

Fe / Cu 纳米多层薄膜中内应力对其力学性能的影响*

艾利娟 祝江平 吴晓玲 郑瑞廷 程国安†

(北京师范大学射线束技术与材料改性教育部重点实验室, 北京师范大学核科学与技术学院, 100875, 北京)

摘要 利用直流磁控溅射方法制备了 Fe / Cu 纳米多层膜, 使用扫描电子显微镜 (SEM)、薄膜应力分布测试仪和纳米压痕技术研究了不同周期结构 Fe / Cu 纳米多层薄膜的内应力及其纳米力学性能. 在 Fe / Cu 纳米多层薄膜中, 由于铁和铜的结构和本征性能的差异, 形成多层膜结构后存在张应力, 其张应力在周期 $T = 10$ 时达到 910.08 MPa, 对应的纳米硬度为 12.3 GPa. 随着多层薄膜调制周期数 T 的增加而内应力逐渐降低, 纳米硬度和弹性模量随着张应力缓释也出现下降. 根据纳米薄膜内应力对其力学性能的影响, 探讨了内应力与薄膜纳米力学性能的相关性.

关键词 Fe / Cu 纳米多层薄膜; 内应力; 纳米硬度; 弹性模量

纳米多层膜以其奇特的性质在光学、电子、信息等功能材料领域和抗磨超硬等结构材料领域有着广泛的应用前景^[1-2], 引起了物理和材料领域科学家的大量关注而成为新材料领域的研究热点. 但是由于多层膜界面晶格失配、热膨胀系数不同和各种缺陷的存在使得其内应力较大, 很容易产生薄膜脱落、裂纹和起皱等现象, 影响了纳米多层膜的结构、性能和应用^[3-5]. 因此深入研究多层薄膜的材料组成、调制参数、制备方法和沉积工艺等对薄膜的组织结构、内应力以及力学性能的影响, 对新型功能纳米多层薄膜的研究和开发具有重要意义.

Fe / Cu 纳米多层薄膜是由磁性材料 Fe 和非磁性 Cu 组成的自旋阀结构多层薄膜, 具有显著的巨磁阻效应^[6-7], 在磁存储元件、磁头等方面有广泛的应用前景. 目前, 笔记本电脑、音乐播放器等各种数码电子产品中的硬盘几乎都应用了巨磁阻效应的器件^[6].

本文通过直流磁控溅射方法制备 Fe / Cu 多层薄膜, 分析研究 Fe / Cu 多层膜的结构对薄膜内应力和力学性能的影响, 探讨纳米多层膜内应力与薄膜纳米硬度和弹性模量的相关性.

1 实验

研究所用的靶材分别是 $\varnothing 76$ mm Fe (纯度为 99.999%) 和 $\varnothing 50.7$ mm Cu (纯度为 99.95%), 薄膜沉积所用的衬底为 0.5 mm 厚度的 (100) 抛光单晶硅圆片, 并裁成 20 mm \times 10 mm 的大小. 薄膜沉积的背底真空度约 5×10^{-5} Pa, 工作压强为 1.0 Pa (氩气纯度大于 99.99%); Fe 靶和 Cu 靶与基底之间的距离分别

为 90 和 120 mm. Fe 和 Cu 的溅射速率分别选择为 0.04 和 0.15 nm \cdot s⁻¹, 对应底溅射源工作参数分别是: Fe (286 V \times 50 mA), Cu (421 V \times 50 mA).

在沉积薄膜之前, 首先对样品进行 10 min 的辉光清洗, Fe 和 Cu 靶则通过 5 min 的预溅射来进行清洗. Fe / Cu 纳米多层薄膜的制备通过样品台的移动, 使 Si 基底正对着靶进行沉积 (如图 1 所示), 单层薄膜的厚度通过设定在靶位的停留时间来控制. 所有的 Fe / Cu 薄膜多层样品, 第一层沉积的都是 Fe, 第二层为 Cu, Fe、Cu 每层的厚度都设计为 4 nm. Fe / Cu 多层薄膜的研究体系的调制周期数为 10~80.

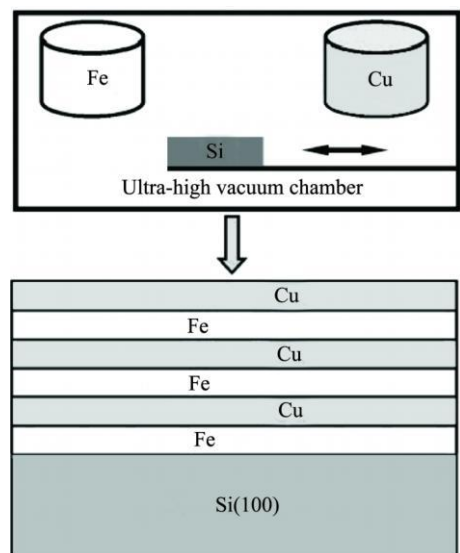


图 1 利用磁控溅射方法在 Si 基底上沉积 Fe / Cu 多层膜示意

* 国家 973 计划课题资助项目 (2010CB832905); 教育部重点科技资助项目 (108124)

† 通信作者

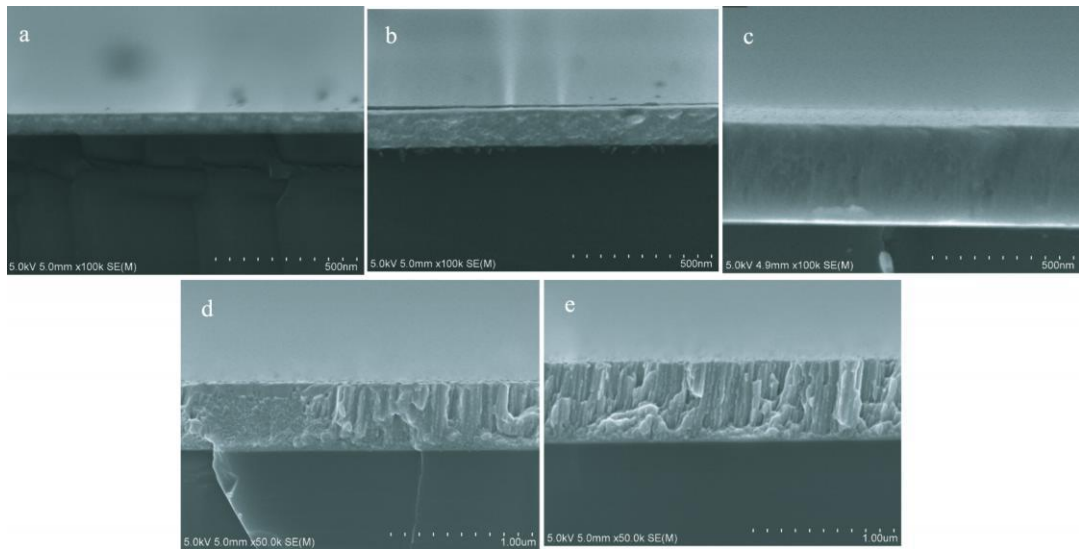
收稿日期: 2010-03-30

Fe/Cu 多层薄膜的内应力是采用 BGS6341 电子薄膜应力分布测试仪进行测量的, 该仪器使用中, Si 的杨氏模量 E 取为 131 GPa, 泊松比 μ 为 0.28^[8]. 力学性能的测试主要包括硬度和弹性模量, 使用 Micro Materials Ltd Nano Test 纳米力学测试系统进行测试的, 测量所用载荷为 0.8 mN. 采用 JSM-4800 FESEM 对 Fe/Cu 多层薄膜的结构进行分析.

2 结果与讨论

2.1 样品的表面形貌和结构分析 图 2 所示为不同调制周期数对应 Fe/Cu 多层薄膜的截面 SEM 图像. 由于亚层薄膜的厚度太薄, 看不出纳米 Fe 和 Cu 层的

明显分层界面, 但薄膜整体生长得比较均匀. 在 (d)、(e) 的多层薄膜中由于厚度较大, 可以看出薄膜呈现柱状结构生长. 这是因为薄膜是以岛屿增长方式 (stranski krastanov mode or volmer weber mode) 形成的^[9], 而这种生长模型会导致柱状结构. 通过纳米多层薄膜断面的 SEM 照片, 我们可以测量具有不同调制周期纳米多层薄膜的总厚度, 如表 1 所示. 从厚度测量的数据, 可知计算出的 Fe/Cu 纳米多层薄膜的调制厚度略微存在一定的差异. 这种调制厚度的差异是由于在单层薄膜的实际沉积过程中, 沉积时间相对较短, 不同单层薄膜沉积切换过程衬底移动触发挡板关闭需要一定的时间而引起的.



a. $T = 10$; b. $T = 20$; c. $T = 40$; d. $T = 60$; e. $T = 80$.

图 2 不同调制周期数 Fe/Cu 纳米多层薄膜断面的 SEM 图

表 1 Fe/Cu 纳米多层薄膜的内应力和纳米力学性能

Fe/Cu	周期	厚度/nm	内应力/ MPa	纳米硬度 弹性模量	
				GPa	
1#	10	84.3	910.80	12.34	222.16
2#	20	134.9	747.32	11.27	210.38
3#	40	379.2	657.60	9.15	160.35
4#	60	478.9	409.93	8.76	135.74
5#	80	587.1	482.35	6.32	124.14

2.2 纳米多层膜的内应力 Fe 和 Cu 是具有不同结构和性能的 2 种金属材料, 当它们形成纳米多层薄膜的结构时, 由于本征性能的差异会引起内应力的存在. 利用电子薄膜内应力分布测试仪, 我们测量了不同调制周期数 Fe/Cu 纳米多层薄膜的内应力, 如表 1 所示. 图 3 为 Fe/Cu 纳米多层薄膜的内应力随着调制周期数 T 的变化关系. 从表 1 和图 3 中, 我们可以看到在 Fe/Cu 纳米多层薄膜产生的都是张应力; 在调制周期数 T 为 10 时, Fe/Cu 纳米多层薄膜具有 910.8 MPa 的内应力, 随着调制周期数 T 的增加, 薄膜内压

力得到缓释, 数值逐渐减小, 在调制周期数 T 为 60 时内应力达到 409.9 MPa. 因此纳米多层薄膜调制周期数的增加能够使薄膜的内应力降低(见图 3 中由实验测量数据拟合的虚线).

在 Fe/Cu 多层薄膜中, 除了薄膜—基体界面和薄膜自由表面之外, 还存在层间界面. 这些表面、界面通常将对薄膜的力学行为特别是内应力有显著的影响. 内应力的本质起因是界面两边原子间的化学键接(如化学键的数量)不同所引起的. Needs 等^[10]指出, 由于金属界面的创建而导致的近邻原子的损失降低了界面附近原子的电子浓度, 使得界面两边原子的平均电荷浓度不同, 所以界面两边原子会通过降低原子间距来增加平均电子浓度, 因此在金属界面会形成内应力. 界面在金属纳米多层薄膜结构中占有重要的比例, 界面应力对薄膜的结构和性质具有显著影响, 会在层内产生显著的固有应力, 从而引发更高阶的弹性行为, 还会影响外延生长的热力学.

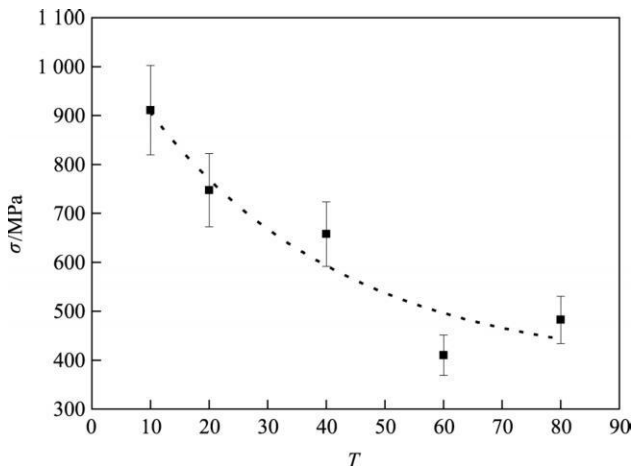


图3 Fe/Cu 纳米多层薄膜的内应力 σ 随着调制周期数 T 的变化关系

调制周期均相同而周期数不同的 Fe/Cu 纳米多层薄膜的内应力,随着周期数从 10 增加到 80,多层薄膜的内应力从 910 MPa 减小到 482 MPa. 高真空磁控溅射技术制备的 Fe/Cu 纳米多层薄膜以 Volmer-Weber(小岛)模式生长,薄膜的内应力行为包括初始压应力、张应力和渐进压应力 3 个阶段,称为 CTC 行为^[11]. 在薄膜生长的过程中,当 2 个小岛联合时,形成一个晶界同时消失 2 个自由表面,导致表面自由能降低. 随着相邻生长小岛之间距离的减小,存在一个临界的相互作用距离,低于该距离时,受表面能减少的驱动,小岛发生弹性拉伸变形并吸引在一起形成晶界,这样薄膜中产生了显著的张应力. 由于界面自由能为正,晶粒长大将使界面面积减少,从而降低了薄膜的自由能,因此晶粒长大使薄膜变得更加稳定. Si 基体与 Fe/Cu 多层薄膜的热失配也是张应力产生的重要因素.

在 Fe/Cu 纳米多层薄膜中存在着 Fe/Si 和 Cu/Fe 2 种界面,稳定态的 Fe、Cu 和 Si 的晶格常数分别是 0.2866、0.3615 和 0.5430 nm,它们之间的失配较大,界面处形成失配位错所需的功小于使薄膜受弹性应变用来协调失配所需的功. 在较小调制周期状态,界面两边的原子晶格变形大,所对应存在的内应力也大. 但是随着调制周期数的增加,Fe/Cu 界面晶格失配引起的内应力大小基本不变,但是由 Fe/Si 界面晶格失配引起的内应力会通过薄膜晶格的变形而逐渐得到缓释,从而使纳米多层薄膜的内应力逐渐下降并趋于一个固定大小. 这一点从图 3 中拟合的曲线可以看到.

2.3 纳米多层薄膜的纳米力学性能 利用纳米压痕技术我们分析了不同调制周期数 Fe/Cu 纳米多层薄膜的纳米硬度和弹性模量. 如图 4 所示给出了不同调制周期数 Fe/Cu 纳米多层膜样品的整个加载和卸载过程中压痕载荷 F 与位移 h 之间关系的曲线. 薄膜的

硬度和弹性模量可从最大压力、最大深度、卸载后的残余深度和卸载曲线的端部斜率中获得^[12],具体测量数据列于表 1 之中. 从图中可以看出,在同样的加载状态下,当薄膜厚度比较薄的时候,压入深度也比较浅, $T=10$ 时压入深度约为 30 nm; $T=80$ 时的压入深度约为 55 nm. 纳米压痕仪的压针成 120° 的角度,压针压入薄膜中,由于 Fe/Cu 薄膜的 Fe 和 Cu 亚层的厚度非常小,因此在测量硬度时这 2 种金属所占的比例大约和薄膜中调制比接近,可以不考虑压入薄膜中亚层数量之比对薄膜硬度和模量力学性能所产生的影响.

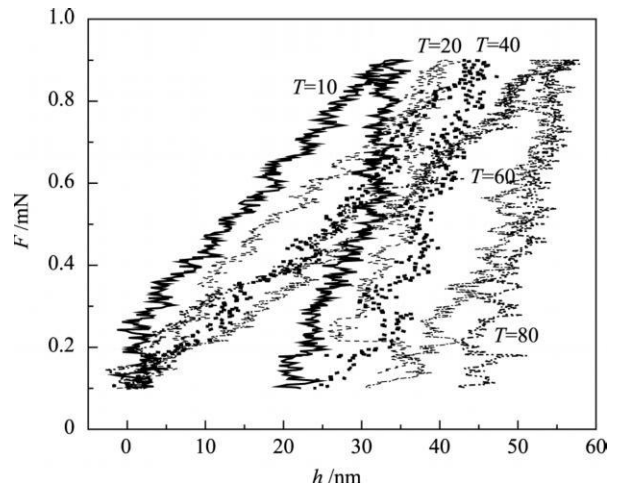


图4 不同调制周期数的 Fe/Cu 纳米多层膜纳米压痕测量的载荷-位移曲线

为了更好地表示 Fe/Cu 纳米多层薄膜力学性能随调制周期数地变化,我们可将测量的薄膜纳米硬度和弹性模量随调制周期数变化转变成关系图. 图 5 所示分别给出了 Fe/Cu 纳米多层薄膜的纳米硬度和弹性模量随薄膜内应力的变化. 从图 5 a 中可以清楚地观察到,在调制周期数 T 为 10 时薄膜纳米硬度达到 12.3 GPa; 随着调制周期数的减少,纳米多层薄膜的纳米硬度逐渐下降,在调制周期数 T 为 80 时薄膜纳米硬度 6.32 GPa. 此外我们测量了在相同实验条件下制备厚度约 800 nm 的 Fe 和 Cu 单层的硬度,分别为 7.6 和 4.3 GPa. 按照材料复合后性能加均原则,两者的平均硬度为 5.85 GPa. 所有 Fe/Cu 纳米多层膜的硬度都是大于两者平均硬度. 同样从图 5-b 中可以看出,Fe/Cu 纳米多层膜样品的弹性模量随着调制周期数 T 的减小而逐渐增加,在 $T=10$ 的时候达到最大值 222 GPa. 多层膜的弹性模量值和其纳米硬度随着周期的变化有相同的变化趋势.

2.4 Fe/Cu 多层膜中内应力对其力学性能的影响 纳米多层薄膜调制周期数的变化,主要是改变了薄膜中所存在的内应力,而内应力的存在直接影响薄膜的

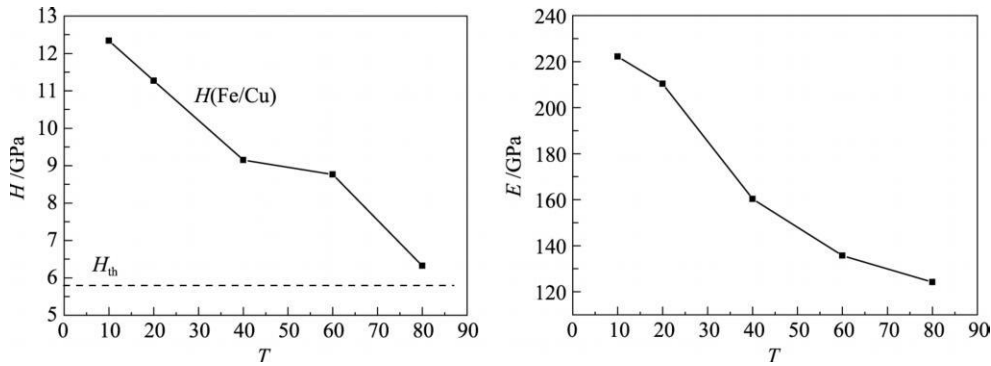


图 5 Fe/Cu 纳米多层膜的纳米硬度 H 和平均硬度 H_{th} (a)、弹性模量 E (b) 与调制周期数 T 的关系

纳米硬度和弹性模量等力学性能. 图 6 所示为 Fe/Cu 纳米多层膜的内应力对其纳米硬度的影响. 从图 6 我们可以看出随着薄膜内应力的减小, Fe/Cu 纳米多层膜的纳米硬度逐渐下降, 反过来说 Fe/Cu 纳米多层膜的硬度随着其内应力的增大而增大.

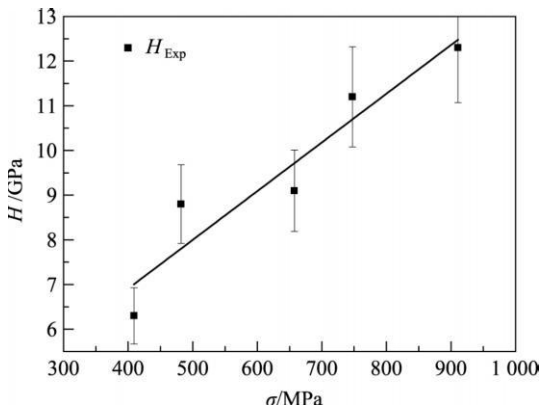


图 6 Fe/Cu 纳米多层薄膜纳米硬度 H 与其内应力 σ 之间的曲线关系

Chu 和 Barnett 提出的模量差异理论^[13]认为多层薄膜的硬度提高的原因是位错受到层间界面的阻碍, 位错在层间界面移动的力与 2 种层材料的位错线能量差或剪切模量差及层间距成正比, 如果界面间的剪切模量高, 此力就大. 金属 Fe(BCC) 的杨氏模量为 211 GPa, 而 Cu(FCC) 的杨氏模量为 110~128 GPa, 两者的模量值相差较大, 制备的 Fe/Cu 纳米多层薄膜的硬度和单层材料相比有所提高. 多层薄膜调制周期足够小时, 位错源就很难在层内开动. 在外加应力的作用下, 较软材料 Cu 中产生的位错将向 Fe/Cu 界面移动, 此时 Fe 材料中会产生力反作用于位错使其难以穿越界面, 所以 Fe/Cu 多层薄膜的强度相比单层薄膜将会得到较大的提高.

另一方面, 在正常的无应力作用的晶体结构中, 原子间距处于平衡态, 原子之间的相互作用表现为材料本身所具有的物理化学和力学性能, 这是材料的本征

特性. 但是当薄膜材料受到外拉应力作用时, 薄膜生长面的原子距离由于基底的作用被拉大了距离. 原子间距的增加导致原子之间的相互作用力下降, 彼此之间的相互束缚作用同样下降. 从宏观力学的角度来看, 在比较大的原子间距体系中, 材料所具有的强度下降, 在压痕技术测量硬度时相同的载荷能够压入比较深的位置, 表现出测量的硬度降低, 偏离材料的本征状态. 这些正是由于存在外应力的作用或材料本身所表现的应力作用形成的. 随着内应力作用的下降, 生长面上的原子间距逐渐减小, 当薄膜内的应力趋于零时, 薄膜生长面的原子间距为平衡间距, 晶体结构恢复到本征态, 这时候材料所表现的性能为其特征性能. 若受到外压应力作用时, 薄膜生长面的原子距离由于压应力的作用被压缩了距离, 原子彼此之间的相互束缚作用增强了. 这时材料所具有的强度性能增加, 在压痕技术测量硬度时相同的载荷能够压入的深度比较少, 表现出测量的硬度增加. 因此内应力的作用能够改变材料所具有的力学特性. 对于 Fe/Cu 纳米多层薄膜而言, 由于受到如来自衬底晶格失配产生的压应力作用, 使薄膜晶格收缩偏离平衡位置, 原子间距小于平衡态时对应的距离. 晶格结构需要向平衡态恢复, 呈现结构恢复的张应力. 那么这个时候探针压入薄膜导致晶格达到同样变形量所需要的载荷比无应力状态大, 因此对应得到的纳米硬度就大, 随之弹性模量值也跟着增大. 随着 Fe/Cu 纳米多层薄膜的内应力逐渐减小, 内应力产生的晶格变形量逐渐下降并趋于无内应力的平衡状态时, Fe/Cu 纳米多层膜的纳米硬度减小并趋于一个确定值——薄膜的本征纳米硬度.

3 结论

利用磁控溅射技术制备了的 Fe/Cu 纳米多层薄膜, 纳米多层薄膜调制周期数不同能够改变薄膜中内应力的大小, 调制周期数 T 为 10 时薄膜内应力达到

910.8 MPa, 对应的纳米硬度为 12.3 GPa, 随着多层薄膜的调制周期数 T 的增加薄膜内应力逐渐降低, 纳米硬度和弹性模量随着张应力缓释也出现下降。Fe/Cu 纳米多层薄膜中内应力对其力学性能的影响主要是因为内应力导致晶格结构偏离平衡态, 原子间距的变化使薄膜材料在相同载荷作用下纳米力学性能测量过程中探针压入深度发生变化, 从而影响了纳米多层薄膜的纳米力学性能。

4 参考文献

- [1] Kung H, Foecke T. Mechanical behaviour of nanostructured materials[J]. MRS Bull, 1999, 24: 14
- [2] Was G S, Foecke T. Thin solid films[M]. 1996, 286: 1
- [3] Shamsutdinov N R, Bottger A J, Tichelaar F D. The effect of Cu interlayers on grain size and stress in sputtered Fe/Cu multilayered thin films [J]. Scripta Materialia, 2006, 54: 1727
- [4] Albini L, Carlotti G, Gubbiotti G. Magnetic and structural properties of Fe/Cu multilayers[J]. Physica B Condensed Matter, 2000, 275: 253
- [5] 任毅, 周家斌, 付志强, 等. 纳米多层超硬膜力学性能研究进展[J]. 金属热处理, 2007, 32: 6
- [6] Baibisch M N, Broto J M, Fert A, et al. Giant magnetoresistance of (001) Fe/(001) Cu magnetic superlattices[J]. Phys Rev Lett, 1988, 61: 2472
- [7] Kozono Y, Komuro M, Narishige S, et al. Structures and magnetic properties of Fe/Cu multilayered films fabricated by a magnetron sputtering method[J]. Journal of Applied Physics, 1987, 61: 4311
- [8] Wortman J J, Evans R A. Young's modulus, shear modulus, and Poisson's ratio in silicon and germanium [J]. Journal of Applied Physics, 1965, 36: 153
- [9] Savvides N, Katsaors A. Growth and evolution of microstructure of epitaxial YBCO ultrathin and thin films on MgO[J]. Physica C, 1994, 226: 23
- [10] Needs R J, Godfrey M J, Mansfield M. Theory of surface stress and surface reconstruction[J]. Surface Science, 1991, 242: 215
- [11] Spaepen F. Interfaces and stresses in thin films[J]. Acta Materialia, 2000, 48: 31-42
- [12] 张泰华, 杨业敏. 纳米硬度技术的发展和应[用][J]. 力学进展, 2002, 32(3): 349-369
- [13] Chu X, Barnet S A. Model of superlattice yield stress and hardness enhancement[J]. Appl Phys, 1995, 77(8): 4403

INFLUENCE OF INTERNAL STRESS ON MECHANICAL PROPERTIES OF Fe/Cu NANO-MULTILAYER

AI Lijuan ZHU Jiangping WU Xiaoling Zheng Ruiting CHENG Guoan

(Key Laboratory of Beam Technology and Material Modification of Ministry of Education; College of Nuclear Science and Technology, Beijing Normal University, 100875, Beijing, China)

Abstract Structure, internal stress, hardness and elastic modulus of Fe/Cu nano-multilayer were investigated by scanning electron microscopy, film stress test and nano-indenting technology. Due to differences in structure and intrinsic properties of iron and copper, there is a tensile stress in Fe/Cu nano-multilayer. With modulating period at ten, a maximum internal stress of 910.08 MPa is observed, with corresponding nano-hardness of 12.3 GPa. Internal stress, nano-hardness, elastic modulus all decrease with increasing modulating period. The influences of internal stress on mechanical property, relationship between internal stress and mechanical properties are discussed.

Key words Fe/Cu nano-multilayer; internal stress; nanohardness; modulus