

文章编号: 0258-7025(2008)Supplement2-0037-05

# 磁控溅射 YSZ 薄膜的激光损伤阈值

李朝阳<sup>1</sup> 邢光建<sup>2</sup> 杨永军<sup>3</sup> 江 伟<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 北京印刷学院等离子体实验室, 北京 102600  
<sup>2</sup> 北京石油化工学院材料科学与工程系, 北京 102617  
<sup>3</sup> 北京长城测量技术研究所, 北京 100095

**摘要** 利用射频磁控溅射方法在不同衬底上制备出掺  $Y_2O_3$  8% 的 YSZ 薄膜, 用 X 射线衍射、原子力显微镜 (AFM)、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: 随着退火温度的升高, 薄膜结构依次从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 颗粒随退火温度升高逐渐增大, 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 °C 到 1100 °C 变化范围内晶粒大小从 20.9 nm 增大到 42.8 nm; 同时根据 ISO11254-1 激光损伤测试标准对光学破坏阈值进行了测量, 发现与其他电子束方法制备的 YSZ 薄膜损伤阈值结果比较, 溅射法制备的薄膜损伤阈值有了一定程度的提高。

**关键词** 薄膜; YSZ; 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: 10.3788/CJL200835s2.0037

## Laser Induced Damage Threshold of YSZ Films Prepared by RF Magnetron Sputtering

Li Chaoyang<sup>1</sup> Xing Guangjian<sup>2</sup> Yang Yongjun<sup>3</sup> Jiang Wei<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Plasma Physics and Material Laboratory, Beijing Institute of Graphic Communication, Beijing 102600  
<sup>2</sup> Department of Materials Science and Technologies, Beijing Institute of Petrochemical Technologies, Beijing 102617  
<sup>3</sup> Changcheng Institute of Metrology & Measurement, Beijing 100095

**Abstract** In this study, yttrium stabilized zirconia films ( $ZrO_{2(1-0.08)}Y_2O_{3(0.08)}$ ) have been prepared by R. F. magnetron sputtering evaporation on different types of substrates. The film properties such as structure, surface properties, optical characters are studied by XRD, AFM, SEM and spectrophotometer respectively. The effect of annealing on the structure and optical properties is investigated. The results indicate the film structure undergoes from amorphous to tetragonal phase then ultimately to tetragonal and monoclinic phase with the increase of annealing temperature. AFM analysis shows the size of YSZ particles enlarges with the increase of temperature and the surface roughness is also increased. XRD results show the crystallization is accelerated with the annealing temperature. The crystal size is increased from 20.9 nm of 400 °C to 42.8 nm of 1100 °C. Then the film damage threshold is measured with a nanosecond laser according to the ISO11254-1 standard. The results indicate the films structure has great influence on the laser induced damage thresholds. Compared with the results reported by EB evaporation method, the damage threshold of magnetron sputtering has been raised with a certain extent.

**Key words** thin films; YSZ; annealing; surface roughness; laser induced damage threshold

## 1 引 言

激光系统中光学薄膜的抗损伤能力直接关系到激光功率和能量的提高, 而高功率大能量激光器在激光加工、国防应用、科学研究等方面具有重要的应

用前景, 随着激光系统向高功率、高能量方面发展, 光学薄膜抗损伤能力的研究成为近年来的研究热点<sup>[1~3]</sup>。光学薄膜在强激光辐照下的损伤机制较为复杂, 制备工艺、表面质量、杂质缺陷等因素都会影

基金项目: 北京市教委科技面上发展项目(KM200710015002)资助课题。

作者简介: 李朝阳(1973—), 男, 博士, 讲师, 主要从事光学薄膜制备和损伤研究。Zhaoyang2050@163.com

响到薄膜的激光损伤阈值,薄膜的性质最终取决于它的微观结构和组成,因此,深入了解其微观结构和组成,研究其对薄膜抗激光破坏能力的影响,对于制备高抗激光损伤薄膜来说有着重要意义。目前常用的光学镀膜材料主要有  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$  等,其中,  $\text{ZrO}_2$  具有折射率高、光谱透明范围宽、对可见光和红外波段都是低吸收和低散射等优点,同时化学稳定性好、激光损伤阈值高、热导率低,被广泛用做高抗激光损伤光学薄膜<sup>[4~7]</sup>。通常,  $\text{ZrO}_2$  存在单斜、四方和立方三种晶型,低温制备的  $\text{ZrO}_2$  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  $\text{ZrO}_2$  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,可通过掺杂少量的  $\text{Y}_2\text{O}_3$  可以起到晶型稳定和改善薄膜光学性能的作用<sup>[8,9]</sup>。

二氧化锆薄膜的制备方法有很多种,包括电子束蒸发、磁控溅射、溶胶凝胶、脉冲激光沉积、分子束外延生长、化学汽相沉积等。磁控溅射法具有大面积成膜,沉积速率高,沉积薄膜成分可控,膜基附着力好,结构致密,薄膜表面性能优良等优点,被广泛用于制备光学薄膜。本文中,利用射频磁控溅射制备了掺  $\text{Y}_2\text{O}_3$  8% 的二氧化锆薄膜,并经不同的温度退火(400 °C、600 °C、800 °C、1100 °C),研究其不同晶体结构和表面特性对薄膜光学性质的影响,同时根据 ISO11254-1 激光损伤测试标准对光学破坏阈值进行了测量,与其他电子束方法制备的 YSZ 薄膜损伤阈值结果比较,发现溅射法制备的薄膜损伤阈值有了一定程度的提高。

## 2 实 验

### 2.1 薄膜制备和测试

采用沈科仪公司生产的多功能三靶共溅射薄膜系统制备 YSZ 薄膜,背底真空约  $9 \times 10^{-4}$  Pa,衬底采用 K9 玻璃和单晶硅片,溅射前衬底经丙酮、去离子水、乙醇溶液各超声清洗 15 min,然后氮气吹干。靶材为掺  $\text{Y}_2\text{O}_3$  8% 的  $\text{ZrO}_2$  (直径 60 mm,厚度 3 mm,购自北京有色金属研究总院),靶基距离 70 mm。工作气体为高纯 Ar 和  $\text{O}_2$ ,总气压为 3 Pa,通过分别调节两种气体的流量来控制气体中氧压比,实验中设定 0%~10% 之间,以调节成膜 Zr、O 成分,射频溅射功率 200 W,时间 90 min。为制备均匀膜层,溅射时样品台旋转,旋转速率 6 r/min。样品大气环境下经不同温度退火处理以

改善其结构和表面粗糙度。

薄膜晶体结构用理学 D/Max2000PC 型 X 射线衍射仪(XRD)检测,管压 40 kV,管流 20 mA,扫描速度  $4^\circ/\text{min}$ ;采用 GBC-Cintra303 型紫外可见分光光度计测量薄膜透射率;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。

### 2.2 激光损伤阈值测量

激光损伤实验根据国际标准 ISO11254-1:1-ON-1 进行,即在样品上每一点仅进行一次光照射,实验装置如图 1 所示,采用闪光灯抽运的  $\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}$  被动调 Q Ce、Nd 双掺 YAG 激光器,频率 1 Hz,输出波长 1064 nm,脉宽 10 ns,最大能量 30 mJ,能量不稳定性小于  $\pm 5\%$ ,激光的光强分布为高斯型,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。通过两片偏振片实现对激光能量的调节,实时采集激光能量,并经透镜聚焦后入射样品表面,透镜焦距 80 mm,在样品上每隔 2 mm 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。

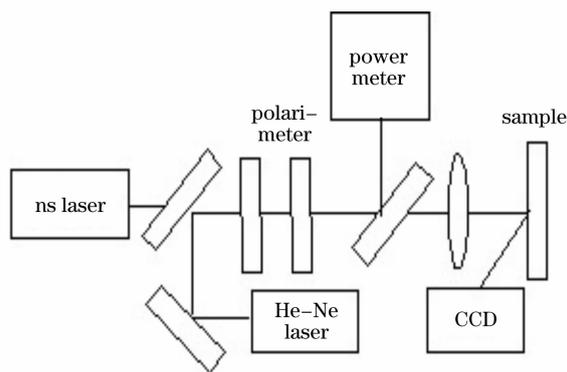


图 1 纳秒激光损伤实验示意图

Fig. 1 Scheme of nanosecond-laser damage measurements

## 3 结果和讨论

### 3.1 薄膜结构

图 2 所示为不同退火温度对室温制备 YSZ 薄膜的 X 射线衍射(XRD)谱,温度分别为 100, 400, 600, 800, 1100 °C,由于溅射时间较长,阴极靶材

有一定程度的温升，大约为 100 °C。由图 2 可以看出，退火对 YSZ 薄膜的结构影响显著，室温下制备的 YSZ 薄膜样品中没有衍射峰出现，为非晶态，随着温度的升高，薄膜样品出现了明显的结晶现象，其中位于  $2\theta = 30.3^\circ, 35.1^\circ, 50.5^\circ$  和  $60.5^\circ$  的峰分别是四方相 YSZ 的 (111)、(200)、(220) 和 (311) 晶面，(111) 晶向的强度逐渐增大，说明薄膜的结晶程度增强，且具有 (111) 面择优生长的特点。当退火温度达到 1100 °C 时，XRD 衍射图谱有新峰出现，位于  $28.3^\circ, 31.5^\circ, 36.1^\circ, 44.7^\circ$  的衍射峰分别归属于单斜相的 ( $\bar{1}11$ )、(111)、( $\bar{2}01$ ) 和 (211) 面，说明此时薄膜为四方相与单斜相的混合物，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在低温生长时，由于原子不具有足够的动能在衬底表面扩散和迁移，以形成长程有序的晶体结构，因此薄膜表现为非晶；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 Garvie 等<sup>[10]</sup>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 30 nm，当退火温度升高到 1100 °C 时，晶核尺寸进一步增大，YSZ 薄膜中  $Y_2O_3$  的晶型稳定性作用降低，薄膜向六方晶型转变。

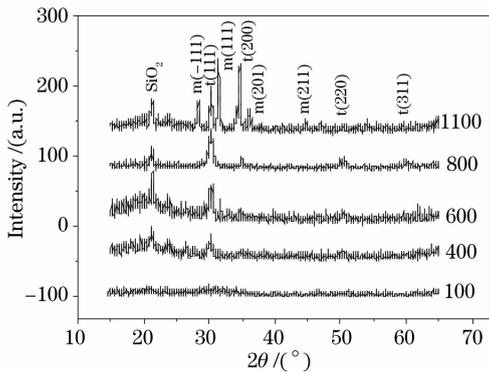


图 2 不同退火温度下 XRD 谱图

Fig. 2 XRD pattern of YSZ films under different annealing temperature

由 X 射线衍射谱对主要衍射峰的半峰全宽进行拟合，根据 Scherrer 公式计算出 YSZ 晶粒尺寸大小，晶粒尺寸  $D$  可表示为  $D = k\lambda / (\beta \cos \theta)$ ，其中  $k$  为常数，通常取 0.89， $\beta$  为衍射半峰全宽，换算为弧度， $\lambda$  为 Cu 靶的特征 X 射线波长，为 0.1542 nm， $\theta$  为布拉格衍射角。图 3 给出了计算结

果，可以看出，随退火温度升高，薄膜晶粒平均尺寸不断增大，在 1100 °C 下，晶粒尺寸达到了 42.8 nm。这仍然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。

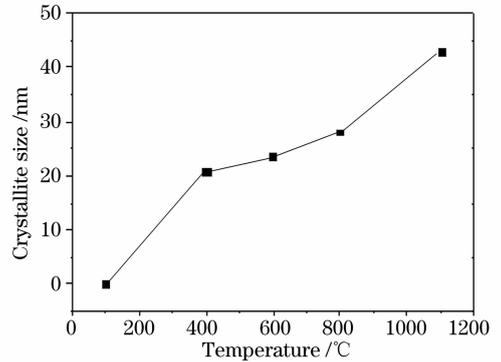


图 3 YSZ 晶粒尺寸随退火温度的变化关系

Fig. 3 The grain size of YSZ films versus the annealing temperature

### 3.2 薄膜的透过率曲线

图 4 所示为沉积在 K9 玻璃上的 YSZ 薄膜透射光谱，膜厚 420 nm，退火温度为 400 °C。由图 4 可见，YSZ 薄膜在可见光和红外波段具有很好的光学透射性，在 300 ~ 900 nm 范围内透射率均超过 90%，分别在 329 nm、390.5 nm、511 nm 处透射率达到最大值，薄膜在紫外波段产生强烈吸收，当波长小于 300 nm 时透射率已经低于 80%，截止透过波长大约 250 nm。同时测定了不同退火温度下的样品透射率曲线，由于高温下玻璃衬底软化，温度处理截至 800 °C，结果显示退火温度对 YSZ 薄膜透过率影响不明显。

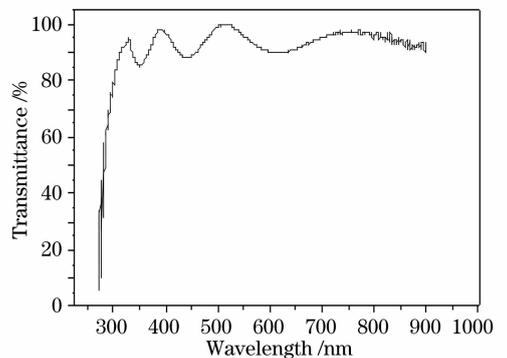


图 4 400 °C 退火后样品的透射光谱特性

Fig. 4 Transmission spectrum of YSZ film annealed under 400 °C

### 3.3 表面形貌

YSZ 薄膜经过不同温度退火处理 180 min, 用原子力显微镜对其表面形貌进行表征, 如图 5 所示, 其中图 5(a), (b), (c), (d) 分别为室温、400、800 和 1100 °C。由图 5 可以看出, 低温生长的 YSZ 薄膜表面为纳米结构, 具有一定的取向, 颗粒大小分布均匀, 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

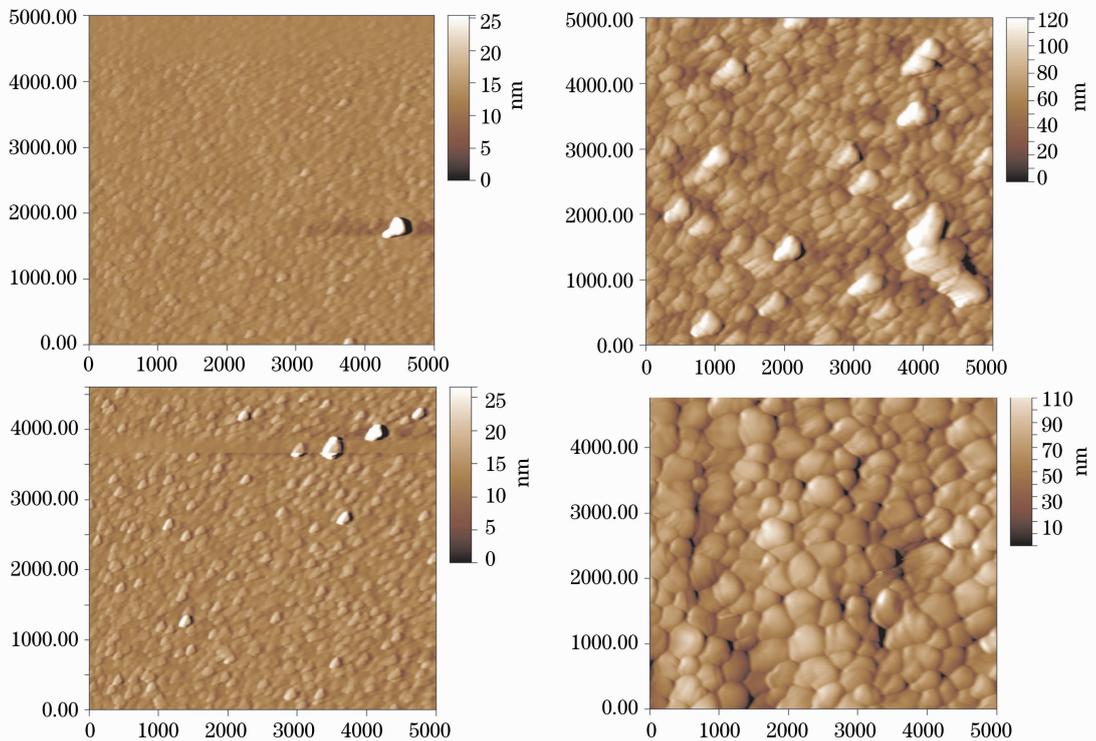


图 5 不同退火温度下的 YSZ 薄膜 AFM 形貌

Fig. 5 AFM image of YSZ films under different annealing temperature

同时, 对薄膜的表面粗糙度  $R_a$  进行分析, 在室温和较低退火温度情况下, 表面粗糙度随退火温度的增加呈降低趋势, 但变化不明显, 400 °C 处理后的  $R_a$  约 1.3 nm, 这是由于随着温度的升高, 薄膜结构逐渐从非晶向四方晶型晶化, 引起表面颗粒重排并相互粘接, 填充了溅射作用下的薄膜表面缺陷, 薄膜表面更加致密均匀。而在高温退火处理时, 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,  $R_a$  也随之增大, 图 5(d) 中的  $R_a$  增大到约 14.5 nm。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。AFM 结果表明, 适当的退火温度对提高薄膜

粒较小, 随退火温度升高表面晶粒逐渐长大并相互聚集, 结合 XRD 分析, 这些晶粒大部分属于四方结构。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, 这些大晶粒具有明显的取向特征, 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 500 nm。

表面平整度有利, 高温处理则会增大表面粗糙度, 将影响到薄膜的光学性能。

### 3.4 激光损伤结果分析

图 6 是不同退火温度下 YSZ 薄膜的损伤阈值, 在温度 400 °C 退火处理后的样品激光损伤阈值最高, 达 26.3 J/cm<sup>2</sup>, 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致密化, 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, 伴随有更大的表面

粗糙度,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。与电子束蒸镀 YSZ 薄膜激光损伤阈值的报道相比较,溅射法沉积的薄膜损伤阈值有了较大的提高<sup>[4~6]</sup>。图 7 给出了 400 °C 退火样品激光损伤后典型的烧孔形貌,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,此特征符合纳秒脉冲激光作用下材料的烧蚀机制,损伤为膜层的本征损伤,即纳秒激光对 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。损伤结果表明,样品表面形貌、缺陷类型和晶体结构是影响激光损伤阈值的重要因素,通过制备高质量的物理膜,同时减小缺陷和杂质数量,可以提高物理膜的激光损伤阈值。

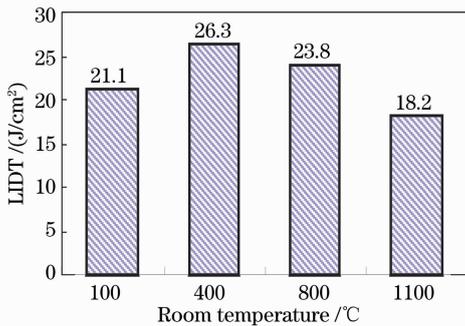


图 6 退火对激光损伤阈值的影响

Fig. 6 Influence of annealing on the laser induced damage threshold

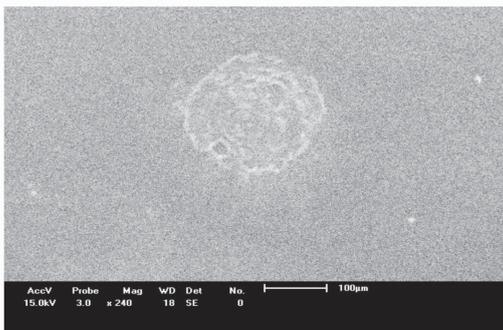


图 7 YSZ 薄膜纳秒激光损伤形貌

Fig. 7 Damage morphology of YSZ film irradiated by nano-second laser

## 4 结 论

采用射频磁控溅射方法制备了  $ZrO_{2(1-0.08)}Y_2O_{3(0.08)}$  薄膜,并进行了纳秒激光损伤阈值的测

试,研究了不同退火温度下薄膜结构和表面特性对损伤阈值的影响。结果表明,随着退火温度的提高,薄膜结构结晶程度增强,薄膜经历非晶至四方再向四方和单斜混合相的转变,同时薄膜表面粗糙度增大。薄膜表面的不平整和较大的晶粒尺寸不利于激光损伤阈值的提高,在一定温度的退火下可以改善薄膜的表面粗糙度和消除薄膜缺陷,可以有效提高激光损伤阈值,在温度 400 °C 时 YSZ 薄膜的激光损伤阈值达到 26.3 J/cm<sup>2</sup>。

## 参 考 文 献

- 1 Lei Yuan, Yuanan Zhao, Congjuan Wang. Effect of SiO<sub>2</sub> protective layer on the femtosecond laser-induced damage of HfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> multilayer high-reflective coatings [J]. *Applied Surface Science*, 2007, **253**: 3450~3454
- 2 Jianke Yao, Zhengxiu Fan, Yunxia Jin *et al.*. Investigation of damage threshold to TiO<sub>2</sub> coatings at different laser wavelength and pulse duration [J]. *Thin Solid Films*, 2008, **516**: 1237~1241
- 3 Tan Hengying, Liu Pengcheng, Shi Baixuan. Non destructive testing of laser induced damage in optical thin films by laser photothermal deflection image[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2005, **34**(1): 158~160  
谈恒英,刘鹏程,施柏焯. 激光光热偏转成像法无损检测光学薄膜的激光损伤[J]. *光子学报*, 2005, **34**(1): 158~160
- 4 Shi Gang Wu, Hong Ying Zhang, Guang Lei Tian *et al.*. Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stabilized ZrO<sub>2</sub> thin films deposited by electron beam evaporation: Structural, morphological characterization and laser induced damage threshold [J]. *Applied Surface Science*, 2006, **253**: 1561~1565
- 5 Ma Ping, Chen Songlin, Hu Jianping *et al.*. Studies on the micro structure and laser damage threshold of ZrO<sub>2</sub> thin films deposited at different parameters[J]. *Acta Optica Sinica*, 2005, **25**(7): 994~998  
马平,陈松林,胡建平. 不同沉积参量下 ZrO<sub>2</sub> 薄膜的微结构和激光损伤阈值[J]. *光学学报*, 2005, **25**(7): 994~998
- 6 Zhang Dongping, Zhao Yuanan, Fan Shuhai. Influences of oxygen partial pressure on the laser induced damage threshold of ZrO<sub>2</sub> film[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2005, **17**(1): 9~12  
张东平,赵元安,范树海. 氧分压对 ZrO<sub>2</sub> 薄膜激光损伤阈值的影响[J]. *强激光与粒子束*, 2005, **17**(1): 9~12
- 7 Luo Aiyun, Shen Jun, Yang Fan *et al.*. Modification and laser damage resistance of zirconia thin films[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2006, **18**(9): 1486~1490  
罗爱云,沈军,杨帆. ZrO<sub>2</sub> 薄膜的改性及抗激光损伤研究[J]. *强激光与粒子束*, 2006, **18**(9): 1486~1490
- 8 P. Briois, F. Lapostolle, V. Demange. Structural investigations of YSZ coatings prepared by DC magnetron sputtering [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2007, **201**: 6012~6018
- 9 I. M. Ochando, M. Vila, C. Prieto. Optical and structural study of EB-PVD ZrO<sub>2</sub> thin films[J]. *Vacuum*, 2007, **81**: 1484~1488
- 10 R. C. Garvie. The occurrence of metastable tetragonal zirconia as a crystallite size effect[J]. *J. Phys. Chem.*, 1965, **69**(4): 1239~1243