

# 纳米多层膜“软”相结构参量对硬度的 Hall-Petch 表征\*

刘明霞<sup>1)</sup> 黄平<sup>1)</sup> 张建民<sup>2)</sup> 徐可为<sup>1)†</sup>

1) 西安交通大学金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049)

2) 陕西师范大学物理学与信息技术学院, 西安 710062)

(2007 年 6 月 30 日收到, 2007 年 11 月 28 日收到修改稿)

采用直流磁控溅射方法制备了不同调制比的 Ni/Al 纳米多层膜, 利用 X 射线衍射技术和纳米压入连续刚度法分析了薄膜微结构及塑性变形的尺度依赖性. 实验结果表明, 尽管调制比有所不同, 多层膜的硬度与“软”相的微结构特征参量随调制波长减小具有相似变化规律, 说明多层膜的变形机制对“软”相的微结构约束存在敏感性. 随着薄膜特征尺度的减小, 为统一多层膜中晶界和膜界两种强化机制, 提出一个与“软”相相关的表征参量  $r$  ( $r = L_{\text{sub}}/d$ ,  $L_{\text{sub}}$  表示亚层厚,  $d$  表示晶粒尺寸), 这使得薄膜变形在整个尺度范围内均符合 Hall-Petch 关系.

关键词: 纳米多层膜, 塑性变形, 调制波长, Hall-Petch 关系

PACC: 6860, 6855, 8140L

## 1. 引 言

纳米多层膜的塑性变形机制是近几年研究的焦点问题之一, 其变形过程与薄膜诸多特征结构相关<sup>[1]</sup>. 随着膜厚在纳米尺度上的不断减小, 不同因素及其相互间的竞争使得多层膜的塑性变形机制更趋复杂.

一般认为, 变形时多层膜中的“软”相率先屈服, 但实验上尚未有直接的证据, 至于已经提出的多层膜的众多变形机制<sup>[2-5]</sup> (如固溶强化、位错强化等) 均无合适的量化关系予以解释. 同时, 随着薄膜特征尺寸进一步降低出现的反 Hall-Petch (H-P) 现象, 文献<sup>[6-8]</sup> 将其归因于晶界旋转与滑移或膜层间的位错弯曲, 但尚无统一公式给予定量描述. 此外, 人们逐渐认识到晶界与膜界两种特征微结构对多层膜的变形抗力均有重要作用, 在不同尺度范围内两者的贡献不尽相同<sup>[9]</sup>. 能否按照 Hall-Petch 的经典思路, 通过提炼一个微结构表征参量给出跨尺度的硬度-特征微结构的经验关系是本文试图解决的问题.

## 2. 实 验

实验设备为 FJL520 型超高真空磁控溅射仪, 样品为 Ni/Al 多层膜. 以单晶 Si 为基片, 溅射时采用循环水冷却使基片温度保持在室温. 溅射气体采用 Ar (99.999%), 本底真空为  $3 \times 10^{-4}$  Pa, 溅射气压为 0.3 Pa. 金属 Ni 靶 (99.99wt%) 和 Al 靶 (99.99wt%) 由两个直流阴极控制, 其沉积速率分别为 15 和 10 nm/min. 通过计算机程序控制基片台在靶前停留时间控制多层膜调制结构, 设定 Ni 与 Al 调制比  $R$  为 1:2 和 2:1, 薄膜总厚度均为 500 nm.

实验用 7000S 型 X 射线衍射 (XRD) 仪 (CuK $\alpha$  射线 40 mA, 40 kV,  $\theta-2\theta$  扫描方式) 表征多层膜微结构, 采用石墨单色器, 步长为  $0.02^\circ$ , 扫描速率为  $0.1^\circ/\text{s}$ . 使用去除  $K\alpha_2$  的程序扣除诸线的  $K\alpha_2$  衍射峰, 抛物线法自动寻峰. 薄膜中的晶粒大小通过 Scherrer 公式利用衍射峰半高宽进行计算, 扣除衍射本底以及仪器宽化带来的影响. 为提高数据的可靠性, 对  $2\theta < 60^\circ$  的低角度衍射峰进行两次以上的重复测算. 使用 MTS XP 型纳米压入仪测量薄膜硬度, 采

\* 国家重点基础研究发展规划 (批准号: 2004CB619302) 国家自然科学基金 (批准号: 50501035, 50531060, 50771078, 5001019, 50701034) 和教育部新世纪优秀人才支持计划 (批准号: NCET-07-0665) 资助的课题.

† E-mail: kwxu@mail.xjtu.edu.cn

用连续刚度法进行测试,每个样品测量 8 个点并取平均值.

### 3. 结果及讨论

图 1 为两种调制比下 Ni/Al 纳米多层膜的 XRD 谱.从图 1 可知, Ni 亚层和 Al 亚层均为(111)晶体择优取向,并且随着调制波长  $L$  的减小,衍射峰强度降低且逐渐宽化,呈现纳米晶结构特征.注意到调制比  $R = 1:2$  时(图 1(a)), Ni 衍射峰随调制波长减小向低角区偏移,而 Al 的衍射峰无明显变化.这是因为 Ni-Al 界面以 Ni 原子向 Al 亚层扩散为主<sup>[10]</sup>,膜厚减小导致扩散加剧及界面粗化,使 Ni 亚层垂直膜面的晶面间距随  $L$  减小而变大,而 Al 亚层的晶面间距

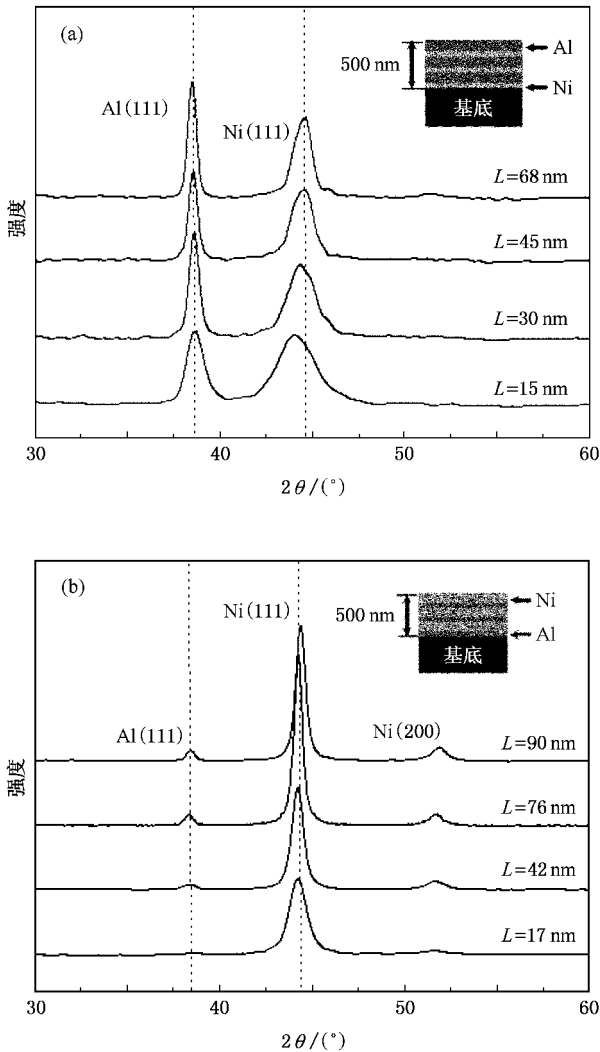


图 1 两种调制比下 Ni/Al 纳米多层膜不同调制波长的 XRD 谱内插图为纳米多层膜的结构示意图.(a)  $R = 1:2$ , (b)  $R = 2:1$

因 Ni 的原子半径较小基本不受影响.同时,该非对称扩散效应对调制比也存在尺寸依赖性,即扩散的亚层越薄(如 Ni 亚层),对应的非对称扩散效应越大.当调制比  $R = 2:1$  时,由于晶体的后续生长使 Ni 亚层的界面趋于平滑, Ni 峰无明显偏移.

采用经典 Scherrer 公式<sup>[11]</sup>计算出两组 Ni/Al 多层膜中各亚层的晶粒尺寸,计算值与高分辨透射电子显微镜观测值基本一致<sup>[12]</sup>.Al 为两者之中的“软”相,对薄膜变形有重要影响,故将其计算结果示于图 2.从图 2 可以看出,调制比不同时, Al 亚层的晶粒尺寸  $d_{Al}$  随调制波长  $L$  的减小呈现不同变化规律.当  $R = 1:2$  时, Al 晶粒尺寸为非线性变化,这说明亚层厚度减小到某临界尺度以下, Ni 原子向 Al 亚层的扩散会导致 Al 膜内晶粒生长受阻.由图 2 可知,不同的界面结构和界面约束对多层膜亚层内的晶粒生长行为有不同的影响.

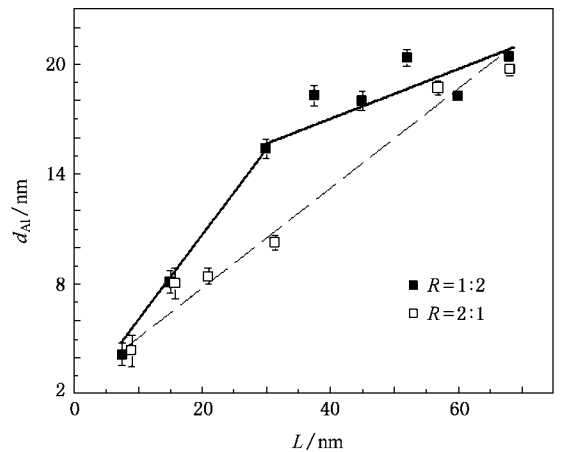


图 2 两种调制比下 Ni/Al 纳米多层膜 Al 亚层中晶粒尺寸  $d_{Al}$  随调制波长  $L$  的变化

图 3 为多层膜硬度  $H$  随调制波长  $L$  的变化规律.从图 3 可以看出,两种调制比下 Ni/Al 多层膜的硬度亦存在某一临界波长,说明多层膜的塑性变形在不同尺度下存在竞争机制.考虑易变形 Al 亚层并以其晶粒尺寸  $d_{Al}$  与亚层厚  $L_{Al}$  之比  $d_{Al}/L_{Al}$  反映晶粒尺寸与层厚的相对变化,结果一并示于图 3.由此可以看出,随调制波长减小,硬度  $H$  和  $d_{Al}/L_{Al}$  具有相似的变化规律.这说明虽然调制比不同,即软膜与硬膜所占比例不同,多层膜的变形机制却对“软”相的微结构约束均存在敏感性.

事实上,金属薄膜通过塑性变形能够有效消耗

体系能量. 由于多层膜是异种材料交叠构成, 所以其变形行为最先或最易受到某一主导相的控制. 文献 [13—15] 建立了若干与“软”相相关的变形机制或模型. Misra 等<sup>[13]</sup>利用 Orowan 模型描述了多层膜软膜亚层内单根位错的弯曲行为, Embury 等<sup>[14]</sup>也推测认为, 金属多层膜的变形始于软膜. 在此基础上, Phillips 及其合作者<sup>[15]</sup>采用多个模型证实 Al/Al<sub>3</sub>Sc 多层膜的超强度源于位错在软膜中的形核、滑移及相互作用. 图 3 的实验结果为纳米多层膜的相选择性塑性变形提供了实验证据.

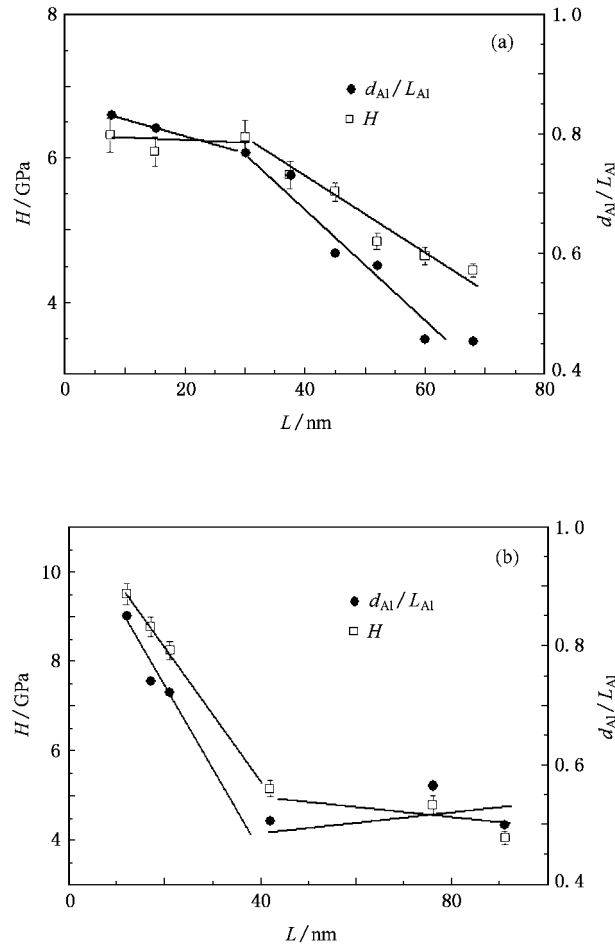


图 3 Ni/Al 纳米多层膜硬度  $H$  及 Al 亚层晶粒尺寸与亚层厚之比  $d_{\text{Al}}/L_{\text{Al}}$  随调制波长  $L$  的变化 (a)  $R=1:2$ , (b)  $R=2:1$

薄膜中的位错滑移受控于晶界约束, 故首先分析 Al 膜内晶界主导的位错强化机制. 图 4 示出了 Ni/Al 多层膜硬度与 Al 亚层晶粒尺寸的 H-P 关系曲线, 即

$$H = H_0 + k/\sqrt{d_{\text{Al}}}. \quad (1)$$

由图 4 可知, 在两种调制比条件下, 多层膜的塑性变

形仅在 Al 亚层晶粒尺寸较大时符合 H-P 关系. 当晶粒尺寸减小至与调制比相关的某一临界尺寸后, 多层膜变形机制偏离原有线性关系, 说明单一考虑位错的晶界强化机制尚不够全面.

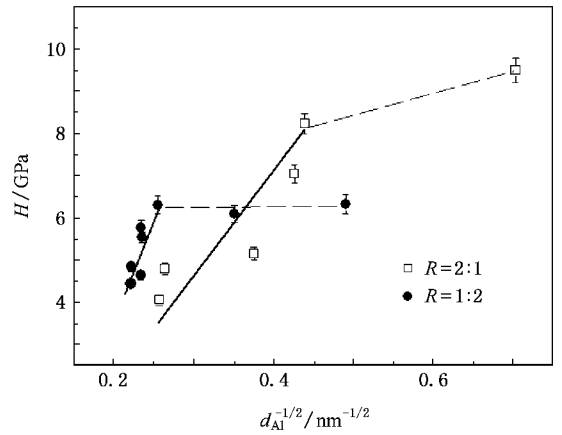


图 4 Ni/Al 纳米多层膜硬度与 Al 亚层晶粒尺寸的 H-P 关系. 数据点为实验值, 实线为 H-P 拟合曲线, 虚线为偏离 H-P 曲线

为进一步考虑膜界强化机制, 我们提出一个表征参量  $r$ ,  $r$  可表示为

$$r = L_{\text{Al}}/d_{\text{Al}}. \quad (2)$$

如图 5 所示, 采用该参量能有效统一多层膜的晶界和膜界两种强化机制. 可以看出, 虽然调制比不同, 但薄膜变形在整个尺度范围内均符合 H-P 关系, 具体表达式如下:

$$H = H_0 + k/\sqrt{r}, \quad (3)$$

式中  $H_0$  为近块体复合硬度,  $k$  为与界面强化相关的常数<sup>[16, 17]</sup>. 事实上, Hoagland 等<sup>[18]</sup>通过模拟异质界面对位错滑移的阻碍, 发现膜厚减小到一定尺度膜

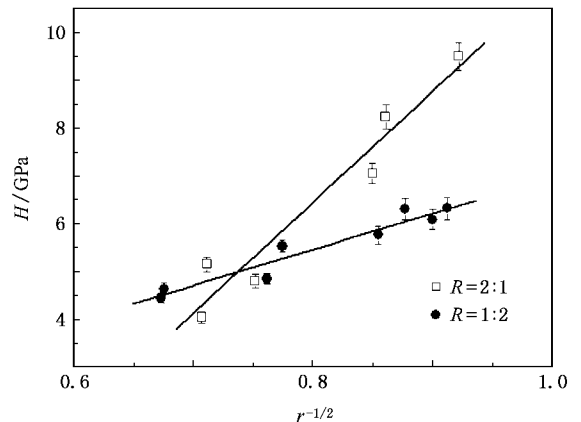


图 5 Ni/Al 纳米多层膜的硬度与 Al“软”相特征尺寸的 H-P 拟合曲线. 数据点为实验值

界将对塑性变形有重要贡献. 张广平等<sup>[19]</sup>也发现, Au/Cu 多层膜变形时的滑移宽度  $W_{SB}$  及其与晶粒尺寸  $d$  的比值  $W_{SB}/d$  随调制波长存在相似的变化规律, 并且指出膜厚与晶粒尺寸之中相对较小的特征参量对薄膜的塑性变形起主控作用. 本文的实验结果表明, 单独考虑膜界或者晶界, 多层膜的塑性变形均有部分偏离 H-P 关系. 这说明在特殊的调制结构约束下, 薄膜变形的主导机制将发生协调转换. 综合考虑两种主导机制后提炼出的“软”相微结构参量可较好地, 在 H-P 框架下表征纳米金属多层膜的塑性变形行为. 同时, 从上述分析可知, 尽管新的微结构特征参量在某跨尺度范围内能够对硬度变化给出线性描述, 但相关物理机制和“软”相亚层厚  $L_{sub}$  与晶粒尺寸  $d$  的关系制约等仍不十分清晰. 这有待于后续工作的进一步研究.

## 4. 结 论

1) 调制比不同导致不同的界面结构和界面约束, 从而对多层膜亚层内的晶粒生长行为有不同影响.

2) 随调制波长的减小, Ni/Al 纳米多层膜的硬度与“软”相结构参量有相似的变化规律, 表明多层膜的变形机制对“软”相的微结构约束存在敏感性.

3) 通过提出一个与“软”相相关的表征参量  $r$ , 可有效统一多层膜的晶界和膜界两种强化机制, 使薄膜变形在整个尺度范围内符合 H-P 关系.

感谢西安交通大学强度与振动教育部重点实验室王飞博士、金属材料强度国家重点实验室侯根良博士与作者的有益讨论.

- [ 1 ] Arzt E 1998 *Acta Mater.* **46** 5611
- [ 2 ] Anderson P M, Li C 1995 *Nanostruc. Mater.* **5** 349
- [ 3 ] Kim C, Qadri S B, Scanlon M R, Cammarata R C 1994 *Thin Solid Films* **240** 52
- [ 4 ] Koehler J S 1970 *Phys. Rev.* **B 2** 547
- [ 5 ] Mirkarimi P B, Hultman L, Barnett S A 1990 *Appl. Phys. Lett.* **57** 2654
- [ 6 ] Shan Z W, Stach E A, Wiezorek J M K, Knapp J A, Follstaedt D M, Mao S X 2004 *Science* **305** 654
- [ 7 ] Xu Z, Wang X X, Liang H Y, Wu H A 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3637 ( in Chinese ) [ 徐 洲、王秀喜、梁海戈、吴恒安 2004 物理学报 **53** 3637 ]
- [ 8 ] McKeown J, Misra A, Kung H, Hoagland R G, Nastasi M 2002 *Scripta Mater.* **46** 593
- [ 9 ] Chu X, Barnett S A 1995 *J. Appl. Phys.* **77** 4403
- [ 10 ] Fonda E, Petroff F, Traverse A 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 5937
- [ 11 ] Klung H, Alexander L 1954 *X-ray Different Procedure* ( New York : Wiley )
- [ 12 ] Liu M X, Ma F, Huang Y L, Huang P, Yu H W, Zhang J M, Xu K W 2007 *Acta Metal. Sin.* **43** 603 ( in Chinese ) [ 刘明霞、马 飞、黄友兰、黄 平、余花娃、张建民、徐可为 2007 金属学报 **43** 603 ]
- [ 13 ] Misra A, Kung H 2001 *Adv. Eng. Mater.* **3** 217
- [ 14 ] Embury J D, Hirth J P 1994 *Acta Met.* **42** 2051
- [ 15 ] Phillips M A, Clemens B M, Nix W D 2003 *Acta Met.* **51** 3157
- [ 16 ] Misra A, Verdier M, Lu Y C, Kung H, Mitchell T E, Nastasi M, Embury J D 1998 *Scripta Mater.* **39** 555
- [ 17 ] Lehoczy S L 1978 *J. Appl. Phys.* **49** 5479
- [ 18 ] Hoagland R G, Kurtz R J, Henager C H 2004 *Scripta Mater.* **50** 775
- [ 19 ] Zhang G P, Liu Y, Wang W, Tan J 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 013105

# Characterization of Hall-Petch relation on microstructural parameter of softer sublayer and the hardness in nanomultilayers \*

Liu Ming-Xia<sup>1)</sup> Huang Ping<sup>1)</sup> Zhang Jian-Min<sup>2)</sup> Xu Ke-Wei<sup>1)†</sup>

1) *State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China*

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

( Received 30 June 2007 ; revised manuscript received 28 November 2007 )

## Abstract

Scale dependent microstructures and plastic deformation in Ni/Al nanomultilayers with different modulated ratio has been investigated as a function of bilayer thickness by X-ray diffraction and nanoindentation. Experimental results show that the hardness and the related microstructural parameter in the softer sublayer exhibited the similar variation tendency, which indicated the sensitivity of plastic behaviors on the microstructural constraints in softer sublayer. Further investigation showed that in the nanometer regime, by adopting a new parameter  $r$  in softer sublayer ( $r = L_{\text{sub}}/d$ , where  $L_{\text{sub}}$  is the sublayer thickness and  $d$  is the grain size), the competing grain-boundary and interface-boundary strengthening mechanisms could be unified. Moreover, within the overall scale, the deformation of nanomultilayers could follow the Hall-Petch relation with decreasing characteristic length scales.

**Keywords** : nanomultilayers, plastic deformation, modulated wavelength, Hall-Petch relation

**PACC** : 6860, 6855, 8140L

\* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China ( Grant No. 2004CB619302 ), the National Natural Science Foundation of China ( Grant Nos. 50501035, 50531060, 50771078, 5001019, 50701034 ) and the Program for the New Century Excellent Talents in University of Ministry of Education, China ( Grant No. NCET-07-0665 ).

† E-mail : kwxu@mail.xjtu.edu.cn