氧化硅薄膜中界面脱层协同演化导致的弯曲裂纹形貌形成

程赋, 马龙, 倪勇*

中国科学技术大学近代力学系, 中国科学院材料力学行为和 Design 重点实验室, 合肥 230027

*联系人, E-mail: yni@ustc.edu.cn

收稿日期: 2018-04-30; 接受日期: 2018-05-21; 网络出版日期: 2018-08-09

国家自然科学基金(编号: 11472262, 11672285)和中国科学院战略先导B专项子课题(编号: XDB22040502)资助项目

摘要 当薄膜以适当的黏附能结合在基底上时, 由于残余拉伸应力的作用, 薄膜会同时发生开裂和界面脱层, 从而形成许多不同寻常的裂纹形貌, 如螺旋、新月以及各种取向的条状. 在实验上采用溶胶凝胶法制备二氧化硅溶胶, 溶胶镀在玻璃基片上后, 通过高温干燥引入热应力, 得到了大量迥异的裂纹形貌, 如直线型裂纹网络、弯曲裂纹网络以及直线型裂纹与弯曲裂纹共存的裂纹网络. 光学显微镜和扫描电子显微镜观测显示弯曲裂纹与直裂纹的共存与转变和薄膜裂纹扩展是否伴随界面脱层密切相关. 对在不同薄膜厚度下得到的新月裂纹进行观测, 发现一定范围内新月裂纹波长与厚度之间存在线性关系. 本文也报道了一些其他的特殊裂纹形貌, 以及几种弯曲裂纹的生长过程. 最后提出了模拟界面脱层与开裂协同演化过程的相场方法, 期待未来进一步揭示弯曲裂纹形貌形成的更多细节.

关键词 氧化硅薄膜, 溶胶凝胶法, 裂纹形貌, 界面强度, 弯曲裂纹, 相场模拟

PACS: 68.55.-a, 46.50.+a, 83.85.St, 68.37.-d, 68.35.Np

1 引言

在工程应用中薄膜涂层通常作为一种增强基体表面性能的方式被广泛使用. 镀膜在电子半导体器件、热传感器件、磁性记录介质、光学滤光器、具有保护作用(防蚀)涂层等方面有重要的作用^[1,2]. 在薄膜制备或使用过程中, 由于残余应力的累积, 附着在基底上的薄膜、涂层或表面层通常发生各种模式的力学失效如: 脱层、断裂和屈曲等. 有时, 力学失效是两种或多

种模式的结合. 在残余压应力作用下, 薄膜屈曲会驱动界面脱层形成翘曲失效结构; 在残余拉应力作用下, 薄膜断裂也会伴随界面脱层^[3]. 薄膜与基底黏附较强时, 薄膜倾向于形成通道裂纹, 界面脱层不明显. 当薄膜以适当的黏附能结合在基底上时, 薄膜裂纹边缘产生显著的剪应力集中, 界面脱层会与薄膜开裂同时出现, 从而形成许多不同寻常的裂纹形貌, 甚至会出现一些时空有序的裂纹斑图. 界面脱层和薄膜开裂都会导致薄膜失效, 这对薄膜及相关器件的稳定性与寿命产生

引用格式: 程赋, 马龙, 倪勇. 氧化硅薄膜中界面脱层协同演化导致的弯曲裂纹形貌形成. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2018, 48: 094614
Cheng F, Ma L, Ni Y. Formation of wavy crack morphology in silicon oxide films due to collaborative interface debonding (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2018, 48: 094614, doi: [10.1360/SSPMA2018-00160](https://doi.org/10.1360/SSPMA2018-00160)

重要的影响. 薄膜断裂力学不仅需要研究各种断裂模式发生的临界条件, 也需要研究各种断裂模式下, 裂纹扩展的时空演化过程. 研究裂纹形貌不仅在微纳米工程中有潜在应用^[4], 而且对薄膜基底结构的疲劳寿命优化设计、评价和应用有着非常重要的意义^[5].

裂纹普遍存在于自然界和生活当中, 尽管裂纹扩展和偏转的准则已在传统的断裂力学专著中为人们所熟知, 然而有序的裂纹形貌形成等多裂纹路径问题常常引起研究者的兴趣^[6]. 最初引起人们关注的是准静态过程中周期性的波浪形裂纹. Yuse和Sano^[7]发现在热玻璃板上裂纹从直线生长到波浪形生长的转变. 他们发展了明确且可重复性高的研究裂纹生长的单轴热梯度方法, 即将样品从热炉移动到冷槽的方法. 后续更多研究者通过实验或模拟改变玻璃板的宽度, 发现在不同拉取速度和不同板宽下的裂纹生长扩展的变化规律, 认为玻璃板宽度的改变影响了板内弹性能储存的变化, 从而使得裂纹由直线变弯曲^[8-10]. 波浪形裂纹形貌在溶胶凝胶颗粒或大分子干燥制备的薄膜中也被发现^[11], 波浪形裂纹出现在两条直线裂纹间, 可视为有限宽度薄膜内的波浪形裂纹, 其产生机制与前述一致. 在薄膜-基底系统中, 由于薄膜体积收缩产生开裂, 多边形裂纹斑图较为常见, 裂纹相交时通常成 90° 或 120° ^[12,13]. Kattouf等人^[14]用实验方法制备金属氧化复合膜, 同时用数值模拟得到了周期性六边形裂纹, 显示六边形裂纹形貌是薄膜应变能释放率最大的结果. Elliman等人^[15]在硅基底上的无定形氧化硅薄膜中观察到了弯曲裂纹形貌, 揭示了晶体结构的各项异性的影响. Leung等人^[16]发现磷酸盐沉淀的水溶液干燥后的薄膜开裂过程中, 观测到了螺旋状弯曲裂纹, 发现弯曲裂纹与界面分层有关. Sendova和Willis^[17]通过匀胶机控制旋涂参数制备硅溶胶薄膜, 观测到了直线型、螺旋形、新月形、波浪形、锯齿形等有别于多边形裂纹斑图的形貌. 他们研究了薄膜厚度、固化时间和温度对锯齿、螺旋、闭合回路、或直线型等不同裂纹形貌形成的影响, 认为这些裂纹形貌与薄膜在干燥过程中应力不均匀造成的局部扭曲有关^[16]. 在外力作用下磁控溅射多层薄膜时也观测到了多种类似的弯曲裂纹形貌^[18]. Wan等人^[19]的实验观测到了薄膜裂纹扩展时伴随的界面脱层过程, 发现弯曲裂纹会导致不规则的界面脱层. 最近, Marthelot等人^[20,21]详细报道了薄膜基底系统中裂纹扩展与界面脱层协同发展导致的裂

纹自复制现象. 通过深入的实验研究和理论分析, 发现界面脱层和裂纹扩展同时进行, 后续裂纹扩展会对初始裂纹模式进行自发复制.

理论工作方面, 薄膜基底系统中薄膜裂纹扩展研究, 大都忽略了界面脱层的影响^[22]. 薄膜裂纹扩展可贯穿到基底内部或偏转到基底界面, 依赖于裂纹扩展驱动力与裂纹扩展阻力的相对大小^[23-25]. 在界面强度比较大时, 薄膜中倾向于形成通道裂纹, 其扩展的驱动力 $G = Z\sigma_R^2 h(1 - \nu_f) / E_f$ 取决于膜厚 h 、残余应力 σ_R 和弹性模量 E_f 的影响, 其中 Z 为无量纲参数, 与薄膜基底的模量比有关, ν_f 为薄膜的泊松比. 当界面强度适中的情况下, 通道裂纹伴随着显著的界面脱层, 形成复杂的三维裂纹扩展^[26], 解析手段面临不小的挑战. 通常有限元方法已广泛应用于裂纹扩展路径的模拟, 然而对于复杂的裂纹扩展分岔和斑图形成等拓扑结构发生显著变化的运动边值问题, 有限元方法仍有较大局限性^[27].

尽管前人的研究已认识到薄膜裂纹扩展与薄膜内的残余应力、薄膜厚度、基底和界面的力学性质密切相关, 例如薄膜裂纹偏转到界面的模型已揭示了裂纹扩展与界面脱层耦合初期的复杂性, 但是大多数断裂力学模型基于二维平面应变假设, 尚不能描述通道裂纹扩展与界面脱层如何相互作用导致复杂裂纹斑图的形成.

本文针对以上问题, 结合实验和理论模拟研究界面脱层对弯曲裂纹形貌形成的影响. 首先通过溶胶凝胶法制备氧化硅薄膜, 在光学显微镜下发现了弯曲裂纹与直裂纹的共存与转变, 并观测了初始裂纹形核后的生长演化过程. 利用扫描电子显微镜观测裂纹形貌的细节, 发现直线裂纹的形成只存在通道裂纹, 而弯曲裂纹是薄膜内通道裂纹与界面脱层协同扩展的结果, 初步解释了直线裂纹与弯曲裂纹转变与共存的机制. 随后, 在理论模拟方法上, 提出模拟界面脱层与开裂协同演化过程的相场方法, 期待后期研究中进一步揭示界面脱层与薄膜裂纹扩展交互作用的动力学特性.

2 实验制备与测试方法

2.1 样品的制备

采用溶胶凝胶法制备氧化硅溶胶, 将乙醇、正硅

酸四乙酯、去离子水按体积比为57.5:11:3.6的配比混合均匀, 滴加适量浓盐酸作为催化剂. 经磁力搅拌30 min后, 陈化60 min即形成氧化硅溶胶. 采用预先做了羟基化处理的载玻片(厚度为0.8 mm)作为基底在匀胶机上镀两层膜. 匀胶机最高转速为8000 r/min, 单次镀膜总时长在1 min以内. 对镀好第一层膜的样品进行预处理, 在箱式炉中用300°C加热30 min, 待样品冷却后取出, 镀第二层膜. 镀好第二层膜后同样把样品放在箱式炉中用300°C预处理30 min. 最后对镀有两层氧化硅薄膜的样品进行热处理, 在500°C加热30 min.

2.2 测试方法

分别采用Nikon-TIS倒置光学显微镜和SU8220型扫描电子显微镜(SEM)进行形貌观测, 扫描电子显微镜加速电压为3 kV.

3 观测结果与分析

3.1 裂纹整体形貌和初始生长演化过程

利用光学显微镜观测玻片上的氧化硅薄膜的表面, 发现不同表面处理方式和不同厚度的薄膜的整体裂纹形貌存在有明显变化.

图1显示了进行不同层间处理的样品呈现具有明显区别的裂纹形貌, 图中的标尺长度为100 μm . 图1(a)中样品在镀完第一层膜后再次进行了表面处理, 然后再镀第二层膜, 而图1(b)和(c)的样品在镀完第一层膜后未进行表面处理. 在光学显微镜下观测图1(a)的样品发现薄膜中形成了大量直线裂纹, 并构成直线裂纹网络. 图1(b)和(c)的样品中则出现了弯曲裂纹.

在图1(b)和(c)样品的制备过程中, 设置镀第二层膜时匀胶机转速分别为8000和2000 r/min. 图1(b)中显示薄膜形成了弯曲裂纹网络, 可以看出薄膜有明显的脱层, 裂开的膜层已经翘起, 此时测得薄膜厚度为827 nm. 图1(c)中的裂纹形貌显示制备的氧化硅薄膜基底体系中弯曲裂纹和直线裂纹完全耦合, 此时薄膜厚度为1.83 μm . 由经典的断裂力学理论可以得知, 薄膜厚度增大导致薄膜中裂纹扩展的驱动力增大, 从而出现直线型裂纹.

对表面进行羟基化处理导致镀膜时样品表面浸润, 样品与氧化硅溶胶间表面张力较小, 即样品表面黏附能力较强. 对于镀第二层膜时未进行羟基化表面处

图1 (网络版彩图)光学显微镜观测的不同薄膜的整体裂纹形貌, 标尺为100 μm . (a) 直裂纹网络; (b) 弯曲裂纹网络, 薄膜厚度为827 nm; (c) 直线裂纹与弯曲裂纹耦合, 薄膜厚度为1.83 μm

Figure 1 (Color online) The overall crack morphology observed by optical microscope, the scale bar is 100 μm . (a) Straight crack network; (b) wavy crack network with film thickness of 827 nm; (c) the coupling of straight cracks and wavy cracks with film thickness of 1.83 μm .

理的样品, 溶胶与第一层膜的表面张力比羟基化处理后的大许多, 此时表面的黏附能力也相对较弱. 对于黏附强度不一致的样品, 薄膜中裂纹类型随着界面性质变化的趋势也与图1所示类似, 随着表面黏附能力变强, 裂纹形貌由弯曲裂纹网络转变为直线型裂纹网络.

实验上还用光学显微镜观测到了裂纹形核处的初始生长演化模式, 如图2所示. 图2中的结果是来自同一样品上不同位置的薄膜裂纹, 该样品未进行第二次表面处理, 薄膜厚度为903 nm. 对于形核处只有单条裂

图 2 (网络版彩图) 光学显微镜观测的裂纹生长演化过程, 薄膜厚度为 903 nm. (a)–(h) 标尺为 50 μm ; (i) 标尺为 100 μm . (a)–(c) 初始为单边裂纹的演化过程; (d)–(f) 初始为直条裂纹的演化过程; (g), (h) 分别是初始为反向双裂纹和 3 条裂纹的情况; (i) 这类裂纹最后的整体形貌

Figure 2 (Color online) The evolution process of crack growth observed by optical microscopy of film with thickness 903 nm, the scale bar in (a)–(h) is 50 μm , and in (i) is 100 μm . (a)–(c) The evolution process of single crack; (d)–(f) the evolution process of duo straight cracks; (g), (h) the morphologies of reverse duo cracks and three cracks; (i) the final overall morphology of wavy cracks.

纹生长的情况, 裂纹其中一种可能的生长演化过程如图 2(a)–(c) 所示. 单条裂纹形核后有两种可能情况, 即生成螺旋形裂纹或者生成如图 2(b) 所示闭合的裂纹. 图 2(c) 中显示的是闭合的裂纹再次生出裂纹.

对于形核处是两条同向的裂纹生长的情况, 即直条状裂纹, 裂纹其中一种可能的生长演化过程如图 2(d)–(f) 所示. 直条状裂纹先是沿原方向继续生长, 然后如图 2(e) 所示, 在某个位置同时偏转, 一起螺旋生长. 图中可以看出有明显的界面脱层导致的膜层翘起. 随后曲率半径较大的那一条裂纹的生长速度快于曲率半径小的裂纹, 即外部的裂纹比内部的裂纹生长快, 由于扩展速度不同, 这两条裂纹会形成闭合的裂纹形貌, 如图 2(f) 所示. 当裂纹闭合后, 已经形成的裂纹附近还会产生新的裂纹形核, 如此重复从而形成复杂的裂纹网络.

图 2(g) 和 (h) 显示的是其他形貌的裂纹形核情况. 其中图 2(g) 是两条反向生长的裂纹, 继续扩展会形成

双螺旋的裂纹形貌, 在后面的第 4 节特殊裂纹形貌中也列出了实验中观测到的双螺旋结构. 图 2(h) 中则是 3 条起初边的裂纹核, 可以认为是图 2(a) 和 (d) 的组合, 即同时形成直条状裂纹和螺旋形裂纹. 图 2(i) 则为薄膜中裂纹完全扩展后的稳定形貌, 从图中可以看出不同形貌的螺旋形裂纹和直条状裂纹交织在一起, 形成了复杂的裂纹网络. 由此可以得知, 复杂的弯曲裂纹网络是由裂纹初始形核处的生长情况决定的.

3.2 裂纹的不同扩展类型

为了分析形成不同裂纹整体形貌的原因, 特别是弯曲裂纹与直线裂纹共存与转变的机理, 实验上利用扫描电子显微镜观测了薄膜的横断面和表面, 发现在制备的氧化硅薄膜-基底体系中界面裂纹和通道裂纹共存.

利用扫描电子显微镜观测样品的截面时会调整电子显微镜使其有一定的倾斜角度 (5° – 15°), 方便同时观测到表面和截面的情况. 图 3 为同一样品上不同区域的观测图像, 可以看出图 3(a) 中薄膜形成的是弯曲裂纹, 此时具有明显的界面脱层现象, 即薄膜中的裂纹到达界面时偏折进了界面. 图 3(b) 显示薄膜中形成的是直线裂纹, 由截面图像可见, 裂纹到达界面时未发生偏折, 直接贯通到了基底.

由于实验上对玻璃基片进行了预处理, 而没有对第一层膜的表面进行处理, 所以制备的样品第一层膜与基底间黏附得很好, 通过扫描电子显微镜观测后也发现脱层只发生在第一层膜与第二层膜之间. 在界面强度较低的区域, 当薄膜中的裂纹从薄膜表面向下扩展至两层膜的界面时, 裂纹尖端的较大应力会使强度较低的界面发生失效, 从而产生界面脱层. 当界面强度较大时, 如图 3(b) 所示, 裂纹尖端未在界面处发生偏转, 而是直接穿过界面嵌入基底. 薄膜裂纹在不同界面处的两种行为具有不同的能量释放方式: 在界面脱层情况下, 界面随着面内裂纹的扩展路径不断脱层, 此时弹性能释放导致的裂纹扩展驱动力包括两部分, 即裂纹本身释放的薄膜弹性能以及界面脱层伴随的基底弹性能的释放, 这种协同的能量释放机制产生了多样的弯曲形貌裂纹; 当界面较强时, 裂纹通过界面脱层来释放能量的阻力较大, 所以倾向于形成经典的通道裂纹, 薄膜-基底体系的弹性能仅由通道裂纹释放, 薄膜在形貌上表现为直线型裂纹网络. 图 3 的 SEM 照片清

图 3 扫描电子显微镜观测的裂纹细节. (a) 弯曲薄膜裂纹偏折到界面引起界面脱层; (b) 直线型薄膜裂纹直接贯穿到基底

Figure 3 The crack details observed by scanning electron microscopy. (a) Wavy crack deflects to film-substrate interface and induces film delinking; (b) straight crack penetrates into the substrate.

晰地表明了弯曲裂纹与直线型裂纹形成的不同机理, 即直线裂纹的形成只存在通道裂纹, 而弯曲裂纹是薄膜内裂纹与界面脱层协同扩展的结果, 然而这种通道裂纹弯曲扩展并伴随界面脱层的机制目前并不清楚. 在有界面脱层的情况下, 通道裂纹扩展与偏转的驱动力不仅与薄膜-基底内复杂的应力状态有关, 还会因界面脱层进一步改变应力状态, 而受到界面脱层区域的影响^[19-22]. 常规的断裂力学分析理解薄膜中此类弯曲裂纹的形成面临挑战.

3.3 新月形裂纹的观测和分析

在光学显微镜和扫描电子显微镜中均观测到新月形裂纹, 对这种裂纹形貌深入研究后发现此类裂纹的波长与膜厚正相关, 如图4所示. 图4(a)为扫描电子显微镜下观测的样品表面新月形裂纹的形貌, 利用扫描

图 4 (网络版彩图) (a) 扫描电子显微镜观测的新月形裂纹图像; (b) 光学显微镜观测的新月形裂纹图像, 标尺为 100 μm; (c) 扫描电子显微镜测量的月牙形裂纹膜厚和波长的关系

Figure 4 (Color online) (a) The image of crescent cracks observed by scanning electron microscopy; (b) the image of crescent cracks observed by optical microscope with a scale bar of 100 μm; (c) the relationship between the film thickness and wavelength of the crescent cracks measured by scanning electron microscopy.

电子显微镜也得到了多组新月形裂纹的波长和膜厚. 图4(b)为光学显微镜观测的新月形裂纹大面积自复制的形貌, 标尺的长度为100 μm.

Marthelot等人^[20]对直条状自复制裂纹与脱层的协

同扩展进行了研究,除了裂纹本身释放的能量,他们还考虑了协同扩展中由于薄膜脱层释放的界面能,通过Griffith准则得出自复制的直线裂纹宽度 W 与薄膜厚度 h 的关系如下,

$$W = \frac{\beta h}{2\alpha} \left(\frac{1}{\sqrt{2}} + \frac{G/e - \gamma}{2\beta} \right) \propto h, \quad (1)$$

其中, α, β 是表示脱层引起能量释放的系数, h 表示薄膜厚度, G 是单位面积断裂能, γ 是薄膜与基底的弹性错配度, e 是薄膜内单位面积弹性能. 式中 α, β, γ, G 均为薄膜-基底系统的材料常数,弹性能 e 反映薄膜内应力大小,因此直条型自复制裂纹的宽度 W 与薄膜厚度 h 的比例系数为材料性质相关的常数,即二者呈正比关系.

本实验中新月形裂纹的观测结果与Marthelot对于直条状自复制裂纹类似,新月形裂纹呈现出高度的自复制形貌,其波长与薄膜厚度的关系如图4(c)所示. 通过线性拟合发现在本文的材料体系中新月形裂纹的波长约为薄膜厚度的48倍.

3.4 其他特殊形貌的裂纹

在光学显微镜和扫描电子显微镜中不仅观测到新月形裂纹,还有其他类型的弯曲裂纹. 如图5所示,此处列出一部分实验中观测到的较为特殊的裂纹类型,图5(a)为双螺旋型裂纹,可能由图2(g)中两条反向的裂纹核自中心同步自复制生长而成,箭头标识为裂纹的两个生长方向. 图5(b)为“花卉”状的裂纹,四周是类似压痕形成的放射状直线型裂纹,上方的方块是其他区域脱落的膜块. 由之前对直线型裂纹和弯曲裂纹的分析,可以推测形成这种形貌的原因是薄膜中心的界面强度比周边低,且此处的干燥程度较高导致薄膜模量较大,因此在中心处形成复杂的弯曲裂纹网络,在四周则转变为放射状直线型裂纹. 图5(c)是直线型裂纹末端出现弯曲裂纹形成闭合圆环的情况. 由于实验中热处理过程有冷却过程,分析认为可能由于冷却时的应力下降,导致裂纹在贯穿过程中薄膜中的应力不足以继续形成通道裂纹,从而转为界面脱层的形式释放残余应力,形成了弯曲裂纹,由于应力持续下降,弯曲裂纹也不会继续扩展生长,因此最终形成闭合的裂纹环. 通过图5(c)中局部放大图像可以清楚地看出,当薄膜中裂纹从直裂纹向弯曲裂纹转变时,裂纹弯曲部分伴随着明显的界面脱层,这和图3的SEM结果一致,再

图5 (网络版彩图)光学显微镜观测到的特殊裂纹形貌. (a) 双螺旋型裂纹,标尺60 μm ; (b) 花卉形裂纹,标尺100 μm ; (c) 闭合圆型裂纹,标尺100 μm

Figure 5 (Color online) The special crack morphologies observed by optical microscope. (a) Double helix crack with the scale bar of 60 μm , (b) flower-shaped cracks with scale bar of 100 μm , (c) closed circle-shaped cracks with scale bar of 100 μm .

次说明了弯曲裂纹的形成是由裂纹扩展与界面脱层协同演化导致的.

本小节只是根据目前研究结果和本文之前的发现进行的一些推测,对于特殊裂纹的研究还需更深入的观测和实验.

4 数值方法

由于相场动力学方法在研究运动边界问题上具有的巨大优势^[6],我们利用相场方法来模拟裂纹与薄膜

脱层协同发展下裂纹的多样路径问题. 首先定义序参量 ϕ 描述薄膜中的裂纹, $\phi=0$ 表示裂纹区域而 $\phi=1$ 表示薄膜中无裂纹的区域, 则薄膜整体的弹性模量可以表示为

$$C_{\alpha\beta\delta\gamma}(r) = C_{\alpha\beta\delta\gamma}^0 \phi(r), \quad (2)$$

式中, $C_{\alpha\beta\delta\gamma}^0$ 为不含裂纹的薄膜弹性模量. 薄膜的变形能为

$$U^{\text{film}} = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} N_{\alpha\beta} e_{\alpha\beta} dx_1 dx_2, \quad (3)$$

其中, $e_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}(u_{\alpha,\beta} + u_{\beta,\alpha}) - \varepsilon_{\alpha\beta}^*$ 为薄膜的弹性应变, u_α 为薄膜的面内位移, $\varepsilon_{\alpha\beta}^*$ 为由于薄膜与基底之间由于残余应力或热失配等产生的本征应变. 膜力 $N_{\alpha\beta} = h C_{\alpha\beta\delta\gamma}(r) e_{\delta\gamma}$ 为应力沿着薄膜厚度积分所得. 为了考虑基底的变形能, 我们将基底看作半无限大弹性体, 因此基底的弹性能可以表示为

$$U^{\text{sub}} = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} T_\alpha^s u_\alpha^s dx_1 dx_2, \quad (4)$$

其中, T_α^s 是基底上表面所受到薄膜的牵引力, u_α^s 是基底上表面的位移. 由格林函数可知基底表面的牵引力与位移之间存在关系:

$$T_\alpha^s = \frac{1}{(2\pi)^2} \int M_{\alpha\beta} \tilde{u}_\beta^s e^{i\zeta_\alpha \cdot x_\alpha} d\zeta_1 d\zeta_2, \quad (5)$$

其中, $M_{\alpha\beta}$ 为傅里叶空间中的格林函数, ζ_α 为傅里叶矢量, $\tilde{u}_\beta^s$ 代表傅里叶空间中的基底位移 u_β^s . 我们使用内聚区模型描述薄膜与基底之间的界面, 则界面上的牵引力 T_α 为

$$T_\alpha = \frac{2\gamma_t A_\alpha}{\delta_t^2} \exp\left(-\frac{A_t^2}{\delta_t^2}\right), \quad (6)$$

式中, $A_\alpha = u_\alpha - u_\alpha^s$ 定义为薄膜与基底之间的位移跳跃, $A_t^2 = A_1^2 + A_2^2$ 表示面内的总位移跳跃, γ_t 为界面韧性, δ_t 为位移跳跃的特征长度. 将界面上的牵引力沿着位移跳跃方向积分可得薄膜与基底之间界面的能量为

$$U^{\text{int}} = \int_0^\infty T_\alpha dA_\alpha. \quad (7)$$

至此, 薄膜与基底系统的总能量可以表示为3部分能量之和:

$$U^{\text{tot}} = U^{\text{film}} + U^{\text{sub}} + U^{\text{int}}, \quad (8)$$

且总能量能够写成薄膜位移 u_α 以及与界面位移跳跃 A_α 的函数. 为了求得在预应力作用下的薄膜平衡构型, 只需令总能量对 u_α 与 A_α 求变分为零. 其中由 $\delta U^{\text{tot}} / \delta A_\alpha = 0$ 可得界面牵引力连续条件:

$$T_\alpha = T_\alpha^s. \quad (9)$$

$\delta U^{\text{tot}} / \delta u_\alpha = 0$ 可得平衡方程:

$$N_{\alpha\beta,\beta} = T_\alpha^s. \quad (10)$$

然而对于含裂纹的非均匀弹性体系, 式(10)中的膜力 $N_{\alpha\beta,\beta}$ 求解十分困难. 为此我们采用相场微弹性理论, 引入等效本征应变 $\varepsilon_{\alpha\beta}^0$, 将非均匀弹性体系问题等效为均匀弹性体系加上等效本征应变 $\varepsilon_{\alpha\beta}^0$, 使两个体系的应力分布保持相同, 即

$$C_{\alpha\beta\delta\gamma}^0 (\varepsilon_{\delta\gamma} - \varepsilon_{\delta\gamma}^0) = C_{\alpha\beta\delta\gamma}(r) (\varepsilon_{\delta\gamma} - \varepsilon_{\delta\gamma}^*). \quad (11)$$

在等效之后, 系统的平衡方程(10)为

$$h C_{\alpha\beta\delta\gamma}^0 (\varepsilon_{\delta\gamma,\beta} - \varepsilon_{\delta\gamma,\beta}^0) = T_\alpha^s. \quad (12)$$

通过对上式进行傅里叶变换以及利用格林函数, 等效之后薄膜的弹性应变为

$$\begin{aligned} e_{\alpha\beta} &= \frac{1}{2}(u_{\alpha,\beta} + u_{\beta,\alpha}) - \varepsilon_{\alpha\beta}^0 \\ &= \frac{1}{2} \int_{|\mathbf{k}| \neq 0} \frac{i(\zeta_\alpha \tilde{G}_{\beta k} + \zeta_\beta \tilde{G}_{\alpha k}) \tilde{\rho}_k e^{i\zeta_j \cdot r_j}}{(2\pi)^2} d^2 \zeta - \varepsilon_{\alpha\beta}^0, \end{aligned} \quad (13)$$

其中, $\tilde{G}_{\alpha\beta}$ 是傅里叶空间中的格林函数^[28],

$$\tilde{\rho}_\alpha = -i\zeta h C_{\alpha\beta\delta\gamma}^0 \varepsilon_{\delta\gamma}^0 n_\beta + M_{\alpha\beta} \tilde{A}_\beta. \quad (14)$$

至此薄膜能量对等效本征应变求变分可得等效后的平衡方程为

$$h C_{\alpha\beta\delta\gamma}^0 e_{\alpha\beta} = 0. \quad (15)$$

为了求解式(9)以及式(15), 我们利用金兹堡-朗道动力学方程通过时间迭代演化得到薄膜-基底系统的平衡构形, 即^[29]

$$\frac{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}^0}{\partial t} = -\Gamma_{\varepsilon_{\alpha\beta}^0} h C_{\alpha\beta\delta\gamma}^0 e_{\alpha\beta}, \quad (16)$$

$$\frac{\partial A_a}{\partial t} = -\Gamma_{A_a} (T_a - T_a^s), \quad (17)$$

式中, $\Gamma_{\varepsilon_{\alpha\beta}^0}$ 和 Γ_{A_a} 分别表示等效本征应变以及薄膜界面位移跳跃的动力学松弛系数, 当 $\partial\varepsilon_{\alpha\beta}^0/\partial t=0$ 且 $\partial A_a/\partial t=0$ 时, 体系达到平衡状态. 以上推导皆为给定薄膜中裂纹构形 $\phi(r)$ 之后的薄膜应力以及内聚区界面脱层的演化求解, 基于此方法我们前期已经系统研究了薄膜内的静止裂纹对薄膜基底系统界面脱层的影响^[28]. 为了模拟薄膜内准静态裂纹的扩展过程我们需要增加准静态裂纹扩展相关的能量项, 我们定义 $f(\phi) = \Omega\phi^2(1-\phi^2)$ 为表征裂纹的双势阱自由能, 其中 Ω 为势阱大小; $\beta(\nabla\phi)^2$ 为裂纹扩展产生新表面所需的能量, 其中 β 为梯度能系数. 在该相场方法中, 裂纹表面能有近似关系 $\gamma \approx \sqrt{\beta/\Omega}$. 裂纹序参量的演化满足金兹堡-朗道动力学方程:

$$\frac{\partial\phi}{\partial t} = -\Gamma_{\phi} \left[\frac{\partial f(\phi)}{\partial\phi} - 2\beta\nabla^2\phi + \frac{\partial U^{\text{tot}}}{\partial\phi} \right], \quad (18)$$

其中, Γ_{ϕ} 为裂纹序参量演化的动力学松弛系数. 为了求解式(16)–(18), 我们采用半隐格式谱方法在周期边界条件下的方形计算区域对其进行迭代求解, ϕ 和 A_a 的时空演化可以给出裂纹与界面脱层协同演化的过程信息. 图6中的结果显示了相场方法可以模拟薄膜裂纹与界面脱层协同发展的过程. 图6中的初步结果显示显著的界面脱层可以促进薄膜裂纹的扩展与分岔生长, 与实验观测一致. 当然界面脱层如何影响实验观测到的各种有序裂纹形貌形成, 还需要进一步研究.

5 结论

为了探究不同形貌裂纹的形成原因和相互之间转变的机制, 我们通过制备氧化硅薄膜并进行热处理后得到了直线型裂纹网络、弯曲裂纹网络以及二者共存的裂纹网络, 发现裂纹形貌与其裂纹形核时的初始构形密切相关. 通过光学显微镜和扫描电子显微镜观测, 我们发现弯曲裂纹的形成与界面脱层有关. 我们认为较大的界面强度可以保证薄膜中只形成通道裂纹, 裂纹呈现为直线型网络状, 界面强度较小时则会发生界

图6 (网络版彩图)相场模拟界面脱层过程对薄膜裂纹扩展形貌影响. 计算区域 $256h \times 256h$, $\varepsilon^0=0.05$; (a)–(c)分别为时间步 $t/\Delta t=10^5$, 10^6 , 5×10^6 下无明显界面脱层时的薄膜裂纹形貌; (d)–(f)分别为时间步 $t/\Delta t=10^5$, 10^6 , 5×10^6 下有明显界面脱层时的薄膜裂纹形貌. 其中蓝色、红色和绿色分别表示裂纹、脱层和未脱层区域

Figure 6 (Color online) The simulated crack morphologies in the computational zone $256h \times 256h$ at $\varepsilon^0=0.05$ indicate the effect of interface debonding at the time steps $t/\Delta t=10^5$, 10^6 , 5×10^6 for (a)–(c) without interface debonding and for (d)–(f) with interface debonding. The blue, red and green colors represent film crack, interface debonding and no interface debonding, respectively.

面脱层从而形成弯曲裂纹, 这可以初步解释直线型裂纹与弯曲裂纹共存与转变的机制. 除此之外, 利用光学显微镜和扫描电子显微镜还观测到新月形裂纹及其他多种类型的弯曲裂纹, 其中新月形裂纹的波长与薄膜厚度成正比关系. 本文认为弯曲裂纹的自复制与裂纹初始状态相关, 但对于不同弯曲裂纹之间的转变的机理尚不清楚. 本文初步提出模拟界面脱层与开裂协同演化过程的相场方法, 旨在后期研究中进一步揭示界面脱层与薄膜裂纹扩展交互作用的动力学特性对裂纹斑图形成与转变的影响.

参考文献

- 1 Guglielmi M. Sol-gel coatings on metals. *J Sol-Gel Sci Tech*, 1997, 8: 443–449
- 2 Jeon H J, Yi S C, Oh S G. Preparation and antibacterial effects of Ag-SiO₂ thin films by sol-gel method. *Biomaterials*, 2003, 24: 4921–4928
- 3 Hutchinson J W, Suo Z. Mixed mode cracking in layered materials. *Adv Appl Mech*, 1992, 29: 63–91
- 4 Nam K H, Park I H, Ko S H. Patterning by controlled cracking. *Nature*, 2012, 485: 221–224
- 5 Suo Z. Reliability of interconnect structures. In: Gerberich W, Yang W, eds. Volume 8: Interfacial and Nanoscale Failure. Amsterdam: Elsevier, 2003. 265–324
- 6 Zhao Y P. Nano and Mesoscopic Mechanics (in Chinese). Beijing: Science Press, 2014 [赵亚溥. 纳米与介观力学. 北京: 科学出版社, 2014]
- 7 Yuse A, Sano M. Transition between crack patterns in quenched glass plates. *Nature*, 1993, 362: 329–331
- 8 Yuse A, Sano M. Instabilities of quasi-static crack patterns in quenched glass plates. *Physica D*, 1997, 108: 365–378
- 9 Yang B, Ravi-Chandar K. Crack path instabilities in a quenched glass plate. *J Mech Phys Solids*, 2001, 49: 91–130
- 10 Corson F, Adda-Bedia M, Henry H, et al. Thermal fracture as a framework for quasi-static crack propagation. *Int J Fract*, 2009, 158: 1–14
- 11 Goehring L, Clegg W J, Routh A F. Wavy cracks in drying colloidal films. *Soft Matter*, 2011, 7: 7984–7987
- 12 Goehring L, Nakahara A, Dutta T, et al. Desiccation Cracks and Their Patterns: Formation and Modelling in Science and Nature. Hoboken: John Wiley & Sons, 2015
- 13 Li J, Dozier A K, Li Y, et al. Crack pattern formation in thin film lithium-ion battery electrodes. *J Electrochem Soc*, 2011, 158: A689
- 14 Kattouf B, Warwar C, Balla I, et al. Hexagonal patterns in thin films: Experiments and modeling. *Extreme Mech Lett*, 2015, 2: 65–71
- 15 Elliman R G, Weijers-Dall T D M, Spooner M G, et al. Stress and stress relief in dielectric thin films—The role of hydrogen. *Nucl Instrum Methods Phys Res Sect B-Beam Interactions Mater Atoms*, 2006, 249: 310–313
- 16 Leung K T, Józsa L, Ravasz M, et al. Pattern formation: Spiral cracks without twisting. *Nature*, 2001, 410: 166
- 17 Sendova M, Willis K. Spiral and curved periodic crack patterns in sol-gel films. *Appl Phys A-Mater Sci Processing*, 2003, 76: 957–959
- 18 Meyer D C, Leisegang T, Levin A A, et al. Tensile crack patterns in Mo/Si multilayers on Si substrates under high-temperature bending. *Appl Phys A*, 2004, 78: 303–305
- 19 Wan N, Xu J, Lin T, et al. Observation and model of highly ordered wavy cracks due to coupling of in-plane stress and interface debonding in silica thin films. *Phys Rev B*, 2009, 80: 014121
- 20 Marthelot J, Roman B, Bico J, et al. Self-replicating cracks: A collaborative fracture mode in thin films. *Phys Rev Lett*, 2014, 113: 085502, arXiv: 1408.4831
- 21 Marthelot J, Bico J, Melo F, et al. A new failure mechanism in thin film by collaborative fracture and delamination: Interacting duos of cracks. *J Mech Phys Solids*, 2015, 84: 214–229, arXiv: 1412.1020
- 22 Xia Z C, Hutchinson J W. Crack patterns in thin films. *J Mech Phys Solids*, 2000, 48: 1107–1131
- 23 Ye T, Suo Z, Evans A G. Thin film cracking and the roles of substrate and interface. *Int J Solids Struct*, 1992, 29: 2639–2648
- 24 He M Y, Evans A G, Hutchinson J W. Crack deflection at an interface between dissimilar elastic materials: Role of residual stresses. *Int J Solids Struct*, 1994, 31: 3443–3455
- 25 Beuth Jr J L. Cracking of thin bonded films in residual tension. *Int J Solids Struct*, 1992, 29: 1657–1675
- 26 Jensen H M, Hutchinson J W, Kyung-Suk K. Decohesion of a cut prestressed film on a substrate. *Int J Solids Struct*, 1990, 26: 1099–1114
- 27 Nazir M H, Khan Z A. A review of theoretical analysis techniques for cracking and corrosive degradation of film-substrate systems. *Eng Failure Anal*, 2017, 72: 80–113
- 28 Zhang J, Lu Y, He L, et al. Modeling progressive interfacial debonding of a mud-crack film on elastic substrates. *Eng Fract Mech*, 2017, 177: 123–132
- 29 Ni Y, He L, Liu Q. Modeling kinetics of diffusion-controlled surface wrinkles. *Phys Rev E*, 2011, 84: 051604

Formation of wavy crack morphology in silicon oxide films due to collaborative interface debonding

CHENG Fu, MA Long & NI Yong*

CAS Key Laboratory of Mechanical Behavior and Design of Materials, Department of Modern Mechanics, University of Science and Technology of China, Hefei 230027, China

When a thin film moderately adherent to a substrate is subjected to residual tensile stress, the cooperation between film crack and interface debonding leads to unusual crack patterns, such as spirals, alleys of crescents and variously oriented strips. We use sol-gel method to fabricate silica sol, and then get a film-glass-substrate system via spin coating technique. Many unique crack morphologies are observed after high temperature drying, such as straight-sided crack network, wavy crack network and their coexistence. The optical microscope and scanning electron microscope reveal that the coexistence and transition of these two kinds of crack networks are closely related to whether the interface debonding occurs simultaneously or not. There is a linear relationship between wavelength and thickness of the crescent crack. Some other unique crack patterns and their growth processes are observed as well. Finally, we propose a phase field simulation tool to study the evolution of film cracking with the concurrent interface debonding. It is worthwhile to further elucidate how the interface debonding facilitates formation of the wavy crack network by using such phase field modeling in future.

silicon oxide film, sol-gel method, crack morphology, interfacial strength, wavy crack, phase field simulation

PACS: 68.55.-a, 46.50.+a, 83.85.St, 68.37.-d, 68.35.Np

doi: [10.1360/SSPMA2018-00160](https://doi.org/10.1360/SSPMA2018-00160)