

中国科学院上海光学精密机械研究所

博士研究生毕业论文

论文题目 光学薄膜应力表征及其与微观结构的关系

专 业 材料学

研究生姓名 肖祁陵

导师姓名 邵建达研究员 范正修研究员

研究生入学时间 2006 年 9 月

2009 年 5 月 30 日

独创性声明

本人声明所呈的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得中国科学院上海光学精密机械研究所或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究工作所做的任何贡献，均已在论文中做了明确的说明并表示谢意。

学位论文作者签名： 肖祁强

签字日期： 2009 年 5 月 31 日

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解中国科学院上海光学精密机械研究所有关保留、使用学位论文的规定，有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子文件，允许论文被查阅和借阅。本人授权中国科学院上海光学精密机械研究所可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。（保密的学位论文在解密后适用本授权书）

学位论文作者签名： 肖祁强

签字日期： 2009 年 5 月 31 日

指导教师签名： 肖祁强

签字日期 09 年 06 月 01 日

学位论文作者毕业去向： _____

工作单位： _____ 电话： _____

通信地址： _____ 邮编： _____

电子邮件地址： _____

光学薄膜应力表征及其与微观结构的关系

肖祁陵

导师: 邵建达研究员 贺洪波研究员

摘 要

薄膜应力是薄膜生产、制备中的一种普遍现象,几乎所有的薄膜都处于一定的应力状态。已有的研究表明,残余应力对薄膜的电学、力学性能、尺寸稳定性和使用寿命有着直接的影响。因此,残余应力的研究一直是薄膜研究关注的热点。

本文采用了干涉仪法和不同的 X 射线衍射应力测试方法对几种常用氧化物薄膜中的应力进行了表征,对应力随沉积条件的变化规律进行了深入研究,从微观结构的角度对应力的产生机理进行了分析,探讨了薄膜微观结构与其应力之间的联系,并对 YSZ/SiO₂ 组合多层膜中的应力在厚度方向的变化进行了初步实验研究。

首先为获取能用 X 射线衍射方法表征的样品,研究了沉积温度和退火温度对 ZrO₂ 薄膜结晶性能和应力的影响,结果表明,在沉积温度为 300℃或经 400℃退火后的 ZrO₂ 薄膜才出现明显的结晶,结晶的薄膜为四方相与单斜相混合结构。随沉积温度升高,ZrO₂ 薄膜的应力性质由张应力逐渐向压应力转变,对应薄膜的结构由非晶逐渐向单斜相和四方相混合结构转变。退火使薄膜结构的变化,薄膜应力也相应的改变。对已结晶的 ZrO₂ 薄膜样品,由于其结构的复杂性,采用 X 射线同倾法与侧倾法不能获得确定的应力值。

通过对 Y₂O₃, TiO₂ 及不同 Y₂O₃ 含量掺杂的 ZrO₂ 薄膜的 X 射线应力表征,发现侧倾法适用于表征光学薄膜的应力,掠入射多个衍射峰方法对无择优取向的薄膜可获得较好的测试结果。

通过对 HfO₂、Y₂O₃、TiO₂ 及不同 Y₂O₃ 含量掺杂的 ZrO₂ 薄膜应力随沉积条件变化的研究,发现对于单相结构的薄膜,物相结构不变,薄膜的应力性质不变;薄膜应力值的改变受薄膜结构的择优取向,晶粒尺寸,堆积密度等多种因素的影响。

在 ZrO₂ 膜料中添加不同含量的 Y₂O₃ 后,在沉积温度为 200℃时,Y₂O₃ 的加入使得薄膜由非晶结构向立方相转变,薄膜的应力性质由张应力向压应力演变,在沉积温度为 300℃时,Y₂O₃ 的加入使得薄膜由单斜相与四方相混合结构向立方相转变,并且结晶性逐渐增强,应力性质从压应力向张应力转变。这说明把 Y₂O₃ 加入 ZrO₂ 中,可以改变薄膜的应力状态,薄膜中的残余应力与薄膜沉积过程中微结构的变化有密切关系。

在单层膜实验研究的基础上,通过调节两种应力性质相反材料的厚度组合比例可以有效的调节 YSZ/SiO₂ 多层膜中的应力。利用 X 射线掠入射方法,对多层膜的应力在薄膜厚度方向的变化作了初步的研究,通过改变掠入射角,测量了多层膜表层不同深度的结构信息,定性的给出了薄膜应力随深度变化的规律,发现薄膜微结构应变与最终残余应力表现出一致的变化趋势。

关键词:残余应力,薄膜,形成机理,X 射线衍射,应力测量,微观结构

Measurements of residual stress and its relationship with microstructure in optical films

Qiling Xiao

Directed by: Prof. Jianda Shao and Prof. Hongbo He

Abstract

It is well known that almost thin film materials deposited are in a state of stress, which is generated in various process of condensation. The analysis of the residual stress state is of great technological importance because stresses can be beneficial or detrimental with respect to the electrical, mechanical properties etc.

In this dissertation, the residual stresses in oxide optical films were determined by using an optical interference method and different X-ray diffraction (XRD) techniques. The residual stresses of these films depending on deposition parameters were systematically studied. The relationships between residual stresses and microstructure of thin films were also investigated. The evolution of the residual stress in function of the thickness of YSZ/SiO₂ multilayer was given a preliminary study by using glancing incident XRD.

Firstly, the crystallization and residual stress of ZrO₂ films were studied under different deposition and annealing temperatures. The results showed that crystal structure was observed for deposition temperatures above 200°C or annealing temperatures above 300°C. The residual stress in ZrO₂ films changed from tensile to compressive with the increase of deposition temperature and the structure transform from amorphous to the mixed structure of monoclinic and tetragonal phase. Annealed films showed stress change which is explained by complex structure transformation. The residual stress in crystallization ZrO₂ films was uncertain by using XRD iso-inclination method and side-inclination method.

The residual stress of Y₂O₃, TiO₂ and YSZ thin films was measured by X-ray methods. The results showed that XRD side-inclination method was more suitable for measuring the stress of optical thin films and Fixed Incidence Multiplane XRD techniques can be used to determine the stress of thin films without obvious texture.

The influences of deposition parameters on the residual stress of HfO₂, Y₂O₃, TiO₂ and YSZ films were investigated. The experimental results indicated that when the crystal structure remains unchanged for single phase thin films, the same of the residual stresses characteristic. The magnitude of residual stresses was found to be related to multifactor such as preferred orientation, packing density, grain size

affected by deposition parameters.

Y_2O_3 stabilized ZrO_2 coating material with different Y_2O_3 molar content were prepared. The effects of different Y_2O_3 content on residual stresses and structures of YSZ thin films were revealed. When deposition temperatures was 200°C , residual stresses of films transformed from tensile stress into compressive stress and the structures of films changed from the amorphous into high temperature cubic phase with the increase of Y_2O_3 content. When deposition temperatures was 300°C , residual stresses of films transformed from compressive stress into tensile stress and the structures of films changed from the monoclinic and tetragonal phase into only cubic phase. The adding Y_2O_3 had more effect in residual stresses and structures of YSZ thin films. The variations of residual stress corresponded to the evolutions of structures induced by adding of Y_2O_3 .

The total stress in YSZ/ SiO_2 multilayer was adjusted effectively by alternating the thickness ratio of two thin films. The pilot study was performed on the evolution of the residual stress in thickness of multilayer by using glancing incident XRD. The result showed that this method can give the characterization of thin film stress changes with depth by changing the grazing angle of incidence. The variation of the microstructure examined by the X-ray diffraction showed that the microscopic deformation did correspond to the macroscopic stress.

Key words: Residual stress, Thin films, Origin mechanism, XRD, Stress measurement, Microstructure

目 录

1 绪论	1
1.1 薄膜应力研究的背景和意义	1
1.2 薄膜应力的分类	2
1.2.1 按作用方向分类	2
1.2.2 按形成机理分类	3
1.3 薄膜应力研究进展	8
1.3.1 薄膜应力研究进程	8
1.3.2 薄膜应力的测量方法	11
1.3.3 薄膜应力的调控方法	15
1.4 本文研究的目的和内容	17
2 样品制备工艺及测试方法	19
2.1 样品制备工艺	19
2.2 空白基底的应力稳定性	20
2.2.1 实验方案	20
2.2.2 实验结果	20
2.3 样品性能测试	22
2.3.1 光学性能测试	22
2.3.2 结构性能测试	22
2.3.3 形貌测试	24
2.3.4 薄膜应力测试	24
2.4 本章小结	28
3 单层膜应力的实验研究	29
3.1 引言	29
3.2 ZrO_2 薄膜应力实验	29
3.2.1 样品制备	29
3.2.2 实验结果与分析	30
3.2.3 小结	39
3.3 HfO_2 薄膜应力实验	40
3.3.1 样品制备	40
3.3.2 实验结果与分析	41
3.3.3 小结	44
3.4 几种常用氧化物薄膜应力实验	44
3.4.1 样品制备	44

3.4.2 实验结果与分析	45
3.4.3 小结	50
3.5 SiO ₂ 薄膜应力实验	50
3.5.1 样品制备	51
3.5.2 实验结果与分析	51
3.6 本章小结	52
4 不同 Y₂O₃ 含量的 ZrO₂ 薄膜应力实验	54
4.1 引言	54
4.2 YSZ(Y ₂ O ₃ stablized ZrO ₂) 镀膜材料	54
4.2.1 膜料的结构	54
4.2.2 膜料预熔	56
4.3 不同 Y ₂ O ₃ 含量对 ZrO ₂ 薄膜应力和相关性能的影响	56
4.3.1 样品制备	56
4.3.2 实验结果与讨论	56
4.4 7mol% Y ₂ O ₃ 含量的 ZrO ₂ 薄膜应力实验研究	66
4.4.1 样品制备	66
4.4.2 实验结果与分析	66
4.5 12mol% Y ₂ O ₃ 含量的 ZrO ₂ 薄膜应力实验研究	69
4.5.1 样品制备	69
4.5.2 实验结果与分析	70
4.6 本章小结	80
5 多层膜应力实验研究	82
5.1 引言	82
5.2 样品制备	82
5.3 实验结果与分析	83
5.3.1 材料厚度比率对 YSZ/SiO ₂ 多层膜应力的影响	83
5.3.2 时效对 YSZ/SiO ₂ 多层膜残余应力的影响	92
5.4 本章小结	93
6 全文工作总结	94
6.1 论文总结	94
6.2 创新点	96
6.3 后续工作的建议	96
参考文献	98

1 绪论

现代科学技术特别是激光技术和信息光学的发展,光学薄膜不仅用于纯光学器件,在光电器件、光通信器件上也得到广泛的应用。尤其是近代信息光学、光电子技术及光子技术的发展,对光学薄膜产品的长寿命、高可靠性及高强度的要求越来越高。薄膜的性能受化学成分、微观组织结构、表界面性质及残余应力多种因素的影响。已有的研究表明,残余应力对薄膜的电学、力学性能、尺寸稳定性和使用寿命有着直接的影响^[1]。因此,残余应力的研究一直是薄膜研究关注的热点。本文主要研究对象为氧化物单层薄膜,研究内容主要围绕薄膜的应力、微结构、及其光学性能之间的关系。本章首先叙述了薄膜应力研究的背景与意义,介绍了薄膜应力的分类;随后阐述了薄膜应力的研究现状,对目前常用的薄膜应力测试方法进行了回顾与比较,最后总结了薄膜应力的调控方法。

1.1 薄膜应力研究的背景和意义

一般来讲,薄膜的残余应力是指当系统所有外部边界无外力作用时,材料系统中存在的内应力分布。事实上,任何黏结在基体上的薄膜或任何多层材料中的单独片层都在其厚度范围内承受着某种残余应力。它反映薄膜单位截面所承受的来自基体约束的作用力,通常是由薄膜本身的微观结构所决定的,而不是由外力加负载所引起。残余应力的存在意味着,如果薄膜不受基底约束或单独片层不受相邻层的约束,薄膜的平面内尺寸将会改变和变为弯曲的^[2]。它的存在不仅会直接导致薄膜的龟裂、脱落,使薄膜损伤,甚至使整个元件失去功能。若薄膜应力较大而基底刚度较小,则基底产生一定程度的宏观弯曲变形从而使通过薄膜元件的光场发生畸变,影响传输特性^[3,4]。对于截止滤光片,薄膜应力的存在使基片产生弯曲变形,对测量透射带的透过率和反射带的反射率准确度的影响较大。更重要的是薄膜在激光辐照下,由于预应力的存在,加速了薄膜内的热力耦合作用,使其成为薄膜破坏的敏感因素^[5]。所以,在各种应用领域中,薄膜的应力是首先要研究的课题。通过对薄膜应力进行系统的研究,阐明应力的产生机制,就可以深入了解应力对薄膜的生长过程和微观结构的影响;通过建立相关的薄膜应力控制技术,就可以控制薄膜应力的变化,从而减小薄膜元件的形变,提高元件的使用寿命。

1.2 薄膜应力的分类

薄膜应力的形成是一个较复杂的过程。它是在生长过程中以及成膜后老化过程逐步形成和发展的，可以按照作用方向和产生机理两种方法进行分类。

1.2.1 按作用方向分类

应力在作用方向上有张应力和压应力之分。若薄膜具有沿膜面膨胀的趋势，受基底或相邻层的约束，则薄膜处于压应力状态中，如 1-1(a) 所示；相反，若薄膜具有沿膜面收缩的趋势，则处在张应力状态中，如 1-1(b)所示。一般定义张应力为正值薄膜应力，压应力为负值。过大的张应力或压应力都会导致薄膜失效。图 1-2 给出了应力作用下薄膜的失效形式^[6]。当基底薄膜界面附着不是很牢固时，张应力过大会使薄膜分层（如(a) 图 1-2），而当基底与薄膜界面附着牢固时，张应力过大则会使薄膜产生微裂纹（图 1-2 (b)）；在过大的压应力作用下，薄膜会皱褶甚至脱落（如图 1-2 (c)）^[7]。

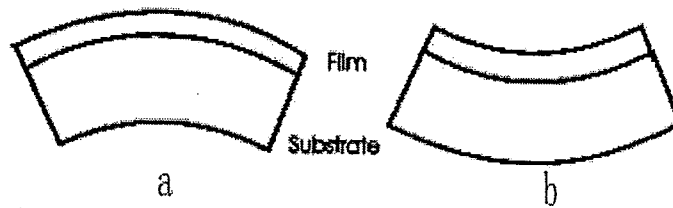


图 1-1 薄膜中的压应力与张应力示意图^[7]

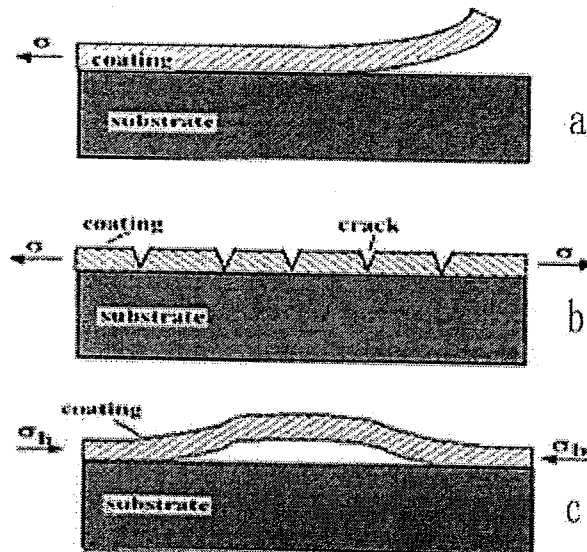


图 1-2 残余应力作用下薄膜的失效形式^[7]

1.2.2 按形成机理分类

大多数光学薄膜为非晶或多晶膜。应力按其形成成因分类，一般由三部分组成：即热应力 σ_{th} ，内应力 σ_i 和薄膜沉积后的老化及吸附等因素引起的附加应力 σ_e ，可用公式表示^[8]：

$$\sigma = \sigma_{th} + \sigma_i + \sigma_e \quad (1-1)$$

通常所说的残余应力就是这三种应力的综合作用，是一种宏观应力。

1.2.2.1 热应力

薄膜沉积过程中，由于沉积原子的动能传递、凝聚热的释放、等离子体的辐射以及工作气体原子的喷丸效应等原因使基片产生温升^[9]，若薄膜与基片间的热膨胀系数不同或温度在基片中不均匀分布，基片将产生附加变形，这种与温度相关的变形驱动力即为热应力。

若基片在薄膜沉积时处于某一温度 T_1 ，应力测量时的温度为 T_0 ，则由于薄膜与基片的热膨胀系数不同而产生的热应力可表示为^[10]：

$$\sigma_{th} = \frac{E_f}{1-\nu_f} \int_0^{T_1} (\alpha_s - \alpha_f) dT \quad (1-2)$$

式中 E_f 、 ν_f 分别为薄膜的杨氏模量和泊松比， α_s 、 α_f 分别为基底和薄膜的热膨胀系数。如果 E_f 、 ν_f 、 α_s 和 α_f 不随温度而变化，则上式改写成：

$$\sigma_{th} = \left(\frac{E_f}{1-\nu_f} \right) (\alpha_f - \alpha_s) (T_1 - T_0) \quad (1-3)$$

利用式(1-3)计算热应力时，其中 E_f 、 ν_f 、 α_s 、 α_f 等参量可从有关物理数据表查得，这些参量一般与沉积条件之间没有十分敏感的关系。

金属的热膨胀系数范围为 $(10 \sim 20) \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ，玻璃的热膨胀系数约为 $8 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ，故 $\alpha_s - \alpha_f > 0$ 。在室温下测定高温时沉积于玻璃上的金属膜， $\Delta T = T_1 - T_0 > 0$ ，因此 $\sigma_{th} > 0$ ，即金属膜的热应力是张应力。绝大部分玻璃上的介质膜的热应力也是张应力。反之，NaCl、KCl 等碱金属卤化物的热膨胀系数约为 $(30 \sim 40) \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ，故金属膜沉积在碱金属卤化物基板上时，热应力为压应力。这说明通过选择基板材料和沉积温度可以调节热应力的大小和性质。

1.2.2.2 内应力

内应力又称本征应力，起源于薄膜生长过程中的某种结构不完整性（如杂质、空位、晶粒边界、位错和层错等）、表面能态的存在以及薄膜与基片界面间

的晶格错配。它主要取决于薄膜的本身结构和缺陷等因素。相对于热应力来说,内应力的成因比较复杂,它与源材料及沉积过程的工艺参数密切相关,每一种材料与沉积过程的组合都需要进行细致的研究,虽然许多人对内应力进行了大量的研究,提出了各种理论模型^[11,12,13,14,15]。然而,这些模型基本上都是定性或半定量的,每个模型本身只能说明部分实验事实,因为在不同的生长阶段产生应力的机制一般有所不同,另外在不同的沉积条件下起主要作用的机制通常也有差别。对于利用定量模型所得的计算值,往往与实验值不一定十分吻合。并且在计算过程中需作简化处理和参数设定,因而其结果是粗略的。此外,目前已提出的模型一般是针对金属和半导体薄膜的应力起源而言,而对于陶瓷有机薄膜和光学薄膜的应力机制至今仍不清楚。现把已提出的各种本征应力模型归纳如下:

1) 热收缩效应

热收缩产生应力的模型最早是由 Wilman 和 Murbach 提出来的,这个模型是以蒸发沉积时,薄膜最上层温度会达到相当高为前提^[13]。在薄膜形成过程中,沉积到基体上的蒸发气相原子具有较高的动能,从蒸发源产生的热辐射等使薄膜温度上升。当沉积过程结束,薄膜冷却到周围环境温度过程中,原子逐渐地变成不能移动状态。薄膜内部的原子是否能移动的临界标准是再结晶温度。在再结晶温度以下的热收缩就是产生应力的原因。

2) 相转移效应

薄膜是大块材料经过固相——液相——气相——固相或固相——气相——固相转化后在基板上凝聚而成的。根据 Oswald 定则,薄膜在凝聚过程中首先是在基体上形成短程有序的亚稳态类液固相(对于低熔点金属尤其如此),这时并不存在应力,但在随后的类液固相向稳态晶相的转变过程中,由于两相的密度差会造成应力^[14]。一般金属在液相—固相的转变过程中密度增加,故产生横向体积收缩而导致张应力,这与许多实验现象是符合的。这一模型对于定性解释金属膜中张应力的起源有成功之处,但未能予以定量化。另外,如果薄膜内由于固—固相变、多形性转变以及化学组分的改变等而造成原子体积的变化,则也会导致薄膜中的应力。

3) 晶格缺陷消除

在薄膜中经常都含有许多晶格缺陷。其中的空位和空隙等缺陷经过热退火处理,原子在表面扩散时消除这些缺陷,可使体积发生收缩从而形成张应力性质的内应力。由晶格缺陷消除而产生应力是由 Story 和 Hoffman 提出来的^[15]。这是在薄膜的形成过程中由于晶格缺陷消灭而引起了体积的收缩,从而产生了内应力。现已知道薄膜中含有很多缺陷,特别是空穴。他们先把薄膜进行了热处理,然后同时测量了它的内应力及其电阻,结果发现两者的变化形式对应的

很好。因为电阻值随热处理的变化能很好地反映出空穴浓度的变化，所以，内应力与空穴消灭有关的看法被认为是正确的。但是，为了能够说明实测的内应力值，就必须假定薄膜中含有多达百分之几的缺陷浓度(要比热平衡状态下的缺陷浓度大几个数量级)，这种模型的缺点是只能说明张应力。

4) 表面张力和晶粒间界弛豫

为了说明 Fe 膜内应力的复杂状态，Finegan 和 Hoffman 提出了表面张力与晶界弛豫模型。他们考虑了与薄膜形成过程各阶段相对应的模型，即在薄膜形成的最初期核生成和其成长阶段，由于小岛中的原子和小岛本身是容易移动的，故不能产生内应力。当岛增大时，它和基片之间的结合增强了，这时不但原子或小岛的运动受到抑制，而且由于表面张力，岛的结晶也受到了抑制，从而产生了压应力。当小岛再进一步增大时，岛与岛之间的距离变近从而引力增大，故产生了张应力。当岛与岛接近形成了晶界时，张应力达到最大。之后，如果晶界状态不变，那么，应力就保持一定。以上过程就是 Finegan 和 Hoffman 提出的产生内应力的表面张力和晶界模型的梗概^[16]。但是，在说明压应力时，还存在某些难点。另外，还存在在实验中常常不一定能够看到有压应力存在的缺点。总之，这也预示了在岛与岛合并时会有大的张力发生。

5) 晶粒边界消除模型

Kinosita 等提出小岛联合模型。当薄膜为岛状结构时，由于小岛联合后的表面体积小于联合前各小岛表面积之和，因而小岛联合是表面自由能减小的自发过程，其结果是产生张应力。

对于连续薄膜，Chaudhari^[17]提出晶粒生长模型，这是关于晶粒产生合并时的应力机制。晶粒边界一般具有疏松的结构，而晶粒间的合并消除了晶粒边界。因此产生薄膜体积的横向收缩而导致张应力。从能量的角度来看，这是一个晶粒边界能转化成应变能的过程，也是一个热激活过程，当然这里没有考虑在晶界聚集、合并过程中由于原子重排而可能产生的应力松弛。由此得到的应力表达式为：

$$\sigma = \frac{E_f}{1-\nu_f} \alpha a \left(\frac{1}{d_0} - \frac{1}{d} \right) \quad (1-4)$$

式中 E_f 、 ν_f 分别是薄膜的杨氏弹性模量和泊松比， a 是正常位置的相邻原子间距， α 是一标准化距离参数，由此表示晶粒边界的宽度为 $(1+\alpha)a$ ，晶粒边界消除引起的横向长度收缩量为 αa ， d_0 和 d 分别是膜厚为 f_0 和 f 时的平均晶粒直径。由此可见，应力随晶粒直径的增大而增大。

6) 界面失配

当与基体晶格结构有较大差异的薄膜材料在这种基体上形成薄膜时，若两

者之间相互作用较强,薄膜的晶格结构会变的接近基体的晶格结构,于是薄膜内部产生大的畸变而形成内应力。若失配程度比较小,会产生均匀的弹性变形;相反,如失配程度较大,则会产生界面位错以松弛薄膜中的大部分应变。这一模型一般用来解释单晶薄膜外延生长过程中应力的产生^[18,19]。

7) 杂质效应

在薄膜形成过程中,残余气体(O_2 、 H_2O 、 N_2 和 H_2 等)的存在(例如真空度低或专门引入)将产生复杂的结构变化效应,如杂质气体原子的吸附或残留在膜中形成间隙原子,造成点阵畸变^[20]。另外还可能在薄膜内扩散、迁移甚至产生化学反应等。这样,残余气体的存在对薄膜的成核、生长产生重要影响,薄膜应力也发生相应的变化,不仅造成总体应力的改变,还会促成局部强应力区的产生。一般规律是杂质的存在导致压应力。

8) 原子、离子钉轧效应

在薄膜溅射沉积过程中,最显着的特点是存在着工作气体原子的作用,而且溅射原子的能量相对较高,在低的工组气压或负偏压条件下,一般得到处于压应力状态的薄膜,这一结论很具有普遍性^[21]。对此,Hoffman和Thornton等提出了原子钉轧效应模型^[22],这种压应力一般是溅射薄膜中固有的应力。在阴极溅射过程中入射到薄膜上的溅射离子都具有一定的能量,它比真空蒸发时的能量大约大1-2个数量级。因此,在薄膜形成时可能形成空位或填隙原子等缺陷,使薄膜体积增大。另外,在溅射过程中的加速离子或加速中性原子常以很高的能量冲击薄膜。他们除了作为杂质被薄膜捕获之外,薄膜表面原子也向内部移动导致薄膜体积增大,在薄膜中形成了压应力。

9) TFD(Thomas-Fermi-Dirac)理论模型

最近,一种基于改进TFD理论的新机制被用于解释薄膜中内应力的产生^[23]。这一解释认为,薄膜材料和基底材料表面电子密度的差异是内应力的起因,在薄膜与基底的界面处,表面电子密度必须保持连续。这一理论揭示了控制和减小薄膜内应力的一些途径:在材料筛选上,选择合适的薄膜材料可以一定程度地防止高应力的产生;在工艺上,如果采取能够减小薄膜和基底之间表面电子密度差的技术,可以有效地减小薄膜中的内应力。最近已经有研究者利用离子注入的方法,调整材料的表面电子密度,相关的实验结果证实,这确实能够很大程度减小薄膜内的残余应力^[24]。表1-1归纳了以上各种应力模型的机制及应用范围。从内应力的成因看,内应力是很难被独立测定的,更难用理论公式定量计算。

表 1-1 各种应力起源模型的机制及应用范围

应力模型	机制	应用范围
热收缩效应	沉积过程中膜面温度远高于基体温度产生热效应	一般薄膜, 定性
相转移	相变产生原子体积的变化	一般薄膜, 特别是金属薄膜的张应力, 定性
晶格缺陷消除	晶格缺陷(如空位)的消除引起体积收缩	金属薄膜的张应力, 定性
表面张力和晶粒间界弛豫	膜面和界面的表面张力的共同作用; 晶粒间通过边界的势能相互作用	岛状结构薄膜, 多晶薄膜(特别是金属)生长过程的张应力, 定量
晶粒边界消除	晶粒合并而消除边界, 产生体积收缩	多晶薄膜生长过程中的张应力, 定量
界面失配	薄膜/基体间的点阵错配	外延生长单晶薄膜, 定量
杂质效应	杂质原子在膜内残留或反应	一般薄膜在某气氛下沉积时的压应力, 定性
原子、离子钉轧效应	溅射原子和反弹工作气体原子对生长膜面的轰击	溅射薄膜的压应力, 定性
TFD 理论模型	薄膜材料和基底材料表面电子密度的差异	一般薄膜, 定量

1.2.2.3 附加应力

除了热应力和内应力, 由薄膜沉积后的老化及吸附等因素引起的附加应力, 在物理气相沉积的薄膜中是比较明显的。对于蒸发沉积薄膜来说, 由于其结构相对来说比较疏松, 因此在真空室内沉积完毕转移到大氣中并在其中进行存放的过程中, 空洞中或多或少会吸收空气中的水分子, 从而影响了薄膜力学的稳定性。由于薄膜分子与空洞壁上吸附的水分子结合的静电偶极矩之间的排斥作用, 形成了压应力。一般来说, 它与孔的大小有密切的关系, 孔越小(即膜的密度越大), 由于毛细现象吸附的水气越多, 而且偶极矩之间的相互作用力越大, 应力就越大。但当膜密度大到一定值时, 能被非常精细孔吸附的水分子量明显减少时, 水诱发的应力也不明显了, 显而易见 σ_e 是与膜的密度密切相关。Hirsch^[25] 对附加应力的起源提出了一个解释模型。极性吸附分子之间的总的相互作用力由下式给出:

$$\sigma_e = \frac{1.74 \times 10^9 n^2 \alpha^2 t_f}{5 \pi \epsilon a} \quad (1-5)$$

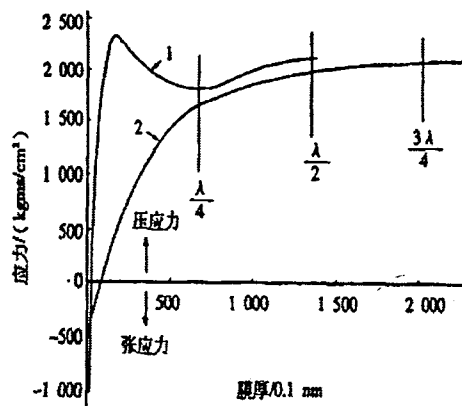
式中 n 为单位面积偶极子的数目, α 偶极子力矩, t_f 薄膜的厚度和 ϵ 自由空间的介电常数。因为存放环境的湿度、温度、气压及空气的流动都会影响薄膜对水分的吸收, 从而改变其中的应力。另外, 还由于被吸附水的表面张力的存在, 所以附加应力也是较复杂的。

上述的分类没有基本的意义, 并且各类之间的明显区别是很不重要的。一般情形下, 应力的产生是几种机制共同作用的结果。随着对薄膜结构分析的不断深化, 对薄膜内应力的产生机制将有进一步的认识, 并趋向于定量化。因此, 今后需要一些具体的薄膜应力理论计算模型, 能够更好地为薄膜的制备提供依据。

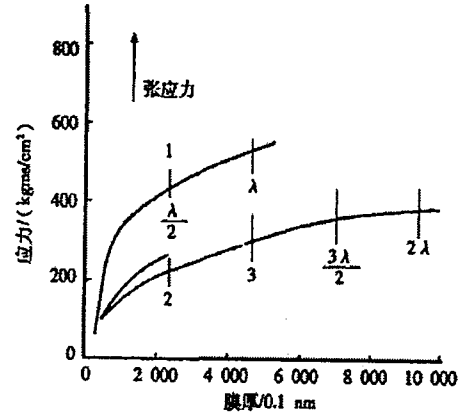
1.3 薄膜应力研究进展

1.3.1 薄膜应力研究进程

薄膜应力是早在 1850 年在电镀膜中发现的。最早关于薄膜应力的测定始于 1877 年, Mills 首先对电镀薄膜的应力进行了定量测定研究。但首次成功测得电镀膜内应力是在 1909 年 Stoney 利用基底的变形完成的, 为内应力的定量计算奠定了基础^[26,27]。从那时到现在, 镀膜中的应力的研究和实验测量不断的被人们用各种手段进行尝试。对于光学薄膜应力实验的研究, 在 1965 年, Anthony E Ennos^[28]就对各种光学薄膜 (主要包括介质薄膜和金属膜等) 中的应力变化进行了详细的研究, 并且给出了 ZnS、Na₃AlF₆、MgF₂ 和 PbF₂ 等单层薄膜及多层薄膜在成膜时的应力分布。其研究结果显示: 薄膜厚度至少达到 3~5 nm 时才会出现明显的应力; 大多数薄膜存在着张应力, 但有的薄膜也出现压应力; 有些薄膜 (例如 ZnS 和 MgF₂ 等) 在生产开始后不久就形成了一个常数应力, 即在薄膜中建立了稳定的平衡应力, 如图 1-3 所示; 而一些薄膜 (Na₃AlF₆、PbF₂ 等) 中的应力是随着膜厚而变化的, 如图 1-4 所示。同时也测试了 PbF₂/Na₃AlF₆、ZnS/Na₃AlF₆ 多层薄膜的应力。从图 1-5 中可以看出, 在开始沉积的几层薄膜中平均应力的波动很大, 随着膜层数量的增加, 应力逐渐趋于一个常数, 当多层薄膜暴露于大气后, 最后的多层薄膜应力略有下降。以上研究虽然给出了应力的不同发展过程, 但对于应力之所以这样发展只给出了定性的分析, 没有对其根本原因进行更为深入的研究。



沉积速率: 1 为 0.25 nm/s; 2 为 2.20 nm/s.



沉积速率: 1 为冰晶石, 3.5 nm/s; 2 为冰晶石, 2.3 nm/s;
3 为锥冰晶石, 4.0 nm/s.

图 1-3 ZnS 薄膜的应力分布^[28]

图 1-4 Na₃AlF₄ 薄膜的应力分布^[28]

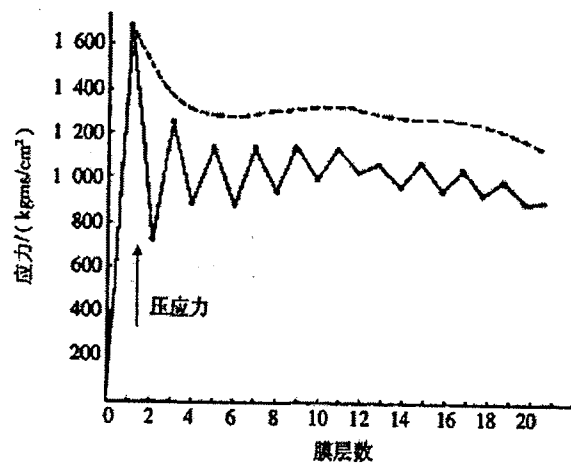


图 1-5 ZnS/Na₃AlF₄ 薄膜的应力分布^[28]

随着真空物理学及真空工艺学的蓬勃发展为薄膜的大量生产制备提供了新的途径, 薄膜应力在薄膜基础理论研究和应用研究中所起的重要作用日益为人们所认识, 并吸引了众多研究者。对薄膜应力起源的研究获得了大量实验事实的规律性总结^[29,30,31,32,33,34], 薄膜中的应力受多方面因素的影响, 其中薄膜沉积工艺、热处理工艺以及材料本身的机械特性是主要影响因素。Leplan^[35]等研究了 Si、Ge 和玻璃衬底上的 SiO₂ 薄膜应力受衬底温度和氧分压的影响, 并研究了薄膜应力随时效时间的变化关系, 发现薄膜应力的改变量依赖于薄膜的密度, 应力的改变归因于暴露于空气中的水蒸气与硅石的水合作用。Hoffman^[36]研究了磁控溅射铬镀膜中沉积速率, 气体压力和气体(氩、氮)性质对薄膜内应力的影响, 指出在溅射过程中, 如采取低压和缓慢沉积时, 铬薄膜具有较高的压应力。提高沉积速率和工作压力, 将使薄膜的压应力减小。并认为镀膜的

压应力是由于被加速的高能离子或原子在沉积成膜时, 由它们的撞击而产生。Janssen^[37]综述了多晶薄膜应力的现状。有些薄膜应力在厚度方向存在不均匀性, 如 Cr 和 CrN 薄膜, 在衬底和薄膜的界面处呈现高的张应力, 薄膜表面呈现低的张应力。并且显示出张应力在晶界处产生。随着对薄膜应力研究的深入, 众多的研究者注意到应力与结构的关系^[38,39,40,41]。Pauleau Y^[42]对 PVD 薄膜中应力产生及演变机制做了概述, 他认为薄膜中的本征应力与薄膜的结构、成分、晶粒尺寸以及各种缺陷的数量和分布有关, 指出在离子辅助沉积过程中, 由于高能离子的射入所引起的膜层表面变形从而导致薄膜的致密化, 这一现象可以用离子钉扎模型进行解释; 另外, 作者还对 Hoffman 提出的晶粒边界模型、Davis 模型、Forword sputtering 以及 Davis 模型进行了分析, 并对磁控溅射和热蒸发沉积薄膜的应力实验数据进行了分析。在偏压溅射中, Cuomo 等人 and Knoll 等分别对金属膜和非金属膜在溅射中改变偏压参数引起的膜的微观结构和应力的关系做了研究。Knoll 还用透射电镜研究了 $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 膜的微观结构和应力的关系, 发现随负偏压的增加, 膜的应力由张应力变为压应力, 且不断增加。总的应力值在未加负偏压时为 $6 \times 10^8 \text{ Pa}$, 负偏压为 -200 V 时则为 $1.7 \times 10^8 \text{ Pa}$, 另外, 当负偏压值增加时, 膜的形态由疏松的柱状变为致密, 它的变形和压应力的增加相一致。邹春梅^[43]等采用了 $\text{Sin}^2\psi$ 和高分辨倒易空间等 X 射线衍射应力测试方法对 BST, CFO 和 YBCO 氧化物薄膜中的应力进行了表征, 并对薄膜中的应力与薄膜的微结构和性能之间的联系进行了研究。邵淑英、申雁鸣^[44,45,46,47,48]等对电子束蒸发方法制备的 ZrO_2 、 HfO_2 、 SiO_2 薄膜中的残余应力进行了研究, 讨论了沉积温度、沉积速率、氧分压等工艺参数对薄膜残余应力的影响, 并结合薄膜沉积过程中微结构的复杂变化解释了薄膜中的残余应力的原因。Johnson C A 等^[49]研究了电子束—物理气相沉积热障层薄膜中的残余应力与微观结构及机械性能的关系; 考虑的残余应力只跟热应力有关, 并且分析柱状晶排列的紧密程度对残余应力的影响。

目前, 许多研究主要集中在单层薄膜的应力研究, 多层薄膜应力的研究还不是很多。对于由不同组元组成的多层膜来说, 由于各膜层具有不同的弹性性质和热性质, 相互之间的作用力非常复杂, 并且由于薄膜中膜层与膜层之间的界面应力的问题, 多层膜的应力要远比单层膜复杂。Windt D L^[50]等人研究了磁控溅射工艺下不同本底气压下对 Mo/Si 多层膜中的应力影响, 由于薄膜中的氢原子聚集, 多层膜中的应力向张应力方向发展并随压强的增大逐渐增大。Schweitz K O^[51]等利用轮廓法及 X 射线 $\text{Sin}^2\psi$ 法测试了 Au/Ni 多层膜中应力, 确定了多层膜中的界面应力, 理论计算值不一致, 而且与其它文献报道的实验结果也不同。张国炳、郝一龙等^[52]通过对 Pt/Ti/SiO₂ 复合膜应力的研究表明: 多层膜的应力受单层膜的应力、单层膜厚度和不同单层膜的结构组成的影响; 可以选取合适的结构组成厚度等, 使复合膜为零应力或一定的应力梯度, 以达到控制复合膜应力和应力梯度的目的。到目前为止, 虽然有文献报道过针对特定材料多层膜的应力发展规律^{[53][54][55]}, 但能够描述所有多层膜中应力发展规律的统一理论到目前为止还没有文献报道过。

从上述光学薄膜应力研究的发展情况看,从各个角度都曾展开过深入的研究,已取得了大量的科研成果和丰富的实验数据。但是到现在为止对于内应力的产生原因还没有具有说服力的解释,系统的理论体系更无从说起,对应力的控制无章可循;并且沉积工艺对应力的影响极其复杂,也正因为这样,许多资料所报告的结果相差甚大。因此,还需要进一步的实验来发现其中的规律,完善薄膜应力的基础理论。

1.3.2 薄膜应力的测量方法

薄膜中常用的应力测量方法,从大的方面分为沉积后测量和实时测量两种。沉积后测量薄膜材料残余应力的方法有:X 射线衍射法、拉曼光谱法、牛顿环法、光干涉法、光谱法等。每一种方法都有自身的优点与缺点,它们的适用性取决于薄膜和衬底形状、大小和材料。在薄膜应力研究中一般只考虑宏观应力,其测量首先是以应变测量为基础的,然后再根据材料力学和弹性力学理论进行计算,从而得到薄膜应力的数值。薄膜应力的测量方法有很多,这里只对具有代表性的基片变形法和常用的 X 射线衍射法、拉曼光谱法及新发展起来的两种实时测量法作一介绍。

1.3.2.1 基片变形法

沉积在基片上的薄膜的应力会造成基片的弹性弯曲,通过测量薄膜沉积前、后基片挠度或曲率半径的变化,可以测定薄膜内的平均应力。由于基片的不同,基片变形法有两种形式:悬臂梁法和圆形基片曲率变形法。

1) 悬臂法^[56]:

图 1-6 所示为悬臂法测量应力的示意图。这种方法是把矩形薄基片的一端固定并测出其初始位置,然后在薄膜表面镀膜,薄膜内应力使薄片自由端产生变形,测出因薄膜应力引起的自由端位移 δ , 就可以算出应力 σ , 计算公式为:

$$\sigma = \frac{Eb^2}{3(1-\nu)l^2d} \delta \quad (1-6)$$

式中, E 为基片的杨氏模量, b 为基片厚度, ν 为基片的泊松比, d 为薄膜的厚度, l 为基片长度。根据位移 δ 的测定手段,悬臂梁法主要有直观法、电容法和光杠杆法等。

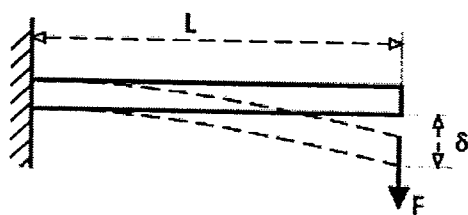


图 1-6 悬臂法测量应力的示意图^[58]

2) 圆形基片曲率变形法^[57]

当难以得到矩形薄基片时,可采用圆形片的试样。如果在圆片试样的一个面上蒸镀具有均匀应力的薄膜,则圆片将变成碗形。如图 1-7 所示,当镀膜处于张应力状态时,基片向上凸起,镀层处于压应力状态时,基片向下凹。假设实验前将圆片的曲率半径看作是 R_0 ,镀膜后其曲率半径为 R ,当圆片的厚度 t_s 比 R 充分小时,则薄膜应力的 Stoney 公式为:

$$\sigma = \frac{E_s}{6(1-\nu_s)} \frac{t_s^2}{t_f} \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} \right) \quad (1-7)$$

若 E_s , ν_s , t_s 和 t_f 为已知,则只要测出 R_0 和 R ,便可以计算出内应力的
大小。

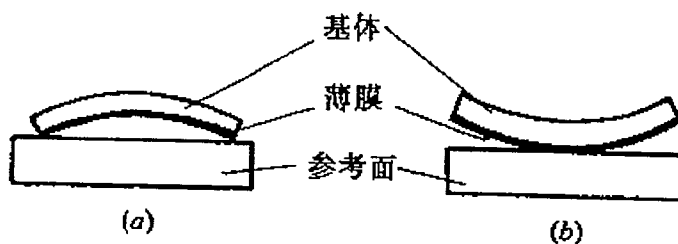


图 1-7 圆盘法测量应力示意图

最常用的测量圆盘变形的方法是干涉条纹法,用干涉仪测出基片的变形,从而得出基片曲率半径的变化。此法的优点是易于保存数据。在原理上牛顿环法可以说是一种精度相当高的方法,但实际上由于干涉条纹的位置相当模糊,因此测量精度达不到理论精度值。除了光学干涉法之外,还有其它一些测量圆盘变形的方法,比如使用轮廓仪、读数显微镜或激光束扫描等。

1.3.2.2 X 射线衍射法

X 射线衍射法于上世纪三十年代开始就被用来测定多晶体的应力, 1961 年德国 E Macherauch 提出了 X 射线应力测定的 $\sin^2\psi$ 法, 使 X 射线应力测定的实际应用向前迈进了一大步; 随后 Gloecker 又将其简化成 $0^\circ\sim 45^\circ$ 法, 虽然它的精度略低一些, 但由于测试的手续简化及时间节省, 因而颇受人们的欢迎^[58]。X 射线衍射技术测量薄膜残余应力的基本方法是 $\sin^2\psi$ 法(ψ 为薄膜法线和衍射晶面法线间的夹角), 其原理是当各向同性材料表面存在残余应力时, 由于 X 射线穿透深度很浅(对于传统材料一般仅为几十微米), 因此可以认为材料表面处于平面应力状态, 这时不同方位角 ψ 下测量得到衍射晶面的 X 射线衍射峰会发生相应的移动; (hkl) 晶面间距 d_{hkl} 与 $\sin^2\psi$ 成线性关系, 此时可以通过拟合 $d_{hkl}\sim\sin^2\psi$ 曲线求得材料中的残余应力。 $\sin^2\psi$ 法测量残余应力的基本公式如下:

$$\frac{d-d_0}{d_0} = \frac{1+\nu}{E} \sigma \sin^2 \Psi - \frac{2\nu}{E} \sigma \quad (1-8)$$

式中 E 和 ν 为弹性模量和泊松比, d 和 d_0 分别是有应力和无应力试样衍射晶面对应的晶面间距。考虑到薄膜在法线方向上的尺度很小, 这种在体材料中应用的方法被成功移植到薄膜的残余应力测量中。

X 射线衍射方法测量应力的优点有: 不需要无应力的标准样品; 可以宏观或微观地测量薄膜应力; 非破坏性的测量方法; 测量精度高, 应力测量精度约为 1MPa; 缺点为: 要求衬底或薄膜为单晶或多晶材料, 无法直接测量器件工艺中普遍使用的非晶态结构薄膜的应力。本文尝试用 X 射线的应力测试的不同方法表征了常用光学薄膜的应力, 具体的测量方法将在第二章做详细的介绍。

1.3.2.3 拉曼光谱法

单色光束照射固体时, 光子与物质分子相互碰撞会引起光的散射, 其中发生非弹性散射的光束经分光后形成 Raman 光谱。Raman 散射光谱与固体分子的振动有关, 并且只有当分子的振动伴有极化率时才能与激发光相互作用, 产生 Raman 光谱^[59]。如物体存在应力时, 某些应力敏感的谱带会产生移动和变形, 其中 Raman 峰频率偏移的改变与所受应力成正比, 即:

$$\sigma = \alpha \Delta\gamma \quad (1-9)$$

式中, $\Delta\gamma$ 为被测试样和无应力标准试样对应力敏感的相同谱峰的频率差, 即频移 (frequency shift 单位 cm^{-1}), α 的确定要进行标定。根据 Raman 谱带的漂移, 可判断薄膜内应力的种类和大小。Raman 峰频移的改变可简单地进行以下说明: 当固体受压应力作用时, 分子的键长通常要缩短, 依据常数和键长的关

系, 力常数就要增加, 从而增加振动频率, 谱带向高频方向移动; 反之, 当固体受张应力作用时, 谱带向低频方向移动。

Raman 光谱法测试简单, 可以很方便地用于高温原位测定, 特别是激光束斑直径小 (可达 $1\mu\text{m}$), 对薄膜透射深度浅, 在测量薄膜内微区应力及应力分布时有着极大的优越性。需要注意的是, 目前在光谱法测定薄膜应力中, 应力因子 α (或 k) 得到的结果并不统一, 从而使根据波谱位移量计算出来的应力结果不一致。因此, 为了得到比较准确的应力值, 应将其他薄膜应力测定方法与之相结合。

1.3.2.4 应力实时测量法

应力实时测量技术一般以原位监测基底曲率为基础, 基底曲率和由这一曲率引起的薄膜力或平均应力由 Stoney 公式联系。常用的测量方法有光杠杆法在线测量, 激光干涉在线测量法和光栅反射在线测量法。

光杠杆法根据所用光束的不同又可分为单光束、双光束和多光束法^[60,61]。图1-8所示为单光束测量基片偏移的装置, 该测量系统在悬臂法的基础上, 利用了基片变形前后反射激光束位置的变化, 引起位敏二极管 (PSD) 输出电信号的改变, 通过A/D数据转换器将这种变化输入电脑, 进行相应处理后就可以得到基片偏移量的数值, 从而算出应力的数值。

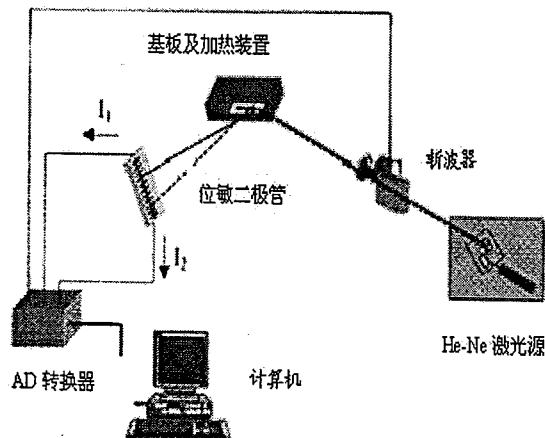


图 1-8 单光束测量应力装置^[60]

图 1-9 为双光束在线检测薄膜应力装置示意图, 可以通过观察屏处两束反射光间距的变化来知道基片曲率的变化, 从而根据 Stoney 公式计算出薄膜应力。光束间距可以通过光电位敏探测器或者 CCD 探测。因为振动过程中所有光束同步振动, 这种外部干扰没有对测量曲率引入任何变化, 提高测量的稳定性。

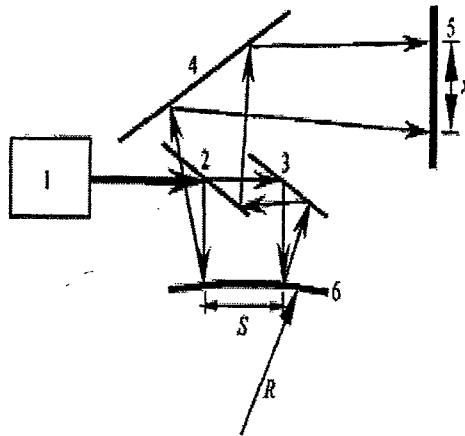


图 1-9 双光束在线检测应力装置^[61] (1 激光器

2 分束器 3 小反射镜 4 大反射镜 5 观察屏 6 样品)

薄膜应力的定量测定是应力研究的首要步骤，成为研究薄膜物性的中心课题之一。从应力测量的基本原理来看，为了准确测量薄膜-基体复合体在应力作用下的微小变形或薄膜晶格常数的变化，在测量技术上存在不少困难，必须设法排除各种外界干扰因素的影响。另外，薄膜应力的结构敏感性决定了应力对沉积条件的敏感性。因此，如何控制沉积条件并保持其稳定性便构成了实现应力测量重复性的关键。但事实上实现应力测量的重复性并非容易的事情。因此，薄膜应力测量属精密测量，需要做大量细致、繁琐的实验工作。

1.3.3 薄膜应力的调控方法

通过了解残余应力的产生根源，采取一定的措施来消除或大幅度减小薄膜结构内部的残余应力，避免可能由残余应力引起的各种失效形式，以设计出性能优良、工作可靠、使用寿命长的光电器件。通过工艺过程中对残余应力的实时监测与控制，可以改进工艺参数，消除其中的不稳定因素。常用的薄膜应力控制方法大致有：

1) 改变工艺参数

镀膜过程中工艺参数的改变会直接影响薄膜中的最终残余应力水平，通过调整镀膜时的基底温度、工作气压、沉积速率等工艺参数可以控制薄膜中应力的性质，甚至会改变应力的性质。在沉积薄膜时，基片温度对薄膜内应力的影响很大。这是因为温度直接影响到吸附原子在基片表面的迁移能力，从而影响薄膜的结构、成分、晶粒尺寸以及各种缺陷的数量和分布。如图 1-10 所示^[62]，对于溅射镀膜，随着反应腔内溅射气压的增大，高能离子(粒子)的浓度增大，使得气体分子自由程减小，存在严重相互碰撞的散射现象，从而减小了气体分子的能量，原子喷丸效应削弱，增大了沉积粒子流的倾斜分量，致使膜结构疏松，压应力越来越小，变为张应力，张应力先增大再减小，这一变化规律在溅

射薄膜中具有相当的普遍性。

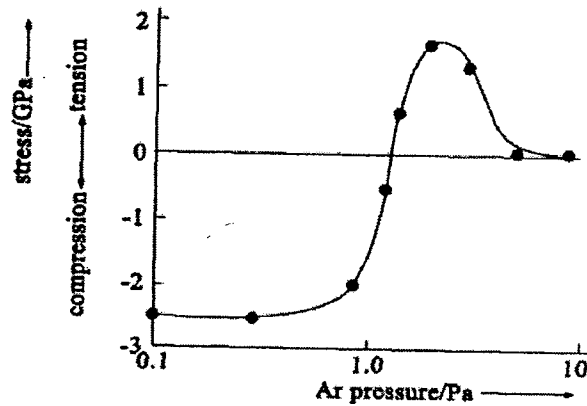


图 1-10 溅射沉积薄膜应力与工作气压的关系^[62]

2) 改变沉积技术

在磁控溅射沉积薄膜过程中,随着射频源功率的变化,沉积原子的动能也发生改变,界面扩散层结构和膜层结构的缺陷浓度也随之变化。因此,薄膜内的残余应力就会发生改变。Shinzato 等研究两种不同溅射(一般溅射和磁控溅射)在高速钢、硬质合金及玻璃基体上形成 Al_2O_3 镀膜内应力随膜厚和基体初始温度的变化。Roland^[63]等在研究深紫外薄膜的机械性能时比较了电子束蒸发、离子束溅射、等离子辅助沉积制备的 HfO_2 薄膜在镀膜后的温度变化对薄膜应力的影响。

3) 添加缓冲层或者组合应力互相匹配的膜层

在基底和多层膜间加一缓冲层能够中和薄膜的应力和降低或消除基底变形。选用的缓冲层应该具有较大的与薄膜应力相反性质的应力,这样可以改变缓冲层的厚度来实现基底的变形调控,可以得到净应力值接近零的样品。例如在极紫外印刷中有特殊应用的 Mo-Si 多层反射膜,通常具有很大的残余应力(几百 Mpa 的压应力),但是在添加一缓冲层后,其应力可小于 100MPa。Richter 在研究镀制在硅激光反射镜上的 $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ 上的高反膜时^[64],发现调节沉积参数来有效补偿应力是不可能的,而使用较高张应力、较低密度的铬作为缓冲层,实验结果很好。另外一种方法这种方法在不增加薄膜厚度,依靠两种应力性质相反的膜层之间应力互相抵消而减小最终的整个薄膜应力,且保证它们在设计波长有良好的光学性质。这对膜料有一定要求,两种膜料组合除了要满足设计的光学性能要求,还有具有相反性质的薄膜应力。

4) 基片补偿法

残余应力的存在意味着,如果薄膜不受基底约束或单独片层不受相邻层的约束,薄膜的平面内尺寸将会改变和变为弯曲的。设想,张应力使得基片变凹,压应力使基片变凸。如果将基片本身在镀膜之前加工为相反的状态,那么镀膜之后,基底的面形就会处于非常平整的状态,达到系统的要求,而实际的实验结果证明了这一设想的正确性。邵淑英等^[7]验证了在已知多层 $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ 膜引起

基片变凸的前提下,通过选取凹的基片可获得镀膜后面形非常平整的样品。

5) 后处理技术

热处理^[65]、激光预处理^[66]和离子束后处理^[67]是现在较为常用的后处理手段。热处理技术是指在一定温度下进行有氧退火,由于操作简便,已经成为最为普遍的一种后处理技术;它有助于降低氧化物膜的吸收和散射损耗。例如对 HfO_2 薄膜在较低温度下退火后其应力值变化不大(如图 1-11),但经过较高温度的退火处理,其应力向张应力方向变化。Livermore 实验室在制备 Mo-Si 多层反射膜时通过有效的热处理大大降低了薄膜应力,其最终应力值可低于 100Mpa。

通过对薄膜的激光预处理也可以有效改变薄膜应力。蒋艳平等^[66]研究了激光束热冲击的方法对电沉积镍涂层中残余应力的影响,发现通过合理的激光束辐照后,应力性质会改变,并使其力学性能得到了改善。

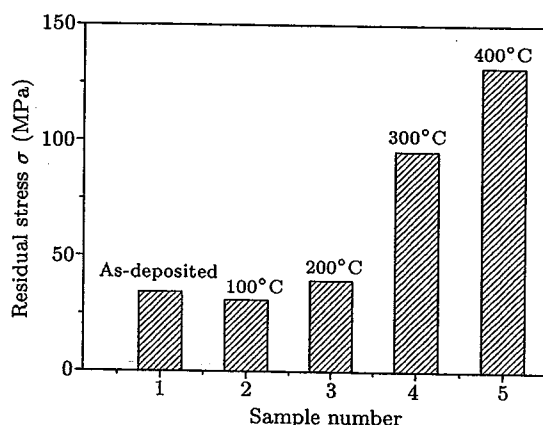


图 1-11 不同退火温度的 HfO_2 薄膜的残余应力^[48]

从上面的介绍可以看出,人们对薄膜的应力控制技术从各个方面展开了广泛深入的研究,找到了几种薄膜应力改善的途径,提供了很多薄膜应力的实验数据,但是要找到薄膜应力普遍性的发展规律、理论模型及通用的控制技术还需要做大量的工作。

1.4 本文研究的目的和内容

薄膜应力和微结构对光学薄膜的特性起着重要的作用。薄膜应力、结构以及性能三者中存在着相互联系的对应关系。本论文以探索光学薄膜中宏观应力与微观结构的关系为目标,利用干涉仪法和不同的 X 射线衍射应力法表征了不同沉积条件下氧化物薄膜的应力变化趋势,从以下几个方面开展了研究工作:由于薄膜总是生长在一定衬底上的,衬底预应力的存在及其稳定性对分析薄膜本身的真实应力起着关键性作用,为此在空白基片沉积薄膜前,进行了空白基片烘烤稳定性实验;为获取能用 X 射线衍射方法表征的样品,研究沉积工艺和

退火工艺对 ZrO_2 单层膜结晶性能及应力的影响, 并对结晶性较好的薄膜样品, 初步尝试利用 X 射线同倾法与侧倾法表征了其应力, 与干涉仪测试的应力结果进行了对比分析。在获知结晶好的沉积工艺条件下制备了几种常用的光学薄膜, 用干涉仪法和 X 衍射法研究了退火前后薄膜应力的变化。其次研究了沉积工艺和离子后处理对 HfO_2 薄膜残余应力、光学性能和结构的影响; 不同 Y_2O_3 含量及沉积工艺对 YSZ 薄膜 (Y_2O_3 稳定的 ZrO_2) 应力、结构和光学性能的影响, 讨论了薄膜择优取向、晶粒大小、薄膜中残余应力和薄膜性能之间的关系。最后初步研究了通过调节两种应力性质相反的薄膜组合厚度比例, YSZ/ SiO_2 多层膜中的应力变化情况, 并用 X 射线掠入射方法研究了多层膜的应力在薄膜厚度方向的变化。

2 样品制备工艺及测试方法

2.1 样品制备工艺

本论文所有样品均是利用物理气相沉积中的电子束蒸发方法制备而成。电子束蒸发技术是热蒸发技术的一种，它利用经过高压加速并聚集的电子束加热蒸发源，使之蒸发并沉积在基片表面形成薄膜。

本论文所用的镀膜设备为 ZZS-550 型箱式真空镀膜机。该设备采用的为“e”形电子枪。它是由钨丝阴极、聚焦极、磁铁和无氧铜水冷坩埚组成。如图 2-1 所示，从阴极发射的热电子经阴极与阳极间的高压电场加速并聚集成束，由磁场使之偏转到达坩埚蒸发源材料表面，轰击并蒸发材料。由于蒸发源材料与阴极是分开的，并单独处于磁场中。坩埚与蒸发源材料发射的二次电子立即受到磁场的作用，再次发生偏转并被收集吸收，因此到达基片表面的二次电子数相比以前的直形枪大大地减少了。e 形枪不但能够有效抑制二次电子，而且通过附加交变磁场使电子束在整个材料表面扫描，避免“挖坑”现象。由于电极间距较大，可有效地防止极间放电，因此功率可以做得很大。此外，阴极受到屏蔽，不受污染，工作寿命长^[68]。

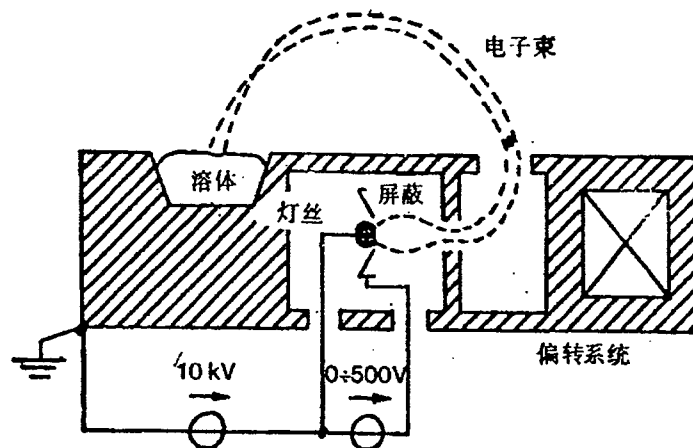


图 2-1 e 形电子枪结构图^[68]

电子束蒸发的优点是可以蒸发高熔点的材料，可以很容易地通过改变电子枪的电压来改变薄膜的沉积速率，实际薄膜制备中操作起来非常方便，易于控制薄膜的性能；并且由于使用了水冷坩埚，电子束蒸发仅发生在被镀材料的表面上，因此不会导致坩埚与被镀膜料之间的反应与污染，有利于制备纯净的薄膜。但由于电子束蒸发制备的薄膜结构不是很致密，空隙多，容易受存放环境的影响，其应力变化比较复杂多变。因此，研究不同沉积工艺下，不同材料的薄膜应力变化是细致与必要的工作。

2.2 空白基底的应力稳定性

由于薄膜是粘附在衬底材料上的，对于光学薄膜的常用衬底材料 BK7 玻璃和熔石英等，在玻璃加工过程中要经过切割、抛光、磨边、装夹等多道工序，这样会在衬底材料内部产生残余应力。由于预应力的存在，预应力的稳定性问题对分析后续沉积薄膜应力的性质和大小造成干扰。因此，空白基片稳定性问题就成为研究薄膜应力的首要的一环。在对空白基片镀膜前，通过对基底多次热处理退火处理，观察其面形的变化，验证基片自身可能存在的应力稳定性，及其讨论加热烘烤对基片面形是否有影响。

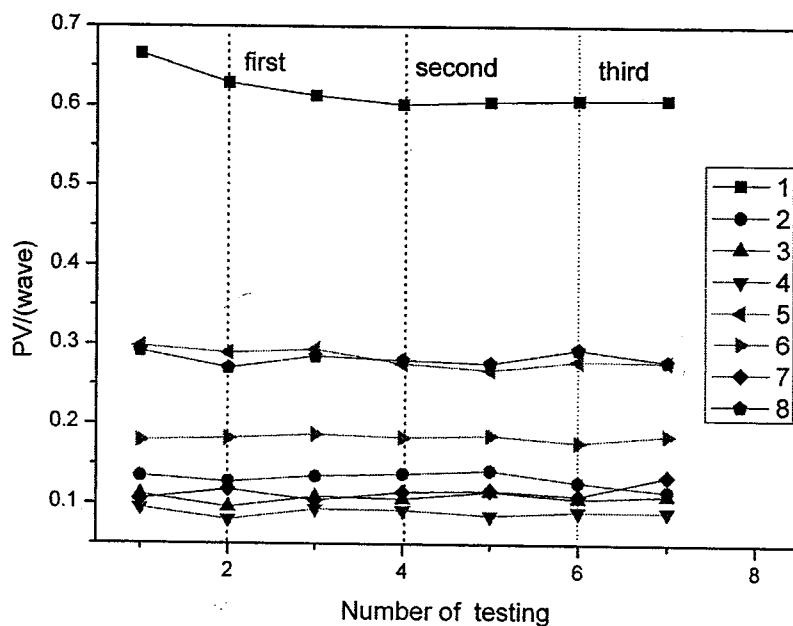
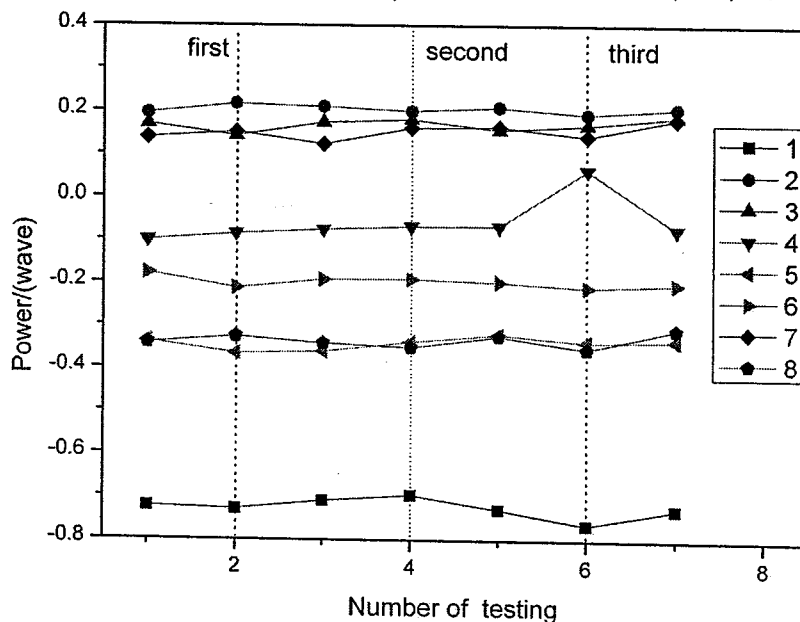
2.2.1 实验方案

实验对两种不同尺寸的圆形基片（ $\Phi 50\text{mm}$ 和 $\Phi 30\text{mm}$ ）进行烘烤实验。所有基片材料都为 BK7 玻璃。将样品放入烘箱，以 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ 的速度加热到 400°C ，保温 4 小时，然后随炉冷却到室温。烘烤三次，每次对所有样品进行两次面形测量。

基片面形测量采用 ZYGO 公司生产的 MarkIII-GPI 数字波面干涉仪。

2.2.2 实验结果

圆形基片($\Phi 50\text{mm}$)经过三次烘烤处理后，其 PV 值（峰谷值）随测量次数变化关系如图 2-2 所示。图中显示烘烤对所选择的圆形基片面形几乎没有影响，其 PV 值与测量次数几乎成一直线。基片的 Power 值（变形的明显程度）随测量次数变化的关系曲线（图 2-3）也表明烘烤对所测试的基片 Power 无影响，基片面形是稳定的。这说明所测试的基片自身可能存在的预应力是稳定性，且在沉积过程中基片受热辐射及加热处理后，也不会产生明显变形，对沉积薄膜的应力分析造成干扰。直径为 $\Phi 30\text{mm}$ 的圆形基片经烘烤后，其面形也非常稳定，详细的结果并未给出。

图 2-2 烘烤后圆型基片($\Phi 50\text{mm}$) PV 值与测量次数的关系曲线图 2-3 烘烤后圆型基片($\Phi 50\text{mm}$) Power 值与测量次数的关系曲线

在用干涉仪测量圆形基片面形的过程中，注意到采取的抛光工艺对基片的表面形貌轮廓有很大的影响。图 2-4 为测试过程中常见的几种基片表面形貌图。图 2-4 (a)和(b)面形较规则，(c)、(d)、(e)、(f)形貌不规则。由于干涉仪法表征应力是通过测量镀膜前后基片曲率半径的变化，而基片曲率半径由基片形貌决定。故对于形貌不规则的样品，无法获得正确的基片曲率半径的信息，在其上面镀膜后也无法获得确定的应力值。所以选择用干涉仪法表征薄膜应力时，首先对

基片面形进行测量，选取变形规则的基片进行应力研究。

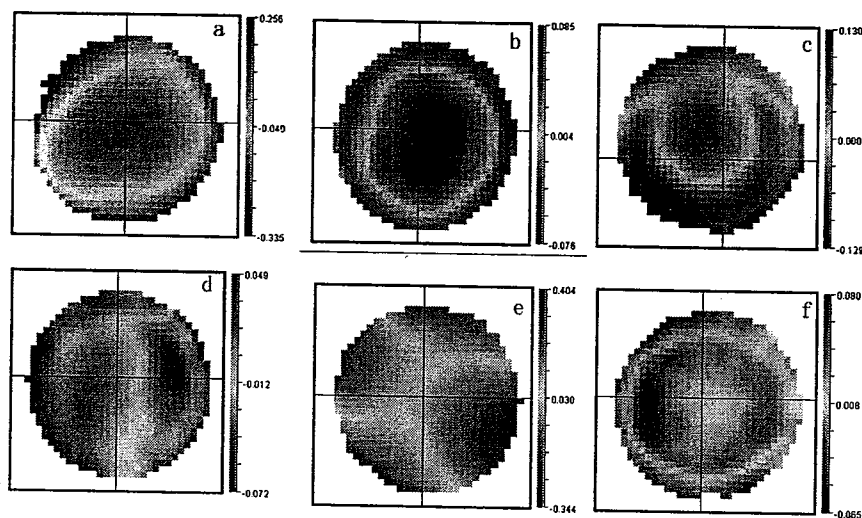


图 2-4 常见的几种基片表面形貌图

2.3 样品性能测试

2.3.1 光学性能测试

所有样品的透射率光谱曲线均由 Perkin Elmer 公司生产的双光束分光光度计 (Lambda900) 获得。该仪器的透射率测量精度为 $\pm 0.08\%$ ，波长分辨率为 1nm ，测量范围为 $200\text{nm}\sim 3000\text{nm}$ 。

单层膜的光学常数，如折射率 n ，消光系数 k ，厚度 d 基本上决定了薄膜的透射率，同样可以从已知的透射率，由包络法反演得到薄膜的光学常数。包络法^[69]是通过对透射率光谱曲线的极值点数值 $T_{\lambda/2}$ 和 $T_{\lambda/4}$ 做包络，来计算薄膜的折射率；然后由柯西色散公式对所得到的这些极值点波长处膜层折射率的值用最小二乘法进行拟合，便可得到薄膜材料在一定波段内的折射率。本论文中所有折射率数据是通过这种反演的方法计算得到的。

2.3.2 结构性能测试

X 射线衍射技术是利用 X 射线在晶体非晶体中衍射与散射效应，进行物相的定性及定量分析、结构类型和不完整性分析的技术。X 射线物相分析是多种物相分析方法中最重要的一种，其原理为任何结晶物质都有其特定的化学组成和结构参数（包括点阵类型、晶胞大小、晶胞中质点的数目及坐标等）。当 X 射线通过晶体时，产生特定的衍射图谱，对应一系列特定的面间距和相对强度

值。其中晶面间距与晶胞形状及大小有关，相对强度与质点种类及位置有关。所以，任何一种结晶物质的晶面间距和相对强度是其晶体结构的必然反映。不同物质混在一起时，各自的衍射数据将同时出现，互不干扰的迭加在一起，因此，可根据各自的衍射数据来鉴别不同的物相。

由于薄膜材料的特殊性，在对薄膜进行 X 射线衍射测量时，在各种配件的选择上作一些特殊的考虑。薄膜测量通常可以采用两种不同的衍射几何，即共面对称和共面非对称衍射几何。在共面对称衍射几何中，由入射 X 射线和出射 X 射线组成的平面（称为衍射面）垂直于薄膜表面(图 2-5(a))，入射角和出射角相等，通常实现 $\omega/2\theta$ 扫描方式来获取薄膜的结构信息。此时 X 射线穿透的深度可达 10 μm 左右，对于结晶性不好的薄膜，参加衍射的物质太少，会产生薄膜衍射信息太弱，基体衍射峰衍射线太强，干扰了分析等问题。在共面非对称衍射几何中(图 2-5(b)所示)，入射 X 射线以与表面近平行的方式入射，使得 X 射线照射到样品的表面区域增大，单独的 2θ 扫描方式获取的薄膜结构衍射信息增强，通常这种方法被称为掠入射衍射方法。当 X 射线以小于材料全反射临界角的掠入射角入射到材料的表面时，X 射线在材料表面产生全反射现象。此时，进入材料内部的 X 射线透射波振幅将随深度遵循指数的形式衰减，透射波所具有的这种瞬逝特性极大地减少了 X 射线的穿透深度；同时，衬底材料的布拉格衍射会受到很大的抑制，从而降低了体结构信号的影响^[70]。另外，通过对掠入射角的调整，可以调节 X 射线对所研究材料的穿透深度，从而能够获得对应于不同深度的结构信息。

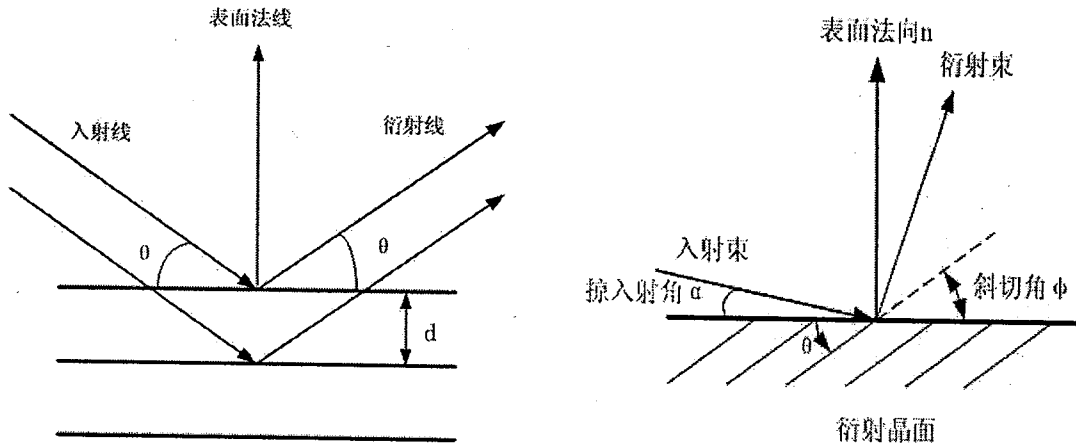


图 2-5 X 射线衍射几何 (a)共面对称几何 (b)共面非对称几何

本论文采用了日本理学电机株式会社生产的 Rigaku D/max 2550 及荷兰帕纳科公司生产的 X'Pert PRO 系列全自动 X 射线衍射仪表征了薄膜的结构，厚度，应力等参数，其中大部分 X 射线衍射实验工作是 X'Pert PRO 衍射仪上进行的。两种衍射仪的入射 X 射线皆为 $\text{CuK}\alpha$ ，波长为 0.15406nm。

2.3.3 形貌测试

本论文样品的表面形貌图谱是在美国 Veeco 公司的 Dimension 3100 原子力显微镜 (AFM) 上获得。原子力显微镜的工作原理就是将探针装在一弹性微悬臂的一端, 微悬臂的另一端固定, 当探针在样品表面扫描时, 探针与样品表面原子间的排斥力会使得微悬臂轻微变形, 这种轻微变形就可以作为探针和样品间排斥力的直接量度。激光束经微悬臂的背面反射到光电检测器, 可以精确测量微悬臂的微小变形, 这样就实现了通过检测样品与探针之间的原子排斥力来反映样品表面形貌。图 2-6 给出了原子力显微镜的工作原理图。

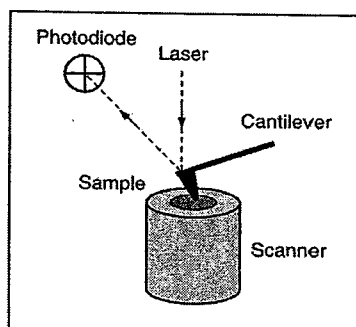


图 2-6 原子力显微镜(AFM)原理图^[7]

2.3.4 薄膜应力测试

测定应力的方法很多, 我们在分析了目前国内外使用的各种应力测试方法的基础上, 结合制备的薄膜对应力测试技术的要求和自身的特点, 以及现有测试设备的基础上, 认为干涉法和 X 射线衍射法等无损测试方法比较适合光学薄膜的应力测试表征。其中 X 射线衍射技术不仅具有非破坏性的特点, 而且可以表征薄膜不同深度的应力变化。

2.3.4.1 干涉法

当薄膜沉积在具有一定厚度和弹性的基片上时, 由于应力的作用将发生弯曲。通过干涉仪可以测量出基片镀膜前后的曲率半径, 由曲率半径的变化, 在已知膜厚的情况下, 应力可由斯托尼 (Stoney) 公式给出:

$$\sigma = \frac{E_s t_s^2}{6(1-\nu_s)t_f} \left[\frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_1} \right] \quad (2-1)$$

式中 t_s 和 t_f 分别为基底和薄膜的厚度, $E_s=81\text{GPa}$ 和 $\nu_s=0.208$ 分别为基底的弹性模量和泊松比, R_1 、 R_2 分别为镀膜前后基片的曲率半径。图 2-7 所示为

本文样品测试所用的 ZYGO 公司生产的 MarkIII-GPI 数字波面干涉仪测量原理图。该干涉仪的测量精度优于 $\lambda/50$ ($\lambda = 632.8nm$)。

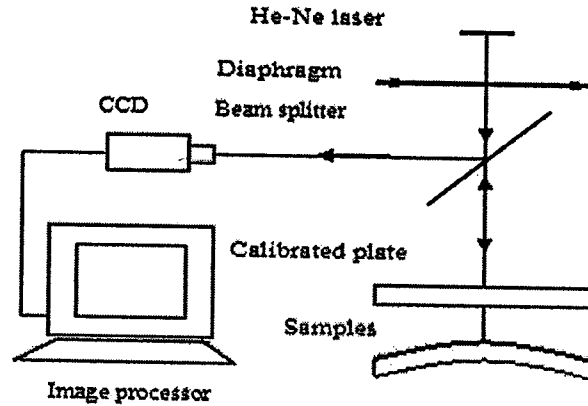


图 2-7 ZYGO MarkIII-GPI 数字波面干涉仪光路图^[7]

2.3.4.2 X 射线衍射法

X 射线衍射法是一种无损测试技术，经过多年的发展现在已经广泛应用于机械加工、焊接和热处理等实际工程的残余应力测试中。考虑到薄膜其厚度介于单原子层至数微米之间，垂直方向的应力为零，建立平面应力弹性模型，以下是其理论依据^[71]。

因为 X 射线的穿透深度非常浅，一般小于 $10\mu m$ 。假设平面应力条件使衍射平面层存在，如图 2-8。应力分布由表面的正应力 σ_{11} 、 σ_{22} 描述，没有垂直于自由表面的应力作用，于是分量 $\sigma_{33} = \sigma_{13} = \sigma_{31} = \sigma_{23} = \sigma_{32} = 0$ 。垂直于表面的应变分量 ε_{33} ，由于两个正应力引起的泊松比收缩的结果而存在。

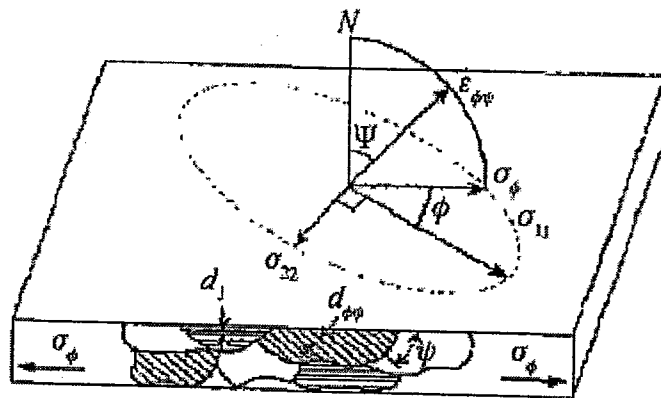


图 2-8 晶格变化的应力测量原理图^[71]

在与主应力 σ_{11} ，成 ϕ 角的样品表面的应力 σ_ϕ 作用下，产生的晶格应变 $\varepsilon_{\phi\psi}$ 可表示为：

$$\varepsilon_{\phi\psi} = \left(\frac{1+\nu}{E}\right)\sigma_\phi \sin^2 \psi - \left(\frac{\nu}{E}\right)(\sigma_{11} + \sigma_{22}) \quad (2-2)$$

E 和 ν 为材料的杨氏模量和泊松比， ψ 为受力后晶面相对表面的方向。方程 (2-2) 是将角 ϕ 定义的任何方向的表面应力 σ_ϕ 与方向为 (ϕ, ψ) 的应变 $\varepsilon_{\phi\psi}$ 和表面主应力 σ_{11} 、 σ_{22} 联系起来。如果 $d_{\phi\psi}$ 是由方向 (ϕ, ψ) 定义的晶格间的晶面间距，应变可以由晶格的间距变化来表示：

$$\varepsilon_{\phi\psi} = \frac{\Delta d}{d_0} = \frac{d_{\phi\psi} - d_0}{d_0} \quad (2-3)$$

其中 d_0 是零应力晶面间距。代入方程 (2-2) 解出 $d_{\phi\psi}$ ：

$$d_{\phi\psi} = \left[\left(\frac{1+\nu}{E}\right)_{(hkl)}\sigma_\phi d_0\right] \sin^2 \psi - \left(\frac{\nu}{E}\right)_{(hkl)} d_0 (\sigma_{11} + \sigma_{22}) + d_0 \quad (2-4)$$

其中 $\left(\frac{1+\nu}{E}\right)_{(hkl)}$ 、 $\left(\frac{\nu}{E}\right)_{(hkl)}$ 为 (hkl) 结晶方向的弹性常数。方程 (2-4) 是样品晶面间距和双轴应力的基本关系。晶面间距 $d_{\phi\psi}$ 为 $\sin^2 \psi$ 的线性函数，在 $\sin^2 \psi = 0$ 时的小块截面等于无应力的晶面间距 d_0 ，并对上式求偏微分，可解出应力：

$$\sigma_\psi = \left(\frac{\partial d_{\phi\psi}}{\partial \sin^2 \psi}\right) \frac{1}{d_0} \left(\frac{1+\nu}{E}\right)_{(hkl)} \quad (2-5)$$

对平面应力模型，这种方法变换成微分技术要求无应力的参考标准由 d_0 决定。根据 Bragg 方程的微分形式： $\Delta d/d = -\cot \theta_0 \Delta \theta$ （当 $\Delta \lambda = 0$ ），可以认为 $\theta \approx \theta_0$ （无应力时的衍射角）， $\Delta \theta = 1/2 (2\theta_{\phi\psi} - 2\theta_0)$ ，将此式代入方程 (2-5) 最终简化的薄膜应力与 $\sin^2 \psi$ 的关系式：

$$\sigma_\phi = -\frac{E}{2(1+\nu)} \frac{\pi}{180} \cot \theta_0 \frac{\Delta 2\theta_{\phi\psi}}{\Delta \sin^2 \psi} \quad (2-6)$$

$$K = -\frac{E}{2(1+\nu)} \frac{\pi}{180} \cot \theta_0$$

式中 K 称为应力常数，它决定于被测材料的弹性性质及所选衍射面的衍射角。

要确定材料的残余应力，必须知道该材料的 X 射线弹性常数 (XECs)。X

射线弹性常数可以通过实验测得，但是测量过程费时长，而且对实验条件要求苛刻，所以多晶材料的 X 射线弹性常数通常由该材料的单晶的 X 射线劲度系数 C_{ij} 计算得出，在计算过程中必须就晶粒间的力学关系做出某些假设，Reuss、Voigt、Hill 和 Kroner 各自提出了不同的模型^[72]。在这些模型中，各向异性材料的 X 射线弹性系数可以用简单的解析式表达。另外，一些 X 射线的弹性常数可以由实验经验得到。

目前，在应用 X 射线衍射法测定残余应力时所使用的 X 射线的几何布置主要有两种，一种是平行光束法，另一种是准聚焦法。平行光束法主要用在专业设备中，准聚焦法主要是用在衍射仪上。以上述 X 射线分析法的平面应力弹性模型为依据，以下介绍几种尝试用于所制备的光学薄膜应力测试的 X 射线应力测试方法。

1) 常规法

经典的常规法 (Ω -Goniometer) 是一种使用普遍的测试方法^[73]，它的衍射几何特点是测量方向平面和扫描平面重合，如图 2-9 (a)。通常选取 $\psi=0^\circ$ 、 15° 、 30° 、 45° 测量数次。当 $\psi=0^\circ$ 时，与常规使用衍射仪的方法一样，将探测器放在理论算出的衍射角 2θ 处，此时入射线及衍射线相对于试样表面法线呈对称放射配置，然后使试样与探测器 θ - 2θ 联动。在 2θ 处附近扫描得出指定的 hkl 衍射线的图谱。当 $\psi \neq 0^\circ$ 时，将衍射仪测角台的 θ - 2θ 联动分开。先使试样顺时针转过一个规定的 ψ 角后，而探测器仍处于 0° 。然后联上 θ - 2θ 联动装置在 2θ 处附近进行扫描，得出同一条 hkl 衍射线的图谱。最后，作 2θ - $\sin^2\psi$ 的关系直线，按照应力表达式求出应力值。常规法常选用衍射峰形对称、强度较高的高 θ 角度的衍射晶面作为研究对象。

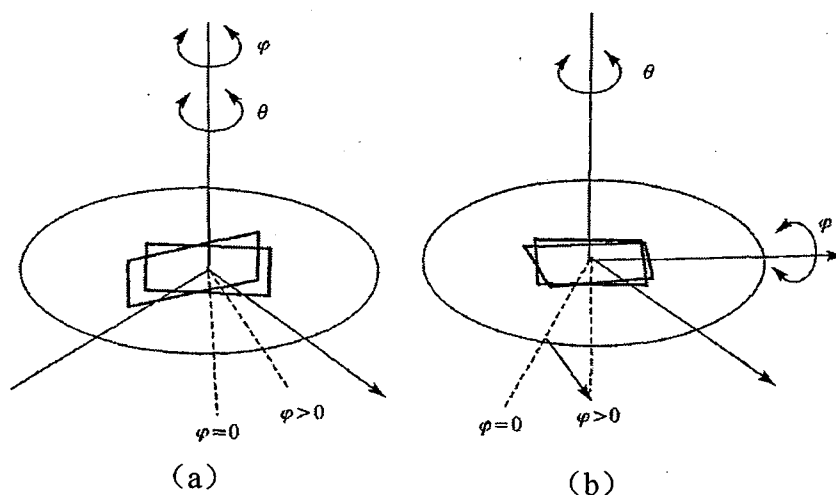


图 2-9 X 射线测量薄膜应力的原理图 (a) 常规法 (b) 侧倾法

2)侧倾法

近年来,在应力测试中逐渐采用了侧倾法(Ψ -Goniometer)^[40],其特点是测量方向平面与扫描平面垂直,如图 2-9 (b)。侧倾法中,探测器在垂直于测量方向平面的平面上扫描,即 ψ 旋转轴与 2θ 轴垂直,因此试样的 ψ 转动独立于 2θ 转动。由于侧倾法中衍射仪扫描平面垂直于 ψ 角变化的方向,所以不管 ψ 角大小如何,入射角和反射角一直保持相等,X 射线和反射光路总是保持对称和等值的。显然,侧倾法的确定 ψ 方位的方式属于固定 ψ 法,其应力计算公式与同倾法完全相同。

3)掠入射多个衍射峰法

在选定的掠入射角度下,选取多个衍射峰,分别进行非耦合的 2θ 扫描,使用较小的步长及足够的积分时间,以保证获得选定的衍射峰足够的强度。在测量过程中,衍射晶面倾斜角由下式给出^[74]:

$$\psi = \theta^{hkl} - \alpha \quad (2-7)$$

其中 θ 是待测晶面的布拉格角, α 为掠入射角。对于较小的掠入射角,衍射线在样品表面的路程是较短的,与入射束比较,不同的 ψ 角度下,X 射线穿透不同的衍射晶面的深度保持几乎一致。此方法对于大多数面内是各向同性的薄膜材料来说, $\sigma_{11} = \sigma_{22}$,则应力计算公式由式(2-2)简化为:

$$\varepsilon^{hkl} = \frac{d^{hkl} - d_0^{hkl}}{d_0^{hkl}} = (2S_1^{hkl} + \frac{1}{2}S_2^{hkl} \sin^2 \psi) \sigma \quad (2-8)$$

式中, $S_1 = \frac{\nu}{E}$ 和 $S_2 = \frac{2(1+\nu)}{E}$ 为 X 射线弹性系数,从式(2-8)可以看出, ε^{hkl} 与 $\sin^2 \psi$ 呈线性关系,测出一系列 ψ 角下的应变值,以 $\sin^2 \psi$ 为横坐标, ε^{hkl} 为纵坐标,画出一条直线,就可以得出样品的应力值。这种方法已被用于钢基底及 WC 衬底上的 TiN 研究,得到了比较理想的结果。

2.4 本章小结

本章首先介绍了本论文中所采用的样品的制备方法及其特点;然后对空白基片进行烘烤稳定性试验,验证了空白基片自身可能存在的应力是稳定的,热退火处理对基片面形无影响;最后对本论文中用到的主要测试方法,包括光学性质、结构、形貌及应力等性能测试及测试原理做了论述,详细介绍了几种用于 X 射线表征应力的方法,其目的是探寻适合光学薄膜应力表征的 X 射线衍射方法,并与干涉仪法测量的结果对比,获取更全面的薄膜信息。

3 单层膜应力的实验研究

3.1 引言

ZrO_2 、 Y_2O_3 、 HfO_2 、 TiO_2 和 SiO_2 等材料是常用的光学薄膜材料。现有的研究表明镀膜过程中工艺参数的改变会直接影响薄膜中的最终残余应力。通过调整镀膜时的基底温度、工作气压、沉积速率等工艺参数可以控制薄膜中应力的大小,甚至会改变应力的性质。本章对这几种氧化物单层膜中的应力随沉积条件改变的规律进行了研究,并从材料结构的角度对应力的成因及发展趋势进行了解释,讨论了应力变化和结构演变之间的关系。

3.2 ZrO_2 薄膜应力实验

ZrO_2 是一种最常用的光学薄膜材料,它具有高折射率、从深紫外到中红外波段的低吸收及很高的脉冲激光破坏阈值等优良特性,已成为相应波段中高功率激光薄膜最重要的高折射率材料。在不同温度及压力下, ZrO_2 有不同的结构,对于理想的 ZrO_2 材料来说,它在常压下存在四种结构:单斜、四方和立方相和无定形结构^[75]。不同的沉积工艺及工艺参数下生长的薄膜由于微结构的不同, ZrO_2 薄膜性能也有很大的差异。为了控制 ZrO_2 薄膜中应力的发展,稳定其性能,众多的研究者^[76,77,78]对射频磁控溅射法、反应溅射法、溶胶-凝胶法制备的 ZrO_2 薄膜中的应力特性进行了研究。电子束物理气相沉积(EB-PVD)技术具有加工材料范围广,沉积速率高,工艺可重复性好等优点,被广泛用于制备单层,多层光学薄膜等领域。本小节应用数字波面干涉仪、X 射线衍射仪等方法对电子束蒸发 ZrO_2 薄膜的残余应力特性及微结构进行了检测,分析讨论了沉积温度和退火温度等工艺因素对 ZrO_2 薄膜结晶性能和残余应力的影响,从薄膜微结构的角度对应力的形成原因进行了解释,并初步利用 X 射线衍射仪对结晶较好的薄膜进行了应力的表征,定性的与干涉仪测量的结果进行了对比。

3.2.1 样品制备

ZrO_2 薄膜样品是在 ZZS-550 型箱式真空镀膜机中由电子束蒸发沉积而成,基底材料为 $\Phi 30 \times 3$ mm 的 BK7 玻璃片。所有镀膜过程本底真空度为 2.0×10^{-3} Pa,充氧后真空度为 1.0×10^{-2} Pa,沉积速率为 0.6 nm/s。在对沉积温度因素对薄膜结

晶性能的影响进行研究时,选择的真空室烘烤温度分别为室温、100℃、200℃、300℃。所有镀膜过程的控制波长为 550 nm,膜厚在 540~590 nm 范围内。

沉积的薄膜处于非平衡的亚稳态结构,合适的退火温度有利于原子重新排列,使化学成分均匀化,去除残余应力,或得到预期的物理性能。对不同沉积温度下制备的样品进行了退火后处理。退火方法是将样品放入烘箱,以 5℃/分的速度加热到相应退火温度,保温 1 小时,然后随炉冷却到室温。选择的退火温度分别为 200℃、300℃、400℃,保温 2h。

采用日本理学生产的 Riguka D/max-2550 型 X 射线衍射仪在共面对称衍射几何下表征了不同沉积温度及退火温度下制备的 ZrO_2 薄膜的结构,衍射角度范围为 25°-80°,测量步长为 0.02°。在相同的 X 射线衍射仪下配置了多功能样品台,对结晶较好的薄膜样品,初步尝试利用同倾法与侧倾法表征了它们的应力,并由相应的应力软件分析了 $\Delta d \sim \sin^2 \psi$ 曲线的斜率。

3.2.2 实验结果与分析

3.2.2.1 沉积温度对 ZrO_2 薄膜结晶性能和残余应力的影响

图 3-1 为不同温度下沉积的 ZrO_2 薄膜共面衍射几何的 X 射线衍射图谱。从图中可以看出,100℃以下制备的样品没有衍射峰出现, ZrO_2 薄膜为非晶结构。当沉积温度为 200℃时,所制备 ZrO_2 薄膜样品开始出现结晶,在衍射角 35°左右的位置出现了衍射峰,对应于四方相 (200) 晶面,单斜相的衍射峰不是很明显。温度进一步升高,薄膜已出现了明显的结晶现象,样品为四方相与单斜相的混合物,且四方相明显占优势。

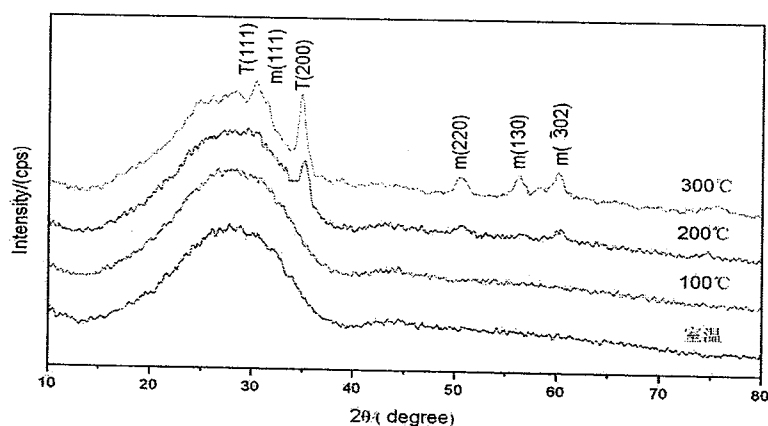


图 3-1 不同温度下沉积的 ZrO_2 薄膜样品的 X 射线衍射图谱

当在不同温度下沉积 ZrO_2 薄膜时,薄膜中最终残余应力与沉积温度的关系曲线如图 3-2 所示。从图 3-2 可以看出,在室温下沉积的 ZrO_2 薄膜中的残余应力为张应力,其值为 76MPa;随沉积温度升高,薄膜应力的张应力逐渐减少,

当沉积温度升高到 300℃，薄膜应力性质转变为压应力，压应力值为-60MPa。

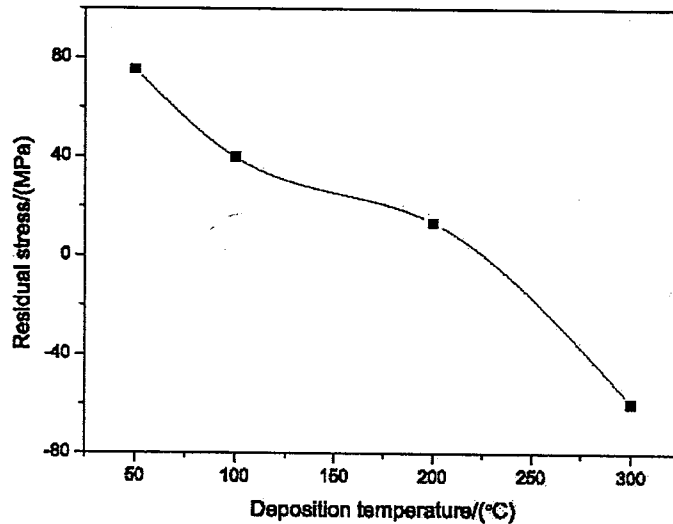


图 3-2 ZrO₂ 薄膜中残余应力随沉积温度的变化

样品应力测量是在常温下进行的，不同沉积温度下所制备 ZrO₂ 薄膜热应力值不同，图 3-3 所示为由热应力公式计算得到的热应力值与沉积温度的关系曲线，因为薄膜的热膨胀系数 $\alpha_f(10.2 \times 10^{-6}/K)$ 高于基底热膨胀系数 $\alpha_s(7.1 \times 10^{-6}/K)$ ，且测量温度(T_0)低于沉积温度(T_1)，因此热应力为张应力，而且随着温度升高而增大。

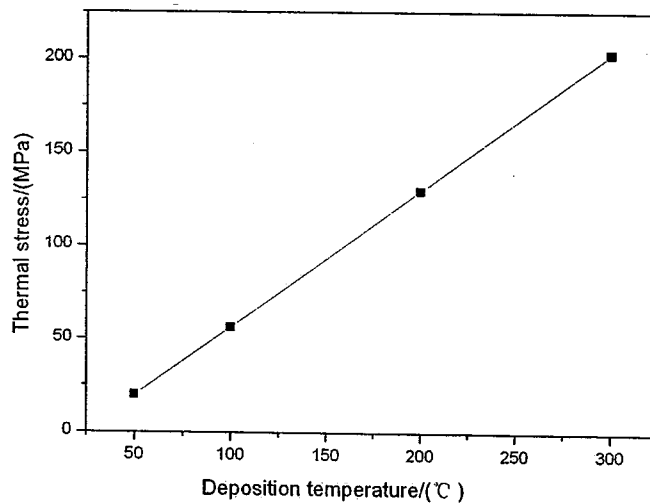


图 3-3 ZrO₂ 薄膜热应力随沉积温度的变化曲线

对比图 3-2 与图 3-3 发现，室温沉积的 ZrO₂ 薄膜中残余应力，主要为热应力的贡献。这是因为沉积粒子刚开始在基底上沉积时，薄膜生长方式受基底表面结构的影响较大，由于 BK7 玻璃基底为非晶结构，所以当沉积温度为室温时，薄膜表面上的吸附原子的动性较低，薄膜为非晶结构，表现出的应力主要是由

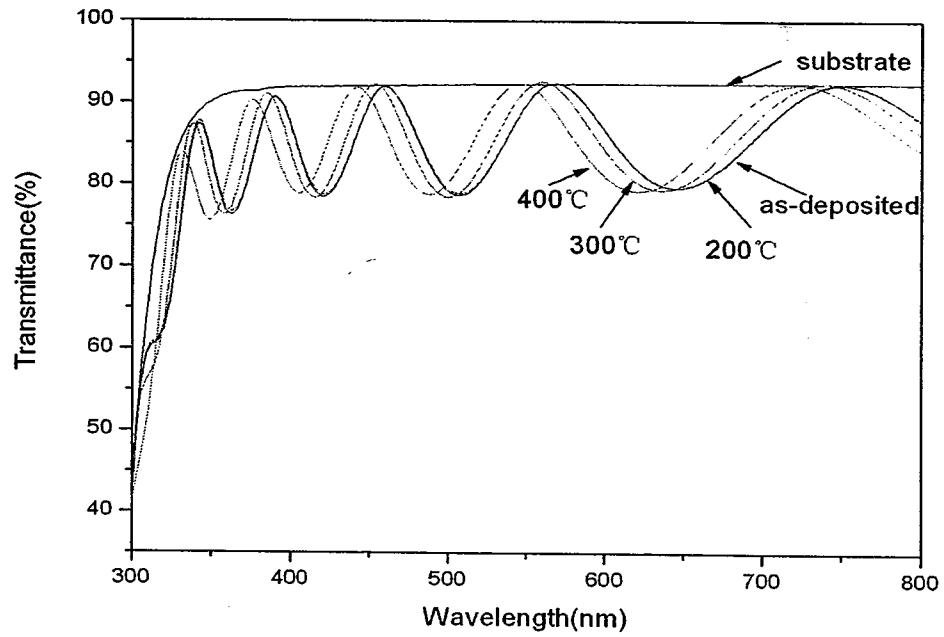
沉积过程中基片受蒸发源辐射及沉积粒子所传递的热, 温度升高所引起热应力的贡献, 随沉积温度的升高, 薄膜残余应力与热应力的发展趋势的变化相反, 说明在温度变化过程中, 热应力对薄膜残余应力的影响没有占主导地位, 决定薄膜残余应力性质的为由薄膜本身结构决定的本征应力和薄膜沉积后的老化及吸附等因素引起的附加应力。随沉积温度升高, 薄膜表面上的吸附原子的活性增加, 薄膜中的空位及缺陷减少使得薄膜张应力出现明显下降; 同时由界面失配引起的界面应力随薄膜结晶程度增强明显增大, 导致薄膜呈现出压应力的结果。从以上分析可以看出薄膜中的残余应力是由薄膜结构的复杂变化引起的。

3.2.2.2 退火温度对 ZrO_2 薄膜结晶性能及其它性能的影响

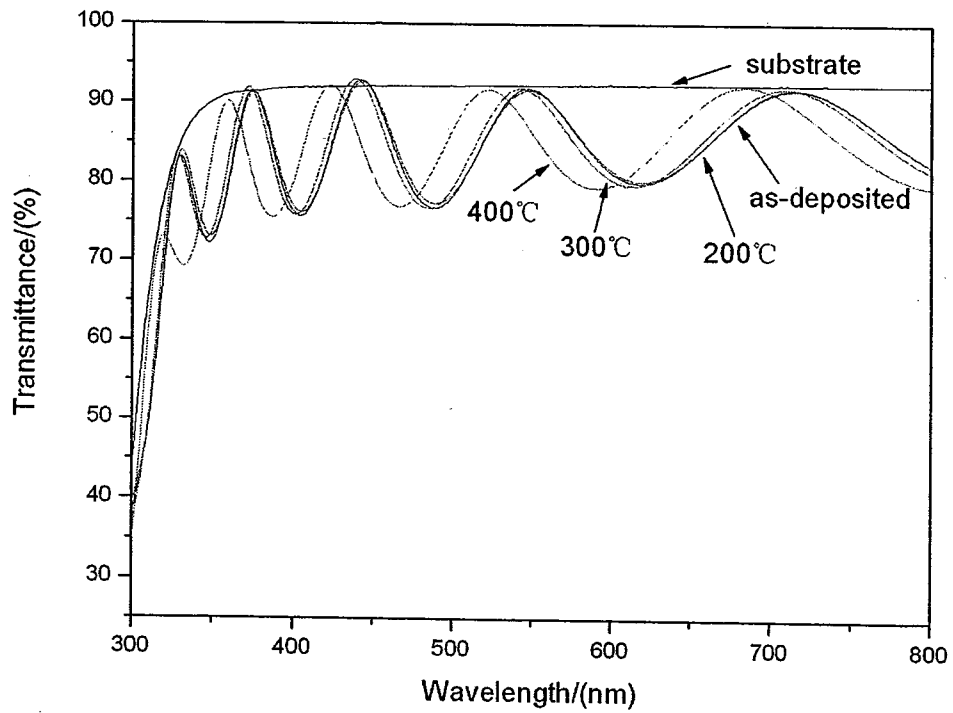
四组温度下沉积的 ZrO_2 薄膜样品退火前后透射率光谱曲线如图 3-4 所示。从图中可以看出: 室温和 100°C 沉积的样品经 200°C 退火处理后, 光谱曲线几乎没有变化; 随退火温度的升高, 光谱曲线依次蓝移, 且经 400°C 退火处理后蓝移较明显。 200°C 和 300°C 沉积的样品随退火温度的升高, 光谱曲线依次蓝移, 并且在短波长范围内, 光谱的透射率明显增加, 这说明在薄膜沉积时, 存在着造成吸收的亚化学计量比, 退火使薄膜的亚化学计量比改善。根据透射光谱拟合薄膜退火前后的厚度及折射率($\lambda=532\text{nm}$)如表 3-1 所示。从表中可以看出 ZrO_2 薄膜的折射率随着沉积温度的升高而增大, 这是因为沉积温度的升高有利于提高沉积分子的动能, 因而增加沉积分子在基板表面的迁移率, 使得薄膜材料的堆积密度增大, 从而折射率增大。经退火后, 室温和 100°C 沉积的样品, 薄膜厚度减少的较明显, 折射率改变不明显, 只是稍微增加; 这说明退火降低了薄膜中的微孔和微缺陷, 使得薄膜密实化, 从而薄膜的物理减少。 200°C 和 300°C 沉积的样品, 薄膜厚度稍有减少, 其折射率随退火温度的增加明显减少。这种情况说明, 退火以后衬底上的 ZrO_2 薄膜空隙中的水分蒸发出来, 薄膜的堆积密度降低, 所以薄膜的折射率也随之降低, 这与一些文献^[79]所得到的结果是相同的。

表 3-1 不同温度下沉积的 ZrO_2 薄膜退火前后厚度及折射率的变化

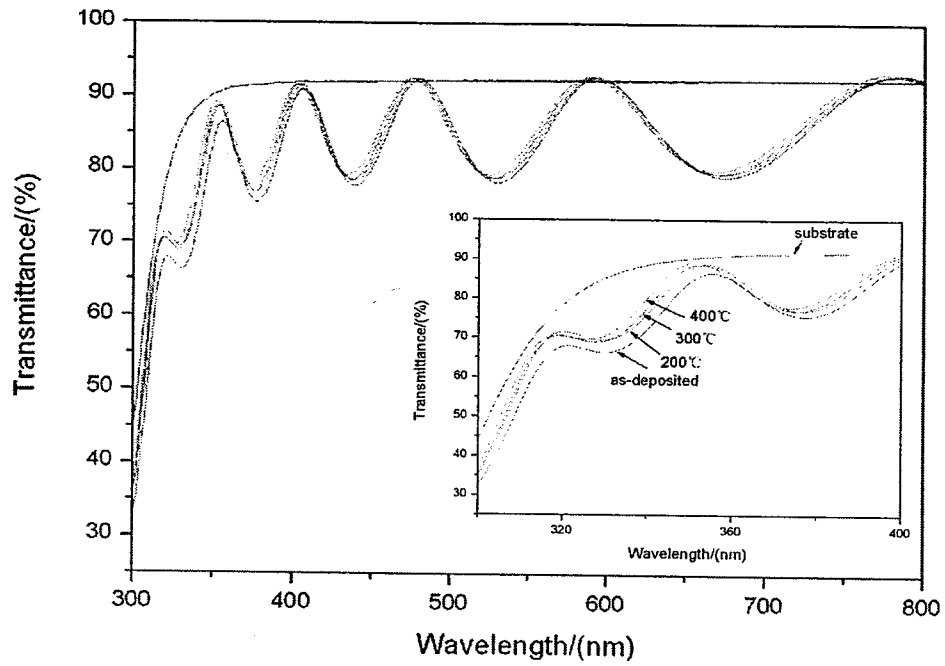
沉积 温度	薄膜厚度 (nm)				折射率($\lambda=532\text{nm}$)			
	未退火	200°C	300°C	400°C	未退火	200°C	300°C	400°C
50°C	589	585	581	563	1.94	1.94	1.95	1.96
100°C	553	548	544	523	1.95	1.96	1.96	1.97
200°C	624	618	614	613	1.97	1.96	1.95	1.93
300°C	589	587	585	584	1.99	1.98	1.97	1.96



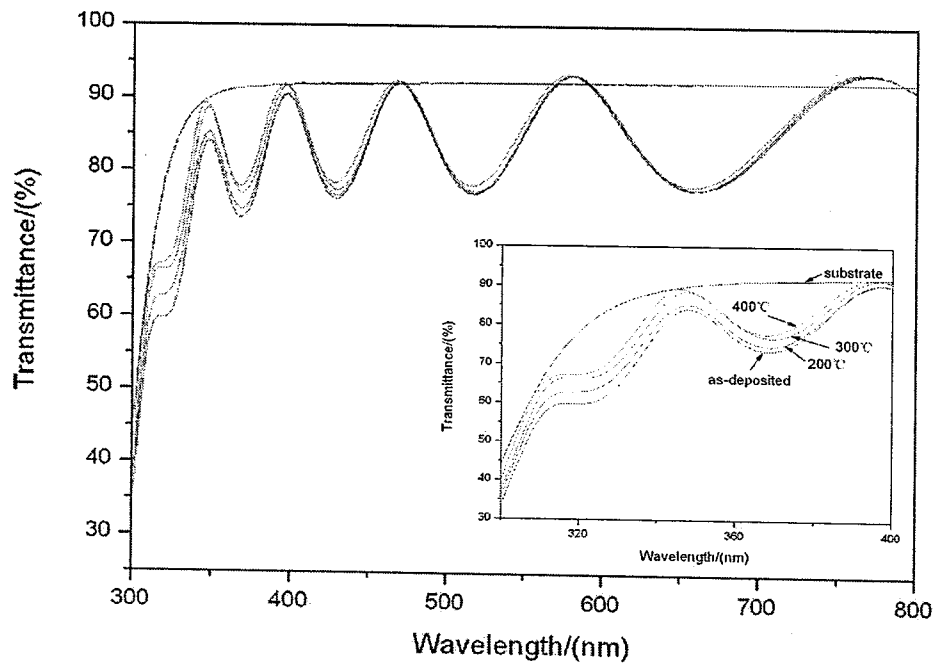
(a) 室温沉积样品退火



(b) 100°C沉积样品退火



(c) 200°C沉积样品退火



(d) 300°C沉积样品退火

图 3-4 不同温度下沉积的样品退火前后透射率光谱曲线

表 3-2 给出了退火前后所有 ZrO_2 薄膜样品的应力变化数据,由表中所给数据可以看出,经过退火处理后,薄膜的应力性质表现出了相反的变化趋势,200℃以下沉积的薄膜样品,退火之前应力性质为张应力,退火之后全部变为压应力,而在 300℃沉积的薄膜样品,退火之前是压应力,退火之后都变为张应力。这种应力的变化趋势与其结构的变化是密切相关的。下面分别加以分析。

表 3-2 ZrO_2 薄膜退火前后应力的变化

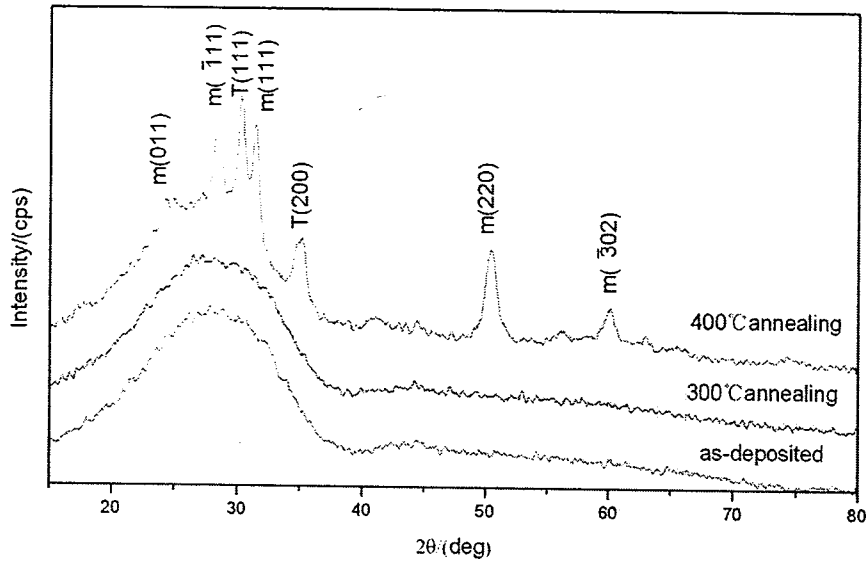
残余应力(MPa)				
沉积温度 退火温度	室温	100℃	200℃	300℃
未退火	75.18	39.78	13.58	-59.6
200℃	-37.55	-142.5	-66.49	49.8
300℃	-47.88	-163.16	-25.9	62.98
400℃	-56.42	-41.19	-22.46	25.07

表 3-3 300℃沉积的薄膜不同退火温度下 T (111) 衍射峰的特征参数

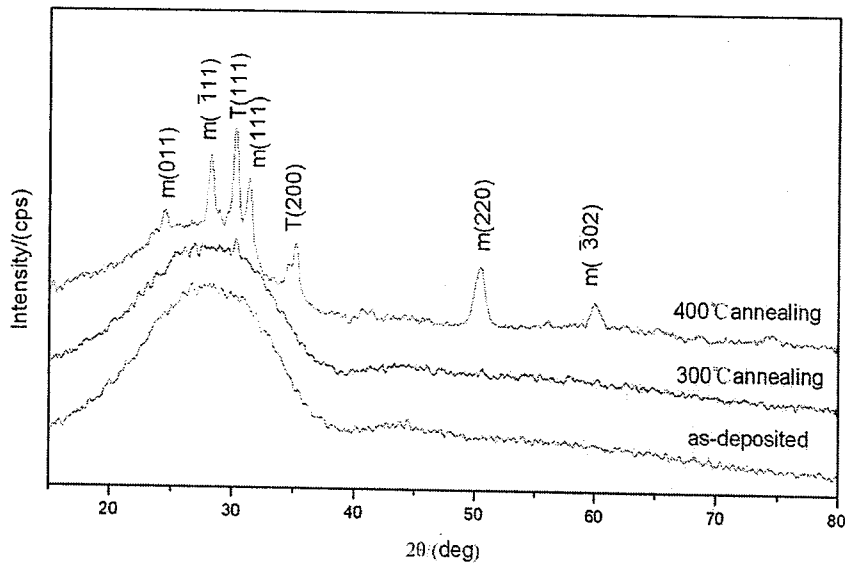
沉积温度	衍射峰位 (°)	衍射峰强 (cps)	晶面间距 (nm)	晶粒尺寸(nm)
未退火	30.26	327	0.2951	6.1
200℃	30.30	392	0.2947	9.5
300℃	30.36	534	0.2942	18.5
400℃	30.34	781	0.2943	20.1

图 3-5 给出了不同温度下沉积的样品经退火后的 X 射线衍射图谱。图中表明对于在 200℃以下沉积的薄膜,经过 300℃以下温度退火时,未出现衍射峰,仍为非晶结构;经过 400℃退火时,薄膜出现明显结晶,为单斜相与四方相混合结构。非晶的薄膜经退火后,结构发生了改变,薄膜原子趋于结构有序排列,内应力增大,从而使得薄膜应力发生改变。而对于在 300℃沉积的薄膜样品,退火前已为明显的晶相结构,且为单斜相和四方相混合结构,经过退火处理后,衍射图谱中出现的衍射峰的数量没有明显的变化,只是四方相 T (111) 衍射峰强度增强。表 3-3 列出了沉积温度为 300℃制备的样品退火前后 T (111) 衍射峰的一些特征参数。从表中可以看出, T (111) 衍射峰的强度随退火温度的升高稍有增强,在较高的温度退火后,衍射峰的强度随着退火温度的升高而增大,相应的晶粒尺寸长大。同时, T(111)晶面的衍射峰向右偏移,说明晶面间距减少。在 X 射线测量中,所测晶面间距为平行于膜面的晶面之间的距离,平行于膜面的张应力使得薄膜在垂直于膜面方向上发生收缩,因此晶面间距减少说明已结晶薄膜经退火后,其内应力转变为张应力。同时在对已经结晶的薄膜热处理时,外界给以热能,非平衡缺陷逐渐消失,薄膜内应力显著降低,晶粒尺寸的增大,晶粒间的合并消除了晶粒边界对于连续薄膜,由此产生薄膜体积的横向收缩也使得薄膜最终向张应力发展。

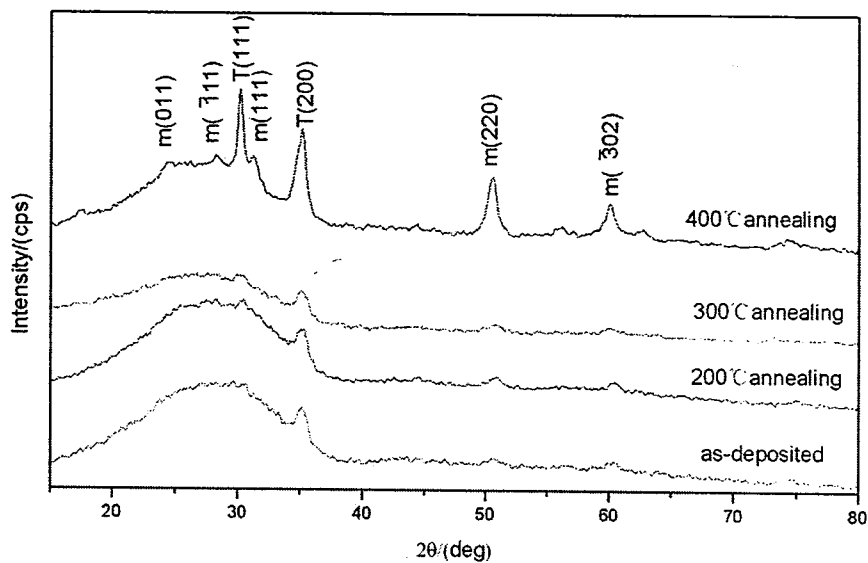
从退火温度对不同沉积温度的 ZrO_2 薄膜结构的影响来看, 非晶 ZrO_2 薄膜在退火之后单斜相的含量要多于较高温度下沉积的多晶 ZrO_2 薄膜, 这一结果与 N. K. Huang^[79]、邵淑英^[80]的结果是一致的, 这种结构转变上的不同趋势可能就是最终的残余应力表现出相反发展趋势的原因。



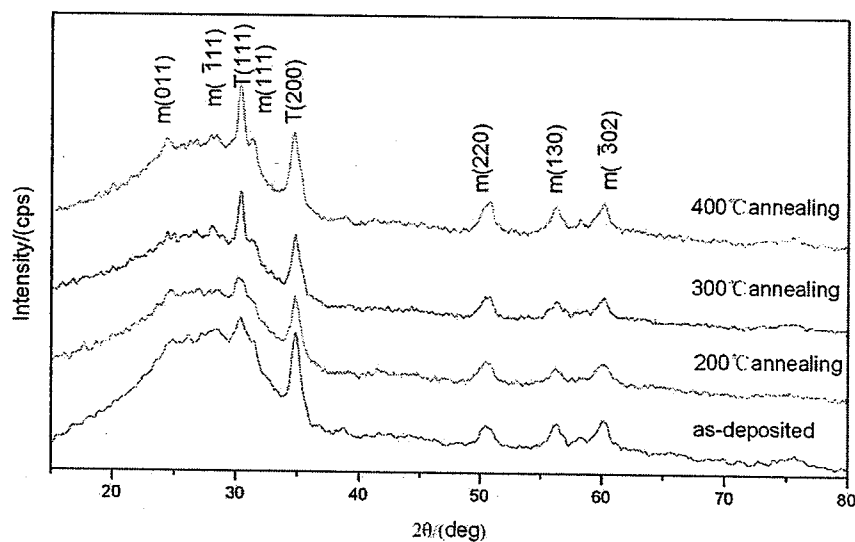
(a) 室温沉积样品退火



(b) 100°C沉积样品退火



(c) 200°C沉积样品退火



(d) 300°C沉积样品退火

图 3-5 不同温度下沉积样品退火前后的 X 射线衍射曲线

3.2.2.3 X 射线衍射法初步表征薄膜应力结果

从上面的研究结果可以看出, 对于 ZrO_2 薄膜, 在沉积温度为 300°C 或经 400°C 退火后的 ZrO_2 薄膜才出现明显的结晶。对于已结晶的样品, 初步尝试采用 X 射线衍射同倾法和侧倾法分别从正、负 ψ 方向表征了它们的应力。具体的

操作过程如下：观察试样的常规 X 射线衍射图谱，发现在衍射角 2θ (80°) 以后未出现明显的衍射峰， 35° 和 50° 处的衍射峰强度较高，不漫散，选取这两个衍射峰作为研究对象峰。按照残余应力测量的要求，设置不同的 ψ 角 (0° , $\pm 10^\circ$, $\pm 20^\circ$, $\pm 30^\circ$)，以慢速扫描方式测量不同 ψ 角下的单峰衍射谱。然后利用软件，对扫描的图谱进行数据处理，根据不同的 ψ 角衍射峰的位移，线性拟合 $\Delta 2\theta \sim \sin^2 \psi$ 曲线的斜率 (如图 3-6 所示)。最后，在获取薄膜杨氏模量和泊松比后，计算应力常数，应力常数与斜率的乘积为薄膜的应力值。

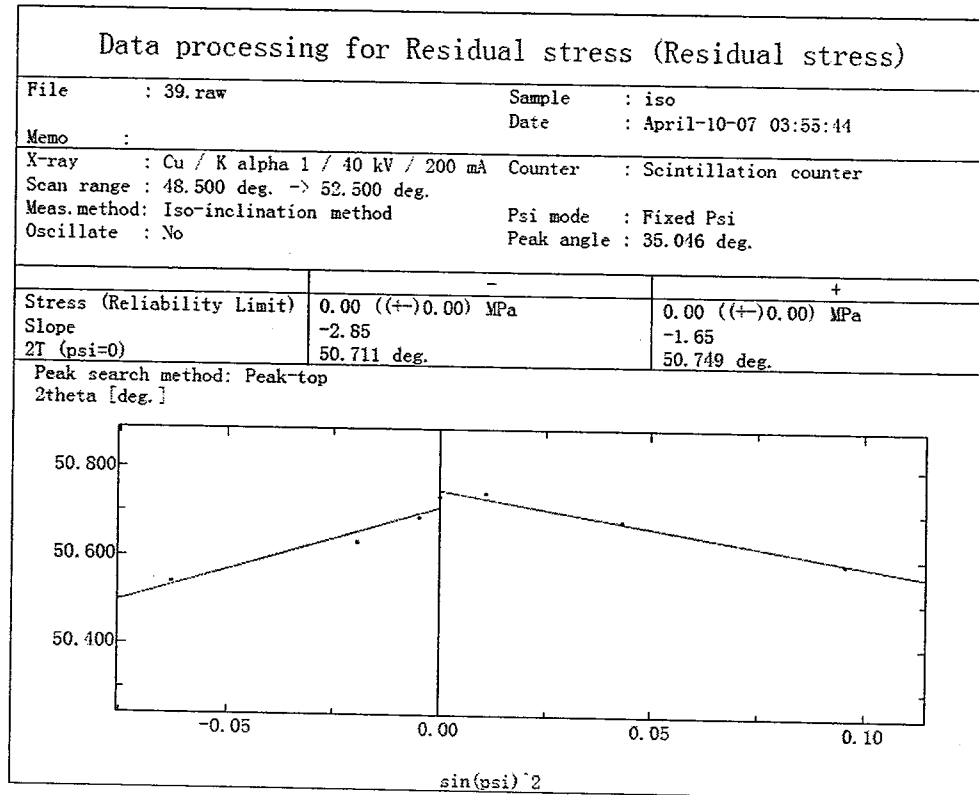


图 3-6 “残余应力分析”对话框

表 3-4 为用同倾法与侧倾法测试结晶样品的 $\Delta 2\theta \sim \sin^2 \psi$ 直线斜率结果。从表中可以看出，当采取衍射角度为 35.046° 作为研究对象峰时，用同倾法和侧倾法从正、负 ψ 方向测试的斜率不一致，正 ψ 与负 ψ 方向测量的结果大多相反，且斜率大小相差较大，存在着很大的偏差。当采取衍射角度为 50.552° 作为研究对象峰时，同倾法正 ψ 与负 ψ 方向测量的斜率大小相差较大，方向大多一致；侧倾法正 ψ 与负 ψ 方向测量的斜率大小和方向一致。同倾法测得的正、负 ψ 方向的斜率不重合，这主要是由准聚焦法衍射，谱线重心随 ψ 角变化而发生移动；并且正、负 ψ 转动时的照射面积的不对称使测试结果产生误差，另外样品可能存在的织构也说明此方法不适合薄膜应力的表征。侧倾法不存在谱线重心随 ψ 角变化而发生移动的问题，所以正、负 ψ 方向测量斜率基本上是相同的。

根据应力与应变的关系式，选取 ZrO_2 薄膜的弹性常数为 $E=170\text{GPa}$, $\nu=0.28$,

计算了侧倾法下所选用的衍射角为 50.552° ，结晶薄膜的应力值（表 3-5 所示），表中显示此方法下表征的结晶薄膜的应力值较大，都在 GPa 数量级，对比干涉法测试的结果，X 射线表征的应力结果比干涉仪测量的结果大很多，而且表征的应力性质也不一致。这是因为对于 ZrO_2 薄膜材料，结晶时为单斜相与四方相的混合结构，在 35° 、 50° 等衍射峰位处这两相都出现衍射峰，且为同一相中也为几个衍射峰重叠，这样对测量的结果造成很大的误差；另一方面选用的角度较低，计算中采用的 X 射线弹性系数较大（薄膜的弹性常数不同于体材料，而且与所选衍射晶面有关）也使得其结果不准确。由于用 X 射线衍射同倾法与侧倾法表征薄膜应力时，需选择一个衍射峰强度高，衍射面指数较高的衍射峰作为研究对象才能取得较准确的结果，所以对于 ZrO_2 薄膜材料，由于其结构的复杂性，采用 X 射线衍射应力方法测试其应力仍需进一步的研究。

表 3-4 同倾法与侧倾法测试样品的 $\Delta 2\theta \sim \sin^2\psi$ 直线斜率结果

	不同沉积温度 400°C 退火				300 $^\circ\text{C}$ 沉积样品不同退火温度		
	室温	100 $^\circ\text{C}$	200 $^\circ\text{C}$	300 $^\circ\text{C}$	300 $^\circ\text{C}$	200 $^\circ\text{C}$	未退火
Iso (35.046)	-1.20	-2.89	0.93	-2.61	-3.07	-2.32	-2.20
	2.12	-0.58	-0.08	1.10	0.49	0.91	1.26
Side (35.046)	0.23	-4.51	-0.04	-0.30	-0.63	-0.50	0.51
	2.16	-4.10	-0.32	0.71	0.37	0.80	0.32
Iso (50.552)	-1.82	-1.49	-0.06	-2.85	-2.20	-2.76	-0.65
	0.40	-1.03	-0.48	-1.65	-1.83	-0.69	-0.62
Side (50.552)	-0.67	-2.80	-0.70	-2.09	-3.25	-1.31	-0.95
	-0.42	-4.68	-0.69	-1.49	-1.28	-1.09	-0.92

表 3-5 为干涉仪法与 X 射线衍射法测试的应力结果

编号 方法	不同沉积温度 400°C 退火				300 $^\circ\text{C}$ 沉积样品不同退火温度		
	室温	100 $^\circ\text{C}$	200 $^\circ\text{C}$	300 $^\circ\text{C}$	300 $^\circ\text{C}$	200 $^\circ\text{C}$	未退火
干涉法 (MPa)	-56.42	-41.19	-22.46	25.07	62.98	49.8	-59.6
侧倾法 ($-\psi$) (MPa)	1651.08	6900.04	1725.01	5150.39	8008.98	3228.23	2341.09
侧倾法 ($+\psi$) (MPa)	1035.01	11532.92	1700.37	3671.81	3154.3	2686.09	2267.16

3.2.3 小结

对于 ZrO_2 薄膜，当沉积温度在室温至 300°C 范围内变化时， ZrO_2 薄膜中的残余应力有一个从张应力向压应力的变化过程，薄膜的结构由非晶逐渐向单斜相和

四方相混合结构转变,薄膜的折射率增大。经过退火处理后,薄膜应力向相反的趋势改变,其结构发生明显的演变,说明薄膜中的残余应力与薄膜沉积过程中微结构的变化有密切关系,结构随沉积条件的改变,伴随着应力状态的变化。

3.3 HfO₂ 薄膜应力实验

HfO₂ 薄膜因为具有较高的硬度,较好的机械稳定性与热稳定性,优良的介电性能和高的激光损伤阈值而被广泛地应用于微电子薄膜、光学薄膜等领域^[81]。但几乎所有薄膜的内部都存在着内应力,这种内应力的存在会导致薄膜的破裂、脱落或者使基底发生形变,直接影响薄膜元器件的光学、电学、磁学、机械、使用寿命等性能。因此,了解和控制薄膜的应力影响就变得极其重要。关于 HfO₂ 薄膜的制备方法,已报道^[82,83]的有电子束蒸发,磁控溅射,化学气相沉积,离子束辅助沉积等工艺。电子束蒸发是一种简便易行的制备方法,但由于低的沉积原子动能而使薄膜存在疏散的堆积结构、高的薄膜内应力及容易产生节瘤缺陷,低的激光损伤阈值等问题。离子束辅助沉积则不仅会改善这种状况,而且还使薄膜性能的可控性增强。Roland^[63]等在研究深紫外薄膜的机械性能时比较了电子束蒸发、离子束溅射、等离子辅助沉积制备的 HfO₂ 薄膜在镀膜后的温度变化对薄膜应力的影响,但对工艺因素与 HfO₂ 薄膜残余应力的关系没有进一步研究。王聪娟等^[84]研究了电子束蒸发、无辅助电子束反应蒸发和离子束辅助沉积的 HfO₂ 薄膜的光学性能、结构特性以及激光损伤特性。结果表明:反应沉积制备的薄膜具有好的膜厚均匀性,低的吸收和较高的激光损伤阈值。本节在其研究的现有基础上,对比分析了电子束直接蒸发 (EBE) 和反应蒸发 (RE) 工艺制备的单层 HfO₂ 薄膜应力的变化,研究了离子束后处理对这两种工艺制备的薄膜应力的影响。同时用 X 射线衍射仪表征了不同 HfO₂ 薄膜的微观结构,探讨了薄膜微观结构与其应力的对应关系,并表征了样品的光学性能。

3.3.1 样品制备

在 BK7 玻璃基底上 ($\Phi 30\text{mm} \times 3\text{mm}$) 用电子束直接蒸发氧化铪和反应金属铪工艺沉积了 HfO₂ 薄膜。烘烤温度为 300℃,烘烤时间为 2h。本底真空为 3.0×10^{-3} Pa,蒸发真空 2.5×10^{-2} Pa,充入高纯氧气作工作气体。采用光电极值法对薄膜厚度进行监控,控制波长为 550nm,膜厚在 500~530nm 范围内;两种工艺的沉积速率分别为 0.5nm/s, 0.1nm/s。将两种工艺制备的样品分成 AB (电子束直接蒸发氧化铪制备) 和 CD (反应金属铪制备) 四组,其中 A、C 组样品不进行后处理, B、D 组样品施加氧等离子体后处理。所用离子源为 End-Hall 型,阳极电压为 120V,阳极电流为 3A,工作气体采用纯度为 99.99% 的氧气。流量为 1.34×10^{-4} L/s。离子后处理真空度为 4.3×10^{-3} Pa,处理时间为 15min。

3.3.2 实验结果与分析

图 3-7 给出了两种不同沉积方式下样品经离子束后处理前后的残余应力。电子束直接蒸发氧化钬制备的样品（编号 A）表现出较大的张应力，经离子束处理后，样品（编号 B）中的应力值减少，但是应力性质不变。反应金属钬工艺制备的 HfO_2 薄膜样品（编号 C）残余应力也为张应力，经离子束后处理，薄膜样品（编号 D）应力稍微增大。

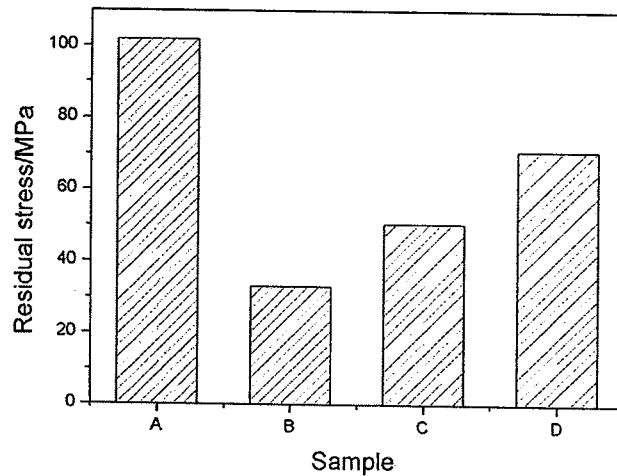


图 3-7 HfO_2 薄膜样品的应力柱状图

样品的残余应力测量是在室温下进行的（20℃），由于 HfO_2 薄膜的热膨胀系数 α_f ($3.6 \times 10^{-6}/\text{K}$) 比 BK7 基底的热膨胀系数 α_s ($7.1 \times 10^{-6}/\text{K}$) 小，测量温度 (T_0) 比沉积温度 (T_1) 低，所以 HfO_2 薄膜热应力为压应力；而且所有的样品都在相同的温度下沉积，故薄膜的热应力相同，由热应力公式可以计算出 HfO_2 薄膜热应力为 -255 MPa。对比样品总的残余应力，发现热应力对薄膜残余应力的影响没有占主导地位，决定残余应力大小的是由薄膜本身结构决定的本征应力和薄膜沉积后的老化及吸附等因素引起的附加应力，并且总体表现为张应力。本征应力与样品的结构密切相关，为了对这一过程进行更为深入的研究，用 X 射线衍射仪表征了 HfO_2 薄膜的微结构变化。

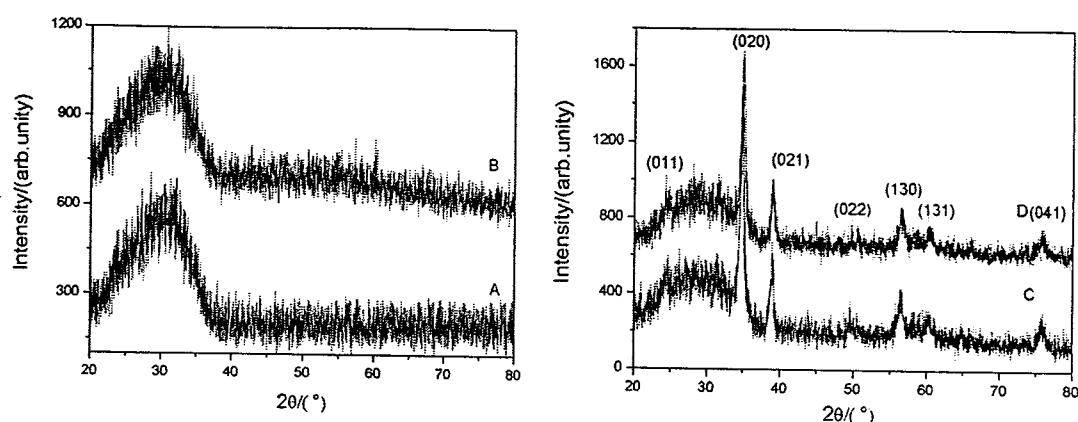


图 3-8 HfO_2 薄膜样品的 XRD 图谱

图 3-8 所示为四组 HfO_2 薄膜的 X 射线衍射图谱。由图可以看出电子束直接蒸发氧化铪制备的 HfO_2 薄膜及经离子束处理后, 仅出现非晶玻包, 为非晶态结构。反应蒸发金属铪制备的 HfO_2 薄膜出现了明显的结晶, 在 34.84° , 38.85° , 56.6° 出现的较强的衍射峰分别对应单斜结构的(020), (021)和(130)衍射晶面; 经离子束处理后, 样品 D 的结晶性能未见明显的变化。

图 3-9 为样品 C、D m(020)衍射峰的放大的 XRD 图。样品 C、D m(020)衍射晶面的峰位相对标准卡片有一定的右移, 且 D 偏移量更大, 说明晶面间距相应地减小。XRD 测量的为平行于膜面方向晶面的晶面间距, 晶面间距的减小反映了薄膜中存在的残余应力为张应力, 且经离子后处理后, 张应力增大。

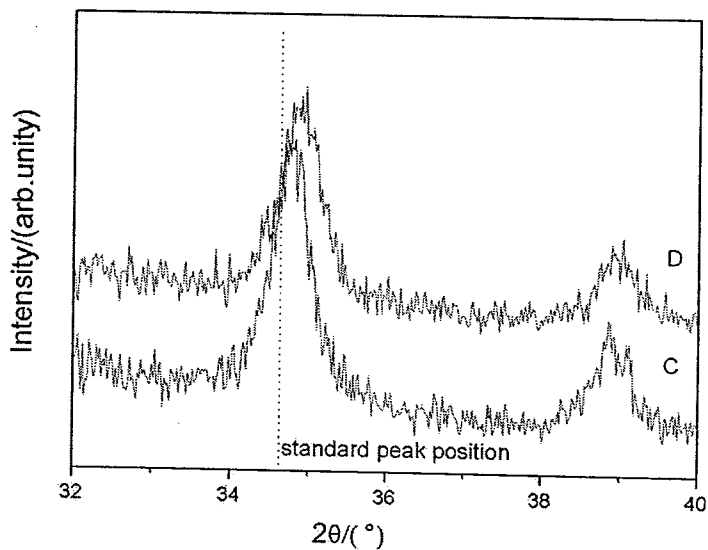


图 3-9 m (020) 衍射峰的放大图

结合图 3-8 可知电子束蒸发氧化铪制备的薄膜为非晶状态, 内应力较大, 而反应蒸发金属铪制备的薄膜, 结晶后内应力变小。这说明直接蒸发沉积的条件下沉积原子动能较低, 无法获得较高的表面迁移率, 在其平均停留时间内无

法充分横向扩散便以非晶的形式随机黏附基底，并且较高的沉积速率导致薄膜缺陷增多而使内应力增大。但对反应蒸发，选取的沉积速率较低，一方面使氧原子和铪原子的充分反应，另一方面使吸附原子在其平均停留时间内能充分进行表面迁移，按照其固有结构有序排列，呈现出结晶，并且周期有序结构造成其应变减小，从而内应力有所降低。样品经氧离子后处理，活性氧离子一方面与薄膜结合，完善化学计量比，另一方面对于薄膜沉积过程产生的缺陷也有一定程度的去除和分解作用，同时一定能量的轰击还可使薄膜原子优化重组，获得结构更为致密的薄膜。因此，经离子后处理后，电子束蒸发工艺制备的薄膜应力减小。而对于反应蒸发制备的样品，由于荷能活性氧离子轰击膜层中有序排列原子时，离子注入效应增加了许多空位、间隙原子、位错、位错团、空位团、间隙原子团等缺陷，故产生了较大的晶格畸变，使得应力稍有增大。

图3-10为 HfO_2 薄膜样品经离子束后处理前后的透射率光谱曲线。由图看出，作为高价氧化物的氧化铪，在电子束热沉积和反应沉积过程中，均存在较严重的失氧，在波长低于500nm范围内，样品B的光谱曲线稍高于样品A，样品D的光谱曲线明显高于样品C。这是由于离子束后处理后，使氧离子与薄膜发生氧化作用，弥补了膜层的部分失氧。

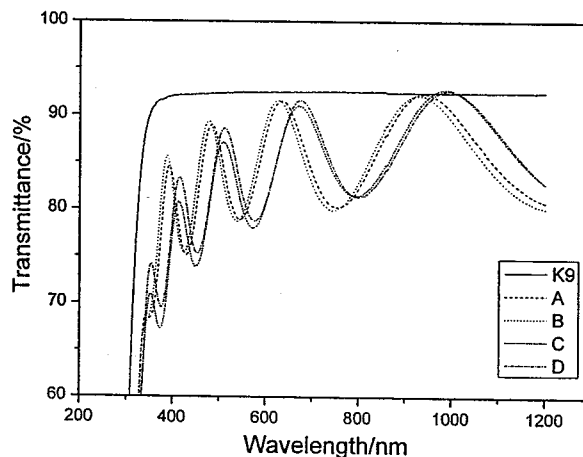


图 3-10 样品的透射光谱曲线

图3-11显示了 HfO_2 薄膜的色散关系曲线，从中可以看出经过离子束后处理的薄膜折射率有明显提高。一般同种材料堆积密度大折射率也相应的较高，所以薄膜折射率的提高同时反映堆积密度有一定升高。离子束后处理技术可以有效改善薄膜光谱特性，提高膜层堆积密度，验证了之前的结论。

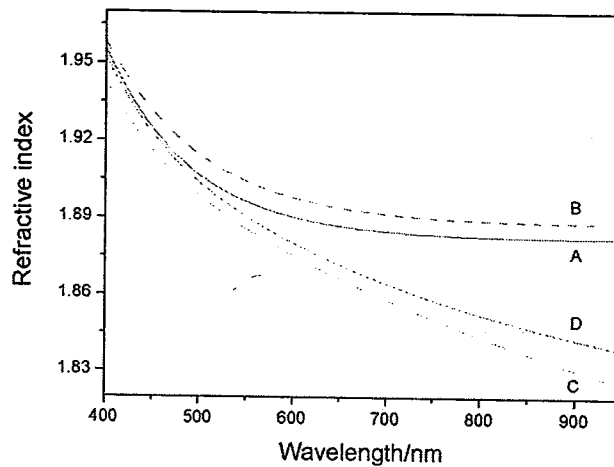


图 3-11 HfO_2 薄膜的色散关系曲线

3.3.3 小结

采用电子束蒸发和反应蒸发制备的 HfO_2 薄膜皆为张应力，内应力对薄膜残余应力起主导作用。经离子束后处理，薄膜折射率提高，同时堆积密度升高，薄膜微结构的变化使得薄膜应力值发生了改变。薄膜结晶没有明显的影响，XRD 分析表明 EBE 方法制备的薄膜仍为非晶结构，RE 方法制备的薄膜呈现明显的结晶。

3.4 几种常用氧化物薄膜应力实验

Y_2O_3 、 HfO_2 和 TiO_2 是常用于可见和近红外波段的光学薄膜材料，本小节主要研究这三种薄膜退火前后应力的变化。

3.4.1 样品制备

三种薄膜样品都是在 ZZS-550 型箱式真空镀膜机中由电子束蒸发沉积而成的，基底为 $\Phi 30\text{mm} \times 3\text{mm}$ 的 BK7 玻璃片。在沉积过程中烘烤温度设定为 300°C ；沉积速率大约为 0.45nm/s ；本底真空度为 $2.0 \times 10^{-3}\text{Pa}$ ，注意到 TiO_2 容易失氧，镀膜时的真空度为 $2.6 \times 10^{-2}\text{Pa}$ ，其他薄膜沉积真空度为 $1.0 \times 10^{-2}\text{Pa}$ ；镀膜时用光电极值法对薄膜厚度进行监控，控制波长 $\lambda = 550\text{nm}$ ，薄膜的光学厚度设置为 2λ 。将沉积好的薄膜同时进行退火处理，退火方法是把样品放入烘箱，以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度加热到 400°C ，保温 2 小时，然后随炉冷却到室温。

薄膜的结构及 X 射线衍射应力表征是在荷兰帕纳科公司生产的 X'Pert PRO 多功能衍射仪完成的，应力结果通过 X'pert Stress 软件获得。

3.4.2 实验结果与分析

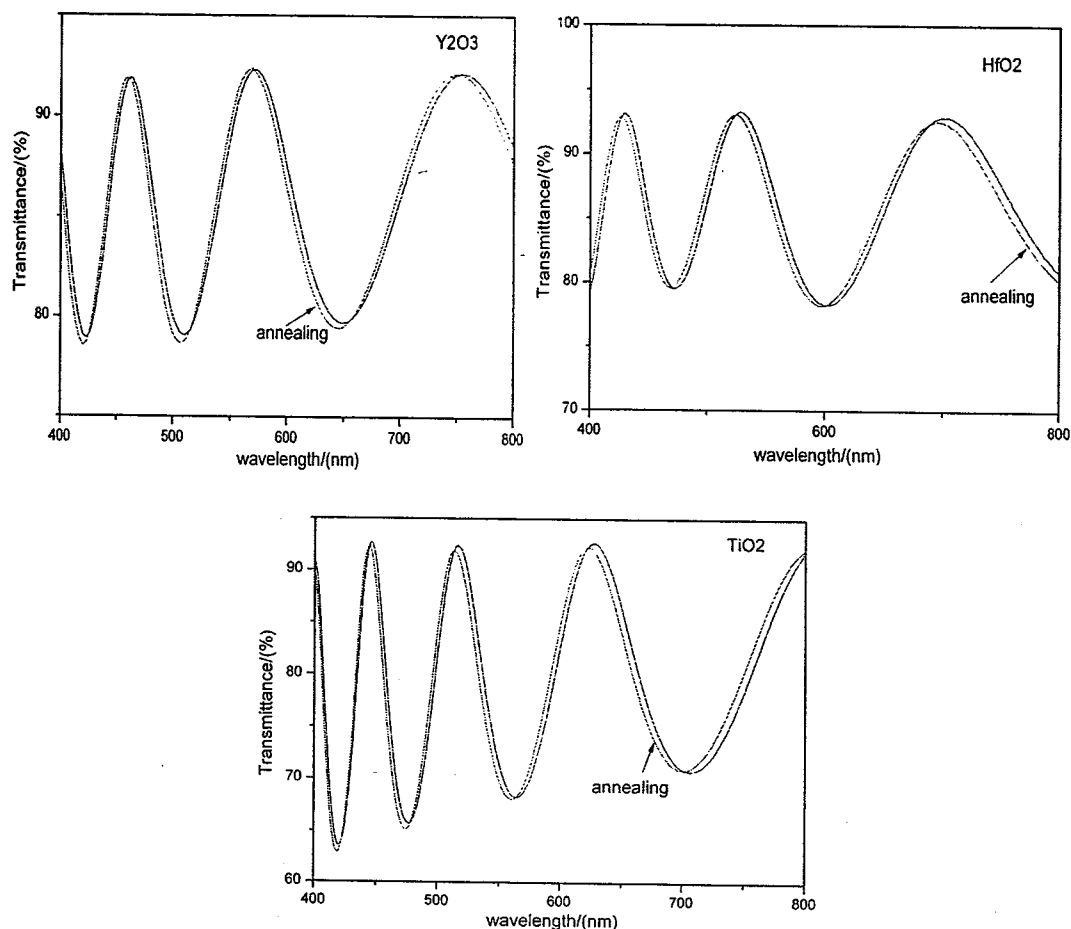


图 3-12 三种薄膜退火前后的透射率光谱

退火前后样品的透射率光谱如图 3-12 所示, 三种样品经 400°C 退火处理后, 光谱曲线向短波方向偏移, 表明薄膜光学厚度减小。样品的物理厚度可以用包络法拟合出来, 对于 Y_2O_3 退火前后的物理厚度分别为 661 和 653nm, TiO_2 退火前后的物理厚度分别为 562 和 554nm, HfO_2 退火前后的物理厚度分别为 551 和 641nm。

表3-6 三种氧化物光学薄膜退火前后应力的变化

残余应力 (MPa)			
	Y_2O_3	HfO_2	TiO_2
未退火	-91.8	80.91	179.1
退火	-61	59.28	128.4

表3-6给出了退火前后三种氧化物光学薄膜的应力变化数据。由表中所给数据可以看出, 300℃沉积的 Y_2O_3 薄膜样品, 退火之前应力性质为压应力, 退火之后仍为压应力, 应力值减少。沉积的 HfO_2 和 TiO_2 薄膜样品, 退火前后应力性质皆为张应力, 只是退火之后应力值稍有减小。对于这三种氧化物光学薄膜, 退火热处理可以降低膜层的应力。

为了减少衬底非晶衍射峰的干扰, 采用掠入射X射线衍射表征了薄膜的结构, 其掠入射角为1°。三种样品退火前后的掠入射X射线衍射图谱如图3-13所示, 300℃沉积的 Y_2O_3 薄膜样品出现明显的结晶, 对照标准的JCPDS卡片, 为典型的立方相结构, 退火后, 衍射峰强度明显增强, 表明样品的结晶性增强。由谢乐公式计算出薄膜的晶粒尺寸(表3-7所示), 退火后晶粒尺寸由15nm增长到21nm, 并且 Y_2O_3 退火前后最强的衍射峰位分别为33.67°和33.71°, 比标准卡片的衍射峰33.78°都小, 说明薄膜处于压应力状态(薄膜晶面间距的增大)。300℃沉积的 TiO_2 和 HfO_2 薄膜样品也为明显的晶相结构, 分别对应四方相锐钛矿结构和单斜相结构, 经退火处理后, 衍射峰强度和数量未见明显的变化, 且晶粒尺寸也没有变化。最强衍射峰位相对标准卡片均向右偏移, 晶面间距变小, 说明薄膜表现张应力。

经退火热处理, 三种光学薄膜的应力皆有减少, 这是因为电子束蒸发沉积的薄膜都为柱状的疏松结构。薄膜中存在的大量缺陷(如空位和微孔)是产生本征应力的主要原因。这些缺陷一般都是非平衡缺陷, 故有自行消失的倾向^[85]。当对薄膜热处理时, 外界给以热能, 非平衡缺陷大量消失, 因此薄膜内应力降低。由于采用的为低温退火, 原子主要靠晶格振动而相互交换能量, 处于畸变位置的一些原子可能恢复到正常状态, 因而薄膜内应力降低的较小。

表3-7 三种样品退火前后衍射峰位和晶粒尺寸的变化

	Y_2O_3		HfO_2		TiO_2	
	衍射峰位 (°)	晶粒尺寸 (nm)	衍射峰位 (°)	晶粒尺寸 (nm)	衍射峰位 (°)	晶粒尺寸 (nm)
未退火	33.67	15.2	28.37	11.8	25.33	21.6
退火	33.71	21.1	28.34	11.9	25.32	21.5
标准	33.78	/	28.33	/	25.28	/

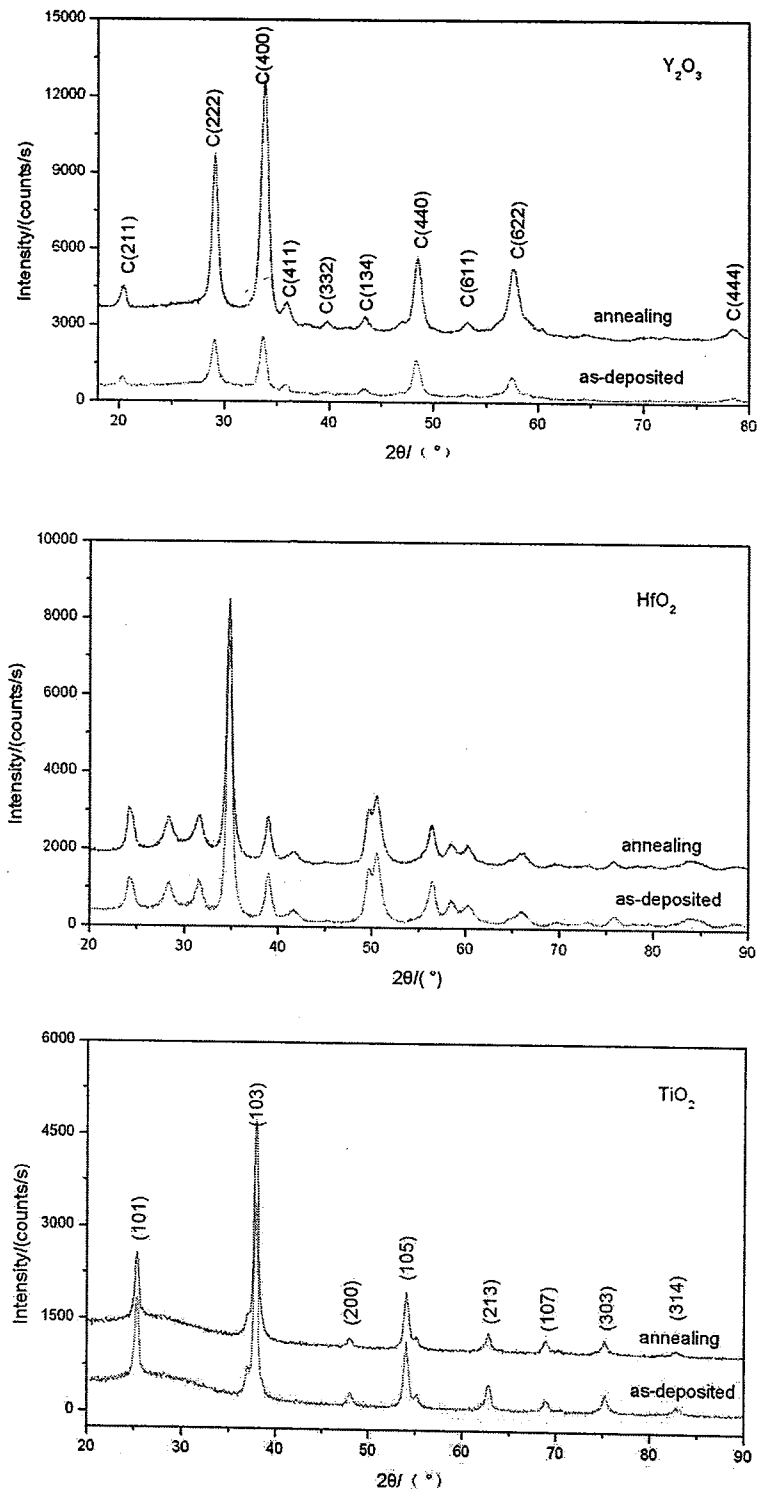


图 3-13 三种样品退火前后的 X 射线衍射图谱

三种薄膜退火前后都为明显的晶相结构,利用X射线掠入射多个衍射峰方法测量了 Y_2O_3 和 TiO_2 薄膜样品的应力,而制备的 HfO_2 为单斜相结构,其衍射峰重叠现象严重,单一衍射峰分峰困难,采用此方法不能获得可信的结果。图3-14为掠入射多个衍射峰方法表征 Y_2O_3 和 TiO_2 薄膜应力时所选定的衍射峰。由应力分析软件获得的样品晶面间距的变化 Δd 与 $\sin^2\psi$ 曲线(图3-15)表明,掠入射多个衍射峰方法对于 Y_2O_3 样品可获得较确信的结果, Δd 与 $\sin^2\psi$ 成较好的线性关系,退火前后薄膜的应力性质为压应力,且应力值经退火后减少,这与干涉仪测量的结果一致(Y_2O_3 薄膜的杨氏模量和泊松比未确定给出,这里只定性的对比了干涉仪法和X射线多个衍射峰法的测试结果);而对于 TiO_2 样品,这种方法未能获得可信的结果,测试的数据点比较弥散, Δd 与 $\sin^2\psi$ 不成线性关系,这可能是因为选择的衍射峰中,在 35° , 55° 和 69° 处为几个衍射峰重叠,从而引起的误差较大。

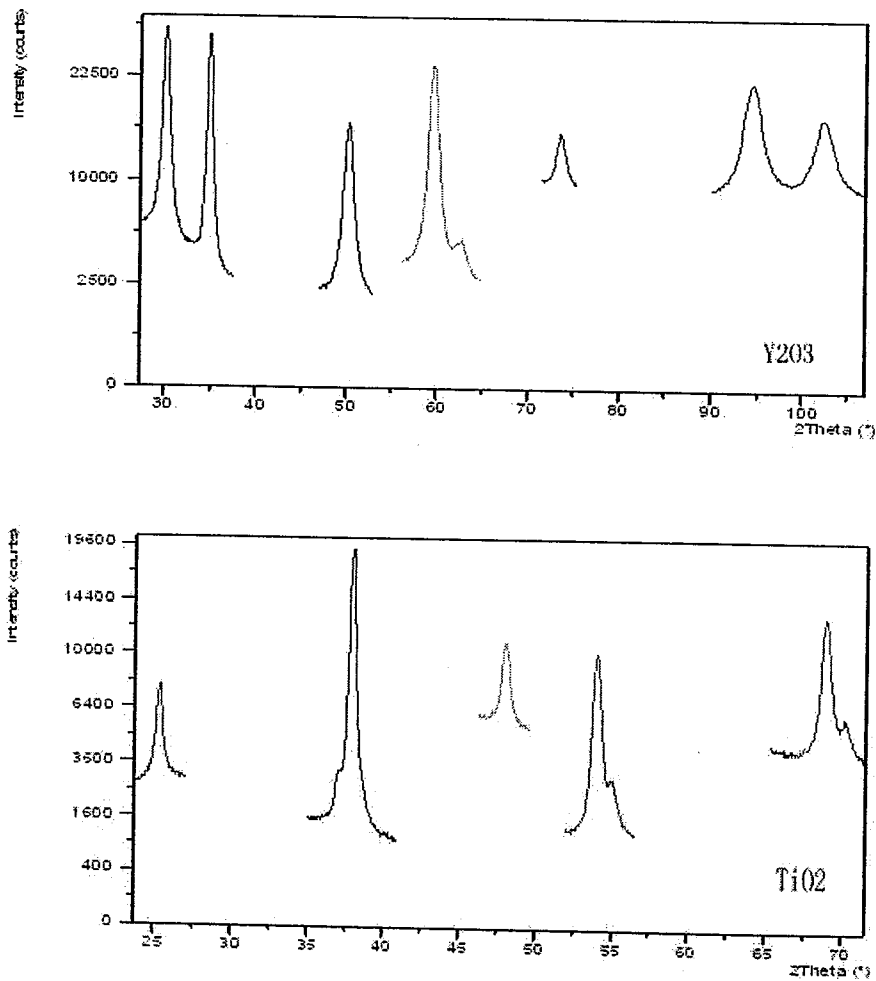
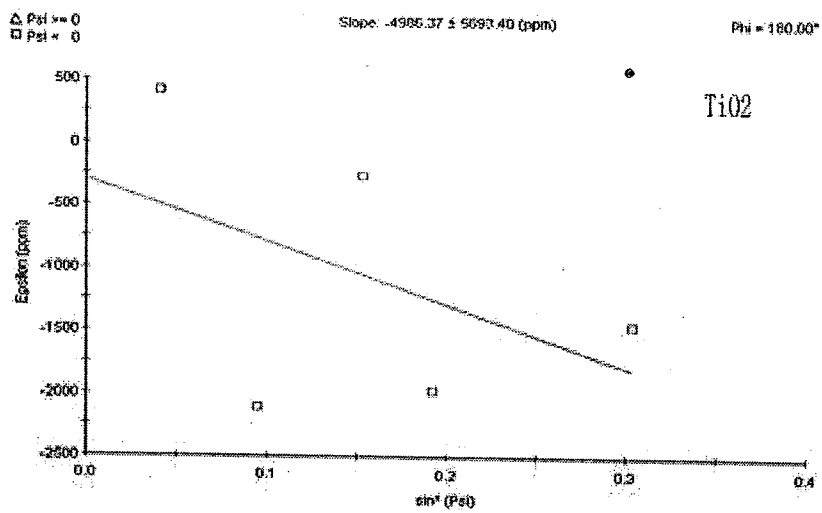
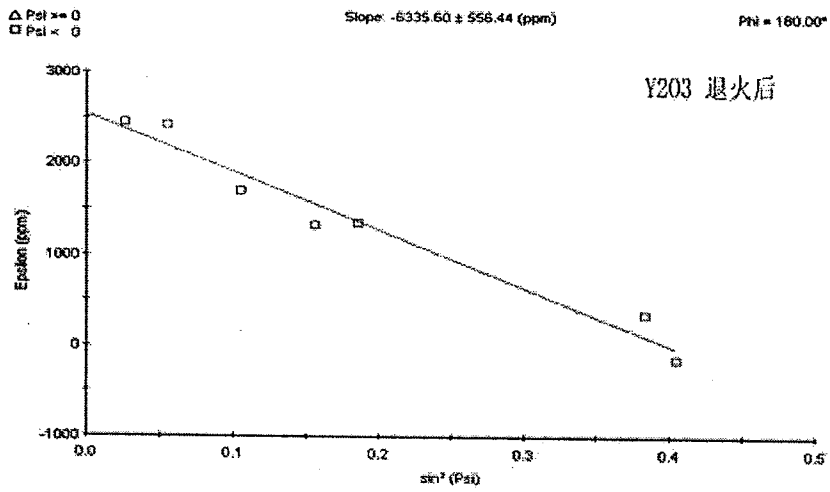
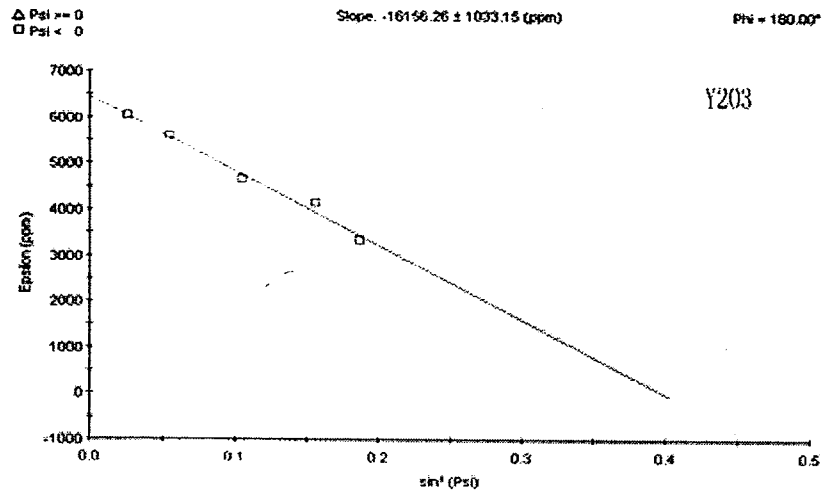


图 3-14 掠入射表征应力所选择的衍射峰 (a) Y_2O_3 , (b) TiO_2



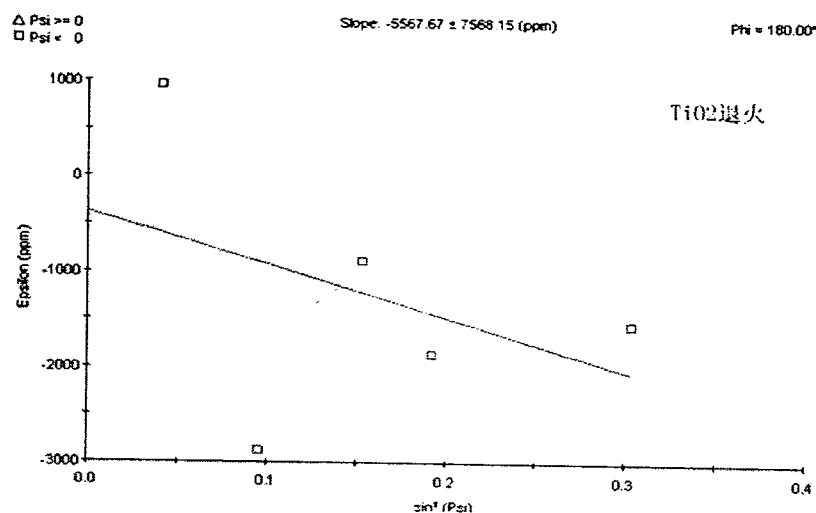


图 3-15 应力分析软件获得的样品 Δd 与 $\sin^2 \psi$ 曲线

3.4.3 小结

沉积温度为 300°C 制备的 Y_2O_3 、 HfO_2 和 TiO_2 薄膜都为明显的晶相结构，经 400°C 退火处理后，降低了薄膜中的微缺陷和微孔，使薄膜密实，物理厚度减少，应力值变小。X射线掠入射多个衍射峰方法适合表征 Y_2O_3 薄膜的应力，对 TiO_2 薄膜未能获得很好的结果。

3.5 SiO_2 薄膜应力实验

SiO_2 是一种常用的低折射率氧化物材料，透明区一直延伸到真空紫外 ($0.18 \sim 8 \mu\text{m}$)。它的光吸收很小，膜层牢固、抗磨耐腐蚀，因此被广泛应用于光学多层介质薄膜的镀制中。在过去的 20 年里，由许多文献报道了由化学气相沉积、热氧化、射频磁控溅射及等离子体增强化学气相沉积^[86,87,88]等方法所制备 SiO_2 薄膜的应力数据。研究结果表明通过改进沉积技术和调整工艺参数可以控制薄膜应力。我们的课题组邵淑英、申雁鸣等在 ZZSX-800F 型箱式真空镀膜机研究了电子束蒸发技术下不同氧分压 ($3.0 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 、 $5.0 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 、 $1.0 \times 10^{-2} \text{Pa}$ 和 $2.0 \times 10^{-2} \text{Pa}$) 对 SiO_2 薄膜应力的影响，其制备的薄膜压应力值随氧分压增大而减小，当氧分压为 $13.0 \times 10^{-3} \text{Pa}$ ，薄膜应力由压应力变为张应力。基于以上的实验结果，本文选取了三个不同的氧分压 ($3.0 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 、 $5.0 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 、 $10.0 \times 10^{-3} \text{Pa}$)，在 ZZS-550 型真空镀膜机上，研究了不同氧分压对电子束蒸发沉积 SiO_2 光学薄膜中残余应力及其它性质的影响，目的是为了确定在不同的镀膜机上 SiO_2 薄膜应力的变化规律，获得制备压应力 SiO_2 薄膜的工艺参数，使其与张应力的 YSZ (12mol% Y_2O_3) 组合后，研究不同组合周期，多层膜应力变化的最

终趋势。

3.5.1 样品制备

SiO₂ 薄膜样品是在 ZZS-550 型真空物理气相沉积镀膜系统中用电子束蒸发方法沉积而成, 基底材料为 $\Phi 30 \times 3\text{mm}$ 的 BK7 玻璃片。在沉积过程中烘烤温度设定为 300℃; 沉积速率为 0.8nm/s; 本底真空度为 $2.0 \times 10^{-3}\text{Pa}$, 充氧后镀膜真空度分别为 $3.0 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 、 $5.0 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 、 $10.0 \times 10^{-3}\text{Pa}$; 镀膜时用光电极值法对薄膜厚度进行监控, 控制波长 $\lambda=550\text{nm}$, 薄膜的光学厚度设置为 2λ 。

3.5.2 实验结果与分析

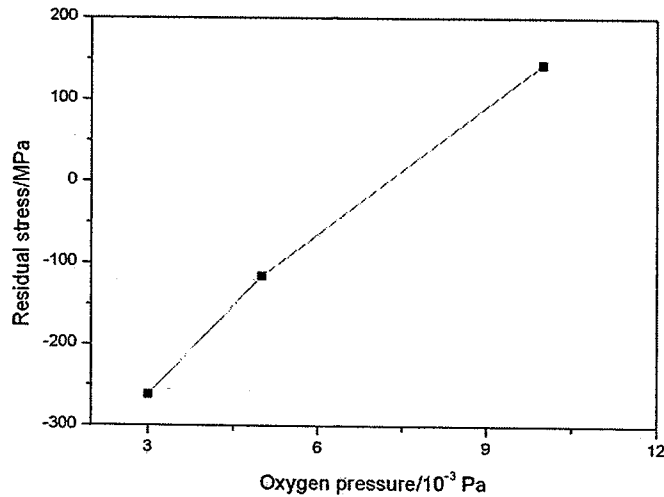


图 3-16 不同氧分压下 SiO₂ 薄膜的残余应力变化曲线

图 3-16 所示为不同氧分压下沉积 SiO₂ 薄膜中残余应力的变化规律, 由图可以看出, 在不同氧分压下沉积的 SiO₂ 薄膜中的残余应力由 $3.0 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 时的 -261.8 MPa 减小为 $5.0 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 时的 -116.0 MPa, 当氧分压升高到 $10.0 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 时, 残余应力由压应力变为张应力, 其值为 143.4 MPa。由于 SiO₂ 薄膜沉积温度为 300℃, 本身的热膨胀系数 ($0.8 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$) 比玻璃基底的热膨胀系数 ($7.1 \times 10^{-6}/\text{K}$) 小的多, 根据热应力计算公式, 热应力性质为压应力, 其值约为 450 MPa。对比薄膜总的残余应力, 热应力值大于残余应力值, 所以残余应力为内应力与热应力共同作用的结果, 因此, 内应力为张应力性质且随着氧分压的减小而增大。对于 SiO₂ 薄膜的内应力的起因, 一方面是因为在电子束蒸发过程中, 沉积粒子本身温度很高, 当到达相对较低的沉积表面时, 粒子会在短时间内与基底温度达到一致, 因此会发生收缩, 但是这种收缩由于附着力的存在而被束缚, 从而产生张应力。另一方面, 随着氧分压的升高, 薄膜的折射率降低 (图 3-17), 说明薄膜堆积密度的降低, 薄膜中孔隙率增大; 在真空室内沉积完毕转

移到大气的过程中, 会吸收空气中的水分子, 微孔中吸附水的诱导压应力随着孔隙率的增大逐渐降低, 同时孔表面原子间的引力随着微孔数目的增多逐渐增大, 这种受限的间距尺寸变化使薄膜表现出张应力^[89]。因此, SiO_2 薄膜中应力的演变过程可以看做是以上多种因素共同作用的结果。

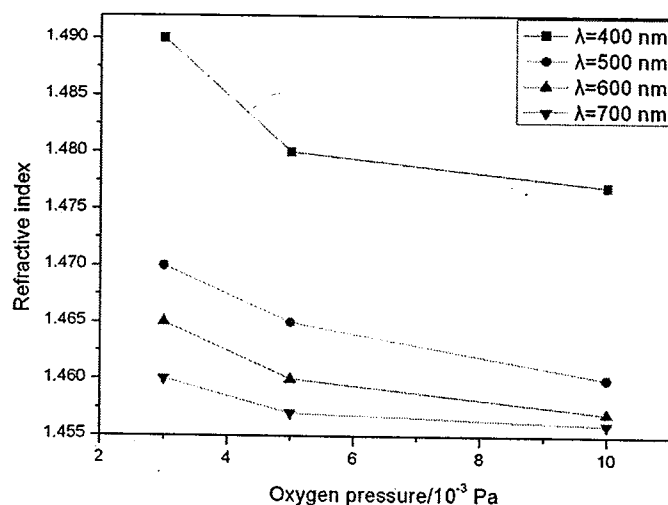


图 3-17 SiO_2 薄膜不同波长处的折射率随氧分压的变化曲线

3.6 本章小结

本章对 ZrO_2 、 HfO_2 、 Y_2O_3 、 TiO_2 和 SiO_2 薄膜中的应力随沉积条件变化的规律进行了初步研究, 并结合薄膜的结构, 分析了应力演变的机理。初步尝试了用不同的 X 射线衍射应力测试方法表征了薄膜应力。主要结论如下:

- (1) 室温沉积的 ZrO_2 薄膜为非晶结构, 应力性质为张应力; 当沉积温度在室温至 300°C 范围内变化时, ZrO_2 薄膜中的残余应力有一个从张应力向压应力的变化过程, 薄膜的结构由非晶逐渐向单斜相和四方相混合结构转变。应力变化与其结构演变之间关系密切。非晶的 ZrO_2 薄膜的残余应力主要是热应力的影响, 结晶的薄膜内应力起决定作用。
- (2) 对未完全结晶 ZrO_2 的样品, 退火使薄膜结构发生明显的演变, 产生的本征压应力使得薄膜应力转变; 对于已结晶的 ZrO_2 、 Y_2O_3 、 HfO_2 和 TiO_2 薄膜样品, 退火使薄膜缺陷减少, 残余应力降低。由于 ZrO_2 为混合相结构, 退火使其应力发生改变, 而对于其他三种, 退火后其应力性质不变, 结构未变。
- (3) 对已结晶的 ZrO_2 薄膜样品, 由于其结构的复杂性, 采用 X 射线同倾法与侧倾法不能获得确定的应力值。对 Y_2O_3 薄膜样品, 采用掠入射多个衍射峰的方法获得的应力性质与干涉仪测试的结果一致, 但对 TiO_2 薄

膜样品，此方法不能获得较好的结果。

- (4) 电子束蒸发 (EBE) 和反应蒸发 (RE) 制备的 HfO_2 薄膜皆为张应力，本征应力是最终应力状态的决定因素。施加离子束后处理，薄膜折射率提高，同时堆积密度升高，薄膜应力状态没有改变，应力值稍有变化；经氧离子后处理，活性氧离子使得薄膜结构的改变，从而残余应力出现变化。
- (5) 在较低的氧分压制备的 SiO_2 薄膜表现为压应力，随氧分压的升高，压应力值逐渐减少，最终转变为张应力， SiO_2 薄膜应力转变与其疏松多孔的结构与水分子产生的诱导应力有非常密切的关系。通过改变沉积时的氧分压可以获得不同应力性质的 SiO_2 薄膜，这对于组合应力较小的多层膜光学组件来说是非常意义的。

4 不同 Y_2O_3 含量的 ZrO_2 薄膜应力实验

4.1 引言

近年来,通过在 ZrO_2 材料中添加 Y_2O_3 , CaO 和 MgO 等稳定剂并控制其添加量,可以使 ZrO_2 的高温相(立方相或四方相)直接稳定到室温,抑制了 ZrO_2 的相变,消除了体积效应,使得制备单一稳定的 ZrO_2 薄膜成为研究的热点^[90,91,92,93,94]。 Y_2O_3 稳定的 ZrO_2 (YSZ)薄膜表现出良好的光学性能以及化学稳定性、抗侵蚀性和低热导率,因此在高反射镜、光学滤光片、抗腐蚀和耐高温的光学器件等方面有广阔的应用前景和发展潜力。特别是在高功率激光薄膜中,无相变材料的使用降低了薄膜中的缺陷,为制备低缺陷密度高损伤阈值的薄膜打下了良好的基础。本课题组吴师岗等研究了不同 Y_2O_3 的加入量对 ZrO_2 薄膜损伤阈值的影响,结果表明, Y_2O_3 的加入提高了薄膜的损伤阈值^[95]。本章在吴师岗等人研究的基础上,研究了添加不同含量的 Y_2O_3 (0mol%、3mol%、7mol% 和 12mol%) 对 ZrO_2 薄膜光学性质、结构和残余应力的影响,不同的沉积工艺(沉积速率,沉积温度,氧分压和沉积厚度)对不同 Y_2O_3 含量的 YSZ 薄膜结构和应力的影响,并探讨应力和结构的关系。

4.2 YSZ(Y_2O_3 stablized ZrO_2)镀膜材料

4.2.1 膜料的结构

本章中采用的掺杂 Y_2O_3 镀膜材料为本课题组吴师岗自制混合的烧结颗粒料,具体的烧结工艺见参考文献^[96]。采用 Rigaku D/2550 型 X 射线衍射仪,在 $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 0.154056 \text{ nm}$) 辐射条件下,测量了烧结的膜料晶体结构,衍射图谱如图 4-1 所示。

从图 4-1 可以看出, ZrO_2 的晶相结构是随着 Y_2O_3 的摩尔加入量而变化的。未添加 Y_2O_3 , ZrO_2 膜料为单斜相结构,三个最强峰分别为 28.19° , 31.48° 和 34.145° , 对应于单斜相 (-111)、(111)和 (002) 晶面。当 Y_2O_3 加入量为 3mol% 时,出现四方相(111)晶面的衍射峰,同时单斜相的晶面(-111)和(111)也仍然存在, ZrO_2 为单斜相和四方相的混合相混合结构。当 Y_2O_3 的摩尔加入量达到

7mol%时, 单斜相(-111)和(111)晶面的衍射峰强度进一步减弱, 四方相的衍射峰消失, 立方相(111)、(220)和(311)晶面的衍射峰已经非常明显, 同时单斜相的晶面(-111)和(111)也仍然存在。随着 Y_2O_3 的摩尔加入量进一步增加到 12mol% 时, ZrO_2 单斜相消失, 此时的膜料为完全的立方相结构。

对烧结膜料的 X 射线衍射图谱拟合出最强衍射峰的半高宽, 采用 Scherrer 公式计算了不同 Y_2O_3 的摩尔加入量的 YSZ 镀膜材料的晶粒尺寸, 结果如图 4-2 所示。从图中可以看出, 加入少量的 Y_2O_3 对膜料有细化晶粒的作用。当加入 3mol% 增加到 7mol% 时, 膜料的晶粒尺寸基本保持不变, 在 29nm 左右。当 Y_2O_3 加入量增加到 12% 时, 膜料的晶粒尺寸增加, 从 29 nm 增加到 45nm 左右。

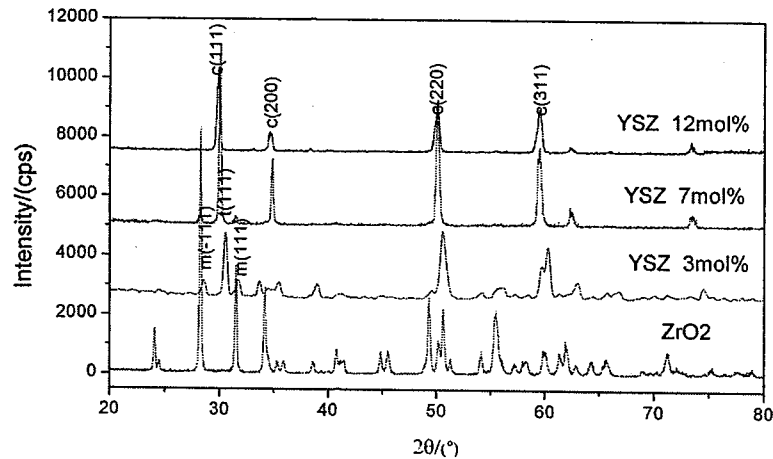


图 4-1 YSZ 镀膜材料的 XRD 图谱

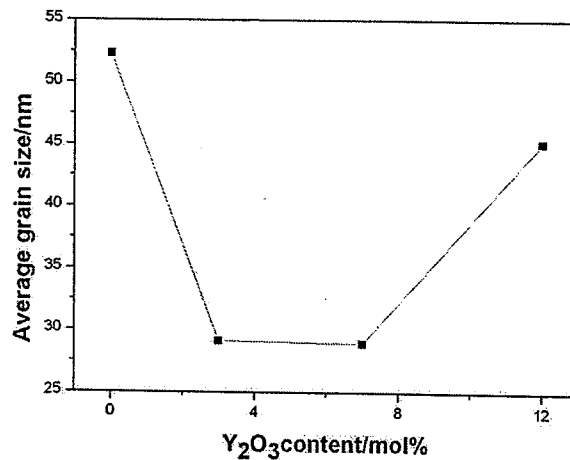


图 4-2 Y_2O_3 含量的 YSZ 镀膜材料的晶粒尺寸

4.2.2 膜料预熔

不同 Y_2O_3 含量掺杂的镀膜材料颗粒料, 在用电子束蒸发工艺制备薄膜, 为获得均匀稳定的薄膜, 镀膜材料的预熔是镀制前的关键一步。膜料预熔, 就是使膜料全部熔化而均匀地吸附在蒸发物质表面而不蒸发, 以便在蒸发物质升温蒸发时蒸发粒子能获得相同和尽可能高的能量, 目的是为蒸发作好准备。镀膜材料的预熔有以下作用:

1) 将镀膜材料表面的杂质污染物如灰尘、污渍、水分等附着物去掉, 减少了杂质引入的几率;

2) 使膜料充分放气, 镀膜材料的内嵌气体是镀膜过程中喷溅的一个主要原因, 充分预熔减少了镀膜过程中喷溅;

3) 对材料特别是介质材料, 相当于是一次高温退火过程, 对于消除材料的应力, 防止材料在镀膜过程中由于应力释放而产生大块的材料崩裂; 同时对于一些烧结不够完全的材料是又一次高温烧结过程。

实际镀膜过程中对颗粒膜料采用的预熔方式为一种分步加电流——多次加料的方法。这种预熔方式是先加入少量材料, 约占坩埚的 $1/3$, 分几个能量台阶预熔几遍, 电子束能量由低到高逐渐提升, 使材料达到充分的预熔, 然后进行第二次加料, 预熔, 如此反复, 直到预熔的膜料总量可以完成镀制薄膜为止。预熔的最终结果应该是膜料表面平整, 不能有凹坑和凸起, 无明显放气现象。

4.3 不同 Y_2O_3 含量对 ZrO_2 薄膜应力和相关性能的影响

4.3.1 样品制备

四种不同 Y_2O_3 含量 (0%, 3%, 7% 和 12%) 的 YSZ 薄膜样品在 ZZS-550 型真空物理气相沉积镀膜系统中用电子束蒸发方法沉积而成, 基底材料为 $\Phi 30\text{mm} \times 3\text{mm}$ BK7 玻璃片。所有镀膜过程本底真空度为 $2.0 \times 10^{-3} \text{Pa}$, 充氧后真空度为 $1.0 \times 10^{-2} \text{Pa}$ 。沉积速率为 $0.8 \sim 1 \text{nm/s}$ 。选择两个沉积温度: 200°C 和 300°C , 研究添加不同 Y_2O_3 含量对 ZrO_2 薄膜应力和相关性能的影响。所有镀膜过程的控制波长为 550nm , 膜厚在 $550 \sim 590\text{nm}$ 范围内。

4.3.2 实验结果与讨论

4.3.2.1 沉积温度为 200°C , 不同 Y_2O_3 含量对 ZrO_2 薄膜应力和相关性能的影响

两种固相混合的膜料, 蒸汽压差异对膜的成分影响很大, 混合材料是否按

比例蒸发。为了验证 YSZ 薄膜中锆钇比和镀膜材料中是否一致，我们对 YSZ 薄膜样品进行 X-射线能量色散谱测试。检测结果如图 4-3 所示。

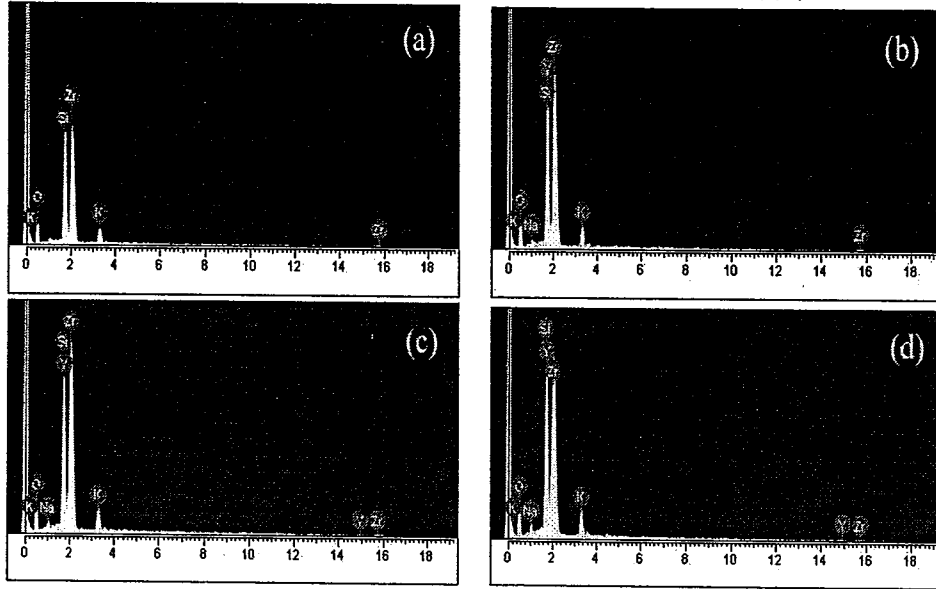


图 4-3 Y_2O_3 含量的 YSZ 薄膜的 EDS 谱图：(a)0%,(b)3%,(c)7%,(d)12%

结果表明薄膜样品中 Y_2O_3 的摩尔含量分别为 0、2.7、6.8、11.8mol%，这与所制备的镀膜材料 Y_2O_3 的含量基本一致。说明了 YSZ 材料是稳定的，没有在薄膜制备过程中发生损耗。

图 4-4 为不同 Y_2O_3 含量的 YSZ 薄膜的透射率光谱曲线。可以看到所有 YSZ 薄膜的透射率谱线都与 ZrO_2 薄膜相似，在 400—1200nm 的可见光和近红外光区具有很高的透过率。根据透射率光谱用包络法对其折射率进行拟合如图 4-2 所示，薄膜的折射率随 Y_2O_3 含量的增加而降低，其值从 1.94 降低到 1.86，这说明在不改变光谱性能的基础上，通过 Y_2O_3 的加入可以获得较宽范围内的折射率，方便实现生产材料的折射率匹配。

一般同种材料堆积密度大折射率也相应的高，所以薄膜折射率的变化可以反映其堆积密度的变化。对于 Y_2O_3 稳定的 ZrO_2 薄膜，由 Bragg 和 Pippard 模型，在已知薄膜和体材料折射率时可以计算得到薄膜的堆积密度^[97]。

$$P = \frac{n_f^2 - 1}{n_f^2 + 2} \frac{n_b^2 + 2}{n_b^2 - 1} \quad (4-1)$$

其中 n_f 、 n_b 分别为薄膜、体材料的折射率，P 为堆积密度。由式子(4-1)计算的薄膜堆积密度随 Y_2O_3 含量的增加而降低（如图 4-5）。

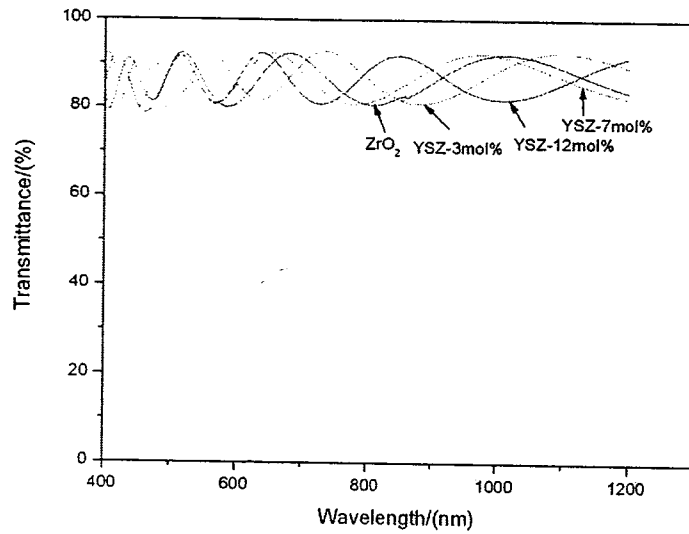


图 4-4 不同 Y_2O_3 含量的 YSZ 薄膜的透射率光谱曲线 (沉积温度 $200^\circ C$)

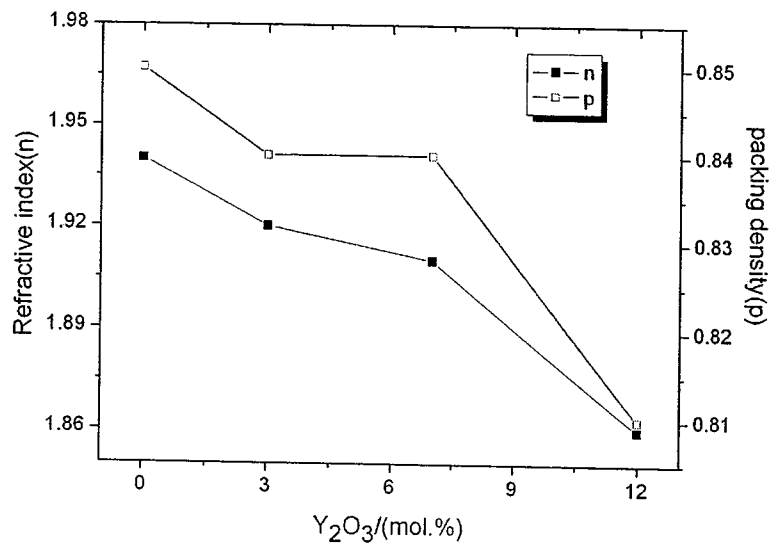


图 4-5 Y_2O_3 的含量与薄膜折射率、堆垛密度的关系 (沉积温度 $200^\circ C$)

当沉积温度为 $200^\circ C$ 时, 不同 Y_2O_3 含量的 YSZ 薄膜的残余应力变化如图 4-6 所示。当未添加 Y_2O_3 时, 纯 ZrO_2 薄膜的应力为张应力, 其值约 120Mpa 。随着 Y_2O_3 含量的增加, YSZ 薄膜的残余张应力值逐渐减小, 当 Y_2O_3 含量为 $7\text{mol}\%$ 时, 薄膜的残余应力转变为压应力; 而且随着 Y_2O_3 含量的增大, 压应力值增大。这说明适量的 Y_2O_3 的加入, 可以降低薄膜的应力, 当加入一定量时, 可以改变薄膜的应力性质。

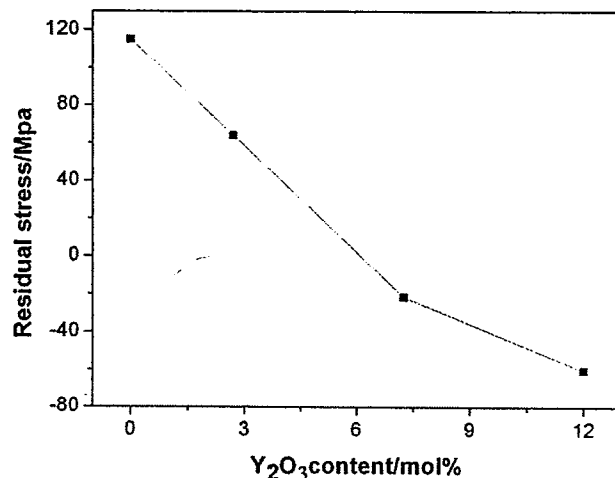


图 4-6 不同 Y₂O₃ 含量的 YSZ 薄膜的残余应力

不同 Y₂O₃ 摩尔加入量的 ZrO₂ 薄膜的 XRD 图谱如图 4-7 所示。从图中可以看出，在沉积温度为 200℃ 时，3mol% 的 YSZ 薄膜和 ZrO₂ 薄膜衍射图谱中都未出现衍射峰，为非晶结构。当 Y₂O₃ 的加入为 7mol%，YSZ 薄膜开始出现结晶，在 30.00°、34.96° 和 59.45° 开始出现微弱的衍射峰，分别对应于立方相晶面(111)、(200) 和 (311)。当 Y₂O₃ 的摩尔加入量为 12% 时，薄膜的衍射峰数量无明显的变化，只是衍射峰强度稍微增强。

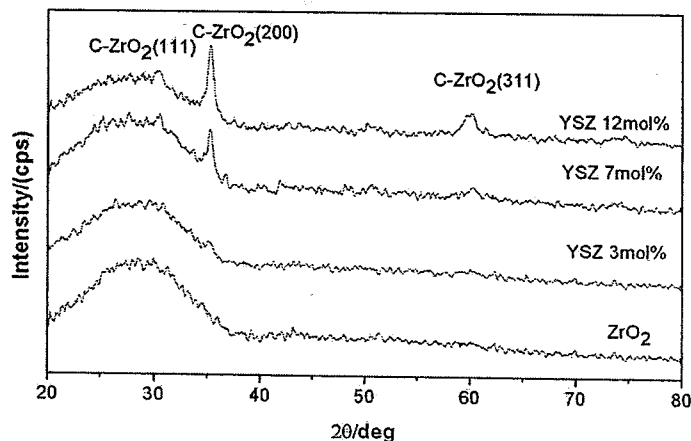


图 4-7 不同 Y₂O₃ 含量的 YSZ 薄膜的 X 射线衍射图谱

薄膜的晶体结构与沉积时吸附原子的迁移率有关，当沉积温度为 200℃，对于纯 ZrO₂ 薄膜，在电子束蒸发镀膜过程中，由于沉积粒子本身温度很高，当到达相对较低的沉积表面时会被迅速冷却，薄膜表面上的吸附原子的动性较低，低的表面迁移率使得薄膜形成非晶结构，并且由于沉积粒子会在短时间内与基底温度达到一致，因此会发生收缩，但是这种收缩由于附着力的存在而被束缚，从而使得薄膜处在张应力状态下。当在 ZrO₂ 材料中引入一定量的低价阳离子

Y^{3+} 而取代 Zr^{4+} 离子的位置时, 为了保持材料的局部电中性而在点阵中引入氧空位, 分布在 ZrO_2 内锆离子周围的空位不但降低了局部氧氧之间的排斥力, 使沉积原子或分子重新正确排列的时间降低, 结晶速率增大; 而且掺杂在一定程度上促进了沉积粒子的阳离子的体扩散, 随掺杂量的增加, 一方面其结晶速率越来越大, 当结晶速率大于冷却速率, 导致了薄膜的结晶性能逐渐增强^[98], 另一方面, 越来越多的 Y^{3+} 置换 Zr 点阵中 Zr^{4+} , 由于 Y^{3+} 离子半径 ($0.96\text{\AA}$) 大于 Zr^{4+} 离子半径 ($0.82\text{\AA}$), 使得体积膨胀, 薄膜中的拉伸应力逐渐下降。并且薄膜中的空位等缺陷的增多, 薄膜堆垛密度随 Y_2O_3 含量的增加而降低。疏松多孔的薄膜从真空室到大气中会吸收水分, 微孔中 OH^- 偶极子的排斥作用会产生压应力, 最终使得薄膜的应力为压应力。从以上分析可以看出薄膜中的残余应力变化是由薄膜结构的复杂变化引起的。

4.3.2.2 沉积温度为 300°C , 不同 Y_2O_3 含量对 ZrO_2 薄膜光学、结构和残余应力的影响

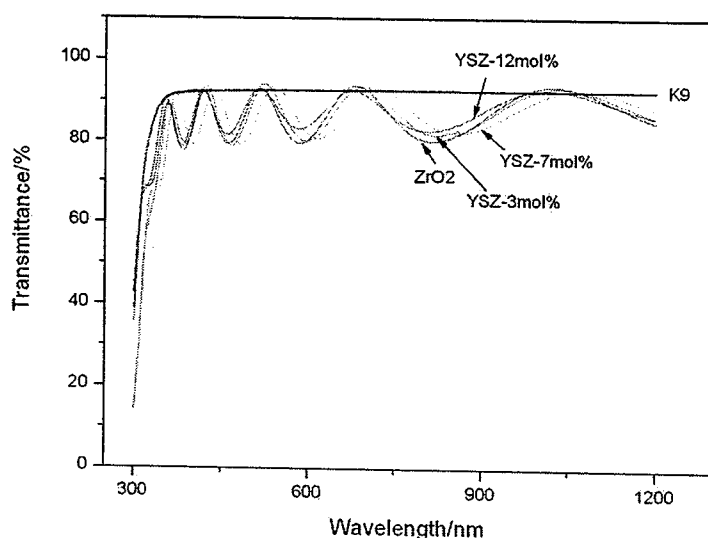


图 4-8 不同 Y_2O_3 含量的 YSZ 薄膜的透射率光谱曲线 (沉积温度 300°C)

当沉积温度为 300°C 时, 不同 Y_2O_3 含量的 YSZ 薄膜的光谱曲线如图 4-8 所示。可以发现 YSZ 薄膜透过率光谱曲线谷值随 Y_2O_3 含量的增加逐渐升高。光谱曲线中透过率极小值点与薄膜的折射率有关。根据透射率光谱曲线拟合的折射率及计算的堆垛密度如图 4-9, 由图可知, 随 Y_2O_3 含量的增加, YSZ 薄膜的折射率由 1.94 下降到 1.88, 相应的薄膜的堆垛密度由 0.85 下降到 0.832。

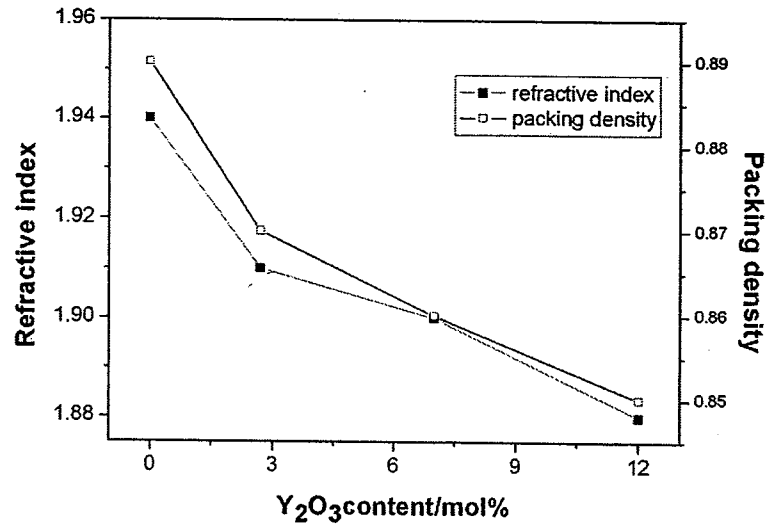


图 4-9 Y₂O₃ 的含量与薄膜折射率、堆垛密度的关系

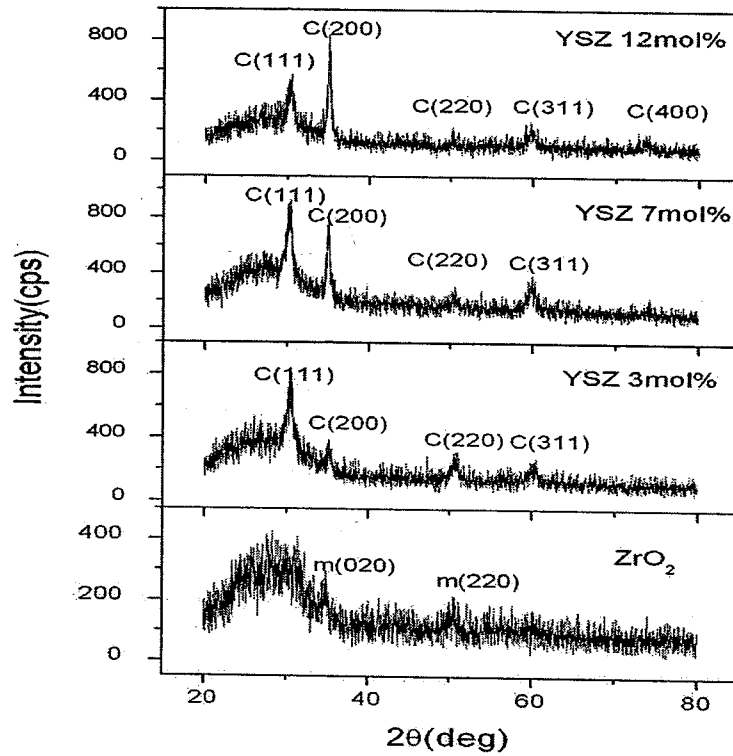


图 4-10 不同 Y₂O₃ 含量的 YSZ 薄膜的 X 射线衍射图谱

图 4-10 给出了沉积温度为 300℃ 时, 不同 Y₂O₃ 含量的 YSZ 薄膜的 X 射线衍射图谱。从图中可以看出, ZrO₂ 薄膜衍射峰强度较弱, 为四方相和单斜相混合结构。当 Y₂O₃ 的摩尔加入量为 3%, YSZ 薄膜开始转变为立方相结构, 在 30.00°、34.96°、50.50° 和 59.45° 位置出现明显的衍射峰, 分别对应 (111)、(200)、

(220) 和(311)晶面。当 Y_2O_3 的含量进一步增加时, 对应的薄膜晶面没有变化, 但晶面所对应的衍射峰强度有所变化。这说明当加入 Y_2O_3 时, 选择合适的沉积参数可以使 ZrO_2 薄膜稳定为单一的立方相, 并且随着 Y_2O_3 含量的增加, 稳定的薄膜结晶性增强。

对 X 射线衍射图谱中每条衍射曲线最强峰采用 Scherrer 公式计算了加入不同 Y_2O_3 摩尔量的薄膜的晶粒尺寸, 结果如图 4-11 所示。当加入 3mol% 的 Y_2O_3 时, 薄膜的晶粒尺寸稍有减小, 进一步增加 Y_2O_3 含量时, 薄膜的晶粒尺寸稍有增大。

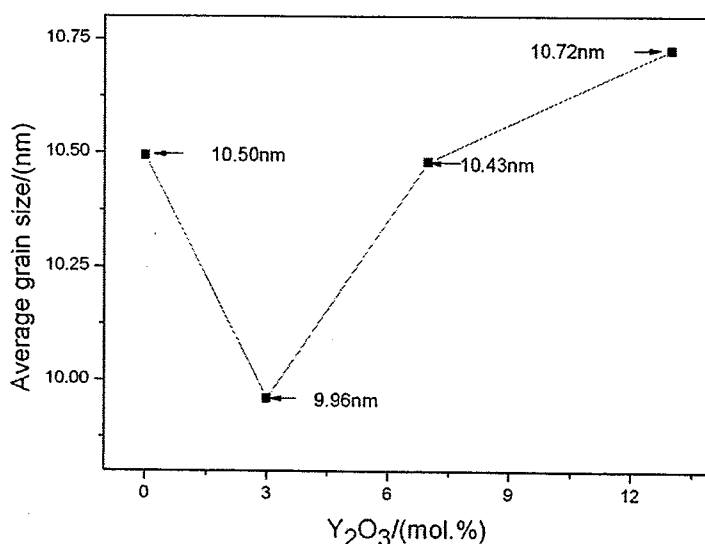


图 4-11 不同 Y_2O_3 含量的 YSZ 薄膜的晶粒尺寸

对四种 YSZ 薄膜用接触模式的 AFM 进行表面形貌测量。图 4-12 为四种薄膜样品表面典型的三维 AFM 图像, 扫描成像范围 $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$, 数据点阵为 256×256 。薄膜表面的高度通过图像的灰度来表示(白色表示此位置高度值较大, 黑色表示此位置高度值较小)。从图 4-12 可以看出, 300°C 下沉积 YSZ 薄膜已经明显结晶, 并且沿柱状方向生长。添加 3mol% 的 Y_2O_3 的 YSZ 薄膜, 晶粒明显细化, 随 Y_2O_3 的添加量增加, 晶粒尺寸逐渐增大, 这与谢乐公式计算的晶粒尺寸变化的趋势一致。

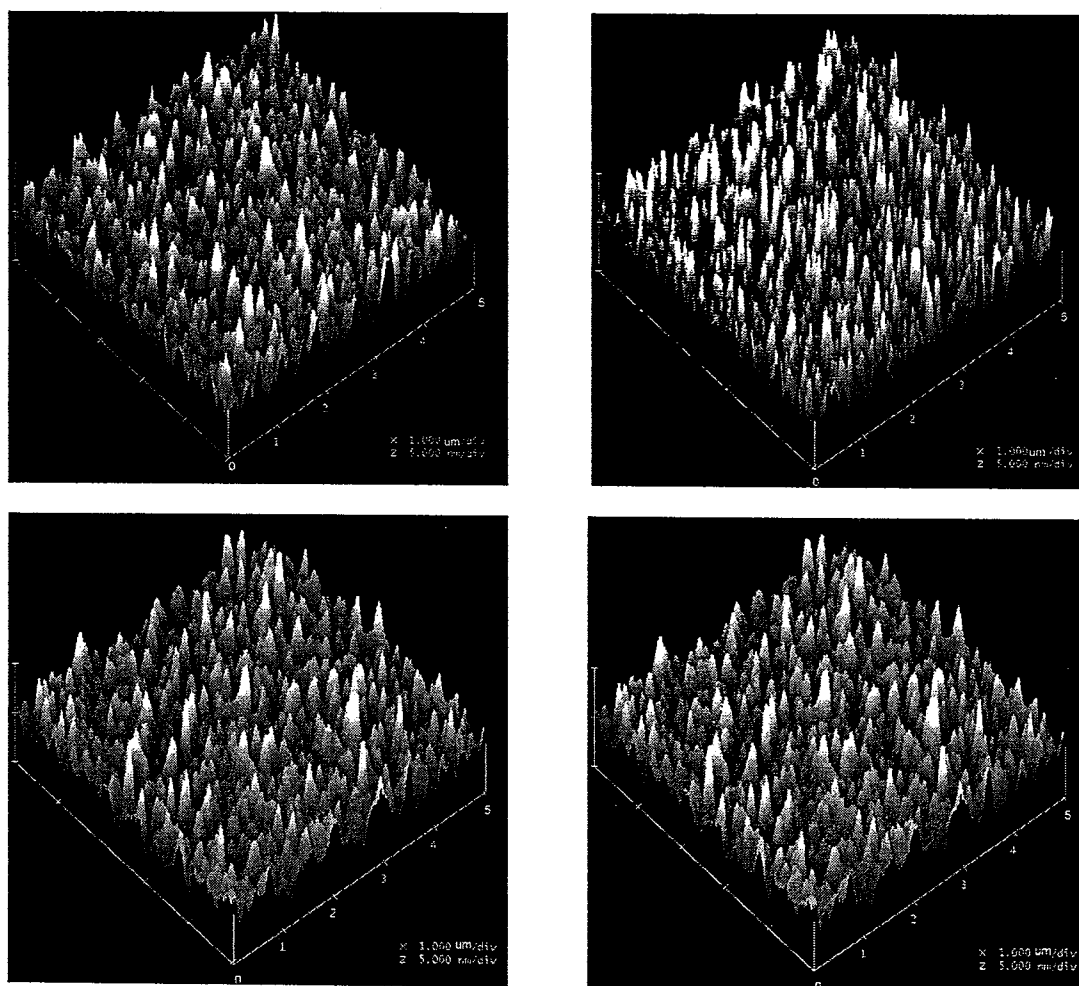


图 4-12 不同 Y_2O_3 含量的 YSZ 薄膜表面 AFM 图像 (a) ZrO_2 薄膜 (b) YSZ-3mol% 薄膜 (c) YSZ-7mol% 薄膜 (d) YSZ-12mol% 薄膜

在沉积温度为 300°C 时, 不同 Y_2O_3 含量的薄膜应力变化如图 4-13 所示。干涉仪测量的结果表明, 纯的 ZrO_2 薄膜其残余应力为较小的压应力, 添加 Y_2O_3 后, 薄膜的残余应力为张应力, 且应力值随 Y_2O_3 含量的增加而增加。

通常, 薄膜中的应力是由热应力和内应力组成。对于 ZrO_2 薄膜, 在沉积温度为 300°C , 由热应力公式可知, 其热应力为张应力, 大小约为 202MPa ; 与薄膜中总的残余应力对比, 说明热应力对薄膜残余应力的影响没有占主导地位, 决定残余应力发展趋势的是薄膜的本征应力, 且为压应力。在 ZrO_2 材料中添加 Y_2O_3 , 薄膜的结构发生了多形体转变而造成原子体积的变化。低价阳离子 Y^{3+} 取代 Zr^{4+} 离子的位置时, 分布在 ZrO_2 内锆离子周围的空位不仅降低了局部氧氧之间的排斥力, 使配位层产生较大的畸变, 促进了立方 ZrO_2 的稳定存在。而且释放了部分层间应力, 使得薄膜的本征压应力减少, 残余应力最终由压应力向张应力转变。这一结果与 Boulouz^[99] 采用热蒸发制备的 YSZ 薄膜的应力结果是一致的, 这种结构上的转变使得本征应力的减少可能就是最终的残余应力表现出

相反发展趋势的原因。

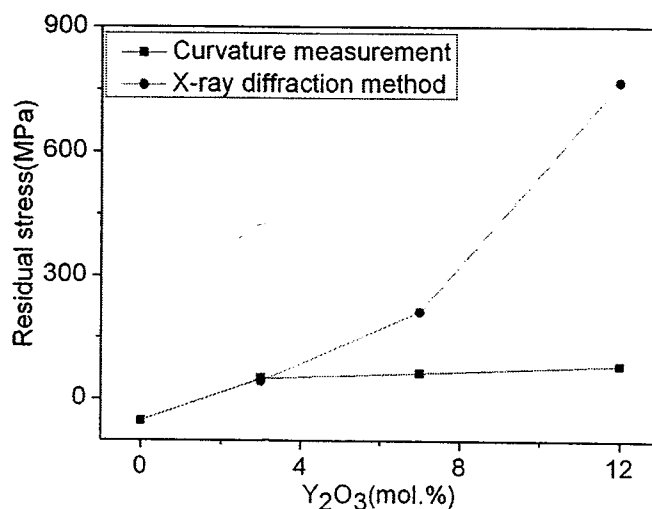


图 4-13 不同 Y₂O₃ 的含量的 YSZ 薄膜应力曲线

由 3.2 节中探讨的初步利用 X 射线衍射方法表征的 ZrO₂ 薄膜应力的结果可知,采用侧倾法对单一相且衍射峰强度高的薄膜可获得较准确的应力值。在此,采用 X 射线侧倾法对掺杂后为稳定立方相的 YSZ 薄膜进行了应力表征。选择 (111) 晶面所对应的衍射峰作为研究对象,在不同的 ψ 角 (0° , $\pm 10^\circ$, $\pm 20^\circ$, $\pm 30^\circ$) 进行了测试,并利用残余应力分析软件,对扫描的图谱进行数据处理。图 4-14 为由分析软件获得的 Y₂O₃ 含量为 7mol% 的 YSZ 薄膜正负 ψ 方向线性拟合 $\Delta 2\theta \sim \sin^2 \psi$ 曲线的斜率。可以看出,正负 ψ 方向拟合的 $\Delta 2\theta \sim \sin^2 \psi$ 曲线斜率相同,并且不同 ψ 角测试的 $2\theta_{\phi\psi}$ 与 $\sin^2 \psi$ 成很好的线性关系。且其他两种掺杂不同 Y₂O₃ 含量的 YSZ 薄膜测试的结果也符合这一现象。这说明薄膜为多晶结构, X 射线侧倾法适用于表征此类薄膜应力。测试 $2\theta_{\phi\psi}$ 与 $\sin^2 \psi$ 直线的斜率为负值,说明薄膜中的宏观应力为拉应力,选取 YSZ 薄膜的弹性常数为 $E=170\text{GPa}$, $\nu=0.28$,由应力公式获得了薄膜的应力值(图 4-14 所示)。结果表明,薄膜中的张应力随 Y₂O₃ 添加量增加而增大,与干涉仪法测量的结果一致,只是 XRD 测量的应力值大于干涉法测试的结果。这是因为 XRD 表征的为局部的应力,且选择的角度小于 90° ,以及弹性常数较大所引起的误差大;而干涉仪测量的为样品的平均应力。

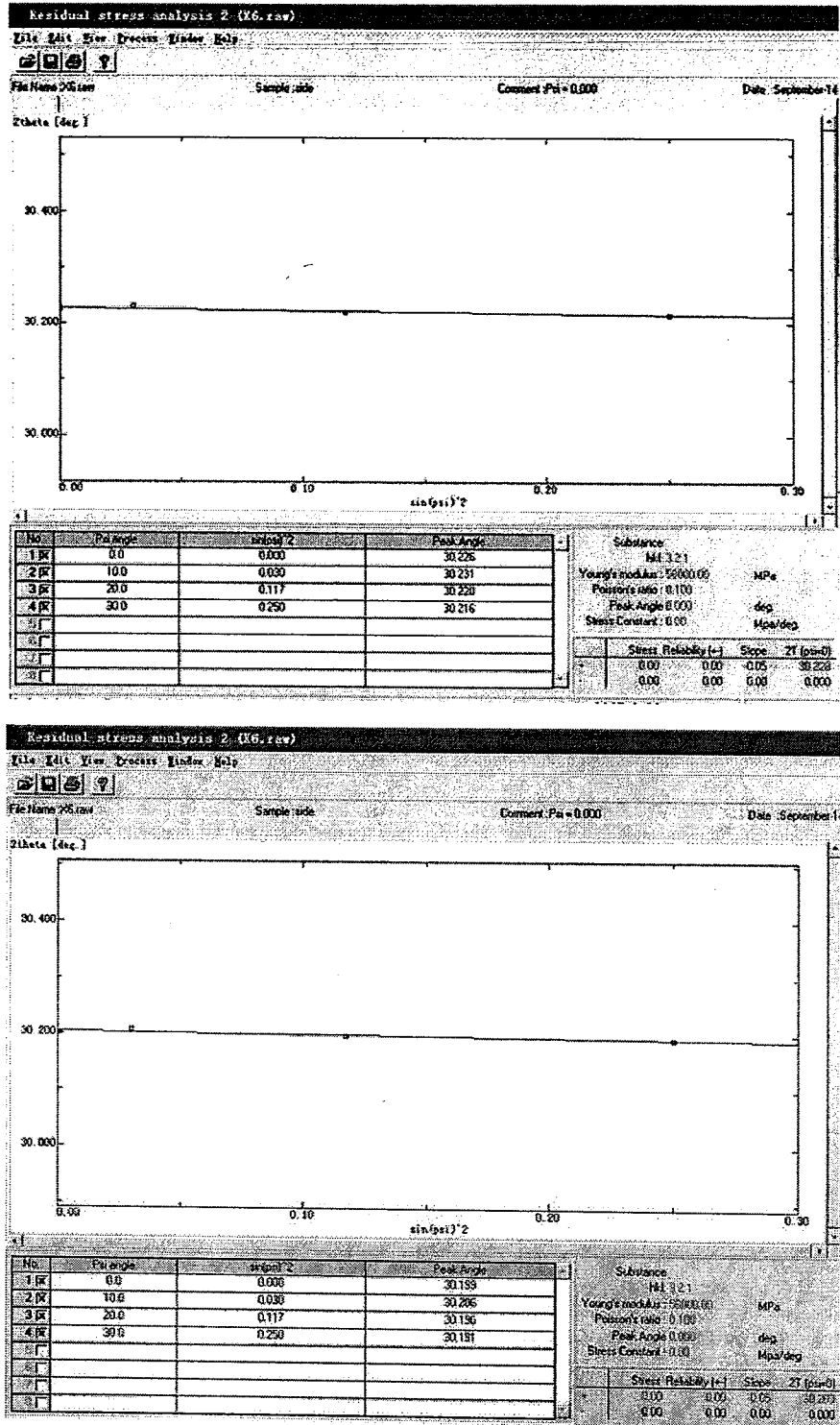


图 4-14 7mol% YSZ 残余应力正负 ψ 方向分析对话框

4.4 7mol% Y_2O_3 含量的 ZrO_2 薄膜应力实验研究

4.4.1 样品制备

7mol%YSZ 薄膜样品是在 ZZS-550 型真空物理气相沉积镀膜系统中用电子束蒸发方法沉积而成, 基底材料为 $\Phi 30\text{mm} \times 3\text{mm}$ BK7 玻璃片。镀膜材料为 7mol% Y_2O_3 掺杂的 ZrO_2 的混合烧结物, 具体的烧结工艺见参考文献^[100]。所有的样品都在沉积温度为 300°C 时沉积。镀膜过程本底真空度为 $2.0 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 。在研究氧分压因素对残余应力影响时, 选择的沉积速率为 0.4nm/s , 氧分压分别为 $2.0 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 、 $1.0 \times 10^{-2}\text{Pa}$ 、 $2.0 \times 10^{-2}\text{Pa}$; 在研究沉积速率因素对残余应力的影响时, 选择的真空度为 $1.0 \times 10^{-2}\text{Pa}$, 沉积速率分别为 0.4nm/s 、 0.8nm/s 和 1.2nm/s 。所有镀膜过程的控制波长为 550nm , 膜厚在 $550 \sim 590\text{nm}$ 范围内。

4.4.2 实验结果与分析

4.4.2.1 不同氧分压对 YSZ 薄膜残余应力及结构的的影响

图 4-15 所示为 YSZ 薄膜中的残余应力与氧分压的变化关系。从图中可以看出, 不同氧分压下沉积的薄膜皆为张应力。随着氧分压的增大, 薄膜中的应力值先减小而后增大。当氧分压为 $1.0 \times 10^{-2}\text{Pa}$ 时, 薄膜具有最小的残余应力, 其值为 64MPa 。

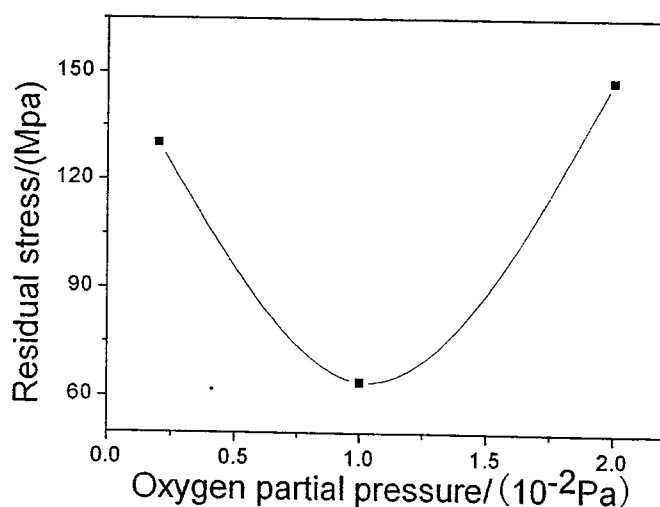


图 4-15 7mol% YSZ 薄膜残余应力与氧分压的关系

不同氧分压下蒸发沉积的 YSZ 薄膜, 都是在相同的温度下沉积, 由于薄膜的热膨胀系数 α_f ($10.8 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$) 高于基底热膨胀系数 α_s ($7.1 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$), 且测

量温度 T_0 低于沉积温度 T_1 ，由热应力公式可知，沉积的薄膜具有相同的热应力，且此热应力为张应力，其值为 273MPa。对比 YSZ 薄膜中的残余应力与氧分压的变化趋势，说明在此实验条件下，热应力对薄膜所表现的残余张应力性质有着很大的贡献，YSZ 薄膜本征应力均为压应力，且随氧分压的变化趋势与总的残余应力变化趋势相反。这是因为在 ZrO_2 材料中添加 Y_2O_3 ，一定量的 Y^{3+} 离子取代 Zr^{4+} 离子的位置时，为了保持材料的局部电中性而在点阵中引入氧空位，分布在 ZrO_2 内 Zr^{4+} 离子周围的空位不仅降低了局部氧氧之间的排斥力，使配位层产生较大的畸变；并且 Y^{3+} 离子半径 (0.09nm) 大于 Zr^{4+} 离子半径 (0.08nm) 会导致摩尔体积增大，使得薄膜产生本征压应力。另一方面，掺杂一定程度上促进了阳离子的体扩散，使掺杂离子会发生界面的偏析，杂质向晶界的迁移，也可认为是产生本征压应力的原因。

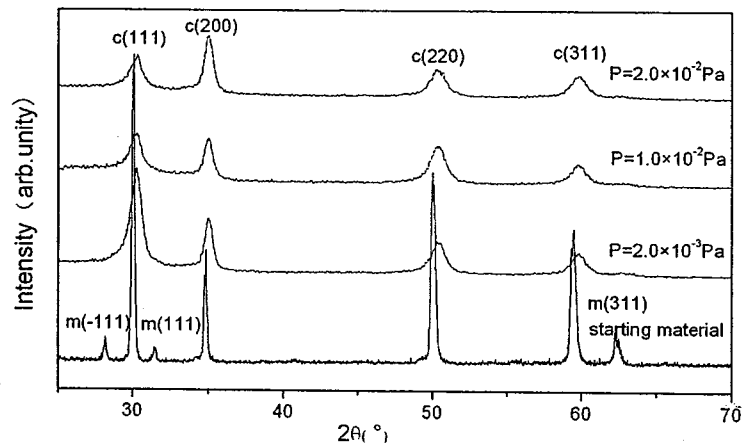


图 4-16 膜料和不同氧分压下 YSZ 薄膜的 X 射线衍射谱

为了对这一过程进行更为深入的研究，用 X 射线衍射仪表征了 YSZ 薄膜的微观结构变化。图 4-16 所示为烧结的膜料及不同氧分压下沉积的 YSZ 薄膜的 X 射线衍射谱。表 4-1 所列衍射峰强度、位置，晶粒尺寸与氧分压的对应关系。对照标准的 JCPDS 卡片，X 射线衍射结果表明：烧结的膜料为单斜相和立方相的混合物，不同氧分压下沉积的 YSZ 薄膜均为典型的立方萤石型结构，没有出现单斜相。明显的衍射峰位在 30° ， 35° ， 50° ， 60° 左右，分别对应于立方相 (111)，(200)，(220) 和 (311) 晶面；并且样品的择优取向生长方向和晶粒尺寸随氧分压改变（表 4-1 所示）。当氧分压低于 $1.0 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 时，薄膜沿 (111) 方向择优生长，晶粒尺寸为 14nm；当氧分压增大为 $1.0 \times 10^{-2} \text{Pa}$ 时，薄膜沿 (111) 方向择优生长，晶粒尺寸略有减小。将表 4-1 中不同氧分压下沉积的薄膜 c (111) 晶面的衍射峰位与标准衍射卡上的数据 ($\theta_0=30.119^\circ$) 相比较，发现不同氧分压下的 θ 大于 θ_0 ，对应的晶面间距 d 小于 d_0 。XRD 测量的为平行于膜面方向晶面的晶面间距，此方向的晶面间距变小说明薄膜在垂直膜面方向产生了收缩，而其平行于膜面方向受到了拉伸，所以薄膜表现出张应力性质；又因为当氧分压为 $1.0 \times 10^{-2} \text{Pa}$ 时，薄膜的 θ 与 θ_0 差值较小，其晶格畸变较小，

故其薄膜残余应力也较小，因此，晶面间距的变化和残余应力的变化一致，应力的变化与结构的变化相对应。

表 4-1 不同氧分压下制备的 YSZ 衍射峰强度、位置及晶粒尺寸

Oxygen partial pressure / (Pa)	Diffraction intensity/(a.u.)		Peak position/(°)	Crystallite size/nm
	C(111)	C(200)		
2.0×10^{-3}	1682	954	30.300	14.0
1.0×10^{-2}	609	733	30.166	13.9
2.0×10^{-2}	562	1042	30.235	12.0

4.4.2.2 不同沉积速率对 YSZ 薄膜残余应力及结构的影响

YSZ 薄膜残余应力随沉积速率的变化如图 4-17 所示。由图可以看出，在沉积温度及其它条件相同的情况下，薄膜中最终残余应力皆为张应力，且张应力值随沉积速率的增大单调增加。速率为 0.4nm/s 时，薄膜残余应力最小。

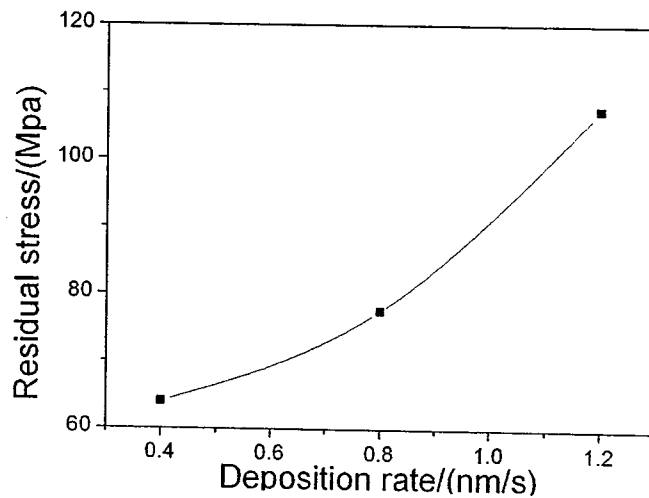


图 4-17 7mol% YSZ 薄膜残余应力与沉积速率的关系

样品测量是在常温下进行的，不同速率下沉积的薄膜其热应力为张应力，其值为 273MPa。这对薄膜所呈现的张应力性质起着决定性作用，而应力大小的变化受由薄膜本身结构决定的本征应力和薄膜沉积后的老化及吸附等因素引起的附加应力的影响。薄膜残余应力是多种因素的综合结果，要把各种因素量化是比较困难的。

图 4-18 所示为不同沉积速率下 YSZ 薄膜的 X 射线衍射谱，表 4-2 所列为衍射峰强度，位置及晶粒尺寸与沉积速率的关系。由图 4-18 结合表 4-2 数据可以看出，不同速率下沉积的 YSZ 薄膜均只出现立方相结构。明显的衍射峰位在 30°，35°，50°，60°左右，分别对应于立方相 (111)，(200)，(220) 和 (311) 晶面。样品的择优取向生长方向和晶粒尺寸随沉积速率改变。当速率为 0.4nm/s

时, 薄膜沿 (200) 方向择优生长; 当速率增大时, 薄膜沿 (111) 方向择优生长。薄膜的晶粒尺寸随沉积速率增大而减小。将表 2 中不同速率下沉积的薄膜 c (111) 晶面的衍射峰位与标准衍射卡上的数据 ($\theta_0=30.119^\circ$) 相比较, 发现不同速率下的 θ 都大于 θ_0 , 相应的晶面间距 d 小于 d_0 。在 X 射线测量中, 所测晶面间距为平行于膜面的晶面之间的距离, 平行于膜面的张应力使得薄膜在垂直于膜面方向上发生收缩, 因此晶面间距减小说明薄膜存在的残余应力为张应力, 且当速率为 0.4nm/s, 薄膜 θ 与 θ_0 差值较小, 说明残余应力较小^[100]。

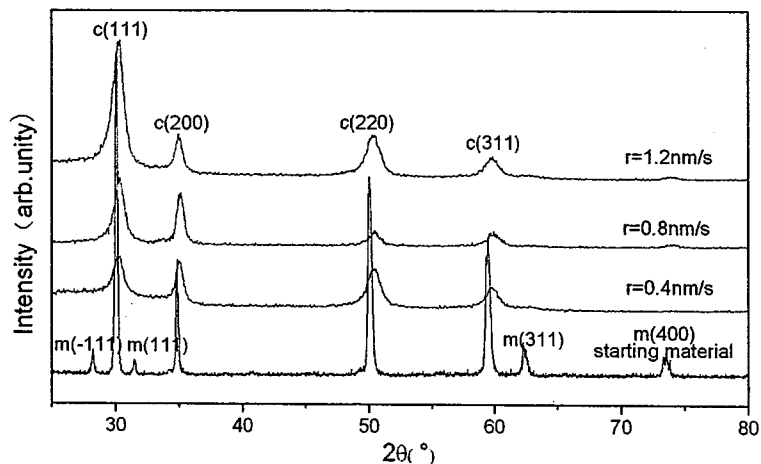


图 4-18 膜料和不同沉积速率下 YSZ 薄膜的 X 射线衍射谱

表 4-2 衍射峰强度、峰位、晶粒尺寸与沉积速率的对应关系

Deposition rate/(nm s^{-1})	Diffraction intensity/(a.u.)		Peak position/($^\circ$)	Crystallite size/nm
	C(111)	C(200)	C(111)	
0.4	609	733	30.166	13.9
0.8	907	805	30.300	10.4
1.2	1962	614	30.244	10.8

4.5 12mol% Y_2O_3 含量的 ZrO_2 薄膜应力实验研究

4.5.1 样品制备

YSZ 薄膜样品是用电子束蒸发方法沉积而成, 基底材料为 $\Phi 30\text{mm} \times 3\text{mm}$ BK7 玻璃片。所有的样品都在沉积温度为 300°C 时沉积。镀膜过程本底真空度为 $2.0 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 。在研究氧分压因素对残余应力影响时, 选择的沉积速率为 0.4nm/s, 氧分压分别为 $2.0 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 、 $1.0 \times 10^{-2}\text{Pa}$ 、 $2.0 \times 10^{-2}\text{Pa}$; 在研究

沉积速率因素对残余应力的影响时,选择的真空度为 $1.0 \times 10^{-2} \text{Pa}$, 沉积速率分别为 0.4nm/s 、 0.8nm/s 和 1.2nm/s 。所有镀膜过程的控制波长为 550nm , 膜厚在 $550 \sim 590 \text{nm}$ 范围内。

在研究厚度因素对残余应力影响时,选择基底为 $\Phi 50 \text{mm} \times 5 \text{mm}$ 的 BK7 玻璃片。镀膜材料为北京有色金属研究总院生产的化学组成为 (4: 1) 的 Y_2O_3 和 ZrO_2 块状混合料。沉积速率为 0.6nm/s , 本底真空度为 $2.0 \times 10^{-3} \text{Pa}$, 充氧后镀膜真空度为 $1.0 \times 10^{-2} \text{Pa}$; 沉积了光学厚度分别为 λ 、 2λ 、 3λ 、 4λ 的 YSZ 薄膜。

4.5.2 实验结果与分析

4.5.2.1 氧分压对 YSZ 薄膜残余应力及其他性质的影响

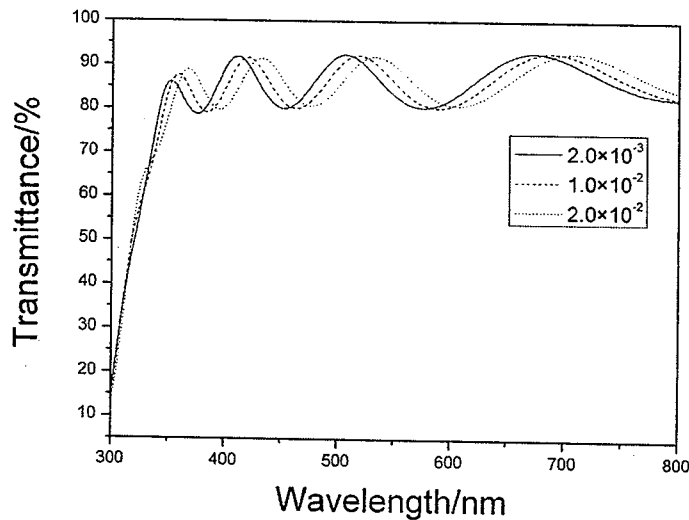


图 4-19 不同氧分压下 YSZ 薄膜的透射率曲线

不同氧分压下 YSZ 薄膜的透射率曲线分别如图 4-19 所示。随氧分压的增大,可以发现透射率光谱谷值稍微增加。对其透射率光谱曲线用包络法拟合,薄膜的折射率随氧分压的增大而略有减小,大小分别对应为 1.87, 1.86 和 1.85 ($\lambda = 550 \text{nm}$)。薄膜的折射率随氧分压的增大而略有减小可以归结为薄膜堆积密度的变化。由公式 (4-1) 可以得到薄膜的堆积密度随氧分压的增大而降低 (分别为 0.875, 0.867 和 0.86)。薄膜的堆积密度和沉积粒子的能量关系密切,当氧分压升高时,因为与气体分子的碰撞,沉积粒子的平均自由程缩短,动能减小。沉积粒子用于界面迁移的动能减小。通常,沉积粒子较低的界面迁移能力会导致疏松多孔的结构。因此,较高的氧分压导致了薄膜堆积密度的降低,薄膜的折射率也随着氧分压的增大而降低。

当在不同氧分压下沉积 YSZ 薄膜时,薄膜中最终残余应力与氧分压的关系

曲线如图 4-20 所示。从图中可以看出，在沉积温度及其它条件相同的情况下，氧分压为 $2.0 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 时，残余应力为张应力性质，其值为 183MPa；随着氧分压升高张应力值不断减小，当氧分压为 $2.0 \times 10^{-2} \text{Pa}$ 左右时，应力值为 58MPa。

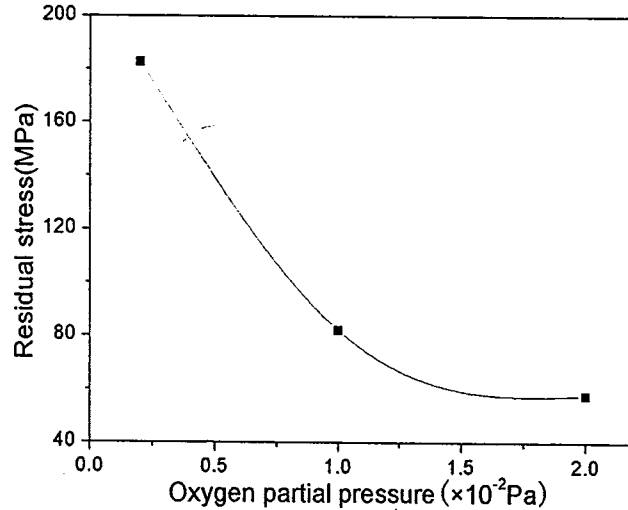


图 4-20 不同氧分压下 YSZ 薄膜的应力曲线

图 4-21 所示为不同氧分压下 YSZ 薄膜的 X 射线衍射谱，表 4-3 所列为晶粒尺寸及衍射峰强度与氧分压的关系。由图 4-21 结合表 4-3 数据可以看出，沉积温度为 300°C ，不同氧分压沉积的薄膜都为立方相结构，明显的衍射峰位在 30° ， 35° ， 50° ， 60° 左右，分别对应于立方相 (111)，(200)，(220) 和 (311) 晶面。随氧分压的增加，薄膜的择优生长取向会发生变化。当氧分压为 $2.0 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 时，薄膜沿 C (200) 晶面择优生长，平均晶粒尺寸 16.9nm，当氧分压为 $1.0 \times 10^{-2} \text{Pa}$ 时，薄膜 C (111) 和 C (200) 晶面的衍射峰都较强，平均晶粒尺寸 15.2nm，当氧分压为 $2.0 \times 10^{-2} \text{Pa}$ 时，薄膜沿 C (111) 晶面择优生长，平均晶粒尺寸 15.1nm。

综上所述，薄膜的择优取向生长是明显的，对于沉积的薄膜，在低的氧分压下，薄膜倾向于 (200) 晶面生长，而在高的氧分压下，薄膜倾向于 (111) 晶面生长，这种现象很难理解。大多数研究表明，在一定的沉积条件下，薄膜通常沿原子最密排面择优生长。对于立方相的 YSZ 薄膜，(111) 晶面原子的密排程度大于 (200) 晶面。YSZ 薄膜择优取向面的变化归因于薄膜应力的演变，这与 Gautier 等人研究衬底偏压对 Cr 薄膜结构及应力的变化趋势是一样的。在低的氧分压下，薄膜沿原子较疏松的 (200) 晶面生长，包含较多的点缺陷，从而导致较高的残余应力^[101]。另一方面，对于电子束蒸发沉积的薄膜来说，其结构比较疏松，吸附空气中的水分，导致水诱导压应力；薄膜堆积密度随着氧分压的增大而降低，水诱导压应力增大从而导致薄膜的张应力减小。

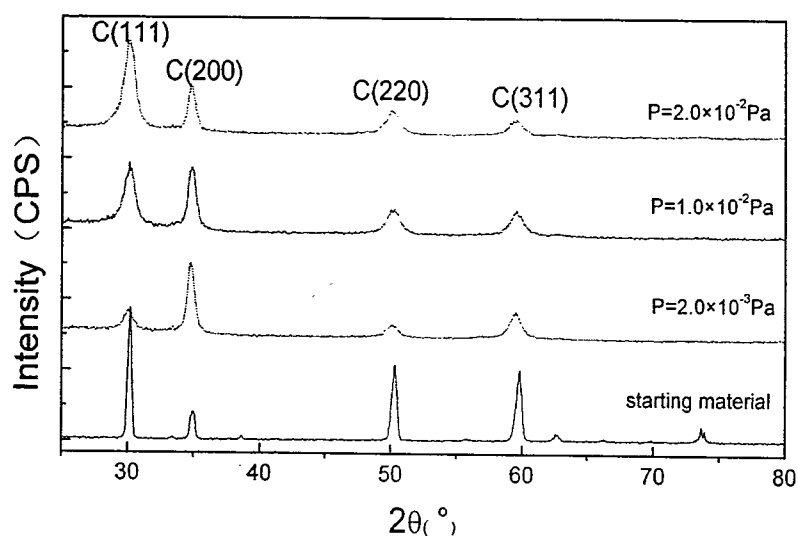


图 4-21 不同氧分压下 YSZ 薄膜的 X 射线衍射图谱

表 4-3 衍射峰强度、峰位、晶粒尺寸与氧分压的对应关系

Oxygen partial pressure(Pa)	2.0×10^{-3}	1.0×10^{-2}	2.0×10^{-2}
Diffraction Intensity (counts/s)	c(111)	357	1107
		1429	1226
Diffraction pea(°)	c(200)	34.712	34.721
		34.718	
Crystallite size (nm)	16.9	15.2	15.1

4.5.2.2 沉积速率对 YSZ 薄膜残余应力及其他性质的影响

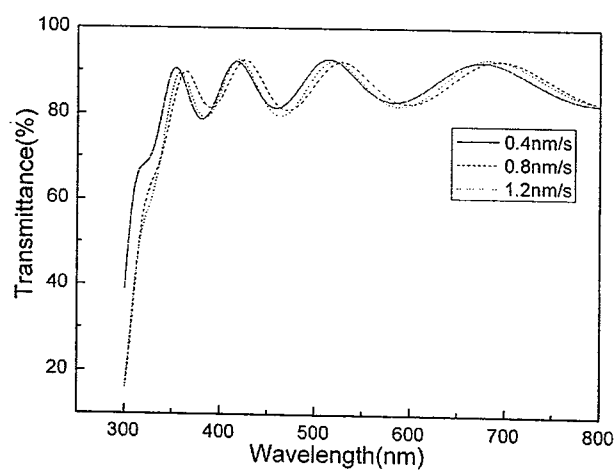


图 4-22 不同沉积速率下 YSZ 薄膜的透射率曲线

当在不同沉积速率下镀制 YSZ 薄膜时, 薄膜的透射率曲线如图 4-22 所示, 可以发现透射率光谱谷值随沉积速率的增大逐渐降低。对其透射率光谱曲线用包络法拟合, 薄膜的折射率随沉积速率的增大而增大, 大小分别对应为 1.86, 1.90 和 1.92 ($\lambda = 550 \text{ nm}$)。由公式 (4-1) 可以得到薄膜的堆积密度随沉积速率的增大而增大 (分别为 0.875, 0.896 和 0.91)。

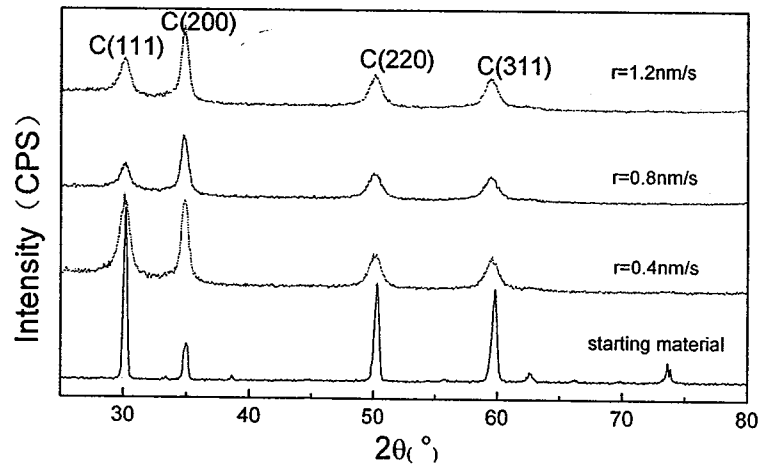


图 4-23 不同沉积速率下 YSZ 薄膜的 X 射线衍射图谱

表 4-4 衍射峰强度、峰位、晶粒尺寸与沉积速率的对应关系

Deposition rates(nm/s)		0.4	0.8	1.2
Diffraction Intensity (counts/s)	c(111)	1107	367	487
	c(200)	1226	869	1196
Diffraction peak(°)				
	c(200)	34.721	34.741	34.776
Crystallite size (nm)		15.2	15.0	14.7

图 4-23 所示为不同沉积速率下 YSZ 薄膜的 X 射线衍射谱, 表 4-4 所列晶粒尺寸及衍射峰强度与沉积速率的关系。由图 4-24 结合表 4-4 数据可以看出, 沉积速率较低时, 薄膜也已经明显结晶, 明显的衍射峰位在 30° , 35° , 50° , 60° 左右, 分别对应于立方相 (111), (200), (220) 和 (311) 晶面。随着沉积速率的增加, 所出现的衍射峰晶面没有变化, 但晶面所对应的衍射峰强度有所变化。这说明当加入 12mol% Y_2O_3 时, 薄膜的晶相已经稳定为立方相, 但是薄膜的不同晶面的择优生长取向会发生变化。当沉积速率为 0.4nm/s 时, 薄膜 C(111) 和 C(200) 晶面的衍射峰都较强, 平均晶粒尺寸 15.2nm, 当沉积速率增大为 0.8nm/s 时, 薄膜沿 C(200) 晶面择优生长, 平均晶粒尺寸 15nm, 当沉积速率进一步增大为 1.2nm/s 时, 薄膜仍沿 C(200) 晶面择优生长, 平均晶粒尺寸 14.7nm, 且 C(200) 晶面衍射峰峰位随沉积速率的增加向右偏移。

YSZ 薄膜残余应力随沉积速率的变化如图 4-24 所示。由图可以看出, 在沉积温度及其它条件相同的情况下, 所选择沉积速率的薄膜皆为张应力, 其张应力值随沉积速率增大而增加。当沉积速率为 1.2nm/s 时, 薄膜张应力值为

162MPa。当沉积速率为 0.4nm/s 时,薄膜具有最小的残余应力,其值为 82MPa。

薄膜残余应力的变化取决于薄膜微结构的变化。较高沉积速率下,沉积粒子的能流密度增大,表面粒子成核速率升高,但因为单位时间内到达表面的粒子数增多,没有充分的时间进行表面扩散,便就地沉积,使得随沉积速率增大,薄膜晶粒尺寸反而减小。根据 Hoffman^[102]提出的晶粒间界模型,平均晶粒尺寸的减小,晶粒比表面积增大,使得薄膜残余应力增大。另外,薄膜堆积密度随沉积速率的升高而增大,微孔中吸附水诱导压应力的减少也使得薄膜张应力增大。

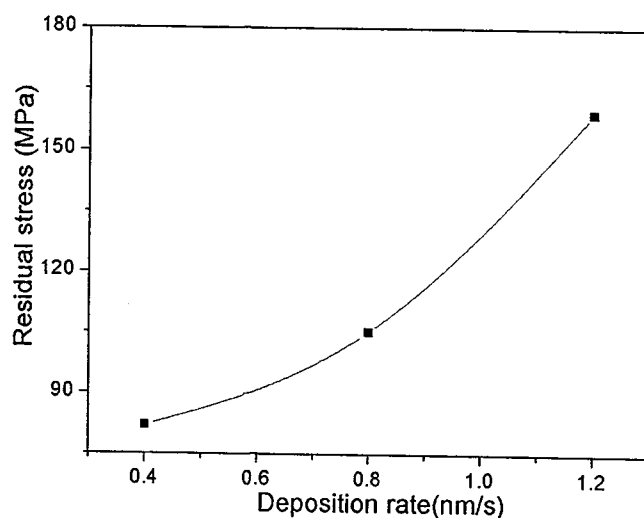


图 4-24 不同沉积速率下 YSZ 薄膜的应力曲线

4.5.2.3 薄膜厚度对 YSZ 薄膜残余应力及结构的影响

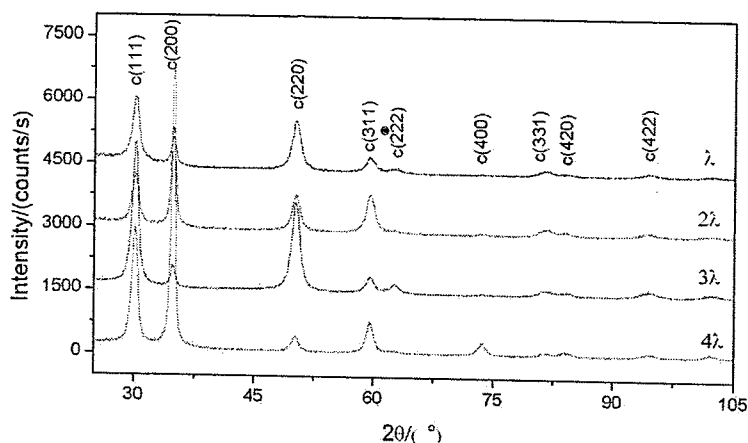


图 4-25 不同厚度的 YSZ 薄膜的 X 射线衍射图谱

图 4-25 所示为掠入射角度 0.5° , 不同厚度的 YSZ 薄膜的 X 射线衍射图谱。从图中看出, 当薄膜厚度为 λ 时, 薄膜已经为连续致密的薄膜, 出现明显的结

晶，为典型的立方相结构，且薄膜的结构趋于稳定。注意到随厚度的增加，薄膜样品的最强衍射峰位不同，这说明薄膜存在着严重的择优取向。对厚度为 λ 的样品（200）晶面进行了 Φ 扫描。图 4-26 是将 θ 、 2θ 角调整到 YSZ（200）晶面所对应的衍射角位置后，沿样品表面法线旋转测得的结果。图中显示在 Φ 角为 280° 左右时，（200）晶面的衍射峰强度最高，在 100° 左右时，所测试的衍射峰强度最低。图 4-27 为三个不同 Φ 角下，厚度为 λ 的样品的掠入射 X 射线衍射图谱。图中显示在不同 Φ 角下，同一样品的衍射峰强度会明显不一样，但是衍射峰的位置不变。

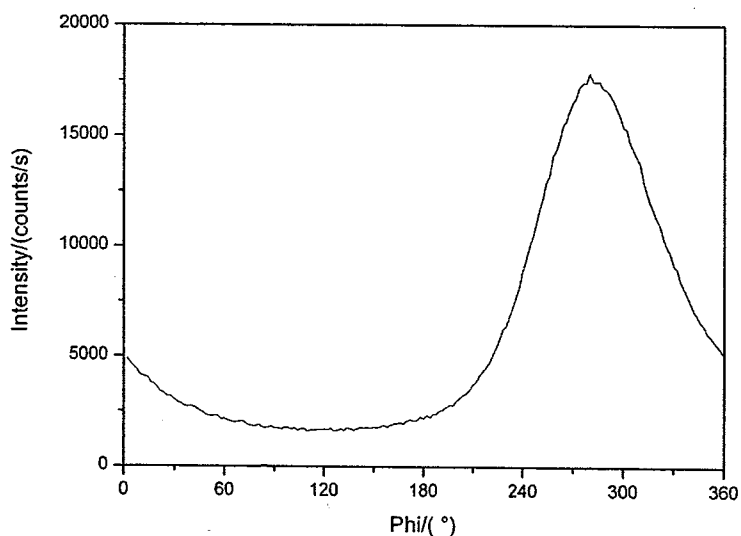


图 4-26 厚度为 λ 的样品（200）晶面 Φ 扫描图

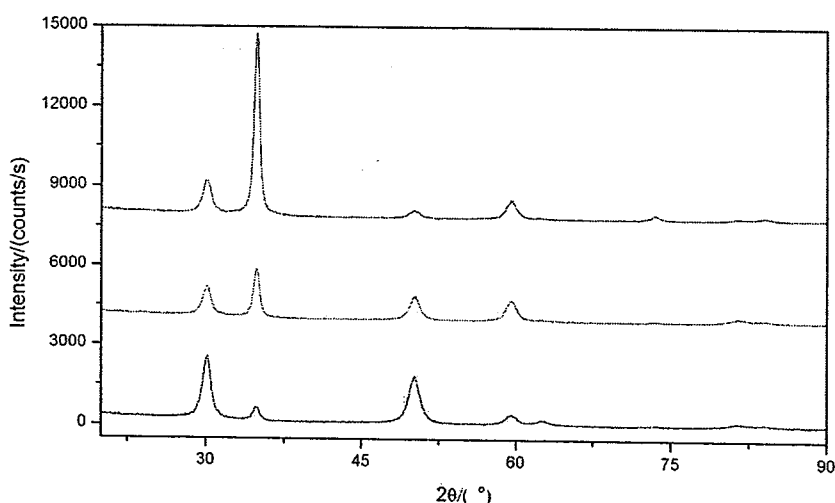


图 4-27 不同 Φ 角下，厚度为 λ 的样品的掠入射 X 射线衍射图谱

不同沉积厚度的薄膜，干涉仪表征的应力与沉积厚度的关系曲线如图 4-28 所示。可以看出，不同厚度的薄膜中的残余应力为张应力，其值基本保持在

100MPa 左右, 且应力值的差异在仪器的误差范围内。这一事实表明当薄膜沉积到光学厚度 λ 后, 其残余应力趋于稳定。从上一节的讨论分析可知, 对于在 300℃沉积的 YSZ 薄膜, 由于 Y_2O_3 加入, 低价阳离子 Y^{3+} 取代 Zr^{4+} 离子的位置时, 为了保持材料的局部电中性而在点阵中引入氧空位, 分布在 ZrO_2 内锆离子周围的空位不仅降低了局部氧氧之间的排斥力, 而且释放了部分层间应力, 使得薄膜本征应力减少; 从而热应力对薄膜总的残余应力起着很大的影响作用, 总的残余应力为张应力。

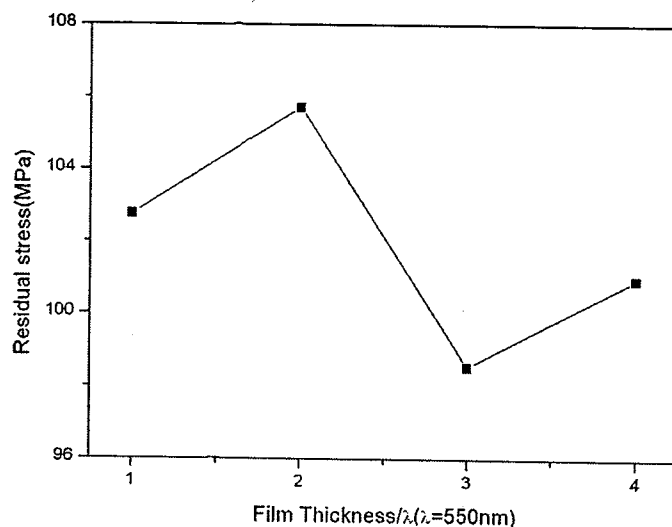
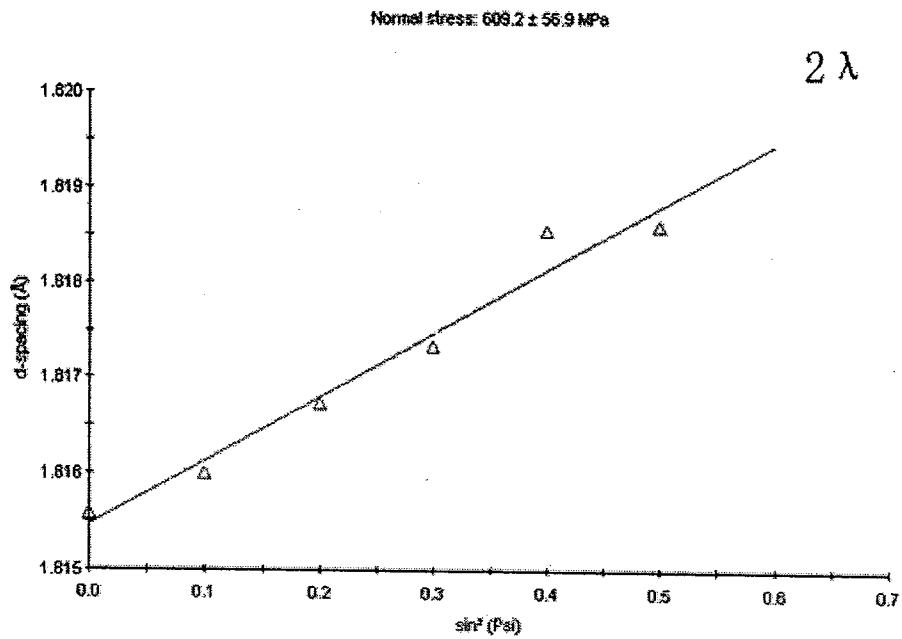
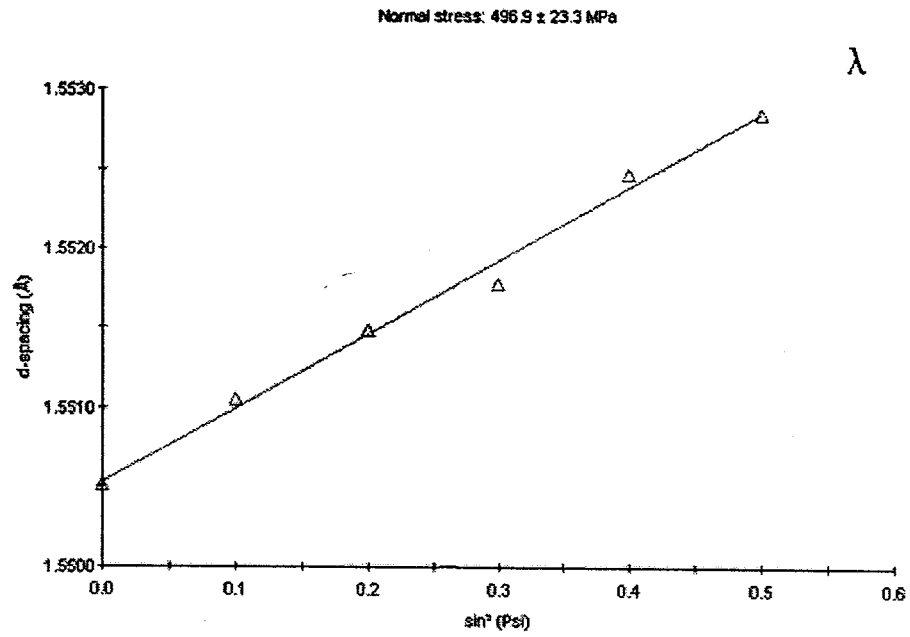


图 4-28 不同厚度 YSZ 薄膜的残余应力

对不同厚度的薄膜, 分别采用 X 射线侧倾法和掠入射多个衍射峰的方法表征其应力。X 射线侧倾法选用衍射晶面 (220) 的衍射峰作为研究对象峰, 为了减少实验误差, 选取 ψ 角时对应 $\sin^2\psi$ 的取值为 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6 (因为 ψ - $\sin^2\psi$ 不成线性关系)。不同厚度的样品侧倾法 $2\theta \sim \sin^2\psi$ 曲线如图 4-29 所示, 图中表明此方法下测试的不同 ψ 角测试的 d 与 $\sin^2\psi$ 成直线关系, 其测量的相对误差较小。应力结果如表 4-5 所示, 侧倾法表征的不同厚度的薄膜应力基本相同, 且比干涉仪测试的结果大好几倍。不同厚度的掠入射多个衍射峰方法(掠入射角为 0.5°时)获得的应变 Δd 与 $\sin^2\psi$ 的曲线及相应的应力值如图 4-30 所示。从图中可以看出, 不同厚度薄膜的应变与 $\sin^2\psi$ 的曲线不能很好的满足线性关系, 不同 ψ 角测试的数据点较均匀的分散在拟合曲线的两边, 其仪器的相对误差较大。应力结果显示掠入射多个衍射峰测量的薄膜都为张应力, 应力大小相差很大, 光学厚度为 λ 和 2λ 薄膜应力大致相同, 光学厚度为 3λ 的薄膜应力趋向为零, 光学厚度为 4λ 薄膜应力值较大。这可能是薄膜存在应力梯度, 在掠入射角为 0.5°时, X 射线已穿透光学厚度为 2λ 的薄膜, 其应力为整个膜层应力的应力, 而对光学厚度为 4λ 的薄膜, 获得的应力是 X 射线穿透的部分薄膜的信息。目前对这一现象的解释需做更深入细致的工作加以佐证。



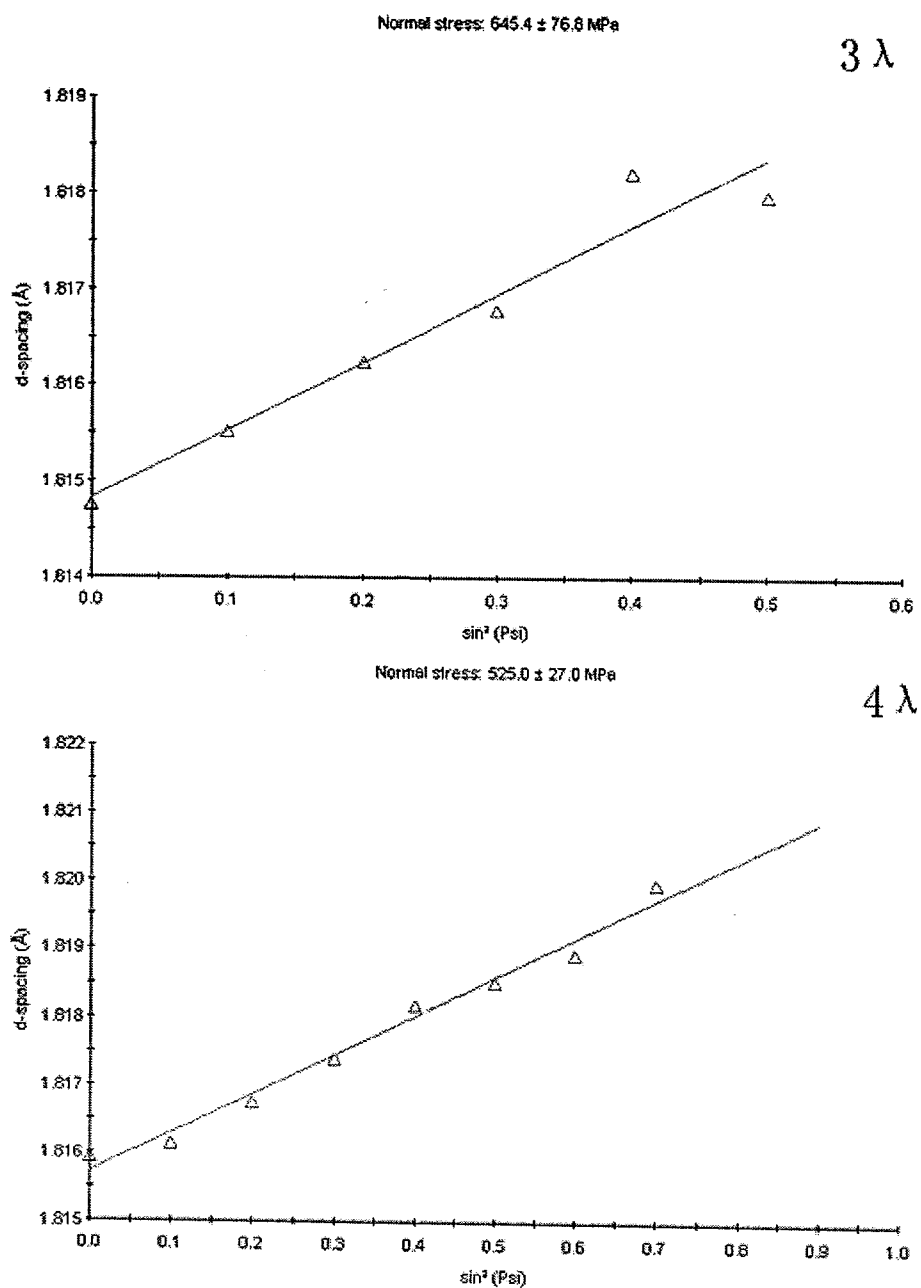
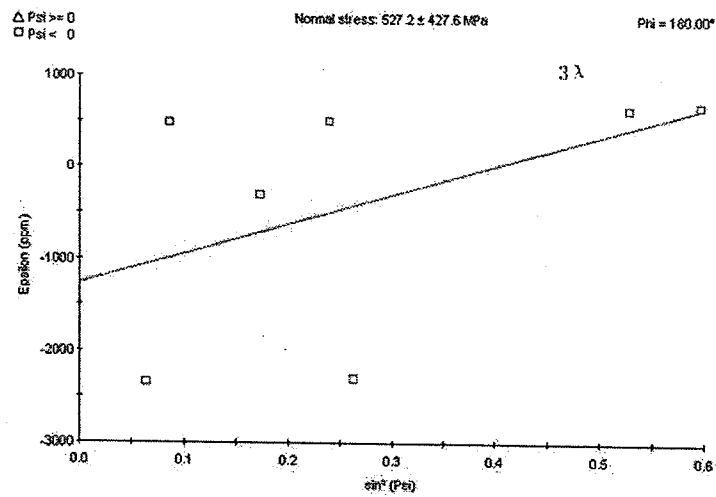
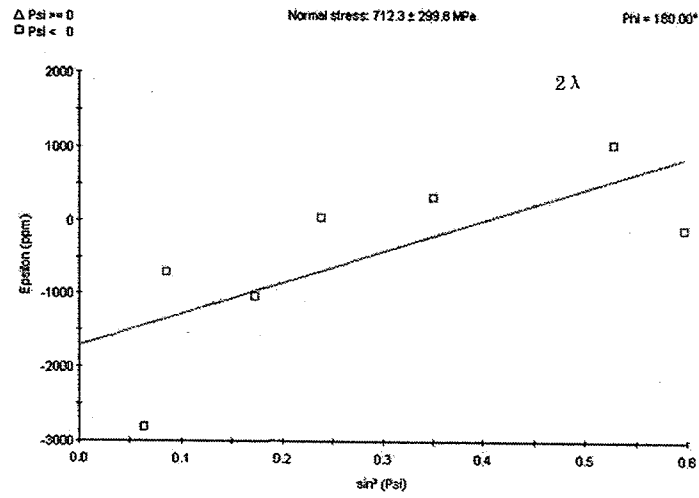
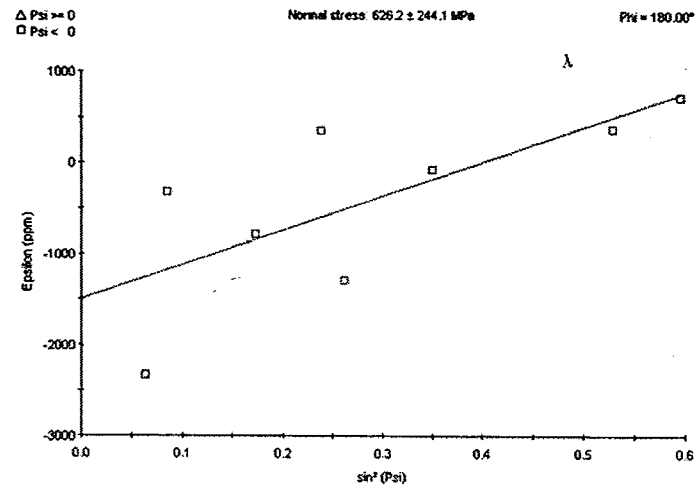


图 4-29 不同厚度的样品侧倾法 $2\theta \sim \sin^2\psi$ 曲线



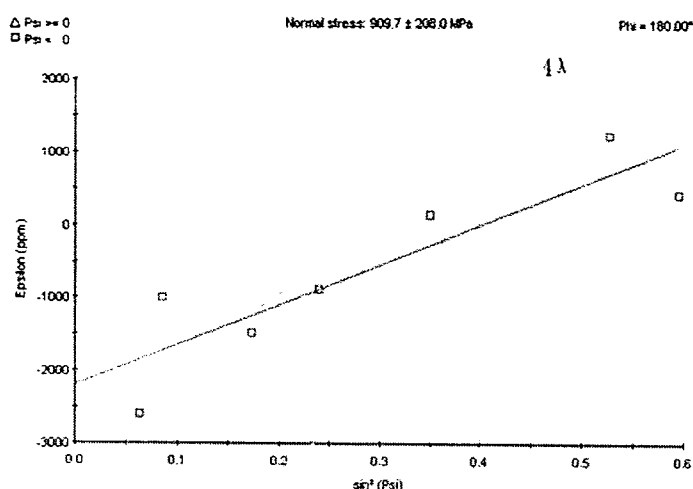

 图 4-30 不同厚度的样品掠入射侧倾法 $2\theta \sim \sin^2\psi$ 曲线

表 4-5 不同测量方法测试的不同厚度薄膜的应力

样品	厚度 (nm)	掠入射多个衍射峰 方法 (MPa)	侧倾法 (MPa)	干涉仪法 (MPa)
λ	275	627.9 ± 270.4	496.9 ± 23.3	102.76
2λ	560	712.3 ± 299.1	609.2 ± 56.9	105.71
3λ	860	527.2 ± 427.6	645.4 ± 76.8	98.53
4λ	1040	909.7 ± 208.0	676.3 ± 67.5	100.96

4.6 本章小结

本章主要研究了利用掺杂材料, 在 ZrO_2 膜料中添加不同含量的 Y_2O_3 后, 不同 Y_2O_3 加入量对制备的 YSZ 薄膜 (Y_2O_3 稳定的 ZrO_2 薄膜) 光学、结构及应力的影响, 并研究了不同工艺条件对不同 Y_2O_3 含量的 YSZ 薄膜应力和结构的影响, 探讨了应力与结构的关系。主要的结论如下:

(1) X 射线能谱仪对薄膜样品元素测量结果表明, 不同 Y_2O_3 含量的 YSZ 膜料是稳定的, 在薄膜制备过程中没有发生损耗, 薄膜样品中的 Y_2O_3 的摩尔含量与所制备的镀膜材料 Y_2O_3 的含量基本一致。

(2) YSZ 薄膜的折射率随着 Y_2O_3 加入量的增加而降低, 在不改变光谱性能的基础上, 通过 Y_2O_3 的加入可以在一定的范围内得到较宽范围的折射率, 方便实现生产中材料的折射率匹配的要求。

(3) 在沉积温度为 200°C 时, 纯 ZrO_2 薄膜为非晶, 应力性质为张应力,

主要为热应力的贡献, 添加不同含量的 Y_2O_3 , 薄膜逐渐结晶, 应力性质从张应力向压应力转变, 这是由于薄膜结构的变化引起内应力增大导致的。在沉积温度为 300°C 时, 纯 ZrO_2 薄膜为单斜相与四方相混合结构, 应力性质为压应力, 主要为内应力的贡献, 添加不同含量的 Y_2O_3 , 薄膜为单一的立方相, 应力性质从压应力向张应力转变, 这是由于薄膜结构的多型体相变引起内应力减少, 热应力(张应力)对薄膜的影响增大导致的。这说明把 Y_2O_3 加入 ZrO_2 中, 可以改变薄膜的应力状态, 薄膜中的残余应力与薄膜沉积过程中微结构的变化有密切关系。

(4) 薄膜的应力和结构之间相互联系, 一方面结构决定应力, 对于本实验条件下, 不同沉积工艺(氧分压、沉积速率及薄膜厚度的改变)下的 7mol% 的 YSZ 和 12mol% 的 YSZ 薄膜, 其结构都为稳定的立方相结构, 薄膜中的应力性质皆为张应力; 应力值的改变受沉积工艺引起的择优取向, 晶粒尺寸, 堆积密度的影响。另一方面, 残余应力也会反过来影响薄膜结构, 应力会引起薄膜择优取向的异常。薄膜的应力最终由沉积工艺下薄膜的结构决定, 所以可以选择合适的工艺参数来改变薄膜的结构, 从而达到调控薄膜应力的目的。

(5) 对结晶较好的不同 Y_2O_3 含量的 YSZ 薄膜, 利用 X 射线侧倾法获得的薄膜应力性质及变化的趋势跟干涉仪法测量的结果相同。对高度择优取向的不同厚度的 YSZ 薄膜, 侧倾法可获得较好的应力结果, 掠入射多个衍射峰方法测量的结果误差范围大。

5 多层膜应力实验研究

5.1 引言

实验和研究表明,在某些情况下单层薄膜并不能提供充分的表面性能,在这种情况下,由基体、中间层和表面层的恰当组合形成的表面多层膜体系往往显示出更多的优越性。多层膜的研究是近 30 多年开展起来的。它是表面工程、薄膜技术深入发展的结果。在多层膜的应用中,残余应力是一个必须考虑而且需要最终控制的参数。近年来,人们常通过退火、添加缓冲层等办法控制多层膜中的应力。在镀制多层高反、增透或其它介质膜的过程中,膜料应力性质相同,这样就会增大整个膜层的应力,导致薄膜破裂或脱落。利用应变相消的原理,在膜层与膜层之间再沉积一层薄膜,控制工艺使膜内呈现与结构薄膜相反的应力状态,来缓解应力带来的破坏作用^[103,104,105]。Richter^[107]探讨了镀在硅激光反射镜上的($\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$)多层高反膜中应力减小的可能性,在这篇文献中,作者分别将 Nb_2O_5 和 SiO_2 单层膜的应力性质及基板温度基板偏压等工艺参数对应力的影响进行了对比,讨论了这两种材料组合成多层膜的可能性及工艺参数对应力的补偿程度。结果发现仅仅通过控制工艺参数来补偿应力是不可能的,建议用具有较高张应力和较低密度的金属铬作为隔层,实验效果较好。J.F. Geisz^[108]等人对溅射沉积在硅基底上的 W/C 多层膜中的应力及退火对其中的应力释放的影响做了研究,指出溅射沉积的 W/C 多层膜中的应力为压应力,对样品在 500℃ 下退火并没有明显的应力释放,但是当将镀有 W 缓冲层的样品进行退火时则出现了明显的应力释放,这主要是因为退火过程中 W 缓冲层中出现了 α -W 晶体的缘故。在前两章对单层膜研究的基础上,可知在一定的工艺条件下,YSZ 和 SiO_2 膜层分别表现为张应力和压应力,本章初步研究了在基底上沉积应力性质相反的两种薄膜(YSZ 和 SiO_2),通过调节两种材料不同光学厚度比例,YSZ/ SiO_2 多层膜残余应力的变化情况,探讨了调控方法的可行性,并利用 X 射线掠入射衍射方法初步分析了薄膜结构沿薄膜厚度方向的变化趋势。

5.2 样品制备

YSZ/ SiO_2 薄膜样品制备是在 ZZS-550F 型箱式真空镀膜机中由电子束蒸发沉积进行的,基底为 $\Phi 30\text{mm} \times 3\text{mm}$ 的 BK7 玻璃片。在沉积过程中烘烤温度设

定为 300℃；本底真空度为 2.0×10^{-3} Pa，YSZ 和 SiO_2 沉积速率分别大约为 0.45nm/s 和 0.75nm/s，本底真空度为 2.0×10^{-3} Pa，沉积膜层时 YSZ 和 SiO_2 氧分压分别调整为 1.0×10^{-2} Pa 和 5.0×10^{-3} Pa。多层膜由高(12mol%YSZ)、低(SiO_2)折射率材料交替沉积而成，膜厚控制采用 1/4 波长光控法，控制波长 $\lambda=550\text{nm}$ 。选择的膜系分别为 $(\text{HL})^4$ ， $\text{H3L}(\text{H2L})^3$ ， $(\text{H3L})^4$ 和 $(3\text{HL})^4$ ；也就是说，高、低折射率膜层光学膜厚比分别为 1、1/2、1/3、3。为了使 1:2 组合的膜层，在保证足够的光控下控制其厚度，在最初的高折射率材料上镀制了 3 层低折射率膜层。

5.3 实验结果与分析

5.3.1 材料厚度比率对 YSZ/ SiO_2 多层膜应力的影响

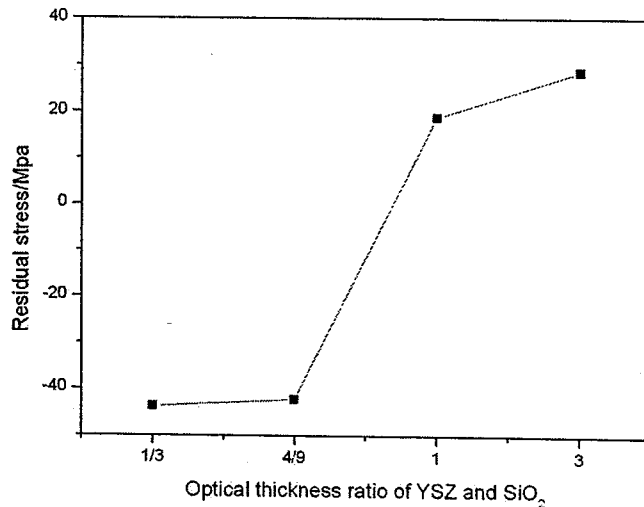


图 5-1 残余应力与两种材料光学厚度比率的关系

图 5-1 为多层膜的残余应力随 YSZ 和 SiO_2 光学厚度比率变化曲线，当 YSZ 和 SiO_2 光学厚度比率为 1:3 时，多层膜的残余应力为较大的压应力，随着光学厚度比率的增加，压应力值逐渐减小，当光学厚度比率增加到 1:1 时，残余应力发展为张应力，且张应力随光学厚度比率的增加而稍有增加。

多层膜的应力值由膜层内应力和界面应力两部分组成。对于一个由材料 A 和材料 B 交替组成的周期性多层膜，假设每个周期内材料 A 和材料 B 的厚度分别为 d_A 和 d_B ，膜层内的应力分别为 σ_A 和 σ_B ，多层膜总的残余应力可以用下式表示^[106]：

$$\sigma = \left(\frac{d_A}{\lambda} \sigma_A + \frac{d_B}{\lambda} \sigma_B \right) + \frac{N}{d_f} f_{AB} \quad (5-1)$$

式中 λ 是一个重复周期的薄膜厚度, N 是界面数, f_{AB} 是界面应力, d_f 为多层膜的总厚度。式子的第一项为各个膜层的平均应力, 第二项为平均界面应力。由第三、四章中的结果可知 YSZ 和 SiO_2 膜层分别表现出张应力和压应力, 所以就可以通过调节 d_A 和 d_B 的比例关系对总的应力进行调控。随着光学厚度比率的增大, 表现为张应力的 YSZ 膜层在整个多层膜中的影响力增大, 所以多层膜总的残余应力逐渐向张应力方向发展。

由于 X 射线在介质材料中的折射率比 1 略小, 当 X 射线对于介质表面的掠入射角小于某个临界角后, X 射线不再进入介质, 而是全部反射出来 (吸收会损失掉部分 X 射线)。根据折射率定律, 容易得到临界角 α_c 为:

$$\alpha_c = \sqrt{\frac{N_A \gamma_e \rho Z}{\pi A}} \lambda \quad (5-2)$$

对公式 (5-2) 作变形处理, 在已知材料临界角的情况下, 可计算出薄膜的密度^[107]。

$$\rho = \frac{\alpha_c^2 \lambda^2 \pi A}{N_A \gamma_e Z} \quad (5-3)$$

式中 N_A 是阿伏伽德罗常量, γ_e 和 ρ 分别为电子的经典半径和材料的质量密度, Z 和 A 分别为材料的原子序数和原子质量, λ 表示 X 射线的波长, 上式略去了原子散射因子的色散修正项。对波长为 $1.54\text{\AA}$ 的 X 射线, SiO_2 和 YSZ 材料的理论临界角分别为 0.21° 和 0.321° (表 5-1 为两种材料相应计算参数的取值)。

表 5-1 SiO_2 和 YSZ 材料临界角相应计算参数的取值

参数的取值	临界角 (计算)	临界角 (测量)
$\gamma_e=2.817938 \times 10^{-13} \text{cm}$ $\rho=5.40 \text{g/cm}^3$ $Z_{\text{YSZ}}=56$ $A=123 \text{g/mol}$ $N_A=6.023 \times 10^{23} / \text{mol}$	0.321°	0.28°
$\gamma_e=2.817938 \times 10^{-13} \text{cm}$ $\rho=2.1 \text{g/cm}^3$ $Z_{\text{SiO}_2}=30$ $A=60 \text{g/mol}$ $N_A=6.023 \times 10^{23} / \text{mol}$	0.21°	0.20°

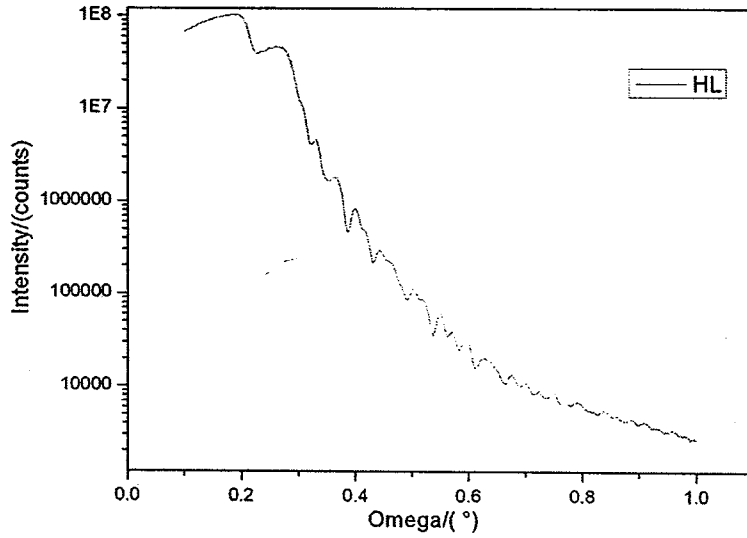
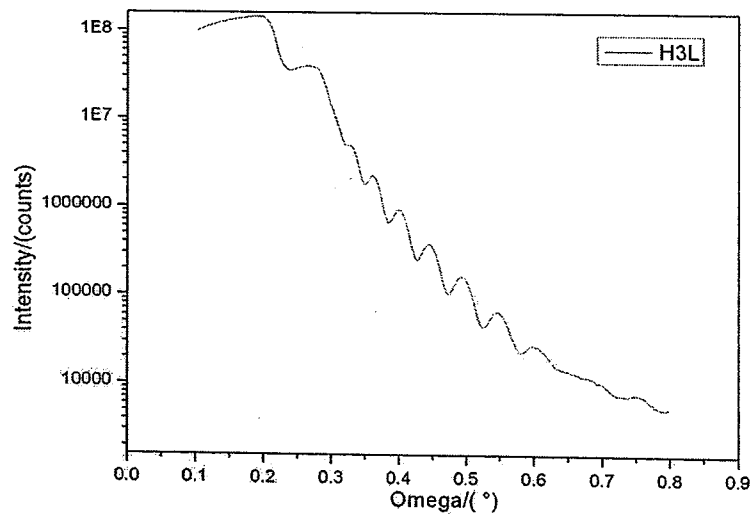


图 5-2 光学厚度比率 1:1 的多层膜的 X 射线反射图谱

图 5-2 为光学厚度比率 1:1 的多层膜的 X 射线反射图谱，由反射曲线得到的 SiO_2 和 YSZ 薄膜的临界角分别为 0.2° 和 0.28° ，比相应的计算临界角要低。由公式 (5-3) 计算了 SiO_2 和 YSZ 材料的密度分别为 1.89 g/cm^3 ， 4.21 g/cm^3 。对其他三组不同光学厚度比率的多层膜也作了 X 射线反射率测量（图 5-3 所示），由曲线获得的 SiO_2 和 YSZ 薄膜的临界角大致相同（多层膜的 X 射线反射率曲线可以反映薄膜的密度，厚度，表面的粗糙度等结构参数，由于作者的知识水平有限，这些参数未能给出）。



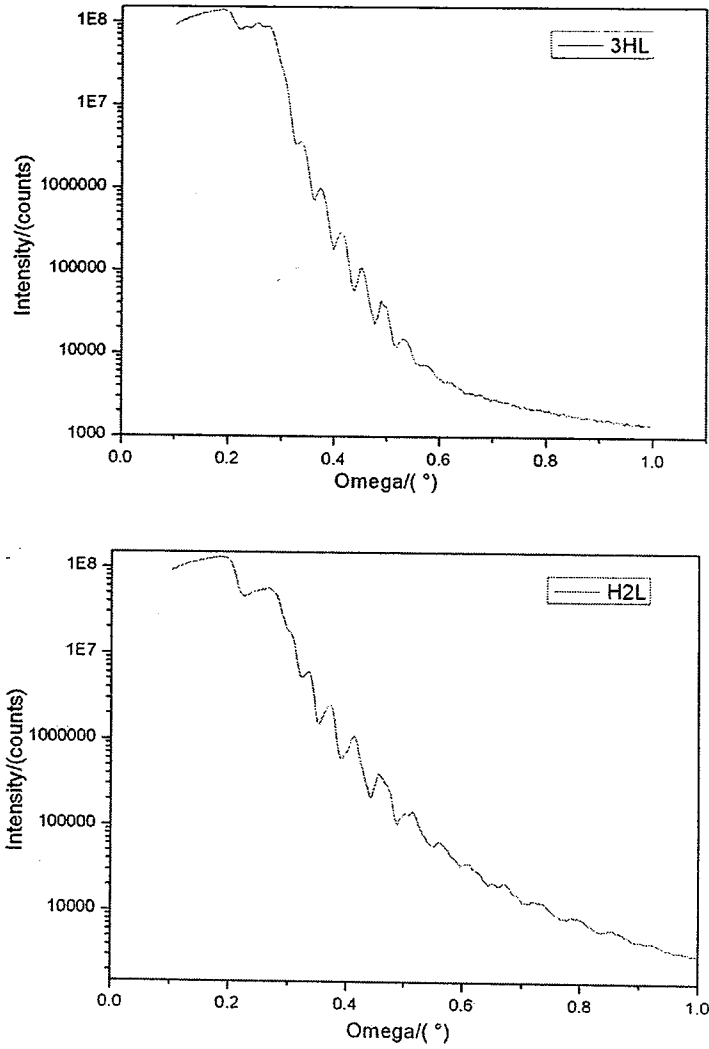


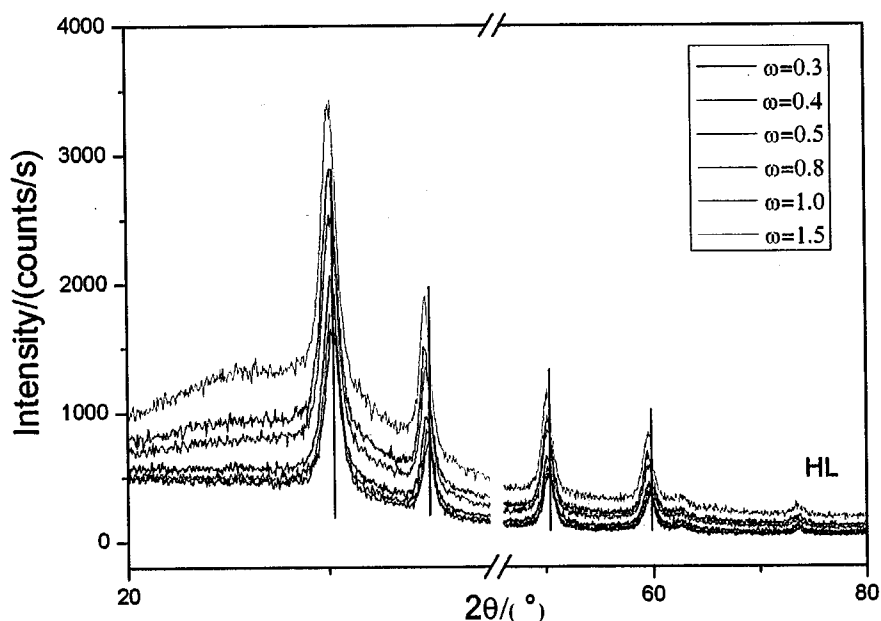
图 5-3 不同光学厚度比率多层膜的 X 射线反射图谱

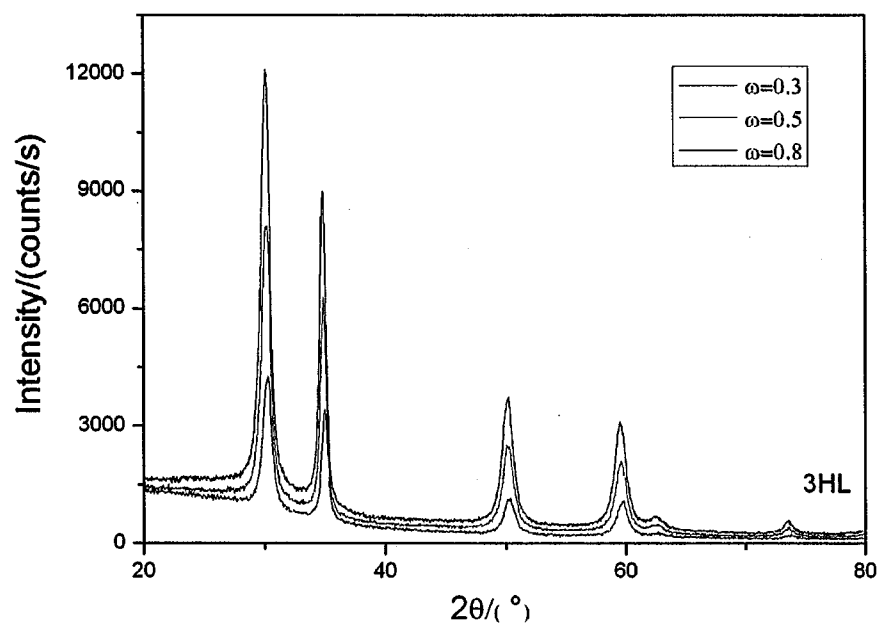
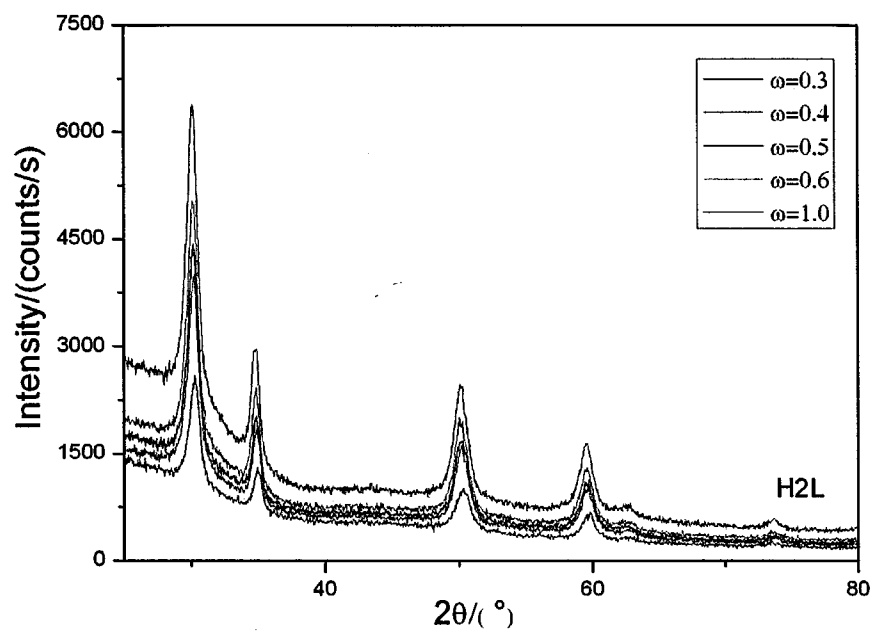
掠入射 X 射线衍射是对材料表层结构信息敏感的实验技术。当掠入射角 α_i 大于 α_c 时, 穿透深度取决于线吸收系数 μ (与材料的密度成正比), 可表示为^[108]:

$$L = \frac{1}{2\mu} \sin \alpha_i \quad (5-4)$$

由此可见, 通过改变掠入射角 α_i 可以改变 X 射线在介质中的穿透深度, 从而得到样品内部不同深度处的结构信息。对于由 YSZ 和 SiO_2 组成的多层膜, 根据公式(5-4), 利用反射率曲线获得的两种材料的密度, 粗略计算了当掠入射角为 1° 时, X 射线能穿透两种材料的深度大约为 250nm 和 556nm, 这与实际的 X 射线掠入射测量的结果不一致。其原因是薄膜材料的吸收系数比相应体材料的系数小很多。在此不能确切的得到不同掠入射角度下, X 射线穿透的厚度, 只能定性的分析薄膜不同深度的结构、应力等信息。

图 5-4 为不同光学厚度比率的多层膜不同掠入射角的 X 射线衍射图谱。注意到 SiO_2 膜层均为非晶结构，图谱中明显的衍射峰位为 YSZ 薄膜的立方相结构。随掠入射角的增大，X 射线穿透的深度变大，参与衍射的物质越多，所获得的衍射峰强度增强。对于光学厚度比率为 1:1 的多层膜，当掠入射角度增大为 1.5° 时，在 28° 附件明显出现了 K9 衬底的非晶玻包，说明此时 X 射线已经穿透整个膜层；并且随掠入射角的增大，衍射峰位向左偏移。结合样品在不同掠入射角度时所对应的最强衍射峰位图谱（图 5-5），可以看出，当掠入射角为 0.3° 时，X 射线穿透薄膜深度较浅，最强衍射峰位为 30.2609° ，大于标准卡片所对应的峰位值（ 30.119° ），说明薄膜表层处在张应力状态下，当掠入射角逐渐增大时，最强衍射峰位逐渐减少，说明受 SiO_2 薄膜压应力及界面应力的作用，薄膜平均张应力减少，当掠入射角为 0.8° 时，最强衍射峰位为 30.0955° ，小于标准卡片所对应的峰位值（ 30.119° ），说明此时 X 射线穿透深度的薄膜处在压应力状态下，当掠入射角继续增大到非晶衬底的玻包出现时，此时 X 射线穿透已穿透整个薄膜，最强衍射峰位为 30.2023° ，稍大于标准卡片所对应的峰位值（ 30.119° ），说明整个薄膜处在张应力状态下。其他三组不同光学厚度比率的多层膜也出现类似的现象。下面分别加以分析。





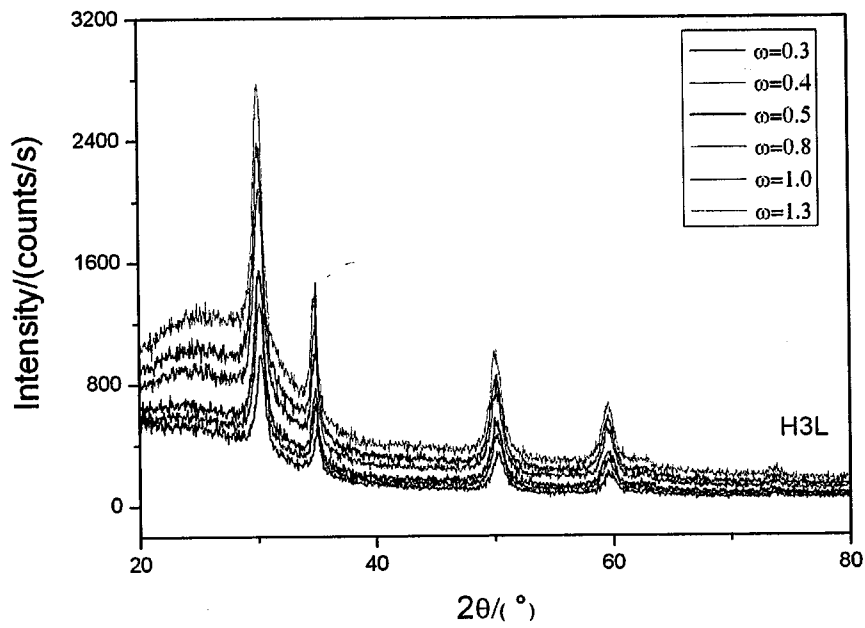
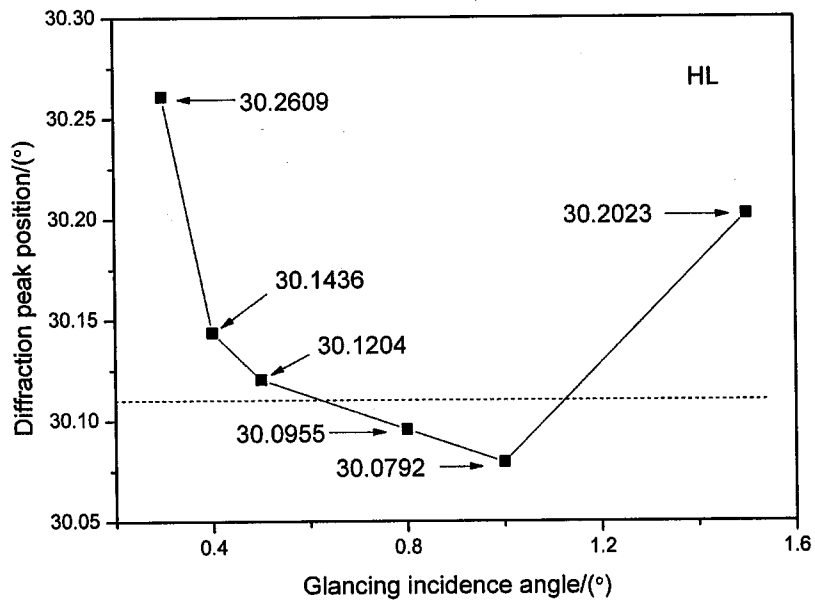
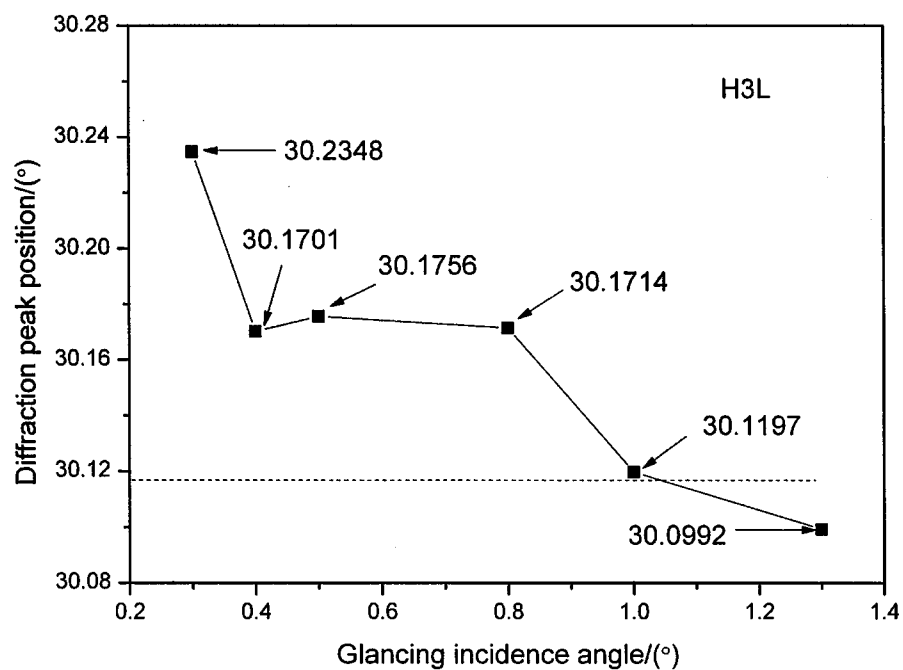
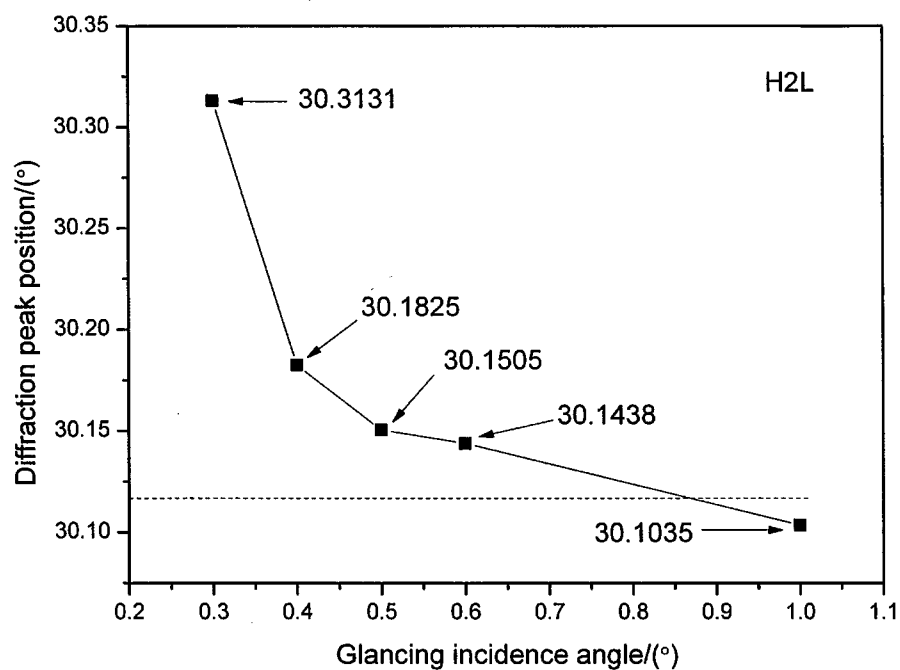


图 5-4 多层膜不同掠入射角的 X 射线衍射图谱





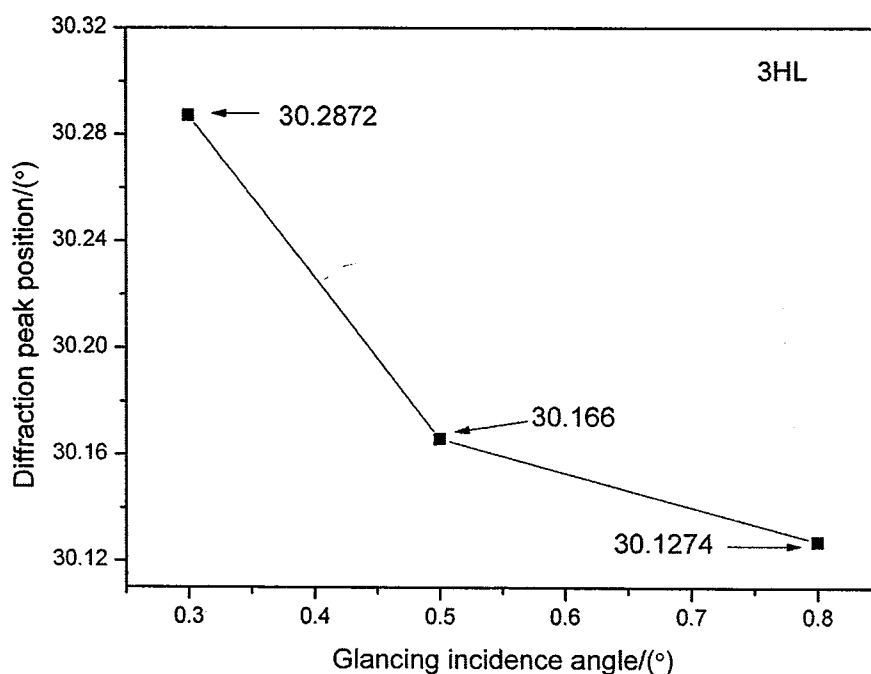


图 5-5 不同光学厚度比率的多层膜最强衍射峰位与掠入射角度时所对应的关系

对于光学厚度比率为 1: 2 的多层膜, 当掠入射角度增大为 1° 时, 衬底非晶玻包的信息已经明显显现, 说明此时 X 射线已经穿透整个膜层; 并且随掠入射角的增大, 衍射峰位向左偏移。当掠入射角为 0.3° 时, 最强衍射峰位为 30.3131° , 大于标准卡片所对应的峰位值 (30.119°), X 射线穿透深度的薄膜处在张应力状态下, 当掠入射角逐渐增大时, 最强衍射峰位逐渐减少, 说明 X 射线穿透深度薄膜平均张应力减少, 当掠入射角为 1° 时, 最强衍射峰位为 30.1035° , 小于标准卡片所对应的峰位值 (30.119°), 表明整个的薄膜处于压应力状态下。

对于光学厚度比率为 1: 3 的多层膜, 当掠入射角度增大为 0.8° 时, 衬底非晶玻包的信息就已经显现, 并且随掠入射角的增大, 衍射峰位向左偏移。在掠入射角小于 1° 时, 最强衍射峰位大于标准卡片所对应的峰位值 (30.119°), X 射线穿透深度的薄膜处在张应力状态下, 且平均张应力随 X 射线穿透薄膜厚度而降低。当掠入射角为 1° 时, 最强衍射峰位几乎与标准值相等, 表明此厚度时, 平均薄膜应力为零; 当掠入射角增大为 1.3° 时, 最强衍射峰位为 30.0992° , 小于标准卡片所对应的峰位值 (30.119°), 表明此厚度时, 薄膜处于压应力状态下。同时这种现象也说明空白基底存在着预应力。

对于光学厚度比率为 3: 1 的多层膜, 未完全测试整个厚度薄膜的信息。当掠入射角度增大为 0.8° 时, 衬底非晶玻包的信息没有明显显现, 随掠入射角的增大, 衍射峰位也出现向左偏移的现象, 当掠入射角增大为 0.8° 时, 最强衍射峰位仍大于标准卡片所对应的峰位值 (30.119°), 表明 X 射线穿透深度的薄膜处在张应力状态下。

综上所述,掠入射X射线衍射可定性的给出薄膜深度方向的应力变化信息。为此,为获得确定的应力值随薄膜深度的变化,尝试用掠入射多个衍射峰的方法表征了薄膜应力大小。对不同光学厚度比率的多层膜,选用了四个不同掠入射角度进行了测试,并利用 X'Pert Stress Plus 软件,选取薄膜的弹性系数 ($S_1=-1.88\text{GPa}$, $1/2S_2=7.12\text{GPa}$) 获得了应力的结果(如表 5-2 所示)。从表中可以看出,在掠入射角度为 0.3° 时,四组薄膜皆为张应力,对于光学厚度比为 1: 2, 1: 3 和 3: 1 的多层膜应力值较大,随掠入射角的增大,四组薄膜张应力值逐渐下降。且注意到利用掠入射多个衍射峰的方法表征高掠入射角度下的薄膜 ($>0.5^\circ$) 应力结果误差大,需尝试利用其他的方法测量。在这里,由于仪器的限制,未做更深入的工作,希望在以后进一步完善。

表 5-2 不同光学厚度比率的多层膜掠入射多个衍射峰应力结果

掠入射角 ($^\circ$)	应力值 (MPa)			
	(HL) ⁴	H3L(H2L) ³	(H3L) ⁴	(3HL) ⁴
0.3	734.9 $\pm$ 21.3	1524.7 $\pm$ 349.6	2297.9 $\pm$ 49	2289.5 $\pm$ 231.4
0.5	417.4 $\pm$ 29.6	335.0 $\pm$ 171.1	1156.8 $\pm$ 153.4	767.4 $\pm$ 81.0
0.8	169.6 $\pm$ 41.1	223.4 $\pm$ 234.3	627.0 $\pm$ 120.8	1082.6 $\pm$ 948.0
1.0	134 $\pm$ 164.4	135.9 $\pm$ 145.9	475.3 $\pm$ 229.7	751.9 $\pm$ 798.7

5.3.2 时效对 YSZ/SiO₂ 多层膜残余应力的影响

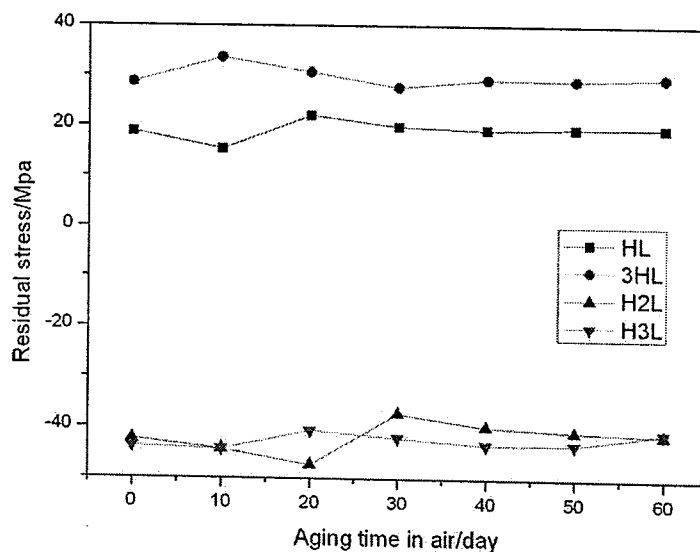


图 5-6 多层膜应力随时效时间的变化

将制备的不同组合周期的薄膜,放在干燥的室温环境中进行储存,并每隔一定时间用干涉仪对基底的曲率半径进行测量,观察薄膜应力随时效时间的变化。不同组合周期的多层膜残余应力随时效时间的关系曲线如图 5-6 所示。结

果发现,随着存放时间的延长,所有薄膜样品中的应力几乎不变,说明薄膜在沉积完成后,暴露大气中较短时间内,其应力趋于稳定,在随后的时效时间中,没有产生应力松弛,应力值稳定不变。这与多层膜横断面的微观结构有关,多层膜层与层之间有明显的界限,上层柱体与下层柱体并不完全连续,这种交错的结构使得薄膜应力趋于稳定。

5.4 本章小结

本章初步研究了通过改变两种应力性质相反的材料组合厚度比率对 YSZ/SiO₂ 多层膜的应力的影响,分析了多层膜不同深度的应力信息,讨论了应力演变和结构变化之间的关系,并研究了时效对多层膜应力的影响,主要得到了如下结论:

(1) 调节两种应力性质相反材料的厚度比率可以有效调节 YSZ/SiO₂ 多层膜的应力,随着 YSZ 与 SiO₂ 膜层厚度比率的增大,压应力值逐渐减小并最终发展为张应力。这意味着通过材料厚度比率的方法可以调控多层膜的应力。

(2) 通过改变掠入射角,测量了不同光学厚度比率的多层膜不同深度的结构信息,定性的给出了薄膜应力随深度变化的规律,发现薄膜微结构应变与最终残余应力表现出一致的变化趋势。对于光学厚度比率为 1:1 的多层膜,在低的掠入射角度下,X 射线所穿透深度的薄膜处在张应力状态下,且随掠入射角度的增大,平均张应力逐渐减少,当掠入射角为 0.8° 时,此时 X 射线穿透深度的薄膜应力性质为压应力,当掠入射角增大到 X 射线已穿透沉积膜层时,整个薄膜处在张应力状态下。对于光学厚度比率为 1:2 的多层膜,随掠入射角度增大,X 射线所穿透深度的薄膜平均张应力减少,最终整个的薄膜处于压应力状态下。对于光学厚度比率为 1:3 的多层膜,随 X 射线穿透基底深度的增加,薄膜应力由几乎零应力状态变为压应力。对于光学厚度比率为 3:1 的多层膜,其平均张应力随 X 射线穿透薄膜厚度而降低。

(3) 采用掠入射多个衍射峰的方法表征了多层膜不同深度中的应力大小。结果显示四组薄膜表层都处在较大的张应力状态下,随掠入射角度增大,X 射线穿透深度的薄膜平均张应力逐渐减少。注意到利用掠入射多个衍射峰的方法表征高掠入射角度下的薄膜(>0.5°) 应力结果误差大,需尝试利用其他的方法测量。

(4) 多层膜时效结果表明,薄膜在沉积完成后,暴露大气中较短时间内,其应力趋于稳定,在随后的时效时间中,应力值稳定不变。

6 全文工作总结

6.1 论文总结

由于薄膜总是生长在一定的衬底上的, 它们的成分和晶体结构一般是不同的, 因此必定存在着张应力或压应力, 这些残余应力几乎会对薄膜的所有性质产生影响, 如传输性质和磁性质等, 因此必须了解这种影响, 测定残余应力就是必需的。通过对薄膜应力进行系统的研究, 分析薄膜应力与其微观结构关系, 阐明应力的产生机制, 就可以通过建立相关的薄膜应力控制技术, 减小薄膜元件的形变, 提高元件的性能与使用寿命。本文利用干涉仪法和不同的 X 射线衍射应力测试方法对常用的光学薄膜中的应力进行了表征, 从微观结构的角度对应力的产生机理进行了分析, 探讨了薄膜微观结构与其应力之间的联系, 并对 YSZ/SiO₂ 组合多层膜中的应力在厚度方向的变化进行了初步实验研究。主要内容和结论如下:

1. 首先为获取能用 X 射线衍射方法表征的样品, 研究了沉积温度和退火温度对 ZrO₂ 薄膜结晶性能和应力的影响, 结果表明, 在沉积温度为 300℃或经 400℃退火后的 ZrO₂ 薄膜才出现明显的结晶, 结晶的薄膜为四方相与单斜相混合结构。随沉积温度升高, ZrO₂ 薄膜的应力性质由张应力逐渐向压应力转变, 对应薄膜的结构由非晶逐渐向单斜相和四方相混合结构转变。退火使薄膜结构的变化, 薄膜应力也相应的改变。对已结晶的 ZrO₂ 薄膜样品, 由于其结构的复杂性, 采用 X 射线同倾法与侧倾法不能获得确定的应力值。

2. 电子束蒸发和反应蒸发工艺制备的 HfO₂ 薄膜皆为张应力, 内应力对薄膜的残余应力起主要作用; 经离子束后处理, 薄膜的物相结构没有变化, 应力性质没有改变, 薄膜折射率提高, 同时堆积密度升高; 薄膜应力值变化来源于离子束后处理引起的薄膜微结构的变化。

3. 对 Y₂O₃、HfO₂ 和 TiO₂ 薄膜退火前后的应力与结构的关系进行了研究, 结果表明:

- 1) 300℃沉积的 Y₂O₃ 薄膜样品, 应力性质为压应力, HfO₂ 和 TiO₂ 薄膜样品皆为张应力; 经退火后, 薄膜的晶相结构没有变化, 薄膜应力性质没有改变, 只是应力值稍有减小。这是因为退火使结晶薄膜中产生本征应力的各种缺陷减少, 因此薄膜内应力降低。
- 2) 利用掠入射多个衍射峰的方法对 Y₂O₃ 和 TiO₂ 进行了应力表征, 结果表

明, 此方法对于 Y_2O_3 可获得较好的测试结果, 退火前后应力变化的趋势与干涉仪法测量的结果一致, 对于 TiO_2 , 由于选择的对象中包含有多个衍射峰重合, 测量的误差较大, 未能获得确定的应力结果。

4. 对 SiO_2 单层膜的应力实验表明, 随氧分压的升高, 残余应力由压应力变为张应力, 薄膜应力的转变与沉积薄膜的多孔结构与吸附的水分子复杂作用有关。通过改变沉积时的氧分压可以调整 SiO_2 薄膜中残余应力的性质和大小, 这对于组合要求基底变形最小的多层膜光学组件来说是非常有意义的。

5. 对 ZrO_2 材料中添加 Y_2O_3 后, 不同 Y_2O_3 加入量对 ZrO_2 薄膜光学、结构及应力的影响进行了研究, 并研究了不同工艺条件对不同 Y_2O_3 含量的 YSZ 薄膜应力和结构的影响, 结果表明:

- 1) 薄膜的折射率随着 Y_2O_3 的加入量的增加而降低, 在不改变光谱性能的基础上, 通过 Y_2O_3 的加入可以在一定的范围内得到较宽范围的折射率, 方便实现生产中材料的折射率匹配的要求。
- 2) 沉积温度为 200°C 时, 纯 ZrO_2 薄膜为非晶, 应力性质为张应力, 主要为热应力的贡献, 添加不同含量的 Y_2O_3 , 薄膜逐渐结晶, 应力性质从张应力向压应力的转变, 这是由于薄膜结构的变化引起内应力增大导致的。
- 3) 在沉积温度为 300°C 时, 纯 ZrO_2 薄膜为单斜相与四方相混合结构, 应力性质为压应力, 主要为内应力的贡献, 添加不同含量的 Y_2O_3 , 薄膜为单一的立方相, 应力性质从压应力向张应力的转变, 这是由于薄膜结构的多型体相变引起内应力减少, 热应力(张应力)对薄膜的影响增大导致的。在 ZrO_2 中掺杂 Y_2O_3 , 可以改变薄膜的应力状态, 薄膜中的残余应力与薄膜沉积过程中微结构的变化有密切关系。
- 4) 对于本实验条件下, 不同沉积工艺(氧分压、沉积速率及薄膜厚度的改变)下制备的 7mol% 的 YSZ 和 12mol% 的 YSZ 薄膜, 薄膜中的应力性质皆为张应力; 对应的薄膜结构都为稳定的立方相结构, 应力值的改变受沉积条件决定的择优取向, 晶粒尺寸, 堆积密度的影响。
- 5) 对结晶较好的不同 Y_2O_3 含量的 YSZ 薄膜, 利用 X 射线侧倾法表征的薄膜应力性质及变化趋势跟干涉仪法测量的结果相同。对高度择优取向的不同厚度的 YSZ 薄膜, 侧倾法可获得较好的应力结果, 掠入射多个衍射峰方法测量的结果误差范围大。
6. 初步研究了通过改变两种应力性质相反材料的组合厚度比例对 YSZ/ SiO_2 多层膜应力的影响, 分析了多层膜不同深度的应力信息, 主要结论如下:
 - 1) 通过调节 YSZ 和 SiO_2 膜层的光学厚度比率, 可以有效调控 YSZ/ SiO_2 多层膜的应力。当 YSZ 和 SiO_2 光学厚度比率为 1:3 时, 多层膜的残余应力为较大的压应力, 随着光学厚度比率的增加, 压应力值逐渐减小, 当光学厚度比率增加到 1:1 时, 残余应力发展为张应力, 且张应力随光学厚度比率的增加而稍有增加。
 - 2) 通过改变掠入射角, 测量了不同光学厚度比率的多层膜不同深度的结构信息, 定性的给出了薄膜应力随深度变化的规律, 发现薄膜微结构

应变与最终残余应力表现出一致的变化趋势。

- 3) 尝试用掠入射多个衍射峰的方法表征了多层膜不同深度的应力。结果显示四组薄膜表层都处在较大的张应力状态下, 随掠入射角度增大, X 射线穿透深度的薄膜平均张应力逐渐减少。注意到利用掠入射多个衍射峰的方法表征高掠入射角度下的薄膜 ($>0.5^\circ$) 应力结果误差大, 需尝试利用其他的方法测量。

6.2 创新点

1. 通过对 HfO_2 、 Y_2O_3 、 TiO_2 及不同 Y_2O_3 掺杂的 YSZ 薄膜应力随沉积条件变化的研究, 发现对于单相结构的薄膜, 物相结构不变, 薄膜的应力性质不变, 薄膜应力值的改变受沉积工艺决定的择优取向, 晶粒尺寸, 堆积密度等多种因素的影响。

2. 明确了掺杂不同含量的 Y_2O_3 对 ZrO_2 薄膜应力及结构影响的规律, 以及应力与结构之间关系。分析了掺杂 7mol% 和 12mol% Y_2O_3 的 ZrO_2 薄膜应力随工艺条件的变化规律, 并在结构上分析了应力变化的原因, 为制备低应力的此类薄膜提供了实验数据和工艺指导。

3. 采用不同的 X 射线衍射应力测试方法表征了 ZrO_2 、 Y_2O_3 、 TiO_2 及不同 Y_2O_3 掺杂的 ZrO_2 薄膜的 X 射线应力, 发现侧倾法适用于表征光学薄膜的应力, 掠入射多个衍射峰方法对无择优取向的薄膜可获得较好的测试结果。对 YSZ/ SiO_2 多层膜, 采用 X 射线掠入射衍射可定性的分析薄膜结构及应力随膜层深度变化的信息。

6.3 后续工作的建议

经过三年的摸索与实验, 对本课题有了一定的认识, 找出了几种薄膜应力随沉积工艺的变化规律, 初步探讨了薄膜应力与结构的关系。然而现有工作还不够深入细致, 还有很多工作值得去进一步研究, 为此对后续工作提出如下建议:

1. 在用 X 射线衍射方法表征光学薄膜的应力时, 应考虑织构的影响, 建立三维应力模型分析样品。为获得精确的应力值, 用 X 射线衍射仪测试分析衍射晶面的实际 X 射线弹性常数;
2. 为了研究结构与应力的关系, 应对薄膜的结构做全谱拟合精修, 并测量薄膜的 X 射线反射曲线, 得到薄膜厚度、电子密度、表面和界面粗糙度等信息;
3. 光学薄膜应力在厚度方向的表征工作仍需深入讨论, 可结合薄膜应力实时在线测量方法, 开展薄膜应力发展的研究;

4. 继续深入开展工艺条件对薄膜应力影响的研究,完善工艺条件对薄膜应力影响的实验数据,寻求稳定的制备可控应力的工艺;
5. 研究实际的环境时效对薄膜中应力的影响。