

W/Mo 超晶格薄膜的微结构研究

A Study on the Microstructure of W/Mo Superlattice Thin Films

李戈扬¹ 张流强² 许俊华¹ 吴亮¹ 李鹏兴¹ 顾明元¹

(1 上海交通大学金属基复合材料国家重点实验室, 上海200030)

(2 中科院上海冶金研究所, 上海200050)

Li Geyang¹ Zhang Liuqiang² Xu Junhua¹ Wu Liang¹ Li Pengxing¹ Gu Mingyuan¹

(1 State Key Lab. of MM Cs. Shanghai Jiaotong University, Shanghai, 200030)

(2 Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica, Shanghai, 200050)

[摘要] 纳米多层膜因常出现物理或力学性能的异常而成为薄膜研究的热点之一。采用 XRD 和 TEM 技术研究了 W/Mo 纳米多层膜微结构。结果表明, W 和 Mo 由于同为体心立方结构, 且晶格常数相近, 由它们交互重叠形成的纳米多层膜具有柱状晶穿过调制界面外延生长的结构特征, 形成多晶超晶格结构。

关键词 W/Mo 纳米多层膜 超晶格 磁控溅射

[Abstract] The research on the nano-multilayer films has attracted wide attention because of their anormal properties in physics and mechanics. The microstructure of the W/Mo nano-multilayer film has been investigated by means of XRD and TEM in this paper. It is shown that, due to W and Mo having the same BCC structure with approximately lattice constant, columnar grains grow through modulaion interface in the way of epitaxy, forming polycrystal superlattice in the nano-multilayer films.

Keywords W/Mo nanomultilayers superlattice magnetron sputtering

纳米多层膜由两种材料按一定的调制周期交替叠加形成。在许多纳米多层膜体系中, 当调制周期减小到若干纳米时, 将产生物理性能或力学性能的异常变化。例如在 Co/Cu 多层膜中的巨磁阻效应, 在 Cu/Pd, Al/Ag 等金属体系以及 TiN/VN 等陶瓷体系中发现的超硬度或超模量效应等, 从而使纳米多层膜成为近年来薄膜材料的研究热点之一。在大量实验的基础上, 对多层膜的力学性能异常现象提出了许多比较合理的解释, 其中 Koehler 早期提出的高强度固体设计理论^[1]以及后来的量子电子效应^[2]、界面应变效应^[3]、界面应力效应^[4]等理论从不同角度对纳米多层膜的力学行为作出了解释。但是, 由于纳米多层膜种类繁多, 而且其力学性能的异常不仅仅取决于组成多层膜的两种材料的性能, 更与其调制层尤其是调制界面的微结构密切相关, 现在提出的理论均不能完全解释纳米多层膜在实验中出现的特殊现象。

本工作采用 X 射线衍射 (XRD) 和透射电子显微镜 (TEM) 研究了 W/Mo 纳米多层膜的微结构。W 与 Mo

都是 BCC 结构, 且有相近的晶格常数 ($a_w = 0.31648\text{nm}$, $a_{Mo} = 0.31472\text{nm}$), 容易形成调制层外延生长的超晶格结构, 使调制界面既产生界面应变效应, 也存在界面应力效应, 有利于薄膜产生超模量、超硬度效应。

1 实验过程

W/Mo 混合膜 (调制周期 $\Lambda = 0$) 和调制周期从 4nm 至 60nm 的一系列 W/Mo 纳米多层膜采用 ANELVA 公司生产的 SPC-350 多靶磁控溅射仪制备。溅射仪的真空室^[5]中装有三个独立控制的溅射阴极, W (99.9%) 靶、Mo (99.9%) 靶分别由两个射频 (r.f) 功率源控制, 通过变换基片位置到各个靶前接受溅射材料来获得一定厚度的 W、Mo 调制层。混合膜则由基片架快速旋转 (30r/min) 制成。实验中, $1\mu\text{m}$ 金刚石研磨膏抛光的不锈钢 (1Cr18Ni9Ti) 基片在丙酮溶液中经超声波清洗, 再用酒精清洗并烘干后送入真空室, 真空室真空抽至 $2 \times 10^{-4} \sim 4 \times 10^{-4}\text{Pa}$, 用离子枪轰击基片进一步清洗后

沉积100nm的Mo过渡层以提高多层膜的平整度。多层膜的调制比 $l_W/l_{Mo} = 1:1$, 薄膜总厚度为2 μm , 溅射气压为 $4 \times 10^{-1} \text{Pa}$, 沉积温度50 $^{\circ}\text{C}$ 。

W/Mo 纳米多层膜的X射线结构分析采用D/max-III A型X射线衍射仪, Cu靶, 管压为20kV, 电子显微分析在JEM 2010透射电子显微镜上进行, 观察研究了平面样品(电子束垂直于多层膜调制界面)和截面样品(电子束平行于多层膜调制界面)的微结构。平面样品沉积在KCl单晶的新鲜解理面上, 制备条件与前述相同。膜厚控制为60nm, 薄膜经去离子水溶去KCl基片后直接置于铜网上进行TEM观察。

2 微结构研究

2.1 XRD 结构分析

W/Mo 纳米多层膜的XRD(110)衍射峰如图1所示。由于W和Mo同为体心立方结构, 且晶格常数相近, 故图1中的(110)衍射峰是(110)_W和(110)_{Mo}的共同贡献。由图可见, 在 $\Lambda < 10 \text{nm}$ 的小周期多层膜的(110)衍射峰两侧出现了超晶格卫星峰, $\Lambda = 10 \text{nm}$ 的超晶格衍射峰由于离主峰较近, 已基本并入主峰, 被主峰所掩盖, 其中 $\Lambda = 8 \text{nm}$ 的超晶格卫星峰数目为3个, 较更小周期样品的卫星峰数目多, 由于W, Mo对X射线

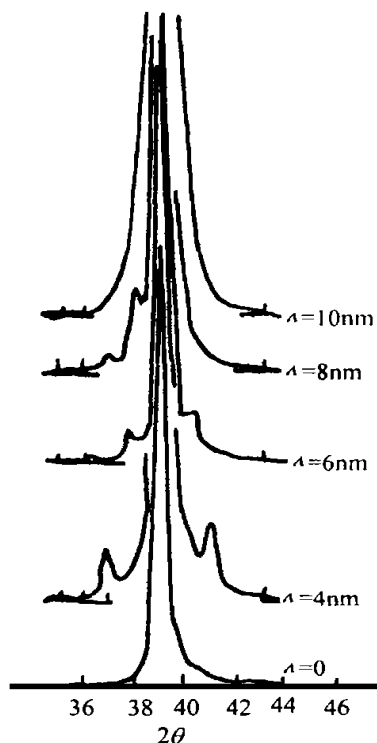


图1 多层膜的XRD谱

Fig. 1 XRD patterns of multilayers

的吸收系数均较大, 所以高阶衍射峰的强度衰减较快, 因而出现的超晶格衍射峰数目不多, 当然也不排除W/Mo 纳米多层膜界面不平滑造成的影响。混合膜(表示为 $\Lambda = 0$)也有衍射峰, 但两侧未出现超晶格衍射峰。

由于超晶格调制结构的衍射条件同样满足Bragg法则, 纳米多层膜的调制周期可以通过其卫星峰的峰位确定^[6]。对于m级衍射:

$$\sin \theta_m = \sin \theta_0 \pm m \lambda / 2 \Lambda \quad (1)$$

式中 θ_m 为m级衍射峰的衍射角, λ 为入射X射线的波长。本实验采用 $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 0.1540562 \text{nm}$ 。

因此超晶格调制周期为:

$$\Lambda = \lambda / 2 (\sin \theta_m - \sin \theta_{m-1}) \quad (2)$$

对于调制周期设计值为4nm, 6nm, 8nm的样品, 通过(2)式算出其调制周期为4.5nm, 7.2nm, 9.7nm, 与设计值符合较好(均大10%~20%)。

2.2 TEM 平面样品观察

平面样品观察发现, W/Mo 纳米多层膜平面样品的小光栏电子衍射花样为一套BCC结构的多晶环, 如图2所示, 由此衍射花样可知, 多层膜中晶粒细小, 无明显织构存在, 并且, 在不同调制周期的样品中衍射花样无明显变化。

暗场象如图3所示, 可见W/Mo 纳米多层膜的晶粒一般不大于10nm, 小调制周期($\Lambda = 4 \text{nm}$)与大调制周期($\Lambda = 60 \text{nm}$)多层膜的晶粒尺寸完全相当, 即其晶粒尺寸不随调制周期的增加而增大, 说明调制界面对W/Mo 多层膜的晶粒生长无限制作用。

2.3 TEM 截面样品观察

对调制周期($\Lambda = 12 \text{nm}$)的样品进行截面TEM的观察发现, W/Mo 多层膜有很好的调制结构, 界面清晰, 周期性好, W层与Mo层的厚度比(调制比)接近1:1, 如图4所示。从照片上量出调制周期为12nm, 与设计值一致。值得注意的是, W/Mo 多层膜的界面在宏观上并不平直, 存在波浪状的微小起伏。

高分辨电子显微分析(HREM)发现, W/Mo 多层膜以柱状晶方式生长, 如图5所示, 柱状晶宽度仅为几个至几十个纳米, 在长度方向却穿过多个多层膜调制层及其界面连续生长。由图5(b)明显见到柱状晶的晶格条纹与调制界面形成一定角度, 这些平行的晶格条纹中包含了W的晶面也包含了Mo的晶面。晶格条纹无明显缺陷地从W的调制层过渡到Mo的调制层, 形成外延生长的超晶格结构。此外, 在柱晶内部明显可见到刃型位错, 这些位错既存在于W、Mo的调制层中, 也存在于它们的界面。

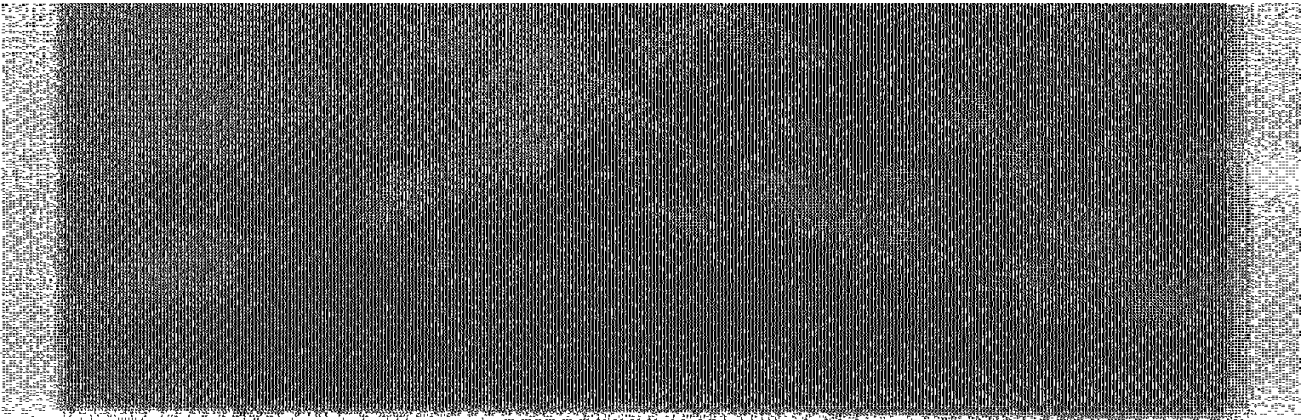


图2 多层膜平面样品的电子衍射花样 (a) $\Lambda= 4\text{nm}$; (b) $\Lambda= 60\text{nm}$

Fig. 2 E. D. patterns of planner samples of multilayers

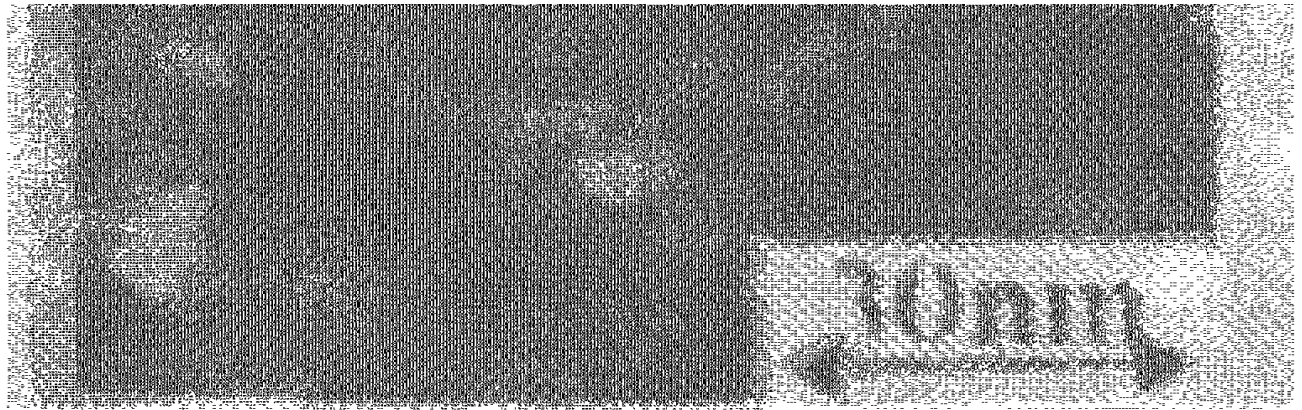


图3 多层膜平面样品的TEM 暗场 (a) $A= 4\text{nm}$; (b) $A= 60\text{nm}$

Fig. 3 D. F. image of planner samples of multilayers

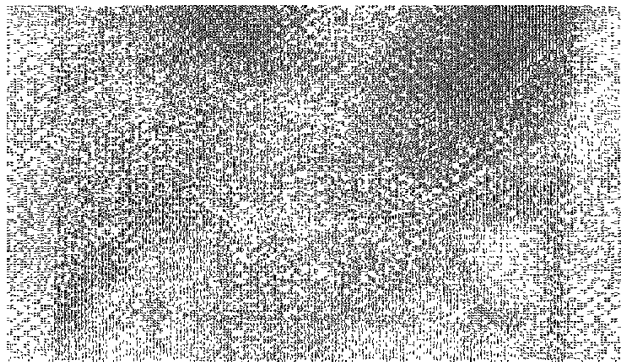


图4 多层膜 ($\Lambda= 12\text{nm}$) 截面样品的TEM 象

Fig. 4 TEM image of cross section of multilayers

从以上的 TEM 观察结果可得出 W/Mo 多层膜为多晶柱状生长的超晶格结构,其晶粒尺寸在平行于调制界面方向为几个纳米至几十纳米量级,而在垂直于调制界面方向则要大得多,多层膜的调制界面被柱状晶穿过,所以调制界面两侧没有结构的改变,只有成分的变化,即调制界面只是一种成分界面。考虑到严格意义上的超晶格结构为单晶外延生长穿过成分界面,在 W/Mo 多层膜中则是多晶外延穿过成分界面,故可以称为多晶超晶格结构。W/Mo 多层膜中相邻两柱状晶的位向的差异,使柱晶由于生长速度不一样形成起伏的高低差,造成 W/Mo 多层膜调制界面上的宏观不平整。此外,柱状晶内为数不少的刃型位错,既存在于多层膜的调制界面,也存在于其调制层中。考虑到 W、Mo 的晶格

常数相近, 其同指数晶面的失配度仅为 $(a_W - a_{Mo}) = 5.56 \times 10^{-3}$, 可算出至少要相隔约200个原子层才可能在 W / Mo 晶面产生一个失配位错, 这样在 W / Mo 界面

上由于晶面间距差异形成的位错数量有限, 远小于观察到的位错数量, 所以多层膜中的位错主要是晶体生长过程中其它因素所致。

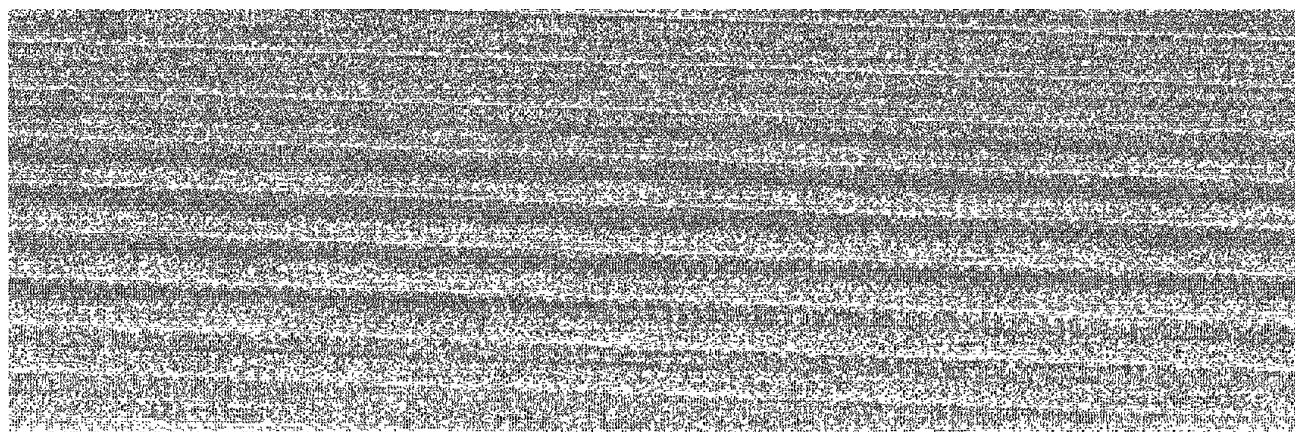


图5 多层膜截面样品的 HREM 象 (a) 低倍; (b) 高倍

Fig.5 HREM image of cross section sample of multilayers

(a) low magnification; (b) high magnification

4 结论

(1) 采用多靶磁控溅射仪制备的 W / Mo 纳米多层膜有较好的调制结构, 其调制周期与设计值符合较好。

(2) W / Mo 纳米多层膜以柱状多晶外延方式生长, 形成穿过多个调制层及其界面的多晶超晶格结构。柱状晶在调制界面方向的直径为纳米级, 且不随调制周期的长度而变化。

(3) 柱状晶的外延生长使得 W / Mo 多层膜的调制界面形成无结构的纯成分界面; 而相邻柱状晶的位向差造成其调制界面宏观上的不平整。

(4) W / Mo 纳米多层膜柱晶内存在为数不少的刃型位错, 这些位错既存在于多层膜的调制界面, 也存在于其调制层中, 其主要产生原因不是 W 和 Mo 晶体的失配所致。

参考文献

- 1 Koehler J S. Phys. Rev. , 1970, B2: 547
- 2 Pickett W E. J. Phys. F: Met. Phys. , 1982, 12: 2195
- 3 Jankowske A F. and Tsaklakos T. J. Phys. F: Met. Phys. , 1985, 15: 1279
- 4 Cammarata R C. and Sieradzki K. Phys. Rev. Lett. , 1989, 62 (17): 2005
- 5 李戈扬, 王公耀, 吴亮等. 上海交通大学学报, 1997; 31 (4): 108
- 6 Kin C, Qadri S B et al. Thin Solid Film, 1994; 240: 52

稿件收到日期: 98-07-15

修改稿收到日期: 98-09-26

李戈扬, 男, 副教授, 1953年生, 现从事薄膜技术与复合材料界面研究。联系地址: 上海交通大学金属基复合材料国家重点实验室 (邮编: 200030)

(上接第14页)

- 12 Sun Baode, Zhoe Yaohe et al. The effects of La on rapidly solidified Al-66at% Ni, in C. T. Liu ed. High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys VI, Mat Res. Soc. Symp. Proc., Pittsburgh, PA, USA, 1995, 360: 479 ~ 482
- 13 Baode Sun, Xiaozhou Che, Gencang Yang et al. The ductility of La-doped rapidly solidified NiAl, Scripta Metall. , 1995, 33: 1145 ~ 1149
- 14 刘震云, 孙宝德, 林栋梁. 含 La NiAl 合金马氏体相变的研究. 金属热处理学报, 1996, 17 (3): 7 ~ 10

稿件收到日期: 1998-10-01

修改稿收到日期: 1999-01-08

刘震云, 男, 1972年5月出生, 博士后研究人员, 现在中南工业大学粉末冶金国家重点实验室从事汽车摩擦材料的研究工作。先后从事过电子显微学及金属间化合物等领域研究工作, 共发表论文30余篇。联系地址: 湖南长沙中南工业大学粉末冶金研究所 (410083)。