

面心立方多晶薄膜中应变能密度 对晶粒取向的依赖^{*}

张建民^{1,2)} 徐可为²⁾

¹⁾ 陕西师范大学物理学与信息技术学院,西安 710062)

²⁾ 西安交通大学金属材料强度国家重点实验室,西安 710049)

(2002 年 1 月 25 日收到,2002 年 4 月 10 日收到修改稿)

对附着在基体上面心立方多晶薄膜中不同取向晶粒的应变能密度进行了计算.结果表明:在屈服之前,5 个最小的应变能密度对应的晶粒取向依次为(100)(510)(410)(511)和(310);在屈服膜中,5 个最小的应变能密度对应的晶粒取向依次为(110)(100)(511)(411)和(211).仅考虑应变能,这些取向的晶粒将依次优先生长.

关键词:薄膜,应变能密度,晶粒生长

PACC:6100,6170A,6185

1. 引 言

金属多晶薄膜被广泛用于集成电路、数据存储器件、微型机械等器件中.薄膜的物理、化学和力学性能直接影响这些器件的性能和使用寿命.而薄膜的性能又与其微观结构(包括晶粒尺寸及其分布、择优取向或织构)密切相关.例如,晶粒尺寸及其分布对 Al 薄膜的抗电迁移能力和电阻率具有重要影响^[1,2].就 Ag,Al 和 Cu 薄膜的(200)和(111)两个织构而言(200)织构越强,残余压应力越大,电阻率越大;反之(111)织构越强,残余张应力越大,电阻率越小^[3-7].在 Cu 的(100)面上形成氧化物或硅化物的速率比在(111)面上的大得多^[8,9].

薄膜的择优取向或织构取决于沉积条件和后处理工艺^[10,11].Ohmi 等人在 Si 基体上沉积 Cu 薄膜时发现,当用低能粒子轰击时,Cu 薄膜的择优取向为(100)和(111),但经退火处理后,起初的(111)取向几乎全部转变为(100)取向,且出现了直径约为 100 μm 的异常大晶粒^[12].Tracy 等人曾采用各种不同方法沉积 Cu 薄膜,并对薄膜的织构进行了详细研究,结果发现,主要的择优取向为(100)(110)(111)和(511)^[13].Longworth 等人对分别用 Mn,Mn 和 Cr,Ag,Ag 和 Cr,Cu 和 W 合金化的 Al 薄膜退火处理后发现,薄膜的织构从起初的(111)转变为(110)

和(211)^[14].从表面能考虑,对应面心立方金属的密排面(111)的表面能最低,因而其择优取向或织构应为(111).那么,为什么这些薄膜经退火后会从起初的(111)变为(100)(110)(211)和(511)呢?目前尚未给出令人满意的解释^[15].本文根据弹性理论^[16]和我们曾给出的多晶薄膜的屈服强度公式^[17],对面心立方薄膜中的应变能与晶粒取向的关系进行了理论计算,成功地解释了上述实验结果.此外,我们还以 Ag 和 Cu 自由膜和 Si 基体上的 Ag 和 Cu 附着膜为例,进行了实验验证^[18].

2. 弹性应变能密度

由于薄膜和基体的热胀系数不同,以及薄膜的厚度远小于基体的厚度,当退火温度不同于薄膜的沉积温度时,薄膜中将会产生大的热应力.为了简单,假设薄膜中的应力为平面应力,并忽略膜内切应变的影响.在弹性理论中,描述应力 σ_{kl} 与应变 ϵ_{ij} 之间关系的是著名的胡克定律^[16]

$$\epsilon_{ij} = s_{ijkl} \sigma_{kl}, \quad (1)$$

其中 s_{ijkl} 为晶体的弹性柔度系数,每个下标可取 1,2 或 3 三个数,因此方程(1)为由 9 个方程构成的方程组,每个方程等号右边由 9 项之和组成,81 个柔度

* 国家自然科学基金重点项目(批准号 59931010)资助的课题.

系数 s_{ijkl} 构成了一个四阶张量,并按下列关系转换:

$$s_{mnop} = a_{mi} a_{nj} a_{ok} a_{pl} s_{ijkl}, \quad (2)$$

其中转换矩阵 a_{rs} 依赖于晶粒取向 (hkl) , 对 (hkl) 晶面平行于膜面的晶粒, 转换矩阵 a_{rs} 可以表示为

$$a_{rs} = \begin{bmatrix} \frac{k}{\sqrt{h^2 + k^2}} & -\frac{h}{\sqrt{h^2 + k^2}} & 0 \\ \frac{hl}{\sqrt{h^2 + k^2} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} & \frac{kl}{\sqrt{h^2 + k^2} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} & -\frac{\sqrt{h^2 + k^2}}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \\ \frac{h}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} & \frac{k}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} & \frac{l}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \end{bmatrix}. \quad (3)$$

根据(2)和(3)式,以及已知晶体的柔度系数 s_{ijkl} , 可求出任一 (hkl) 取向的柔度系数.

根据应力、应变,以及柔度系数 s_{ijkl} 的前两个下标和后两个下标的对称性,张量方程(1)可以简化为矩阵方程.应力分量和应变分量可以采用一个由1到6的单下标

$$\begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{31} \\ \sigma_{12} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{23} & \sigma_{33} \end{bmatrix} \Rightarrow \begin{bmatrix} \sigma_1 & \sigma_6 & \sigma_5 \\ \sigma_6 & \sigma_2 & \sigma_4 \\ \sigma_5 & \sigma_4 & \sigma_3 \end{bmatrix}, \quad (4)$$

$$\begin{bmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & \epsilon_{31} \\ \epsilon_{12} & \epsilon_{22} & \epsilon_{23} \\ \epsilon_{31} & \epsilon_{23} & \epsilon_{33} \end{bmatrix} \Rightarrow \begin{bmatrix} \epsilon_1 & \frac{1}{2}\epsilon_6 & \frac{1}{2}\epsilon_5 \\ \frac{1}{2}\epsilon_6 & \epsilon_2 & \frac{1}{2}\epsilon_4 \\ \frac{1}{2}\epsilon_5 & \frac{1}{2}\epsilon_4 & \epsilon_3 \end{bmatrix}. \quad (5)$$

柔度系数 s_{ijkl} 的前两个下标和后两个下标都可以分别转化为由1到6的一个下标而构成成为一个 6×6 方阵.注意到对立方晶系,在36个分量中只有3个分量(s_{11} , s_{12} 和 s_{44})是独立的.

$$s_{ij}^{\text{cub}} = \begin{bmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{12} & 0 & 0 & 0 \\ s_{12} & s_{11} & s_{12} & 0 & 0 & 0 \\ s_{12} & s_{12} & s_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & s_{44} \end{bmatrix}, \quad (6)$$

因此,对 (hkl) 取向的晶粒,与张量方程(1)对应的简单矩阵方程为

$$\epsilon'_i = s'_{ij} \sigma'_j \quad (i, j = 1, 2, \dots, 6). \quad (7)$$

根据变形协调性的要求,假设不同取向晶粒中的应变相等.结合前面的假设,可得在薄膜平面内两个相互垂直方向的应力分别为

$$\sigma'_1 = \epsilon' \frac{s'_{12} - s'_{22}}{(s'_{12})^2 - s'_{11} s'_{22}}, \quad (8)$$

$$\sigma'_2 = \epsilon' \frac{s'_{12} - s'_{11}}{(s'_{12})^2 - s'_{11} s'_{22}}. \quad (9)$$

我们曾利用(8)和(9)式的计算结果,成功地解释了前面提到的应力与织构关系的实验结果^[3-7,19].这里进一步讨论应变能密度与晶粒取向的关系.根据弹性理论 (hkl) 取向晶粒中的应变能密度可以表示为

$$w' = \frac{1}{2} \sigma'_i s'_{ij} \sigma'_j. \quad (10)$$

把(8)和(9)式代入(10)式,得

$$w' = \frac{(\epsilon')^2}{2} \frac{2s'_{12} - s'_{11} - s'_{22}}{(s'_{12})^2 - s'_{11} s'_{22}}. \quad (11)$$

根据(2)和(6)式,可以导出

$$\begin{aligned} s'_{11} = & s_{11} \{ (a_{11})^2 + (a_{12})^2 + (a_{13})^2 \} + (2s_{12} + s_{44}) \\ & \times \{ (a_{11})(a_{12}) + (a_{11})(a_{13}) \\ & + (a_{12})(a_{13}) \}, \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} s'_{12} = & s_{11} \{ (a_{11})(a_{21}) + (a_{12})(a_{22}) + (a_{13})(a_{23}) \} \\ & + s_{12} \{ (a_{11})(a_{22}) + (a_{11})(a_{23}) + (a_{12})(a_{21}) \\ & + (a_{12})(a_{23}) + (a_{13})(a_{21}) + (a_{13})(a_{22}) \} \\ & + s_{44} (a_{12} a_{13} a_{22} a_{23} + a_{11} a_{13} a_{21} a_{23} \\ & + a_{11} a_{12} a_{21} a_{22}), \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} s'_{22} = & s_{11} \{ (a_{21})^2 + (a_{22})^2 + (a_{23})^2 \} + (2s_{12} + s_{44}) \\ & \times \{ (a_{21})(a_{22}) + (a_{21})(a_{23}) \\ & + (a_{22})(a_{23}) \}. \end{aligned} \quad (14)$$

把由(3)式确定的与晶粒取向 (hkl) 有关的转换矩阵元 a_{ij} 和物理手册^[20]给出的弹性柔度系数 s_{11} , s_{12} 和 s_{44} 值分别代入(12)~(14)式,然后再代入(11)式,可求得面心立方金属(如:Cu, Al, Ag, Au, Ni, Pb 和 Th)薄膜中不同取向晶粒中的应变能密度,其结果列于表1.

表 1 面心立方薄膜中不同取向(hkl)晶粒的相对应变能密度 $w^{(hkl)}$ (单位: 10^{10} J/m^3)

hkl	$w^{(hkl)}$						
	Cu	Al	Ag	Au	Ni	Pb	Th
100	22.99	20.20	15.30	15.81	43.48	3.97	12.12
110	46.84	22.29	30.76	32.95	71.08	10.24	24.63
111	52.49	22.94	34.62	37.74	77.62	11.83	27.21
210	32.99	21.47	21.86	22.95	56.73	6.22	17.34
211	39.77	22.19	26.33	28.04	64.91	7.92	20.77
221	49.44	22.64	32.54	35.15	74.21	10.95	25.81
310	27.43	20.89	18.22	18.97	49.72	4.91	14.43
311	31.27	21.41	20.76	21.77	54.84	5.78	16.41
320	39.70	21.94	26.19	27.78	64.17	8.01	20.86
321	42.02	22.22	27.74	29.60	66.95	8.62	21.99
322	47.33	22.68	31.26	33.75	72.75	10.13	24.61
331	48.10	22.47	31.62	34.01	72.61	10.57	25.20
332	50.90	22.80	33.54	36.39	75.87	11.36	26.48
410	25.46	20.62	16.93	17.57	47.03	4.48	13.41
411	27.76	20.97	18.45	19.22	50.23	4.98	14.59
421	34.78	21.70	23.05	24.30	59.02	6.65	18.24
510	24.56	20.48	16.34	16.93	45.76	4.29	12.94
511	26.06	20.72	17.33	18.01	47.90	4.61	13.72

从表 1 可以看出,各向异性较大的金属,不同取向晶粒中的应变能密度差也较大.在所考虑的几个面心立方金属薄膜中,应变能密度随晶粒取向的变化趋势相同,其中(111)取向晶粒中的应变能密度最大,(100)取向晶粒中的应变能密度最小,其次依次为(510)(410)(511)和(310).因此,从应变能的最小化考虑,附着在基体上未屈服的面心立方金属薄膜退火后的择优取向或织构应依次为(100)(510), (410)(511)和(310).

3. 屈服膜中的应变能密度

以附着在 Si 基体上的 Cu 薄膜为例,当退火温度 T_a 高于薄膜的沉积温度 T_d 时,根据薄膜和基体的热胀系数 α_f 和 α_s ,利用下式可以估算出薄膜在退火过程中二维热应力的大小:

$$\sigma_{\text{them}} = -M(\alpha_f - \alpha_s)(T_a - T_d), \quad (15)$$

其中 $M_f = \frac{E_f}{1 - \nu_f}$ 为薄膜的二轴弹性模量(E_f 和 ν_f 分别为薄膜的杨氏模量和泊松比).代入下列参数: $E_{\text{Cu}} = 129.8 \text{ GPa}$, $\nu_f = \nu_{\text{Cu}} = 0.324$, $\alpha_{\text{Cu}} = 17 \times 10^{-6} / \text{C}$, $\alpha_{\text{Si}} = 3 \times 10^{-6} / \text{C}^{[15]}$, $T_a = 300 \text{ C}$, $T_d = 50 \text{ C}^{[18]}$,可以估算出 Cu 薄膜中的热应力高达

672MPa.显然, Cu 薄膜承受不了如此大的应力,屈服必将发生.因此有必要讨论屈服膜中应变能密度与晶粒取向的关系.我们曾导出了附着在基体上并有钝化层多晶薄膜的屈服强度公式^[17]

$$\sigma_y = \frac{\sin\varphi}{\cos\varphi\cos\lambda} \frac{k(1 - \nu_f\cos^2\beta)}{2\pi(1 - \nu_f)} \left[\frac{\mu_f\mu_t}{(\mu_f + \mu_t)h} \ln\left(\frac{\beta_t t}{b}\right) + \frac{\mu_f\mu_s}{(\mu_f + \mu_s)h} \ln\left(\frac{\beta_s h}{b}\right) + \frac{\mu_f}{d\sin\varphi} \ln\left(\frac{d}{b}\right) \right], \quad (16)$$

其中 φ 和 λ 分别为滑移面法线方向、位错柏氏矢量和膜面法线方向间的夹角, b 为位错的柏氏矢量, ν_f 为薄膜的泊松比, β 为柏氏矢量与位错线的夹角, μ_f , μ_t 和 μ_s 分别为薄膜、钝化层和基体的切变模量, h 和 t 分别为薄膜和钝化层的厚度, d 为柱状晶粒在薄膜平面内的直径, β_t 和 β_s 为数值常数.

晶粒取向对屈服应力的影响取决于取向因子

$$c_{(hkl)} = \frac{\sin\varphi}{\cos\varphi\cos\lambda}, \text{ 下标 } (hkl) \text{ 表示特定的晶粒取向,}$$

即晶粒的(hkl)晶面平行于膜平面.为便于讨论,假设 $d = h$,并忽略弹性各向异性而只讨论取向因子对屈服应力的影响,那么可令

$$G = \frac{k(1 - \nu_f\cos^2\beta)}{2\pi(1 - \nu_f)} \left[\frac{\mu_f\mu_t}{(\mu_f + \mu_t)} \ln\left(\frac{\beta_t t}{b}\right) + \frac{\mu_f\mu_s}{(\mu_f + \mu_s)} \ln\left(\frac{\beta_s h}{b}\right) + \frac{\mu_f}{\sin\varphi} \ln\left(\frac{d}{b}\right) \right] \quad (17)$$

(16)式可以简化为

$$\sigma_{(hkl)} = c_{(hkl)} \frac{G}{h} \quad (18)$$

对面心立方金属,原子排列最紧密的面是 {111},原子最密集的方向是 110,因此,其滑移面为{111},共有4个,滑移方向为 110,共有三个.其组合构成了面心立方金属的12个滑移系,列于表2.

表2 面心立方金属的12个滑移系

$[\bar{1}10][111]$	$[\bar{1}\bar{1}0][11\bar{1}]$	$[110][\bar{1}\bar{1}1]$	$[110][\bar{1}1\bar{1}]$
$[10\bar{1}][111]$	$[101][11\bar{1}]$	$[10\bar{1}][\bar{1}\bar{1}1]$	$[101][\bar{1}1\bar{1}]$
$[0\bar{1}1][111]$	$[011][11\bar{1}]$	$[011][\bar{1}\bar{1}1]$	$[0\bar{1}1][\bar{1}1\bar{1}]$

表3 面心立方金属薄膜中晶粒取向因子的平均值 $C_{(hkl)}$

(hkl)	(100)	(110)	(111)	(210)	(211)	(221)	(310)	(311)	(320)
$C_{(hkl)}$	2.000	1.414	3.464	4.691	3.276	7.490	4.287	3.506	6.579
(hkl)	(321)	(322)	(331)	(332)	(410)	(411)	(510)	(511)	
$C_{(hkl)}$	3.659	5.537	9.054	7.841	4.613	3.042	5.115	3.006	

由(18)式知,若对应 (hkl) 取向晶粒的取向因子平均值为 $C_{(hkl)}$,则该晶粒的平均屈服应力为

$$\bar{\sigma}_{(hkl)} = C_{(hkl)} \frac{G}{h} \quad (19)$$

那么对平面应力状态 (hkl) 取向晶粒中的应变能密度 $w_{(hkl)}$ 可以表示为

$$w_{(hkl)} = \frac{(\bar{\sigma}_{(hkl)})^2}{M_f} = \frac{C_{(hkl)}^2 G^2}{M_f h^2} \quad (20)$$

其中 M_f 为薄膜材料的二轴弹性模量.可见在屈服膜中 (hkl) 取向晶粒中的应变能密度与该晶粒的取向因子平均值 $C_{(hkl)}$ 和弹性常数以及薄膜的厚度 h 有关.如果只考虑取向因子的影响而忽略弹性各向异性(实际上 G 和 M_f 均与晶粒取向 (hkl) 有关)的影响,由(20)式知,对应取向因子平均值较小的晶粒中的应变能密度也较小.从表3可以看出,对面心立方金属薄膜,5个较小的取向因子的平均值依次为 1.414,2.000,3.006,3.042 和 3.276.它们对应的晶粒取向依次为 (110)(100)(511)(411) 和 (211).因此,从应变能考虑,在屈服的面心立方薄膜中,择优取向或织构应依次为 (110)(100)(511)(411)

对一定的薄膜应力,只有当其在某个滑移面内沿某个滑移方向上的分切应力达到或超过临界分切应力(CRSS)时,这一滑移系才能开始动作.晶粒取向决定分切应力.根据面心立方晶体的滑移系和两个晶面 $(h_1 k_1 l_1)$ 和 $(h_2 k_2 l_2)$ 间的夹角 θ 的余弦公式

$$\cos\theta = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2}{\sqrt{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2} \sqrt{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2}}$$

我们计算了几个低指数取向晶粒的取向因子 $c_{(hkl)}$ = $\frac{\sin\varphi}{\cos\varphi \cos\lambda}$ 的值.对非无穷大的值进行了算术平均(因无穷大表示在该滑移面的滑移方向上的分切应力为零,因此不能滑移),其结果列于表3.

和(211).这就从理论上成功地解释了引言中提到的实验结果^[12-14].我们对自由 Ag 和 Cu 薄膜以及附着在 Si 基体上的 Ag 和 Cu 薄膜在 300°C 退火 2h 后发现:自由 Ag 和 Cu 薄膜的(111)织构稍有加强.相反,附着在 Si 基体上的 Ag 和 Cu 薄膜的(100)和(110)织构明显加强,并且观察到了两个(110)和4个(211)取向的异常大晶粒^[18],与理论结果基本一致.

4. 结 论

由于薄膜和基体的热胀系数不同,以及薄膜的厚度远小于基体的厚度,当退火温度不同于沉积温度时,薄膜中将会产生大的热应力,使薄膜产生弹性甚至塑性变形.除晶界能、表面能、膜-基界面能外,应变能的各向异性对薄膜中的晶粒生长和织构变化也有一定影响.从应变能角度考虑,对面心立方金属薄膜,在屈服前其择优取向应依次为(100)(510),(410)(511)和(310).在屈服膜中其择优取向应依次为(110)(100)(511)(411)和(211).

[1] Vaidya S and Sinha A K 1981 *Thin Solid Films* **75** 253
 [2] Cho J and Thompson C V 1989 *Appl. Phys. Lett.* **54** 2577

[3] Huang T C, Lim G, Parmigiani F and Kay E 1985 *J. Vac. Sci. Technol.* **A 3** 2161

- [4] Roy R A ,Cuomo J J and Yee D S 1988 *J. Vac. Sci. Technol. A* **6** 1621
- [5] Bai P ,Yang G P and Lu T M 1990 *Appl. Phys. Lett.* **56** 198
- [6] Burnett A F and Cech J M 1993 *J. Vac. Sci. Technol. A* **11** 2970
- [7] Kim S P ,Choi H M and Choi S K 1998 *Thin Solid Films* **322** 298
- [8] Young F W ,Cathcart J V and Gwathmey A T 1956 *Acta Metal.* **4** 145
- [9] Chang C A 1990 *J. Appl. Phys.* **67** 566
- [10] Wang J ,He J P ,Yang D ,Zhang H J ,Yan C J and Jiang N 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1109 [in Chinese] 汪 健、何江平、杨 东、张寒洁、颜朝军、江 宁 2000 物理学报 **49** 1109]
- [11] Li X L ,Nie D ,Dong C ,Ma T C ,Jin X and Zhang Z 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 115 [in Chinese] 李晓娜、聂 冬、董 闯、马腾才、金 星、张 泽 2002 物理学报 **51** 115]
- [12] Ohmi T , Saito T , Otsuki M and Shibata T 1991 *J. Electrochem. Soc.* **138** 1089
- [13] Tracy D P and Knorr D B 1993 *J. Electron. Mater.* **22** 611
- [14] Longworth H P and Thompson C V 1991 *J. Appl. Phys.* **69** 3929
- [15] Murarka S P 1997 *Mater. Sci. Eng. R* **19** 87
- [16] Nye J F 1985 *Physical Properties of Crystals* (London : Oxford University Press) chap 8
- [17] Zhang J M and Xu K W 2002 *J. Adv. Mater.* **34** 51
- [18] Zhang J M and Xu K W *Acta Phys. Sin.* to be published (in Chinese) 张建民、徐可为 物理学报 待发表]
- [19] Zhang J M , Xu K W and Vincent J 2001 *Appl. Surf. Sci.* **180** 1
- [20] Gray D E 1972 *American Institute of Physics Handbook* (New York : McGraw-Hill Book Company Press) pp2—51

Dependence of strain-energy density on the grain orientation in fcc-polycrystalline films^{*}

Zhang Jian-Min^{1,2)} Xu Ke-Wei²⁾

¹⁾ College of Physics and Information Technology , Shaanxi Normal University , Xi 'an 710062 , China)

²⁾ State Key Laboratory for Mechanical Behaviour of Materials , Xi 'an Jiaotong University , Xi 'an 710049 , China)

(Received 25 January 2002 ; revised manuscript received 10 April 2002)

Abstract

We have calculated the strain-energy densities for various grain orientations for a fcc-polycrystalline film on a substrate. The results show that , prior to yielding , the five lowest strain energy densities correspond to the grains with (100) , (510) , (410) , (511) and (310) planes oriented parallel to the film surface. In an yielded film , the five lowest strain energy densities correspond to the grains with (110) , (100) , (511) , (411) and (211) planes oriented parallel to the film surface. Considering strain energy only , we predicate that the grains with these orientations should be favorable in crystal growth successively.

Keywords : thin film , strain-energy density , grain growth

PACC : 6100 , 6170A , 6185

^{*} Project supported by the Major Program of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 59931010).