

HfO₂-SiO₂ 混合膜力学性能

卜笑庆^{1,2}, 张锦龙^{1,2}, 潘峰³, 刘华松⁴, 樊荣伟⁵

- (1. 同济大学 物理科学与工程学院 精密光学工程技术研究所, 上海 200092;
2. 同济大学 先进微结构材料教育部重点实验室, 上海 200092;
3. 成都精密光学工程研究中心, 四川 成都 610041;
4. 天津航技术物理研究所 天津市薄膜光学重点实验室, 天津 300308;
5. 哈尔滨工业大学 光电子技术研究所 可调谐激光技术国家级重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘要: 利用离子辅助电子束双源共蒸发工艺方法, 制备了 SiO₂ 掺杂含量分别为 0、13%、20%、30%、40% 和 100% 的六组 HfO₂-SiO₂ 混合膜。采用纳米压痕法测量了不同组分混合膜的杨氏模量和硬度, 并研究了混合膜杨氏模量和硬度随 SiO₂ 含量增长的变化规律。结果显示, 随着 SiO₂ 含量增加, 混合膜杨氏模量和硬度均减小, 双组分复合材料并联模型可以较好地拟合杨氏模量随混合膜 SiO₂ 含量变化关系。为了解释混合膜力学性能随 SiO₂ 含量变化规律, 对混合膜进行了 XRD 测试, 研究了混合膜微观结构与杨氏模量和硬度的关系, 发现结晶对硬度影响显著, 对杨氏模量影响较小; 用 Zygo 干涉仪测量了样品的面形, 获得了薄膜残余应力随 SiO₂ 含量的变化规律, 表明 SiO₂ 掺杂能减小 HfO₂ 薄膜压应力。

关键词: 混合膜; 杨氏模量; 硬度; 应力; 纳米压痕

中图分类号: O484.5 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA201847.0921001

Mechanical properties of HfO₂-SiO₂ mixed films

Bu Xiaoqing^{1,2}, Zhang Jinlong^{1,2}, Pan Feng³, Liu Huasong⁴, Fan Rongwei⁵

- (1. Institute of Precision Optical Engineering, School of Physics Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China;
2. MOE Key Laboratory of Advanced Micro-Structured Materials, Tongji University, Shanghai 200092, China;
3. Chengdu Fine Optics Engineering Research Center, Chengdu 610041, China;
4. Tianjin Key Laboratory of Optical Thin Films, Tianjin Jinhang Institute of Technical Physics, Tianjin 300308, China;
5. National Key Laboratory of Science and Technology on Tunable Laser, Institute of Optical-Electronics, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: Six groups of HfO₂-SiO₂ mixed films with SiO₂ content about 0, 13%, 20%, 30%, 40% and 100% were prepared using ion-assisted e-beam co-evaporation process separately. The Young's modulus and hardness of the mixed films with different SiO₂ content were measured through nanoindentation, and the variation of Young's modulus and hardness as a function of SiO₂ content were studied. The results show that with the increase of SiO₂ content, both the Young's modulus and hardness of the mixed films decrease, and the variation of Young's modulus of mixed films as a function of SiO₂ content can be well

收稿日期: 2018-04-05; 修订日期: 2018-05-03

基金项目: 国家自然科学基金委员会与中国工程物理研究院联合基金(U1430130, U1630124); 国家自然科学基金(91536111, 61235011)

作者简介: 卜笑庆(1993-), 男, 硕士生, 主要从事薄膜力学性能方面的研究。Email: bxq@tongji.edu.cn

导师简介: 张锦龙(1982-), 男, 副教授, 博士生导师, 博士后, 主要从事光学薄膜方面的研究。Email: jinlong@tongji.edu.cn

fitted by iso-stress model of a two-component composite. In order to illustrate the relation between SiO_2 content and mechanical properties of the mixed films, the microstructure of the mixed films was analyzed by XRD, and the influence of microstructure on Young's modulus and hardness were studied. It was found that the crystallization of thin films had major impact on hardness, but little influence on Young's modulus. The residual stresses of the mixed films were calculated using the data of surface shape measured by Zygo interferometer, the variation of stress as a function of SiO_2 content was obtained, and a reduction of compressive stress with the SiO_2 doped in HfO_2 was observed.

Key words: mixed films; Young's modulus; hardness; stress; nanoindentation

0 引言

光学薄膜是高功率激光系统,例如惯性约束聚变装置,超强超短激光系统等的关键元件之一。其性能的优劣影响着激光的输出质量和输出功率,同时也是影响激光系统稳定性和使用寿命的重要因素。而光学薄膜性能很大程度上取决于组成其材料的性能。氧化铪(HfO_2)具有良好的机械性能和热稳定性,以及高折射率材料中相对较宽的能带隙和高的损伤阈值,是紫外至近红外波段首选的高折射率激光薄膜材料^[1]。但实际沉积过程中, HfO_2 易结晶,这会增加薄膜表面粗糙度,导致薄膜散射增强及损伤阈值的下降^[2],同时材料折射率相对固定,极大地限制了 HfO_2 材料的应用。

研究表明,混合膜技术能有效抑制薄膜材料的结晶^[3],并且通过共溅射、共蒸发等混合膜技术沉积而成的混合膜,还表现出其他优异的性能,例如,可调控的折射率^[4],高的膜激光损伤阈值^[5]等,因此,混合膜近年来受到越来越多的关注。对于 HfO_2 薄膜材料,研究人员对多种不同材料掺杂的混合膜的性能进行了研究^[6-7]。在激光薄膜材料这一领域,研究主要集中于 SiO_2 掺杂的 HfO_2 - SiO_2 混合膜。除了 SiO_2 掺杂对 HfO_2 薄膜结晶的抑制^[8],研究内容还涉及混合膜折射率^[9],激光损伤阈值^[10],残余应力^[7]等。实际应用中,光学薄膜除了需要具有优秀的光学性能与高损伤阈值外,其稳定性和使用寿命也非常重要。薄膜的稳定性和使用寿命与力学性能关系密切。例如,杨氏模量可以用来精确评估薄膜的热应力^[11],精密测量系统中反射膜的热噪声^[12]以及薄膜的断裂性能^[13]等。而硬度表征了材料抵抗变形的能力,它与材

料在外部载荷作用下的弹塑性响应有关,是材料抵抗磨损、划痕和断裂的度量^[14]。但目前对于混合膜力学性能的研究非常少,Tsai R Y^[15]测量了反应电子束共蒸发工艺,不同混合比例的 TiO_2 - MgF_2 混合膜的硬度;Abernathy M R^[12]等人测量了离子束共溅射工艺,掺 TiO_2 的Ta薄膜的杨氏模量,并研究了不同退火温度对混合膜杨氏模量的影响。对于 HfO_2 - SiO_2 混合膜,只有Venkatachalam D K^[16]等人研究了射频(RF)溅射沉积 HfO_2 - SiO_2 混合膜的杨氏模量和硬度,以及退火温度对这两种参数的影响,然而只研究了两种组分混合膜,并没有对 SiO_2 掺杂含量对混合膜力学性能影响进行详尽的研究。因此,对 HfO_2 - SiO_2 混合膜力学性能进行系统的研究具有非常重要的意义。

文中主要研究了离子辅助电子束双源共蒸发工艺制备 HfO_2 - SiO_2 混合膜的力学特性,分析了 HfO_2 - SiO_2 混合膜杨氏模量和硬度随组分的变化规律以及薄膜微观结构对这些力学性能的影响。同时也研究了不同掺杂比例下,混合膜残余应力随 SiO_2 含量的变化规律。

1 实验细节

1.1 样品制备

此研究中使用的实验样品全部在改装的光驰公司OTFC-1300镀膜机上,采用离子辅助电子束双源共蒸发工艺(IAD)制备。实际沉积过程中,通过控制相应原材料的蒸发速率来实现混合膜组分比率的调控,具体实验装置原理可见参考文献[17]。实验总共制备了六组样品,分别为 HfO_2 单层膜, SiO_2 单层膜,以及 HfO_2 中 SiO_2 掺杂比例控制在10%~40%的四组混合膜。基底均为 $\varphi 30\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 的康宁7980石英

基板。薄膜的设计厚度均为 300 nm,镀膜时用品控监测镀膜速率,用光控通过光电极值法对膜厚进行监控。蒸发源材料分别为 99.9%纯度的 Hf 金属棒和 99.99%纯度 SiO₂ 颗粒。镀膜时,沉积室的本底真空为 3×10⁻⁴ Pa,基板温度控制在 473 K,离子源的加速电压和电子束电流分别为 1 100 V 和 1 000 mA。

1.2 薄膜表征

混合膜具体光学性能见参考文献 [17]。薄膜透射、反射光谱由 Agilent 公司的 Cary5000 分光光度计测得,通过 Optichar 软件拟合,可以获得薄膜的厚度。通过石英晶振仪测定的相应材料的蒸发速率,经过修正,可以换算得到混合膜各组分比例。混合膜的晶向结构由 Bruker 公司 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪(XRD)测定,采用波长为 0.154 05 nm(Cu 靶的 Kα 射线),扫描角度为 20°~80°,扫描速度为 2(°)/min。

薄膜杨氏模量和硬度均通过纳米压痕仪,采用 Oliver-Pharr 方法^[18]测量。所有样品均在 Agilent 公司 Nano Indenter G200 纳米压痕仪平台上,采用 DCM 组件测试。压头采用三棱锥形 Berkovitch 金刚石压头,压头尖端直径为 20 nm。测试前,压头面积函数先通过标准熔融石英校准。通常,为了减小基底对结果的影响,压头压入深度不宜超过膜厚的 10%,但适用于较厚(>1 μm)的薄膜。对于较薄的薄膜,如果压入深度过小,表面对结果的影响会变得明显^[12]。由于此次实验薄膜较薄(~300 nm),压头压入深度控制在大约膜厚的 75%。每个样品上均压八个点,压痕间的距离控制在 100 μm 以上,防止压痕相互间的影响。最终结果取八个点的平均值。

通过 Zygo 干涉仪测量镀膜前后基板的曲率半径,利用 Stoney^[19]公式计算薄膜的残余应力:

$$\sigma = \frac{E_s t_s^2}{6(1-\nu_s) t_f} \left(\frac{1}{R_1 - R_0} \right) \quad (1)$$

式中: E_s 和 ν_s 分别为基底的杨氏模量和泊松比; t_s 和 t_f 分别为基底和薄膜的厚度; R_1 和 R_0 分别为镀膜前、后基板的曲率半径。结果为正值时,代表最终残余应力为张应力,负值则为压应力。

2 结果和讨论

通过控制原材料的蒸发速率,实际沉积的混合膜中 SiO₂ 含量分别为 100%、40%、30%、20%、13%、0,不同 SiO₂ 含量混合膜对应的厚度如表 1 所示。

表 1 SiO₂ 含量和相应混合膜膜厚

Tab.1 SiO₂ content and thickness of mixed film

SiO ₂ content	100%	40%	30%	20%	13%	0
Thickness/nm	300	304	296	306	297	301

典型混合膜的载荷-位移曲线如图 1 所示。所有薄膜的位移-载荷曲线均没有“pop in”等异常现象发生,表明曲线能够反映薄膜的弹塑性能。实际计算中,选取薄膜厚度 10%~15%所对应载荷-位移曲线段的数据作为薄膜的杨氏模量和硬度,最终结果如表 2 所示。

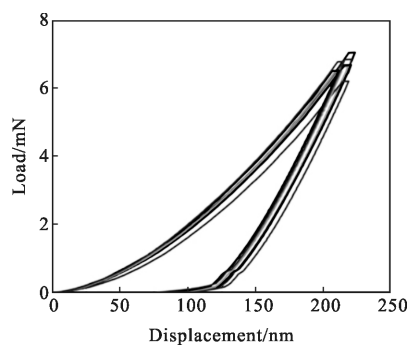


图 1 混合膜(20% SiO₂)载荷-位移曲线

Fig.1 Load-displacement curves of mixed film(20% SiO₂ content)

表 2 混合膜杨氏模量和硬度

Tab.2 Young's modulus and hardness of mixed film

SiO ₂ content	Young's modulus/GPa	Hardness/GPa
100%	67±2	8.1±0.5
40%	119±7	9.4±1.1
30%	130±4	10.2±0.6
20%	133±12	10.7±1.9
13%	145±9	13.9±1.4
0	154±14	15.3±2.6

由表中数据可以看出,HfO₂ 单层膜的杨氏模量和硬度均最大,分别为 154 GPa 和 15.3 GPa。Mehrotra K^[20]等人测量了电子束蒸发(EB)工艺下 HfO₂ 单层膜的杨氏模量(128 GPa)和硬度(8.7 GPa),均小于此实验的测量值,这是因为 IAD 工艺下薄膜结构较 EB 工艺下更致密。

文中的实验值与 Vargas A L M^[21]等人采用直流反应磁控溅射沉积的 HfO₂ 薄膜相应的杨氏模量(165 GPa)和硬度(14.8 GPa)的测量值较为接近。从表中数据还可以看到, SiO₂ 单层膜的杨氏模量和硬度均最小, 分别为 67 GPa 和 8.1 GPa, 略小于体材料的相关值(杨氏模量为 72 GPa, 硬度为 9.7 GPa)。杨氏模量与 Venkatachalam D K^[16] 等人测量的射频(RF)溅射沉积的 SiO₂ 单层膜的杨氏模量(68 GPa)接近, 但其硬度(5.0 GPa)却明显比此实验的测量值小。

混合膜杨氏模量和硬度随 SiO₂ 含量变化曲线如图 2 所示, 图中实线表示并联模型, 虚线表示串联模

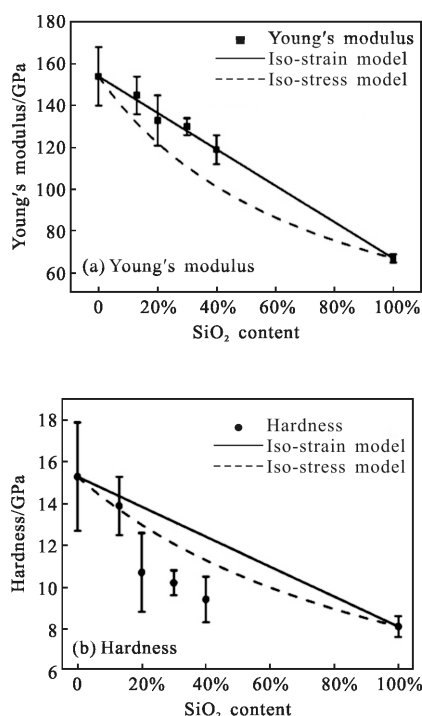


图 2 混合膜杨氏模量(a)和硬度(b)随 SiO₂ 含量变化曲线

Fig.2 Young's modulus (a) and hardness (b) as a function of SiO₂ content of mixed films

型。根据双组分复合材料的并联模型(iso-strain model)和串联模型(iso-stress model), 由已知各组分材料的杨氏模量和体积分数可对复合材料横向杨氏模量进行估算。将两种模型同时应用于混合膜杨氏模量和硬度, 结果如图 2 所示, 相应的计算公式如公式(2)、(3)所示:

$$E_{\text{iso-strain}} = \mu_{\text{Si}} E_{\text{Si}} + \mu_{\text{Hf}} E_{\text{Hf}} \quad (2)$$

$$E_{\text{iso-stress}} = \frac{E_{\text{Si}} E_{\text{Hf}}}{\mu_{\text{Hf}} E_{\text{Si}} + \mu_{\text{Si}} E_{\text{Hf}}} \quad (3)$$

式中: $E_{\text{iso-strain}}$ 和 $E_{\text{iso-stress}}$ 表示不同模型混合材料的力学性能参数; μ_{Si} 和 μ_{Hf} 分别表示 SiO₂ 和 HfO₂ 发体积分数; E_{Si} 和 E_{Hf} 分别表示 SiO₂ 和 HfO₂ 的力学性能参数(杨氏模量和硬度)。由图 2 中可以看出, 混合膜杨氏模量与 SiO₂ 含量大致呈线性关系, 与双组分复合材料并联模型给出的结果基本符合。随着 SiO₂ 含量的增大, 混合膜杨氏模量逐渐减小。混合膜硬度随 SiO₂ 含量的变化比较不规则, 与两种复合材料模型的结果均偏差较大。此实验中, 当 SiO₂ 含量小于等于 20% 时, 硬度值随 SiO₂ 含量减小缓慢增大; 当 SiO₂ 含量从 20% 减小到 13%, 硬度经历了一个跳变的过程, 硬度值从 10.7 GPa 增大到 13.9 GPa。Tsai R Y^[22] 等人研究 IAD 工艺 TiO₂-MgF₂ 混合膜硬度随组分比例变化规律时, 发现当 TiO₂ 含量分别为 12.9% 和 79.3% 时, 曲线上分别出现极小值点和极大值点, 且极大值点出现在混合膜无定形结构下, 而极小值出现在结晶状态下, 与此实验中规律不同, 可能是由于材料结构性能不同导致。为了研究混合膜微观结构与杨氏模量和硬度的关系, 对所有样品进行了 XRD 检测, 相应结果如图 3 所示。

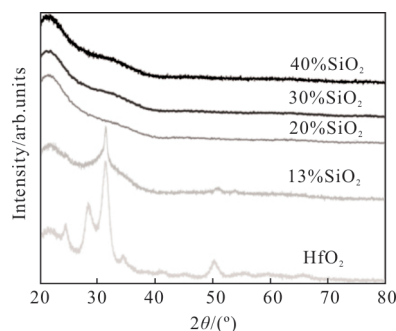


图 3 混合膜 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of mixed films

从图 3 可以看出, 当 SiO₂ 含量为 40%, 30%, 20% 时, XRD 曲线上并没有检测到衍射峰, 说明混合膜没有结晶或结晶很少, 薄膜结构为无定形非晶状态。当 SiO₂ 含量降到 13% 的时候, XRD 曲线上出现衍射峰, 表明混合膜内 HfO₂ 出现结晶。Vargas A L M^[21] 等人测量了不同工艺磁控溅射沉积 HfO₂ 薄膜的硬度和杨氏模量。当 HfO₂ 薄膜为结晶相或者混有结晶相时, 相比于无定形非晶相, 硬度和杨氏模量明显增大, 且硬度的增加幅度大于杨氏模量。结合文中实验, 当混合膜出现结晶时, 硬度和杨氏模量均增大,

其中,硬度增幅明显大于杨氏模量。从此实验结果来看,混合膜结晶可能是导致硬度发生跳变的主要原因。而杨氏模量增长则没有出现明显的起伏,表明结晶对杨氏模量的影响较小。

混合膜残余应力随 SiO₂ 含量的变化规律如图 4 所示。可以看出,所有薄膜样品均表现出压应力,这

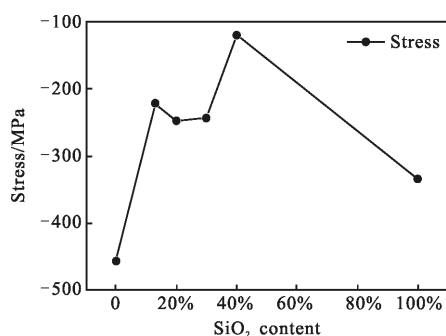


图 4 混合膜残余应力随 SiO₂ 含量变化曲线

Fig.4 Residual stress as a function of SiO₂ content of mixed films

是因为离子束辅助沉积薄膜结构相对致密。其中, HfO₂ 薄膜压应力(-457 MPa)最大, SiO₂ 含量为 40% 的混合膜压应力(-120 MPa)最小。实际应用过程中, 薄膜压应力过大, 会影响基板面形或导致薄膜脱落, 从图 4 以及表 2 可知, 13% SiO₂ 掺杂能在不显著降低混合膜硬度的同时, 明显降低 HfO₂ 薄膜的压应力。从混合膜 XRD 图谱可以看出, HfO₂ 薄膜和 13% SiO₂ 掺杂的 HfO₂ 薄膜都为结晶状态, 但 HfO₂ 薄膜衍射峰半高宽均比掺杂薄膜衍射峰宽。从 Scherrer 公式可知 HfO₂ 薄膜晶粒要大于混合膜晶粒。因此, 可能是无定形 SiO₂ 掺杂对薄膜晶粒生长的抑制导致了薄膜压应力的显著减小。Pond B J^[23] 等人在研究离子束共溅射沉积 ZrO₂-SiO₂ 混合膜的残余应力时, 也发现了与文中相似的规律, 无定形 SiO₂ 掺杂明显降低了 ZrO₂ 薄膜的压应力。

3 结论

文中研究了离子辅助电子束双源共蒸发工艺方法制备 HfO₂-SiO₂ 混合膜的力学性能。结果显示, HfO₂ 单层膜的杨氏模量和硬度均明显大于 SiO₂ 单层膜的杨氏模量和硬度。混合膜杨氏模量随着 SiO₂ 含量的减小而增大, 双组分复合材料并联模型能较好地拟合混合杨氏模量随 SiO₂ 组分变化规律。混合膜硬度也随着 SiO₂ 含量的减小而增大, 但在 SiO₂ 含

量从 20% 减小到 13% 时, 硬度值发生突变。由混合膜的 XRD 图谱可知, 当 SiO₂ 含量为 13% 时, 薄膜出现结晶, 这可能是导致薄膜硬度突变的主要原因。但结晶对杨氏模量的影响并不显著。从混合膜残余应力随 SiO₂ 含量变化规律曲线中可以看到, SiO₂ 掺杂能显著减小 HfO₂ 薄膜的压应力。

后续笔者等将研究混合膜力学断裂性能。同时, 也将进一步探究混合膜力学性能与损伤阈值的联系。

参考文献:

- [1] Gallais L, Capoulade J, Natoli J Y, et al. Laser damage resistance of hafnia thin films deposited by electron beam deposition, reactive low voltage ion plating, and dual ion beam sputtering[J]. *Applied Optics*, 2008, 47(13): 107-113.
- [2] Zhang L, Cheng X, Zhang J, et al. Characterization of grain sizes and roughness of HfO₂ single layers[J]. *Applied Optics*, 2017, 56(4): 24-29.
- [3] Al Asmar R, Juillaguet S, Ramonda M, et al. Fabrication and characterization of high quality undoped and Ga₂O₃-doped ZnO thin films by reactive electron beam co-evaporation technique [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2005, 275(3-4): 512-520.
- [4] Chen J S, Chao S, Kao J S, et al. Mixed films of TiO₂-SiO₂ deposited by double electron beam coevaporation [J]. *Applied Optics*, 1996, 35(1): 90-96.
- [5] Mende M, Schrameyer S, Ehlers H, et al. Laser damage resistance of ion-beam sputtered Sc₂O₃/SiO₂ mixture optical coatings[J]. *Applied Optics*, 2013, 52(7): 1368-1376.
- [6] Mazur M, Poniedzialek A, Kaczmarek D, et al. Investigation of various properties of HfO₂-TiO₂ thin film composites deposited by multi-magnetron sputtering system [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 421: 170-178.
- [7] Stenzel O, Wilbrandt S, Schurmann M, et al. Mixed oxide coatings for optics[J]. *Applied Optics*, 2011, 50(9): 69-74.
- [8] Xing H, Zhu M, Chai Y, et al. Study of hafnia-silica mixed coatings with different compositions prepared by E-beam co-evaporation[C]//SPIE, 2015, 9532: 1-6.
- [9] Kamble N M, Tokas R B, Biswas A, et al. Determination of the optical constants of HfO₂-SiO₂ composite thin films through reverse fitting of transmission spectra [J]. *Vacuum*, 2011, 86(4): 422-428.
- [10] Jena S, Tokas R B, Kamble N M, et al. Optical properties

- and laser damage threshold of $\text{HfO}_2\text{-SiO}_2$ mixed composite thin films[J]. *Applied Optics*, 2014, 53(5): 850–860.
- [11] Zhang J, Bu X, Ma B, et al. Research on the mechanical stability of high laser resistant coatings on lithium triborate crystal[J]. *Applied Optics*, 2017, 56(4): 117–122.
- [12] Abernathy M R, Hough J, Martin I W, et al. Investigation of the Young's modulus and thermal expansion of amorphous titania-doped tantalum films [J]. *Applied Optics*, 2014, 53(15): 3196–3202.
- [13] Yang C, Pham J. On the fracture toughness measurement of thin film coated silicon wafers[J]. *Silicon*, 2015, 7(1): 27–30.
- [14] Ohring M, *Materials Science of Thin Films* [M]. San Diego: Academic Press, 2001.
- [15] Tsai R Y. Hardness of $\text{TiO}_2\text{-MgF}_2$ mixed films prepared by reactive ion-assisted deposition [J]. *Applied Physics Letters*, 1994, 65(1): 37–39.
- [16] Venkatachalam D K, Bradby J E, Saleh M N, et al. Nanomechanical properties of sputter-deposited HfO_2 and $\text{Hf}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$ thin films [J]. *Journal of Applied Physics*, 2011, 110(4): 043527.
- [17] Niu X, Jiao H, Bao G, et al, $\text{HfO}_2\text{-SiO}_2$ mixed film deposited by ion-assisted deposition coevaporation[C]//SPIE, 2017, 10447: 9.
- [18] Oliver W C, Pharr G M. An improved technique for determining hardness and elastic-modulus using load and displacement sensing indentation experiments [J]. *Journal of Materials Research*, 1992, 7(6): 1564–1583.
- [19] Tamulevičius S. Stress and strain in the vacuum deposited thin films[J]. *Vacuum*, 1998, 51(2): 127–139.
- [20] Mehrotra K, Oliver J B, Lambropoulos J C. Nano-indentation of single-layer optical oxide thin films grown by electron-beam deposition[J]. *Applied Optics*, 2015, 54(9): 2435–2440.
- [21] Vargas A L M, Ribeiro F D, Hubler R. Changes in the Young's modulus of hafnium oxide thin films [J]. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B – Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2015, 365 (Part A): 362–366.
- [22] Tsai R Y, Hua M Y. Microstructural, optical, and mechanical properties of reactive electron beam coevaporated $\text{TiO}_2\text{-MgF}_2$ composite films[J]. *Applied Optics*, 1996, 35(25): 5073–5079.
- [23] Pond B J, Debar J I, Carniglia C K, et al. Stress reduction in ion beam sputtered mixed oxide films[J]. *Applied Optics*, 1989, 28(14): 2800–2805.