

doi: 10.3788/gzxb20164501.0131001

用热应力法研究二氧化碲晶体表面连接层材料的特性

付秀华¹, 潘永刚¹, 董军², 刘冬梅¹, 张静¹

(1 长春理工大学 光电工程学院, 长春 130022)

(2 长春一东离合器股份有限公司, 长春 130012)

摘 要:以声光晶体 TeO_2 为衬底,设计并研制了 1 300~3 400 nm 波段超宽带减反射膜.从薄膜热应力理论出发,建立膜层热应力受力示意图,结合 TeO_2 晶体的特性和力矩判定方法,采用解析法逆向计算分析薄膜材料的热膨胀系数及杨氏模量.实验验证表明:所制备的膜层附着力在 1300~3400nm 波段平均透过率为 96.8%;在相同工艺条件下,采用连接层所制备的薄膜附着力更好,可以解决脱膜问题,满足相应的附着力检测要求.

关键词:薄膜;红外减反射膜;真空电子束镀膜; TeO_2 晶体;薄膜热应力;力矩判定;声光可调滤波器

中图分类号:O484

文献标识码:A

文章编号:1004-4213(2016)01-0131001-5

The Characteristic of Connecting Layer Material on TeO_2 Crystal Surface by Thermal Stress Method

FU Xiu-hua¹, PAN Yong-gang¹, DONG Jun², LIU Dong-mei¹, ZHANG Jing¹

(1 Department of Optics and Electric Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China)

(2 Changchun Yidong Clutch Co., Ltd., Changchun 130022, China)

Abstract: The ultra-broad band anti-reflection film of 1300 ~ 3400nm waveband was designed and fabricated on TeO_2 acousto-optic crystal. Starting the theory of thermal stress of thin film with the properties of TeO_2 , the stress diagrammatic sketch of thin film was established. Combing the properties of TeO_2 crystal with torque determination method, the thermal expansion coefficient and Young's modulus of the thin film materials were analyzed by analytical method of reverse calculation. The experiments show that the adhesion is better prepared under the same process conditions by using connecting layer. The film is protected from the problem of stripping and meets the corresponding requirements of adhesion test.

Key words: Film; Infrared antireflection coating; Electron beam vacuum coating; TeO_2 crystal; Thin film thermal stress; Torque determination method; Acousto-optic tunable filter

OCIS Codes: 310.1210; 310.1860; 310.4165; 310.3840

0 引言

声光可调滤波器 (Acousto-Optic Tunable Filter, AOTF) 是根据声光衍射原理制成的分光器件, 它由晶体和键合在其上的换能器构成, 换能器将高频射频 (Radio Frequency, RF) 驱动电信号 (一般为几十兆赫

至二百兆赫之间) 转换为在晶体内的超声震动, 超声波产生空间周期性调制, 其作用像衍射光栅. 衍射光波长与高频电信号频率一一对应, 只要改变 RF 驱动信号频率, 即可改变衍射光波长, 进而达到分光目的. AOTF 作为分光系统比其他分光系统有明显优越性, 被广泛应用于红外光谱分析仪中, 该光谱仪可应用于

基金项目: 重大科技攻关专项 (No. 20140203002GX) 资助

第一作者: 付秀华 (1963-), 女, 教授, 博士, 主要研究方向为光学加工与薄膜技术. Email: goptics@126.com

通讯作者: 潘永刚 (1987-), 男, 博士研究生, 主要研究方向为薄膜技术. Email: pyg_optics@163.com

收稿日期: 2015-06-25; 录用日期: 2015-09-17

<http://www.photon.ac.cn>

食品安全、矿物分析、空间环境探测、生物工程等领域^[1-2].

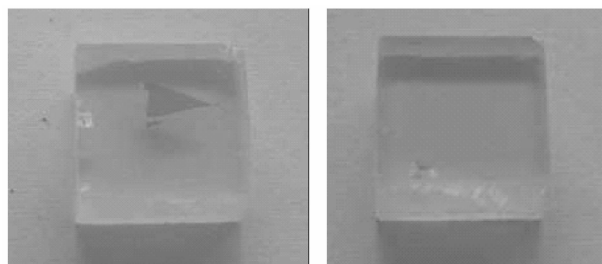
TeO₂ 晶体是一种具有高品质因数的声光材料,有良好的双折射和旋光性能,沿〈110〉方向传播的声速慢.若在相同通光孔径下,用 TeO₂ 单晶制做的声光器件具有分辨率高、响应速度快、驱动功率小、衍射效率高、性能稳定可靠等优点^[3].由于 TeO₂ 晶体各向异性,使 TeO₂ 表面膜层附着力较差,在垂直〈001〉晶面热膨胀系数为 $19.5 \times 10^{-6} \text{ 1/K}$,在平行〈001〉晶面热膨胀系数为 $6.1 \times 10^{-6} \text{ 1/K}$,导致膜层应力分布不均,引起膜层脱落.薄膜应力主要由热应力和内应力组成,内应力由薄膜的微观结构决定,当薄膜制备温度比较低时,通常认为是个常量^[4].而热应力是由于衬底与薄膜热膨胀系数差异造成,受环境温度影响.顾培夫等^[5]研究了 TiO₂ 和 SiO₂ 薄膜应力产生的机理,刘星等^[6]研究了多层膜的热应力计算,Hsueh C H^[7]探讨了弹性多层膜热应力的研究,孙贤开等^[8]对 ZnO 薄膜中的应力进行了研究,但是针 TeO₂ 晶体表面膜层,采用热应力探讨薄膜连接层的文章未见相应报道.虽然对增透膜、红外滤光膜报道较多,但针对 1 300~3 400 nm 波段的未见报道^[9-11].

本文主要建立薄膜的热应力受力示意图,从理论上计算分析第一层薄膜热膨胀系数、杨氏模量对热应力的影响,采用力矩分析并结合应力计算来判定薄膜是否脱落.

1 膜层热应力及力矩分析

文献[12]通过混合材料的研究减少了膜在工作波段的吸收,所制备膜层光谱特性满足使用要求,但是薄膜附着性较差.

采用粘性强度大于 $3 \text{ N} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的 3M 胶带紧贴薄膜表面,然后沿膜层表面垂直方向迅速拉起,重复 5 次后,发现膜层有脱落现象,如图 1(a);重复 11 次后,膜层严重脱落,如图 1(b).通过观察掉膜后的样件,可以确定膜层完全脱落.为了进一步确定膜层脱落情况,用红外光谱分析仪测试脱膜后样件光谱透过率曲线,发现与未镀膜时光谱曲线相同,可以确定是第一层薄膜



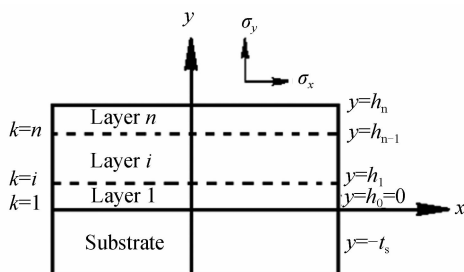
(a)The film stripping phenomena after 5 times (b) The film stripping phenomena after 11 times

图 1 膜层脱落图片

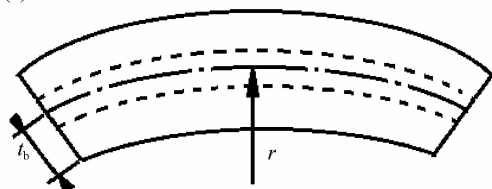
Fig.1 The picture of falling film

与衬底之间附着力差,造成膜层脱落,即 Si 与衬底附着力差.因此,需要寻找合适的材料作为第一层薄膜提高衬底与薄膜的附着力.

分析可知膜层脱落的主要原因是应力不匹配.由于晶体各向异性,导致应力分布不均,特别是热应力分布不均.考虑到热应力分布的复杂性,为了简便起见,将多层薄膜视为条形结构,建立膜层热应力受力示意图,由于边界效应,在膜层界面处有垂直于膜层界面的热应力 σ_y 和平行于膜层界面的剪切应力 σ_x ,引起膜层脱落的主要原因是热应力 σ_y .图 2(a)为理想状态下薄膜结构示意图,以衬底和薄膜的接触面为坐标原点 ($y=0$), y 方向上各层膜厚度分别为 $h_i (i=1,2,3 \dots, n)$, h_i 表示前 i 层薄膜的总厚度,界面序数用 K 表示,图 2(b)为受热应力时薄膜结构示意图.



(a) The schematic structure of thin film under ideal condition



(b) The schematic structure of thin film under thermal stress

图 2 膜层受力示意图

Fig.2 The stress diagrammatic sketch of thin film

多层膜受热产生的应变 ϵ 由两部分组成,一部分是材料受温差影响产生的均匀应变 c ,另一部分是材料膨胀率不同导致的弯曲应变.

$$\epsilon = c + \frac{y - t_b}{r} - \alpha \Delta T \quad (1)$$

式中 t_b 是中性面(弯曲应力为 0 的平面)到基板的距离, r 为室温下薄膜的弯曲曲率半径, y 为厚度方向坐标, α 为材料热膨胀系数.

由胡克(Hooke)定律得应力 $\sigma = \epsilon E$ 其中, E 为薄膜材料的杨氏模量.衬底中的热应力为

$$\sigma_s = E_s \left(c + \frac{y - t_b}{r} - \alpha_s \Delta T \right) \quad -t_s \leq y \leq 0 \quad (2)$$

第 i 层薄膜的热应力

$$\sigma_i = E_i \left(c + \frac{y - t_b}{r} - \alpha_i \Delta T \right) \quad (i=1,2,3 \dots, n) \quad (3)$$

式中 E_s 和 E_i 分别为衬底和第 i 层薄膜的杨氏模量, α_i 为第 i 层薄膜的热膨胀系数.在室温状态下薄膜受力平衡,由力平衡和力矩平衡可求得

均匀应变

$$c = \frac{(E_s t_s \alpha_s + \sum_{i=1}^n E_i t_i \alpha_i) \Delta T}{E_s t_s + \sum_{i=1}^n E_i t_i} \quad (4)$$

中性面

$$t_b = \frac{-E_s t_s^2 + \sum_{i=1}^n E_i t_i (2h_{i-1} + t_i)}{2(E_s t_s + \sum_{i=1}^n E_i t_i)} \quad (5)$$

弯曲曲率

$$\frac{1}{r} = \{3[E_s(c - \alpha_s \Delta T)t_s^2 - \sum_{i=1}^n E_i t_i (c - \alpha_i \Delta T) \cdot (2h_{i-1} + t_i)]\} / \{E_s t_s^2 (2t_s + 3t_b) + \sum_{i=1}^n E_i t_i [6h_{i-1} t_i + 2t_i^2 - 3t_b (2h_{i-1} + t_i)]\} \quad (6)$$

$$M_1 = \frac{E_1 t_1^2}{2} \left[\left(\frac{(E_s t_s \alpha_s + E_1 t_1 \alpha_1) \Delta T}{E_s t_s + E_1 t_1} \right) - \alpha_1 \Delta T \right] + \frac{3E_1 t_1 \left[E_s \left(\frac{(E_s t_s \alpha_s + E_1 t_1 \alpha_1) \Delta T}{E_s t_s + E_1 t_1} - \alpha_s \Delta T \right) t_s^2 - E_1 t_1^2 \left(\frac{(E_s t_s \alpha_s + E_1 t_1 \alpha_1) \Delta T}{E_s t_s + E_1 t_1} - \alpha_1 \Delta T \right) \right]}{E_s t_s^2 \left(2t_s + \frac{E_1 t_1^2 - E_s t_s^2}{2(E_s t_s + E_1 t_1)} \right) + E_1 t_1 \left(2t_1^2 - \frac{3(E_1 t_1^2 - E_s t_s^2)}{2(E_s t_s + E_1 t_1)} t_1 \right)} \left(\frac{t_1^2}{3} - \frac{(E_1 t_1^2 - E_s t_s^2) t_1}{4(E_s t_s + E_1 t_1)} \right) \quad (9)$$

TeO₂衬底在镀膜面热膨胀系数 $\alpha_s = 6.7 \times 10^{-6} 1/K$, 衬底厚度 $t_s = 5 \text{ mm}$, 衬底的杨氏模量 $E_s = 124 \text{ GPa}$; 沉积过程中温度为 $240 \text{ }^\circ\text{C}$, 环境温度选取 $20 \text{ }^\circ\text{C}$, 即 $\Delta T = 220 \text{ }^\circ\text{C}$, 带入式(9), 通过解析法计算得知第一层薄膜材料的热膨胀系数(α_1)决定 M_1 值的正负, 当 $\alpha_1 > \alpha_s$ 时, $M_1 < 0$, 此时膜层可能发生分层, 当 $\alpha_1 < \alpha_s$ 时, $M_1 > 0$, 此时膜层分层受到抑制; 膜层杨氏模量与温度的变化, 只影响 M_1 绝对值的大小, 不决定 M_1 值的正负. 常用近红外、中红外薄膜材料热学与力学参量如表1.

表1 薄膜的热学与力学参量

Table 1 The thermal and mechanical parameters of thin film

Materials	Thermal expansion/ K^{-1}	Young's modulus/GPa
Si	4.15×10^{-6}	185
TiO ₂	7.1×10^{-6}	127
SiO ₂	0.8×10^{-6}	170
YbF ₃	10.8×10^{-6}	76
Al ₂ O ₃	5.0×10^{-6}	230
ZnS	7.85×10^{-6}	74
MgF ₂	8.9×10^{-6}	138.5

由表1可知, Si、SiO₂、Al₂O₃三种薄膜材料的热膨胀系数小于衬底的热膨胀系数, 由力矩分析结果可知, 这三种材料作为第一层镀膜材料时, 薄膜分层会受到抑制, 但是实验已验证Si作为第一层材料镀膜时, 薄膜附着力较差. 因此还需要对膜层应力做计算分析, 假定第一层厚度 20 nm , 由式(3)~(6)求得Si、SiO₂、Al₂O₃作为第一层时热应力大小分别为 $-14.1 \times$

$$h_i = \sum_{j=1}^i t_j \quad (i = 1, 2, 3, \dots, n) \quad (7)$$

式中 t_i 为第 i 层的膜厚度, ΔT 为温度变化量.

Moore和Jarvis^[13]提出可以用力矩判断薄膜是否发生破裂或分层, 力矩 M_k 表达式为

$$M_k = \sum_{i=k}^n E_i t_i \left\{ (c - \alpha_i \Delta T) (h_{i-1} - h_{k-1} + \frac{t_i}{2}) + \frac{1}{r} \left[h_{i-1}^2 + h_{i-1} t_i + \frac{t_i^2}{3} - (t_b + h_{k-1}) (h_{i-1} + \frac{t_i}{2}) + t_b h_{k-1} \right] \right\} \quad (8)$$

通过式(8)计算, 当垂直于界面的应力力矩为负时, 薄膜容易出现分层现象, 当力矩为正时分层受到抑制.

计算第一层薄膜时 $i = k = 1$, 此时将式(4)~(7)带入式(8)得到

10^7 Pa 、 $-30.6 \times 10^7 \text{ Pa}$ 、 $-7.1 \times 10^7 \text{ Pa}$, 计算可知, 当Al₂O₃作为第一层薄膜材料时, 层薄膜的热应力最小.

采用Al₂O₃作为第一层镀膜材料时, 重新优化膜系为A|0.393M N 1.41H 0.95M N 3.43H 0.31M N 3.53H 0.50M N 1.40H O|S|O1.40H N 0.50M 3.53H N 0.31M 3.34H N 0.95M 1.41H N 0.393M|A, 其中O代表 20 nm 厚的Al₂O₃薄膜, H代表Si, N代表 10 nm 厚的SiO薄膜, M代表混合材料(MgF₂和SiO的混合材料), 理论设计光谱如图3, 由图可知在 $1300 \text{ nm} \sim 3400 \text{ nm}$ 平均透过率为 98.7% .

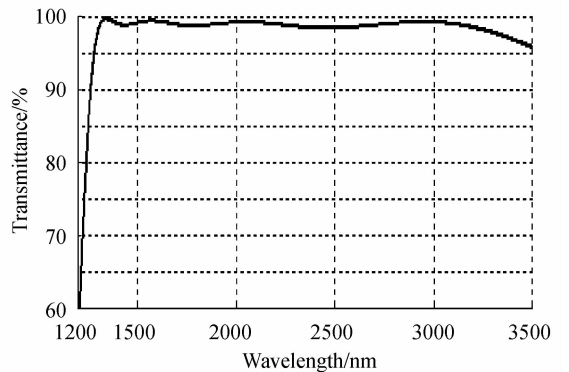


图3 理论设计光谱透过率曲线

Fig. 3 The transmittance curve of theoretical design

2 薄膜制备

薄膜的制备是在900型真镀膜机上完成的, 该机

配有双电子枪, IC/5 石英晶体膜厚监控仪及考夫曼离子源. 离子源主要是蒸镀前对衬底进行预处理, 可有效去除二次污染, 活化基底表面, 有助于提高膜层与基底之间的结合力^[14], 离子源工艺参量见表 2. 薄膜制备在过程中的主要工艺参量见表 3. 在此工艺条件下 Si 和 M(混合材料)的折射率色散分布曲线见图 4.

表 2 清洗处理离子源参量

Table 2 The cleaning parameters of ion source

Plate voltage/V	420
Accelerating voltage/V	300
Anode voltage/V	54
Neutralization current/A	20
Cathode current/A	15
Ion beam intensity/mA	60

表 3 沉积工艺参量

Table 3 The deposition process parameters

Material	Temperature/ °C	Vacuum/Pa	deposition rate/($\times 10^{-10}$ m \cdot s $^{-1}$)
Si	240	2.5×10^{-3}	3
M	240	2.5×10^{-3}	8

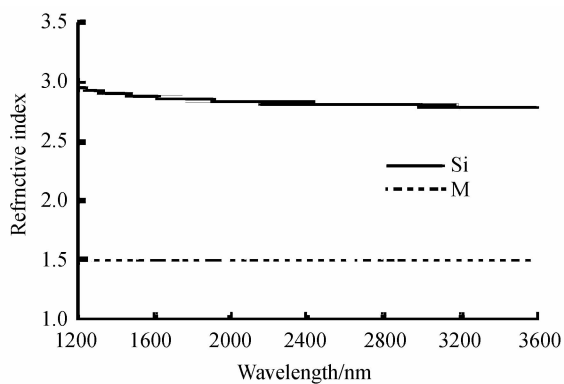


图 4 Si 和混合材料的折射率色散分布曲线

Fig. 4 The dispersive curves of Si and M

3 薄膜的测试与分析

3.1 薄膜附着力测试与分析

利用粘性强度大于 $3 \text{ N} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的 3M 胶带紧贴薄膜表面, 然后沿膜层表面垂直方向迅速拉起, 重复 50 次后, 发现膜层没有脱落现象, 如图 5, 符合检测要求.



图 5 薄膜图片

Fig. 5 The picture of film

由附着力测试结果可知, 在相同工艺条件下, 即文献[12]工艺条件, 通过制备连接层, 可有效提高薄膜在 TeO_2 晶体表面的附着力.

3.2 薄膜光谱特性测试与分析

利用傅里叶红外光谱仪对薄膜的光谱透过率进行测试, 测试结果如图 6 所示(细实线为理论设计曲线, 粗实线为实际测试曲线).

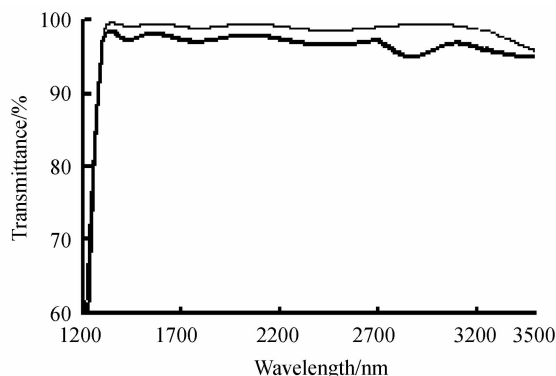


图 6 实际测试光谱曲线

Fig. 6 The curves of test spectral

可以看出, 测试光谱平均透过率为 96.8%, 在 2872 nm 处透过率最低为 95.0%. 但是与理论设计的光谱透过率曲线相比, 平均低了 1.9%, 在 2750~2880 nm 处透过率下降较多分析应该是混合材料的吸收引起的.

3.3 环境测试

1) 高低温测试: 样品经过高低温 60°C 到 -40°C 的环境测试 2 h, 膜层没有出现龟裂及脱膜现象.

2) 湿度测试: 将样品放置在相对湿度为 95% 的常温环境下 48 h, 膜层光谱曲线基本没有变化.

4 结论

采用 Si 和混合材料在 TeO_2 晶体上制备了超宽带减反射膜. 以热应力理论为基础结合力矩分析, 用解析方法从理论上确定 Al_2O_3 作为第一层薄膜, 并用实验验证了该方法的可行性, 可有效提高膜层的附着力, 缩短实验研究周期. 所制备膜层附着力满足要求, 在 1300~3400 nm 波段平均透过率为 96.8%, 但是与理论设计相比仍然有所下降, 如何进一步提高薄膜透过率是今后研究的重点.

参考文献

- [1] LIU Zi-yu, HOU Yu-wen, XU Qiang, et al. Application of AOTF-NIRS technology in food safety field[J]. *Electro-Optic Technology Application*, 2012, **27**(1): 25-28.
刘子毓, 候玉文, 许强, 等. AOTF 近红外光谱技术及在食品安全领域的应用[J]. *光电技术应用*, 2012, **27**(1): 25-28.
- [2] CHUNG H, AMOILD M A. Near-infrared spectroscopy for monitoring starch hydrolysis [J]. *Applied Spectroscopy*, 2000, **54**: 277-283.
- [3] AHMED M M, HOGARTH C A, KHAN M N. A study of

- GeO₂-TeO₂ glass system[J]. *Journal of Materials Science*, 1984, **19**(2): 4040-4044.
- [4] 唐晋发, 顾培夫, 刘旭等. 现代光学薄膜技术[M]. 浙江大学出版社, 第 336 页.
- [5] GU Pei-fu, ZHENG Zhen-rong, ZHAO Yong-jian, *et al.* Study on the mechanism and measurement of stress of TiO₂ and SiO₂ thin-film[J]. *Acta Physica Sinica*, 2006, **55**(12): 6459-6463
顾培夫, 郑臻荣, 赵永江, 等. TiO₂ 和 SiO₂ 薄膜应力的产生机理及实验探索[J]. 物理学报, 2006, **55**(12): 6459-6463
- [6] LIU Xing, ZHU Jia-qi, HAN Jie-cai. Thermal stresses in eladtic multilayer systems [J]. *Mechanics in Engineering*, 2014, **36**(4): 453-456.
刘星, 朱嘉琦, 韩杰才. 多层薄膜结构热应力计算[J]. 力学与实践, 2014, **36**(4): 453-456.
- [7] HSUEH C H. Thermal stress in elastic multilayer systems[J]. *Thin Solid Film*, 2002, **418**:182-188.
- [8] SUN Xian-kai, LIN Bi-Xia, ZHU Jun-jie, *et al.* Studies on the strain and its effect on defects in heteroepitaxial ZnO film prepared by LP-MOCVD method[J]. *Acta Physica Sinica*, 2005, **54**(6): 2899-2903
孙贤开, 林碧霞, 朱俊杰, 等. LP-MOCVD 异质外延 ZnO 薄膜中的应力及对缺陷的影响[J]. 物理学报, 2005, **54**(6): 2899-2903.
- [9] ZHANG Wen-tao, ZHU Bao-hua, WANG Jie-jun. Simulation of transmission characteristics for multilayer film [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2014, **43**(s1): 0131001.
张文涛, 朱保华, 汪杰君. 多层增透薄膜透射特性仿真分析 [J]. 光子学报, 2014, **43**(s1): 0131001.
- [10] LIU Dong-mei, LIU Shuang, FU Xiu-hua, *et al.* Study and fabrication of band-pass filters in infrared therapy apparatus [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2015, **44**(3): 0131002.
刘冬梅, 刘爽, 付秀华, 等. 红外线治疗仪中宽波段带通滤光片的研究[J]. 光子学报, 2015, **44**(3): 0131002.
- [11] LIU Dong-mei, WANG Xiao-juan, FU Xiu-hua, *et al.* Design and fabrication of near-infrared narrow-band filters with wide rejection band[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2014, **43**(1): 0131002.
刘冬梅, 王晓娟, 付秀华, 等. 近红外宽截止带滤光膜的研究 [J]. 光子学报, 2014, **43**(1): 0131002.
- [12] FU Xiu-hua, PAN Yong-gang, LIU Dong-mei, *et al.* Ultra-broad band anti-reflection coating spectrum detection [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2015, **44**(8): 0831001.
付秀华, 潘永刚, 刘冬梅, 等. 光谱探测与分析系统超宽带减反射膜的研究[J]. 光子学报, 2015, **44**(8): 0831001.
- [13] MOORE T D, JARVIS J L. The peeling moment-a key rule for delamination resistance in IC assemblies. ASME [J]. *Electron packaging* 2004, **126**(1): 106-109.
- [14] PAN Yong-gang, LIU Dong-mei, ZHANG Jing, *et al.* Research of Three-Wave-Band Filters Used in Free Space Communication System [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2012, **49**: 013101.
潘永刚, 刘冬梅, 张静, 等. 空间光通信三波段滤光膜的研究 [J]. 激光与光电子学进展, 2012, **49**: 013101.