

电子束蒸发法制备 ZrO_2 薄膜的相变模型分析*

吴师岗

(山东理工大学 材料科学与工程学院, 山东 淄博 255049)

摘 要: 用电子束蒸发方法制备了纯的 ZrO_2 薄膜和含 Y_2O_3 摩尔分数为 7% 和 13% 的 ZrO_2 薄膜, 即 YSZ 薄膜, 通过测定薄膜的损伤阈值来验证温度诱导相变模型; 并用 X 射线衍射 (XRD) 来测定 ZrO_2 和 YSZ 镀膜材料和薄膜的结构特征。结果表明: ZrO_2 镀膜材料和薄膜室温下都表现为单斜相, YSZ 镀膜材料和薄膜室温下都以立方相存在; YSZ 薄膜的损伤阈值远高于 ZrO_2 薄膜的损伤阈值, 这是因为添加 Y_2O_3 后的 YSZ 材料的相比较稳定, 在蒸发过程中不会发生相变, 而 ZrO_2 材料则发生相变, 产生缺陷, 缺陷在激光作用下成为吸收中心和初始破坏点, 导致 ZrO_2 薄膜的损伤阈值降低。

关键词: ZrO_2 薄膜; 相变模型; 缺陷; X 射线衍射; 损伤阈值

中图分类号: O484 **文献标志码:** A

高功率激光系统中所需要的薄膜除了对光学性能有一定的要求外, 还要求薄膜具有较高的损伤阈值和物理化学稳定性。二氧化锆 (ZrO_2) 材料具有很强的抗激光损伤能力和非常宽的光谱透明范围, 是光学薄膜中在蒸发过程中主要的高折射率材料之一^[1-2], 另外, ZrO_2 薄膜具有很好的热稳定性、化学稳定性和机械特性^[3]。但是 ZrO_2 存在多晶转变, 对材料的性能有很大影响。 ZrO_2 有三种主要晶型: 即单斜相、四方相和立方相。单斜相在室温下稳定存在, 加热到 1 170 °C 转变为四方相, 在 2 370 °C 四方相转变为立方相, 立方相能一直稳定到 ZrO_2 熔点 2 680 °C, 在冷却时发生可逆相变。单斜相和四方相间的可逆转变伴随着 3%~5% 体积分数变化, 这会使 ZrO_2 料发生破坏。国内外对 ZrO_2 材料的相变问题研究已经很多^[4-6], 但是对于相变在光学薄膜中的研究较少。 ZrO_2 薄膜的制备方法很多^[7-10], 本文采用电子束蒸发方法来制备 ZrO_2 薄膜, 并通过对一系列 ZrO_2 薄膜的结构和损伤阈值的测定来验证温度诱导相变模型的有效性。

1 相变模型

ZrO_2 材料发生相变时, 体积变化引起应力释放, 会引起靶材料从坩埚中发生喷溅, 导致薄膜缺陷增加。在电子束蒸发过程中, 从坩埚水冷壁到电子束流中心 (约 2 500 °C) 存在一个温度梯度, 在电子束流扫过的区域, 当温度达到 1 170 °C 时, ZrO_2 材料发生相变, 从而使薄膜表面缺陷密度增加。当激光与薄膜相互作用时缺陷会成为吸收中心, 产生热积累, 使薄膜温度迅速升高, 从而导致薄膜的破坏。另外, 激光与薄膜相互作用的过程中, 如果薄膜表面温度达到 1 170 °C, 也会使 ZrO_2 薄膜发生相变, 加速薄膜的损毁。

2 试验测量

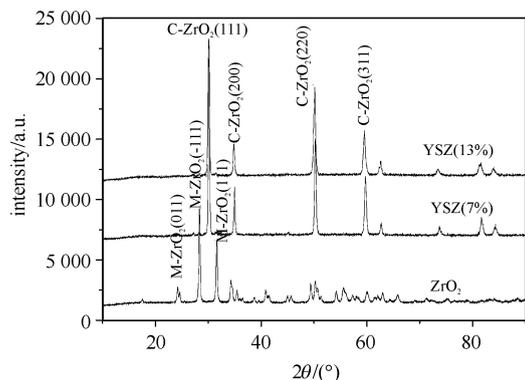
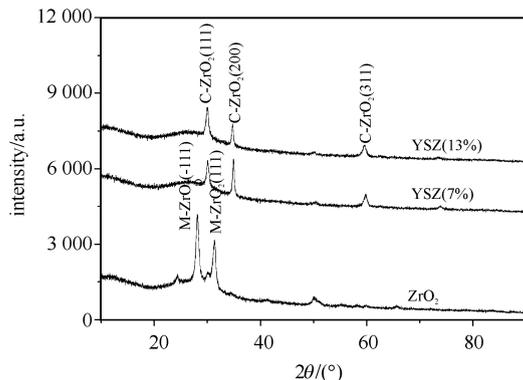
为了验证相变模型, 选用纯的和含 Y_2O_3 的 ZrO_2 镀膜材料来制备薄膜样品, 镀膜材料纯度为 99.99%。电子束蒸发系统采用光控法控制薄膜的厚度, 真空系统由机械泵、扩散泵组成。基底材料选用 BK7 玻璃, 镀膜前先将基片放在丙酮中进行超声波清洗 5 min, 然后用去离子水清洗, 烘干。沉积温度为 350 °C, 恒温 60 min, 镀膜过程本底真空为 3.0×10^{-3} Pa, 充氧至 2.0×10^{-2} Pa。对薄膜样品进行 X 射线衍射 (XRD) 和激光损伤阈值的测试。

采用 MXP18AHF 型 X 射线衍射仪, 在 $Cu K\alpha (\lambda = 0.154 08 \text{ nm})$ 辐射条件下, 测量分析了 ZrO_2 和 YSZ 镀膜材料和薄膜的晶型结构变化。测量均在室温下进行, 3 种镀膜材料含 Y_2O_3 的摩尔分数分别为 0%, 7% 和 13%。对 3 种镀膜材料和制备的薄膜进行 XRD 测试, 结果如图 1 和图 2 所示。

损伤阈值测试按照 ISO 标准 11254-1 采用 1-on-1 方式进行激光损伤实验。激光系统由 Nd:YAG 振荡器和 Nd:YAG 放大器组成, 振荡器采用光电调 Q, 输出波长为 1 064 nm, 工作于 TEM₀₀ 单模状态。重复频率

* 收稿日期: 2007-12-24; 修订日期: 2008-09-15

作者简介: 吴师岗 (1976—), 男, 博士, 从事薄膜材料中杂质和缺陷的研究; shigangwu@163.com。

Fig. 1 XRD pattern of ZrO_2 and YSZ materials图 1 ZrO_2 和 YSZ 镀膜材料的 XRD 谱Fig. 2 XRD pattern of ZrO_2 and YSZ thin films图 2 ZrO_2 和 YSZ 薄膜的 XRD 谱

1 Hz, 脉冲宽度为 12 ns, 激光能量呈高斯分布。入射光经一焦距 210 nm 的消色差非球面透镜聚于样品靶面。实验中通过增减衰减片来实现激光脉冲能量的调整。同时每次测量时都利用激光能量计实时监测脉冲的能量, 以消除激光能量输出随机起伏的影响。损伤的探测以人眼在 100 倍显微镜下观察到单次激光照射所造成膜表面永久性变化(层裂、熔融、形变等)。在对测试结果进行统计分析的基础上, 取对应于零损伤几率的能量密度值为损伤阈值。测量结果如图 3 所示。

三种薄膜样品的缺陷密度通过 Nomarski 显微镜的暗场测定, 放大倍数为 100 倍, 缺陷大小为 μm 量级。随机选取 20 个区域, 测得 ZrO_2 薄膜、 Y_2O_3 的摩尔分数为 7% 和 13% 的 YSZ 薄膜样品平均缺陷密度分别为 12.3, 6.2, 6.0 mm^{-2} 。

3 结果分析

3.1 XRD 测试结果分析

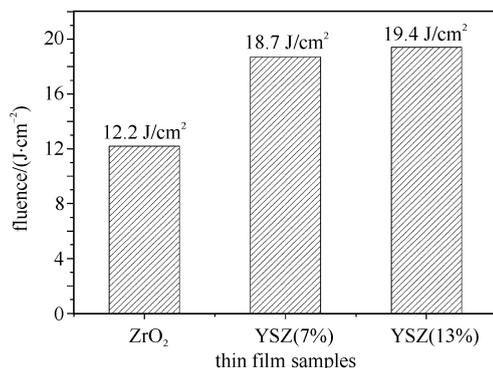
根据 ZrO_2 - Y_2O_3 二元相图可知, Y_2O_3 的加入对 ZrO_2 有稳定作用^[11]。随着 Y_2O_3 含量的增加, ZrO_2 逐渐由单斜相向立方相转变。当 Y_2O_3 的摩尔分数为 3% 时, ZrO_2 的存在方式完全为高温相(四方相和立方相)。

由图 1 可知, 纯的 ZrO_2 膜料室温下为单斜相, 它的 3 个最强峰分别为 24.06° , 28.19° 和 31.48° , 对应于 3 个单斜相的晶面(011), (-111) 和(111)。 Y_2O_3 的摩尔分数为 7% 的 YSZ 材料室温下为立方相, 它的 4 个最强峰分别为 30.02° , 34.96° , 50.03° 和 59.45° , 对应于 4 个立方相的晶面(111), (200), (220) 和(311); Y_2O_3 的摩尔分数为 13% 的 YSZ 材料室温下为立方相, 峰值和对应晶面与摩尔分数 7% 的 YSZ 一致。纯 ZrO_2 材料室温下为单斜相, 而适量 Y_2O_3 的 ZrO_2 材料室温下为高温相(四方相或立方相), 因此 ZrO_2 材料在温度达到 170°C 时会发生相变, 而 YSZ 材料中消除了单斜相从而避免了相变的发生。

从图 2 中可以看出, ZrO_2 薄膜表现为单斜相, 它的两个强峰分别为 28.19° 和 31.48° 对应于单斜相的晶面(-111) 和(111); Y_2O_3 的摩尔分数为 7% 的 YSZ 薄膜室温下表现为立方相, 它的 3 个最强峰分别为 30.02° , 34.96° 和 59.45° , 对应于立方相的晶面(111), (200) 和(311); Y_2O_3 摩尔分数为 13% 的 YSZ 薄膜也为立方相, 对应峰值和 Y_2O_3 摩尔分数为 7% 的一致。不论是镀膜材料还是薄膜材料, 纯 ZrO_2 室温下都为单斜相, Y_2O_3 的摩尔分数为 7% 和 13% 的 YSZ 都表现为立方相。所以在热蒸发过程中, 纯的 ZrO_2 会发生相变, 而 YSZ 不会发生相变。

3.2 损伤阈值测试结果分析

由图 3 可知, ZrO_2 薄膜的损伤阈值为 12.2 J/cm^2 , Y_2O_3 摩尔分数为 7% 和 13% 的 YSZ 薄膜的损伤阈值为 18.7 J/cm^2 和 19.4 J/cm^2 , 都比 ZrO_2 薄膜的损伤阈值高。通常缺陷是降低薄膜损伤阈值的最主要原因^[12], 薄膜的缺陷密度大, 损伤阈值就低; 薄膜的缺陷密度小, 损伤阈值就高, 损伤阈值结果与薄膜样品的缺陷密度结果是一致的; 试验结果也验证了 ZrO_2 薄膜的相变模型。在电子束蒸发过程中, ZrO_2 材料发生相变并伴随着

Fig. 3 Laser induced damage thresholds of ZrO_2 and YSZ thin films图 3 ZrO_2 和 YSZ 薄膜的损伤阈值结果

3%~5%体积分数改变,体积变化引起应力释放,导致镀膜材料发生喷溅使薄膜表面缺陷密度增加。当薄膜与激光相互作用时缺陷会成为吸收中心,产生热积累,使薄膜温度迅速升高,导致薄膜受到破坏,使薄膜的损伤阈值极大地降低。而 YSZ 镀膜材料,由于 ZrO_2 材料是以高温相存在,在蒸发过程中不会发生相变,因此由于相变产生的缺陷不会出现,这就使得薄膜中的缺陷减少,从而提高了薄膜的损伤阈值。

4 结 论

本文提出了 ZrO_2 薄膜的相变模型并用试验验证了该模型。电子束蒸发过程中,单斜相的 ZrO_2 材料发生相变导致薄膜中的缺陷大量增加,缺陷会成为薄膜的吸收中心和初始破坏点,使薄膜的损伤阈值降低。添加 Y_2O_3 的 ZrO_2 材料是以高温相存在,在蒸发过程中不会发生相变,因此缺陷密度低,薄膜的损伤阈值提高。

参考文献:

- [1] Boulouz M, Boulouz A, Giani A, et al. Influence of substrate temperature and target composition on the properties of yttria-stabilized zirconia thin films grown by R. F. reactive magnetron sputtering[J]. *Thin Solid Films*, 1998, **323**(1-2): 85-92.
- [2] Amor S B, Rogier B, Band G. Characterization of zirconia films deposited by R. F. magnetron sputtering[J]. *Mater Sci Eng B*, 1998, **57**(1): 28-39.
- [3] P Mengucci P, Barucca G, Caricato A P, et al. Effects of annealing on the microstructure of yttria-stabilised zirconia thin films deposited by laser ablation[J]. *Thin Solid Films*, 2005, **478**(1-2): 125-131.
- [4] Boulouz M, Tcheliébou F, Boyer A. Electrical and optical properties of magnetron-sputtered Y_2O_3 stabilized ZrO_2 thin films[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 1997, **17**(14): 1741-1748.
- [5] Pawlewicz W T, Hays D D. Microstructure control for sputter-deposited ZrO_2 , $ZrO_2 \cdot CaO$ and $ZrO_2 \cdot Y_2O_3$ [J]. *Thin Solid Films*, 1982, **94**(1): 31-45.
- [6] Tcheliébou F, Boulouz M, Boyer A. Electrical behaviour of thin ZrO_2 films containing some ceramic oxides[J]. *Mater Sci Eng B*, 1996, **38**(1-2): 90-95.
- [7] Levichkova M, Mankov V, Starbov N, et al. Structure and properties of nanosized electron beam deposited zirconia thin films[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2001, **141**(1): 70-77.
- [8] 程丙勋, 吴卫东, 何智兵, 等. 溅射功率对直流磁控溅射 Ti 膜结构的影响[J]. 强激光与粒子束, 2006, **18**(6): 961-964. (Cheng B X, Wu W D, He Z B, et al. Effects of sputtering power on structure and properties of Ti films deposited by DC magnetron sputtering. *High Power Laser and Particle Beams*, 2006, **18**(6): 961-964)
- [9] 王兴军, 曹保胜, 雷明凯. Sol-gel 法制备 $Er^{3+}-Yb^{3+}$ 共掺杂 Al_2O_3 粉末光致发光特性[J]. 光子学报, 2004, **33**(8): 935-938. (Wang X J, Cao B S, Lei M K. Photoluminescence properties of $Er^{3+}-Yb^{3+}$ codoped Al_2O_3 powders prepared by sol-gel method. *Acta Photonica Sinica*, 2004, **33**(8): 935-938)
- [10] Stefanov P, Stoychev D, Valov I, et al. Electrochemical deposition of thin zirconia films on stainless steel 316 L[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2000, **65**(2): 222-225.
- [11] Scott H G. Phase relationships in the Zirconia-Yttria system[J]. *J Mater Sci*, 1975, **10**(9): 527-535.
- [12] Poulingue M, Ignat M, Dijon J. The effects of particle pollution on the mechanical behaviour of multilayered system[J]. *Thin Solid Films*, 1999, **348**(1-2): 215-221.

Phase transition model analysis of ZrO_2 thin film deposited by electron-beam evaporation

WU Shi-gang

(School of Materials Science and Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255049, China)

Abstract: Temperature induced phase transition model was brought forward in this paper. ZrO_2 and YSZ thin films were prepared by electron-beam evaporation method and their laser induced damage thresholds (LIDT) were measured; Moreover, structure of ZrO_2 and YSZ coating materials and thin films was tested by X-ray diffraction. These results indicate that ZrO_2 coating material and thin films are monoclinic phase and YSZ coating material and thin films are cubic phase; LIDT of 7% and 13% mole fraction YSZ thin film are 18.7 J/cm² and 19.4 J/cm² respectively which is higher than that of ZrO_2 thin film 12.2 J/cm². The reason is that ZrO_2 material is prone to lase phase transition and defects, during the course of evaporation while YSZ material is not. The defects would become absorptive centers and initial breakdown points, so the LIDT of ZrO_2 thin film will decrease.

Key words: ZrO_2 thin film; Phase transition model; Defect; X-ray diffraction; Laser induced damage threshold