

不同基底上 $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 多层膜的力学性能

王 河^{1,2} 贺洪波¹ 张伟丽¹

(¹ 中国科学院上海光学精密机械研究所强激光材料重点实验室, 上海 201800)

² 中国科学院大学, 北京 100049

摘要 用电子束蒸发技术在 K9 玻璃及 YAG 晶体上沉积了 $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 多层膜, 采用纳米划痕仪对薄膜的力学性能进行了研究。实验结果表明: 沉积在 YAG 和 K9 的多层膜弹性模量分别为 34.8 GPa 和 38.5 GPa, 基底对薄膜的弹性模量影响较小; YAG 和 K9 上薄膜的粘附失效临界附着力分别为 5 mN 和 7 mN, 薄膜与 YAG 基底的结合状态较 K9 基底的差, 并且呈现不同破坏模式。从薄膜之间及膜基界面处的界面结合状态和弹性模量两方面分析解释了 YAG 基底和 K9 基底上薄膜的不同力学行为。

关键词 薄膜; $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 多层膜; YAG 晶体; K9 玻璃; 力学性能

中图分类号 TB43 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201340.0707003

Mechanical Properties of $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ Thin Films on Different Substrates

Wang He^{1,2} He Hongbo¹ Zhang Weili¹

(¹ Key Laboratory of Materials for High Power Laser, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China
² University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract The $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ films are deposited on K9 glass and $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) crystal substrates by electron beam technology respectively. Nano-scratch tests are taken to investigate the mechanical properties of films respectively. The results show that the modulus of the films deposited on K9 and YAG are 34.8 GPa and 38.5 GPa respectively and the substrates have few effect on the elasticity modulus of the films. The adhesive force of the film is 7 mN on K9 substrate and 5 mN on YAG, and they present different failure modes. This can be attributed to the weak adhesion and large divergence of modulus between film and YAG crystal. The chemical binding state and elasticity modulus between the film and the substrate are taken to explain the different mechanical behaviors of the films on YAG and K9 substrates.

Key words thin films; $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ multilayer film; YAG crystal; K9 glass; mechanical property

OCIS codes 160.3380; 310.1210; 310.6870

1 引 言

由于 YAG 晶体具有优异的光学、热力学、机械和化学性能, 同时能给激活离子提供良好的晶体场环境, 从 1964 年^[1]开始 YAG 晶体一直被广泛用作固体激光基质晶体^[2-3]。YAG 晶体的矿物学名称为钇铝石榴石, 分子式为 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, 属于立方晶系, 晶格常数为 1.2008 nm。随着全固态激光器小型化、集成化的发展趋势, 要求直接在晶体上镀制各类激光薄膜, 如波长分离膜、高反射膜和减反射膜^[4]。

与 K9 玻璃上镀膜相比, 晶体的各向异性会对镀制在其上薄膜的力学和光学性质产生影响, 比如附着力、薄膜的双折射问题^[5-10]。

HfO_2 作为一种高折射率材料, 在从近紫外到红外区都有很高的透射率^[11]; SiO_2 具有较高的抗激光损伤能力、高透光性、较强的化学稳定性、良好的耐磨性和机械性能极为牢固等优点, 是 YAG 晶体上薄膜常用的低折射率材料^[12-14]。由此, HfO_2 和 SiO_2 作为高低折射率材料制备的光学薄膜得到了

收稿日期: 2013-01-11; 收到修改稿日期: 2013-03-18

作者简介: 王 河(1985—), 女, 博士研究生, 主要从事薄膜力学性能方面的研究。E-mail: wanghe@siom.ac.cn

导师简介: 贺洪波(1971—), 男, 研究员, 主要从事光学薄膜方面的研究。E-mail: hbhe@siom.ac.cn

广泛应用。本文采用纳米划痕仪对 YAG 和 K9 基底上电子束蒸发沉积的 $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 多层膜的力学性质进行了检测、分析。

2 实 验

2.1 样品制备

分别在 YAG 晶体和 K9 玻璃 (尺寸为 $\Phi 30$ mm) 基底上,采用电子束蒸发沉积 $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 多层膜,膜系结构为 $\text{H}_2.5\text{L}$, HfO_2 和 SiO_2 材料纯度为 99.99%。镀膜前基底用石油醚擦洗。所有镀膜过程的本底真空度为 5×10^{-3} Pa, HfO_2 和 SiO_2 的沉积速率分别为 0.3 nm/s 和 0.6 nm/s,基底温度为 453 K,膜厚约为 250 nm。

2.2 测试方法

薄膜的弹性模量通过纳米压痕实验方法获得。实验设备采用美国 MTS 公司的 Nanoindenter XP 型号纳米划痕仪。采用金刚石三棱锥型玻氏压头,等效锥角为 70.32° ,接触投影面积 $A_p = 24.56h^2$,其中 h 为压针压入深度。采用连续刚度测量法,对接触刚度可以进行动态测量,因此在连续加载过程中能获得弹性模量作为压痕深度的连续函数。实验控制参数:压痕深度 200 nm,热漂移率 0.06 nm/s,应变率 0.05 s^{-1} 。

薄膜的划痕实验采用 MTS Nanoindenter 系统的划入 LFM 组件。划痕测试一般分为 4 步:1) 预扫描,主要测量样品表面的粗糙度;2) 刻扫描,测试相应的切向力、摩擦系数和刻入深度随划痕位置的变化;3) 后扫描,主要测量残余划痕深度;4) 横扫描,对

划痕横剖面的形状进行扫描来研究粘塑性材料的松弛性能。刻扫描过程中,采用棱朝前方式进行纳米划入,垂直作用在样品上的载荷法向力线性增加,控制参数为法向线性加载速率 40 mN/s ,最大载荷为 200 mN ;同时,压针还在做向前的位移,匀速横向前进速率为 $10 \mu\text{m/s}$ 。后扫描过程中,垂直作用在样品上的载荷为常量 $100 \mu\text{N}$,对划痕形貌进行扫描,扫描长度为 $500 \mu\text{m}$ 。

3 实验结果

3.1 压痕测试

采用纳米压痕实验法测试多层膜的弹性模量。图 1(a)、(b)分别为在 YAG 和 K9 基底上的多层膜弹性模量随着压入深度变化的测量曲线。弹性模量曲线在压入初期迅速达到一个峰值并在一个小范围内保持为一个相对稳定的常量,此时测试的数值为薄膜的弹性模量;随着压入深度的增加,受基底的影响,弹性模量数值会呈现逐渐上升或下降的趋势,这时的测量结果已为膜基复合体系的弹性模量。由此可从弹性模量曲线的相对平缓的压入深度范围 $9.3 \sim 18.3 \text{ nm}$ 和 $10.0 \sim 37.8 \text{ nm}$ 内得到沉积在 YAG 和 K9 基底上的 $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 薄膜弹性模量,分别为 34.8 GPa 和 38.5 GPa 。随着压入深度的增加,两种体系的弹性模量-压入深度测量曲线都呈现上升状态,但是上升的斜率并不一样。YAG 膜基体系的弹性模量-压入深度曲线比 K9 膜基体系的曲线斜率大。

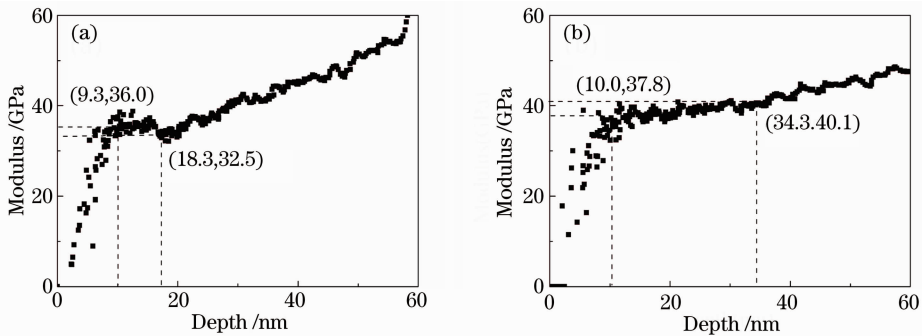


图 1 弹性模量-压入深度曲线。(a) YAG/多层膜; (b) K9/多层膜

Fig. 1 Modulus-depth curves. (a) Film on YAG; (b) film on K9

3.2 划痕测试

图 2(a)、(b)分别为 YAG 和 K9 膜基体系在划痕测试过程中,加载力、刻入深度随着压针划行距离的变化曲线。从图 2 中可以看出,刻扫描和后扫描曲线分别在 B 点和 A 点发生了突变,即起初相对平

滑的位移曲线此时出现了剧烈波动。下面结合样品的划痕形貌,如图 3(a)、(b)所示,分析出现突变点的原因。当划入位置未到达 A 点时,刻扫描曲线和后扫描曲线都呈现线性降低的趋势,并且后扫描曲线显示划后的表面低于初始样品表面。结合划痕形

貌, A 点前薄膜发生了永久性塑性变形。后扫描曲线在 A 点发生了突变, 出现了剧烈波动, 结合划痕形貌发现在此位置薄膜鼓起。当压针与薄膜的接触距离发生变化时, 两者之间的接触刚度会改变, 为了维持一定的垂直载荷, 压针必须增加或减少垂直位移。当位移恢复到一定值时, 压针与薄膜的接触刚度又恢复到设定值。周而复始的破坏-补偿-恢复过程导致扫描曲线出现波浪似的起伏。刻扫描曲线在

A 点并未发生明显变化, 这是因为薄膜的鼓起发生在压针的两侧, 压针下方的薄膜在压力作用下并没有移动位置, 所以刻入曲线仍然显示线性变化。当划入位置到达 B 点时, 刻入曲线开始波动, 结合划痕形貌可以看到, 在此位置压针下方的薄膜已发生破坏, 即压针的位移变化已经不是线性变化, 有了较大波动, 导致刻入曲线不再线性下降, 而是呈现微观起伏的宏观下降趋势。

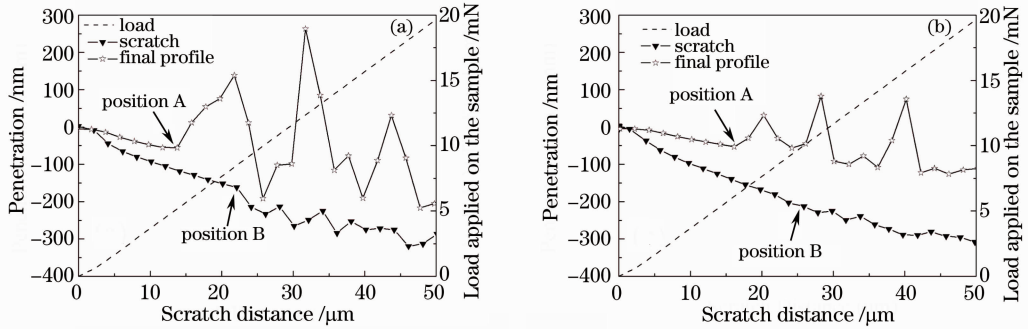


图 2 划入深度-位置曲线。(a) YAG/多层膜; (b) K9/多层膜

Fig. 2 Penetration-scratch distance curves. (a) Film on YAG; (b) film on K9

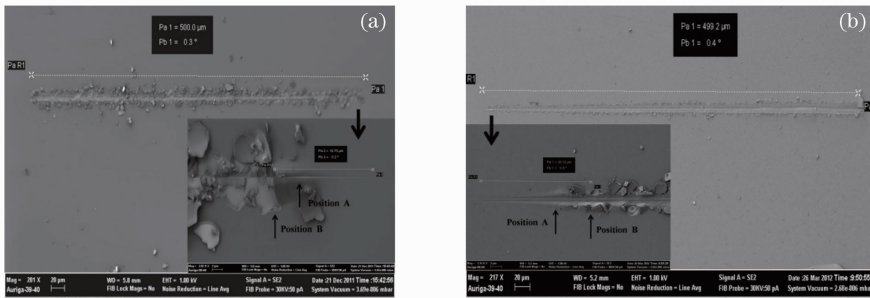


图 3 划痕形貌。(a) YAG/多层膜; (b) K9/多层膜

Fig. 3 Micrograph of the scratch track. (a) Film on YAG; (b) film on K9

通过上述分析, A 点的加载力即为薄膜发生破坏的临界载荷力。YAG 膜基体系和 K9 膜基体系 A 点的位置分别为 14 μm 和 16 μm, 即外加载荷分别为 5 mN 和 7 mN 时薄膜被破坏。从实验结果可以得知 YAG 基底上的薄膜发生破坏的加载力小于镀制在 K9 基底上的多层膜。而且 YAG 上薄膜的剥落严重, 碎片呈大片圆状, 而 K9 上薄膜只是出现裂纹, 没有整体剥落。并且, YAG 膜基体系的刻扫描曲线在波动区间比 K9 起伏大, 说明压针的补偿位移相对较大, 即薄膜破坏发生时, 破坏深度相对 K9 膜基体系较深。下面对 A 点处薄膜的破坏进行单独分析, 解释其不同的破坏模式。

YAG 基底和 K9 基底上的薄膜在 A 点都出现了鼓包, 对近 A 点位置的划痕进行了横截面切割,

其横截面形貌如图 4 可见。由图 4(a) 所示, YAG 上的多层膜在薄膜与基底的界面处出现了裂纹, 随着外加载荷的增大, 由于薄膜强度大于膜基附着力, 裂纹发展变大, 导致薄膜鼓起, 如图 4(b) 所示。当到达薄膜所能承受的极限强度时, 其内部应力导致薄膜破裂, 基底表面显露出来, 形成 A 点的划痕形貌。K9 膜基体系的划痕破坏也出现了裂纹, 但是其裂纹位于 HfO₂ 和 SiO₂ 以及薄膜与基底的界面处, 如图 4(c) 裂纹 1、2 所示。随着裂纹的变大, 薄膜鼓起, SiO₂ 薄膜剥落, 如图 4(d) 所示。即薄膜破坏发生时, YAG 膜基体系破坏深度相对 K9 膜基体系较深, 导致了两种体系刻扫描曲线在波动区间起伏大小不同。

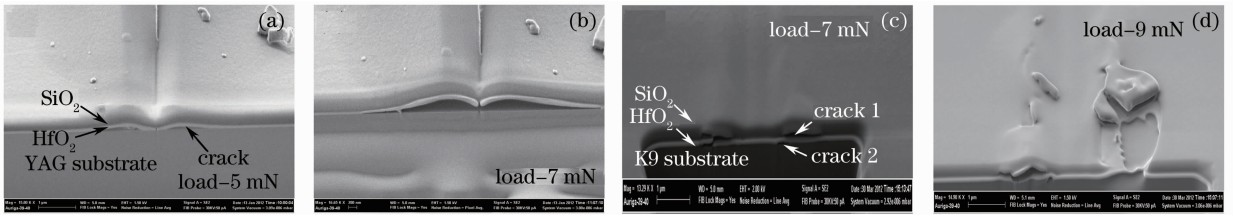


图 4 近 A 点位置的划痕横截面形貌。(a),(b) YAG/多层膜; (c),(d) K9/多层膜
Fig. 4 Cross profile topography around position A. (a), (b) Film on YAG; (c), (d) film on K9

4 分析与讨论

沉积在 K9 和 YAG 基底上的 $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 多层薄膜弹性模量分别为 34.8 GPa 和 38.5 GPa, 相差不大, 而 YAG 晶体与 K9 玻璃的弹性模量分别为 310 GPa 和 82 GPa, 由于 YAG 晶体的弹性模量比 K9 玻璃的大, 导致随着压入深度的增加, 两种体系的弹性模量-压入深度测量曲线的上升斜率并不一样, YAG 膜基体系的弹性模量-压入深度曲线比 K9 膜基体系的曲线斜率大。

为了分析划痕测试中出现不同破坏模式的原因, 采用 X 射线光电子能谱(XPS)分析了 $\text{SiO}_2/\text{HfO}_2$ 、 $\text{HfO}_2/\text{K9}$ 和 HfO_2/YAG 界面处薄膜的氧元素的化学结合能。实验中, XPS 借助离子刻蚀减薄, 为了避免离子刻蚀导致的实验误差, 在测试中都采用碳元素进行校正。为了准确到达界面处, 在实验中先利用同

批次的样品进行刻蚀速度、刻蚀时间的标定; 并且在界面处同时出现了相邻的膜层或膜层与基底元素, 由此确定界面的位置。图 5 分别为 K9 膜基体系和 YAG 膜基体系中 $\text{SiO}_2/\text{HfO}_2$ 、 $\text{HfO}_2/\text{基底}$ 界面处 O_{1s} 谱图。对 O_{1s} 谱图拟合发现, K9 膜基体系中 $\text{SiO}_2/\text{HfO}_2$ 界面处的薄膜存在三类氧元素: 结合能为 529.58 eV 的 O_{1s} 可归属为 HfO_2 中的氧元素, 结合能为 532.20 eV 的是 SiO_2 中的氧元素, 结合能为 530.65 eV 的是镀制过程中形成的 O-O 键。同样, $\text{HfO}_2/\text{K9}$ 膜基界面也存在三类氧元素: 结合能分别为 529.16、531.41、530.26 eV, 对应 HfO_2 、 SiO_2 和 O-O 键中的氧元素。YAG 膜基体系中 $\text{SiO}_2/\text{HfO}_2$ 界面和 K9 膜基体系的氧元素分布相同, 但是在 HfO_2/YAG 界面处氧元素只存在两类: 结合能分别为 529.19 eV 和 531.36 eV, 对应 Hf-O 和 Y-O 中

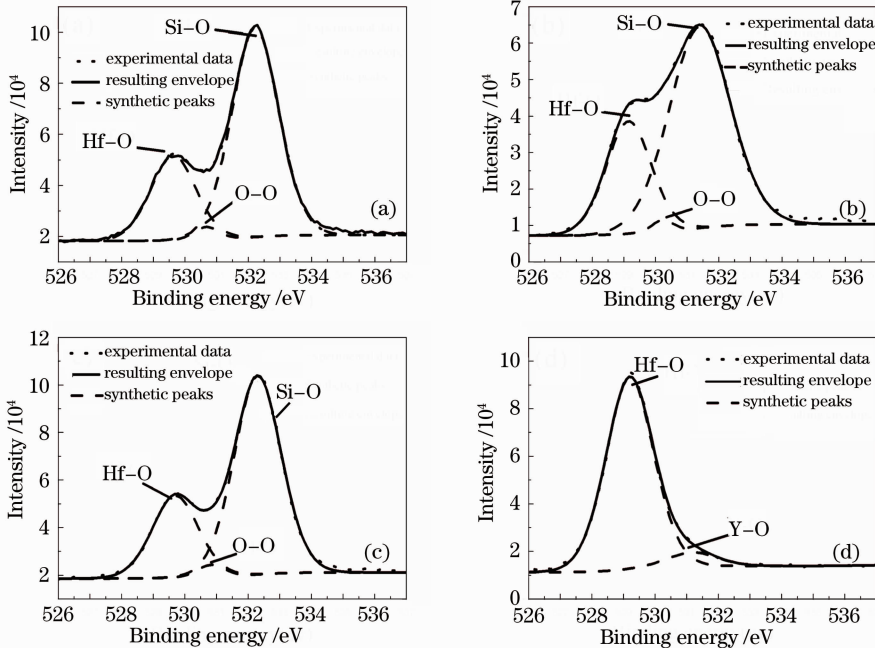


图 5 O_{1s} 谱图。K9 膜基体系中(a) $\text{SiO}_2/\text{HfO}_2$ 界面和(b) $\text{HfO}_2/\text{K9}$ 界面;
YAG 膜基体系中(c) $\text{SiO}_2/\text{HfO}_2$ 界面和(d) HfO_2/YAG 界面

Fig. 5 O_{1s} spectra. (a) $\text{SiO}_2/\text{HfO}_2$ interface and (b) $\text{HfO}_2/\text{K9}$ interface in K9/film system;
(c) $\text{SiO}_2/\text{HfO}_2$ interface and (d) HfO_2/YAG interface in YAG/film system

的氧,在界面处并没有形成 O—O 键。

由 XPS 的测试结果可以得知, K9 膜基体系中, SiO₂/HfO₂ 和 HfO₂/K9 界面处都出现了结合能约为 530 eV 的 O—O 键,发生了界面反应,形成了界面化合物,两个界面处的结合状态相似,所以在划痕测试中,两个界面同时出现了如图 4(c)所示裂纹 1、2;而在 YAG 膜基体系中只有 SiO₂/HfO₂ 界面出现了 O—O 键,发生了界面反应, HfO₂/YAG 膜基界面处并没有形成化学键合,所以当外加载荷达到薄膜发生破坏的临界载荷力时,由于 HfO₂/YAG 膜基结合能小于 SiO₂/HfO₂ 附着能,导致裂纹首先出现在薄膜与基底的界面处,随着外加载荷的增大,到达薄膜所能承受的极限强度时,其内部应力导致薄膜破裂,基底表面显露出来。并且 HfO₂ 和 YAG 较弱的结合导致 YAG 基底上薄膜发生破坏的加载力小于镀制在 K9 基底上多层膜的粘附失效临界附着力。

薄膜与基底之间的弹性模量差别过大也会导致膜层内应力过高引起剥落。定义膜基弹性模量不匹配度为

$$\alpha = (E_s - E_f)/E_f, \quad (1)$$

式中 E_s 为基底的弹性模量, E_f 为薄膜的弹性模量, YAG 晶体与 K9 玻璃的弹性模量分别为 310 GPa 和 82 GPa, 沉积在 YAG 和 K9 基底上的 HfO₂/SiO₂ 薄膜弹性模量分别为 34.8 GPa 和 38.5 GPa。经过计算,薄膜与 YAG 和 K9 基底的不匹配度分别为 7.9 和 1.1,即多层膜与 YAG 晶体基底的弹性模量差别更大,相对 K9 玻璃基底,多层膜更容易与 YAG 基底剥离,表现为划痕测试中 YAG 基底上的薄膜发生破坏的加载力小于镀制在 K9 基底上的多层膜破坏的外加载荷。

5 结 论

讨论了 YAG 和 K9 基底对 HfO₂/SiO₂ 多层膜的力学性能的影响。实验结果表明:沉积在 YAG 和 K9 基底上的多层膜弹性模量分别为 34.8 GPa 和 38.5 GPa; YAG 基底上的薄膜发生破坏的加载力小于镀制在 K9 基底上的多层膜,并且呈现不同破坏模式。HfO₂ 与 YAG 较弱的结合及较大的膜基弹性模量差异导致了 YAG 晶体上薄膜的粘附失效临界附着力(5 mN)小于薄膜与 K9 基底的附着力(7 mN)。薄膜之间及膜基界面处的结合状态不同导致两种基底上多层膜的破坏位置不同。

参 考 文 献

- 1 J E Greusic, H M Marcos, L G Uitert. Laser oscillation in ND-doped yttrium aluminium, yttrium gallium, and gadolinium garnets[J]. Appl Phys Lett, 1964, 4(10): 182-186.
- 2 Lu Tingting, Wang Juntao, Huang Minjie, *et al.*. Simultaneous multi-wavelength pulsed laser in diode-end-pumped Nd: YLF/Nd: YAG[J]. Chinese J Lasers, 2012, 39(9): 0902002. 陆婷婷, 王君涛, 黄敏捷, 等. LD 端面抽运 Nd: YLF/Nd: YAG 多波长脉冲激光器[J]. 中国激光, 2012, 39(9): 0902002.
- 3 Li Xiang, Wang Jiangfeng, Li Xuechun, *et al.*. Laser diode pumped cryogenic cooled Yb: YAG regenerative amplifier[J]. Chinese J Lasers, 2011, 38(11): 1102010. 李 响, 王江峰, 李学春, 等. 激光二极管抽运低温 Yb: YAG 再生放大器[J]. 中国激光, 2011, 38(11): 1102010.
- 4 Fan Zhengxiu. Development and recent progress of optical thin films[J]. Acta Optica Sinica, 2011, 31(9): 0900131. 范正修. 光学薄膜及其进展[J]. 光学学报, 2011, 31(9): 0900131.
- 5 J Yin, Z G Liu, H Liu, *et al.*. The epitaxial growth of wurtzite ZnO films on LiNbO₃ (0001) substrates[J]. J Cryst Growth, 2000, 220(3): 281-285.
- 6 Q Zhang, S F Yoon, S Zhgoon, *et al.*. Study of diamond-like carbon films on LiNbO₃[J]. Thin Solid Films, 2000, 360(1-2): 274-277.
- 7 R H Kim, H H Park, G T Joo. The growth of LiNbO₃(006) on MgO(001) and LiTaO₃(012) substrates by sol-gel procedure[J]. Appl Surf Sci, 2001, 169-170: 564-569.
- 8 A Karimi, Y Wang, T Cselle, *et al.*. Fracture mechanisms in nanoscale layered hard thin films[J]. Thin Solid Films, 2002, 420-421: 275-280.
- 9 S A Kulinich, T Yamaki, S Bysakh, *et al.*. Epitaxial LiNbO₃ Ta_{0.5}O₅ films on LiTaO₃ and LiNbO₃ substrates grown by thermal plasma[J]. J Cryst Growth, 2003, 247(3-4): 408-418.
- 10 O Nakagawara, M Saeki, M Watanabe, *et al.*. Epitaxially grown aluminum films with titanium intermediate layer on theta rotated Y-X LiNbO₃ piezoelectric single crystal substrates[J]. J Cryst Growth, 2003, 249(3-4): 497-501.
- 11 M Alvisi, M Di Giulio, S G Marrone. HfO₂ films with high laser damage threshold[J]. Thin Solid Films, 2000, 358(1-2): 250-258.
- 12 Li Dawei, Tao Chunxian, Li Xiao, *et al.*. Comparison of laser induced damage at 1064 nm and 532 nm to high-reflective film fabricated by electron beam evaporation[J]. High Power Laser and Particle Beams, 2008, 20(9): 1457-1460. 李大伟, 陶春先, 李 笑, 等. 1064 nm 与 532 nm 激光对电子束蒸发制备的 HfO₂/SiO₂ 高反膜损伤比较[J]. 强激光与粒子束, 2008, 20(9): 1457-1460.
- 13 Tang Jiamiao, Zhu Congshan. Study on the strengthened antireflective coating prepared from sol-gel process [J]. Acta Optica Sinica, 1998, 18(2): 242-246. 汤家苗, 朱从善. 溶胶-凝胶法制备高强度二氧化硅增透膜的研究[J]. 光学学报, 1998, 18(2): 242-246.
- 14 Zhao Miao, Zhou Daibing, Tan Manqing, *et al.*. Preparation of Si/SiO₂ optical thin film by double source electron beam evaporation technology[J]. J. Semiconductors, 2006, 27(9): 1586-1589. 赵 妙, 周代兵, 谭满清, 等. 双源电子束蒸发制备 Si/SiO₂ 光学薄膜的工艺[J]. 半导体学报, 2006, 27(9): 1586-1589.

栏目编辑: 韩 峰