

文章编号: 0258-7025(2009)05-1195-05

# 氧分压和沉积速率对 YSZ 薄膜残余应力的影响

肖祁陵<sup>1,2</sup> 邵淑英<sup>1</sup> 邵建达<sup>1</sup> 范正修<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800; <sup>2</sup> 中国科学院研究生院, 北京 100039)

**摘要** 采用摩尔分数为 7% 的  $Y_2O_3$  掺杂的  $ZrO_2$  混合烧结料为原料, 在不同的氧分压和沉积速率下用电子束蒸发方法沉积氧化钇稳定氧化锆 (YSZ) 薄膜样品。利用 ZYGO Mark III-GPI 数字波面干涉仪对 YSZ 薄膜的残余应力进行了研究, 讨论了氧分压和沉积速率等工艺参量对残余应力的影响。实验结果表明, 不同氧分压和沉积速率下, YSZ 薄膜的残余应力均为张应力; 应力值随氧分压的升高先增大后减小, 随沉积速率的增加单调增加。热应力对薄膜所呈现的张应力性质起着决定性作用, 同时应力值的大小受本征应力和附加应力的影响。通过对样品的 X 射线衍射 (XRD) 测试, 结合薄膜微结构的变化, 对应力的形成原因进行了解释。

**关键词** 薄膜; 残余应力; YSZ 薄膜; 氧分压; 沉积速率

中图分类号 O 484.1 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL20093605.1195

## Influences of Oxygen Partial Pressure and Deposition Rate on Residual Stress of YSZ Thin Films

Xiao Qiling<sup>1,2</sup> Shao Shuying<sup>1</sup> Shao Jianda<sup>1</sup> Fan Zhengxiu<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

<sup>2</sup> Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China

**Abstract** Yttria-stabilized zirconia (YSZ) films have been prepared by electron beam evaporation at different oxygen partial pressures and deposition rates, using the starting material made of 7% (mol fraction)  $Y_2O_3$  (99.99%) mixed with  $ZrO_2$  (99.99%) powder. The residual stress of YSZ films was measured by viewing the substrate deflection using an optical interference method. The influences of oxygen partial pressures and deposition rates on residual stress were studied. The results show that residual stress of all the samples is tensile. The value of stress decreases with the increase of oxygen partial pressure, then increases with the further increase of oxygen pressure, and increases monotonously with deposition rate increase. The thermal stress plays an important role in the total stress. The value of residual stress is influenced by variations of intrinsic stress and extrinsic stress. In addition, the microstructure of the YSZ films was characterized by X-ray diffraction (XRD). The causes of residual stress were given with microstructure changes.

**Key words** thin films; residual stress; YSZ films; oxygen partial pressure; deposition rate

## 1 引言

氧化钇稳定的氧化锆 (YSZ) 薄膜具有优良的机械性能和热物性能, 广泛用于高温结构材料和热障涂层等领域<sup>[1~3]</sup>。稳定的单一立方相 YSZ 薄膜克服了氧化锆相变伴随的体积变化带来的危害, 具有高折射率、从深紫外到中红外波段的低吸收及很高的脉冲激光破坏阈值等优良特性, 而被广泛应用于光学领域。残余应力是影响光学元器件甚至整个光

学系统性能及可靠性的重要因素, 过大的张应力或压应力都会引起薄膜表面破损, 使生产成本不断提高, 极大地限制了光学薄膜的使用性能<sup>[4]</sup>。同时应用于各种光学系统中的薄膜元件的基底必须保持绝对平整, 这一点对于基底面形变化会导致反射入射波前发生畸变的光学仪器来说更是非常关键的。因此, 了解和控制 YSZ 薄膜的应力随工艺参数的变化, 对其在光学薄膜方面的应用极其重要。

收稿日期: 2008-05-13; 收到修改稿日期: 2008-09-05

基金项目: 国家自然科学基金 (10704078) 资助项目。

作者简介: 肖祁陵 (1980—), 女, 博士研究生, 主要从事光学薄膜应力表征及产生机制的研究。E-mail: xql324@126.com

导师简介: 邵建达 (1964—), 研究员, 博士生导师, 主要从事光学薄膜方面的研究。E-mail: jdshao@mail.shnc.ac.cn

制备 YSZ 薄膜的方法很多<sup>[5~8]</sup>,如化学气相沉积, sol-gel 法和物理气相沉积法等。电子束物理气相沉积(EB-PVD)技术具有加工材料范围广、沉积速率高、工艺可重复性好等优点,被广泛用于制备单层、多层光学薄膜等领域<sup>[9,10]</sup>。通过改变工艺参数获得不同的薄膜结构是一种有效的控制薄膜性能的方法。本文应用数字波面干涉仪, X 射线衍射(XRD)仪等设备对电子束蒸发摩尔分数为 7% 的 YSZ 薄膜的残余应力特性及微结构进行了检测, 分析讨论了沉积速率、氧分压等工艺参数对残余应力的影响, 并结合薄膜微结构的变化, 对应力的形成原因进行了解释。

## 2 实验方法

### 2.1 样品制备

YSZ 薄膜样品在 ZZS-550 型真空物理气相沉积镀膜系统中用电子束蒸发方法沉积而成, 基底材料为  $\phi 30 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$  BK7 玻璃片。镀膜前先将基片放在丙酮或乙醇中进行超声波清洗, 然后清洗、烘干。镀膜材料为摩尔分数 7%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  掺杂的  $\text{ZrO}_2$  的混合烧合物<sup>[11]</sup>。所有的样品都在沉积温度为  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  时沉积, 镀膜过程本底真空度为  $2.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 。在研究氧分压因素对残余应力影响时, 选择的沉积速率为  $0.4 \text{ nm/s}$ , 氧分压分别为  $2.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ ,  $1.0 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ ,  $2.0 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ ; 在研究沉积速率因素对残余应力的影响时, 选择的真空度为  $1.0 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ , 沉积速率分别为  $0.4 \text{ nm/s}$ ,  $0.8 \text{ nm/s}$  和  $1.2 \text{ nm/s}$ 。采用光电极值法对薄膜厚度进行监控, 控制波长为  $550 \text{ nm}$ , 膜厚在  $550 \sim 590 \text{ nm}$  范围内。

### 2.2 样品测试

当薄膜沉积在具有一定厚度和弹性的基片上时, 由于应力的作用将发生弯曲。利用 ZYGO Mark III-GPI 数字波面干涉仪可以测量出基片镀膜前后的曲率半径, 通过镀膜前后基片曲率半径的变化, 应力可由斯托尼(Stoney)公式<sup>[12]</sup>给出

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

式中  $t_s$  和  $t_f$  分别为基底和薄膜的厚度,  $E_s = 81 \text{ GPa}$  和  $\nu_s = 0.208$  分别为基底的弹性模量和泊松比,  $R_1$ ,  $R_2$  分别为镀膜前后基片的曲率半径。当应力值为负时, 薄膜受到压应力; 当应力值为正时, 薄膜受到张应力。

采用 Dmax-2500 型 X 射线衍射仪, 在普通的粉末衍射模式下, 表征了镀膜材料的结构。衍射角  $2\theta$

变化范围为  $20^\circ \sim 80^\circ$ , 步长为  $0.02^\circ$ 。由于沉积的薄膜较薄, 其衍射强度太低, 因此采用掠入射 X 射线衍射技术表征薄膜的显微结构。入射角为  $0.5^\circ$ 。由 X 射线衍射谱图拟合出衍射峰的半峰全宽(FWHM); 根据谢乐(Scherrer)公式, YSZ 晶粒尺寸  $D$  可表示为  $D = k\lambda / (\beta \cos \theta)$ , 其中系数  $k = 0.9$ ,  $\beta$  为衍射峰半峰全宽,  $\lambda$  为 X 射线波长 ( $0.154056 \text{ nm}$ ),  $\theta$  为布拉格衍射角。

利用 Perkin Elmer 公司生产的 Lambda900 分光光度计(仪器透射率测量精度  $\pm 0.08\%$ ) 测量样品的透射光谱, 波长分辨率为  $1 \text{ nm}$ , 测量的范围为  $300 \sim 1200 \text{ nm}$ 。薄膜厚度和折射率是用包络法<sup>[13]</sup> 拟合透射光谱得到的。

## 3 实验结果与分析

薄膜最终存在的应力是各种因素所引起的应力分量的总和, 这些应力分量包括起源于薄膜生长过程中的结构不完整性(如杂质、空位、晶粒边界、位错和层错等), 表面能态的存在以及薄膜与基体界面间的晶格错配等诸多因素所决定的内应力( $\sigma_{in}$ ), 薄膜与基底热膨胀系数不同引起的热应力( $\sigma_{th}$ ) 及外加载荷作用引起的外应力、水分吸收等引起的附加应力( $\sigma_{ext}$ )。故有<sup>[14]</sup>

$$\sigma = \sigma_{in} + \sigma_{th} + \sigma_{ext}, \quad (2)$$

其中热应力<sup>[15]</sup> 可表示为

$$\sigma_{th} = \left( \frac{E_f}{1-\nu_f} \right) (\alpha_f - \alpha_s) (T_1 - T_0), \quad (3)$$

式中  $E_f = 200 \text{ GPa}$ ,  $\nu_f = 0.25$  分别为薄膜的杨氏模量和泊松比,  $\alpha_s, \alpha_f$  分别为基底和薄膜的热膨胀系数,  $T_1, T_0$  分别为沉积时的温度和测量时的环境温度。

### 3.1 不同氧分压的影响

图 1 所示为 YSZ 薄膜中的应力与氧分压的变

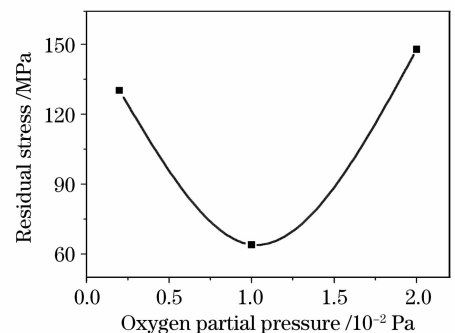


图 1 YSZ 薄膜残余应力与氧分压的关系

Fig. 1 Residual stress versus oxygen partial pressure

化关系。从图中可以看出,不同氧分压下沉积的薄膜皆为张应力。随着氧分压的增大,应力值先增大后减小。当氧分压为 $1.0 \times 10^{-2}$  Pa时,薄膜具有最小的残余应力,其值为64 MPa。

蒸发沉积的 YSZ 薄膜所有的样品都在相同的温度下沉积,假定样品的热膨胀系数相同,则沉积的薄膜具有相同的热应力。薄膜的热膨胀系数 $\alpha_f = 10.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [16]高于基底热膨胀系数 $\alpha_s = 7.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,且测量温度 $T_0$ 低于沉积温度 $T_1$ 。因此热应力为张应力,根据(3)式其值为273 MPa。对比薄膜应力的变化,说明在氧分压变化过程中,热应力对薄膜所表现的张应力性质起着决定性作用。同时应力大小的变化受其他应力过程的影响,包括由薄膜本身结构决定的本征应力和薄膜沉积后的老化及吸附等因素引起的附加应力。由总的残余应力值和热应力值可计算得知 YSZ 薄膜本征应力均为压应力,且随氧分压的变化趋势与总的残余应力变化趋势相反。这是因为在 $\text{ZrO}_2$ 材料中添加 $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,一定量的 $\text{Y}^{3+}$ 离子取代 $\text{Zr}^{4+}$ 离子的位置时,为了保持材料的局部电中性而在点阵中引入氧空位,分布在 $\text{ZrO}_2$ 内 $\text{Zr}^{4+}$ 离子周围的空位不仅降低了局部氧氧之间的排斥力,使配位层产生较大的畸变;并且 $\text{Y}^{3+}$ 离子半径(0.09 nm)大于 $\text{Zr}^{4+}$ 离子半径(0.08 nm)会导致摩尔体积增大,使得薄膜产生本征压应力。另一方面,掺杂在一定程度上促进了阳离子的体扩散,使掺杂离子会发生界面的偏析,杂质向晶界的迁移,也可认为是产生本征压应力的原因。

用 X 射线衍射仪表征了 YSZ 薄膜的微观结构变化。表 1 为衍射峰强度、衍射峰位置、晶粒尺寸与氧分压的对应关系。晶粒尺寸值由谢乐公式计算。图 2 所示为烧结的膜料及不同氧分压下沉积的 YSZ 薄膜的 X 射线衍射谱。对照标准的 JCPDS 卡片, X 射线衍射结果表明,烧结的膜料为单斜相和立方相的混合物,不同氧分压下沉积的 YSZ 薄膜均为典型的立方萤石型结构,没有出现单斜相。明显的衍射峰位在 $30^\circ, 35^\circ, 50^\circ, 60^\circ$ 左右,分别对应于立方相(111), (200), (220)和(311)晶面。并且样品的择优取向生长方向和晶粒尺寸随氧分压改变。当氧分压低于 $2.0 \times 10^{-3}$  Pa时,薄膜沿(111)方向择优生长,晶粒尺寸为14 nm;当氧分压增大为 $2.0 \times 10^{-2}$  Pa时,薄膜沿(200)方向择优生长,晶粒尺寸略有减小。将表 1 中不同氧分压下沉积的薄膜 c(111)晶面的衍射峰位与标准衍射卡上的数据( $\theta_0 = 30.119^\circ$ )比较,发现不同氧分压下的 $\theta$ 都比 $\theta_0$ 要

大,对应的晶面间距 $d$ 都比 $d_0$ 要小。因为 XRD 测量的为平行于膜面方向的晶面间距,此方向的晶面间距变小说明薄膜在垂直膜面方向产生了收缩,而其平行于膜面方向受到了拉伸,所以薄膜表现出张应力性质;又因为当氧分压为 $1.0 \times 10^{-2}$  Pa时,薄膜的 $\theta$ 与 $\theta_0$ 差值较小,其晶格畸变较小,故其薄膜残余应力也较小。由此看来不同氧分压下沉积的 YSZ 薄膜中的应力是由热应力和薄膜结构的复杂变化引起的本征应力等共同作用的结果。

表 1 衍射峰强度、峰位、晶粒尺寸与氧分压的对应关系

Table 1 Intensity of diffraction peak, peak position and crystallite size versus oxygen partial pressure

Oxygen partial pressure / $10^{-2}$ Pa	Diffraction intensity / (a. u.)		Peak position / ( $^\circ$ )	Crystallite size / nm
	c(111)	c(200)	c(111)	
0.2	1682	954	30.300	14.0
1.0	609	733	30.166	13.9
2.0	562	1042	30.235	12.0

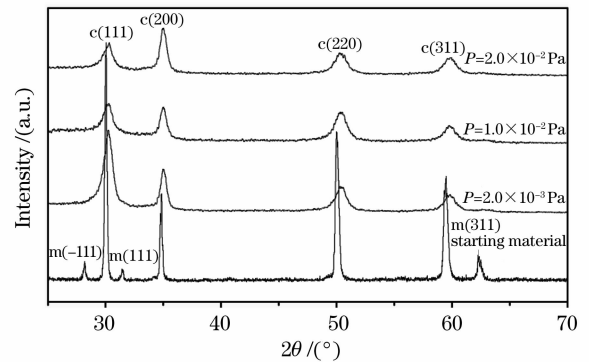


图 2 膜料和不同氧分压下 YSZ 薄膜的 X 射线衍射谱  
Fig. 2 X-ray diffraction spectra of starting material and YSZ thin films deposited at different oxygen pressures

### 3.2 不同沉积速率的影响

YSZ 薄膜应力随沉积速率的变化如图 3 所示。由图可以看出,在沉积温度及其他条件相同的情况下,薄膜中最终应力皆为张应力,且张应力值随沉积速率的增大单调增加。当沉积速率为 $0.4 \text{ nm/s}$ 时,制备的薄膜具有最小的应力。

样品测量是在常温下进行的,不同速率下沉积的薄膜其热应力为张应力,其值为273 MPa。这对薄膜所呈现的张应力性质起着决定性作用,而应力大小的变化受由薄膜本身结构决定的本征应力和薄膜沉积后的老化及吸附等因素引起的附加应力的影响。薄膜应力是多种因素的综合结果,要把各种因素量化比较困难。本征应力与样品的结构密切相

关,为了对这一过程进行更为深入的研究,用 X 射线衍射表征了 YSZ 薄膜的微结构随沉积速率的变化。

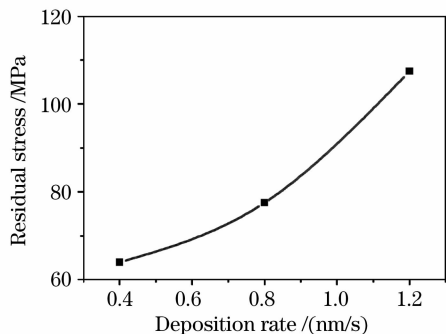


图 3 YSZ 薄膜残余应力与沉积速率的关系

Fig. 3 Residual stress versus deposition rates of YSZ thin films

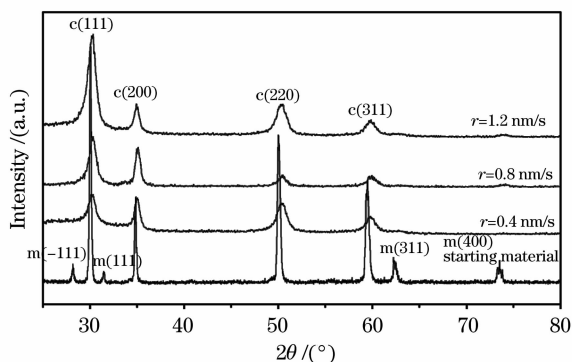


图 4 膜料和不同沉积速率下 YSZ 薄膜的 X 射线衍射谱

Fig. 4 X-ray diffraction spectra of starting material and YSZ thin films deposited at different deposition rates

图 4 为不同沉积速率下 YSZ 薄膜的 X 射线衍射谱,表 2 所列为衍射峰强度、位置及晶粒尺寸与沉积速率的关系。由图 4 结合表 2 数据可以看出,不同速率下沉积的 YSZ 薄膜均只出现立方相结构。明显的衍射峰位在  $30^\circ$ ,  $35^\circ$ ,  $50^\circ$ ,  $60^\circ$  左右,分别对应于立方相(111), (200), (220)和(311)晶面。样品的择优取向生长方向和晶粒尺寸随沉积速率改变。当速率为  $0.4 \text{ nm/s}$  时,薄膜沿(200)方向择优生长;当速率增大时,薄膜沿(111)方向择优生长。薄膜的晶粒尺寸随沉积速率增大而减小。将表 2 中不同速率下沉积的薄膜 c(111)晶面的衍射峰位与标准衍射卡上的数据 ( $\theta_0 = 30.119^\circ$ ) 比较,发现不同速率下的  $\theta$  都比  $\theta_0$  要大,对应的晶面间距  $d$  都比  $d_0$  要小。在 X 射线测量中,所测晶面间距为平行于膜面的晶面之间的距离,平行于膜面的张应力使得薄膜在垂直于膜面方向上发生收缩。因此晶面间距减小说明薄膜存在的应力为张应力;且当速率为  $0.4 \text{ nm/s}$  时,

薄膜的  $\theta$  与  $\theta_0$  差值较小,说明残余应力较小。

表 2 衍射峰强度、峰位、晶粒尺寸与沉积速率的对应关系

Table 2 Intensity of diffraction peak, peak position and crystallite size versus deposition rate

Deposition rate / (nm/s)	Diffraction intensity / (a. u.)		Peak position / ( $^\circ$ )	Crystallite size / nm
	c(111)	c(200)	c(111)	
0.4	609	733	30.166	13.9
0.8	907	805	30.300	10.4
1.2	1962	614	30.244	10.8

## 4 结 论

在本实验条件下,不同氧分压和不同沉积速率下沉积的 YSZ 薄膜的残余应力均为张应力。应力值随氧分压的升高先增大后减小,随沉积速率的增加单调增加。当氧分压为  $1.0 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ ,沉积速率为  $0.4 \text{ nm/s}$  时,沉积的薄膜残余应力值最小。

热应力对薄膜总的残余张应力性质起着决定性作用,应力的大小受热应力、本征应力和外在的附加应力共同作用。选择合适的沉积参量可控制薄膜中残余应力的发展。

沉积的薄膜皆为立方相结构。由于 YSZ 材料从四方相到单斜相的相变伴随着很大的体积变化,这对薄膜的体积稳定性和结合强度非常不利。由此可见,EB-PVD 制备的 YSZ 薄膜表现出了良好的相稳定性和体积稳定性。

## 参 考 文 献

- 1 D. E. Wolfe, J. Singh, R. A. Miller *et al.*. Tailored micro-structure of EB-PVD 8YSZ thermal barrier coatings with low thermal conductivity and high thermal reflectivity for turbine application [J]. *Surf. Coat Tech.*, 2005, **190**:132~149
- 2 G. Laukaitis, J. Dudonis, D. Milcius. Morphology and growth of e-beam deposited YSZ thin films [J]. *Vacuum*, 2007, **81**: 1288~1291
- 3 J. Moon, H. Choi, H. Kim *et al.*. The effects of heat treatment on the phase transformation behavior of plasma-sprayed stabilized  $\text{ZrO}_2$  coatings [J]. *Surf. Coat Tech.*, 2002, **155**:1~10
- 4 Kong Dejun, Zhang Yongkang, Chen Zhigang *et al.*. Effects of laser heat treatment on properties of Ni-P alloy film by chemical deposition [J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(6):871~875  
孔德军,张永康,陈志刚等. 激光热处理对化学沉积 Ni-P 合金薄膜性能的影响[J]. *中国激光*, 2007, **34**(6):871~875
- 5 S. Chevalier, M. Kilo, G. Borchardt *et al.*. MOCVD deposition of YSZ on stainless steels [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2003, **205**:188~195
- 6 Xiao Qiling, He Hongbo, Shao Shuying *et al.*. Influence of deposition temperature on residual stress of yttria-stabilized zir-

- conia thin films [J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(5):1007~1011
- 肖祁陵, 贺洪波, 邵淑英等. 沉积温度对氧化钇稳定氧化锆薄膜残余应力的影响 [J]. *光学学报*, 2008, **28**(5):1007~1011
- 7 Zhang Tianjin, Zhang Duanming, Wang Shiming. The preparation of YSZ films by sol-gol method and their electrical conductivity [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 1997, **25**(4):440~446
- 章天金, 张端明, 王世敏. YSZ 薄膜的溶胶-凝胶法制备及其电导性能 [J]. *硅酸盐学报*, 1997, **25**(4):440~446
- 8 Wu Shigang, Zhang Hongying, Xia Zhiling *et al.*. Structural and optical properties of  $Y_2O_3$  stabilized  $ZrO_2$  thin films [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2007, **36**(6):1092~1096
- 吴师岗, 张红鹰, 夏志林等.  $Y_2O_3$  稳定  $ZrO_2$  薄膜的结构和光学特性 [J]. *光子学报*, 2007, **36**(6):1092~1096
- 9 Shao Shuying, Fan Zhengxiu, Fan Ruiying *et al.*. Influence of deposition temperature on the properties of  $ZrO_2$  films prepared by electron beam evaporation [J]. *Chinese J. Lasers*, 2004, **31**(6):700~704
- 邵淑英, 范正修, 范瑞瑛等. 沉积温度对电子束蒸发沉积  $ZrO_2$  薄膜性质的影响 [J]. *中国激光*, 2004, **31**(6):700~704
- 10 Yanming Shen, Hongbo He, Shuying Shao *et al.*. Influences of thickness ratio of two materials on the residual stress of multilayers [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2007, **5**(Suppl.):S272~S274
- 11 Wu Shigang, Shao Jianda, Yi Kui. Vacuum coating materials of yttria stabilized zirconia and preparation method [P]. China Patent. CN1696328, 200510026560.5
- 吴师岗, 邵建达, 易葵. 氧化钇稳定氧化锆真空镀膜材料及其制备方法 [P]. 中国专利. CN1696328, 200510026560.5
- 12 S. Tamulevicius. Stress and strain in the vacuum deposited thin films [J]. *Vacuum*, 1998, **51**(2):127~138
- 13 Yuan Jingmei, Tang Zhaosheng, Qi Hongji *et al.*. Analysis of optical property for several ultraviolet thin film materials [J]. *Acta Optica Sinica*, 2003, **23**(8):984~988
- 袁景梅, 汤兆胜, 齐红基等. 几种紫外薄膜材料的光学常数和性能分析 [J]. *光学学报*, 2003, **23**(8):984~988
- 14 Li Hengde, Xiao Jimei. Surface and Interface of Materials [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 1990. 146~149
- 李恒德, 肖纪美. 材料表面与界面 [M]. 北京: 清华大学出版社, 1990. 146~149
- 15 Shen Yanming, He Hongbo, Shao Shuying *et al.*. Influences of deposition temperature on residual stress of  $HfO_2$  films prepared by electron beam evaporation [J]. *Chinese J. Lasers*, 2006, **33**(6):827~831
- 申雁鸣, 贺洪波, 邵淑英等. 沉积温度对电子束蒸发  $HfO_2$  薄膜残余应力的影响 [J]. *中国激光*, 2006, **33**(6):827~831
- 16 Hideko Hayashi, Tetsuya Saitou, Naotaka Maruyama *et al.*. Thermal expansion coefficient of yttria stabilized zirconia for various yttria contents [J]. *Solid State Ionics*, 2005, **176**:613~619