

文章编号: 1001-9014(2010)05-0333-04

ZrO₂ 薄膜微结构及其抗激光损伤特性研究

刘安平¹, 韩伟峰², 黄茂², 罗庆春²

(1. 重庆大学应用物理系, 重庆 400030; 2. 重庆光电研究所, 重庆 400060)

摘要:通过分析 ZrO₂ 薄膜电子束沉积时氧压、衬底转动及温度对薄膜相结构、晶粒尺寸和粗糙度的影响, 对 ZrO₂ 薄膜微结构特性与抗激光诱导损伤性能的关系进行了研究. ZrO₂ 薄膜衬底无转动沉积时晶体以四方相为主, 而转动沉积时形成具有较高激光损伤阈值的单斜相结构. 薄膜晶粒尺寸和粗糙度均随氧压的升高而减小, 四方相受氧压影响变化明显高于单斜相, 氧压的继续升高使多晶形态向非晶形态逐渐转变. 多晶结构的损伤阈值随着晶粒尺寸的减小而增高, 薄膜表面粗糙度随着沉积温度的升高略有增加, 且多晶结构的损伤阈值明显要高于非晶结构, ZrO₂ 薄膜损伤阈值(E)与粗糙度(σ)基本符合关系: $E\sigma^\alpha = \beta$ ($\alpha = 1.41$, $\beta = 2.25$).

关键词: ZrO₂ 薄膜; 电子束蒸发; 氧分压; 激光损伤阈值

中图分类号: TB43 **文献标识码:** A

MICROSTRUCTURE AND RESISTING LASER DAMAGE PROPERTY OF ZrO₂ FILMS

LIU An-Ping¹, HAN Wei-Feng², HUANG Mao², LUO Qing-Chun²

(1. Department of Applied Physics, Chongqing University, Chongqing 400030, China;

2. Chongqing Optoelectronics Research Institute, Chongqing 400060, China)

Abstract: ZrO₂ films were prepared at different conditions using electron beam evaporim. The influences of oxygen pressure, temperature and substrate rotation on the films were analyzed. The relationship of microstructure characteristics and laser induced damage threshold was investigated. There are mostly monoclinic phases in ZrO₂ with substrate rotation, and tetragonal phases without rotation. The surface roughness and grain size of ZrO₂ films reduce with the increase of oxygen pressure, and the impact is greater for tetragonal phases than monoclinic phases. The increase of oxygen pressure makes the spathic structure change into the amorphism structure, and the damage threshold of spathic structure increases when the grain size reduces. The surface roughness of the film increases with the depositing temperature increasing. The damage threshold of spathic structure is much larger than the amorphism structure's. For ZrO₂ films, the laser induced damage threshold and surface roughness ($E - \sigma$) approximately accord with $E\sigma^\alpha = \beta$ ($\alpha = 1.41$, $\beta = 2.25$).

Key words: ZrO₂ film; electron beam evaporation; oxygen pressure; laser induced damage threshold

引言

光学薄膜作为激光系统中最容易被损伤的薄弱环节, 一直以来制约着激光系统向高寿命、高功率方向发展^[1, 2]. ZrO₂ 薄膜材料具有很强的抗激光损伤的能力和非常宽的光谱透明范围, 因此它常被用作光学薄膜材料. 此外, ZrO₂ 薄膜还具有高熔点、化学惰性、机械的热稳定性^[2], 在抗腐蚀、耐高温、气敏传感器、电化学器件等方面有着广泛的应用, 因此, 人们在 ZrO₂ 薄膜的制备工艺和光学性能分析等方

面已经做了大量的研究^[1~3]. 国际上大多数有价值的研究都是从关注 ZrO₂ 的镀制或掺杂对激光诱导损伤的影响入手, 试图寻找到 ZrO₂ 微结构特性与薄膜抗激光损伤能力之间存在的某种关系, 在 ZrO₂ 的镀制方法或氧分压条件与激光诱导损伤的关系研究方面有了一些进展^[4~6]. 微纳检测技术的发展为薄膜材料的微观结构研究创造了条件, 深入了解 ZrO₂ 薄膜材料的微观结构对薄膜性质的影响, 通过材料微结构特性去研究薄膜的光学性能已成一项具有重大意义的课题. 本文主要从 ZrO₂ 薄膜微结构特点及

收稿日期: 2009-02-21, 修回日期: 2009-06-18

基金项目: 中央高校基本科研业务费资助(CDJRC10100003)

作者简介: 刘安平(1979-), 男, 江西丰城人, 重庆大学凝聚态物理博士, 主要从事凝聚态物理实验研究, E-mail: .

Received date: 2009-02-21, revised date: 2009-06-18

其激光损伤机理出发,具体分析薄膜制备方法、工艺条件对微结构产生的影响,通过分析该薄膜材料表面粗糙度、晶粒大小与其激光损伤阈值的变化关系,从定量数据分析中得到实验条件控制下的晶粒微结构特性与薄膜抗激光损伤能力之间的变化关系,为改进制备方法、优化工艺条件、开发高性能光学 ZrO_2 薄膜材料提供有价值的依据和参考。

1 激光损伤阈值

薄膜的损伤主要是由于吸收引起的应力增加和温度升高所致,由于光学薄膜材料在制备过程中可能包含各种杂质、缺陷,这些杂质、缺陷都有相当大的吸收系数,当杂质、缺陷吸收激光照射能量后,温度骤然升高,使杂质颗粒熔化或气化,在杂质周围光学材料中产生很大的局部热应力,当该应力超过光学材料的抗张强度时,即在光学薄膜中产生裂纹破坏,而且杂质汽化产生的蒸汽压力可以增加破坏的程度。

激光损伤阈值采用零几率损伤阈值来表征^[7],零几率损伤阈值是指用同一能量的单脉冲辐照 m ($m \geq 10$) 个点,每个点只辐照一次,记下损伤的次数 n ,得出这个能量下的损伤频率 n/m ;改变能量,又测出该能量下的损伤几率.要求测出多个能量点的损伤频率,包含损伤频率为零和损伤频率为 100% 的能量点.然后以激光能量为横轴,损伤频率为纵轴,得出损伤频率与激光能量点的分布,再用直线拟合并外推到零损伤频率(即零损伤几率),所对应的激光能量值即是所要测的能量阈值.采用该阈值表征方法对电子束蒸发沉积的 ZrO_2 薄膜样品进行阈值测量^[5,8],保持实验电子枪束流大小、衬底温度相同,测试了衬底不转动时氧压分别为 1.0×10^{-3} Pa 和 1.1×10^{-2} Pa 薄膜样品的损伤阈值,结果分别为 2.71 J/cm^2 和 4.45 J/cm^2 ,如图 1 所示.衬底转动时不同氧压条件下的激光诱导损伤阈值,具体见表 1。

2 微结构与抗激光损伤性能的关系

2.1 微结构分析

薄膜的抗激光损伤性能取决于它的晶体形态和颗粒尺寸,而不同的镀膜方法和工艺条件可以获得

表 1 ZrO_2 样品阈值

Table 1 Laser induced damage threshold of ZrO_2 samples						
Oxygen pressure						
(10^{-3} Pa)	1.0	5.0	9.0	15.0	25.0	32.0
E(J/cm^2)	3.55	3.92	4.35	4.40	4.70	1.45

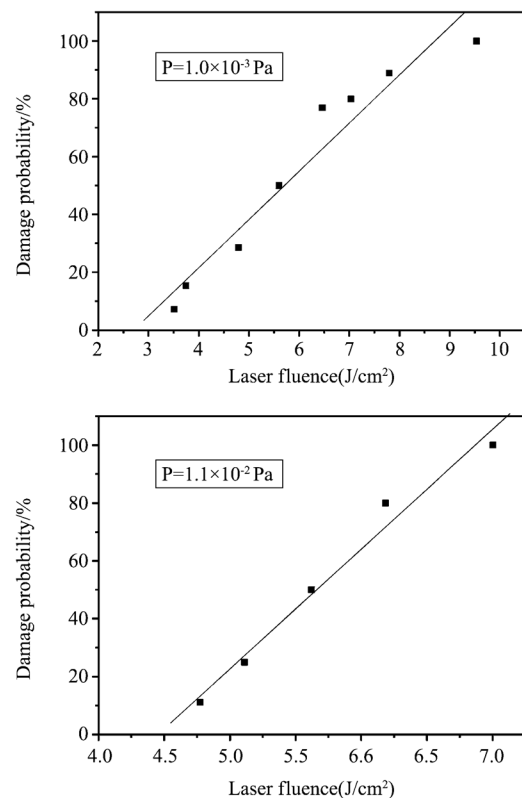


图 1 不同氧压条件下的激光损伤阈值

Fig. 1 Dependence of the damage probability on laser fluence at different oxygen pressures

不同的微结构.对于电子束蒸发沉积方法制备的 ZrO_2 薄膜,通过 XRD 分析已经发现存在单斜相、四方相、立方相以及非晶结构^[6],晶体形态主要有四方相和单斜相两种,图 2 所示为样品的 X 射线衍射谱中观察到四方相 T(011) 和单斜相 M(002) 主峰结构.实验发现, ZrO_2 薄膜的微结构与薄膜的沉积条件密切相关,影响薄膜微结构的主要条件是衬底转动和氧压.根据实验分析^[4,5,8],同氧压情况下,衬底转动时形成单斜相结构居多,而对比之下不转动时容易形成四方相结构.随着氧压的增大,四方相对应平均晶粒尺寸在减小;同时随着氧压逐渐增加,也可以发现单斜相平均晶粒尺寸有减小的趋势,当氧压高于 3.0×10^{-2} Pa 时,薄膜多晶结构逐渐转变为非晶结构.图 3 为 ZrO_2 薄膜中四方相和单斜相结构的晶粒尺寸随着充氧条件的变化关系.图中显示,相对于单斜相,四方相结构受氧压条件影响更加明显。

表面粗糙度常用平均均方根粗糙度(RMS)来表征,它是衡量薄膜表面微结构特性的重要指标,粗糙度的大小在一定程度上表征了薄膜沉积中杂质或缺陷的出现情况,反映了颗粒尺寸大小和分布的均匀性.薄膜粗糙度大小直接受沉积条件的影响,图 4

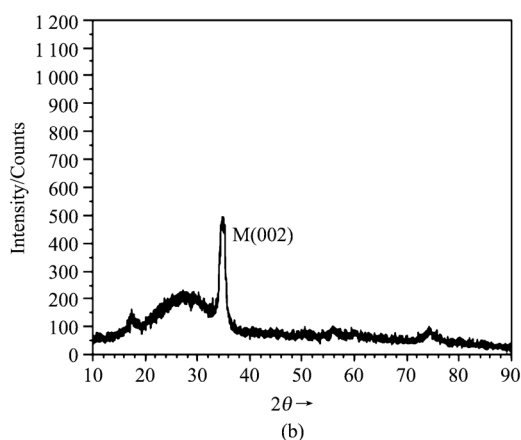
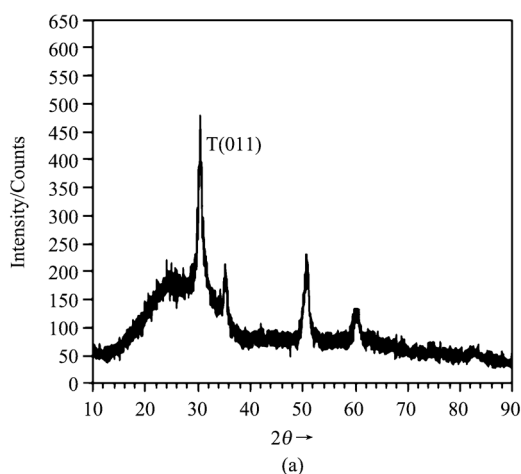


图2 (a)XRD 图谱中的四方相结构 (b)XRD 图谱中的单斜相结构

Fig.2 (a) Tetragonal phases in XRD spectra (b) monoclinic phases in XRD spectra

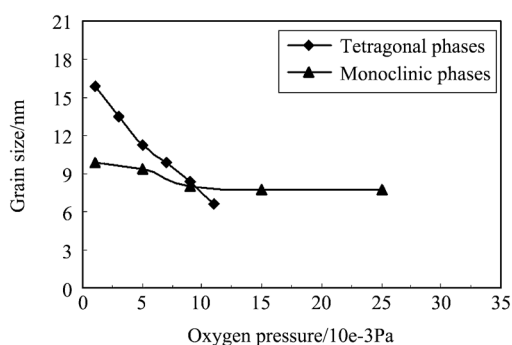


图3 晶粒尺寸随充氧条件的变化

Fig.3 Grain size at different oxygen pressures

是薄膜沉积衬底温度对粗糙度的影响,沉积温度升高,由于晶粒尺寸的增大,薄膜表面的起伏增加导致粗糙度略有升高^[9],温度引起的粗糙度变化不明显.图5是氧压对薄膜粗糙度的影响关系,随氧压增加薄膜表面趋于光滑,表面粗糙度逐渐得到改善.在

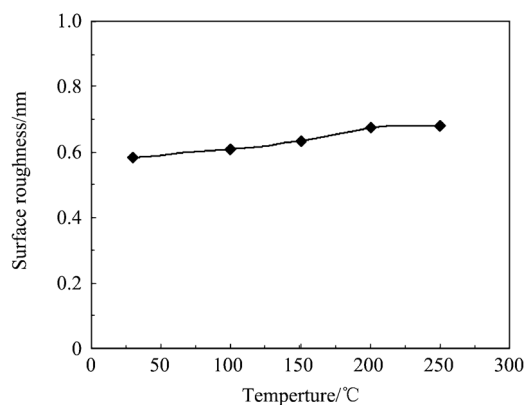


图4 薄膜粗糙度随温度条件的变化

Fig.4 Surface roughness at different temperatures

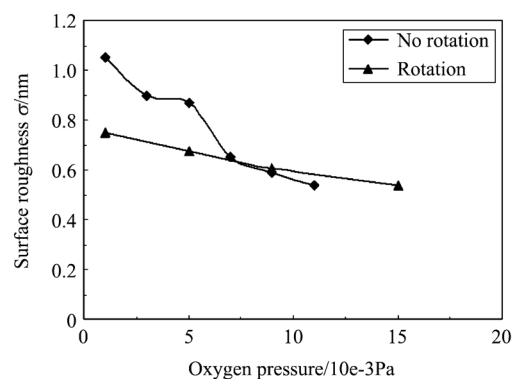


图5 薄膜粗糙度随充氧条件的变化

Fig.5 Surface roughness at different oxygen pressures

改变充氧条件下分别对衬底转动时(单斜相)与静止时(四方相)薄膜的粗糙度进行对比.图5可见,两类薄膜的表面粗糙度均随氧压的升高而降低,且不转动时薄膜的粗糙度下降非常明显,表明四方相结构的粗糙度受氧压条件影响明显,而单斜相结构相对稳定.

2.2 粗糙度与激光损伤阈值的关系

粗糙度是薄膜表面结构特性的直观表征,粗糙度大小反映出薄膜材料包含杂质、缺陷的多少,含杂质、缺陷的薄膜表面吸收激光照射后,由于杂质颗粒熔化或气化而产生裂纹破坏,使得激光损伤阈值明显降低,影响了薄膜的抗激光损伤性能.为了具体分析 ZrO₂ 薄膜微结构与抗激光损伤性能的关系,选取微结构特性中的粗糙度表征参数,深入分析粗糙度与激光损伤阈值的关系.根据衬底转动沉积实验测试获得的表面粗糙度及其对应的损伤阈值的关系^[9],采用对数作图法,以表面粗糙度的自然对数 $\ln\sigma$ 为横坐标,以损伤阈值的自然对数 $\ln E$ 为纵坐标描点绘图,并对数据进行线性拟合,结果见图6,

$\ln E - \ln \sigma$ 数据点基本符合线性变化关系,其线性斜率为:-1.33,截距为:0.85. 根据 $\ln E - \ln \sigma$ 关系,进一步对 $E - \sigma$ 关系进行计算,对损伤阈值随表面粗糙度的变化($E - \sigma$)作图,并运用 matlab 按照 $E\sigma^\alpha = \beta$ 函数关系进行拟合(其中 α 为指数参数, β 为常数,其大小由材料属性及薄膜沉积工艺条件等因素决定)^[10], $E - \sigma$ 拟合求解结果见图 7,拟合参数结果: $\alpha = 1.41, \beta = 2.25$. 因此,在该工艺条件下制备的 ZrO_2 薄膜粗糙度与损伤阈值基本满足关系:

$$E\sigma^{1.41} = 2.25 \quad (1)$$

对于衬底不转动沉积获得的薄膜样品,将其粗糙度/损伤阈值 ($1.050\text{nm}, 2.71\text{J}/\text{cm}^2$) 和 ($0.540\text{nm}, 4.45\text{J}/\text{cm}^2$) 数据点代入上述关系式(1),发现($1.050\text{nm}, 2.71\text{J}/\text{cm}^2$)有较大偏离,表明衬底不转动沉积对粗糙度影响较大,使得损伤阈值有较大的降低,而($0.540\text{nm}, 4.45\text{J}/\text{cm}^2$)数据点偏离不大,说明虽然衬底不转动,但通过增加氧压,也可以改善粗糙度,从而提高阈值. 因此粗糙度与损伤阈值的

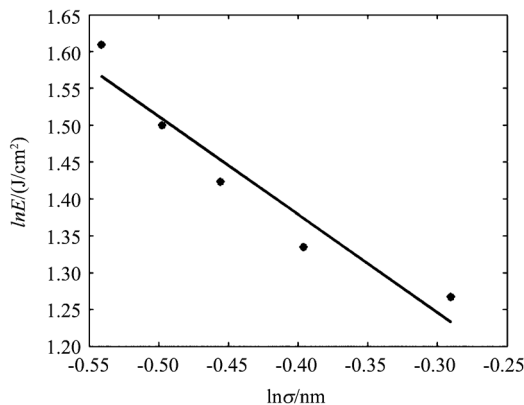


图 6 $\ln E - \ln \sigma$ 关系线性拟合结果
Fig. 6 The fitted curve of $\ln E - \ln \sigma$

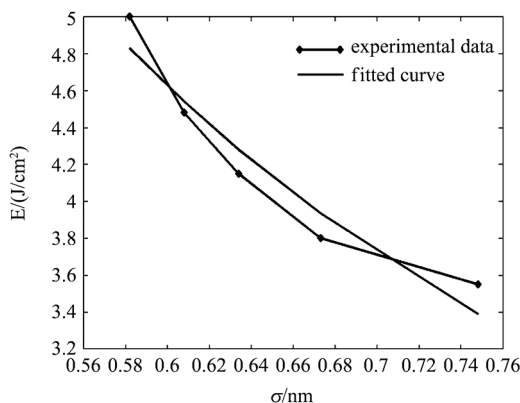


图 7 损伤阈值与粗糙度的关系($E - \sigma$)拟合结果
Fig. 7 The fitted curve of $E - \sigma$

具体关系受薄膜材料属性以及沉积工艺条件的影响.

3 结论

通过研究薄膜沉积时氧压、温度等条件对 ZrO_2 薄膜相结构、晶粒尺寸和粗糙度的影响,分析了微结构特性同薄膜抗激光诱导损伤性能的关系. 电子束蒸发沉积 ZrO_2 薄膜,衬底无转动沉积时晶体以四方相为主,颗粒表面粗糙高且激光损伤阈值小,而转动沉积时薄膜晶粒均匀且具有较高的激光损伤阈值;充氧条件和温度对薄膜的微结构产生影响,随着氧压的升高,薄膜晶粒尺寸和粗糙度都有所降低,四方相受影响变化明显高于单斜相,薄膜表面粗糙度随着沉积温度的升高略有升高,分析表明粗糙度及其晶粒尺寸直接影响着薄膜的抗激光损伤能力,多晶结构的损伤阈值随着晶粒尺寸的减小而基本增高,且多晶结构比无定形非晶结构的激光损伤阈值明显要高. 损伤阈值(E)随粗糙度(σ)的增加有降低趋势,其 $E - \sigma$ 变化关系基本符合 $E\sigma^\alpha = \beta$ ($\alpha = 1.41, \beta = 2.25$),可以通过衬底转动、改变薄膜沉积氧压和温度条件来改善薄膜表面粗糙度,获得高的损伤阈值,从而提高 ZrO_2 薄膜的抗激光损伤性能.

REFERENCES

- [1] Pulker H K . Characterization of optical thin films [J]. *Appl. Opt.* 1979, **18**(12):1969—1977.
- [2] DONG WS, LIN FQ, LIU CL, et al. Synthesis of ZrO_2 nanowires by ionic-liquid route [J]. *Journal of colloid and interface science*, 2009, **333**:734—740.
- [3] Ritala M, Leskela M. Zirconium dioxide thin films deposited by ALE using zirconium tetrachloride as precursor [J]. *Applied Surface Science*, 1994, **75**:333—340.
- [4] Zhang DP, SHAO JA, Zhao YN, et al. Laser-induced damage threshold of ZrO_2 thin films prepared at different oxygen partial pressures by electron-beam evaporation [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 2005, **23**:197—200.
- [5] CHEN Song-Lin, ZHAO Bei-Jun, ZHU Shi-Fu, et al. Influence of O_2 partial pressure on the micro-structure of ZrO_2 thin films by electron beam evaporation [J]. *Journal of Sichuan University* (陈松林, 赵北君, 朱世富, 等. 氧分压对电子束蒸发 ZrO_2 薄膜微结构的影响, *四川大学学报*), 2004, **41**(2):774—777.
- [6] ZHANG Dong-Ping, ZHAO Yuan-An, FAN Shu-Hai, et al. Influences of oxygen partial pressure on the laser induced damage threshold of ZrO_2 film [J]. *High Power Laser and Particle Beams* (张东平, 赵元安, 范树海, 等. 氧分压对 ZrO_2 薄膜激光损伤阈值的影响, *强激光与粒子束*), 2005, **17**(1):9—12.
- [7] LIU A P, DUAN L H, HU J P, et al. Automatic detection of laser damage threshold by scattering light technique [C]. *Proceedings of the 6th world congress on control and automation*. 2006:5318—5321.

普遍. 此时利用 SSM 或 SMDM 的方法计算的雾状水幕平均透过率结果偏差较大, 而应当使用考虑多次散射作用的 MC 方法进行计算.

使用雾状水幕后, 通过降温衰减作用, 使得试验板的红外辐射大幅降低. 若利用背景水形成雾状水幕, 经计算可以有效降低红外成像系统探测/成像的距离. 背景水雾状水幕来源丰富、红外衰减效果好、费用低廉, 使得其成为水面目标对抗红外威胁有效的方法.

REFERENCES

- [1] Williams D. The Optical constants of water and sea water in the infrared[R]. ADA034071. Kansas, Kansas State University, 1977: 1—18.
- [2] Parent G, Boulet P, Gauthier S, *et al.* Experimental investigation of radiation transmission through a water spray[J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. 2006, **97**(1): 126—141.
- [3] HU Bi-Ru, WU Wen-Jian, DAI Meng-Yan, *et al.* Study on property of infrared obscuring of artificial fog[J]. *J. Infrared Millin. Waves*(胡碧茹, 吴文健, 代梦艳, 等. 人造雾的红外遮蔽性能试验研究. *红外与毫米波学报*), 2006, **25**(2): 131—134.
- [4] YUAN Jiang-tao, YANG Li, CHEN Xuan, *et al.* Study on application of subcooling films in infrared stealth technology [J]. *OPTICAL TECHNIQUE*(袁江涛, 杨立, 陈翔, 等. 过冷降膜在红外隐身中的应用研究. *光学技术*), 2007(3): 468—470.
- [5] HOU Wen-xue. Research on shading attenuation characteristics of IR spectrum by water fog[J]. *Electro-Optic Technology Application*(侯文学. 水雾对红外光谱遮蔽衰减特性研究. *光电技术应用*), 2008, **23**(5): 25—28.
- [6] TAN He-ping. *Numerical calculation of infrared radiation and transmission*[M]. Haerbin: HIT Press, (谈和平. *红外辐射特性与传输的数值计算*. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社), 2006: 121.
- [7] CHEN Zhong-Wei, LIANG Xin-Gang, XU Xiang-Hua, *et al.* Infrared attenuation analysis of lognormal distribution water mist in the atmosphere windows[C]. Beijing: *Proceedings of SPIE*, International Symposium on Photoelectronic Detection and Imaging 2009, 2009, **7383**: 37—1 ~ 37—10.
- [8] ZHANG Jing-xian. *Image Technology of Gleam and Infrared* [M]. Beijing: BIT Press(张敬贤. *微光与红外成像技术*. 北京: 北京理工大学出版社), 1995. 252
- [9] WANG Juan, YANG Chun-ping, WU Jian. MRTD calculation of thermal imaging system using MATLAB [J]. *Optics&Optoelectronic Technology*(王娟, 杨春平, 吴健. 热成像系统性能参数 MRTD 的编程计算. *光学与光电技术*), 2003(5): 56—58.
- [10] WANG Ji-Hui, JIN Wei-Qi, WANG Xia, *et al.* Performance evaluation of thermal imaging systems based on MRTD channel width[J]. *J. Infrared Millin. Waves*(王吉晖, 金伟其, 王霞, 等. 基于 MRTD 信道宽度的热成像系统性能评价理论研究. *红外与毫米波学报*), 2007, (26): 256—260.
- [11] Konda M. Measurement of the Sea Surface Emissivity[J]. *Journal of Oceanograph*. 1994, (50): 17—30.
- [8] DUAN L H, LIU A P, CHEN S L, *et al.* Relation between microstructure and laser damage threshold of ZrO₂ films [J]. *International Journal of Modern Physics B*. 2005, **19**: 585—587.
- [9] MA P, CHEN SL, HU JP, *et al.* Studies on the Microstructure and laser damage threshold of ZrO₂ thin films deposited at different parameters[J]. *ACTA OPTICA SINICA* (马平, 陈松林, 胡建平, 等. 不同沉积参量下 ZrO₂ 薄膜的微结构和激光损伤阈值, *光学学报*), 2005, **25**(7): 994—998.
- [10] RICHARD A house II, JERRY R Bettis, ARTHUR H Guenther. Surface roughness and laser damage threshold [J]. *IEEE Journal of quantumelectronics*, 1977, **5**: 361—363.

(上接 336 页)