

基底晶态对 HfO_2 薄膜晶向结构和力学特性的影响

郭佳露^{1,2} 刘晓凤^{1*} 赵元安¹ 邵建达¹ 赵娇玲^{1,2} 黄昊鹏^{1,2} 崔岩岩^{1,2}

¹中国科学院上海光学精密机械研究所中国科学院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晶体及激光陶瓷两种基底上沉积了氧化铪(HfO_2)单层膜,采用掠角 X 射线衍射(GIXRD)技术和纳米划痕仪对薄膜的晶向结构和力学特性进行了研究。实验结果表明, HfO_2 薄膜在单晶晶体和多晶陶瓷基底上均呈现多晶态结构,均呈(020)面择优生长,陶瓷基底上薄膜的择优取向更明显。膜基结合较差的晶体- HfO_2 体系上薄膜的衍射峰较多,膜基结合较好的陶瓷- HfO_2 体系上薄膜的衍射峰较少。对比两个基底和其上薄膜的 X 射线衍射(XRD)结果发现,晶体基底的单晶结构与其上薄膜的多晶结构晶态差异较大,导致其膜基间有较大的残余应力,所以其膜基结合力也较差,这种弱结合力导致基底对薄膜的束缚作用较小,其上薄膜具有更多的衍射峰;陶瓷基底的多晶结构与其上薄膜的多晶结构差异较小,导致其上薄膜的择优生长更强,更有效地消除了残余应力,所以陶瓷- HfO_2 体系的膜基结合力较晶体- HfO_2 体系好,这种较强的结合力限制了薄膜向更多 HfO_2 晶向的发展,其上薄膜衍射峰较少。

关键词 薄膜; HfO_2 ; 晶向结构; 结合力; 激光陶瓷; 晶体

中图分类号 0343.3

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201643.0603001

Effect of Substrate's Crystalline Structure on Crystalline and Mechanical Properties of HfO_2 Thin Films

Guo Jialu^{1,2} Liu Xiaofeng¹ Zhao Yuanan¹ Shao Jianda¹ Zhao Jiaoling^{1,2}
Huang Haopeng^{1,2} Cui Yanyan^{1,2}

¹Key Laboratory of Materials for High Power Laser, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China

²University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract HfO_2 thin films are deposited on the crystal and the laser ceramic by electron beam evaporation technology respectively. Grazing incidence X-ray diffraction (GIXRD) and nano-scratch tester are used to investigate the crystalline structures and mechanical properties of the films. The experimental results show that crystalline orientations of the HfO_2 films on single crystal substrate and polycrystalline ceramic substrate are all polycrystalline structures, and have (020) preferred growth, while the films on ceramic structures have stronger preferred orientation. The crystal- HfO_2 films with a worse adhesive force have more diffraction peaks, while the ceramic- HfO_2 films with a better adhesive force have less diffraction peaks. Compared the X-ray diffraction (XRD) results of two substrates and the films coated on them, the difference between single crystal structure of crystalline substrate and polycrystalline structure state of film is big, which contributes to a bigger residual stress, and a worse adhesive force between the crystal and the film. The weak binding force leads to small constraint effect of substrate on films. So, the films on the substrate of single crystal have more diffraction peaks. The difference between polycrystalline structure of ceramic substrate and the polycrystalline structure of films is

收稿日期: 2016-02-01; 收到修改稿日期: 2016-02-29

基金项目: 国家自然科学基金(61308012)

作者简介: 郭佳露(1991—),女,硕士研究生,主要从事激光陶瓷特性方面的研究。E-mail: guojialu@siom.ac.cn

导师简介: 赵元安(1976—),男,研究员,博士生导师,主要从事强激光与光学材料相互作用机理和激光损伤相关特性检测技术方面的研究。E-mail: yazhao@mail.siom.ac.cn

* 通信联系人。E-mail: liuxiaofeng@mail.siom.ac.cn

small. This similar crystalline state makes the preferred orientation of the films more obvious and weakens the residual stress. So the adhesive force between the ceramic substrate and the HfO_2 film is relatively better than that of crystal- HfO_2 system. The strong binding force limits the growth of crystal orientation of HfO_2 films, and the diffraction peaks of the films are less.

Key words thin film; HfO_2 ; crystalline structure; adhesive force; laser ceramic; crystal

OCIS codes 310.6870; 160.3380

1 引 言

目前高能重频的强激光系统中,主要以晶体材料作为增益介质^[1-2],但受限于晶体的尺寸和生长速度,装置难以向更大规模发展。随着激光陶瓷制备工艺的突破,获得低气孔率、无晶界相和低缺陷密度激光陶瓷的关键技术已经趋于成熟,激光陶瓷由于制备周期短、成本低等优势已成为高能重频激光系统最有前景的增益介质之一^[3-4]。目前国内外研究主要集中在对晶体和陶瓷这两个体材料的激光性能对比^[2,5-6]上,陶瓷的输出功率已经可以与晶体相比拟^[7-8]。在实际应用中,光学元件的端面不可避免地需要镀制各类薄膜,膜基附着力的强弱是衡量薄膜材料使用效果的重要指标之一,膜基结合紧密是保证薄膜各种实用性能的前提条件。晶体为单晶结构,陶瓷为多晶结构,两者基底晶态结构的差异必然会影响到沉积于其上的薄膜的相关性能,薄膜的微观结构影响薄膜的宏观参量,薄膜的力学特性关乎其实际应用。

本文对沉积于这两种基底上薄膜的微观结构和力学特性进行了研究。鉴于氧化铪(HfO_2)材料是目前高能激光系统中介质膜元件最普遍采用的高折射率材料^[9],利用掠角 X 射线衍射(GIXRD)技术和纳米压痕仪探索了晶体和陶瓷基底上电子束蒸发沉积的 HfO_2 单层膜的晶向结构和力学特性,并考察了单晶晶体、多晶陶瓷对沉积于其上的 HfO_2 单层膜的晶向结构和膜基结合力的相对影响。

2 样品准备及测试方法

2.1 样品准备

实验利用单晶钇铝石榴石(YAG)晶体以及多晶 LuAG 陶瓷两种材料为基底来对比研究沉积于其上薄膜的晶向结构及力学特性。两种基底均采用同种抛光和超声清洗方式;在 Leybold Syrus Pro 1110 高真空镀膜机上采用电子束蒸发沉积方法镀制 HfO_2 薄膜,烘烤温度为 $120\text{ }^\circ\text{C}$,镀膜前真空室本底真空度为 $3.1 \times 10^{-46}\text{ Pa}$,蒸发速率为 $\sim 0.14\text{ nm/s}$;采用晶控法对膜厚进行控制,薄膜厚度为 858 nm 。

2.2 晶向结构

实验中采用 PANalytical Empyrean X 射线衍射仪来测量基底以及薄膜的结晶情况。具体测试中,为准确反映薄膜信息,规避基底信息,基于 GIXRD 表征薄膜的结晶信息^[10],采用 0.5° 的小角衍射测量技术;为准确测量基底信息,采用 3° 的 X 射线衍射(XRD)技术表征基底的结晶信息。根据布拉格衍射公式可计算(hkl)晶向在法线方向的晶面间距,从而获知样品的晶向结构。

2.3 力学测试

采用美国 MTS 公司的 Nanoindenter XP 型纳米压痕仪对样品进行划痕实验来分析不同基底上薄膜的力学特性。划痕实验基于 MTS Nanoindenter 系统的划入 LFM 组件,通过获取刻扫描和后扫描过程中划入深度随划痕位置的变化来分析膜与基底的结合力情况。划痕测试原理为压针在样品表面上划痕,同时向压针施加载荷,当膜与基底脱离接触时的载荷值即为临界载荷,对应着膜与基底的结合力。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,垂直作用在样品上的载荷在扫描范围 $50\sim 250\text{ }\mu\text{m}$ 阶段内线性增加至 0.15 N ,记录刻入深度和位置的关系;3) 后扫描,是划痕测试结束后以某一固定载荷力对划痕进行一定范围的扫描,垂直作用在样品上的载荷为 10^{-5} N ,扫描长度为 $300\text{ }\mu\text{m}$,主要测量残余划痕深度,可反映出表面损坏状态的信息^[11];4) 横扫描,对划痕横剖面的形状进行扫描来研究材料的松弛程度。测试所用的水平位移精度为 $0.01\text{ }\mu\text{m}$,垂直位移精度为 0.01 nm ,力学精度为 10^{-8} N 。实验控制参数:法向力线性增大,最大值为 0.15 N ,匀速横向移动速率为 $50\text{ }\mu\text{m/s}$,扫描长度为 $200\text{ }\mu\text{m}$ 。

3 实验结果

3.1 基底和其上薄膜晶向结构对比

基底和其上所镀薄膜的 XRD 对比结果如图 1 所示,可看出:晶体为单晶结构,陶瓷为标准的多晶结构, HfO_2 薄膜均为多晶结构;通过 JADE 软件分析结果可得, HfO_2 薄膜全部为单斜相,空间群为 $P2_1/c$,均呈 (020) 面择优生长,说明两种基底与膜层 (020) 面晶格适配度更好,但陶瓷基底上择优取向更明显;晶体基底上薄膜的衍射峰较陶瓷基底上的多;晶体基底的单晶结构与其上薄膜的多晶态结构有较大差异;陶瓷基底与其上薄膜均为多晶态,两者的晶态匹配较晶体- HfO_2 体系好。

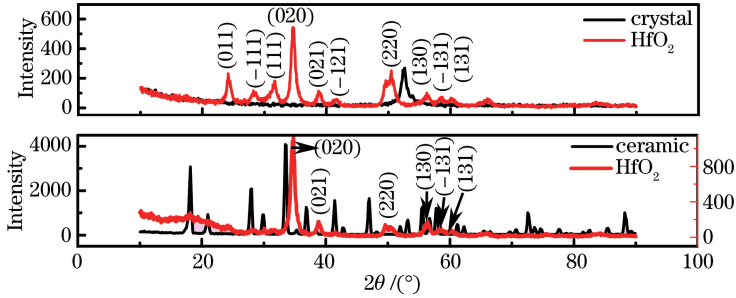


图 1 晶体和陶瓷基底以及其上薄膜的 XRD 结果对比

Fig. 1 Comparison of XRD results of the crystal, ceramic and the films coated on them

3.2 力学结果-划痕测试

划痕测试过程中的刻扫描、后扫描曲线以及对应的加载力曲线如图 2 所示,图中虚线为基准线。通常将后扫描曲线的第一个突变点定义为薄膜剥离表面的临界值,此时的加载力大小即为膜基结合力大小^[12],为了进一步确认划痕在突变点的形态,对划痕进行了形貌分析。

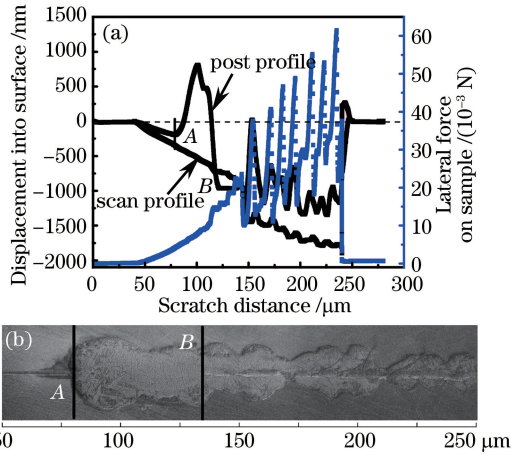


图 2 晶体- HfO_2 体系划痕的 (a) 测试曲线和 (b) 形貌图

Fig. 2 (a) Test curves and (b) morphology of the scratch in the crystal- HfO_2 system

图 2(a) 为晶体- HfO_2 体系在划痕过程中的划入深度 (黑色曲线) 及外加载荷 (蓝色曲线) 随着压针横向划痕距离的变化曲线,图 2(b) 为的划痕的形貌图。结合图 2(b) 的形貌图,可确定图 2(a) 中后扫描曲线的第一个突变点 A 点 (划痕横向距离: $78 \mu\text{m}$) 即为薄膜与基底剥离的位置,此时对应的外加载荷即为膜与基底的结合力,大小为 $3.99 \times 10^{-3} \text{ N}$ 。在后扫描第一个突变点 A 点后,对应的刻扫描曲线并未出现剧烈变化,这可能是由于薄膜从基底的脱落首先发生在压针的两侧^[13],此时位于压针正下方的薄膜还未移动位置,所以此处后扫描曲线依然线性变化。从图 2(a) 可看出,加载力曲线在后半段出现震荡的现象, B 点处的划痕深度为 965 nm ,由于薄膜厚度为 858 nm ,加载力震荡位置区域的划痕深度已经深入基底位置,这种震荡现象可能是由于晶体基底表面的划痕结构导致的。

图 3(a) 为陶瓷- HfO_2 体系在划痕过程中的划入深度及外加载荷随着压针横向划痕距离的变化曲线,图 3(b) 为其划痕的形貌图。结合图 3(b) 的形貌图,可确定图 3(a) 中后扫描曲线的第一个突变点 A 点 (划痕横

向距离:108 μm)即为薄膜与基底剥离的位置,此时对应的外加载荷即为膜与基底的结合力,大小为7.74 mN。与晶体上薄膜在划痕过程中的表现类似,尽管图3(a)的后扫描曲线在划入位置A点处发生了突变,后扫描曲线出现波动,但刻扫描曲线未出现明显变化。此外,陶瓷基底与晶体基底由于质地较硬^[2-4],加工后表面多存在划痕结构,所以在压针深入基底后,图3(a)中加载力曲线也出现了少量的震荡。

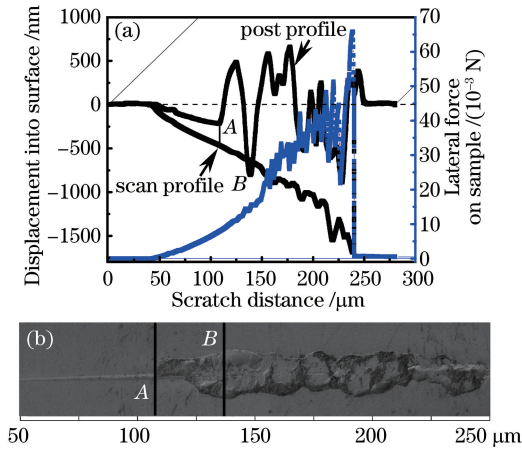


图3 陶瓷-HfO₂体系划痕的(a)测试曲线和(b)形貌图

Fig. 3 (a) Test curves and (b) morphology of the scratch in the ceramic-HfO₂ system

从上述对晶体-HfO₂体系、陶瓷-HfO₂体系的划痕实验和划痕形貌分析研究可知:晶体基底与HfO₂薄膜的结合力最差,且A点处划痕横向距离较陶瓷-HfO₂体系小,说明相比于陶瓷基底上薄膜,晶体基底上薄膜是较早出现剥离的;陶瓷基底与薄膜的结合力较好,且薄膜与基底较晚剥离。晶体-HfO₂体系、陶瓷-HfO₂两种体系的膜基结合力大小分别为3.99 mN和7.74 mN。

4 分析与讨论

鉴于薄膜组分和上述两种基底之间不存在直接的化学反应,可忽略基底的化学成分对薄膜相关特性的影响。考虑实验所用的YAG晶体和LuAG陶瓷基底的晶格常数、硬度、弹性模量、热膨胀系数等物理参数基本一致^[2-4],两种体系膜基结合力差异的主要原因是由基底与其上薄膜晶态差异导致的。基底结构的差异导致薄膜结晶特性的差异已被广泛证实^[12-15]。两者晶格常数一致,所以两种基底上薄膜均呈(020)面择优生长;两者晶态的差异使得陶瓷基底上薄膜的择优取向更明显,有效地消除膜基界面处的残余应力,所以陶瓷-HfO₂体系具有较好的结合力。晶胎差异使得晶体基底与薄膜膜基界面处存在较大的残余应力,晶体-HfO₂体系结合力较弱;弱的结合力使得晶体基底对于沉积于其上薄膜的调制作用较小,薄膜可以更加“自由”地生长,更多地具有HfO₂材料自身的晶向结构,所以晶体基底上薄膜的衍射峰也较多。

综上所述,基底的晶态结构影响着薄膜的晶态结构和力学特性,且膜基结合力的好坏影响着其上薄膜的晶向结构衍射峰值的多少。晶体的单晶结构与薄膜的多晶结构的差异是造成晶体-HfO₂体系较陶瓷-HfO₂体系膜基结合力差的主要原因,晶体与HfO₂薄膜较弱的结合力使得基底对薄膜的调制作用最小,所以其上薄膜具有较多HfO₂自身的衍射峰;而陶瓷与薄膜之间的晶态差异较小,使得其上薄膜择优取向更加明显,有效地消除了残余应力,所以其膜基结合也较好,其上薄膜由于受基底束缚作用较大,具有较少的衍射峰。

5 结 论

讨论了晶体和陶瓷两种典型晶态结构的基底上HfO₂薄膜的晶向结构和力学特性。实验结果表明:沉积于两种基底上的HfO₂薄膜均为多晶态,均呈(020)面择优生长,陶瓷基底上薄膜的择优取向更加明显;晶体基底与薄膜之间的结合力较差,为3.99 mN,其上薄膜的衍射峰较多;陶瓷基底与薄膜之间的结合力较好,为7.74 mN,其上薄膜的衍射峰较少。晶体的单晶结构与薄膜的多晶态结构的晶态不匹配是造成晶体-HfO₂体系较陶瓷-HfO₂体系膜基结合力差的主要原因,由于晶体-HfO₂体系之间较弱的膜基结合力,导致晶

体基底对其上薄膜的束缚作用较小,所以薄膜具有较多的衍射峰;而陶瓷和薄膜的晶态差异较小,使得其上薄膜的择优生长更为明显,导致其膜基间残余应力较小,所以其膜基结合力较好,由于陶瓷基底对薄膜有较强的束缚作用,薄膜 HfO_2 自身的衍射峰较少。

参 考 文 献

- 1 Wang Xiaodan, Xu Xiaodong, Wang Jingya, *et al.*. Spectrum and laser properties of $\text{Nd}:\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ crystal[J]. Chinese J Lasers, 2012, 39(5):0506001.
王晓丹, 徐晓东, 王静雅, 等. $\text{Nd}:\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 晶体光谱与激光性能研究[J]. 中国激光, 2012, 39(5): 0506001.
- 2 Wang He. Mechanical properties and laser-induced damage behaviors of optical coatings on YAG crystals[D]. Shanghai: Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, 2013: 2-6.
王 河. YAG 晶体上薄膜的力学和激光损伤性能研究[D]. 上海: 中国科学院上海光学精密机械研究所, 2013: 2-6.
- 3 T Kamimura, Y Kawaguchi, T Aarii, *et al.*. Investigation of bulk laser damage in transparent YAG ceramics controlled with microstructural refinement[C]. SPIE, 2008, 7132: 713215.
- 4 Zhang Yang. Preparation and optical properties of $\text{Nd}:\text{LuAG}$ and $\text{Nd}:\text{Lu}_x\text{Y}_{3-x}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ transparent ceramics [D]. Shanghai: Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, 2015: 16-21.
张 阳. $\text{Nd}:\text{LuAG}$ 和 $\text{Nd}:\text{Lu}_x\text{Y}_{3-x}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 透明陶瓷的制备及光学性能研究[D]. 上海: 中国科学院上海光学精密机械研究所, 2015: 16-21.
- 5 B T Do, A V Smith. Bulk optical damage thresholds for doped and undoped, crystalline and ceramic yttrium aluminum garnet[J]. Appl Optics, 2009, 48(18): 3509-3514.
- 6 Zhang Xuejiao, Ye Qing, Qu Ronghui, *et al.*. Research on damage on transparent electro-optic ceramic surface induced by nanosecond and femtosecond pulses[J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(7): 0706002.
张学娇, 叶 青, 瞿荣辉, 等. 纳秒激光和飞秒激光对透明电光陶瓷表面损伤研究[J]. 中国激光, 2014, 41(7): 0706002.
- 7 J Lu, T Murai, K Takaichi, *et al.*. 72 W $\text{Nd}:\text{YAG}$ ceramic laser[J]. Appl Phys Lett, 2001, 78(2): 3586-3588.
- 8 Li Peilin, Liu Qiang, Fu Xing, *et al.*. Large aperture end pumped $\text{Nd}:\text{YAG}$ thin disk laser directly cooled by liquid[J]. Chin Opt Lett, 2013, 11(4): 041408.
- 9 Wang Ying, Zhao Yuan'an, He Hongbo, *et al.*. Photoluminescence and photoluminescence excitation of hafnium dioxide (HfO_2) thin films[J]. Chinese J Lasers, 2010, 37(4): 1104-1107.
王 营, 赵元安, 贺洪波, 等. HfO_2 薄膜的光致发光光谱与激发谱[J]. 中国激光, 2010, 37(4): 1104-1107.
- 10 Mai Zhenhong. X-ray characterization of thin film structures[M]. Beijing: Science Press, 2015: 112-113.
麦振洪. 薄膜结构 X 射线表征[M]. 北京: 科学出版社, 2015: 112-113.
- 11 Ma Xianfeng, Wu Yanqing, Niu Lisa. Measurement and analysis on the mechanical properties of silicon carbide film[J]. J Exp Mech, 2007, 22(1): 49-56.
马显锋, 吴艳青, 牛莉莎. 碳化硅薄膜的力学性能测试分析[J]. 实验力学, 2007, 22(1): 49-56.
- 12 Wang He, He Hongbo, Zhang Weili. Substrate effects on the microstructure and mechanical properties of SiO_2 thin films [J]. J Inorg Mater, 2013, 28(6): 653-658.
王 河, 贺洪波, 张伟丽. 不同基底上 SiO_2 薄膜的显微结构和力学性能[J]. 无机材料学报, 2013, 28(6): 653-658.
- 13 Tian Guanglei. Study on the optical coatings with high performance in DLSSP lasers system [D]. Shanghai: Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, 2006: 32-41.
田光磊. 全固态激光系统中高性能光学薄膜的研究[D]. 上海: 中国科学院上海光学精密机械研究所, 2006: 32-41.
- 14 Wang He, He Hongbo, Zhang Weili. Mechanical properties of $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ thin films on different substrates[J]. Chinese J Lasers, 2013, 40(7): 0707003.
王 河, 贺洪波, 张伟丽. 不同基底上 $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 多层膜的力学性能[J]. 中国激光, 2013, 40(7): 0707003.
- 15 J M Khoshman, M E Kordesch. Optical properties of a- HfO_2 thin films[J]. Surf Coat Tech, 2006, 201(6): 3530-3535.