

不同基底上 SiO₂ 薄膜的显微结构和力学性能

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, 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 100039)

摘 要: 用电子束蒸发技术在 K9 玻璃及两种不同取向的钇铝石榴石(Y₃Al₅O₁₂, 简称 YAG)晶体上沉积了 SiO₂ 薄膜, 采用 X 射线衍射仪和纳米划痕仪对薄膜显微结构和力学性能进行了研究。实验结果表明: 薄膜在 K9、YAG(100) 和 YAG(111)基底上分别呈现非晶态和多晶态; 沉积在不同基底上的薄膜的弹性模量并无明显差异; SiO₂ 薄膜在 K9 和 YAG 基底上呈现不同的划痕破坏模式, 并且 YAG 晶体上薄膜的粘附失效临界附着力远远小于 SiO₂ 薄膜与 K9 基底的附着力。本文从薄膜的结构和弹性模量两方面分析解释了不同基底上薄膜的力学行为。

关 键 词: SiO₂ 薄膜; 显微结构; 弹性模量; 附着力; K9; YAG

中图分类号: TB43 文献标识码: A

Substrate Effects on the Microstructure and Mechanical Properties of SiO₂ Thin Films

WANG He^{1,2}, HE Hong-Bo¹, ZHANG Wei-Li¹

(1. Key Lab. 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 100039, China)

Abstract: The SiO₂ films deposited respectively on K9 and two different orientations of Y₃Al₅O₁₂ (YAG) crystals were manufactured by electron beam technology. X-ray diffraction (XRD) and nano-scratch tests were used to demonstrate the microstructures and mechanical properties of films. The crystal orientation of SiO₂ thin films on K9 is noncrystalline structure and the other two, YAG (100) and YAG (111), are polycrystalline structures. The Young modulus of all films are similar. The nano-scratch tests show that the damage mechanisms of SiO₂ thin films on K9 and YAG are different. The adhesive forces of the films on YAG (100) and YAG (111) are much less than homologous film on K9. The microstructures of the films and the divergences of the elastic modulus between films and substrates are taken to explain the different mechanical behaviors of the films on three substrates.

Key words: SiO₂ film; microstructure; modulus; adhesive force; K9; YAG

YAG 晶体作为激光介质始于 1964 年^[1], 此后一直被广泛用作固体激光基质晶体。YAG 晶体的矿物学名称为钇铝石榴石, 分子式为 Y₃Al₅O₁₂, 属于立方晶系, 空间群为 Oh(10)-Ia3d, 点群为 m3m, 其晶格常数为 1.2008 nm。YAG 晶体具有优异的光学、热力学、机械性能和化学稳定性, 并能给激活离子提供良好的晶体场环境, 因而是理想的激光基质晶

体。随着全固态激光器小型化、集成化的发展趋势, 需求直接在晶体上镀制各类激光薄膜。由于基底的结构对薄膜的显微结构及宏观力学性能会产生重要影响^[2-6], 所以有必要对其进行深入研究。

由于具有较高的抗激光损伤能力、高透光性、较强的化学稳定性以及良好的耐磨性和机械性能极为牢固等优点, SiO₂ 作为常用的低折射率光学薄膜

材料被广泛应用于制备滤光片以及与其它一些折射率较高的薄膜材料相匹配用于制备高减反射膜和反射膜^[7-10]。本工作采用 X 射线衍射仪和纳米划痕仪对 YAG(100)基底和 YAG(111)基底上电子束蒸发沉积 SiO₂ 薄膜的显微结构和力学性质进行检测和分析,作为比较,对 K9 玻璃基底上的 SiO₂ 薄膜性能也进行了表征及分析。

1 实验

1.1 样品制备

采用 ZZSX-800F 型真空物理气相沉积(PVD-Physical Vapor Deposition)镀膜系统中的电子束蒸发方法,分别在 K9 玻璃($\phi 30$ mm)、YAG(111)和 YAG(100)($\phi 8.9$ mm)晶体基底上沉积 SiO₂ 薄膜。SiO₂ 材料纯度为 99.99%。镀膜前基底用石油醚擦洗。所有镀膜过程本底真空度为 5 mPa,沉积速率 0.6 nm/s,基底温度为 453 K,膜厚约为 835 nm。

1.2 测试方法

薄膜显微结构采用掠角 X 射线衍射技术(grazing X-ray diffraction, 简称 GXRD),掠入射角为 2°。用布拉格衍射公式 $2d\sin\theta=\lambda$ 可计算薄膜材料的晶面间距 d ,其中 λ 为 CuK α 射线波长, θ 为布拉格衍射角。

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。

薄膜的划痕实验采用 MTS Nanoindenter 系统的划入 LFM 组件。划痕测试一般分为四步:一是预扫描;二是刻扫描,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;三是后扫描,主要测量残余划痕深度;四是横扫描。本文主要关注刻扫描和后扫描过程中刻入深度随着划痕位置的变化。刻扫描过程中,采用棱朝前方式进行纳米划入,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,匀速横向前进速率 10 μ m/s。后扫描过程中,垂直作用在样品上的载荷为 100 μ N,扫描长度为 500 μ m。

2 实验结果

2.1 SiO₂ 薄膜显微结构

图 1 所示为在 K9、YAG(111)和 YAG(100)三种基底上沉积的 SiO₂ 薄膜的 GXRD 图谱。沉积在 K9 基底上薄膜在 15°~35°范围内出现了一个相当宽化的峰,曲线整体平缓,没有尖锐的衍射峰,是标准的二氧化硅非晶态峰,说明沉积在 K9 玻璃基底上的 SiO₂ 薄膜具有非晶态的无序结构。在 YAG(100)基底上, SiO₂ 薄膜在 18.06°、31.48°、45.23°、56.23°和 75.06°出现相对较强尖锐的衍射峰,分别对应 $\alpha(004)$ 、 $\alpha(600)$ 、 $t(1000)$ 、 $m(077)$ 和 $t(220)$ 晶面。而在 YAG(111)基底上, SiO₂ 薄膜仅在 16.33°出现了一个较强衍射峰,对应 $m(220)$ 晶面。

2.2 压痕测试

2.2.1 加载-卸载曲线

为了表征薄膜的力学信息,如图 2 所示,采用纳米压痕实验法测得三种基底上薄膜的载荷-位移曲线。在压痕测试中样品有可能产生各种纳米或微

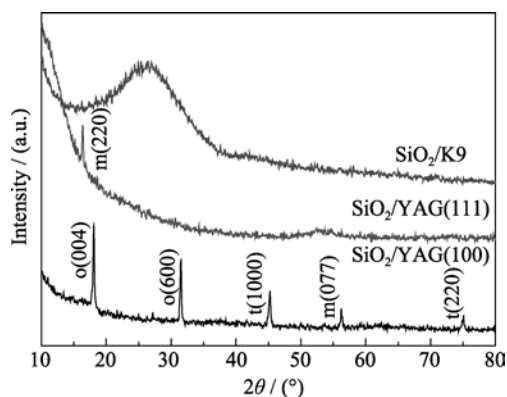


图 1 K9、YAG(111)和 YAG(100)上 SiO₂ 薄膜的 GXRD 图谱
Fig. 1 GXRD patterns of SiO₂ films on K9, YAG(111) and YAG(100)

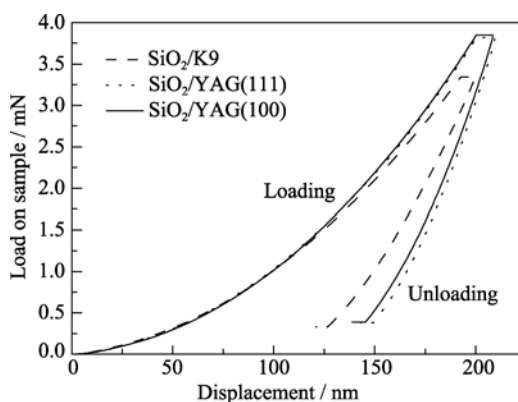


图 2 三种基底上薄膜的载荷-位移曲线
Fig. 2 Load-displacement curves of SiO₂ films deposited on different substrates

米级的裂纹,这种裂纹的产生会导致载荷-位移曲线出现扭结状或锯齿形的不连续^[11]。裂纹的产生说明样品发生了塑性变化,会导致弹性模量的测试结果产生误差。本实验中的载荷-位移曲线都较平滑,可以得知压痕测试中薄膜没有裂纹产生,即没有发生塑性变化,实验结果表征的信息为薄膜的真实信息。从图2可以看出, SiO₂/YAG(111)和 SiO₂/YAG(100)膜基体系的加载和卸载曲线的斜率相当,都比 SiO₂/K9膜基体系的曲线斜率大。

2.2.2 弹性模量

图3所示为分别在三种基底上的 SiO₂薄膜弹性模量随着压入深度的测量曲线。弹性模量在压入初期迅速达到峰值,即压针接触薄膜样品的过程。

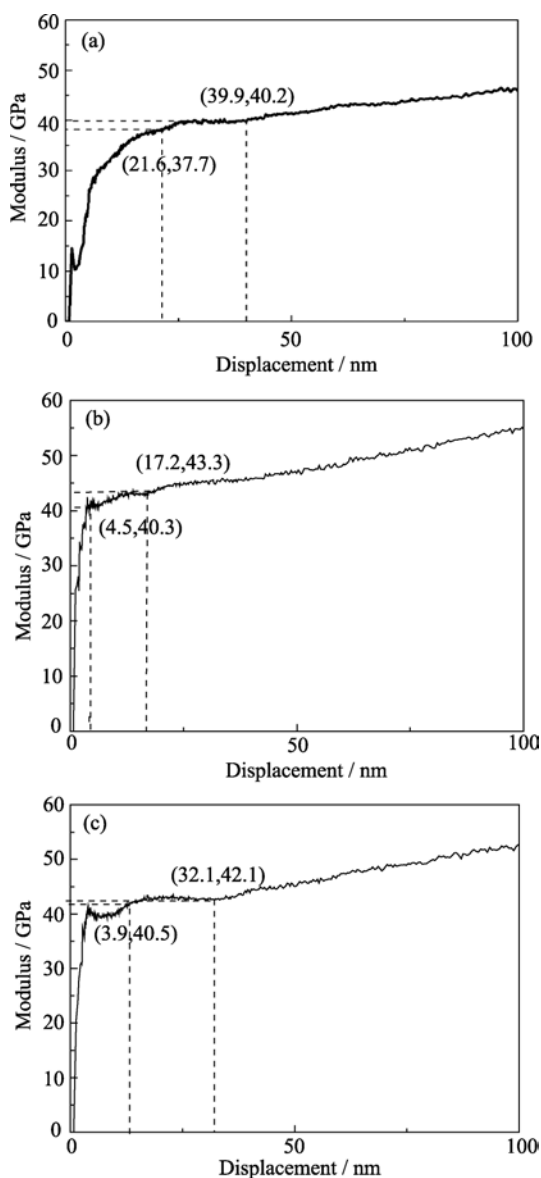


图3 (a)SiO₂/K9、(b)SiO₂/YAG(111)和(c)SiO₂/YAG(100)弹性模量-压入深度曲线

Fig. 3 Modulus-depth curves of (a) SiO₂/K9 (b) SiO₂/YAG(111) (c) SiO₂/YAG(100)

然后弹性模量在小范围内保持在相对稳定的常数,此时测试的数值为薄膜的弹性模量;由此可从弹性模量-压入深度曲线中压入深度范围 21.6~39.9、4.5~17.2 和 3.9~32.1 nm 得到沉积在 K9、YAG(111)和 YAG(100)三种基底上的 SiO₂薄膜弹性模量分别为 38.9、42.5 和 41.1 GPa。随着压入深度的增加,受基底的影响弹性模量数值逐渐上升,表现出较明显的软膜硬基的情况,这时的测量结果已为膜基体系复合的弹性模量,从图中可以得知, SiO₂/YAG(111)和 SiO₂/YAG(100)弹性模量-压入深度测量曲线上升斜率比 SiO₂/K9 更大。

2.3 划痕测试

图4(a)为 SiO₂-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4可以看出,当划入位置未到达 91 μm(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。结合划痕照片如图4(b)所示,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有 SiO₂薄膜开始破裂,有碎屑堆积。而刻扫描曲线并未发生明显变化,这是因为薄膜剥落发生在压针的两侧,压针下方的薄膜在压力作用下并没有移动位置,刻入曲线仍然显示线性变化。当划入位置到达 183 μm(B点)时,刻入曲线开始微小波动,在此

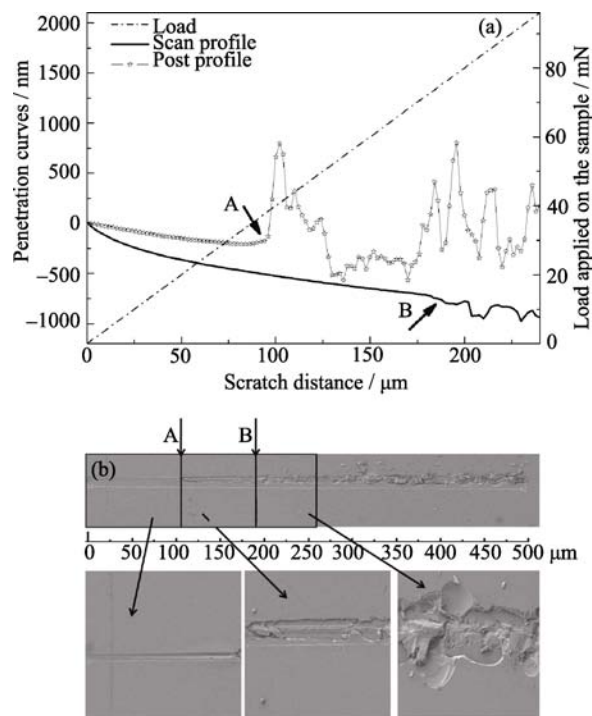


图4 K9上SiO₂薄膜的(a)划入深度-位置曲线(b)划痕形貌
Fig. 4 (a)Depth-displacement curves and (b) scratch track profiles of SiO₂ film on K9

位置破坏已到达基底,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。当薄膜内部产生裂纹或者剥落,压针与薄膜的接触刚度会降低,为了补偿垂直载荷,压针必须增加垂直位移。当位移增加到一定值,压针与薄膜的接触刚度又恢复到设定值。周而复返的破坏-补偿-恢复使得刻扫描曲线出现波浪似的起伏。

薄膜在 A 点的破坏可能是薄膜内部的破裂,也可能是膜基附着力失效导致薄膜从基底剥离,为了确定其破坏模式,对近 A 点位置的划痕进行了横截面切割。图 5(a)、(b)分别为近 A 点位置划痕横截面的扫描电子图像和背散射电子图像,由图所示,外加载荷导致的裂纹贯穿薄膜和基底。裂纹先在薄膜内部产生,接着延伸到膜基界面和基底内部,导致了薄膜剥落,后扫描曲线在 A 点处发生了突变。即在 A 点,当外加载荷达到 37 mN 时,薄膜基底之间的粘附失效。

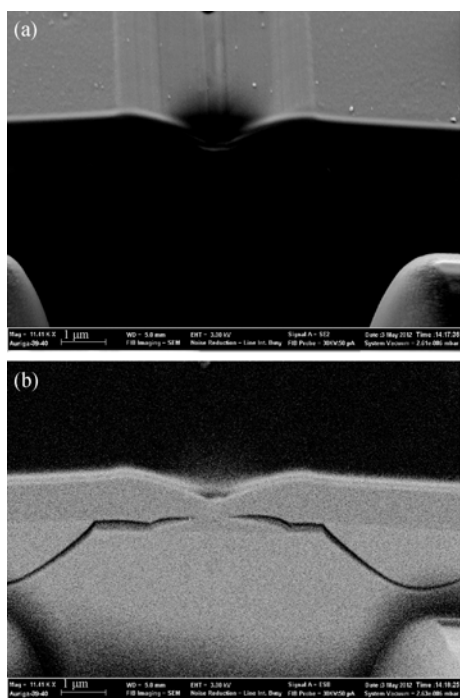


图 5 K9 上 SiO_2 薄膜的划痕截面图(a)SEM 照片和(b)BSE 照片

Fig. 5 Cross-section SEM (a) and BSE (b) images of scratch track of SiO_2 film on K9

图 6(a)为 SiO_2 -YAG(111)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。从图中可以看出,刻扫描曲线和后扫描曲线分别在划入位置 61 μm (B 点)、12 μm (A 点)时出现了剧烈波动。结合划痕照片如图 6(b)所示,薄膜在 A 点产生了一个鼓包导致后扫描曲线出现了一个

剧烈起伏,在 B 点位置,薄膜发生了破裂、剥离和堆积,导致刻入曲线的波动。

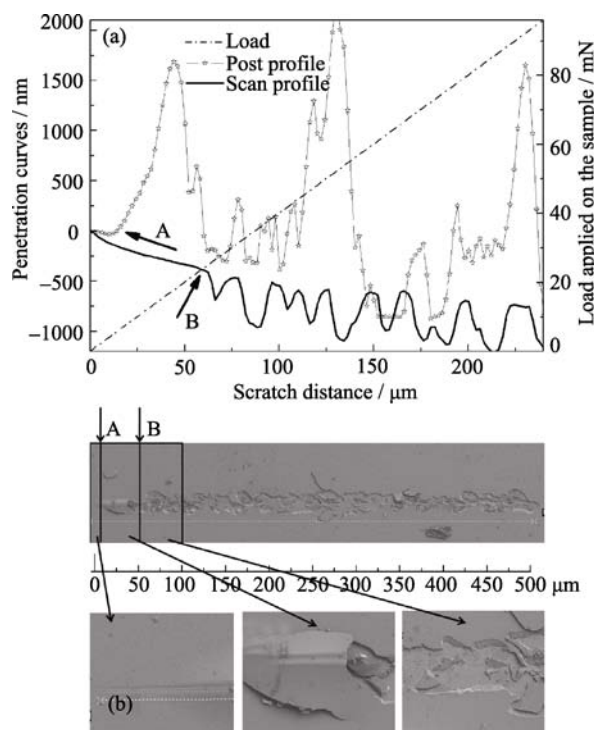


图 6 YAG(111)上 SiO_2 薄膜的(a)划入深度-位置曲线和(b)划痕形貌

Fig. 6 Depth-displacement (a) curves and scratch track profiles (b) of SiO_2 film on YAG(111)

同样为了确定薄膜的破坏模式,对近 A 点位置的划痕进行了横截面切割。图 7(a)、(b)分别为横截面的扫描电子图像和背散射电子图像。由图所示,裂纹首先产生于薄膜与基底的界面处,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。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 B 点的划痕形貌。由上分析可以确定薄膜在鼓起形成时即 A 点就与基底剥离,也就是说 A 点的外加载荷 4.68 mN 即为薄膜基底粘附失效的临界附着力。

类似的,如图 8(a)所示在 SiO_2 -YAG(100)膜基体系的划痕测试过程中,刻扫描曲线和后扫描曲线分别在划入位置 78 μm (B 点)、13.67 μm (A 点)出现了剧烈波动的变化点。结合划痕照片如图 8(b)和(c)所示,薄膜在 A 点产生了一个鼓包导致后扫描曲线出现了一个剧烈起伏。从划痕形貌图可以看出,在 B 点位置之前,薄膜已经破裂、剥离及堆积,但是划入曲线却是在 B 点才开始波动,这可能是因为薄膜破裂形成的碎片是在后扫描过程中才剥落掉的。

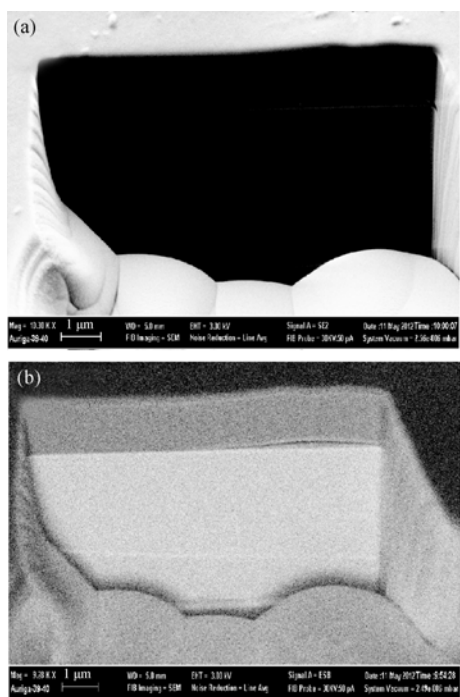


图 7 YAG(111)上 SiO_2 薄膜的划痕截面 SEM (a)和 BSE (b) 照片

Fig. 7 SEM (a) and BSE (b) images of scratch track cross-section profiles of SiO_2 film on YAG(111)

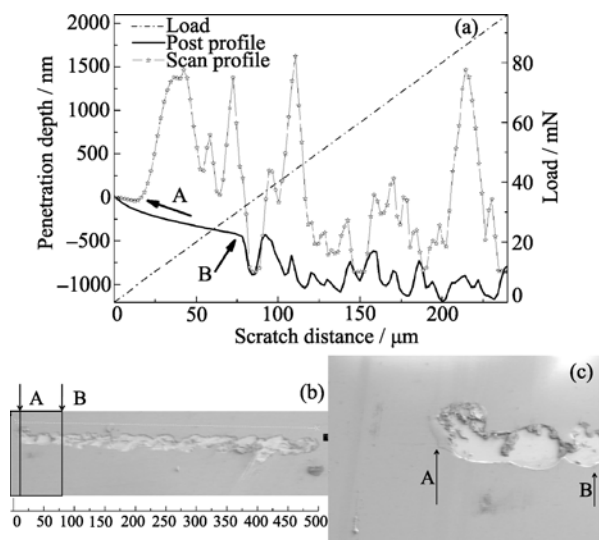


图 8 YAG(100)上 SiO_2 薄膜的(a)划入深度-位置曲线、(b)和(c)划痕形貌

Fig. 8 Depth-displacement curves (a) and scratch track profiles (b), (c) of SiO_2 film on YAG(100)

图 9 为 A 点附近横截面的扫描电子图像。由图所示, 与 SiO_2 -YAG(111)膜基体系类似, 裂纹首先产生于薄膜与基底的界面处, 随着外加载荷的增大, 裂纹发展变大, 导致薄膜鼓起, 到达薄膜内部所能承受的极限时发生破裂, 形成了 B 点的划痕形貌。薄膜基底粘附失效的临界附着力为 A 点的外加载荷 4.34 mN。

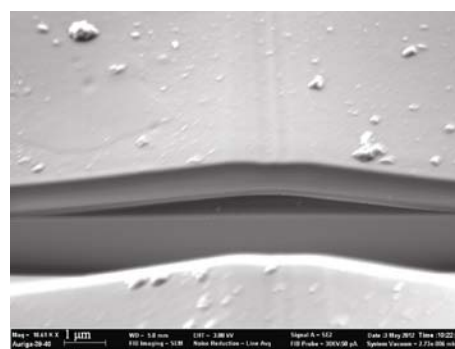


图 9 YAG(100)上 SiO_2 薄膜的划痕 SEM 照片

Fig. 9 cross-section SEM image of scratch track of SiO_2 film on YAG(100)

3 分析讨论

针对上述实验测试结果, 下面从薄膜的结构和弹性模量两方面分析解释。

基底结构对沉积在上面的薄膜的结构会产生明显影响, 薄膜的外延生长要求在基底表面成核和成长, 由此导致 K9 基底上的薄膜呈现非晶态。单晶基底的取向会强烈影响沉积的薄膜的取向, 导致在 YAG 两种取向的晶体基底上的 SiO_2 薄膜出现了较窄尖锐的衍射峰。沉积在 K9、YAG(111)和 YAG(100)三种基底上的 SiO_2 薄膜弹性模量相差不大, 而 YAG 晶体与 K9 玻璃的弹性模量分别为 310、82 GPa, 由于 YAG 晶体的弹性模量比 K9 玻璃的大, 在相同外加载荷作用下, $\text{SiO}_2/\text{K9}$ 膜基体系的形变较大。所以, $\text{SiO}_2/\text{YAG(111)}$ 和 $\text{SiO}_2/\text{YAG(100)}$ 膜基体系加载曲线的斜率比 $\text{SiO}_2/\text{K9}$ 膜基体系的曲线斜率大。同时导致在测试膜基体系的复合弹性模量阶段, $\text{SiO}_2/\text{YAG(111)}$ 和 $\text{SiO}_2/\text{YAG(100)}$ 弹性模量-压入深度测量曲线上升斜率比 $\text{SiO}_2/\text{K9}$ 更大。

从 XRD 图谱得知 SiO_2 薄膜在 K9 玻璃基底上为非晶态结构, 与 K9 结构非常相似, 薄膜与基底之间的机械结合比较牢固; 而且薄膜与基底的化学成分一样, 从 BSE 照片可以看出膜基界面比较模糊, 认为是可能出现了界面反应, 形成了界面化合物, 从而提高了膜基附着力。沉积在 YAG 晶体基底上的薄膜为单晶态或多晶态, 晶体与薄膜之间晶格不匹配导致膜基界面处的残余应力较大, 增加了膜基剥离应力。由此导致 YAG 晶体上薄膜的粘附失效临界附着力(4.68、4.34 mN)远远小于 SiO_2 薄膜与 K9 基底的附着力(37 mN), 并且产生不同的破坏模式。对于 $\text{SiO}_2/\text{K9}$ 膜基体系, 薄膜的附着能大于薄膜的承受极限强度, 裂纹先在薄膜内部产生, 接着延伸到膜基界面和基底内部, 导致了薄膜剥落; 对于

SiO₂/YAG 膜基体系, 由于膜基附着能小于薄膜强度, 导致裂纹首先产生于薄膜与基底的界面处并形成如图 7、图 9 中的鼓包破坏形貌。

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:

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

其中 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、82 GPa, 沉积在 K9、YAG(111)和 YAG(100)三种基底上的 SiO₂ 薄膜弹性模量分别为 38.9、42.5 和 41.1 GPa。经过计算, 薄膜与 YAG(111)、YAG(100) 和 K9 基底的不匹配度分别为 5.9、6.2 和 1。即 SiO₂ 薄膜与 YAG 晶体基底的弹性模量差别更大, 由此导致 YAG 晶体上薄膜的附着性能与 SiO₂-K9 膜基体系相比较差。

4 结论

本文讨论了 YAG(111)、YAG(100)和 K9 基底对 SiO₂ 薄膜的显微结构和力学性能的影响。实验结果表明: 沉积在 K9、YAG(100)和 YAG(111)基底上的 SiO₂ 薄膜分别表现为非晶态和多晶态; 三种基底上薄膜的弹性模量分别为 38.9、42.5 和 41.1 GPa; YAG 晶体基底的取向对薄膜的粘附失效临界附着力无明显影响, 约为 4 mN, 远远小于 SiO₂ 薄膜与 K9 基底粘附失效的临界附着力 37 mN。同时本文从薄膜的结晶状况和弹性模量两方面分析解释了不同基底上薄膜的力学行为。

参考文献:

[1] Greusic J E, Marcos H M, van Uitert L G. Laser oscillation in ND

doped yttrium aluminium, yttrium gallium, and gadolinium garnets. *Appl. Phys. Lett.*, 1964, **4**(10): 182–186.

[2] Yin J, Liu Z G, Liu H, *et al.* The epitaxial growth of wurtzite ZnO films on LiNbO₃ (0001) substrates. *J. Cryst. Growth*, 2000, **220**(3): 281–285.

[3] Kulinich S A, Yanaki T, By Sakh S, *et al.* Epitaxial LiNb_{0.5}Ta_{0.5}O₃ films on LiTaO₃ and LiNbO₃ substrates grown by thermal plasma. *J. Cryst. Growth*, 2003, **247**(3/4): 408–418.

[4] Zhang, Q, Youu S F, Zhgoon S, *et al.* Study of diamond-like carbon films on LiNbO₃. *Thin Solid Films*, 2000, **360**(1/2): 274–277.

[5] Nakagawara O, Saeki M, Watanabe M, *et al.* Epitaxially grown aluminum films with titanium intermediate layer on theta rotated Y-X LiNbO₃ piezoelectric single crystal substrates. *J. Cryst. Growth*, 2003, **249**(3/4): 497–501.

[6] kim R H, Park H H, Joo G T. The growth of LiNbO₃(006) on MgO(001) and LiTaO₃(012) substrates by Sol-Gel procedures. *Appl. Sur. Sci.*, 2001, **169-170**: 564–569.

[7] Zhao Miao, Zhou Daibing, Tan Manqing, *et al.* Preparation of Si/SiO₂ optical thin film by double source electron beam evaporation technology. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2006, **35**(9): 1586–1589.

[8] LI Da-wei, TAO Chun-xian, LI Xiao, *et al.* Comparison of laser induced damage at 1064 nm and 532 nm to high-reflective film fabricated by electron beam evaporation. *High Power Laser and Particle Beams*, 2008, **26**(9): 1457–1460.

[9] 朱从善, 汤家苗. 二氧化硅增透膜的制备方法. 中国专利, CN1197928.1998.11.04.

[10] Tang Jiamiao, Zhu Congshan. Study on the strengthened antireflective coatings prepared from Sol-Gel process. *Acta Optica Sinica*, 1998, **20**(2): 242–246.

[11] Karimi A, Wang Y, Cselle T. Fracture mechanisms in nanoscale layered hard thin films. *Thin Solid Films*, 2002, **420**(1): 275–280.