

Be 薄膜应力的 X 射线掠入射侧倾法分析*

李佳¹⁾ 房奇¹⁾ 罗炳池¹⁾²⁾ 周民杰¹⁾ 李恺¹⁾²⁾ 吴卫东^{1)2)†}

1) (中国工程物理研究院激光聚变研究中心, 绵阳 621900)

2) (等离子体物理重点实验室, 绵阳 621900)

(2012年12月12日收到; 2013年3月26日收到修改稿)

由于铍薄膜极易被 X 射线穿透, 传统的几何模式下很难获得有效的 X 射线衍射应力分析结果. 本文采用掠入射侧倾法分析 SiO₂ 基底上 Be 薄膜残余应力, 相比其他衍射几何方法, 提高了衍射的信噪比, 获得的薄膜应力拟合曲线线形较好. 对 Be 薄膜的不同晶面分析, 残余应力结果相同, 表明其力学性质各向同性; 利用不同掠入射角下 X 射线的穿透深度不同, 获得应力在深度方向上的分布; 由薄膜面内不同方向的残余应力相同, 确定薄膜处于等双轴应力状态.

关键词: Be 薄膜, X 射线衍射, 应力

PACS: 07.10.Lw, 68.60.Bs, 61.05.Cp

DOI: 10.7498/aps.62.140701

1 引言

铍 (Be) 是低原子序数元素, 是最简单的密排六方结构金属, 具有优良的物理性能和力学性能, 使其广泛应用于核工业、国防、冶金等各个领域. Be 薄膜具有良好的烧蚀特性, 因此是 ICF 物理实验首选烧蚀材料之一. 国内在高纯 Be 薄膜及 Be/Cu 梯度掺杂材料的研制方面尚处于起步阶段, 相关高精度表征分析研究更是一片空白. 因此以 Be 薄膜为主要研究对象, 开展其应力表征研究, 以逐步建立铍材料高精度表征及数据分析能力, 对深入理解铍材料特性及掌握铍材料行为具有重要意义^[1-4]. 残余应力对薄膜材料的微观结构和特性有重要影响, 在制备 Be 薄膜及 Be/Cu 薄膜时, 由于残余应力的影响, 薄膜上会形成鼓包或翘起, 甚至导致薄膜受损破裂或剥离^[5]. 分析薄膜生长后的应力分布, 对优化 Be 薄膜制备工艺有重要意义.

表征薄膜材料的残余应力, 常用的无损方法有两种: 一种是测量基底弯曲半径的变化, 另外一种是利用 X 射线衍射 (XRD) 分析材料晶格变化. 前者对比基底镀膜前后的弯曲度, 利用 Stoney 公式计

算, 但这种方法使用样品尺寸较大, 此外由于使用间接方法分析, 薄膜应力空间分辨率很差. 而使用 XRD 的方法对薄膜本身晶格常数变化进行直接表征, 可以对薄膜应力深度分布以及面内各个方向的变化进行表征分析^[5-8].

$\sin^2\Psi$ 侧倾法是传统的 XRD 应力分析方法, 这种方法利用不同倾斜角 Ψ 时衍射峰的位置变化来获得应力曲线^[6,7,9-11]. 在这种方法中, 选择特定的衍射面, 利用 $\theta-2\theta$ 耦合扫描 (传统的 Bragg-Brentano 几何模式, 即 B-B 几何) 在不同的倾斜角 Ψ (衍射面法线和样品表面的法线之间的夹角) 下分析, 一般使用高角度的衍射峰分析以确保衍射峰对位置变化敏感. 残余应力由晶体面间距的变化和 $\sin^2\Psi$ 的线形关系式的斜率得到. 在 B-B 几何中, 衍射体积正比于薄膜厚度, 因此在薄膜样品中, 高角度的衍射峰强度很弱, 且样品倾斜后产生较多的散射, 衍射峰强度迅速减弱并展宽, 以致于很难获得有效的应力分析数据. 特别对于铍, 其属于轻质元素, X 射线极易穿透, 传统的 B-B 衍射几何的衍射峰强度很弱. 此外, 在薄膜样品中, $d\text{-}\sin^2\Psi$ 曲线常出现弯曲, 这可能是不同 ψ 角穿透深度差异较大, 而平面应力在深度方向存在梯度变化^[11].

* 国家自然科学基金 (批准号: 11204280) 和等离子体物理重点实验室基金 (批准号: 9140C6805020907) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: wuweidongding@163.com

为了解决以上问题,本研究利用掠入射法增加衍射的有效体积,结合 $\sin^2\Psi$ 侧倾法,获得不同倾斜角 Ψ 的衍射峰,建立改进的掠入射 $\sin^2\Psi$ 侧倾方法 [6,12,13]. 这种方法能够增加衍射的强度,掠入射角度不同, X 射线穿透的薄膜厚度也将不同,利用这种特性,可以对薄膜残余应力在深度上的变化进行分析.

2 实验与理论

实验使用 X 射线四圆衍射仪,实验参数如下: Cu 靶, Göbel mirror 平行光聚焦镜, X 射线能量 8050.72 eV (铜 $K\alpha$ 特征谱线),长索拉狭缝加闪烁探测器减少散射的影响. 样品为 SiO_2 基底上的 Be 薄膜.

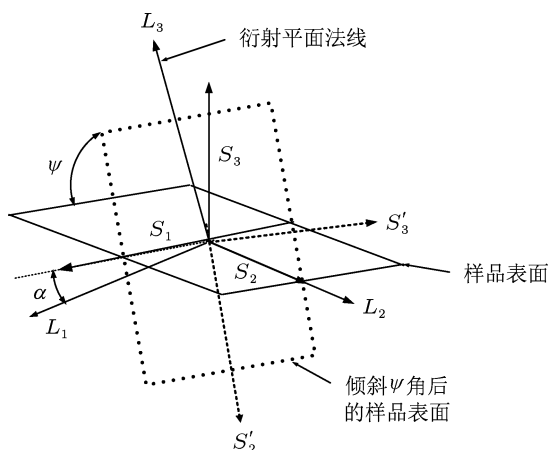


图1 实验室坐标系 L_i , 样品坐标系 S_i 和倾角 Ψ 关系

多晶材料中平衡着残余应力时,不同晶粒中同族晶面间距随晶面方位发生变化,测量相应晶面间距,利用弹性力学中的基本关系,就可以得到多晶体中所平衡着的残余应力.分析应力所用到的直角坐标系如图1所示. S_i 定义了薄膜样品所在的联动坐标系,其中 S_1 与 S_2 在样品表面所在平面内,而 S_3 是样品的法线方向. L_i 定义为实验室坐标系,其中 L_3 代表待测 (hkl) 晶面族的法线方向, L_2 和 L_1 两个正交坐标轴在衍射面 (hkl) 内, L_1 与 S_1 之间夹角为 α . 样品以 S_1 为轴旋转 ψ 角构成的新样品坐标轴为 S_1', S_2', S_3' , 故 S_3' 和 S_3 之间的夹角为 ψ , 且 L_1 与 S_2 保持 α 夹角. 测得晶面的晶面间距 $d_{\alpha\psi}$ 后,沿 L_3 方向的应变可以表示为 [9,10]

$$\varepsilon_{33\alpha\psi} = (d_{\alpha\psi} - d_0)/d_0. \quad (1)$$

在实验室坐标系 L_3 下,如图2所示,入射角为 γ , 衍

射角 2θ , 衍射面和样品表面的夹角 $\alpha = \theta - \gamma$, 在这种衍射几何关系下, X 射线在材料中的穿透深度 τ 为

$$\tau = \frac{\cos\psi(\sin^2\theta - \sin^2\alpha)}{2\mu\sin\theta\cos\alpha}, \quad (2)$$

其中 ψ 为样品的倾斜角度, μ 为相应波长的 X 射线在此种材料中的吸收系数.

假设 Be 薄膜为各向同性材料 (即泊松比 $\nu_{\text{hkl}} = \nu$, 杨氏模量 $E_{\text{hkl}} = E$). X 射线弹性参数 $S_1 = -\nu/E$; $1/2S_2 = (\nu + 1)/E$.

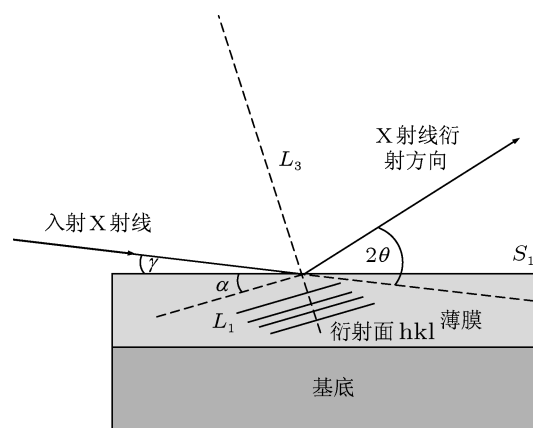


图2 实验室坐标系 S_i 下 XRD 几何图像

根据弹性理论,应变和应力之间的关系如下:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{33\phi\phi} = & \frac{1}{2}s_2(\sigma_{22} - \sigma_{11}\sin^2\alpha - \sigma_{33}\cos^2\alpha)\sin^2\psi \\ & + \frac{1}{2}s_2(\sigma_{11}\sin^2\alpha + \sigma_{33}\cos^2\alpha) \\ & + s_1(\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}) \\ & - \frac{1}{2}s_2(\sigma_{12}\sin\alpha + \sigma_{23}\cos\alpha)\sin 2\psi. \end{aligned} \quad (3)$$

如果薄膜处于是等双轴的应力状态,则应力张量是如下形式:

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & 0 \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (4)$$

假设面内应力各向同性无剪应力,则 $\sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma$, 以及 $\sigma_{12} = 0$, 其中

$$\Psi^{\text{hkl}} = \theta^{\text{hkl}} - \alpha. \quad (5)$$

则应变公式简化为

$$\begin{aligned} \frac{d_{\alpha\psi} - d_0}{d_0} = & \frac{1}{2}S_2\sigma\cos^2\alpha\sin^2\psi \\ & + \frac{1}{2}S_2\sigma\sin^2\alpha + 2S_1\sigma. \end{aligned} \quad (6)$$

在 (6) 式中 $(d_{\alpha\psi} - d_0)/d_0$ 正比于 $\cos^2 \alpha \sin^2 \psi$ 的测量点. 因此, 残余应力可根据对晶格常数随 $\cos^2 \alpha \sin^2 \psi$ 项的微小变化进行线形拟合的曲线斜率获得, 其中斜率等于 $\frac{1}{2} S_2 \sigma$.

如果采用掠入射的方法计算各个衍射峰, 获得薄膜应力状态, 薄膜呈面内对称状态时, 根据应力的性质可以将 (3) 式简化为 [14,15]

$$\varepsilon_{\phi} = \left(\frac{1}{2} S_2^{\text{hkl}} \sin^2 \psi^{\text{hkl}} + 2S_1^{\text{hkl}} \right) \sigma - \Delta\varepsilon_{\text{ph}}, \quad (7)$$

其中 $\Delta\varepsilon_{\text{ph}}$ 为由于无应力的晶格尺寸不能够精确确定而引起的假设的计算误差项, 此时 $\psi^{\text{hkl}} = \alpha = \theta - \gamma$.

在对 Be 薄膜应力分析中, 针对衍射强度最大的峰位, 在衍射峰位处, 测量其摇摆曲线, 根据摇摆曲线确定样品信噪比最大的入射角为最佳掠入射角, 采用此掠入射角测量样品的 XRD 谱. Ma 等 [13] 的研究表明, 高角度的衍射峰更有利于精确获得晶体的晶格常数, 但高级次的衍射峰强度较弱, 峰形较宽, 线形较差. 此外高角度的峰在掠入射几何下由于 θ 增加而 $\cos^2 \alpha$ 减小, 使得 $\cos^2 \alpha \sin^2 \psi$ 的范围变窄. 因此, 2θ 为 $60^\circ - 90^\circ$ 是一个较好的测量范围. 对于实验中的 Be 薄膜, 综合衍射峰峰位和强度等因素, 掠入射应力分析所用的 2θ 应为 $50^\circ - 90^\circ$. 在镀膜的研究中, 董平等 [16] 的研究表明, Be 块体为各向异性材料, 各个晶面的弹性常数不同且差异较大, 因此应力分析 Be 薄膜选取 52.8° (101) 和 70.864° (102), 84.74° (110) 的峰作为研究对象, 以进行对比.

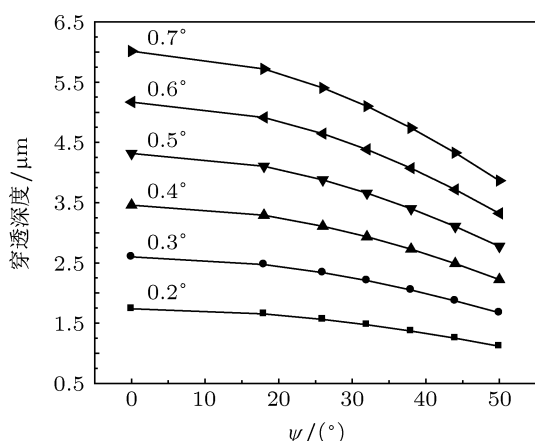


图3 铜 $K\alpha$ 线的 X 射线在 Be 薄膜中 (101 面) 穿透深度与 ψ 角的关系

在侧倾应力分析中, 为了保证 $\cos^2 \alpha \sin^2 \psi$ 分布均匀, 且在衍射强度足够的情况下使变化范围更宽, 薄膜样品的倾斜角度 Ψ 在分析 (101) 面时为

$18^\circ, 26^\circ, 32^\circ, 38^\circ, 44^\circ, 50^\circ$; (102) 面和 (110) 面时为 $18^\circ, 26^\circ, 32^\circ, 38^\circ, 44^\circ, 50^\circ, 60^\circ$. 利用不同掠入射角度, 穿透样品深度不同, 获得应力深度分布的趋势. 图 3 是铍薄膜的 (101) 面在不同的掠入射角度下, 侧倾角与穿透深度的变化曲线. 为了获得薄膜的面内应力分布状态, 对不同面内方位角度 Φ 下 (即 ϕ 在 -90° 至 90° , 间隔为 45° 时), 分析应力变化情况.

3 结果与讨论

对厚度 $1 \mu\text{m}$ 的 Be 薄膜进行透射分析, 其横截面的透射电镜结果如图 4 所示, 可以看出 Be 薄膜以柱状结构生长. 这种柱状晶体薄膜作为独立的柱状体, 虽然柱状体和基底之间存在很强的由热失配造成的强相互作用, 但柱状晶粒之间的相互作用很弱, 可能存在大的切向应力和垂直于界面的纵向应力 [11], 这可能会导致薄膜脱落. 如果以 (6) 式计算获得的应力曲线线形较好, 且面内应力均匀, 则符合样品的切向应力和纵向应力为零的假设.

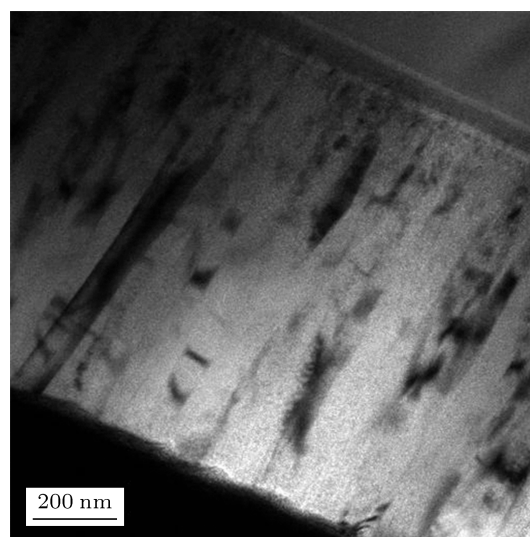


图4 Be 薄膜横截面的透射电镜图

在 XRD 应力分析中, 针对 Be 薄膜, 计算分析遵循以下假设: Be 薄膜的力学性质为各向同性, 其弹性系数不随薄膜深度和取向变化, 铍的泊松比 $\nu = 0.032$, 杨氏模量 $E = 287 \text{ GPa}$.

应力分析样品为同一条件下在 SiO_2 基底上制备的 $4.1 \mu\text{m}$ 厚度的 Be 薄膜, 利用 (101) 衍射峰的摇摆曲线, 获得其掠入射角度在 $0.1^\circ - 0.5^\circ$ 范围内, 衍射强度随入射角度增大而增加, 与图 3 的计算结果相符合. 入射角度小于 0.1° , 其衍射强度极低, 这是由于 X 射线从空气进入薄膜时产生全反射. 入射

角度较小时, X 射线无法穿透 Be 薄膜获得足够强度的衍射峰, 角度大于 0.5° 时, X 射线可以完全穿透薄膜, 其有效的衍射体积不再变化. 掠入射角为 0.5° 时, 获得 XRD 如图 5(a) 所示, 选取前 5 个衍射峰进行多指数峰 (hkl 法) 应力计算, 结果如图 5(b) 所示, 曲线振荡, 在薄膜样品中, 这种现象可能不是由于材料的弹性各向异性造成. 因此利用不同衍射峰做多指数应力计算不适合于此类 Be 薄膜样品.

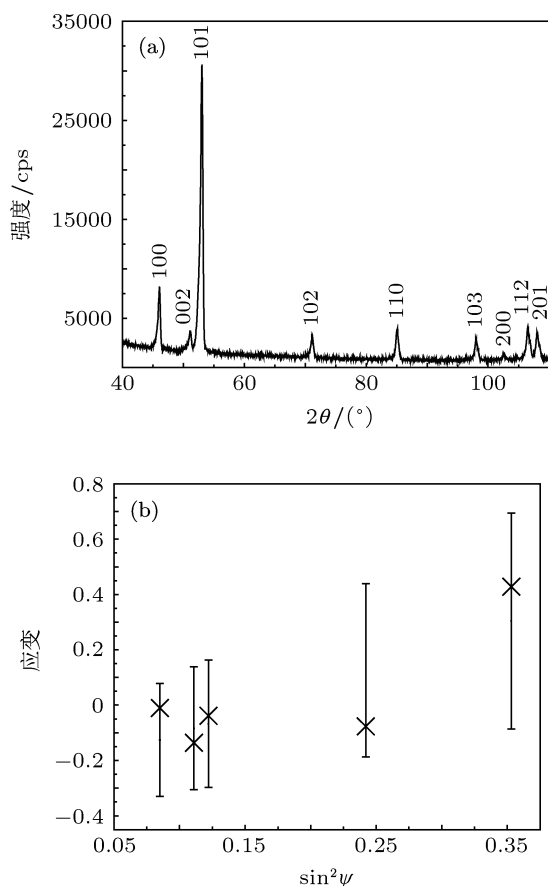


图 5 XRD 掠入射应力分析 Be 薄膜 (a) 掠入射角 0.5° 的 Be 薄膜 XRD 图; (b) hkl 法计算获得的 Be 薄膜应力结果

掠入射角为 0.5° , 不同倾斜角 ψ 的 (101) 面的间距随 $\cos^2 \alpha \sin^2 \psi$ 的变化曲线如图 6 所示. 图中线形拟合曲线的斜率为 -0.0016498 , 由此获得的应力为 $-459 \text{ MPa} \pm 26 \text{ MPa}$, 处于压应力状态. 由于 Be 的 (102), (110) 面的衍射峰强度较弱, 为了获得准确的晶格常数变化, 相比 (101) 面的分析, 增加了衍射峰的测量时间. 掠入射角 0.5° 时, 面间距随 $\cos^2 \alpha \sin^2 \psi$ 的变化曲线如图 6 所示, 曲线与 (101) 面平行, 即斜率相同, 获得的应力结果为 (102) 面 $-473 \text{ MPa} \pm 31 \text{ MPa}$, (110) 面为 $-477 \text{ MPa} \pm 8 \text{ MPa}$, 与 (101) 面的结果差别小于 4%. 对于本文的样品, 三个衍射面的应力分析结果基本

相同, 因此 Be 薄膜样品为各向同性的假设是合理的. 为了获得更强的衍射信号, 采用 (101) 面的衍射峰进行深入的应力分析.

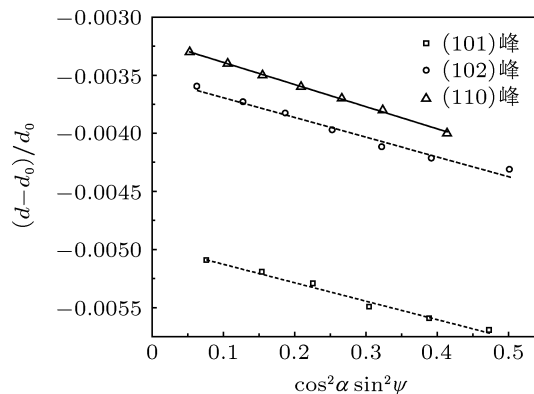


图 6 SiO_2 基底上 $4.1 \mu\text{m}$ 的 Be/Cu 薄膜掠入射侧倾法 (101) 面, (102) 面和 (110) 面的应变曲线

表 1 SiO_2 基底上 $4.1 \mu\text{m}$ 的 Be 薄膜不同掠入射角度残余应力

掠入射角度	应力/MPa	误差/MPa
0.2°	-312	27
0.3°	-352	50
0.4°	-443	59
0.5°	-459	26
0.6°	-464	68
0.7°	-479	26

表 2 SiO_2 基底上 $4.1 \mu\text{m}$ 的 Be 薄膜 0.5° 入射角度不同方位角下的残余应力

不同的方位角度	应力/MPa	误差/MPa
-90°	-482	27
-45°	-472	31
0°	-459	26
45°	-400	54
90°	-438	36

XRD 的有效深度随掠入射角度增大而增加, 而根据 101 峰的摇摆曲线可知掠入射角大于 0.5° 时, X 射线将穿透 $4.1 \mu\text{m}$ 的 Be 薄膜. 在不同掠入射角度下, 进行掠入射侧倾法分析, 获得的残余应力如表 1 所示. 分析可得, 残余应力随着入射角度的增加略有变化, 表面的面内应力小于靠近基底的部分, 其应力随深度变化小于 8%, 因此可以认为应力在深度上变化很小. 掠入射角度保持 0.5° 不变, 在不同的薄膜面内方位角度下, 残余应力的分析结果如表 2 所示, 面内应力在面内取向 Φ 上的

变化小于 5%, 而面内残余应力的结果包括三项, 即 $\sigma_{\phi} = \sigma_{11} \cos^2 \phi + \sigma_{12} \sin 2\phi + \sigma_{22} \sin^2 \phi$. 因此, 可以认为面内应力处于等双轴状态. 综上, (6) 式的应力假设成立, 这种柱状晶体结构的 Be 薄膜应力在面内分布均匀, 处于等双轴状态, 随深度有较小变化.

4 结论

本文利用掠入射侧倾法作为薄膜残余应力的分析方法, 由晶格常数变化 $(d_{\alpha\psi} - d_0)/d_0$ 正比于 $\cos^2 \alpha \sin^2 \psi$ 的关系, 得到曲线的斜率即残余应力

的大小. 采用这种方法对 Be 薄膜进行应力分析, 其实验值的拟合斜线线形较好, 准确度较高, 消除了传统的 $\sin^2 \Psi$ 侧倾法在薄膜应力分析中由于薄膜应力深度分布不同等原因造成的曲线弯曲. 利用掠入射方法可以极大增强 XRD 作用的样品有效体积, 比传统的 Bragg-Brentano 几何模式效率更高, 故更适用于极易被 X 射线穿透的 Be 薄膜的分析. 通过改变入射角度来改变射线的穿透深度, 可以获得沿薄膜深度方向的应力变化规律. 研究表明本实验中的 Be 薄膜样品有别于其他各向异性的块体铍材, 其杨氏模量各向同性.

- [1] Montgomery D S, Nobile A, Walsh P J 2004 *Rev. Sci. Instrum.* **75** 3986
- [2] Davydov D A, Kholopova O V, Kolbasov B N 2007 *J. Nucl. Mater.* **367** 1079
- [3] Swift D C, Tierney T E, Luo S N 2005 *Phys. Plasmas* **12** 056308
- [4] Kádas K, Vitos L, Johansson B 2007 *Phys. Rev. B* **75** 035132
- [5] Di Y X, Ji X H, Hu M, Qin Y W, Chen J L 2006 *Acta Phys. Sin.* **43** 5451 (in Chinese) [邸玉贤, 计欣华, 胡明, 秦玉文, 陈金龙 2006 物理学报 **43** 5451]
- [6] Xu K W, Gao R S, Yu L G, He J W 1994 *Acta Phys. Sin.* **43** 1295 (in Chinese) [徐可为, 高润生, 于莉根, 何家文 1994 物理学报 **43** 1295]
- [7] Freund L B, Suresh S 2007 *Thin Film Materials: Stress, Defect, Formation, and Surface Evolution* (Beijing: Science Press) pp145, 264 (in Chinese) [Freund L B, Suresh S 2007 薄膜材料——应力、缺陷的形成和表面演化 (北京: 科学出版社) 第 145, 264 页]
- [8] Doerner M F, Nix W D 1988 *CRC Crit. Rev. Solid. State. Mater. Sci.* **14** 225
- [9] Kong D J, Zhang Y K, Chen Z G, Lu J Z, Feng A X, Ren X D, Ge T 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 4056 (in Chinese) [孔德军, 张永康, 陈志刚, 鲁金忠, 冯爱新, 任旭东, 葛涛 2007 物理学报 **56** 4056]
- [10] Conchon F, Renault P O, Bourhis E L, Krauss C, Goudeau P, Barthel E, Grachev S Y, Soudergard E, Rondeau V, Gy R, Lazzari R, Jupille J, Brun N 2010 *Thin Solid Film* **519** 1563
- [11] Birkholz M 2006 *Thin Film Analysis by X-ray Scattering* (Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.KgaA) pp253, 276
- [12] Peng J, Ji V, Seiler W, Tomescu A, Levesque A, Bouteville A 2006 *Surf. Coat. Technol.* **200** 2738
- [13] Ma C H, Huang J H, Chen H 2002 *Thin Solid Film* **418** 73
- [14] Bruker 2009 *DiffraC Leptos 7 User Manual* (Karlsruhe: Bruker AXS GmbH) pp66–77
- [15] Sun B, Kang C Y, Li R P, Liu Z L, Tang J, Xu P S, Pan G Q 2009 *Nuclear Techniq.* **32** 492 (in Chinese) [孙柏, 康朝阳, 李锐鹏, 刘忠良, 唐军, 徐彭寿, 潘国强 2009 核技术 **32** 492]
- [16] Dong P, Chen Y Z, Bai C M 2004 *Rare Metal Materials and Engineering* **33** 445 (in Chinese) [董平, 陈勇忠, 柏朝茂 2004 稀有金属材料与工程 **33** 445]

Residual stress analysis by grazing-incidence X-ray diffraction on beryllium films*

Li Jia¹⁾ Fang Qi¹⁾ Luo Bing-Chi¹⁾²⁾ Zhou Min-Jie¹⁾ Li Kai¹⁾²⁾
Wu Wei-Dong^{1)2)†}

1) (*Research Center of Laser Fusion, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China*)

2) (*Science and Technology on Plasma Physics Laboratory, Mianyang 621900, China*)

(Received 12 December 2012; revised manuscript received 26 March 2013)

Abstract

Measurements of residual stress in beryllium thin film under standard Bragg-Brentano geometry are always problematic. In this article, a new experimental method using grazing-incidence X-ray diffraction is presented according to the conventional $\sin^2\Psi$ method, which effectively increases the signal-to-noise ratio. Analysis shows that the assumption (isotropic material) is logical, because the values of stress results from the three families of planes are comparable. The stress gradient can be measured at different grazing incidence angles. The results indicate the uniformity of the residual stress of the thin film along various Φ directions.

Keywords: beryllium films, X-ray diffraction, residual stress

PACS: 07.10.Lw, 68.60.Bs, 61.05.Cp

DOI: 10.7498/aps.62.140701

* Project supported by National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11204280) and the Science and Technology on Plasma Physics Laboratory, China (Grant No. 9140C6805020907).

† Corresponding author. E-mail: wuweidongding@163.com