

不同退火温度下Cu/Ni纳米多层膜的结构与力学性能稳定性*

王 尧, 朱晓莹, 杜 军, 刘贵民

(装甲兵工程学院 装备维修与再制造工程系, 北京 100072)

摘 要: 为研究不同退火温度下Cu/Ni纳米多层膜的结构与力学性能稳定性, 采用电子束蒸发镀膜技术在Si(100)基片上沉积不同周期(A 为4, 12, 20 nm)的Cu/Ni多层膜, 在真空条件下对试样进行温度为200 ℃和400 ℃, 时间为4 h的退火处理, 分析了沉积态(未退火态)与退火态Cu/Ni多层膜纳米压痕硬度、弹性模量与微结构的演变, 讨论了不同调制周期Cu/Ni多层膜的热稳定性。结果表明: 200 ℃下4 h退火后, A 为4, 12和20 nm的Cu/Ni多层膜均保持了硬度与弹性模量的热稳定性。而在400 ℃下4 h退火后, A 为12 nm的Cu/Ni多层膜出现了硬度和弹性模量的软化现象, 硬度由6.21 GPa降低至5.83 GPa, 弹性模量由190 GPa降低至182 GPa。这是由于共格界面被破坏, 界面共格应力对Cu/Ni多层膜力学性能贡献作用削弱导致的。

关键词: Cu/Ni纳米多层膜; 力学性能; 界面结构; 热稳定性; 退火温度

中图分类号: TG174.444

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2016)03-0014-06

Microstructural and Mechanical Stability of Cu/Ni Nanoscale Multilayers at Different Annealing Temperatures

WANG Yao, ZHU Xiao-ying, DU Jun, LIU Gui-min

(Department of Equipment Maintenance and Remanufacturing, Academy of Armored Forces Engineering, Beijing 100072)

Abstract: In order to study the microstructural and mechanical stability of nanoscale Cu/Ni multilayers after annealing at various temperatures, Cu/Ni multilayers with different periods ($A=4, 12, 20$ nm) were prepared by the electron beam evaporation coating technique on the Si(100) substrate. The samples were subsequently annealed in a vacuum environment at the temperature of 200 ℃ and 400 ℃ for 4 h, and the evolution of nano-indentation hardness, modulus and microstructure of multilayers in the as-deposited state and annealing state was analyzed. The thermal stability of Cu/Ni multilayers with different modulation periods were discussed. The results indicate that after annealing at 200 ℃ for 4 h, Cu/Ni multilayers with $A=4, 12$ and 20 nm maintain the hardness and elastic modulus thermal stability. After annealing at 400 ℃ for 4 h, the hardness and elastic modulus softening phenomenon of Cu/Ni multilayers with $A=12$ nm is observed, the hardness decreases from 6.21 GPa to 5.83 GPa, and the modulus value decreases from 190 GPa to 182 GPa. This is mainly because the coherent structure of Cu/Ni multilayers with $A=12$ nm is destroyed, and the contribution of coherent stress to mechanical properties is weakened.

Keywords: Cu/Ni nanoscale multilayers; mechanical properties; interface structure; thermal stability; annealed temperature

0 引 言

纳米多层膜是一种人工多层结构薄膜, 因单层厚度仅为纳米级, 常具有特殊的微结构, 其力学、电学、光学、磁学等综合性能优良, 在微电子和微机械领域, 如高性能微元器件、微机电系统、高强度及硬质耐磨膜层等, 得到了广泛地应用^[1]。

收稿日期: 2015-11-13; 修回日期: 2016-03-23; 基金项目: *国家自然科学基金(51401238, 51102283)

通讯作者: 朱晓莹(1978—), 女(汉), 讲师, 博士; 研究方向: 薄膜材料; Tel: (010) 6671 8476; E-mail: zhuxiaoy07@163.com

网络出版日期: 2016-06-20 09:33; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20160620.0933.020.html>

引文格式: 王尧, 朱晓莹, 杜军, 等. 不同退火温度下Cu/Ni纳米多层膜的结构与力学性能稳定性[J]. 中国表面工程, 2016, 29(3): 14-19. WANG Y, ZHU X Y, DU J, et al. Microstructural and mechanical stability of Cu/Ni nanoscale multilayers at different annealing temperatures[J]. China Surface Engineering, 2016, 29(3): 14-19.

多层膜相邻两个组元厚度称为一个调制周期, 用 $A(A=h_A+h_B)$ 表示, h_A 代表A组元厚度、 h_B 代表B组元厚度。多层膜的界面结构分为共格界面、半共格界面以及非共格界面。共格界面指界面上的原子同时处于两相晶格的节点上, 为相邻两晶体所共有。非共格界面指界面上的原子均不处于两相晶格的节点上, 在跨越界面处, 阵点列和阵点面都没有连续性。界面结构既包含部分共格界面又包含部分非共格界面则称为半共格界面。铜与镍均为面心立方结构(fcc)的金属, 晶格常数差异很小, 为2.6%, 表面能错配常数很低, 仅为0.20, Cu/Ni多层膜在小周期($A<20$ nm)可形成共格界面结构。研究表明: 周期和界面结构是决定多层膜力学性能的关键因素。朱晓莹等^[2]发现Cu/Ni多层膜强度随周期减小而增大, 并在周期为3.5 nm时达到2.53 GPa, 是多层膜平均强度的1.9倍, 这个结果恰恰等于其共格界面上的共格应力。

现有关于金属多层膜力学性能的报道大多集中于力学性能对周期结构的依赖, 对微结构和力学性能的热稳定性研究较少。Lu Y Y等^[3]认为退火后的Mg/Ti(hcp/hcp)多层膜在晶界处出现了原子的重新排列, 观察到了无定形区域, 精确调制结构的破坏导致了力学性能的下降。Wang J L^[4]等研究发现Ti/Ni(bcc/fcc)多层膜由于低温退火所导致的晶界弛豫引起了强度提升。这表明多层膜结构对退火温度非常敏感, 自此多层膜力学性能的热稳定性逐渐受到关注。然而, 小周期Cu/Ni(fcc/fcc)多层膜在不同退火温度下的界面结构与力学性能稳定性仍少有报道, 文中采用电子束蒸发镀膜机制备Cu/Ni多层膜, 在不同温度下进行真空退火, 探讨了退火温度对其结构及力学性能的影响。

1 试验与方法

1.1 试样制备

试验采用Denton公司生产的超高真空镀膜机, 利用超高真空电子束蒸发镀膜工艺在单晶Si(100)基片制备不同调制周期 $A(A=h_{Cu}+h_{Ni}, h_{Cu}$ 为单个Cu层厚度, h_{Ni} 为单个Ni层厚度)的Cu/Ni多层膜。调制周期 A 分别为4、12和20 nm(单层膜厚度分别为2、6和10 nm), 调制比 $\eta(\eta=h_{Cu}/h_{Ni})$ 均为1。

采用纯度为99.99%的Cu和Ni为靶材。首先将基片依次用丙酮和去离子水各超声清洗10 min,

之后用氮气吹干, 立刻放入真空室进行镀膜。电子束蒸发室的真空度优于 10^{-7} Pa。将镀料Cu和Ni分别置于2个水冷坩埚内, 蒸镀时调节坩埚位置使基片温度不超过70℃, 镀膜速率为0.05 nm/s。镀膜过程中采用石英晶体振荡器, 对膜厚和蒸发速率等参量进行实时监控, 总的膜厚在500 nm左右。Si基片与Cu/Ni多层膜之间制备10 nm的Ti作为过渡层, 依次沉积Cu、Ni、Cu、Ni……。

退火温度超过600℃时, Cu/Ni多层膜易形成合金^[5]。为了避免形成合金, 我们将上述制备的3个不同周期的试样分别在200℃和400℃下进行真空退火处理, 选择4 h的退火时间来使Cu与Ni原子充分的扩散^[6], 退火过程中保持真空度优于 1×10^{-3} Pa。

1.2 表征与分析

采用日本理学(Rigaku)的D/max-rB型转靶XRD衍射仪对晶体结构类型进行分析。其中, 阳极靶材为Cu靶, 用Cu K α 作为特征X射线, 波长为0.154 nm, X光管电压为40 kV, 管电流为120 mA。采用Technai G2 F20场发射透射电子显微镜观察截面组织(TEM)、高分辨像(HRTEM)及选区电子衍射图谱(SAD)。加速电压为200 keV, 分辨率为0.19 nm。

采用英国MML公司生产的Nano-Test 600型纳米压痕仪测量样品的纳米压入硬度(H), 采用连续刚度模式, 获得载荷-压入深度曲线、硬度和弹性模量(E)。在0.05 s⁻¹应变率下至少重复5次以保证试验的准确性。选取压入深度在70~90 nm范围内的平均硬度作为本征硬度, 以避免本征硬度受到Si基体的影响, 最大压入深度为450 nm。

2 结果与讨论

2.1 结构稳定性

图1(a)(b)(c)分别是调制周期 A 为4、12和20 nm的Cu/Ni多层膜沉积态与退火态的XRD图谱。由于Cu(111)面间距 $d=0.208$ 8 nm, Ni(111)面间距 $d=0.203$ 4 nm, 晶格常数差异很小, 随着周期减小, 在界面处形成Cu{111}/Ni{111}的外延生长结构, Cu和Ni的特征峰逐渐消失。图1(a)中XRD图谱在44°出现了一个衍射峰, 这个衍射峰既不是Cu的特征峰也不是Ni的特征峰, 用CN表示。这是由于Cu/Ni超晶格结构导致界面处原子面间距出现较大变化, CN峰形成。CN峰周围存在对称分布

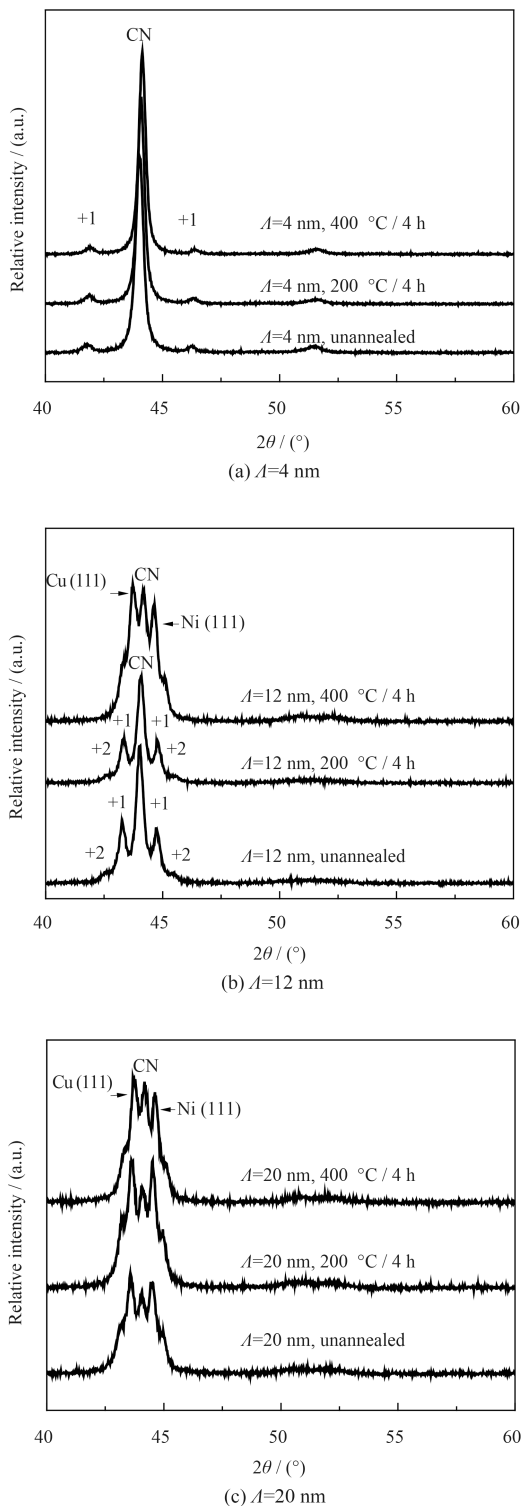


图1 沉积态与退火态Cu/Ni多层膜的XRD衍射图谱

Fig. 1 XRD patterns of the as-deposited and as-annealed Cu/Ni multilayers

的卫星峰^[7]表明超晶格结构基本形成。经过200 °C和400 °C退火后XRD衍射峰未出现变化, 这表明共格外延的生长结构在400 °C退火的过程中被基本保持。

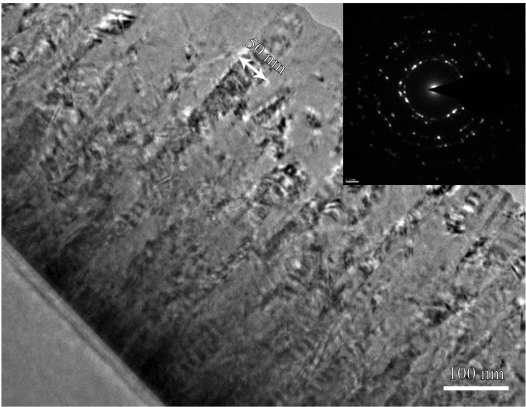
图1(b)中200 °C退火条件下外延生长所产生的CN峰并没有因退火处理而被破坏, 然而当退火温度上升到400 °C时, CN峰分裂为Cu(111)和Ni(111)特征峰, 这表明界面处周期性的共格结构被破坏, 可能是由于退火过程导致两种原子的互扩散所引起的。图1(c)中沉积态与退火态衍射峰未发生明显变化, 其微结构保持不变。

上述XRD分析可知: $A=12$ nm的Cu/Ni多层膜在400 °C退火后共格结构被破坏, 而其余试样退火后没有出现明显的结构变化。根据Misra A^[8]等的试验结果显示: 随周期减小, Cu/Ni多层膜的界面结构逐渐由非共格结构转变为共格结构, 临界值为 $A=10$ nm。他们指出: 当周期小于10 nm时, Cu/Ni界面上未观察到失配位错, 界面完全共格; 当周期大于10 nm时, 界面开始出现失配位错, 界面为半共格结构。 $A=12$ nm的多层膜正好处在这一临界值附近, 沉积态所形成的共格界面相对不稳定, 更容易在400 °C退火后被破坏而转变为半共格界面。而 $A=4$ nm和 $A=20$ nm的多层膜, 由于周期远离这一转变临界值, 其在沉积态形成的共格界面和半共格界面都相对稳定, 因而退火后未发生明显变化。

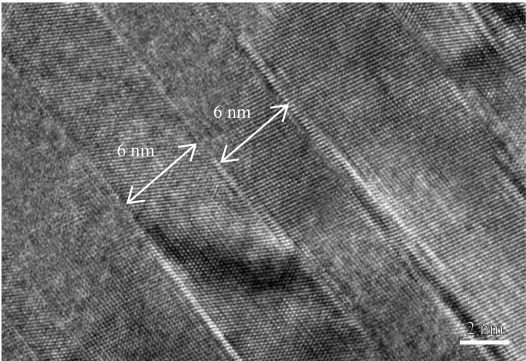
利用透射电镜对 $A=12$ nm的Cu/Ni多层膜沉积态样品及其在400 °C退火后的样品做进一步的微观结构分析。图2为 $A=12$ nm的Cu/Ni多层膜沉积态透射电镜截面图。其中, 图2(a)为多层膜的TEM明场像, 插入图为相应的选区电子衍射图谱。可以看出: Cu/Ni多层膜以柱状晶结构生长且柱状晶平均晶粒宽度50 nm, 远大于样品的周期, SAD图表明该多层膜为多晶结构。图2(b)(c)为多层膜的TEM高分辨图像。在图2(b)中, 能观察到界面平直清晰, 单层膜厚度为6 nm, 与试验设计值一致。

从图2(c)中能观察到孪晶界面结构。在进行选区电子衍射时, 孪晶结构的衍射斑点成对出现。然而图2(a)中的SAD图谱并未显示出成对出现的特征衍射花样, 这主要是因为周期 $A=12$ nm的Cu/Ni多层膜平均晶粒尺寸为50 nm, 而衍射时的选区范围至少为200 nm, 跨越几个晶粒尺寸, 因而观察不到孪晶的衍射花样。

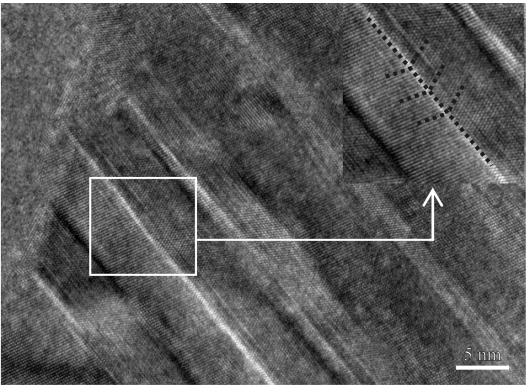
图3为 $A=12$ nm的Cu/Ni多层膜在400 °C退火后的透射电镜截面图。图3(a)为多层膜TEM明场像, 图3(b)为多层膜的HRTEM像。从图3(a)中可以看



(a) Cross section TEM and SAD micrograph



(b) Cross section HRTEM micrograph, low magnification

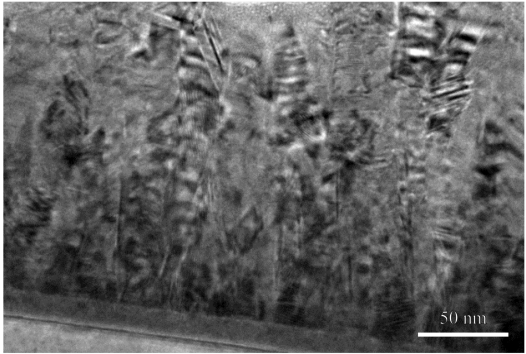


(c) Cross section HRTEM micrograph, high magnification

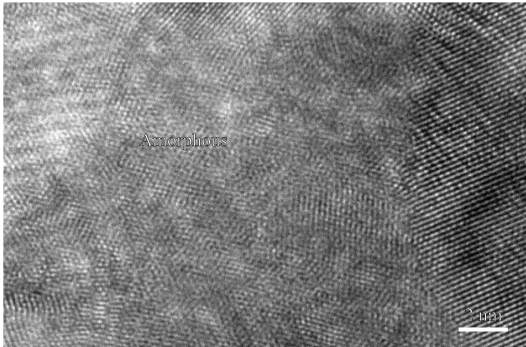
图 2 沉积态Cu/Ni多层膜($\lambda=12\text{ nm}$)的TEM截面图

Fig. 2 Cross section TEM micrograph of the as-deposited Cu/Ni multilayers with $\lambda=12\text{ nm}$

出：多层膜仍然保持着柱状晶结构。但晶界变得模糊不清，这是由于退火过程界面与晶界处的原子重新排列所造成的。在图3(b)中能观察到调制区域与无定形区域共存，这是由于温度升高促进了Cu与Ni原子的热运动与互扩散过程，规则排列的调制区域转变成了无定形区域^[9]。这与图1(b) XRD谱图得出400 °C退火后共格界面被破坏的结论相符。



(a) Cross section TEM micrograph



(b) Cross section HRTEM micrograph

图 3 400 °C退火态Cu/Ni多层膜($\lambda=12\text{ nm}$)的TEM截面图

Fig. 3 Cross section TEM micrograph of the Cu/Ni multilayers with $\lambda=12\text{ nm}$ annealed at 400 °C

2.2 力学性能稳定性

2.2.1 硬度

力学性能的稳定性与结构稳定性有着很密切的联系，结构决定着力学性能。图4为加载应变率为0.05 s⁻¹的条件下， $\lambda=12\text{ nm}$ 的Cu/Ni多层膜压痕试验中压入深度与硬度的关系。根据图 4中压入

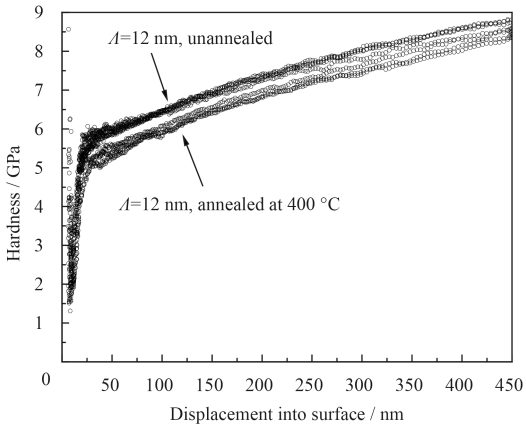


图 4 沉积态与400 °C退火后的Cu/Ni多层膜($\lambda=12\text{ nm}$)的压入深度-硬度曲线

Fig. 4 Hardness as a function of indentation depth of the as-deposited and annealed at 400 °C Cu/Ni multilayers with $\lambda=12\text{ nm}$

深度-硬度曲线计算： $A=12$ nm的Cu/Ni多层膜在退火前有相对较高的硬度，为6.21 GPa。而经过400 °C退火后硬度下降至5.83 GPa，说明出现了退火软化现象。

图5为沉积态与不同温度退火态Cu/Ni多层膜硬度值。单质Cu膜硬度为2.09 GPa，单质Ni膜硬度为5.13 GPa。利用复合材料混合规则计算的Cu/Ni多层膜硬度平均值 $H_{ROM}=(H_{Cu}+H_{Ni})/2=3.61$ GPa，不同周期的Cu/Ni多层膜的硬度均大于多层膜的硬度平均值，表现出了明显的强化效应。

从图5可以看出：沉积态的Cu/Ni多层膜的硬度随周期的减小而逐渐增大。这是由于随着调制周期减小，多层膜的形变机理从单个位错在层内滑移机理(约束层滑移模型, Confined layer slip, CLS)逐渐转变为位错穿越界面运动机理(界面强度模型, Interface barrier strength, IBS)。对于具有共格结构的小周期多层膜来说，共格应力是位错穿越界面的主要阻力，对多层膜力学性能的强化起决定性作用。周期越小，多层膜的界面密度越大，位错在穿越界面运动时受到的阻力越大，共格应力对硬度提高的贡献作用越大，硬度也越高。

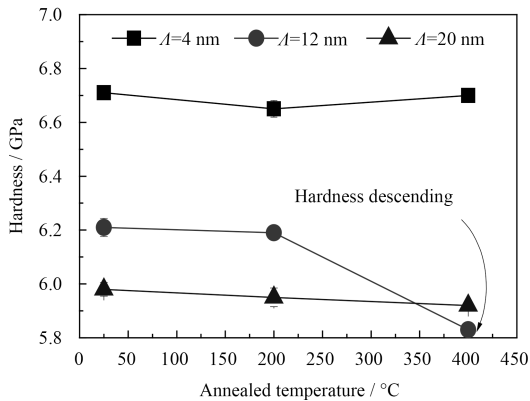


图5 沉积态与退火态Cu/Ni多层膜的硬度

Fig. 5 Hardness of the as-deposited and as-annealed Cu/Ni multilayers

$A=4$ nm和 $A=20$ nm的多层膜经过不同温度的退火后，硬度值基本保持不变。然而， $A=12$ nm的Cu/Ni多层膜经过400 °C退火后，硬度值出现了明显的下降，这可能是 $A=12$ nm的Cu/Ni多层膜经过400 °C退火后微结构的变化造成的。正如上文所述， $A=4$ nm和 $A=20$ nm的多层膜在不同温度下退火后，基本保持各自的微结构不变，而 $A=12$ nm的Cu/Ni多层膜的共格界面结构在经过400 °C退火后却被破坏。

根据原子模拟的结果^[10]，Hoaland等人认为具有完全共格界面的多层膜强度最大值等于界面上的共格应力，Zhu X Y等^[11]制备了具有共格界面的Cu/Ni多层膜，其强度与Cu/Ni界面共格应力相等，验证了原子模拟的结果。经过400 °C退火后，共格应力被释放，硬度因此下降。由此可见，不同周期的Cu/Ni多层膜结构的稳定性也对应着其硬度的稳定性，硬度的下降也与结构的演变息息相关。

2.2.2 弹性模量

图6是不同周期的Cu/Ni多层膜弹性模量随退火温度的变化关系图，弹性模量由纳米压痕数据获得。一般情况下，多层膜的弹性模量倾向于随周期减小而减小，这是因为相对于层内原子结构而言，界面层原子间的结构要松散得多，所以其弹性模量相对较低。但从图6中却观察到，随着周期减小，沉积态Cu/Ni多层膜的弹性模量不仅没有减小，反而略有增加。这主要是因为随周期减小，Cu/Ni多层膜的界面结构逐渐由半共格界面变成共格界面，界面处的共格应力逐渐增大，共格应力的存在会提高多层膜的弹性模量^[2]，成为弹性模量随周期减小而增大的主要原因。

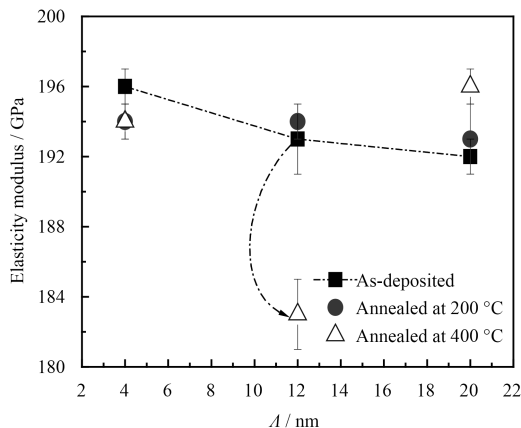


图6 沉积态与退火态Cu/Ni多层膜的弹性模量

Fig. 6 Elasticity modulus of the as-deposited and as-annealed Cu/Ni multilayers

在不同温度下退火后，不同周期Cu/Ni多层膜的弹性模量表现出了不同的变化规律。 $A=4$ nm和20 nm的Cu/Ni多层膜在200 °C和400 °C退火后弹性模量没有出现明显的变化； $A=12$ nm的Cu/Ni多层膜在400 °C退火后却出现了明显的下降，由沉积态时的190 GPa下降至182 GPa。 $A=12$ nm的

Cu/Ni多层膜在400 °C退火后共格界面被破坏, 共格应力被释放是导致其弹性模量下降的主要原因。而其余两个周期结构多层膜的微结构在不同温度下退火后均保持不变, 其弹性模量值也无明显变化。

由此可见, 共格界面结构可提高Cu/Ni多层膜的弹性模量和硬度。通过精确控制多层膜周期, 获得共格界面结构, 是提高Cu/Ni多层膜力学性能的有效途径之一。

3 结 论

通过研究不同周期结构Cu/Ni多层膜沉积态及经过200 °C和400 °C退火后的力学性能与微结构的变化情况, 讨论了不同退火温度下多层膜结构与力学性能的稳定性, 主要结论如下:

(1) 利用电子束蒸发镀膜工艺制备了不同周期 A 为4、12和20 nm的Cu/Ni多层膜。其中, $A=4$ nm和 $A=12$ nm的Cu/Ni多层膜具有完全共格界面结构, $A=20$ nm的Cu/Ni多层膜具有半共格界面结构。

(2) $A=12$ nm的Cu/Ni多层膜经过400 °C退火后其完全共格界面结构被破坏, 而其余两个周期结构的多层膜在不同温度下退火后均保持了各自的微结构不变。

(3) 经过400 °C退火后, $A=12$ nm的Cu/Ni多层膜共格界面结构被破坏, 共格应力对多层膜硬度、弹性模量增大的贡献作用被削弱, $A=12$ nm的Cu/Ni多层膜硬度由6.21 GPa降低至5.83 GPa, 弹性模量由190 GPa降低至182 GPa, 力学性能显著下降。其余两个周期的样品经过400 °C退火后其力学性能均没有明显变化。

参考文献

- [1] MISRA A, HIRTH J P, HOAGLAND R G, et al. Dislocation mechanisms and symmetric slip in rolled nano-scale metallic multilayers[J]. *Acta Materialia*, 2004, 52(8): 2387-2394.
- [2] 朱晓莹. 若干金属纳米多层膜界面结构及力学性能研究[D]. 北京: 清华大学, 2010.

properties of some nanoscale metallic multilayers[D]. Beijing: Tsinghua University, 2010 (in chinese).

- [3] LU Y Y, KOTOKA R, LIGDA J P, et al. The microstructure and mechanical behavior of Mg/Ti multilayers as a function of individual layer thickness[J]. *Acta Materialia*, 2014, 63(3): 216-231.
- [4] WANG J L, YANG Z. Orientation-dependent hardness in as-deposited and low-temperature annealed Ti/Ni multilayer thin films[J]. *Journal of Applied Mechanics*, 2015, 82(1): 1008-1016.
- [5] ROUSSEL J M, BELLON P. Interface sharpening and broadening during annealing of Cu/Ni multilayers: a kinetic monte carlo study[J]. *Physical Review B*, 2006, 73(8): 5403-5417.
- [6] HARISH C B, RAJAM K S. Characterization of Cu/Ni multilayer coatings by nanoindentation and atomic force microscopy[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2002, 155(3): 195-202.
- [7] RAO S I, HAZZLEDINE P M. Atomistic simulations of dislocation-interface interactions in the Cu/Ni multilayer system[J]. *Philosophical Magazine a-Physics of Condensed Matter Structure Defects and Mechanical Properties*, 2000, 80(9): 2011-2040.
- [8] MISRA A, HIRTH J P, KUNG H. Single-dislocation- based strengthening mechanisms in nanoscale metallic multilayers[J]. *Philosophical Magazine a-Physics of Condensed Matter Structure Defects and Mechanical Properties*, 2002, 82(16): 2935-2951.
- [9] RAGHAVAN R, BECHELANY M, PARLINSKA M, et al. Nanocrystalline-to-amorphous transition in nano laminates grown by low temperature atomic layer deposition and related mechanical properties[J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 100(19): 1912- 1917.
- [10] HOAGLAND R G, MITCHELL T E, HIRTH J P, et al. On the strength effects of interfaces in multilayer fcc metallic composites[J]. *Philosophical Magazine a-Physics of Condensed Matter Structure Defects and Mechanical Properties*, 2002, 82(4): 643-664.
- [11] ZHU X Y, LIU X J, ZENG F, et al. Microstructure and mechanical properties of nanosacle Cu/Ni multilayers[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2010, 527(5): 1243-1248.

(责任编辑: 黄艳斐)