

Cu/Ni 多层膜中交变应力场对可动位错的制约*

程 东 严志军

(大连海事大学轮机工程学院, 大连 116026)

严 立

(大连海事大学金属工艺研究所, 大连 116026)

摘 要 Cu/Ni 多层膜的强化作用来自于多层膜结构中交变应力场对位错运动的约束. 该交变应力场主要包括两部分: 在共格界面处由于剪切模量差而导致的镜像力, 以及多层膜内由于晶格常数差而形成失配位错网的应力. 如果位错在膜层内运动的临界应力值小于交变应力场的约束, 位错会被限制在单层膜内运动, 多层膜被强化; 反之, 则位错很容易通过界面到达临近的膜层, 多层膜开始出现弱化. 交变应力场的变化幅值与多层膜的调制波长相关. 理论计算结果表明, Cu/Ni 多层膜的临界调制波长为 1.9 nm, 但失配位错网的交变应力场在多层膜的调制波长 $\lambda=9$ nm 时振幅达到极值.

关键词 多层膜, 失配位错, 分子动力学, 交变应力场

中图法分类号 TB43, O346.3 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2006)02-0118-05

CONSTRAIN OF ALTERNATING STRESS FIELD ON GLIDE DISLOCATIONS IN Cu/Ni MULTILAYERS

CHENG Dong, YAN Zhijun

Marine Engineering College, Dalian Maritime University, Dalian 116026

YAN Li

Institute of Materials and Technology, Dalian Maritime University, Dalian 116026

Correspondent: CHENG Dong, associate professor, Tel: (0)13019488166,

E-mail: chddmu@newmail.dlmu.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.50071014)

Manuscript received 2005-04-29, in revised form 2005-08-16

ABSTRACT The strengthening of Cu/Ni multilayers arises from the constraint of the alternating stress field on glide dislocations in multilayers, which includes image forces due to modulus difference across an interface, and the stress of misfit dislocations due to lattice mismatch at the interfaces. If the critical stress for interfacial dislocation motion is smaller than the constraint of alternating stress field, the dislocations will bow and move within individual layer. In this case, the multilayers exhibit strengthening behavior; otherwise, multilayers will be weakened. The amplitude of alternating stress is dependent on the wavelength. Theoretical analysis shows that the wavelength for Cu/Ni multilayers is 1.9 nm, while the amplitude of the alternating stress of misfit dislocations peaks at $\lambda=9$ nm.

KEY WORDS multilayer, misfit dislocation, molecular dynamics, alternating stress field

近年来, 多层膜因其具有超硬效应和极强的抗磨性能而倍受关注^[1-6]. 目前关于多层膜的强化机理有多种解释, 主要有 Koehler^[7], Lehoczy^[8] 及 Anderson^[9] 的镜像力理论, Orowan 的强化机理^[10] 以及 Hall-Petch 关系^[11,12]. 这些理论解释都可以理解为多层膜结构中大量界面对位错运动的阻碍作用. 这种阻碍作用一方面是由于位错在不同材料中的线能量不同, 另一方面则是由于多

层膜结构中应力状态的周期性波动. 但这些理论模型都将界面视为理想的状态, 而实际的多层膜界面上存在大量的失配位错, 失配位错所形成的交变应力场也将对位错的运动及多层膜的力学性能产生重要的影响. 本文将运用分子动力学方法从理论上探讨 Cu/Ni 多层膜结构中由于失配位错的存在而形成的交变应力场, 及其随调制波长的变化规律. 然后, 结合镜像力对位错运动的影响规律, 揭示多层膜的强化机理和对临界调制波长的影响因素.

1 模拟用模型

运用二维分子动力学方法来模拟面心立方金属 Cu/Ni 多层膜在 (111) 面的平衡过程及应力状态分布, 采用模型为 Cu 基体上不同调制波长的 Cu/Ni 多层

* 国家自然科学基金项目 50071014 和交通部博士学位项目 200232522504 资助

收到初稿日期: 2005-04-29, 收到修改稿日期: 2005-08-16

作者简介: 程 东, 男, 1972 年生, 副教授, 博士

膜结构, 调制波长为 1.7—26 nm, 模型的二维尺寸为 49.7 nm×39.7 nm, 总原子数为 3.6×10^4 个. 二维坐标 x, y 分别对应 $[1\bar{1}0]$ 和 $[11\bar{2}]$ 方向, 如图 1 所示. 下表面为固定边界, 左、右表面采用周期边界条件, 上表面为自由表面.

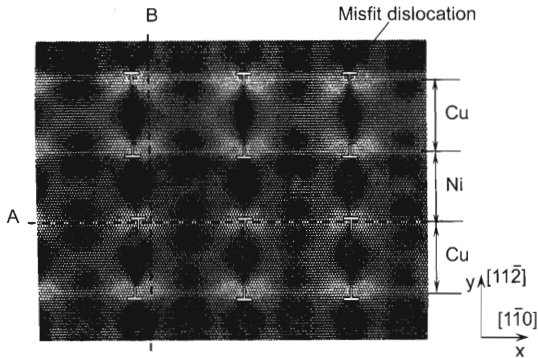


图 1 Cu/Ni 多层膜 (111) 面的失配位错和最大剪切应力分布

Fig.1 The misfit dislocations and the simulated maximum shear stress distribution (contrast difference) in (111) plane of Cu/Ni multilayers (the wavelength is 11.36 nm)

采用 Wadley 等^[13] 与 Zhou 等^[14] 的嵌入原子势函数 (EAM) 方程和 Gear 预测 - 校正算法, 计算时间步长 $\Delta t = 10^{-14}$ s. 为了避免温度的影响, 模拟的温度定为 1 K, 原子的应力状态由势函数方程求出^[15].

2 模拟结果

Cu-Ni 界面为半共格界面, 其显著特征是在界面上失配位错呈周期性分布. 图 1 为失配位错在 Cu/Ni 多层膜结构中的非平衡态分布 (平衡时间步为 500), 这种结构的优点是便于分析其应力分布状态, 与平衡态的区别只是位错之间的相对位置不同. 而且, 实际的失配位错为稳定的空间网状分布^[16], 在平衡过程中位错之间的相对位置变化不大. 由于是二维模型, 图中的失配位错为垂直于纸面的位错线. 图中不同的灰度表示其最大剪切应力值的大小. 为了说明 Cu/Ni 多层膜中的交变应力场, 下面分别以图中 A, B 两个截面来进行分析, A 为 Cu-Ni 界面, B 为垂直于界面方向两失配位错之间的任一截面.

2.1 沿 Cu-Ni 界面 A 的应力分布

沿 Cu-Ni 界面, 由于 Ni 的晶格常数 (0.3524 nm) 小于 Cu 的晶格常数 (0.3615 nm), 因此在共格界面处的 Ni 原子沿 $[1\bar{1}0]$ 方向处于拉应力的状态, 而 Cu 原子则处于压应力的状态, 如图 2a 所示. 图 2b 为界面上剪切应力的分布. 剪切应力最大的位置为位错芯的位置. 相邻两失配位错之间, 有一段剪切应力为 0 的共格界面. 在多层薄膜结构中, 失配位错的宽度与多层膜的调制波长 λ 有关. 当 λ 较小时, 薄膜的厚度便限制了失配位错的应力

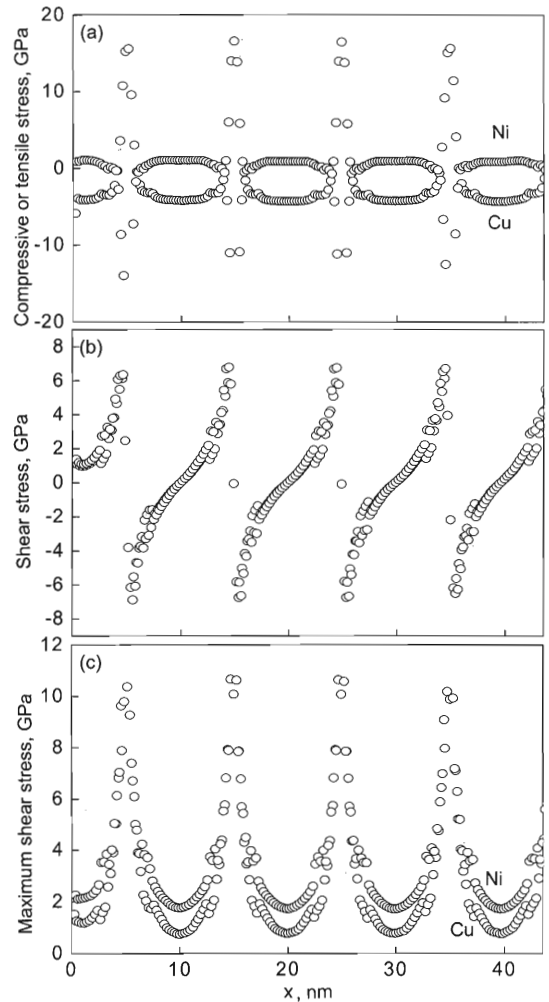


图 2 图 1 中界面 A 两侧 Cu 和 Ni 原子的应力分布规律

Fig.2 The distribution of stress along two sides of Cu-Ni interface A in Fig.1

- (a) compressive or tensile stress
- (b) shear stress
- (c) maximum shear stress

分布范围, 因此 λ 越小, 共格界面的宽度所占比例就越大, 失配位错网对滑移位错的限制作用就越弱^[17].

最大剪切应力分布如图 2c 所示. 在共格界面处, Ni 侧的最大剪切应力值要高于 Cu 侧, 即由 Ni 至 Cu 存在最大剪切应力的突然降低. 二者的差值约为 1.5 GPa.

界面上的周期性应力分布取决于调制波长及失配度. 调制波长小于一定范围时便限制了失配位错的应力场分布, 而失配度则决定了失配位错的间距, 即分布密度. 实际上界面是由大量位错构成的, 该位错除了失配位错外, 还有在薄膜沉积过程中由于不同因素 (如温度、沉积速度、沉积原子的能量及原子入射角度等) 的影响而形成的大量位错^[18]. 这些位错与失配位错形成错综复杂的位错网分布在界面上.

2.2 B 面上失配位错间的应力分布

图 3 表示调制波长为 11.36 nm 时 B 面上失配位错

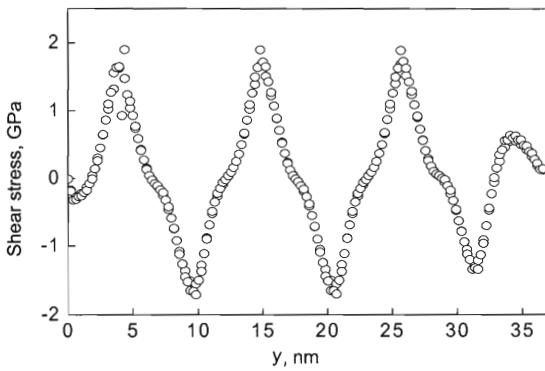


图3 图1中Cu/Ni多层膜沿B截面的剪切应力分布
Fig.3 The shear stress distribution on B section in Fig.1

之间的剪切应力值分布. 剪切应力的极值出现在界面处, 而在两极值之间出现了应力变化相对较平缓的区域, 即在膜层中间剪切应力达到最小值. 多层膜中不同截面处的剪切应力值的大小和方向不同, 但沿多层膜法线方向的周期性分布规律是一致的.

3 讨论

3.1 失配位错的交变应力场随调制波长的变化规律

根据上述模拟分析的结果, 多层膜的交变应力场不单是共格应力, 失配位错的存在使多层膜在厚度方向上的交变应力场更加复杂, 而且多层膜的交变应力场的交变振幅与其调制波长有关. 取不同调制波长时的剪切应力幅值进行比较, 结果如图4所示, 在调制波长为9 nm时, 振幅达到极值.

这种现象可以解释为: 当调制波长小于9 nm时, 在薄膜厚度方向上, 由于相邻界面的应力场的方向相反, 因此在靠近时相互叠加的结果为削弱能量而使振幅变小, 在界面上, 较小的膜层厚度限制了失配位错应力场的分布范围, 因此剪切应力为0的共格界面占据一定的界面宽度, 并随着调制波长的减小, 所占比例逐渐变大^[17], 当调制波长小于一定值时, 由失配位错所形成的交变应力场消失, 仅有共格应力, 界面对位错的限制作用明显减弱; 当调制波长大于9 nm时, 相邻界面的应力场在厚度方向上开始互不影响, 并且在薄膜层的中间会出现一段剪切应力为零的厚度. 随着调制波长的进一步增大, 相邻失配位错的应力场在界面上开始相互影响, 界面上的剪切应力出现下降趋势, 并最终稳定在一定水平. 此时, 交变应力场与调制波长无关, 如图5所示.

因此, 在非共格界面处, 位错的运动阻力来自于失配位错的应力场. 根据上述模拟结果, 失配位错芯的剪切应力值最大可达7 GPa, 而且, 失配位错为较稳定的网状结构, 对其他位错运动的阻碍作用使得Cu/Ni多层膜的力学性能得以强化. 失配位错的剪切应力场分布受多层膜调制波长的影响, 当调制波长 $\lambda=9$ nm时, 共格界面所占比例最小, 失配位错网对滑移位错的限制作用最强.

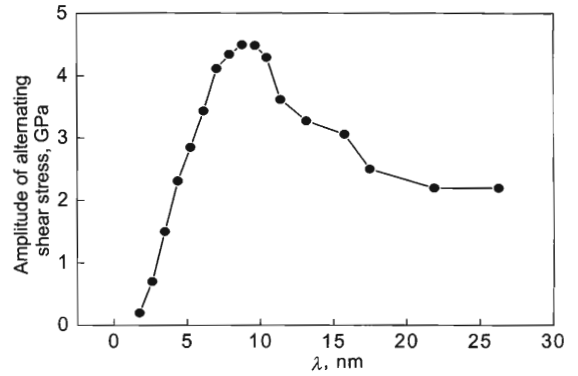


图4 剪切应力幅值随调制波长的变化曲线

Fig.4 Relationship between the amplitude of alternating shear stress and the wavelength of Cu/Ni multilayers

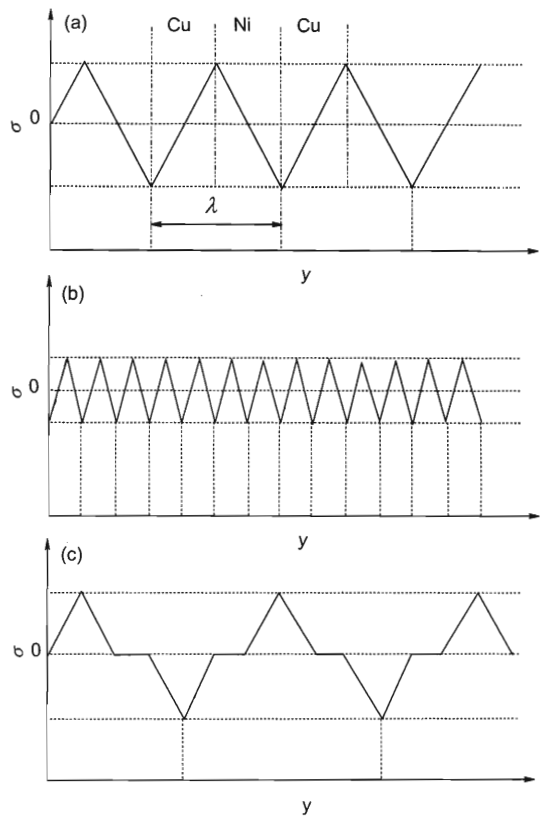


图5 不同调制波长时的剪切应力分布

Fig.5 The shear stress distributions in Cu/Ni multilayers with different wavelengths

- (a) $\lambda=9$ nm, the amplitude of alternating shear stress has peak value
- (b) $\lambda < 9$ nm, the amplitude decreases due to the interaction between the adjacent shear stress field
- (c) $\lambda > 9$ nm, no interaction exists between the adjacent shear stress field, the amplitude shows no dependence on the wavelength

3.2 共格界面对位错的限制作用

在共格界面处, 位错在薄膜层内运动所需要的应力值

取决于位错的线张力、薄膜层的厚度和滑移系。在多层膜结构中, 由于界面对位错的限制作用, 位错线移动所需要的临界应力值 σ_c^{th} 为^[10]

$$\sigma_c^{\text{th}} \approx \frac{\mu b}{4\pi(1-\nu)h} [(4-\nu)\ln(h/r_0) - 1] \quad (1)$$

式中, h 为薄膜层的厚度, μ 为剪切模量, ν 为 Poisson 比, b 为位错的 Burgers 矢量模, r_0 为位错芯半径, $r_0 \approx b$ 。

当应力值小于位错的临界应力值时 ($\sigma < \sigma_c^{\text{th}}$), 位错向表面扩展, 但只能在膜层内运动, 外力撤掉后, 位错恢复到原来的位置。这种位错运动没有导致薄膜的永久性变形, 这个范围称为准弹性。如果应力值大于位错的临界应力值 ($\sigma > \sigma_c^{\text{th}}$), 位错会扩展, 但仍然限制在膜层内运动, 这个范围就是限制膜层内滑移。如果应力值进一步增加, 超过了界面的限制作用, 位错会先弯曲变形, 然后到达表面, 最后在膜层间运动。

因此, 多层膜的性能取决于临界应力值 σ_c^{th} 与交变应力场 σ_a 之间的相对大小: $\sigma_c^{\text{th}} < \sigma_a$ 时, 位错会被限制在单层膜内运动, 多层膜被强化; $\sigma_c^{\text{th}} > \sigma_a$ 时, 位错可通过界面到达相邻膜层, 多层膜开始出现弱化。

多层膜内的交变应力场主要包括两部分, 多层膜内由于晶格常数差而形成失配位错网的交变应力场, 以及在共格界面处由于剪切模量差而导致的镜像力。

镜像力的理论最初是由 Koehler^[7] 提出来的。Anderson^[9] 在此基础上建立了三层膜的镜像力方程

$$\tau_{xy} = -\frac{\mu_1 b}{4\pi} \sum_{n=1}^{\infty} k^{2n-1} \left[\frac{1}{nh_1 - c} - \frac{1}{(n-1)h_1 + c} \right] \quad (2)$$

式中, $k = (\mu_1 - \mu_2)/(\mu_1 + \mu_2)$, μ_1 和 μ_2 分别为两种材料的剪切模量。 h_1 为中间膜层的厚度, 本式中认为两侧膜层厚度 $h_2 \rightarrow \infty$ 。 c 为位错在膜层 h_1 中所处的位置, 即位错与界面的距离。

根据式 (2), 以位错 $a[1\bar{1}0]/2$ 为例, 在 Ni-Cu-Ni 薄膜结构中, Cu 膜层中位错所受镜像力及临界剪切应力随膜层厚度的变化曲线如图 6 所示。图中 $c=0.96h_1$, 即位错处于靠近界面的位置。因为 $c=0$ 或 $c=h_1$ 表示位错位于界面上, 此时镜像力计算结果为无穷大, 这与实际是不符的。从图 6 中可以看出, Cu/Ni 多层膜存在某一最佳薄膜厚度, 使位错在膜层内运动的临界应力值最大但小于镜像力, 此时, 薄膜对位错的限制作用达到极值, 则位错就会被限制在单层膜内运动, 从而使多层膜性能得以强化; 否则位错就会穿过界面而到达临界的薄膜层, 多层膜性能下降。根据该分析, 位错 $a[1\bar{1}0]/2$ 在 Cu 膜层及 Ni 膜层内移动所需要的临界剪切应力值分别为 6 和 11 GPa, 对应的薄膜厚度均为 0.95 nm, Cu/Ni 多层膜的临界调制波长应为 1.9 nm。

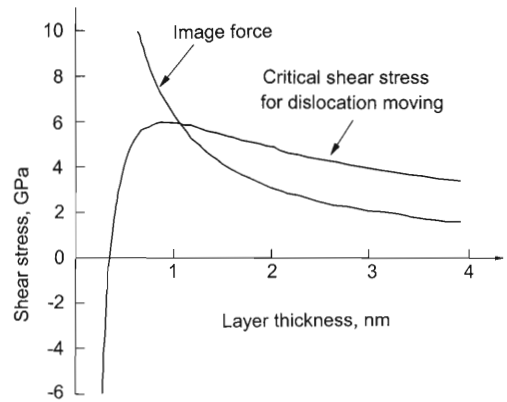


图 6 Cu 膜层中位错所受镜像力及临界应力值的比较

Fig.6 Comparison between the image force and the critical shear stress for dislocation moving in a Cu layer

实际在制备多层膜时, 界面是粗糙不平的, 并且由于原子间的相互扩散, 界面具有一定的厚度, 这会影响到薄膜的临界厚度。Barshilia 等^[19] 应用磁控溅射沉积法制备了 Cu/Ni 多层膜, 并进行了硬度测试, 发现 Cu/Ni 多层膜的最佳调制波长为 8.6 nm。因此, 理论上, Cu/Ni 多层膜的最佳调制波长为 1.9 nm; 但实际上, 由于失配位错、界面粗糙度及界面厚度等的影响, 多层膜的最佳调制波长要大一些。不同学者由于采用不同的实验过程及测试方法, 所得结论并不完全一致。

4 结论

位错的运动状态对材料的性能有很大影响。在多层膜结构中, 位错不仅在材料的强化中起到重要作用, 同时也是界面应变能释放的一个手段。当薄膜厚度非常小时, 可以用单个位错的运动行为来解释多层膜的变形和强化机理。

(1) Cu/Ni 多层膜的强化作用来自于多层膜结构中交变应力场对位错运动的制约。该交变应力场主要包括两部分: 在共格界面处由于剪切模量差而导致的镜像力, 以及在多层膜内由于晶格常数差而形成失配位错网的交变应力场。

(2) 如果位错在膜层内运动的临界应力值小于交变应力场的限制作用, 位错会被限制在单层膜内运动, 多层膜被强化; 反之, 如果膜层的交变应力场不足以把位错限制在单层膜内运动时, 位错很容易通过界面到达邻近的膜层, 多层膜开始出现弱化。多层膜强度的这种变化就是由于位错在单层膜内的运动过渡到薄膜层之间的运动。

(3) 交变应力场的变化幅值是与多层膜的调制波长相关的。理论计算结果表明, Cu/Ni 多层膜的临界调制波长为 1.9 nm, 但失配位错网的交变应力场在多层膜的调制波长 $\lambda=9$ nm 时其振幅达到极值, 而且由于界面粗糙度及界面厚度等因素的影响, 多层膜的最佳调制波长要大于 1.9 nm。

参考文献

- [1] Lloyd S J, Molina-Aldareguia J M. *Philos Trans R Soc Lond*, 2003; 361A: 2931
- [2] Misra A, Kung H, Embury J D. *Scr Mater*, 2004; 50: 707
- [3] Paldey S, Deevi S C. *Mater Sci Eng*, 2003; A342: 58
- [4] Was G S, Foecke T. *Thin Solid Films*, 1996; 286: 1
- [5] Yashar P, Sproul W D. *Vacuum*, 1999; 55: 179
- [6] Zhang S, Sun D, Fu Y Q, Du H J. *Surf Coat Technol*, 2003; 167: 113
- [7] Koehler J S. *Phys Rev*, 1970; B2: 547
- [8] Lehoczky S L. *J Appl Phys*, 1978; 49: 5479
- [9] Anderson P M. *Scr Metall Mater*, 1992; 27: 687
- [10] Embury J D, Hirth J P. *Acta Metall Mater*, 1994; 42: 2051
- [11] Hall E O. *Proc Phys Soc*, 1952; B64: 747
- [12] Petch N J. *J Iron Steel Inst*, 1953; 174: 25
- [13] Wadley H N G, Zhou X W, Johnson R A, Neurock M. *Prog Mater Sci*, 2001; 46: 329
- [14] Zhou X W, Wadley H N G, Johnson R A. *Acta Mater*, 2001; 49: 4005
- [15] Alber I, Bassani J L, Khantha M, Vitek V, Wang G J. *Philos Trans R Soc Lond*, 1992; 339A: 555
- [16] Cheng D, Yan L, Yan Z J. *Thin Solid Films*, in press
- [17] Cheng D, Yan L, Yan Z J. *J Funct Mater*, 2005; 36: 918 (程东, 严立, 严志军. 功能材料, 2005; 36: 918)
- [18] Zhou X W, Johnson R A, Wadley H N G. *Acta Mater*, 1997; 45: 1513
- [19] Barshilia H C, Rajam K S. *Surf Coat Technol*, 2002; 155: 195