

电子束蒸发法制备掺钇稳定氧化锆薄膜的光学特性研究

李朝阳^{1,2*} 邢光建³ 杨永军⁴ 赵俭⁴ 陈强²

(1. 中国科学院理化技术研究所, 激光物理与技术中心 北京 100190; 2. 北京印刷学院等离子体实验室 北京 102600; 3. 北京石油化工学院材料科学与工程系 北京 102617; 4. 中国一航北京长城测量技术研究所 北京 100095)

Optical Properties of Electron Beam Evaporated Y-Doped ZrO₂ Films

Li Chaoyang^{1*}, Xing Guangjian², Yang Yongjun³, Zhao Jian³, Chen Qiang¹

(1. Research Centre for Laser Physics & Technology, Technical Institute of Physics and Chemistry, CAS Beijing 100190, China;
2. Plasma physics and material laboratory, Beijing Institute of Graphic Communication, Beijing 102600, China;
3. Department of Materials Science and Technologies, Beijing Institute of Petrochemical Technologies, Beijing 102617, China;
4. Changcheng Institute of Metrology & Measurement, Beijing 100095, China)

Abstract The ZrO₂ films, doped with different contents of Y₂O₃, were grown by electron beam evaporation. Its microstructures and optical properties were characterized with X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and atomic force microscopy (AFM). The influence of the film growth conditions on its properties was studied. The results show that the annealing temperature strongly affects the microstructures of the ZrO₂ films stabilized with proper Y₂O₃ content. For instance, as the temperature rises up, the amorphous phase of ZrO₂ changes into tetragonal phase, ending up with a monoclinic phase; and the grain sizes also increase, roughening the film surfaces. The pulsed, nano-second laser irradiation little affects the surface morphology of the ZrO₂ films, which can be a promising anti damage material.

Key words YSZ films, Annealing, Surface roughness, Laser induced damage threshold

摘要 利用电子束蒸镀法在单晶硅和石英玻璃上制备了掺不同 Y₂O₃ 浓度的掺钇稳定 ZrO₂ 薄膜 (YSZ), 用 X 射线衍射、原子力显微镜、扫描电子显微镜和透射光谱测定薄膜的结构、表面特性和光学性能, 研究了退火对薄膜结构和光学性能的影响。结果表明: 一定浓度的 Y₂O₃ 掺杂可以使 ZrO₂ 薄膜稳定在四方相, 退火显著影响薄膜结构, 随着温度的升高薄膜结构依次经历由非晶到四方相再到四方和单斜混合相转变; AFM 分析显示薄膜表面 YSZ 颗粒随着退火温度的升高逐渐增大, 表面粗糙度相应增大。晶粒大小计算表明, 退火温度的提高有助于薄膜的结晶化, 退火温度从 400 到 1100 变化范围内晶粒大小从 15.6 nm 增大到 46.3 nm; 同时利用纳秒激光对薄膜进行了破坏阈值测量, 结果表明电子束蒸镀制备 YSZ 薄膜是一种制备高抗激光损伤镀层的有效方法。

关键词 YSZ 薄膜 退火 表面粗糙度 激光破坏阈值

中图分类号: O484.4 文献标识码: A doi:10.3969/j.issn.1672-7126.2009.06.16

ZrO₂ 是近来研究较为热门的光学镀膜材料, 具有折射率高、光谱透明范围宽、对可见光和红外波段都有低吸收和低散射等优点, 同时化学稳定性好、热导率低, 尤其这种材料具有很强的抗激光损伤能力, 可以大幅提高激光器的输出功率和能量, 对于激光加工、国防军事、科学研究等方面具有重要研究价

值^[1-2]。众多研究表明, ZrO₂ 存在单斜、四方和立方三种晶型, 低温制备的 ZrO₂ 多为单斜结构, 单斜晶由于具有导热系数低和韧性差等特点, 限制了它的应用。显著影响 ZrO₂ 力学和光学性能的是四方和立方晶型, 但氧化锆晶型相变过程中伴随着体积变化, 致使薄膜存在较大应力容易破裂, 可以通过掺杂

收稿日期: 2009-01-14

基金项目: 北京市教委科技面上发展项目 (KM200710015002); 航空科学基金项目 (2008ZD44007)

*联系人: Tel: 13691269754; E-mail: zhaoyang2050@163.com

少量的 Y_2O_3 起到晶型稳定和改善薄膜光学性能的作用^[3-5]。研究 YSZ 薄膜的制备工艺、表面质量、杂质缺陷等特性,进而探讨薄膜性质同光学性能的关系,对于研究新型光学功能薄膜也具有很大意义。

电子束蒸镀法具有大面积成膜,沉积速率高,膜基附着力好,结构致密,可以获得高纯膜等优点,在制备高抗损伤光学薄膜方面存在很大的优势,迄今为止已有一些 ZrO_2 薄膜抗光学损伤的研究报道^[6-9],但有关薄膜退火后晶体性质的改变对激光损伤阈值的影响还鲜有涉及。本文中,我们利用电子束蒸镀方法制备了不同掺钇浓度的 YSZ 薄膜,并经不同的温度退火(400、600、800、1100),采用 XRD、AFM、UV-VIS 等手段研究了退火对 YSZ 薄膜晶体结构和表面特性的影响,进而对薄膜进行了纳秒激光损伤试验,根据 ISO11254-1 激光损伤测试标准对光学破坏阈值进行了测量。

1 实验

薄膜制备是在 DM700 镀膜机上自行设计加装 E 型电子枪后完成,采用扩散泵获得高真空,本底真空为 9×10^{-4} Pa。电子加速电压固定在 6kV,沉积速率和蒸发功率通过改变电子束流大小来控制,电子枪和样品台的距离为 300mm。YSZ 块体购自北京有色金属研究总院, Y_2O_3 掺杂含量分别为 0、5%、10%、15% 四种,采用石英玻璃做衬底用于光学透过率测量,单晶硅做衬底用于薄膜结构和形貌分析以及激光损伤实验。蒸镀前衬底经丙酮、去离子水、乙醇溶液各超声清洗 15min,然后氮气吹干。实验中蒸镀气压随着电子枪功率增大而增加,当电流范围在 120mA ~ 180mA 之间时,相应气压从 2.3×10^{-2} Pa 升高到 4.1×10^{-2} Pa。蒸镀过程中样品台伴随一定程度的温升,温度大约为 80。随后样品在大气环境下经不同温度退火。

薄膜晶体结构用理学 D/Max2000PC 型 X 射线衍射仪检测(XRD),管压 40kV,管流 20mA,扫描速度 4°/min;采用 CBC-Cintra303 型紫外可见分光光度计测量薄膜透过率;应用本原纳米公司 SPM4000 型原子力显微镜进行薄膜表面形貌和粗糙度分析;薄膜厚度用 Kla-Tencor P16 台阶仪测量,台阶通过在玻璃衬底上设置掩模板制备;用岛津 SS50 型扫描电子显微镜进行激光损伤后薄膜表面分析。

激光损伤实验根据 ISO11254-1:1-ON-1 标准进行,即在样品上每一点仅进行一次光照射,实验装置

示意图如图 1,采用闪光灯抽运的 Cr^{4+} :YAG 被动调 Q Ce、Nd 双掺 YAG 激光器,频率 1Hz,输出波长 1064nm,脉宽 10ns,最大能量 30mJ,能量不稳定性小于 $\pm 5\%$,激光光斑半径定义为从光斑中心到激光能量下降到峰值能量的 $1/e^2$ 处的距离。激光能量调节通过改变两片偏振片的偏转角度实现,经透镜聚焦后入射样品表面,透镜焦距 80mm。在样品上每隔 2mm 进行一次激光照射,并把经激光照射后辐照光斑最初出现的位置定义为破坏。实验中利用氦氖激光器进行光路准直和损伤定位,损伤效果用 CCD 实时监测。

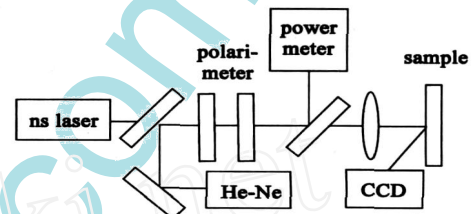


图 1 纳秒激光损伤实验示意图

Fig. 1 Schematics of the nanosecond laser damage measurements

2 结果和讨论

2.1 薄膜结构

80 制备掺杂不同浓度 Y_2O_3 的 YSZ 薄膜 XRD 衍射谱图如图 2 所示,可以看出纯 ZrO_2 薄膜样品中没有衍射峰出现,为非晶态,随着掺杂 Y_2O_3 浓度的升高,薄膜样品出现了明显的结晶现象,其中位于 $2\theta = 30.3^\circ$ 、 35.1° 、 50.5° 和 60.5° 的峰分别是四方相 YSZ 的 (111)、(200)、(220) 和 (311) 晶面,当掺杂浓度提高到 15% 时, XRD 衍射图谱出现了新的衍射峰,位于 28.3° 、 31.5° 、 36.1° 、 44.7° 的衍射峰分别归属于

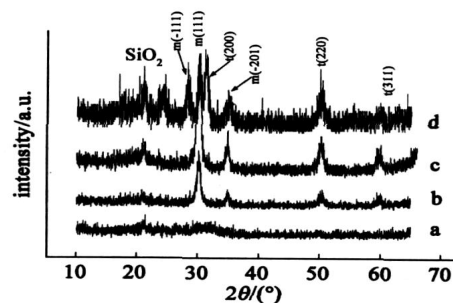


图 2 不同 Y_2O_3 掺杂浓度的 XRD 谱图

Fig. 2 The XRD spectra of the YSZ films doped with different Y_2O_3 contents

单斜相的(111)、(111)、(201)和(211)面,说明此时薄膜为四方相与单斜相的混合物,这表明一定浓度的掺杂有助于薄膜四方相的形成,但掺杂浓度过高则不利于四方相的稳定。

图 3 所示为室温制备的不同退火温度的 YSZ 薄膜 X 射线衍射谱,掺杂浓度为 5%,由图可以看出,退火对 YSZ 薄膜的结构影响显著,随着温度的升高薄膜有很强的四方相生长趋势,四方相各衍射峰的强度均逐渐增大,峰型也变窄,说明薄膜的结晶程度增强。而当退火温度升高到 1100 时,薄膜呈现为四方相与单斜相并存的混合相结构,其中单斜相(111)面的强度很高,而且比较尖锐,表明薄膜在高温下有向单斜结构转变的趋势。YSZ 薄膜随退火温度的结构变化可能是由于随着退火温度的升高,成膜原子动能逐渐增加,临界核尺寸增大,且相互产生扩散,表面原子的迁移速率也随着温度增加而增大,有助于薄膜的晶化。根据 Carvie^[10]等的研究结果,影响 YSZ 晶型转变的主要因素是晶粒尺寸效应,四方相的稳定区间大约为 30nm,当退火温度升高到 1100 时,晶核尺寸进一步增大,YSZ 薄膜中 Y₂O₃ 的晶型稳定性作用降低,薄膜向六方晶型转变。我们的实验结果同该理论分析相符合。由 X 射线衍射(XRD)谱对主要衍射峰的半高宽进行拟合,根据谢乐(Scherrer)公式计算出 YSZ 晶粒尺寸大小,晶粒尺寸 D 可表示为 $D = k / (\cos \theta)$,其中 k 为谢乐常数,通常取 0.89, $\Delta 2\theta$ 为衍射峰半高宽, λ 为 Cu 靶的特征 X 射线波长,为 0.1542nm, θ 为布拉格衍射角。

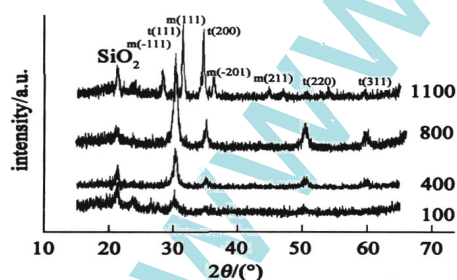


图 3 不同退火温度下的 XRD 结果

Fig. 3 The XRD patterns of YSZ films at different annealing temperature

图 4 给出了计算结果,可以看出,随着退火温度的升高,薄膜晶粒平均尺寸不断增大,在 1100 下,晶粒尺寸达到了 46.3nm。这归因于退火温度提高导致的沉积粒子的能量变化,粒子动能的增大使其

晶界扩散能力和表面活动能力增强,有助于形成较大尺寸的晶粒。

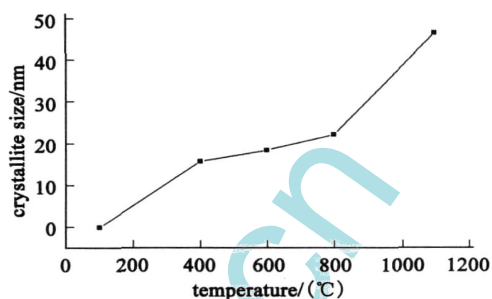


图 4 晶粒尺寸同退火温度的关系

Fig. 4 The grain size of YSZ films vs the annealing temperature

2.2 表面形貌

对掺杂 5% Y₂O₃ 的 YSZ 薄膜经不同温度退火的样品进行了 AFM 分析,退火时间 120min,结果如图 5 所示,其中(a)、(b)、(c)、(d)分别为 80、400、800 和 1100 °C,扫描范围 5 × 5 μm。由图可见,退火导致的薄膜结构变化对薄膜的表面形貌有较大影响,室温下沉积的 YSZ 表面颗粒较小,粒度大致为 80nm ~ 150nm,随退火温度升高表面晶粒逐渐长大并相互聚集。在温度 800 °C 时,可以看出晶粒持续长大,晶界之间结合紧密,并有少量的大晶粒生成,当退火温度升高到 1100 °C 时,表面晶粒显著增大,且粒度均匀,表明此时薄膜结晶度良好,晶粒排布情况表明薄膜呈单晶生长趋势,晶粒尺寸约为 500nm,这同 XRD 分析结果在高温退火的情形相一致。

薄膜表面粗糙度(Ra)是影响薄膜光学特性的另一重要因素,结合 AFM 图像相关分析对薄膜的表面粗糙度进行了分析,在室温和较低退火温度下,表面粗糙度随着退火温度的增加呈降低趋势,但变化不明显,400 °C 处理后的 Ra 约 3.8nm,这是由于随着温度的升高,薄膜结晶程度逐渐增强,引起表面颗粒重排并相互粘接,薄膜表面缺陷减少,薄膜表面更加致密均匀。而在高温退火时,薄膜有单斜生长的趋势,从四方晶型向单斜转变 YSZ 薄膜是放热反应,伴随一定的体积变化,并在薄膜表面以表面能增大的形式表现出来,由图 5 (d) 可知表面颗粒显著长大,相应表面起伏增加,Ra 也随之增大,图 5 (d) 中的 Ra 增大到约 24.6nm。光学表面的不平整将增加表面的光散射,并可能引起吸收中心,导致薄膜抗激光损伤能力降低。

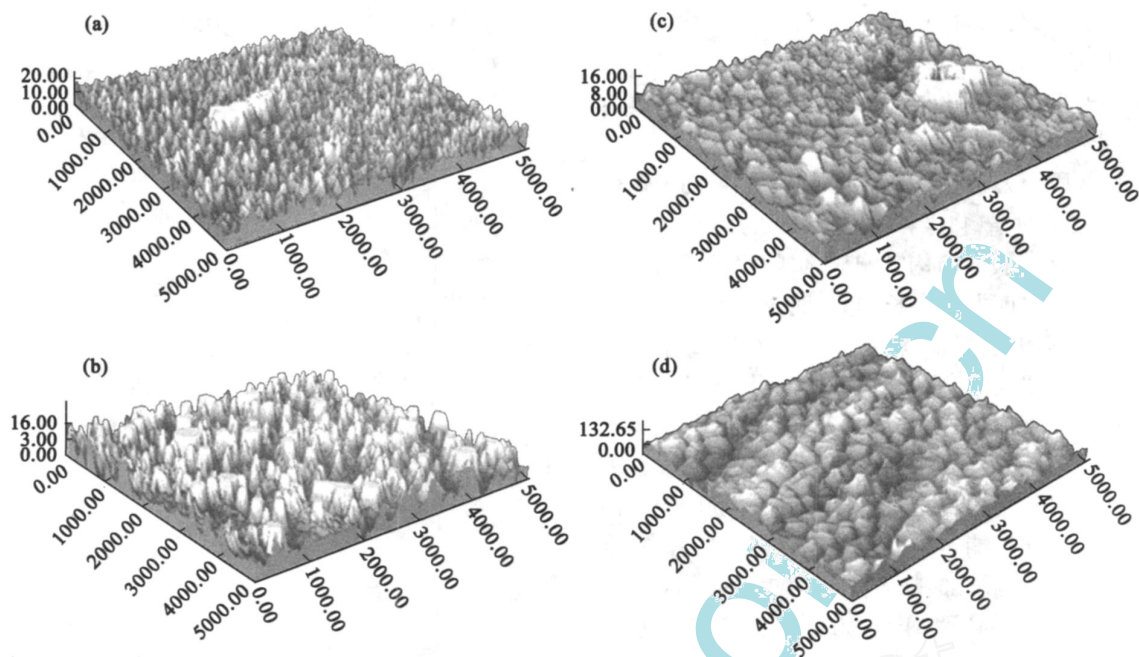


图5 不同退火温度下的表面形貌图

Fig. 5 The surface images of the YSZ films annealed at different temperatures (a) 80, (b) 400, (c) 800, (d) 1100

2.3 薄膜的透过率曲线

图6所示为沉积在石英玻璃上掺杂5% Y_2O_3 的YSZ薄膜不同温度退火后的透射光谱,样品厚度约为450nm,扫描范围为190nm~900nm。由图可见,YSZ薄膜具有很好的光学透过性,在260nm~900nm范围内透过率均超过90%,薄膜在近紫外波段也具有较好的光学特性,在220nm处的光学透过率仍超过80%。薄膜在紫外波段存在强烈吸收,截止透过波长约为165nm,作为对比,图中给出了石英衬底的紫外透过曲线。同时可以看出,退火温度对薄膜光学透过率有一定影响,最高透过率出现在600nm,这可以从退火后薄膜中晶界的变化来说明,薄膜在退火过程中逐渐晶化,晶界增加,相应于薄膜中光散射

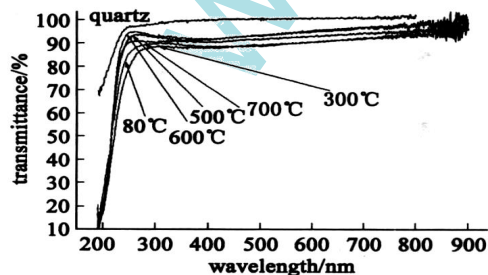


图6 YSZ薄膜的透过率曲线

Fig. 6 Transmit spectra of the YSZ films after annealing

程度提高,透过率降低。但当退火温度提高到一定程度,随着薄膜晶化程度提高,晶粒尺寸持续增大,薄膜中晶界也随之增大,但晶界数量迅速减少,因此光透过率也降低。图6所示各样品在紫外吸收边存在蓝移现象,600°C退火样品约比室温生长样品紫外透过率蓝移30nm,这可以认为是由于退火引起的纳米颗粒尺寸的变化引起的,温度升高,晶粒增大,纳米颗粒的量子尺寸效应导致光学带隙宽化,因此吸收带边出现了蓝移现象^[11]。

2.4 激光损伤结果分析

图7是不同退火温度下YSZ薄膜的损伤阈值,掺杂浓度5% Y_2O_3 。在温度400°C退火后的样品激光损伤阈值最高,达13.5J/cm²,室温生长和高温退火的样品激光损伤阈值稍低。结合薄膜结构和形貌分析,可以发现退火对YSZ薄膜的损伤阈值影响显著,适当温度和时间退火后,薄膜中偏离平衡位置的缺陷原子通过热激活迁移至低能量的晶格位置,使薄膜中的缺陷减少,晶化程度提高,薄膜表面收缩致密化,而且退火后晶粒相互融合长大,晶界的减少也使薄膜堆积密度增大,从而损伤阈值提高;但是,如果退火温度过高,薄膜中原子的平均动能过高,与基片间的扩散加剧,晶粒急剧长大,表面粗糙度显著增大,相当于增加了表面的吸收中心,因而高温退火激光损伤阈值减小。

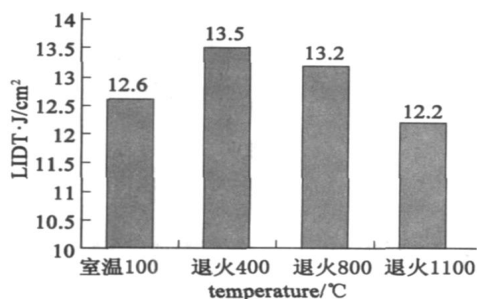


图 7 退火对激光损伤阈值的影响

Fig. 7 The influence of annealing on the laser induced damage threshold

图 8 所示是 400 °C 退火后的样品经激光损伤后的表面形貌图,烧孔直径大约 380 μ m,可以看出,损伤斑形状为圆形,损伤区域没有出现类似缺陷或者杂质引起的严重损伤中心点,纳秒激光对 YSZ 薄膜的损伤来源于薄膜表面对光的热吸收而引起的材料熔融型破坏,说明损伤为膜层的本征损伤。同时可以看出,图中烧斑左下部并未出现损伤,因此实验所用激光并非严格的单模高斯光束,故本 YSZ 薄膜的纳秒激光损伤阈值还会更高一些。

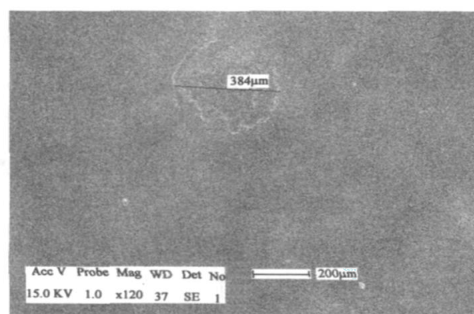


图 8 YSZ 薄膜纳秒激光损伤形貌

Fig. 8 Damage morphology of the YSZ film irradiated by nano-second pulsed laser

3 结论

采用电子束蒸发法制备了掺杂不同 Y_2O_3 浓度的 YSZ 薄膜,研究了掺杂浓度和退火对薄膜结构和光学特性的影响,结果发现一定范围的掺杂可以使薄膜稳定于四方相,退火对薄膜结构和表面形貌有

很大影响,高温退火使薄膜结晶程度增强,晶粒尺寸显著增大。退火引起的晶界增多,增大了薄膜中的光散射作用,使得薄膜光透过率下降,但影响不明显。对不同温度退火后的样品进行了激光损伤实验,发现经 400 °C 退火后的 YSZ 薄膜激光损伤阈值最高,达到 13.5 J/cm²。

参 考 文 献

- [1] Venkataraj S, Kappertz O, Weis H, et al. Structural and optical properties of thin zirconium oxide films prepared by reactive direct current magnetron sputtering[J]. J. Appl. Phys., 2002, 92: 3599 - 3607
- [2] 刘建华,徐可为. 沉积温度对 ZrO_2 薄膜相结构和透射率的影响,真空科学与技术学报,2004,24(5): 321 - 328
- [3] Ortiz A L, Diaz-Parralejo A, Borreiro-Lopez O, et al. Effect of ion nitriding on the crystal structure of 3 mol % Y_2O_3 -doped ZrO_2 thin-films prepared by the sol-gel method[J]. Applied Surface Science, 2006, 252(17): 6018 - 6021
- [4] Boulouz M, Martin L, Boulouz A, et al. Effect of the dopant content on the physical properties of Y_2O_3 - ZrO_2 and CaO - ZrO_2 thin films produced by evaporation and sputtering techniques[J]. Materials Science and Engineering, 1999, B67: 122 - 131
- [5] Ochando I M, Vila M, Prieto C. Optical and structural study of EB-PVD ZrO_2 thin films[J]. Vacuum, 2007, 81: 1484 - 1488
- [6] Wu Shi Gang, Zhang Hong Ying, Tian Guang Lei, et al. Y_2O_3 stabilized ZrO_2 thin films deposited by electron beam evaporation: Structural, morphological characterization and laser induced damage threshold[J]. Applied Surface Science, 2006, 253: 1561 - 1565
- [7] 马平,陈松林,胡建平,等. 不同沉积参量下 ZrO_2 薄膜的微结构和激光损伤阈值[J]. 光学学报, 2005, 25(7): 994 - 998
- [8] 李朝阳,邢光建,杨永军,等. 磁控溅射 YSZ 薄膜的激光损伤阈值,中国激光,2008,35(s2): 37 - 41
- [9] 张东平,赵元安,范树海. 氧分压对 ZrO_2 薄膜激光损伤阈值的影响[J]. 强激光与粒子束, 2005, 17(1): 9 - 12
- [10] Garvie R C. The Occurrence of Metastable Tetragonal Zirconia as a Crystallite Size Effect[J]. J. Phys. Chem, 1965, 69(4): 1239 - 1243
- [11] Brus L. Zero dimensional "Excitons" in semiconductor clusters[J]. IEEE J. Quant. Electron., 1986, QE22(9): 1909 - 1914