

文章编号: 1000-6281(2000)05-0704-0708

光学薄膜表面形貌的原子力显微镜观察

马 孜 吕百达

(四川大学电子信息学院, 成都 610064)

肖 琦 代 军

(西南技术物理所, 成都 610041)

摘 要: 采用原子力显微镜(AFM), 对常见的氧化物单层膜、增透膜和高反膜的表面形貌进行了观测, 并初步研究了激光预处理对薄膜表面形貌的影响。

关键词: 光学薄膜; 表面形貌; 原子力显微镜

分类号: O484; TH742.9 **文献标识码:** A

光学薄膜的微结构决定了薄膜的物理和光学性能, 在高功率固体激光器中, 薄膜内的各种缺陷和缺陷密度导致薄膜对激光的吸收和散射, 进而决定了薄膜的损伤阈值。

目前已有许多进行薄膜微观分析的方法, 对氧化物为主的介质光学薄膜表面形貌的观测主要采用扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)^[1]。对于常用的氧化物薄膜来讲, 其导电性能很差, 用电镜观测薄膜表面形貌时对样品制备有一定要求, 如对 SEM 显微术, 需在薄膜表面蒸镀一层金膜或其它金属膜, 覆盖了光学薄膜的表面形貌细节; 对 TEM 显微术, 一种方法采用 Pt-C 复型, 对薄膜表面/断面不是直接观测, 且复型会引起薄膜形貌细节的丢失, 另一种方法是直接沉积, 但薄膜厚度只能在 100nm 左右, 无法观测数个 μm 厚的多层膜。

1986 年 C. Binnig 提出原子力显微镜(AFM)的概念^[2-3], 由于其无需样品导电, 且无需额外的真空装置, 对被观测样品的限制很小, 尤其适合研究光学介质薄膜的表面形貌, 在国外已用于激光对薄膜的损伤研究^[4-5]。本文采用中科院化学所本原公司的 CSPM-930 扫描探针装置上的原子力显微镜, 对常用的 TiO_2 、 ZrO_2 、 HfO_2 、 Y_2O_3 、 SiO_2 单层膜和 $\text{ZrTiO}_4/\text{SiO}_2$ 组成的双层增透膜和 25 层高反膜的形貌进行了观测, 获得了近原子分辨介质薄膜表面形貌, 并初步观察了激光预处理对薄膜形貌的影响。

实 验

所有薄膜样品均在美国 EDDY 公司的 C-36 镀膜机上完成, 该系统配备 CT1400 型低温泵, 为无油真空系统。所有氧化物薄膜均采用电子枪蒸发, 成膜温度为 150。单层介质膜的中心波长为 1064nm, 光学厚度均为 $\lambda/2$ 。增透膜膜系结构为 G/0.6H1.4L/A (G: 玻璃, H: 高折射率材料, L: 低折射率材料, A: 空气), 高反膜结构为 G/(HL)¹³H/A, 中心波长为 1064nm。用于预处理的膜系结构为 G/0.5L(0.5LH0.5L)¹³/A, 中心波长为 1540nm, 采用 1 μm YAG 调 Q 激光, 光斑直径 1.4mm, 在薄膜激光损伤阈值下分 6 个能量等级, 每个能量密度下以 10Hz 频率重复 300 个脉冲, 每点之间间距 0.7mm。原子力显微镜采用中科院化学所本原公司的 CSPM-930 多功能扫描探针装置上原子力显微镜部分, 图像分辨率为 180 \times 180 点, 最大扫描范围为 15 μm \times 15 μm 。

实验结果及分析

1. 单层膜表面形貌

图 1、2、3、4、5 分别为 TlO_2 、 ZrO_2 、 HfO_2 、 Y_2O_3 、 SiO_2 单层膜的表面形貌。从图 1 中可见 TlO_2 薄膜有如下特点: 表面相当均匀, 没有大的起伏, 与 TEM 观测结果类似, 薄膜由直径约 8nm 左右的小晶粒组成, 但趋近于无定形结构。图 2 中 ZrO_2 表面晶粒的尺寸起伏较大, 均匀性较差, 晶粒直径也较大, 大部分在 20~30nm, 较大的晶粒直径在 60nm 左右, ZrO_2 通常存在立方、四方和单斜三种相结构^[6], 和文献[7]比较证明, ZrO_2 薄膜微结构为四方相, 这和文献[8]的结果是一致的, 由于成膜温度较低, ZrO_2 分散相可以保留高温四方晶型, 尽管这时自由能不是最低, 但晶粒尺寸必须小于一临界尺寸, 对 ZrO_2 通常为 100~1000nm^[9], 上述观测结果符合这一要求。上面两种材料在较小放大率时表面均较均匀, 没有较大的表面缺陷。图 3(a) 中 HfO_2 表面在较小放大率

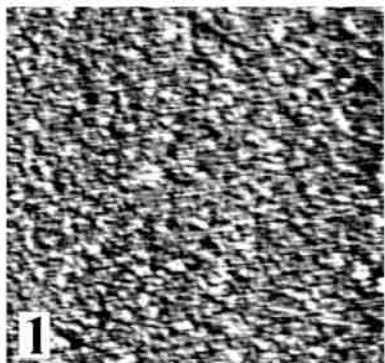


图 1 TlO_2 表面形貌。

Fig 1 Surface morphology of TlO_2
1000 × 961nm.

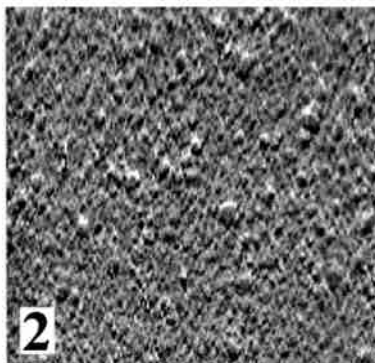
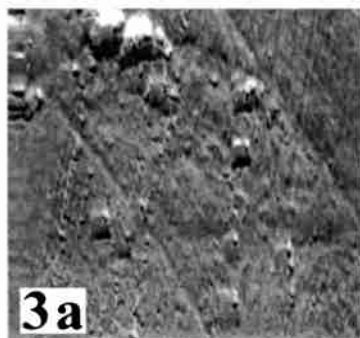
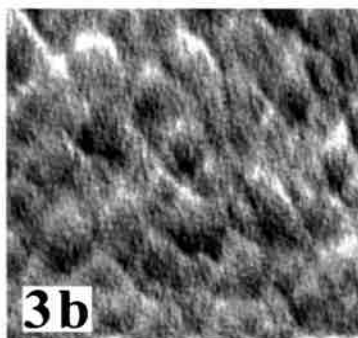


图 2 ZrO_2 表面形貌。

Fig 2 Surface morphology of ZrO_2
1001 × 956nm.



(a) 13029 × 14830nm



(b) 124 × 124nm

图 3 HfO_2 表面形貌。

Fig 3 Surface morphology of HfO_2

时, 表面有许多小节瘤, 节瘤表面非常光滑, 较大的直径在 1 μm 左右; 当放大率较大时, 可以看到图 3(b) 中明显的晶界, 每个晶粒的直径约为 20~30nm 左右。 HfO_2 和 ZrO_2 属同族材料, 晶格结构类似^[6], 也是四方相结构。图 4 中 Y_2O_3 的各晶粒表面非常光滑, 但晶粒之间互相重叠, 并有一

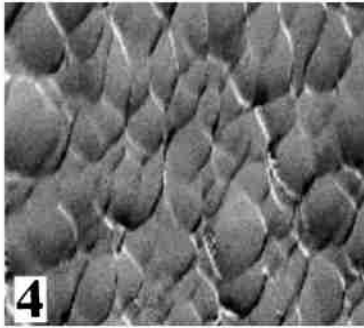


图 4 Y₂O₃ 表面形貌。

Fig 4 Surface morphology of Y₂O₃
250 × 240nm.

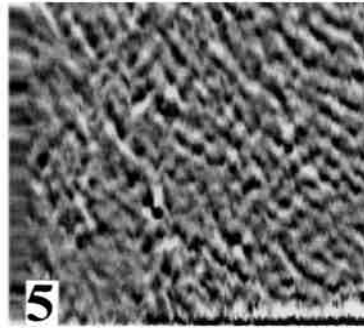


图 5 SiO₂ 表面形貌。

Fig 5 Surface morphology of SiO₂
12776 × 12967nm.

定的取向,说明其结构非常致密。图 5 中 SiO₂ 则呈典型的玻璃态结构,在表面形成一些沟槽,沟槽的宽度接近 1μm,与其它薄膜材料不同的是,提高放大率后,没有发现更细微的结构。

各种材料的晶粒尺寸的差异可以用薄膜结构区域模型来解释(图 6)^[10]。决定介质薄膜微观结构的重要参数是基板温度 T_s 和薄膜材料熔点 T_m 的比值 T_s/T_m 。在 5 种薄膜材料中, ZrO₂、HfO₂、Y₂O₃ 三种是高熔点材料, TiO₂、SiO₂ 两种材料熔点较低(表 1)。在沉积薄膜的真空室中烘烤温度虽为 150℃,但在蒸发过程中由于电子枪辐射热影响,基板温度是可以达到 400℃ 左右的,因而 TiO₂、SiO₂ 两种材料的成膜温度可以进入区域 2,微结构符合区域 2 的特征,是致密的柱体, SiO₂ 的晶粒直径太小, AFM 无法分辨。另三种材料的熔点较高,只能在区域 1 范围形成柱体和空隙,其中 Y₂O₃ 熔点较 ZrO₂、HfO₂ 两种材料低,故晶粒更为致密。

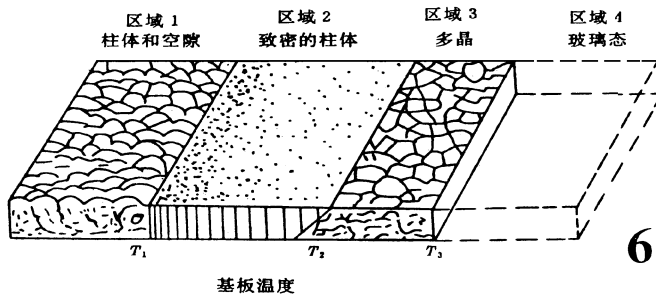


图 6 薄膜结构区域模型。

Fig 6 Thin film microstructure model

表 1 薄膜材料的熔点(取自日本 Optron Inc 公司)

Tab 1 Melting points of film materials (fr: Optron Inc of Japan)

	TiO ₂	ZrO ₂	HfO ₂	Y ₂ O ₃	SiO ₂
T_m (°C)	1640	2700	2810	2410	1700
$T_1 = 0.26T_m$ (°C)	426	702	731	627	442

2. 多层膜的表面形貌

图 7 为 ZrTiO₄/SiO₂ 增透(AR)膜(a)和高反(HR)膜(b)表面形貌。发现图 7(a)增透膜主要

由直径约 70nm 的大晶粒组成, 每个晶粒表面光滑且致密, 图 7(b) 高反膜的表面形貌与增透膜有较大的区别, 一部分为直径约 60nm 左右的大晶粒, 在这些晶粒上有直径更小的晶粒, 这些小晶粒直径约几 nm。

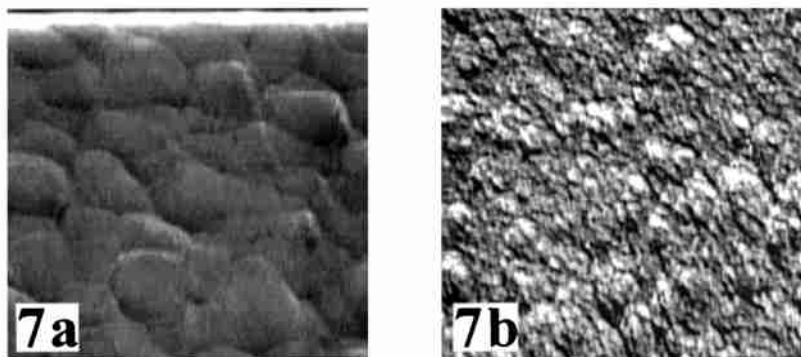


图 7 表面形貌(a)增透膜; (b)高反膜

Fig 7 Surface morphology of (a) AR 375 × 362nm; (b) HR 497 × 481nm.

3. 激光预处理对薄膜的作用

AFM 在研究薄膜的激光损伤中也有重要应用, 一般激光预处理用重复频率激光, 能量由低到高对薄膜进行多次照射后, 在激光作用下的薄膜的表面形貌会发生变化。图 8 为 27 层 $ZrTiO_4/SiO_2$ 1.54 μm 全反、1.06 μm 高透短波通膜系在激光预处理前(a)后(b)的表面形貌, 发现经过激光预处理后, 薄膜表面更为平整, 相应晶粒的尺寸也略小, 但晶相组织结构并无变化。这和利物莫尔实验室的 Kozłowski 的结果一致^[11~12], 激光预处理后, 薄膜的微结构组织形态并无大的变化, 但膜内应力得到释放, 大的凸起被减小了。

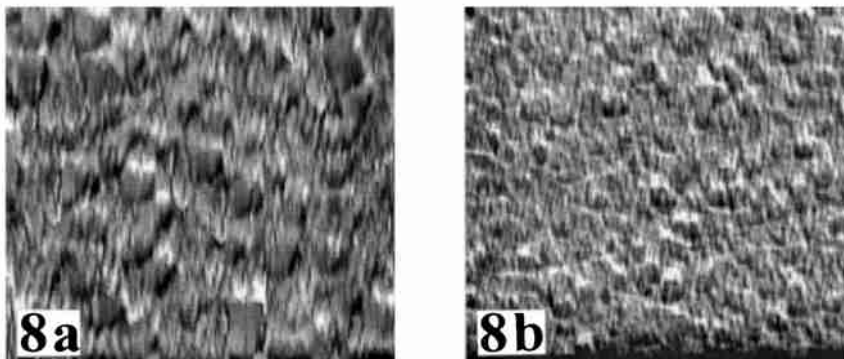


图 8 多层膜表面形貌(a)激光处理前; (b)激光处理后。

Fig 8 Surface morphology of multi-layer (a) Before laser conditioning 375 × 362nm. (b) After laser conditioning 497 × 481nm.

结 论

本文采用原子力显微镜, 研究了一些氧化物薄膜材料和膜系的表面形貌, 发现不同薄膜材料

和膜系的形貌虽然类似,但晶粒尺寸上有较大差异; SiO_2 和 HfO_2 单层膜具有近 μm 级的微结构,且 HfO_2 薄膜还同时具有 nm 级的微结构;激光预处理对薄膜的表面形貌有一定的平整作用。

参 考 文 献

- [1] 普尔克尔 H K. 玻璃镀膜 仲永安等译 北京: 科学出版社, 1988 313-324
- [2] 张亦弈, 贺节, 商广义, 姚骏恩 原子力显微镜 光学学报, 1995, 1(15) 112
- [3] 卡恩 R W, 哈森 P, 克雷默 E J 主编 材料科学与技术丛书(第 2B 卷): 材料的特征检测(II). 叶恒强等译 北京: 科学出版社, 1998 101-114
- [4] Staggs M C. In situ atomic force microscopy of laser-conditioned and laser-damaged $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ dielectric mirror coatings Proc SPIE 1991, 1624 375-384
- [5] Tesar A A. Morphology and laser damage studies by atomic force microscopy of e-beam evaporation deposited AR and HR coatings Proc SPIE 1990, 1441 228-236
- [6] 卡恩 R W, 哈森 P, 克雷默 E J 主编 材料科学与技术丛书(第 11 卷): 陶瓷的结构与性能 郭景坤等译 北京: 科学出版社, 1998 92-103
- [7] 周玉, 武高辉 材料分析测试技术- 材料 X 射线衍射与电子显微分析 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1998 183-197.
- [8] 钟钦, 袁幼心, 刘颂豪 ZrO_2 薄膜微观结构和光学性能的研究 光学学报, 1989, 2(9) 164-168
- [9] 王诚训, 张义先, 于青编著 ZrO_2 复合耐火材料 北京: 冶金工业出版社, 1997 1-45
- [10] 杨邦朝, 王文生 薄膜物理与技术 成都: 电子科技大学出版社, 1994
- [11] Kozłowski M R, Staggs M, Rainer F and Stathis J H. Laser condition and electronic defects of HfO_2 and SiO_2 thin films Proc SPIE 1990, 1441 269-280
- [12] Sheehan L, Kozłowski M and Tench B. Full aperture laser conditioning of multilayer mirrors and polarizers Proc SPIE 1995, 2633 457-464

Observation of optical coatings by atomic force microscope

MA Zi LU Bai-da

(Sichuan University, Chengdu 610064, China)

XIAO Qi DA IJun

(South West Inst of Tech Phys, Chengdu 610041, China)

Abstract The surface morphology of several oxide dielectric coatings, anti-reflecting coating and reflect mirror have been observed by atomic force microscope. The effects of laser conditioning of optical coating are also discussed.

Keywords optical coatings; surface morphology; atomic force microscope