogenous ZrO₂ films [C]//SPIE, 2009, 5623: 215–218.
- [12] Jiao Hongfei, Cheng Xinbin, Lu Jiangtao, et al. Effects of substrate temperatures on the structure and properties of hafnium dioxide films [J]. *Applied Optics*, 2011, 50: C309–C315.
- [13] G Parjadis de Lariviere, J M Frigerio, J Rivory, et al. Estimate of the degree of inhomogeneity of the refractive index of dielectric films from spectroscopic ellipsometry [J]. *Applied Optics*, 1992, 31(28): 6056–6061.
- [14] OptiLayer Thin Film software.[EB/OL].[2013–12–07] <http://www.optilayer.com>.
- [15] Khoshman J, Kordesch M. Optical properties of a-HfO₂ thin films [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2006, 201 (6): 3530–3535.
- [16] Mikko Ritala, Markku Leskela, Lauri Niinisto, et al. Development of crystallinity and morphology in hafnium dioxide thin films grown by atomic layer epitaxy [J]. *Thin Solid Films*, 1994, 250:72–80
- [17] Ho M Y, Gong H, Wilk G D, et al. Morphology and crystallization kinetics in HfO₂ thin films grown by atomic layer deposition [J]. *Journal of Applied Physics*, 2003, 93: 1477–1481.
- [18] Liu Wei, Su Xiaoping, Zhang Shuyu, et al. Growth and characterization of HfO₂ thin films [J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*, 2008, 28: 159–163. (in Chinese)
刘伟, 苏小平, 张树玉, 等. 制备工艺条件对 HfO₂ 薄膜结构和性能的影响 [J]. 真空科学与技术学报, 2008, 28: 159–163.
- [19] Harris M, Macleod H A, Ogura S, et al. The relationship between optical inhomogeneity and film structure [J]. *Thin Solid Films*, 1979, 57: 173.
- [20] Leger J M, Atoouf A, Tomaszewski P E, et al. Pressure-induced phase transitions and volume changes in HfO₂ up to 50 GPa [J]. *Physical Review B*, 1993, 48: 93–98.