

纳米铜薄膜塑性变形中空位型缺陷形核与演化的分子动力学研究*

徐爽 郭雅芳†

(北京交通大学土木建筑工程学院力学系, 北京 100044)

(2013年3月11日收到; 2013年6月26日收到修改稿)

本文采用分子动力学方法模拟了纳米单晶铜薄膜在单向拉伸载荷作用下的塑性变形过程, 重点分析了空位型缺陷的形核过程和演化机理. 在模拟过程中, 采用镶嵌原子势描述原子间的相互作用. 模拟结果表明纳米铜薄膜中塑性变形起源于位错的表面形核, 而空位型缺陷的形核及演化都与晶体内部的位错运动密切相关. 空位型缺陷通常从位错割阶及层错交截处开始形核, 以单空位、层错四面体和不规则空位团等形式存在.

关键词: 纳米薄膜, 塑性变形, 空位, 层错四面体

PACS: 62.25.-g, 91.60.Ed, 68.37.-d, 31.15.xv

DOI: 10.7498/aps.62.196201

1 引言

随着微机电系统 (MEMS) 和纳机电系统 (NEMS) 技术的出现和迅速发展, 对纳米尺度下材料力学、物理学性能以及微型构件精确控制问题的研究显得日益迫切. 铜膜具有较高的抗电迁移能力和高电导率而作为互连部分被广泛应用于集成电路和微电子仪器. 在目前的芯片制造中, 互连线几乎全部是采用直流电镀的方法获得铜薄膜. 随着铜互连体的高密度集成, 铜薄膜的厚度已接近纳米尺度. 研究发现, 在这一尺度上, 材料的力学性能与块体材料有明显差异^[1-7]. Arzt等^[1,2]研究发现, 小尺度金属薄膜中的流动应力比在同种材料块体中高一个数量级左右, 而且其大小随薄膜尺寸减小而增加. 此外, 研究发现^[8-19]: 与块体材料不同的是, 在纳米尺度薄膜中, 除位错机理外, 塑性变形与晶体内部大量存在的空位型缺陷密切相关. Kiritani等^[8]于1999年通过电镜观测发现: 在发生高应变速率塑性变形后, 面心立方结构金属薄膜内部存在大量空位和层错四面体, 以及极少量的位错. 因此, 他们提出了一个无位错变形机理, 即塑性变形与位

错形核、位错相互作用无关. 随后, Schjøtz等^[12,13]通过一系列分子动力学模拟提出: 在高速变形中, 位错运动是主要的变形机理, 空位是位错作用的产物. 而 Shimomura等^[14]利用分子动力学方法模拟了 [111] 取向铜薄膜的单向拉伸过程, 结果表明: 当薄膜受到单向拉伸时, 原子发生滑移, 形成新的 (111) 面 (与拉伸方向垂直), 并在原来位置上产生空位. 空位集中形成孔洞, 最终导致薄膜断裂.

本文采用分子动力学方法模拟了 [100] 取向单晶铜薄膜的拉伸过程, 采用镶嵌原子势描述原子间相互作用, 侧重于从微观角度阐述纳米尺度单晶铜薄膜的塑性变形机理, 以及详细分析形变过程中空位型缺陷的形核过程和结构演化机理.

2 模型和模拟方法

如图 1 所示, 初始构型以理想的面心立方铜晶格为基本元胞, X, Y, Z 坐标分别对应 [100], [010] 和 [001] 晶向. 模型尺寸为 $60a_0 \times 60a_0 \times 20a_0$, 其中 a_0 是铜的晶格常数 ($a_0 = 0.3615 \text{ nm}$), 原子总数为 288000. X 轴方向为载荷作用方向, X 和 Y 方向采用周期边界条件, Z 方向控制为自由边界条

* 国家自然科学基金 (批准号: 11072026) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: yfguo@bjtu.edu.cn

件. 模拟过程中, 采用 Mishin 等提出的镶嵌原子势 (EAM)^[20] 来描述原子间的相互作用, 系统的总势能表示为

$$E = \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} V(r_{ij}) + \sum F(\bar{\rho}_i),$$

其中, $V(r_{ij})$ 为原子 i 与原子 j 间的对势, $F(\bar{\rho}_i)$ 为原子 i 的镶嵌能, $\bar{\rho}_i = \sum_{j \neq i} \rho(r_{ij})$ 为第 i 个原子处的电子密度, r_{ij} 是第 i 个原子和第 j 个原子间的相对位移.

采用 Virial 理论计算原子系统的平均应力

$$\sigma^{\alpha\beta} = \frac{1}{\Omega} \left[- \sum_i m_i v_i^\alpha v_i^\beta + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} F_{ij}^\alpha r_{ij}^\beta \right],$$

其中, Ω 是所有原子的体积. 第一项是原子的动能, 第二项是原子间的相互作用力. α 和 β 代表笛卡尔坐标分量, m_i 和 v_i 是第 i 个原子的质量和速度,

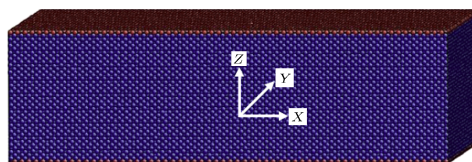
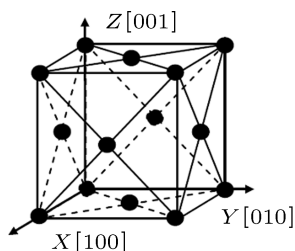


图 1 纳米单晶铜薄膜模型

3 模拟结果分析和讨论

3.1 塑性变形机理分析

图 2 所示为厚度为 7.23 nm 的纳米铜薄膜, 沿 [100] 方向拉伸模拟得到的应力-应变关系曲线. 如图所示, 根据曲线的线型走向, 变形过程可以分为三个阶段: 第一阶段, 随应变增加, 应力基本呈线性增加, 对应着纳米铜薄膜的弹性变形阶段. 当应力值达到最大值 9.742 GPa 时, 突然急速下降, 薄膜开始进入第二阶段, 铜薄膜开始发生塑性变形. 因此, 最高点的应力对应于薄膜的屈服应力, 此时的应变对应于屈服应变. 随后, 随着应变继续增加, 应力在一定范围内呈锯齿状上下波动 (第三阶段).

图 3 给出模型拉伸过程中的原子尺度微观结构演化过程, 图 3(a)—(h) 分别对应图 2 所示应力应变曲线上的点 (A—H). 为了区分材料中的缺陷, 图中根据局部晶序法 (CNA)^[22] 用不同颜色对原子进行着色, 通过此方法可以清晰地分辨出密排六方 (hcp) 和面心立方 (fcc) 结构. 为了方便观察位错结

F_{ij}^α 是第 i 个原子和第 j 个原子间的相互作用力沿 α 方向的投影, r_{ij}^β 是两原子之间的距离沿 β 方向的投影.

模拟过程通过 LAMMPS^[21] 程序实现, 分两步进行: 第一步, 采用共轭梯度法对生成的初始构型进行弛豫, 使其达到能量最小的稳定状态, 随后采用 Nosé-Hoover 热浴方法将温度调节在 10 K 附近, 同时控制初始压力为零, 对稳定的构型再次弛豫 50 ps; 第二步, 采用 NPT 系综对原子构型进行加载. 沿 X 轴方向, 每次施加 0.02% 的拉伸应变, 接着弛豫 2000 步, 时间步长为 1×10^{-15} s, 加载应变率为 $1 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$. 原子运动微分方程采用 Verlet 算法求解. 重复此拉伸、弛豫过程, 直至拉伸总应变达到 30% 左右. 每隔 2000 步记录原子系统的平均应力、总能量、势能、动能及原子坐标位置.

构, 这里给出的是不包含 fcc 结构的情况, 用蓝色表示 hcp 原子, 单层的 hcp 原子面代表孪晶界, 两层相邻的 hcp 原子面代表内禀堆垛层错, 红色表示既不是 hcp 也不是 fcc 的原子, 通常代表表面、位错芯等缺陷处.

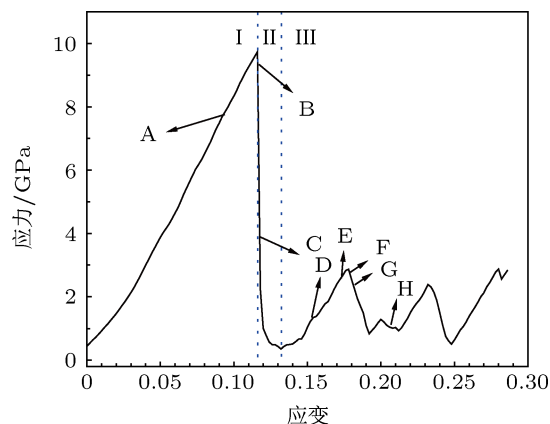


图 2 铜薄膜拉伸载荷下应力-应变曲线 (膜厚 7.23 nm, 沿 [100] 方向加载)

从图 3 中可以看出: 在弹性阶段 (图 3(a)), 原子系统仍然保持原有规整排列结构, 几乎没有缺

陷出现. 当应力达到最大值以后, 薄膜进入塑性变形阶段, 原子排列发生较大变化 (如图 3(b)—(h) 所示). 图 3(b) 表明塑性变形阶段初期, 表面附近原子首先发生滑移, 在四个不同 $\{111\}$ 面上形成层错, 层错的边缘是不全位错. 随拉伸应变进一步增加, 多个滑移系交错启动 (图 3(c)), 此时对应应力的急剧下降. 不同 $\{111\}$ 面上的层错在薄膜内部发生交截, 并在交线处生成不可动的 Lomer-Cottrell 面角位错 (图 3(d)) 并伴随应力值的回升. 此时, 大面积的层错也开始逐渐消失 (图 3(c), (d)). 当 $\epsilon = 0.162$ 和 $\epsilon = 0.174$ 时, 如图 3(e), (f) 所示, 原子排列结构相似, 这是由于不动的 Lomer-Cottrell 位错阻碍了

滑移面上新位错的形核及运动, 此时应力应变曲线呈现出一段短暂的强化. 随着拉伸载荷逐渐增加, 当达到 $\epsilon = 0.162$ 时, 薄膜内部原子活动加剧, Lomer-Cottrell 阻碍作用被克服, 新位错开始形核扩展, 应力随应变增加而减小 (图 3(g)). 当达到较大应变时 (如图 3(h)), 不全位错经过滑移穿越上下表面, 表面形成原子台阶, 层错再次消失, 薄膜内部出现大量缺陷原子团簇. 值得注意的是: 整个过程中, 不全位错和层错的形核和运动是主要的变形机理, 未观测到全位错. 受尺寸限制, Lomer-Cottrell 面角位错对位错的阻碍作用极易引起塑性阶段应力应变曲线的锯齿状波动.

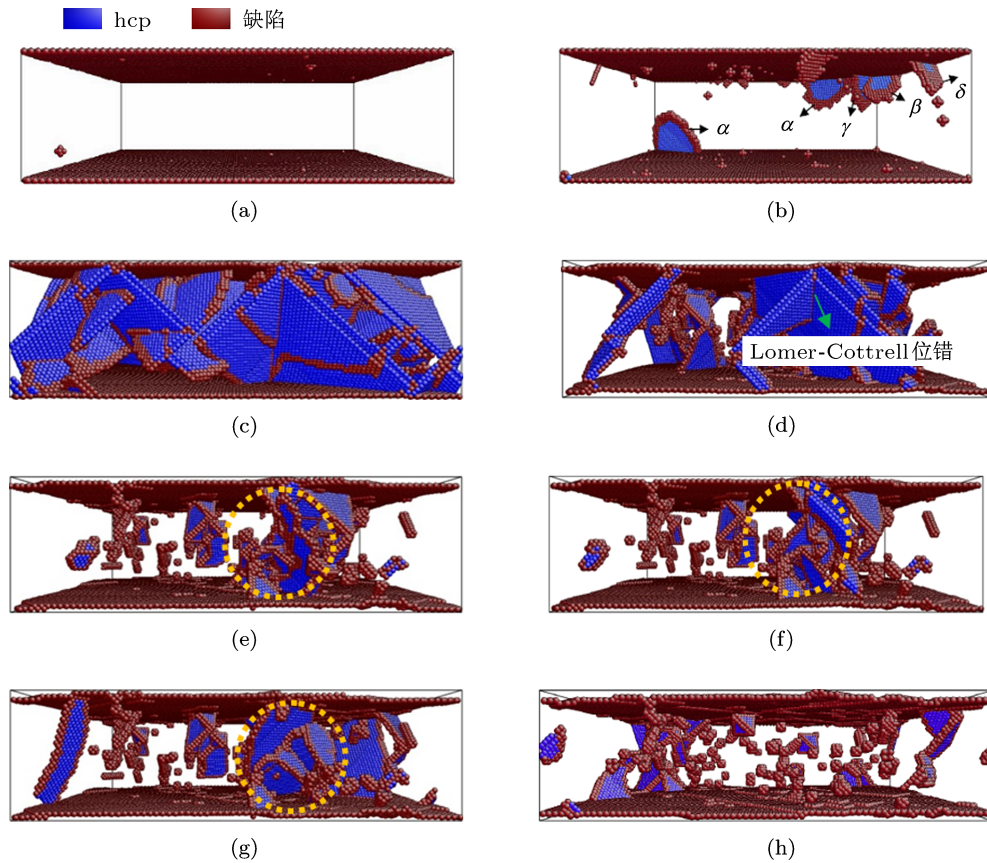


图 3 不同时刻纳米铜薄膜原子尺度微观结构图

3.2 空位型缺陷的识别

为了观察形变过程中的缺陷原子团簇, 我们以 $\epsilon = 0.23$ 时铜薄膜原子尺度微观结构图为例进行分析. 图 4(a) 根据配位原子数进行着色. fcc 结构的配位原子数 (Z) 为 12 个, 处于缺陷的原子配位数大于或者小于 12, 例如, 表面原子配位原子数为 8 个. 图中不显示 fcc 结构原子. 图 4(b) 根据局部晶序法 (CNA) 进行着色. 由图 4(b) 可以发现三

种典型的缺陷原子团簇, 分别用 (A), (B) 和 (C) 标示. 为了准确了解缺陷原子团簇的内部结构, 图 5 给出了其局部放大图. 可以发现: 如图 5(a) 所示, (A) 团簇中有 12 个原子, 每个原子都失去了一个配位原子, 代表此处是一个典型的单空位. 为方便观察, 图 5(a) 右图减小了原子半径, 因此可以清楚地看到空位的存在. 此外, 图 4 中两处黑色虚线标识的缺陷原子团簇 (C) 代表由多个空位聚集在一起形成的小空位团. 图 5(b) 中左右两图从两个不同

角度展示了(B)团簇的结构,它是由四个{111}面组成的层错四面体.不过,图5(b)所示不是一个理想的层错四面体,而是带有一个单空位的类层错四面体. Silcox-Hirsch 机理表明^[23],在实际情况下,金属中形成的层错四面体中近一半是各种类层错四面体.

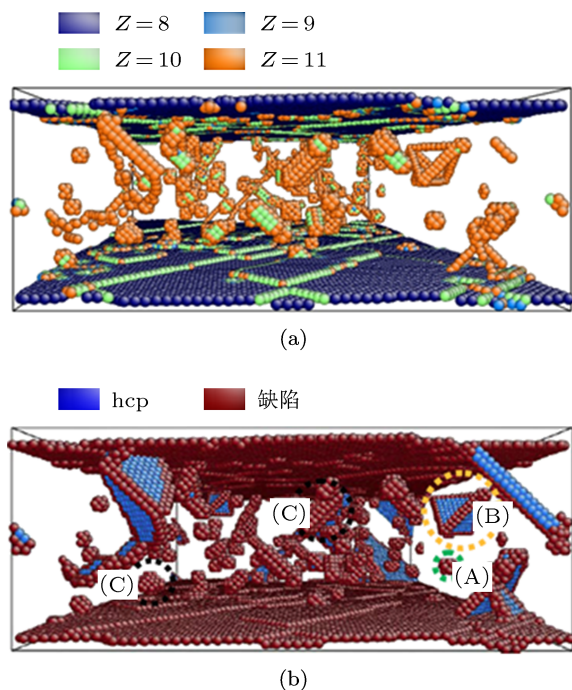


图4 $\epsilon = 0.23$ 时纳米铜薄膜原子尺度微观结构图

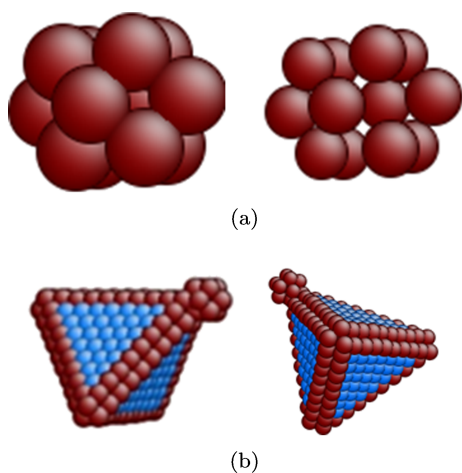


图5 图4中(A)和(B)原子团簇局部放大图

3.3 空位形核机理分析

从以上分析可知,在拉伸载荷作用下,纳米铜薄膜中初始的塑性变形来自于位错的表面形核.随后,晶体内部出现大量空位型缺陷,他们以单空位、

层错四面体和不规则空位团等形式存在,与 Kiritani 等^[8]的电镜观测结果相符.而 Schiøtz 等^[12,13]提出空位是位错作用的产物,却没有详细的结构演化过程.为了更加深入而全面的了解空位的形成原因和过程,图6给出了初始空位型缺陷的形核过程,图6(a)—(d)中左右两图观测角度不同.图中分别用绿色和黑色曲线标示出位错形核的两种主要机理:一方面,如绿色虚线所示,两个{111}面上的层错在运动过程中相遇,并发生反应生成一个纯刃型不可动位错 $\frac{1}{6}[110]$,这样就形成一个典型的 Lomer-Cottrell 面角位错(图6(a), (b)).由于新形成的位错偏离了原来的滑移方向,并阻碍了滑移面上的进一步位错运动,因此在绿色虚线中心区域出现一个空位型缺陷原子列(图6(c), (d)).另一方面,由图6中右图黑色虚线所示,当 $\epsilon = 0.1164$ 时,滑移面上出现位错割阶(图6(a), (b));随应变变量增加,割阶沿滑移方向迅速运动(图6(c), (d)).位错割阶的形成与金属铜的低层错能特性密切相关:在单晶铜中,领先位错形核并在滑移面上运动一段距离后,大面积的层错仍然可以稳定的存在于晶体内部,导致跟随位错不易形核.随拉伸应变继续增加,为适应新的塑性变形,需要在邻近的滑移面开始形成新的领先位错.由此,位错割阶出现,同时在割阶处出现空位型缺陷原子列(图6(c), (d)).由上述两种方式形成的这种缺陷原子列是纳米铜薄膜中空位型缺陷的最初始形态.随应变增加,它们与薄膜内部的部分位错、层错发生复杂作用,最终聚集成图4所示的不同类型空位团结构.此外,图7给出了一个由钝角割阶到层错四面体的形成演化过程.此结果再次表明,空位型缺陷的形成与位错运动密切相关,纳米铜薄膜中的主要塑性变形来自于位错机理.

然而, Shimomura 等^[14]的模拟结果表明, [111]取向铜薄膜在拉伸载荷作用时,空位的形成过程是伴随着新(111)面形核的.为此,我们用本文所述方法对[111]取向铜薄膜也进行了相关模拟.图8所示为塑性变形初期原子结构图,图8(a)采用与 Shimomura 等人相同的绘图方式,只显示三层 $[\bar{1}\bar{1}2]$ 原子,图8(b)采用局部晶序法对所有原子着色(同图3).由图8(b)可见,图8(a)所示的新(111)面形核从本质上来讲是{111}面上新位错的形核和扩展.通过进一步观测塑性变形其他阶段的微观结构图可以发现, [111]取向铜薄膜中空位型缺陷的形核及演化机理与[100]取向完全相同.

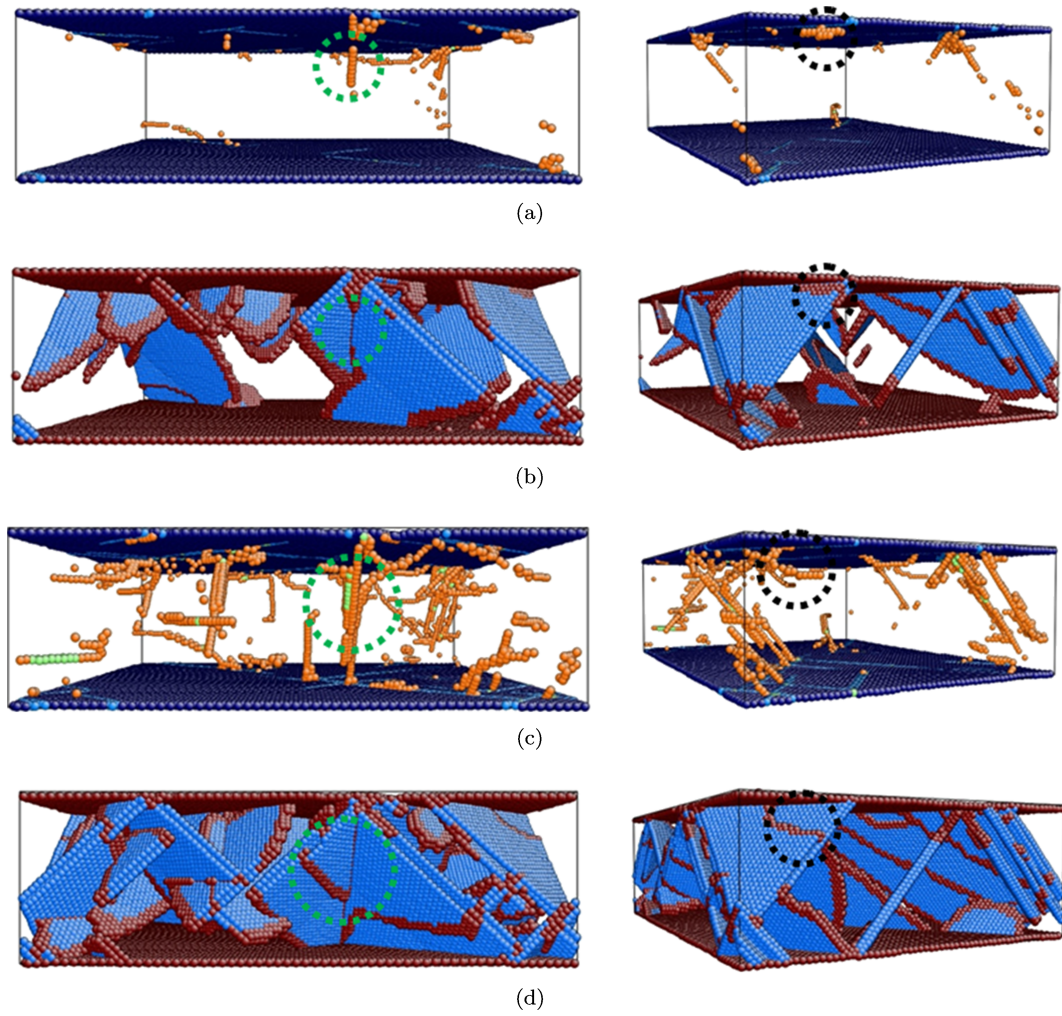


图6 初始空位型缺陷形成过程 ((a), (b) 和 (c), (d) 分别为 $\epsilon = 0.1164$ 和 $\epsilon = 0.1168$ 两种应变条件下的原子尺度微观结构, 左右两图观测角度不同. 为方便观测, (a), (c) 根据配位原子数着色, 同图 4(a); (b) (d) 根据局部晶序法着色, 同图 4(b))

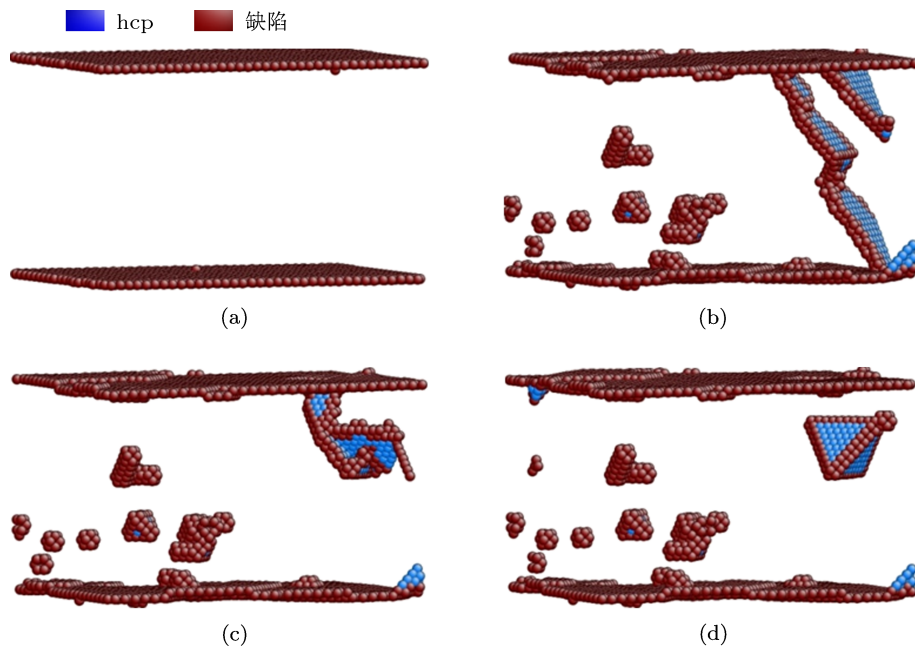


图7 层错四面体形成过程

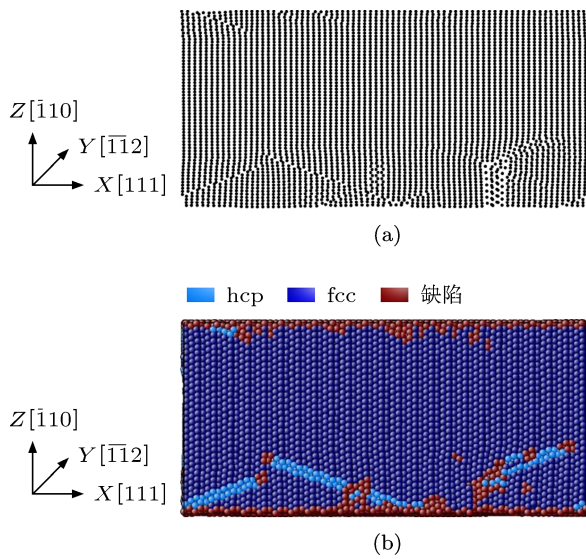


图 8 [111]纳米铜薄膜塑性变形初期原子尺度微观结构图

4 结论

本文采用分子动力学方法模拟了纳米铜薄膜的拉伸变形过程, 通过对应力-应变关系的分析和微观结构演化过程的观察, 对其塑性变形机理进行了分析. 研究发现: [100] 取向铜薄膜中, 塑性变形的机理来自于不全位错和层错的形核和运动. 塑性变形初期, 不全位错和层错从表面开始形核. 受几何尺寸限制, 新形核的位错和层错会沿滑移面迅速运动到薄膜的对侧表面并发生湮没, 在表面形成原子台阶. 在高应变条件下, 薄膜内部位错和层错很少, 而空位型缺陷, 包括单空位、层错四面体和不规则空位团等大量存在. 同时发现, 空位型缺陷通常从位错割阶及层错交截处开始形核, 其形核及演化与位错运动密切相关.

- [1] Arzt E 1998 *Acta Mater.* **46** 5611
- [2] Arzt E, Dehm G, Gumbsch P, Kraft O, Weiss D 2001 *Prog. Mater. Sci.* **46** 283
- [3] Greer J R, De Hosson J T M 2011 *Prog. Mater. Sci.* **56** 654
- [4] Uchic M D, Shade P A, Dimiduk D M 2009 *Ann. Rev. Mater. Res.* **39** 361
- [5] Liu S S, Wen Y H, Zhu Z Z 2008 *Chin. Phys. B* **17** 2621
- [6] Su J F, Song H Y, An M R 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 63103 (in Chinese) [苏锦芳, 宋海洋, 安敏荣 2013 物理学报 **62** 63103]
- [7] Jia M, Lai Y Q, Tian Z L, Liu Y X 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1139 (in Chinese) [贾明, 赖延清, 田忠良, 刘业翔 2009 物理学报 **58** 1139]
- [8] Kiritani M, Satoh Y, Kizuka Y, Arakawa K, Ogasawara Y, Arai S, Shimomura Y 1999 *Phil. Mag. Lett.* **79** 797
- [9] Kolluri K, Gungor M R, Maroudas D 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 221907
- [10] Kolluri K, Gungor M R, Maroudas D 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 101911
- [11] Maroudas D, Kolluri K, Gungor M R 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 093515
- [12] Schiøtz J, Leffers T, Singh B 2001 *Phil. Mag. Lett.* **81** 301
- [13] Schiøtz J, Leffers T, Singh B 2002 *Radiat. Eff. Defect. S.* **157** 193
- [14] Shimomura Y, Kiritani M, Mukouda I 2003 *Mater. Sci. Eng. A* **350** 238
- [15] Yuan L, Shan D, Guo B 2007 *J. Mater. Process. Tech.* **184** 1
- [16] Guo Q N, Yue X D, Yang S E, Huo Y P 2010 *Comp. Mater. Sci.* **50** 319
- [17] Niewczas M, Hoagland R G 2009 *Phil. Mag. Lett.* **89** 623
- [18] Fang B Q, Lu G, Zhang G C, Xu A G, Li Y J 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 4862 (in Chinese) [方步青, 卢果, 张广财, 许爱国, 李英骏 2009 物理学报 **58** 4862]
- [19] Xu Z, Wang X X, Liang H Y, Wu H A 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3637 (in Chinese) [徐洲, 王秀喜, 梁海弋, 吴恒安 2004 物理学报 **53** 3637]
- [20] Mishin Y, Mehl M J, Papaconstantopoulos D A, Voter A F, Kress J D 2001 *Phys. Rev. B* **63** 224106
- [21] Plimpton S 1995 *J. Comput. Phys.* **117** 1
- [22] Honeycutt J D, Andersen H C 1987 *J. Phys. Chem.* **91** 4950
- [23] Silcox J, Hirsch P 1959 *Phil. Mag. Lett.* **4** 72

Generation and evolution of vacancy-type defects in nano-Cu films during plastic deformation by means of molecular dynamics*

Xu Shuang Guo Ya-Fang[†]

(*Department of Mechanics, School of Civil Engineering, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China*)

(Received 11 March 2013; revised manuscript received 26 June 2013)

Abstract

Molecular dynamics simulations were performed to study the plastic deformation of Cu films under uniaxial tension. The generation and evolution mechanisms of vacancy-type defects were carefully studied. In the simulations, embedded atom method (EAM) was selected as the interatomic potential function. Simulation results indicate that the plastic deformation is due to the dislocation nucleation near free surfaces. Both the generation and evolution of vacancy-type defects are related to dislocation activities. Vacancy-type defects prefer to nucleate at the position of dislocation jogs and the intersection of stacking faults initially, and finally exist in the form of single vacancy, vacancy clusters and stacking-fault tetrahedrons.

Keywords: nano-Cu film, plastic deformation, vacancy, stacking-fault tetrahedron

PACS: 62.25.-g, 91.60.Ed, 68.37.-d, 31.15.xv

DOI: 10.7498/aps.62.196201

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11072026).

[†] Corresponding author. E-mail: yfguo@bjtu.edu.cn