

文章编号:1000-6281(2011)06-0483-05

银纳米晶体薄膜在纳米压痕下的微结构转变

臧 鹏¹, 张跃飞^{1*}, 刘 攀¹, 韩晓东¹, 张 泽²

(1. 北京工业大学固体微结构与性能研究所, 北京 100124; 2. 浙江大学 材料系, 浙江 杭州 310027)

摘 要: 利用直流磁控溅射在 SiO₂/Si 双层基底上制备厚度为 60 nm 的银纳米晶体薄膜, 使用纳米压痕仪对其进行压痕, 使用原子力显微镜对压痕区域进行形貌表征, 将压痕后的银薄膜转移到透射电子显微镜中观察研究微结构变化。结果表明, 压痕区域呈正三角形, 边缘有堆起现象; 压痕前沉积态薄膜的晶粒较小呈等轴状, 压痕后晶粒较大一般呈条带状, 长度方向垂直于压痕边缘; 压痕区域内的晶粒内出现了大量的形变孪晶, 孪晶方向一般亦垂直于压痕边缘。

关键词: 银; 纳米压痕; 透射电子显微镜; 形变孪晶

中图分类号: O614. 122; TH140; TG115. 21+5. 3; O762 **文献标识码:** A

在微机电系统 (MEMS) 中, 面心立方 (FCC) 结构的金属薄膜作为互联线, 其力学性能和外力作用下的变形机制对于 MEMS 的正常工作至关重要。研究金属薄膜在接触形变下显微结构的变化有助于制作更稳定可靠的 MEMS 部件, 目前对这个过程中薄膜显微结构变化的物理过程和机制研究的并不十分透彻^[1-5]。

纳米压痕技术作用于材料表面, 会使材料发生接触形变。目前利用透射电镜研究纳米压痕下材料显微结构变化的实验多集中在块体材料, 对于压头下方材料的变形机制主要通过离子减薄等方式制备压痕截面的透射电镜样品, 但这种方法制备过程复杂, 而直接研究金属薄膜在纳米压痕下的形变现象和机制的研究较少^[6, 7]。对于纳米压痕过程中, 材料微结构演变主要靠计算机模拟^[8], 缺少实验证据的支持。

本文提出一种实验方法, 可在透射电子显微镜 (TEM) 中直接观察薄膜在纳米压痕后显微结构的变化。以银纳米晶体薄膜为例, 利用纳米压痕仪对位于基底上的银薄膜进行压痕, 运用原子力显微镜 (AFM) 对压痕区域的形貌进行表征, 然后将经过压痕后的银薄膜原位转移到透射电镜中观察研究微结构变化的规律和机制。

1 实验

在单晶硅片上生长一层 SiO₂ 薄膜, 然后利用直流磁控溅射在上面制备一层厚度为 60 nm 的银纳米晶体薄膜, 形成 Ag/SiO₂/Si 三层结构。磁控溅射使用的银靶材直径 50 mm, 纯度 99.99%, 本底真空 < 5 × 10⁻³ Pa, 工作压强 0.5 Pa, 溅射功率 400 W。

Agilent Nanoindenter G200 型纳米压痕仪载荷和位移分辨率可达到 50 nN 和 0.01 nm。使用玻氏金刚石压头, 利用准静态压痕模式对 Ag/SiO₂/Si 三层结构进行纳米压痕。压痕最大载荷设定为 180 mN, 加载时间 30 s, 保载时间为 10 s, 图 1 为压痕过程及薄膜转移示意图。

使用 2% 稀氢氟酸与 Ag/SiO₂/Si 三层结构发生化学反应, 去除 SiO₂ 层, 将带有压痕区域的银薄膜直接转移到碳支持膜铜载网上制备成透射电镜样品。利用 FEI Tecnai 20 型透射电子显微镜对压痕区域进行明、暗场像拍摄和选区电子衍射分析, 并利用 JEOL 2010F 型透射电镜对压痕区域的晶粒内部进行高分辨透射电子显微 (HRTEM) 研究, 研究银薄膜在纳米压痕下的变形规律和机理。利用 Pico Scan 2500 型原子力显微镜对压痕区域进行扫描获得三维高度形貌图像。

收稿日期: 2011-06-04; 修订日期: 2011-08-28

基金项目: 973 国家重点基础研究发展计划 (2009CB623702); 国家自然科学基金资助项目 (No. 10904001); 北京市教委重点基金资助项目 (KZ201010005002)。

作者简介: 臧鹏, 男 (汉族), 硕士。

* 通讯作者: 张跃飞, 男 (汉族), 副研究员。E-mail: yfzhang@bjut.edu.cn

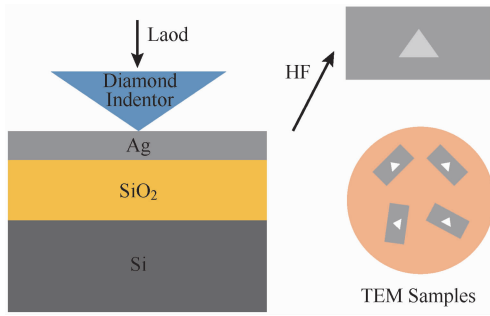


图1 Ag/SiO₂/Si 三层结构压痕过程和样品制备示意图。

Fig. 1 Illustration of the nanoindentation on the Ag/SiO₂/Si structure and the procedure of sample preparation.

2 结果与讨论

2.1 压痕区域的形貌

AFM 对压痕区域形貌进行形貌表征的结果见图 2a, 可见压痕区域呈三角形, 压痕边缘有明显的堆起现象。图 2b 是图 2a 中压痕区域沿所示虚线的高度轮廓像。相对于银薄膜的表面, 堆起区域高度为 210 nm, 压痕最尖端的剩余深度为 660 nm。堆起区域是由于压痕区域内部的银膜及衬底的 SiO₂/Si 经过金刚石压头的挤压产生流变形变, 挤出来的材料在边缘处堆积而形成。

2.2 压痕区域晶粒显微结构

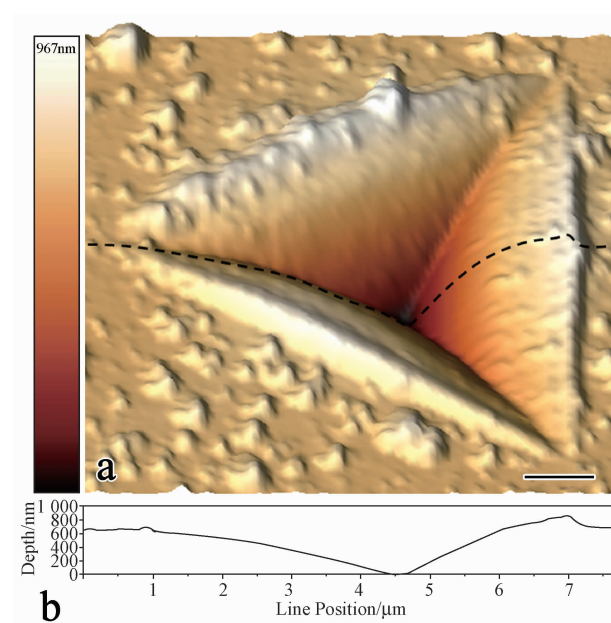


图2 a: AFM 压痕区域形貌照片 (Bar = 1 μm);
b: 虚线高度轮廓。

Fig. 2 a: AFM Morphology of the indentation area (Bar = 1 μm); b: Height profile along the dashed line.

FEI Tecnai 20 对银薄膜压痕区域明场像和选区电子衍射 (SAED) 表征的结果见图 3。图中的黑色衬度的多边形网格是铜载网上的碳膜。从图 3a 可见银膜经过压痕的区域呈正三角形, 压痕边缘有明显堆起现象, 和 AFM 表征结果一致。从图像明暗衬度可见, 压痕区域内部的银膜相对于未压痕区域外部变薄。压痕区域内部的银膜保存完整, 整个区域分为 3 部分, 对应于玻氏三角锥形压头的 3 个侧面。在 3 个三角形片薄区相邻处, 有 3 条空白缝隙, 对应于压头的 3 条应力高度集中的棱边。

图 3b 为从图 3a 的未压痕区域的方形框的放大图像, 显示了没有经过压痕的晶粒形貌, 可见晶粒呈等轴状, 晶粒大小分布范围较大, 在 10 ~ 40 nm。图 3b 的左上角为相应的选取电子衍射图样, 可见没有明显的晶粒择优取向。图 3c 为图 3a 中压痕区域内部的方形框的放大图像, 可见经过压痕之后, 晶粒形貌发生了明显的变化, 由等轴晶粒变成了具有方向性的条带状晶粒, 且晶粒普遍增大, 有的晶粒长度达到了 200 nm 以上。图 3c 中的双向箭头显示了带状晶粒的长度方向, 黑色实线段显示了三角形的压痕边缘方向, 可见带状晶的伸长方向和压痕边缘是呈垂直分布的。图 3c 的左上角为相应的选区电子衍射图, 拍摄时使得选区大小和图 3b 是相同的, 可见经过压痕以后, 晶粒个数减少, 也说明了晶粒增大的现象。

因为在制备透射电镜样品的过程中, SiO₂ 层被氢氟酸洗去, 银膜和基底完全脱离, 因此 3 块薄区内部都是被压薄的银膜。在图 4 中的微区能量分析谱 (对应于图 3 中较大白色圆圈区域) 显示压痕区域内部主要为单质银, 碳元素和铜元素来自于碳支持膜铜网微栅。同时对图 3b 和 3c 的

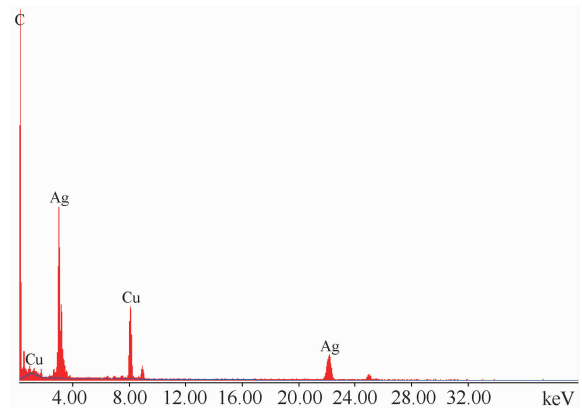


图4 压痕区域内部能谱元素分析。

Fig. 4 Energy Dispersive Spectrum analysis inside the indented area.

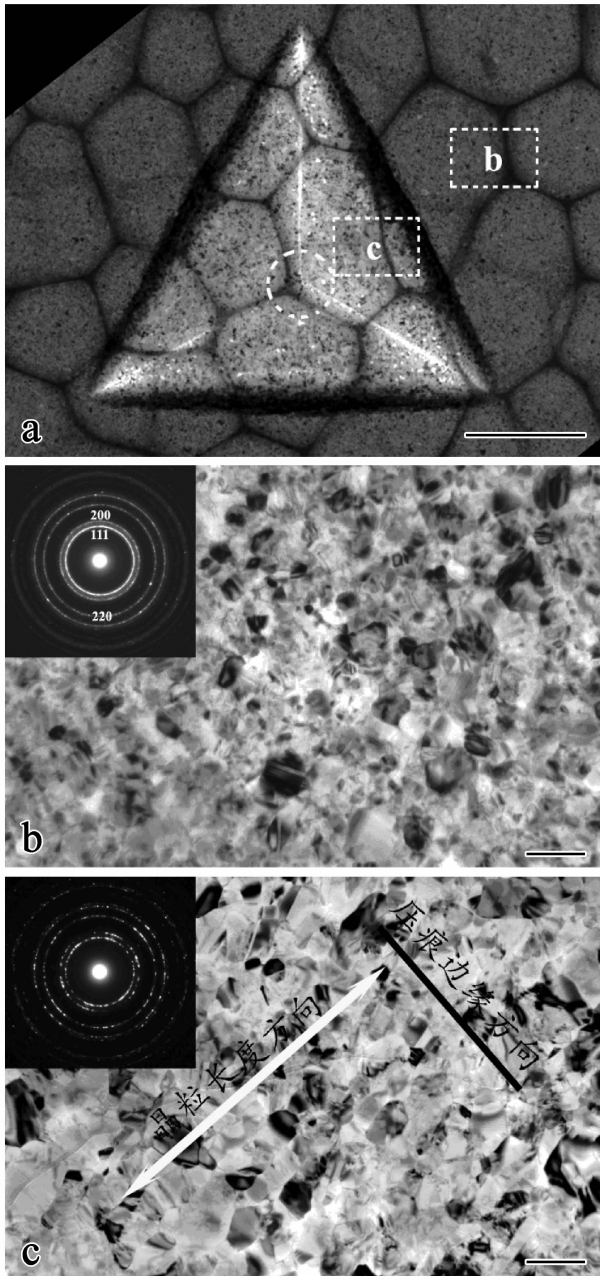


图3 a:银薄膜压痕区域的TEM明场像(Bar = 2 μm);
b:未压痕区域银晶粒形貌和电子衍射图(Bar = 50 nm);
c:压痕区域银晶粒形貌和电子衍射图(Bar = 100 nm)。

Fig. 3 a: TEM bright field image of the indented area of the Ag thin film (Bar = 2 μm); b: Grains of the unindented area (Bar = 50 nm); c: Grains of the indented area (Bar = 100 nm).

SAED图分析,从内到外的衍射环依次对应于单质银的(111),(200),(220)等晶面,没有出现其它相结构。

2.3 压痕区域的形变孪晶

压痕区域的带状晶粒用TEM进行观察发现存在大量形变孪晶。这些形变孪晶的方向一般和带

状晶长度的方向一致,和压痕边缘呈垂直分布,见图5。图中显示出了压痕区域的带状晶现象及发生在晶粒内部的形变孪晶,在图中已用白色尖头标出。白色实线显示的是压痕边缘方向。

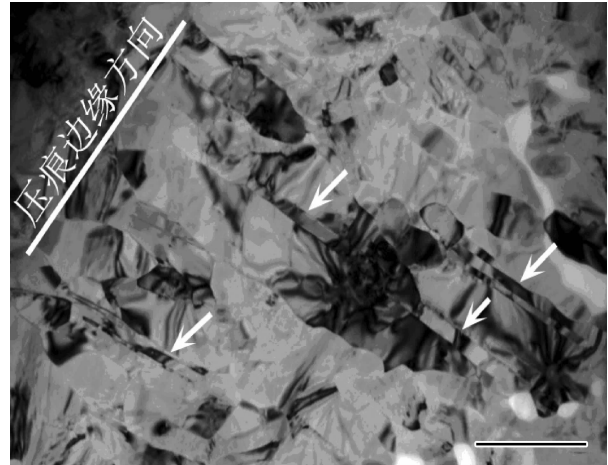


图5 压痕区域的形变孪晶。Bar = 200 nm

Fig. 5 Deformation twinning in the indented area. Bar = 200 nm

利用JEOL 2010F对压痕区域形变孪晶进行HRTEM像拍摄,见图6。在 $[110]$ 晶带轴下观察,基于银纳米晶的尺寸效应,晶界(GB)作为位错源,柏氏矢量为 $1/6[\bar{1}12]$ 的偏位错连续地从晶界处发射,沿着相邻的 (111) 密排面形成形变孪晶,孪晶片层厚约4 nm。由于局部应力大小不同,部分偏位错运动截止于晶粒内部,从而形成孪晶界(TB)上的台阶。当受力方向受扰动改变时,孪晶界上的台阶处应力较集中,作为位错源从另一套 $(\bar{1}11)$ 密排面发射偏位错,从而形成层错(SF)。

3 结论

本文提出了一种利用透射电镜观察薄膜压痕区域微结构转变的方法,并对磁控溅射制备的银纳米晶体薄膜进行纳米压痕,结合原子力显微镜、透射电镜,高分辨电子显微方法研究压痕前后的薄膜微结构变化,得到如下结论:

- (1) 银膜压痕区域呈正三角形,边缘有明显银材料堆起现象;
- (2) 未压痕区域晶粒呈等轴状,压痕区域晶粒呈条带状,晶粒尺寸增大,晶粒的长度方向垂直于压痕边缘;
- (3) 压痕区域带状晶内部出现大量的形变孪晶,形变孪晶的方向一般也与压痕边缘垂直,晶界发射偏位错形成孪晶,孪晶上的台阶引发层错。

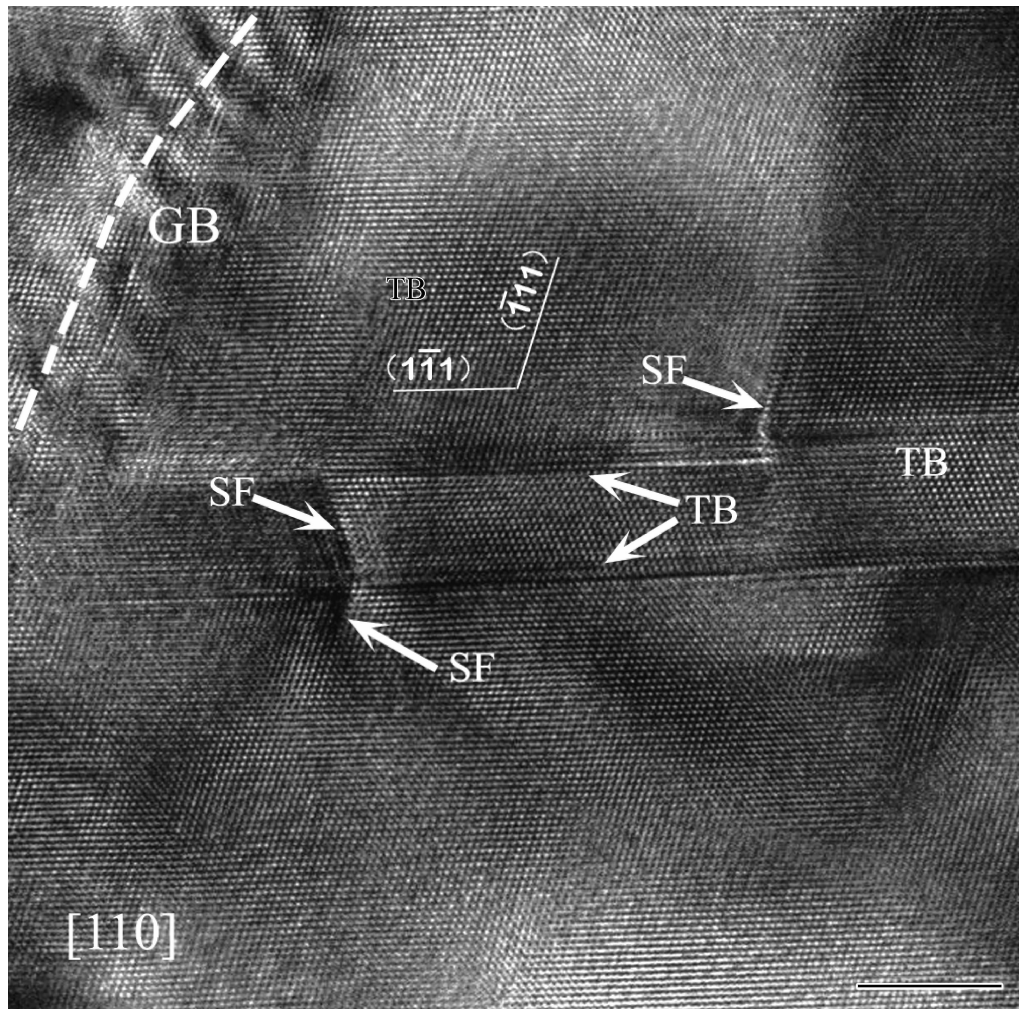


图6 压痕区域晶粒内形变孪晶 HRTEM 像。Bar = 5 nm

Fig. 6 HRTEM image of the deformation twinning in the indented area. Bar = 5 nm

参考文献:

- [1] Panin A V, Shugurov A R, Oskomov K V. Mechanical properties of thin Ag films on a silicon substrate studied using the nanoindentation technique[J]. *Physics of the Solid State*, 2005, 47(11): 2055 - 2059.
- [2] Cao Y, Allameh S, et al. Nanoindentation measurements of the mechanical properties of polycrystalline Au and Ag thin films on silicon substrates; Effects of grain size and film thickness[J]. *Material Science and Engineering A*, 2006, 427(1-2): 232 - 240.
- [3] Hong S H, Kim K S, et al. Characterization of elastic moduli of Cu thin films using nanoindentation technique [J]. *Composites Science and Technology*, 2005, 65 (9): 1401 - 1408.
- [4] Sharpe W N, Yuan B, Edwards R L. A new technique for measuring the mechanical properties of thin films[J]. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 1997, 6(3): 193 - 199.
- [5] Gadelhak M. *The MEMS Handbook* [M]. CRC Press, New York, 2002.
- [6] Chen M W, Ma E, et al. Deformation twinning in nanocrystalline aluminum [J]. *Science*, 2003, 300 (5623): 1275 - 1277.
- [7] Wang Y M, Hodge A M, et al. Deformation twinning during nanoindentation of nanocrystalline Ta[J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 86(10): 101915.
- [8] Lichinchi M, Lenardi C, Haupt J, et al. Simulation of Berkovich nanoindentation experiments on thin films using finite element method[J]. *Thin Solid Films*, 1998, 312 (1-2): 240 - 248.

Microstructure transformation of silver nanocrystalline film under nanoindentation

ZANG Peng¹, ZHANG Yue-fei^{1*}, LIU Pan¹, HAN Xiao-dong¹, ZHANG Ze²

(1. Institute of Microstructure and Properties of Advanced Materials, Beijing University of Technology, Beijing 100124;

2. Department of Materials Science, Zhejiang University, Hangzhou Zhejiang 310027, China)

Abstract: Silver nanocrystalline film with a thickness of 60 nm was deposited on SiO₂/Si substrate by DC magnetron sputtering. Nanoindentation tests were performed on the silver film. Atomic Force Microscope was utilized to characterize morphology of the indentation area. The film with the indented area was transferred into Transmission Electron Microscope for further investigation. The results showed that the indented area had a shape of triangle and pile-up was observed along the indentation edge. After the indentation, smaller equi-axial grains of the silver thin film became larger ones whose length direction was perpendicular to the triangle edge. Plenty of deformation twins whose direction was perpendicular to the indentation edge were introduced into the indentation area.

Keywords: silver; nanoindentation; TEM; deformation twinning

* Corresponding author