

银和铜膜中异常晶粒生长和织构变化的实验研究^{*}

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 5 月 29 日收到修改稿)

用透射电子显微镜(TEM)和 x 射线衍射(XRD)方法对经 300℃ 2h 退火的 Ag 和 Cu 自由膜和 Si 基体上的 Ag 和 Cu 附着膜的异常晶粒生长和织构变化进行了实验研究. XRD 分析表明: Ag 和 Cu 沉积膜均有(111)和(100)择优取向. 但经退火处理后, Ag 和 Cu 自由膜的(111)织构稍有加强. 相反, Si 基体上的 Ag 和 Cu 附着膜的(100)和(110)织构明显加强. 同时用 TEM 在 Cu 附着膜中观察到了两个(110)和四个(211)取向的异常大晶粒. 根据表面能和应变能各向异性对实验结果进行了分析.

关键词: 薄膜, 晶粒生长, 织构, 实验

PACC: 6110, 6114, 6150C

1. 引言

对附着在单晶基体上的薄膜特别是柱状晶薄膜, 当晶粒在膜平面内的线度等于或大于膜厚时, 除晶界能外, 各向异性的表面能、膜-基界面能和应变能对薄膜中的异常晶粒生长也能提供附加的驱动力. 对面心立方金属薄膜, 其密排面(111)对应的表面能最小. 因而从表面能考虑, 面心立方金属膜的择优取向或织构应为(111). 这已在 Au, Al, Ag, Cu 等膜中得到证实^[1-4]. 前文计算了面心立方金属膜中不同取向晶粒的应变能密度, 结果表明: 在屈服之前, 五个较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, 五个较小的应变能密度对应的晶粒取向依次为(110), (100)(511)(411)和(211)^[5]. 因此, 从应变能角度考虑, 附着在基体上的面心立方金属膜退火后的择优取向或织构应依次为(100)(510)(410)(511)和(310)或(110)(100)(511)(411)和(211)(取决于膜的变形程度). 这一结论已有初步的实验证明. 例如, Ohmi 等人在 Si 基体上沉积 Cu 膜时发现, 当用低能粒子轰击时 Cu 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, 且形成了直径约为 100 μm 的异常大晶

粒^[6]. Tracy 等人曾采用各种不同方法沉积 Cu 膜, 并对膜的织构进行了深入研究, 结果发现, 主要的择优取向为(100)(110)(111)和(511)^[7]. Longworth 等人对分别用 Mn, Mn 和 Cr, Ag, Ag 和 Cr, Cu 和 W 合金化的 Al 膜退火处理后发现, 膜的织构从起初的(111)转变为(110)和(211)^[8]. 为了进一步证明应变能的计算结果, 本文用透射电子显微镜(TEM)和 x 射线衍射(XRD)方法对经 300℃ 退火的 Ag 和 Cu 自由膜和 Si 基体上的 Ag 和 Cu 附着膜中的异常晶粒生长和织构变化进行了实验研究.

2. 实 验

采用磁控溅射方法在(111)取向的单晶 Si 片上分别沉积厚度约为 2 μm 的 Ag 和 Cu 膜. 用 XRD 分析沉积膜的择优取向(或织构). 然后将试样分为两组: 一组将 Ag 和 Cu 膜从 Si 基体上剥离下来得到 Ag 和 Cu 自由膜, 另一组 Ag 和 Cu 膜仍附着在 Si 基体上. 最后把所有试样放入石英真空退火炉内, 将退火炉抽至 7×10^{-3} Pa 后充以纯度为 99.98% 的 Ar 气到 5×10^{-1} Pa, 以防在退火过程中膜被氧化. 经 300℃ 2h 退火后随炉冷却. 退火前后膜织构的相对变化用 $\theta-2\theta$ 扫描的 XRD 谱分析. 为了用 TEM 观察, 将剥离膜在稀 HNO_3 中腐蚀到适当厚度. 用选区电子衍

^{*} 国家自然科学基金重点项目(批准号: 59931010)和国家自然科学基金(批准号: 50271038)资助的课题.

射(SAD)确定异常大晶粒的取向.

3. 实验结果

图 1 为沉积在 Si 基体上 Ag 膜的二维极图. 极图的测量是在 Siemens 公司生产的 x 射线衍射仪上进行的,用 Fe 滤波的 Co 靶作为辐射源.在测量过程中,试样围绕相互垂直的两个轴旋转,一个轴固定在膜平面内,并付以极角($\alpha = 0\text{--}75^\circ$)的旋转,另一个轴沿膜面法线方向并付以径角($\beta = 0\text{--}360^\circ$)的旋转.由于基体的影响,只用 Schulz 的反射法测量.在

测量(111)(图 1(a))(200)(图 1(b))和(220)(图 1(c))极图时,探测器的 2θ 角分别固定在 44.36° , 51.79° 和 76.39° .这三个峰均向低角方向稍有移动的原因是由于在膜平面内存在压应力(大约为 50MPa)而使沿膜法线方向的晶格常数增加所致.和立方晶系对应的二维标准投影图比较知:沉积 Ag 膜具有(111)和(100)择优取向.但旋转对称轴(相当于丝轴)与膜面法线方向间的夹角约为 10° .沉积 Cu 膜的极图分析也表明具有(111)和(100)择优取向.最近, Lee 对沉积膜中出现(111)和(100)择优取向或织构的机理给出了定性解释^[9].

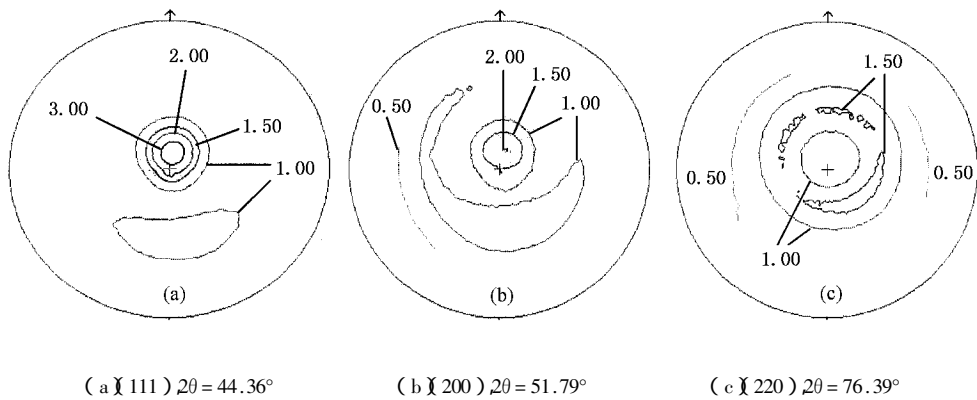


图 1 沉积 Ag 膜的二维极图

采用常规的 $\theta\text{--}2\theta$ 扫描的 x 射线衍射谱考察自由膜和附着膜经退火后择优取向的相对变化.对 Ag 和 Cu 膜的测量结果分别如图 2 和图 3 所示,其中(a)(b)(c)分别为沉积膜、附着膜经退火后、自由膜经退火后的 x 射线衍射谱.

各峰的相对强度($\frac{I(hkl)}{I(111)} \times 100$)列在表 1 中.和

沉积膜对应峰的强度比较知,经 300°C 2h 退火后,附着膜的(200)和(220)(Ag 和 Cu 膜)以及(311)(Ag 膜)面的 x 射线衍射峰的强度明显增加(尤其是 Cu 膜).相反,自由膜的(200)和(220)(Ag 和 Cu 膜)以及(311)(Ag 膜)面的 x 射线衍射峰的强度稍有降低,就是说(111)面的 x 射线衍射峰的强度有所增加.

表 1 Ag 和 Cu 的沉积膜,附着膜退火后,自由膜退火后的 x 射线衍射峰的相对强度

膜材	Ag					Cu		
	(111)	(200)	(220)	(311)	(222)	(111)	(200)	(220)
沉积膜	100	29.928	8.996	17.266	9.118	100	18.967	4.592
附着膜退火后	100	37.720	14.856	26.581	8.243	100	65.876	28.082
自由膜退火后	100	21.957	8.528	16.124	9.425	100	16.058	4.203

图 4(a)为用 TEM 观察的 Si 基体上 Cu 附着膜经退火后出现的两个异常大晶粒,其直径约为 $20\mu\text{m}$ 明显大于周围正常晶粒的尺寸.图 4(b)的 SAD 表明这两个异常大晶粒的取向均为(110)(即(110)晶面平行于膜平面).

图 5 中的左上图为用 TEM 观察的 Si 基体上 Cu 附着膜经退火后出现的四个异常大晶粒,其直径均大于 $10\mu\text{m}$ 且明显大于周围正常晶粒的尺寸. SAD (其余的四个图)表明这四个异常大晶粒的取向均为(211).并注意到其中有三个晶粒在膜平面内的取向

也一致,即各晶粒的 $\langle 02\bar{2} \rangle$ 方向相互平行,而另一个晶粒的 $\langle 02\bar{2} \rangle$ 方向与这三个晶粒的 $\langle 02\bar{2} \rangle$ 方向形成了 120° 的扭转角.这也许是由于 (111) 取向单晶 Si 基体具有三重对称性所致.因为对附着在单晶基体上的薄膜来说,膜-基界面能除与晶粒平行于膜面

的晶面指数有关外,还与该晶面相对于基体晶面的扭转角有关^[10,11].遗憾的是,我们在将膜从基体上剥离下来时,没有记录膜相对于单晶 Si 基体的取向,因此不能给出这些晶粒相对于单晶 Si 基体在膜平面内的相对取向.

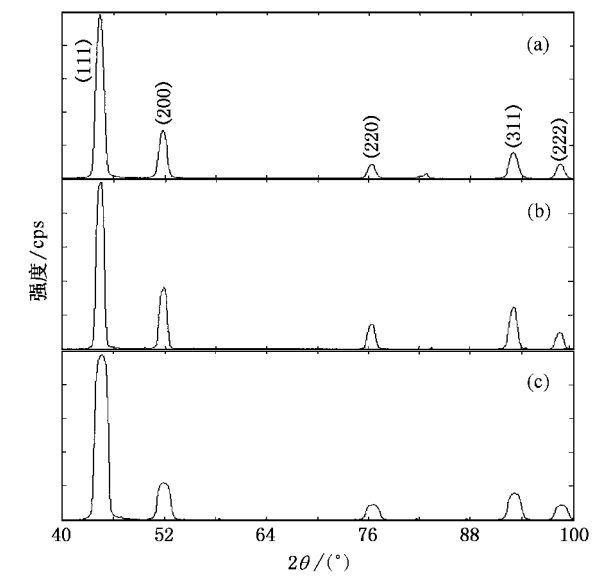


图2 Ag膜的x射线衍射谱 (a)为沉积膜 (b)为附着膜退火后 (c)为自由膜退火后

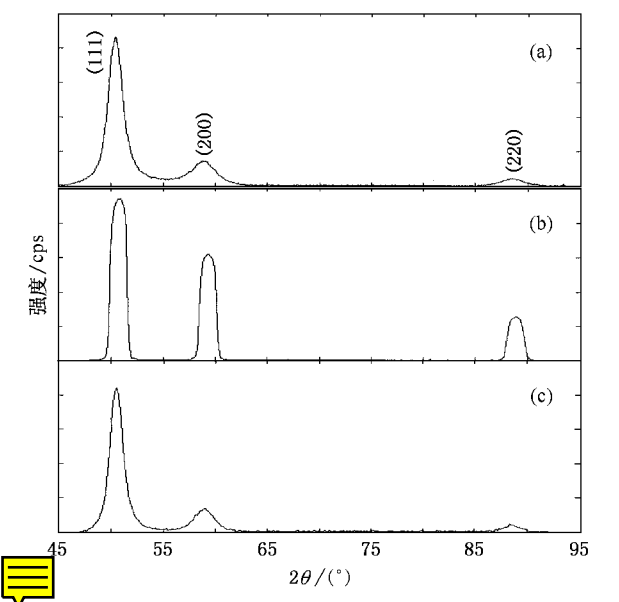


图3 Cu膜的x射线衍射谱 (a)为沉积膜 (b)为附着膜退火后 (c)为自由膜退火后

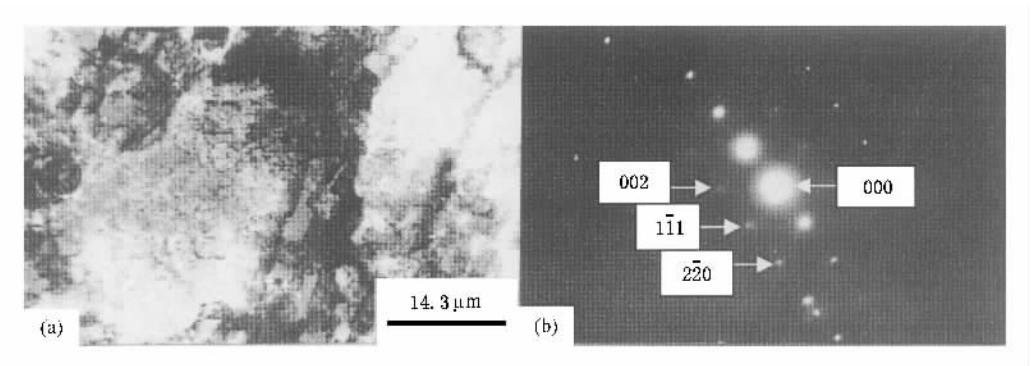


图4 Si基体上Cu附着膜经退火后出现的两个 (110) 取向的异常大晶粒

表2 镶嵌原子法计算的几个低指数晶面的表面能
(单位: 10^{-7} J/cm^2)^[10-13]

晶面	(111)	(100)	(110)
Ag	620	705	765
Ni	1310	1550	1740
Pb	1070	1270	1390

4. 讨 论

Gao 等人^[10,11],Daw 等人^[12,13]用镶嵌原子方法(embedded-atom method)分别计算了 Ag ,Ni ,Pd 的几个低指数晶面的表面能.其结果列于表2中.

从表2可以看出:Ag ,Ni ,Pd 的表面能均按晶面指数 (111) (100) (110) 的次序依次增加.由于 Cu 与 Ag ,Ni ,Pd 一样,也具有面心立方结构,因此可以

假设对应 Cu 的 (111) (100) (110) 晶面的表面能也依次增加. 那么, 从表面能的最小化考虑, 在面心立方结构的金属薄膜中的择优取向或织构应为 (111). 对自由膜, 由于具有两个自由表面, 且没有膜-基界

面能和热应变能的影响, 表面能的最小化控制着异常晶粒生长和最后的织构. 因此经 300℃ 退火 2h 后, Ag 和 Cu 自由膜的 (111) 织构有所加强.

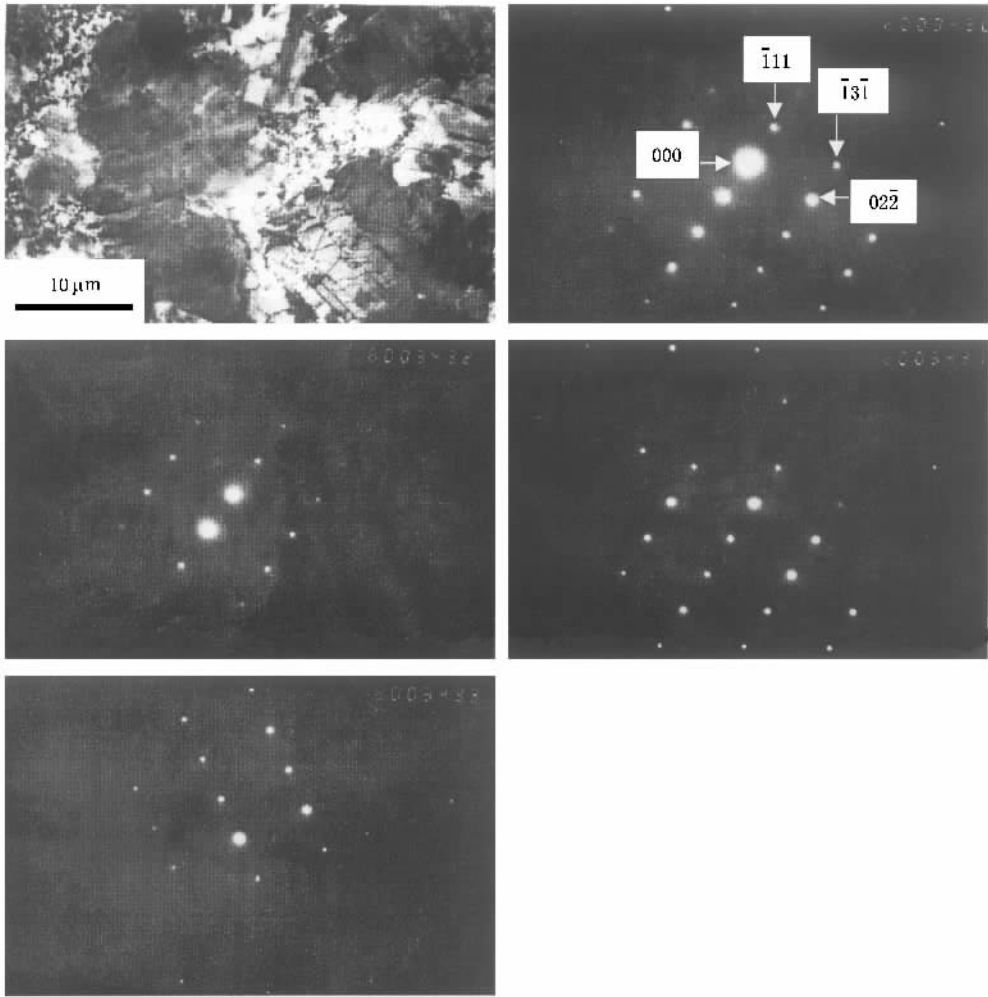


图 5 附着在 Si 基体上的 Cu 膜经 300℃ 退火后出现的四个 (211) 取向的异常大晶粒

很显然, Si 基体上 Ag 和 Cu 附着膜在经 300℃ 退火 2h 后, 对应的 (100) 和 (110) 织构的增加以及 (110) 和 (211) 取向的异常大晶粒的生长不能用表面能的最小化来解释. 注意到附着在基体上的膜仅有一个自由表面, 且膜-基界面能取最小值的取向所对应的表面能也不一定最小 (本文没有考虑界面能的影响). 当膜和基体的热胀系数及厚度相差较大时, 在退火过程中, 薄膜中将会产生大的热应力. 应变能的最小化也许对异常晶粒生长和织构的变化起着控制作用. 我们曾根据弹性理论^[14, 15]和晶粒取向对屈服应力的影响^[16], 对面心立方金属膜中不同取向晶

粒的应变能密度进行了计算^[5]. 结果表明, 在屈服之前, 五个较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, 五个较小的应变能密度对应的晶粒取向依次为 (110), (100) (511) (411) 和 (211). 根据 Cu 和 Ag 的弹性常数 ($E_{Cu} = 129.8 \text{ GPa}$, $\nu_{Cu} = 0.324$ 和 $E_{Ag} = 82.7 \text{ GPa}$, $\nu_{Ag} = 0.354$), Cu, Ag, Si 的热胀系数 ($\alpha_{Cu} = 17 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$, $\alpha_{Ag} = 19.1 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$, $\alpha_{Si} = 3 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)^[17], 以及磁控溅射沉积 Cu 和 Ag 膜时的基体温度 ($T_{dep} \approx 50^\circ\text{C}$), 利用热应力公式 $\sigma_{therm} = -\frac{E_f}{1 - \nu_f}(\alpha_f - \alpha_{Si})$

($T_{\text{anneal}} - T_{\text{dep}}$),可以估算出在 300℃退火时 Cu 和 Ag 膜中的热应力分别高达 672MPa 和 515MPa.显然 ,Cu 和 Ag 膜承受不了如此大的应力 ,屈服必将发生^[16]. 采用屈服膜中的应变能密度的计算结果 ,可以得出 :从应变能最小化考虑 ,经 300℃退火 2h 后 ,Si 基体上

的 Cu 和 Ag 附着膜中的异常大晶粒或择优取向应为(110)(100)(511)(411)和(211).和实验结果基本一致.至于(511)和(411)两个取向 ,在 x 射线衍射谱和透射电镜照片中均未出现 ,其原因是由于晶面指数太高.

[1] Wong C C , Smith H I and Thompson C V 1986 *Appl . Phys . Lett .* **48** 335

[2] Gangulee A and D' heurle F M 1972 *Thin Solid Films* **12** 399

[3] Adamik M , Barna P B and Tomov I 2000 *Thin Solid Films* **359** 33

[4] Nucci J , Neves H , Shacham Y , Eisenbraun E , Zheng B and Kaloyeros A 1993 *Mat . Res . Soc . Symp . Proc .* **309** 377

[5] Zhang J M and Xu K W 2002 *Acta Phys . Sin .* **51** 2562 (in Chinese) 张建民、徐可为 2002 物理学报 **51** 2562]

[6] Ohmi T , Saito T , Otsuki M and Shibata T 1991 *J . Electrochem . Soc .* **138** 1089

[7] Tracy D P and Knorr D B 1993 *J . Elec . Mater .* **22** 611

[8] Longworth H P and Thompson C V 1991 *J . Appl . Phys .* **69** 3929

[9] Lee D N 1999 *J . Mater . Sci .* **34** 2575

[10] Gao Y , Dregia S A and Shewmon P G 1989 *Acta Metall .* **37** 1627

[11] Gao Y , Shewmon P G and Dregia S A 1989 *Acta Metall .* **37** 3165

[12] Daw M S and Baskes M I 1983 *Phys . Rew . Lett .* **51** 1285

[13] Daw M S and Baskes M I 1984 *Phys . Rew . B* **29** 6443

[14] Nye J F 1985 *Physical Properties of Crystals* (London :Oxford University Press) Chapter 8

[15] Gray D E 1972 *American Institute of Physics Handbook* (New York : McGraw-Hill Book Company Press) p2 - 51

[16] Zhang J M and Xu K W 2002 *J . Adv . Mater .* **34** 51

[17] Murarka S P 1997 *Mater . Sci . Eng . R* **19** 87

Investigation of abnormal grain growth and texture change in Ag and Cu 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 29 May 2002)

Abstract

Abnormal grain growth and texture change in free-standing Ag and Cu films and those attached to the Si substrates have been investigated with transmission electron microscopy(TEM) and x-ray diffraction(XRD) analysis , after annealing the samples at 300℃ for 2 h. The as-deposited Ag and Cu films , as shown by XRD analysis , have(111) and(100) preferred orientations. After annealing , the free-standing films show a slight increase in the(111) texture , while the films attached to the silicon substrates show strong increases in the(100) and(110) textures. Two anomalous large grains with(110) orientation and four anomalous large grains with(211) orientation are observed by TEM in the attached Cu film after annealing. The results are discussed from an energy point of view.

Keywords : thin films , grain growth , texture , experiment

PACC : 6110 , 6114 , 6150C

* Project supported by the Key Program of the National Natural Science Foundation of China(Grant No.59931010) and by the National Natural Science Foundation of China(Grant No.50271038).