

离子束溅射制备 Nb_2O_5 光学薄膜的特性研究*袁文佳 章岳光[†] 沈伟东 马 群 刘 旭

(浙江大学现代光学仪器国家重点实验室, 杭州 310027)

(2010年6月25日收到; 2010年7月24日收到修改稿)

研究了离子束溅射(IBS) 制备的 Nb_2O_5 薄膜的光学特性、应力、薄膜微结构等特性, 系统地分析了辅助离子源的离子束能量和离子束流对薄膜特性的影响. 结果显示, 在辅助离子源不同参数情况下, 折射率在波长 550 nm 处为 2.310—2.276, 应力值为 -281—-152 MPa. 在合适的工艺参数下, 消光系数可小于 10^{-4} , 薄膜具有很好的表面平整度. 与用离子辅助沉积(IAD) 制备的薄膜相比, IBS 制备的薄膜具有更好的光学特性和薄膜微结构.

关键词: Nb_2O_5 薄膜, 离子束溅射, 光学特性, 应力

PACS: 78.20.-e, 42.79.Wc, 81.40.Ji

1. 引言

离子束溅射(ion beam sputtering, IBS) 技术是物理气相沉积方法(PVD) 的一种, 其原理是通过一个大功率的离子源产生高能离子束轰击靶材, 使固体原子或分子射出到达基板表面, 来实现膜料的沉积. 与传统的电子束蒸发技术相比, 离子束溅射沉积粒子的动能更大, 一般为 10eV 以上, 是电子束蒸发方法的几十倍, 因此制备的薄膜十分的致密, 不易形成柱状结构, 具有损耗小, 稳定性高, 抗激光损伤性能较好等优点^[1]. 同时离子束溅射的离子束能量和束流可精确控制, 因而工艺稳定, 可重复性好, 是制备高质量光学薄膜的一种重要手段^[2], 在激光技术、光通信技术的发展中, 发挥了重要的作用, 在其他领域, 离子束溅射技术也具有广阔的应用前景^[3].

Nb_2O_5 作为一种氧化物介质材料, 透明区域为 0.38—8 μm , 折射率为 2.3—2.4(波长 550 nm 处), 具有折射率高、高硬度、高稳定性的特点. Ta_2O_5 和 TiO_2 也是较常用的高折射率光学薄膜材料, TiO_2 折射率比 Nb_2O_5 略高, 不过其化学和热稳定性较差; 而 Ta_2O_5 性能稳定, 与 Nb_2O_5 相比折射率相对较低(在波长 550 nm 处为 2.1—2.15), 若与 SiO_2 组成多层膜系, 在达到相同光学性能要求时, 就需要更多

的层数, 会导致成本的增加. 因此, Nb_2O_5 替代 Ta_2O_5 或 TiO_2 作为高折射率材料, 是一个不错的选择. 电子束蒸发方法制备的 Nb_2O_5 薄膜具有明显的柱状结构, 膜层聚集密度较低, 折射率不高, 膜层吸潮后光学特性漂移大. 一般不被采用, 通常需要离子辅助来改善其特性^[4]. 采用离子束溅射方法制备优良特性的 Nb_2O_5 薄膜, 在国外有相关的研究^[5-7], 国内尚未见相关的报道.

本文在实验室自制的 IBS 系统上, 对不同工艺参数下制备的 Nb_2O_5 薄膜的光学特性、应力、微结构等方面进行了测试研究, 并与工艺优化的离子辅助沉积方法(ion assisted deposition, IAD) 制备的样品的特性进行分析对比, 结果表明, 在合适的工艺条件下, IBS 制备的薄膜吸收更低, 具有更好的光学性能和微结构特性.

2. 实验条件

实验装置如图 1 所示, 离子源为美国 Veeco 公司所产, 其中 16 cm 的射频离子源为溅射源, 12 cm 的射频离子源为辅助源, 离子源的射频频率均为 13.56 MHz. 靶材为金属铌靶(纯度 > 99.9%), 靶倾斜角度为 45°, 基板水平放置. 为改善薄膜的厚度均匀性, 工件架采用行星转动结构. 实验的基板为直径 30 mm 的 BK7 和 Si 片, 在薄膜沉积前, 用辅助源

* 国家自然科学基金(批准号: 60708013, 60608014) 和浙江省自然科学基金(批准号: Y1090504) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: zhangyueguang@zju.edu.cn

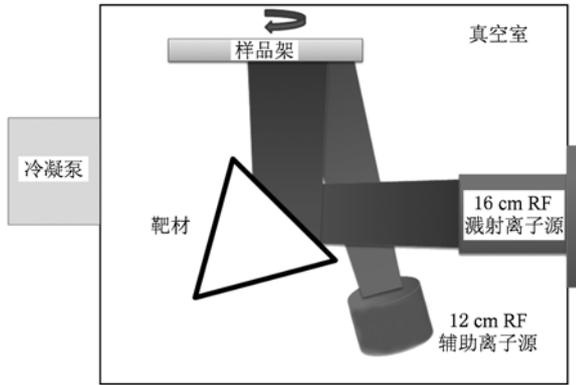


图1 离子束溅射系统装置图

在低电流和低压条件下(75 mA/150 V)用氧离子束对基板清洗 15 min, 不仅可清除基板表面的杂质, 而且能改善表面粗糙度, 同时还可以增强薄膜和基板表面的附着力^[8].

在离子束溅射成膜过程中, 溅射源参数对成膜

速率, 膜厚均匀性以及薄膜的光学、机械特性起着最主要的作用, 另外真空度、氧偏压等条件的改变都会对薄膜特性产生不同程度的影响^[5,6,9], 因此实验中, 在保持主离子源参数、真空度和气体流量都不变的情况下, 通过改变辅助离子源参数, 研究其对薄膜特性的影响. 为了获得合适的沉积速率, 将主离子源束流设为 400 mA, 并将电压设为 1000 V. 离子源的工作气体为 Ar 和 O₂, 流量由质量流量计精确控制, 主离子源通入 16sccm 的 Ar, 辅助离子源则为 Ar 和 O₂ 的混合气体 (Ar 为 6sccm, O₂ 为 18sccm), 在真空室通入 25sccm 的 O₂, 薄膜沉积时的工作气压约为 5.0e-2Pa. 沉积时基板不加热, 经测试温度低于 80 °C, 制备条件详见表 1. 每次实验的沉积时间均为 90 min, 因沉积速率不同, 薄膜的厚度会在 500—600 nm 间变化. 另外, 作为对比, 用日本 Optron 公司的 OTFC-1300 镀膜机以 IAD 方式制备了单层 Nb₂O₅ 薄膜样品.

表1 沉积条件

| 主离子源 | | | 辅助离子源 | | | 真空度 | |
|--------|------|------------|---------|---------|-------------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 束流 /mA | 电压/V | 气体流量 /sccm | 束流 /mA | 电压 /V | 气体流量/sccm | 背景气压 /Pa | 工作气压 /Pa |
| 400 | 1000 | 16 (Ar) | 100—150 | 100—800 | 6 (Ar) + 18 (O ₂) | 1.00 × 10 ⁻⁴ | 5.00 × 10 ⁻² |

3. 结果与讨论

3.1. 光学特性

薄膜透射率测试在 Perkin-Elmer 公司的 Lambda900 分光光度计进行, 同时通过基板和薄膜的反射率测试可知, 薄膜反射率极值与基板相同, 说明薄膜具有非常好的的折射率均匀性. 图 2 为辅助源离子能量改变时薄膜的透射率曲线, 薄膜透射率曲线的峰值与基板透射率曲线越接近, 则说明薄膜的吸收越小, 从图可知随着辅助离子束能量的增加, 透射率峰值逐渐增大, 同时透射率曲线向短波方向移动, 说明薄膜的吸收减小并且厚度也逐渐减小.

根据测得的薄膜透射率和基板透射率, 通过光度法反演计算得到折射率 n 、消光系数 k 和薄膜厚度 d , 反演时光学常数采用 Sellmeier 公式拟合^[10]. 由测得的薄膜厚度可知, 沉积速率随着离子束能量 E_a (单位 eV) 和束流 I_a (单位 mA) 的增大而减小. 在单离子束溅射 (single ion beam sputtering, SIBS) 情况

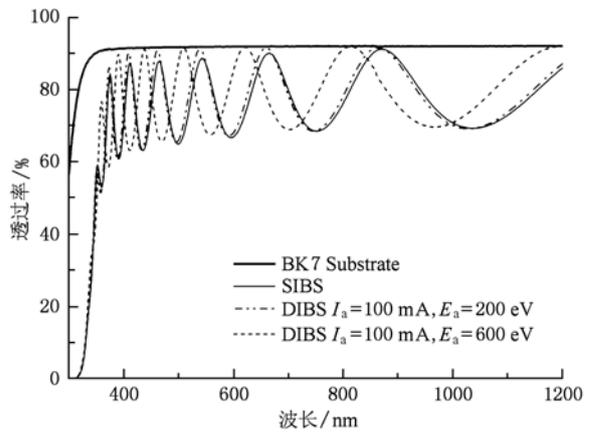


图2 辅助源不同离子束能量值的 Nb₂O₅ 透射率曲线

下, 沉积速率为 0.108 nm/s; 在有离子辅助, 即双离子束溅射 (DIBS) 情况下, 当 $I_a = 100$ mA 时, 随着 E_a 从 100 eV 增加到 800 eV, 沉积速率由 0.107 nm/s 减小为 0.102 nm/s; 而 I_a 变为 150 mA 时, $E_a = 100$ eV 时沉积速率为 0.105 nm/s, 当 $E_a = 600$ eV, 则为 0.098 nm/s.

图 3 为在不同工艺条件下的波长 550 nm 薄膜折射率值. 在没有离子辅助情况下, 折射率 $n =$

2.283;在离子辅助情况下,当 $I_a = 100$ mA 时,随着 E_a 的增大,折射率呈现先增大后减小的趋势,在 $E_a = 200$ eV,有最大值 $n_{\max} = 2.306$,当 $E_a = 800$ eV 时,有最小值 $n_{\min} = 2.276$. 这一定程度可反映为薄膜聚集密度的变化,当电压较低时,在离子轰击下薄膜聚集密度增大,而离子能量的增大,加剧了原子之间的碰撞效应,一定程度上导致了重溅射,从而使薄膜变得疏松,折射率逐渐的减小,薄膜厚度也随之变小. 当 I_a 从 100 mA 增大到 150 mA 时,折射率变化不大,而随着 E_a 增大而逐渐减小,从 2.310 变化为 2.284.

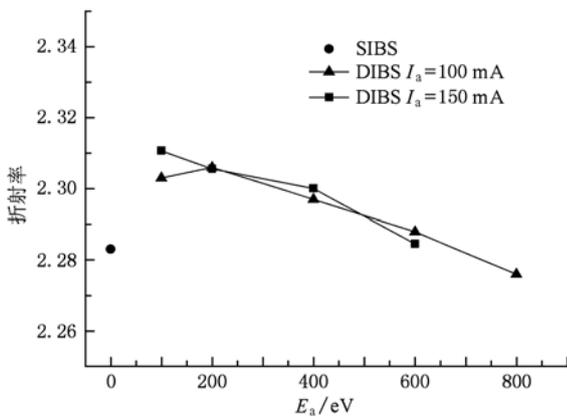


图3 辅助源离子束能量对 Nb_2O_5 薄膜折射率(波长 550 nm)的影响

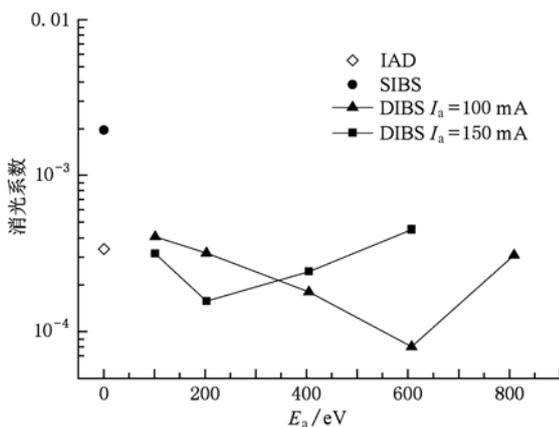


图4 辅助源离子束能量对 Nb_2O_5 薄膜消光系数(波长 550 nm)的影响

从图 4 可知在没有离子辅助的情况下制备的 Nb_2O_5 薄膜具有较大的吸收,消光系数 $k = 1.96 \times 10^{-3}$,而辅助源对光学特性的改善是很显著的. 在 $I_a = 100$ mA 时,随着离子束能量 E_a 的增大, k 逐渐的减

小; $E_a = 400$ eV 时, k 已小于 2.0×10^{-4} ,在 $E_a = 600$ eV 时, k 达到了最小值 $k < 1.0 \times 10^{-4}$,薄膜的吸收基本可忽略. 这是由于离子束能量增大,氧离子的注入效应增强,进一步促进薄膜的氧化,从而使吸收变小,而随着离子束能量进一步增大,主要是由于轰击能量的提高,薄膜表面的离子碰撞加剧,就会使表面粗糙度增大,散射变大,反映为 k 值的上升. $I_a = 150$ mA,当 $E_a > 200$ eV 时,消光系数 k 随着 E_a 逐渐增大,这是由于对氧原子的优先溅射使薄膜中氧原子的含量减少使薄膜吸收变大. 双离子束溅射沉积薄膜的原理可以看作是一个原子间碰撞和动量转移的过程,离子束轰击薄膜表面时,一部分沉积离子会溅射出表面,即重溅射现象. 粒子间能量传递系数 γ 与碰撞粒子之间的质量比有关^[11]

$$\gamma = 4M_1M_2 / (M_1 + M_2)^2, \quad (1)$$

其中 M_1, M_2 为碰撞粒子的质量,对于 Nb_2O_5 可计算出氧原子与氧原子,氧原子与铌原子的能量传递系数 $\gamma\{O-O\} = 1, \gamma\{O-Nb\} = 0.50$. 由此可知,在辅助源离子轰击的情况下,更多的能量将会转移到氧原子上,从而使氧原子的溅射率大于铌原子,即出现氧原子的优先溅射. 这样就会导致薄膜中氧含量的下降,薄膜吸收变大,所以 E_a 和 I_a 的值不是越大越好,同时发现随着 E_a 的增大,渗入薄膜的 Ar 含量会略微增大^[7].

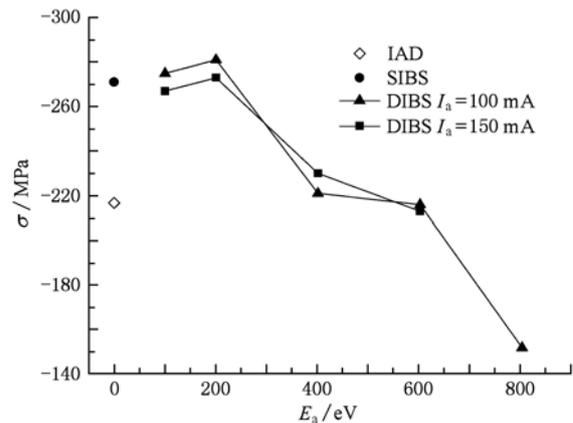


图5 用 IAD 和 IBS 不同参数条件下制备的 Nb_2O_5 的应力值

3.2. 应力分析

同时我们对薄膜的应力进行了分析,薄膜的应力由热应力和内应力组成^[12,13]. 热应力主要是由于膜层与基板之间的热膨胀系数不同而引起的. 当镀膜完成后,镀膜机内的温度从高温降至室温时,由

于薄膜和基板之间的热膨胀系数不同,会导致收缩或伸长量不匹配而产生热应力. 内应力由薄膜生长模式和微结构的相互作用引起的,是薄膜应力的主要因素. 按作用效果不同,薄膜应力可以分为压应力和张应力. 在压应力作用下,薄膜相对基板表面有扩张趋势,薄膜向基板内侧卷曲,而在张应力作用下,薄膜相对基板表面有收缩趋势. 离子束溅射沉积的薄膜由于聚集密度大,通常具有较大的压应力,当膜层较厚时会使基板产生明显的形变,从而影响器件的光学性能,过大时甚至会使膜表面开裂,因而应力一直是 IBS 薄膜特性的关注点.

通过使用 Zygo 公司的 GPI-HS 型激光干涉仪分别测量镀膜前后基板的曲率半径,计算出曲率的改变量,并由 Stoney 公式可得到薄膜的应力^[14,15]

$$\sigma = \frac{Y_s t_s^2}{6(1-\nu)t_f} \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right), \quad (2)$$

这里 σ 是膜的平均应力, $Y_s/(1-\nu)$ 是基底的双轴弹性模量, t_s, t_f 分别是基板和薄膜的厚度, R_1, R_2 分别为镀膜前后基板的曲率半径. 实验所用基板为直径 30 mm, 厚度 2 mm 的 BK7 玻璃.

实验中所有样品计算得到的薄膜应力均为负

值,呈现为压应力. 由于离子束溅射沉积的薄膜十分的致密,并且薄膜沉积温度相对较低(低于 80 °C),热应力的影响较小. 经计算热应力的值相比于应力要小一个数量级^[16],故应力主要体现为内应力.

从图 5 得知在没有离子辅助时,压应力为 271 MPa(讨论时应力均为绝对值),略大于用 IAD 制备的 216 MPa. 在 I_a 为 100 mA 时, E_a 从 100 eV 增加到 200 eV,应力未有明显的变化, $E_a = 100$ eV 时应力为 275 MPa,在 200 eV 处则为 281 MPa, E_a 大于 200 eV 时应力随着 E_a 的增大而逐渐减小,在 800 eV 时为最小值 152 MPa,这也小于在 IAD 制备的应力值. 另外,增大离子束束流对应力影响不大,应力大小随着离子束能量的变化趋势与 $I_a = 100$ mA 时相类似. 应力分析结果与相应离子辅助条件下的折射率变化趋势基本一致,一定程度反映了薄膜聚集密度的变化情况.

由于薄膜压应力的机理比较复杂,目前还没有一个公认模型解释这一现象, Davis 提出了一种描述离子沉积产生压应力的模型^[17]

$$\sigma \propto \frac{Y}{1-\nu} \frac{E^{1/2}}{R/j + kE^{5/3}} \quad (3)$$

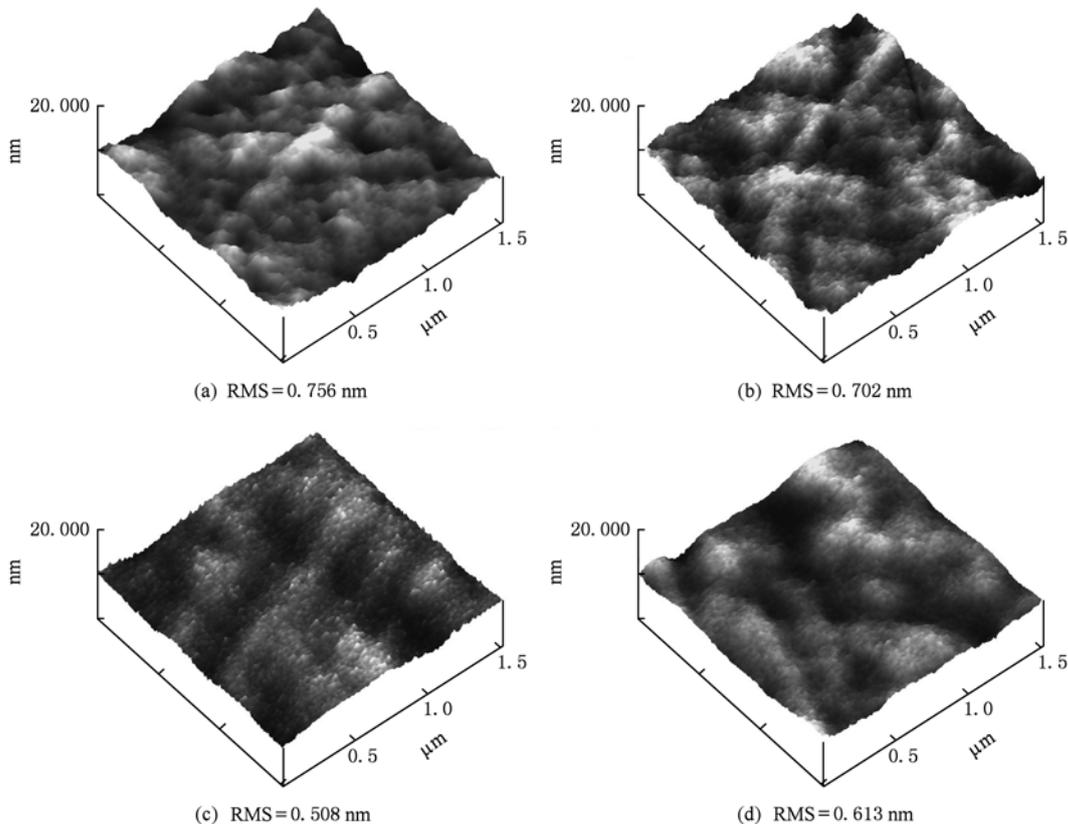


图 6 薄膜表面 AFM 扫描图 (a) IAD; (b) SIBS; (c) DIBS $I_a = 100$ mA, $E_a = 600$ eV; (d) DIBS $I_a = 100$ mA, $E_a = 800$ eV

式中 Y 为薄膜的杨氏模量, ν 为泊松比, R 为净沉积流量, j 为轰击流量, k 为与薄膜材料有关的参数, E 为离子能量. (3) 式表明薄膜应力大小主要取决于入射离子的能量, 同时与归一化流量 j/R 有关, 当归一化流量值较大时, 应力会随着离子能量的增加而增加, 达到极大值后呈指数规律递减 $\sigma \propto k^{-1} E^{-7/6}$. 考虑到测试误差, 实验结果一定程度与上述理论模型的结论相符合.

3.3. 薄膜微结构

对样品的微结构进行了分析, 用 Veeco 的 Nanoscope Multimode IV 型原子力显微镜 (AFM) 测量了样品的表面形貌, 用 Zeiss 的 Ultra 55 型扫描电子显微镜 (SEM) 获取了薄膜的截面图.

薄膜的表面形貌是光学薄膜的重要特性, 粗糙的表面会使薄膜的散射变大, 从而影响其光学性能. 图 6 为沉积在 BK7 基板上的 Nb_2O_5 薄膜样品的 AFM 测试图, 结果表明, IAD 制备的 Nb_2O_5 薄膜表

面均方根 $\text{RMS} = 0.756 \text{ nm}$, 单离子束溅射的样品表面 $\text{RMS} = 0.702 \text{ nm}$, 而辅助离子源对薄膜表面的粗糙度有较明显的改善作用. 当 $I_a = 100 \text{ mA}$, $E_a = 200 \text{ eV}$ 时, RMS 变为 0.569 nm ; 随着 E_a 的增大, 薄膜的表面粗糙度逐渐减小, 当 $E_a = 600 \text{ eV}$ 时, RMS 减小为 0.508 nm . 不过当 $E_a = 800 \text{ eV}$ 时, RMS 增大到 0.613 nm , 由此可知离子辅助参数适当时, 薄膜可以有很好的表面形貌, 这对制备高质量光学薄膜非常关键.

对沉积在 Si 基片上的样品截面进行 SEM 分析, 所有样品均有较好的截面特性, 膜层致密, 均未出现柱状结构, 图 7 为工艺优化的 IAD 制备和辅助离子源 $I_a = 100 \text{ mA}$, $E_a = 600 \text{ eV}$ 条件下 IBS 制备的薄膜截面图, IBS 制备的薄膜截面更加清晰平整, 膜层更加细致.

对所有样品进行了 X 射线衍射 (XRD) 分析, 结果显示所有 IBS 以及 IAD 制备的薄膜均为无定形结构.

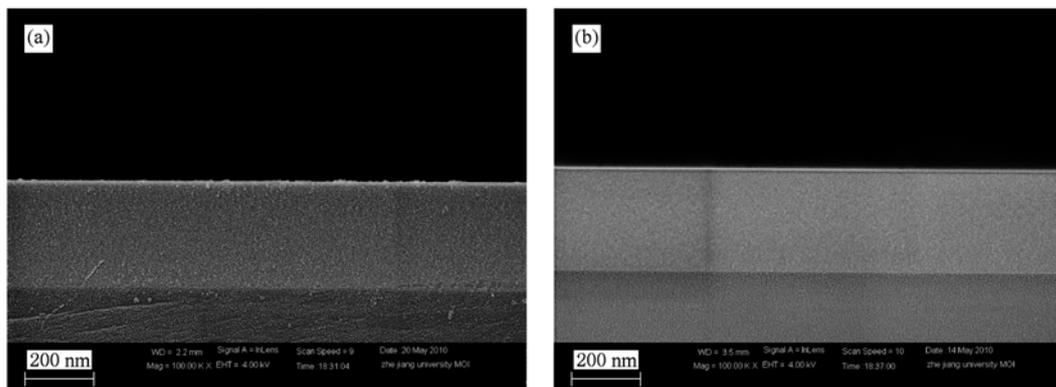


图 7 薄膜截面的 SEM 扫描图 (a) IAD; (b) DIBS $I_a = 100 \text{ mA}$, $E_a = 600 \text{ eV}$

4. 结 论

本文对离子束溅射制备的 Nb_2O_5 薄膜的光学特性、应力和微结构等性能进行了系统的研究, 并着重分析了辅助离子源参数对薄膜特性的影响. 结

果显示, 离子束溅射沉积的 Nb_2O_5 薄膜具有吸收低、散射小、膜层致密等特点, 并且薄膜的压应力也可在一定范围内调节. 与 IAD 制备的 Nb_2O_5 薄膜相比, IBS 制备的 Nb_2O_5 薄膜的光学特性和微结构更加的优越, 应力大小也较为相近, 这为今后进一步的应用提供了较好的实验基础.

[1] Wei D T 1989 *Appl. Opt.* **28** 2813

[2] Becker J, Scheuer V 1990 *Appl. Opt.* **29** 4303

[3] Ristau D 2005 *Proc. of SPIE* **5963** 596313

[4] Zhang D J, Li M Y, Gu P F 2004 *Journal of Zhejiang University (Engineering Science)* **38** 1387 (in Chinese) [张德景、李明宇、顾培夫 2004 浙江大学学报 (工学版) **38** 1387]

- [5] Lee C C, Hsu J C, WONG D H 2000 *Optical and Quantum Electronics* **32** 327
- [6] Lee C C, Tien C L, Hsu J C 2002 *Appl. Opt.* **41** 2043
- [7] Cetinörgüt E, Baloukas B, Zabeida O, Klemberg-Sapieha J, Martinu L 2009 *Appl. Opt.* **48** 4536
- [8] Liu J S 2003 *Ion Beam Deposition Film Technology and Application* (Beijing: National Defense Industry Press) p61—69 (in Chinese) [刘金声 2003 离子束沉积薄膜技术及其应用 (北京:国防工业出版社) 第61—69页]
- [9] Cen W, Zhang Y G, Chen W L, Gu P F 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 7025 [岑 恣、章岳光、陈卫兰、顾培夫 2009 物理学报 **58** 7025]
- [10] Tang J F, Gu P F, Liu X, Li H F 2006 *Modern Optical Thin Film Technology* (Hangzhou: Zhejiang University Press) p403—412 (in Chinese) [唐晋发、顾培夫、刘 旭、李海峰 2006 现代光学薄膜技术 (浙江:浙江大学出版社) 第403—412页]
- [11] Mohan S, Krishna M 1995 *Vacuum* **46** 645
- [12] Kaiser N, Pulker H K (Translated by Liu X, Wang Z S, Yi K) 2008 *Optical Interference Coatings* (Hangzhou: Zhejiang University Press) p145—158 (in Chinese) [凯泽 N, 普克 H K 著 刘旭, 王占山, 易葵译 2008 光学干涉薄膜 (杭州:浙江大学出版社), 第145—158页]
- [13] Chen W L, Gu P F, Wang Y, Zhang Y G, Liu X 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 4316 (in Chinese) [陈为兰、顾培夫、王 颖、章岳光、刘 旭 2009 物理学报 **57** 4316]
- [14] Gu P F, Zheng Z R, Zhao Y J, Liu X 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 6459 (in Chinese) [顾培夫、郑臻荣、赵永江、刘 旭 2006 物理学报 **55** 6459]
- [15] Di Y X, Ji X H, Hu M, Qin Y W, Chen J L 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 5451 (in Chinese) [邸玉贤、计欣华、胡 明、秦玉文、陈金龙 2006 物理学报 **55** 5451]
- [16] Chen T C, Chu C J, Ho C H, Wu C C, Lee C C 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 043513
- [17] Davis C A 1993 *Thin Solid Films* **226** 30

Characteristics of Nb₂O₅ thin films deposited by ion beam sputtering *

Yuan Wen-Jia Zhang Yue-Guang[†] Shen Wei-Dong Ma Qun Liu Xu

(State Key Laboratory of Modern Optical Instrumentation, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

(Received 25 June 2010; revised manuscript received 24 July 2010)

Abstract

Optical properties, stress and microstructure of Nb₂O₅ thin films prepared by ion beam sputtering (IBS) are investigated, and the effects of assist ion beam energy and ion current on characteristics of Nb₂O₅ thin films are systematically discussed. The results show that with different parameters of assisted ion source, the refractive index changes from 2.310 to 2.276 and residual stress varies from -281 MPa to -152 MPa. The extinction coefficient of Nb₂O₅ can be under 10⁻⁴, and the surface is very smooth in an optimum deposition condition. Thin films deposited by IBS exhibit better optical properties and microstructures than those deposited by ion assisted deposition (IAD).

Keywords: Nb₂O₅ thin films, ion beam sputtering, optical properties, stress

PACS: 78.20.-e, 42.79.Wc, 81.40.Ji

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 60708013, 60608014), Zhejiang Provincial Natural Science Foundation of China (Grant No. Y1090504).

[†] Corresponding author. E-mail: zhangyueguang@zju.edu.cn