

[文章编号] 1004-0609(2001)02-0198-04

用 Kroner 模型计算取向薄膜的弹性矩阵与 X 射线弹性常数^①

张 铭, 何家文

(西安交通大学 金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049)

[摘 要] 首先用 Kroner 模型计算了具有丝织构的 TiN 薄膜的弹性矩阵。当材料具有较强的丝织构时, 材料弹性矩阵的对称关系将发生变化, 得到的弹性矩阵与各向同性同种材料的弹性矩阵相差很大, 相同分量的值一般相差在 13~20 GPa 之间。然后计算了 TiN 薄膜的弹性常数曲线随 ϕ 角的分布。当应力测试方向不同时, 即使是同一晶面, 弹性常数也会产生差异, 而且弹性常数随 ϕ 角的分布在低 ϕ 角区发生了弯曲。计算的 TiN 薄膜 X 射线弹性常数曲线的弯曲情况与实测的 PVD TiN 薄膜应力测试曲线相似。

[关键词] 弹性矩阵; 丝织构; 薄膜; X 射线衍射

[中图分类号] TG115.23

[文献标识码] A

近年来, 气相沉积薄膜材料因其优异的性能而得到广泛的应用^[1], 但在 X 射线薄膜残余应力分析中经常出现 $d - \sin^2 \phi$ 曲线呈非线性的问题, 无法准确确定出应力值。对于 $\pm \phi$ 分离的抛物线型弯曲, 一般认为是由应力梯度及三维应力引起的^[2]。但还经常遇到 $d - \sin^2 \phi$ 曲线的非线性振荡^[3], 用应力梯度理论很难解释这种现象^[4]。Perry^[5] 将这一现象归因于微观裂纹, 然而却不能解释这两者间的因果关系。事实上, 即使在电镀金属膜中, 也常出现这种振荡现象^[6]。实验发现这种弯曲与织构度的依赖性很大, 而且只出现在曲线的低 ϕ 区。Dolle 和 Hauk^[7] 认为, 晶粒的择优取向(织构)对振荡现象有很大贡献, 并建议结合织构的取向分布函数(ODF)在一定的模型下进行材料的弹性常数的计算。Brakeman 给出了考虑织构后 Reuss 模型下弹性常数的计算方法^[4]。由于工艺的原因, 气相沉积薄膜材料的晶粒一般是垂直于试样表面的柱状晶, 其择优取向兼有晶体取向和晶粒形态取向, 情况比较接近丝织构的情况。本文作者利用 Kroner 模型讨论了丝织构对弹性矩阵和 X 射线弹性常数的影响。

1 计算原理

图 1(a) 定义了多晶体的试样坐标系 P_i 和晶粒

的晶体坐标系 K_i 。其中试样坐标系的 P_3 是试样法向。图 1(b) 表示了试样的测试坐标系, L_3 是应力测试方向。

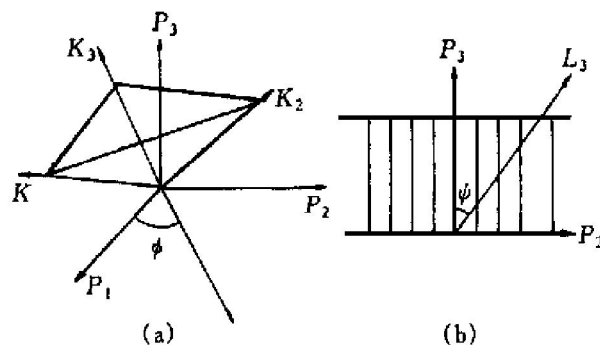


图 1 多晶体的试样与晶体坐标系示意图

Fig. 1 Coordinate of crystal and sample

试样坐标系中的弹性常数可表示为:

$$c'_{ijkl} = a_{im} \cdot a_{jn} \cdot a_{ko} \cdot a_{lp} \cdot c_{mnop} \quad (1)$$

式中 c'_{ijkl} 表示试样坐标系中的单晶弹性常数, c_{mnop} 是晶体坐标系中的单晶弹性常数, a_{ij} ($i, j = 1, 2, 3$) 是从晶体坐标系转动到试样坐标系的变换矩阵。

如果要求出材料在测试坐标系下 L_3 方向上的弹性常数时, 需要做两步变换。首先将晶体坐标系变换到与试样坐标系一致的方向, 设此转动为 g_1 ; 第二步将试样坐标系转动至与测试坐标系一致, 设此转动为 g_2 。总的转动可以表示为

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(59731020)

[收稿日期] 2000-05-29; [修订日期] 2000-10-08

[作者简介] 张 铭(1973-), 男, 博士研究生。

$$g = a'_{ij} = g_2 \cdot g_1 \quad (2)$$

式中 a'_{ij} ($i, j = 1, 2, 3$) 是变换矩阵。此时, 测试坐标系中单晶的弹性常数可以表示为

$$c'_{ijkl} = a'_{im} \cdot a'_{jn} \cdot a'_{ko} \cdot a'_{lp} \cdot c_{mnop} \quad (3)$$

宏观弹性常数可以通过将测试方向上的所有晶粒的弹性常数求平均而得到:

$$c(\phi)_{ijkl} = \frac{1}{8\pi^2} \cdot \int_{\Omega} c'(\phi)_{ijkl} \cdot f(g) d\gamma \quad (4)$$

式中 $f(g)$ 是归一化后的取向分布函数; Ω 是晶粒的取向空间。

当材料具有理想丝织构时, 而且衍射晶面 (hkl) 确定时, 3 个欧拉角中的 α 和 β 被固定, 式 (4) 可得到简化:

$$c(\phi)_{ijkl} = \frac{1}{2\pi} \cdot \int_0^{2\pi} c'(\phi)_{ijkl} d\gamma \quad (5)$$

此时分别将式 (1) 和式 (3) 代入式 (5), 即可得到相应坐标系下的弹性常数。

Kroner 模型^[8,9]假设晶粒是球体或椭球体, 用均质弹性基体来代替各向异性晶粒组成的真实基体, 假设单一晶粒的应力应变在椭球体内均匀分布, 并与宏观值有关, 为:

$$\epsilon(g) = (S + u(g)) \sigma_m \quad (6)$$

式中 σ_m 表示应力平均量, S 是宏观柔度系数, 与宏观刚度系数 C 的关系为 $S = C^{-1}$, S (或 C) 是待求量, $u(g)$ 称为弹性极化率, 其关系式为

$$u(g) = \{E \cdot (c(g) - C) + I\}^{-1} I \quad (7)$$

式中 E 称为结构因子, 由下式确定^[10]:

$$E_{ijkl} = \int_0^2 \pi_0 \cdot \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} D_{jl}^{-1} \cdot x_i \cdot x_k d\phi \quad (8)$$

式中

$$D_{ij} = c_{imjn} \cdot x_m \cdot x_n$$

$$x = \begin{bmatrix} \sin \theta \cdot \cos \phi \\ \sin \theta \cdot \sin \phi \\ \cos \theta \end{bmatrix}$$

如对所有晶粒求平均, 弹性极化率 $u(g)$ 对所有的取向平均后将消失, 即

$$u(g) = 0 \quad (9)$$

故宏观材料的弹性常数 S 或 C , 可以按照宏观极化率为零作为边界条件, 经过反复迭代计算得到。

2 结果与讨论

据文献[11, 12]所提供的 TiN 单晶的弹性常数

值, $S_{11} = 2.17 \times 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$, $S_{12} = -0.38 \times 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$ 和 $S_{44} = 5.95 \times 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$, 代入式 (1) 和 (5), 可以得到各向同性 TiN 薄膜的弹性常数, 如表 1 所示。当薄膜具有 (hkl) 方向的丝织构时, 按照式 (1), (4) 和 (5) 可得到如表 2 所示的结果。

表 1 各向同性 TiN 材料的弹性常数

Table 1 Calculated elastic constants of anisotropic TiN (GPa)

Model	Reuss	Voigt	Hill	Kroner
C_{11}	474.08	475.43	474.76	474.89
C_{12}	117.57	116.90	117.24	117.30
C_{44}	178.25	179.27	178.76	178.86

表 2 具有 (hkl) 织构时的 Kroner 模型估算值

Table 2 Kroner results of elastic matrix of anisotropic TiN (GPa)

	C_{11}	C_{33}	C_{12}	C_{13}	C_{44}	C_{66}
(100)	483.41	497.82	120.32	105.70	68.08	181.64
(110)	472.83	469.37	116.64	119.95	181.65	178.18
(111)	469.45	460.59	115.61	124.41	186.35	177.04
(311)	476.75	479.75	118.00	115.01	176.51	179.46
(331)	471.84	460.86	116.31	121.35	183.00	177.85
(211)	472.83	469.37	116.64	119.95	181.65	178.18
(210)	476.57	479.34	117.84	115.08	176.67	183.19

根据表 1 的计算结果, 各向同性的 TiN 材料的刚度系数 C_{11} , C_{12} 和 C_{44} 分别是 474.89, 117.30 和 178.86 GPa, 多晶各向同性 TiN 材料的晶体对称性与 TiN 单晶是相同的。但是当材料具有 (hkl) 的丝织构时, 会使所求张量相对 (hkl) 方向而轴对称, 求平均后, 弹性矩阵中的独立变量为 C_{11} , C_{22} , C_{33} , C_{12} , C_{13} , C_{23} , C_{44} , C_{55} 和 C_{66} , 且相互关系为

$$C_{11} = C_{22}, C_{44} = C_{55}, C_{13} = C_{23} \quad (10)$$

因此独立参量为 C_{11} , C_{33} , C_{12} , C_{13} , C_{44} 和 C_{66} 共 6 个。由式 (10) 可以看出这种晶体对称关系和各向同性有显著的不同。表 2 中由 3 种模型所计算的结果在数值上均和各向同性材料的 C_{11} , C_{12} 和 C_{44} 有较大差别。同时, 计算所得的不同取向刚度系数本身也有很大差别。例如, (100) 取向时 C_{11} 值为 483.41 GPa 而 (111) 取向时却是 469.45 GPa, 相差约 13.96 GPa, C_{33} 也有类似的结果。由此可以看出, 当材料具有较强的织构影响时, 计算得到的材料各项弹性常数都与各向同性材料的结果有较大差异。若使用晶体取向分布函数 (ODF) 来计算则有可能得到更为定量的有织构影响的弹性常数。

由于(422)晶面是 TiN 薄膜应力测试时较多采用的衍射晶面, 所以作者以(422)晶面为例计算。将单晶弹性常数的数据代入式(3)~(5), 再按照 Kroner 模型计算, 可以得到薄膜具有丝织构时, (422)晶面的各测试方向上的弹性常数。

由表 3 的计算结果可知, 当 X 射线应力测试的方向不同时, 同一晶面的弹性常数也会存在一定的差异。另外, S_{ij} 随 ϕ 角产生了一个明显的弯曲。这种差异也必然会导致 X 射线弹性常数随测试方向的不同而不同, 所以此时在每一个测试方向使用相同的 X 射线弹性常数计算应力值已经不合适了。

表 3 TiN(422) 晶面各 ϕ 角的弹性常数的 Kroner 估算值

Table 3 Kroner results of elastic constants of ϕ direction of TiN(422) plane (GPa^{-1})

Angle	S_{11}	S_{33}	S_{12}	S_{13}	S_{44}	S_{66}
$\phi = 0^\circ$	2.352	2.379	-0.456	-0.484	5.898	5.511
$\phi = 15^\circ$	2.372	2.432	-0.450	-0.511	5.756	5.411
$\phi = 30^\circ$	2.363	2.411	-0.453	-0.499	5.633	5.452
$\phi = 45^\circ$	2.336	2.337	-0.461	-0.462	5.711	5.595

利用表 3 的计算结果, 可以通过文献[13]的方法求出各种模型的 X 射线弹性常数 S_1 和 $(1/2)S_2$ 。图 2 是计算结果。图 2 说明, 当薄膜具有丝织构时 X 射线弹性常数 S_1 和 $(1/2)S_2$ 在低 ϕ 角区域发生较大程度的弯曲, 在高 ϕ 角部分却逐渐趋于线性。

为了比较, 利用 D/max-3A 型 X 射线衍射仪测试了 PVD 工艺沉积在 M2 高速钢基体上的 TiN 薄膜的应力。 $\varepsilon - \sin^2 \phi$ 测试曲线如图 3 所示, 测试曲线在低 ϕ 角区域产生了一个明显的弯曲, 这种低 ϕ 角区弯曲的情况在很多有关文献的报道中都存在^[2,11]。图 2 和图 3 的曲线在弯曲形式上非常相似, 这说明丝织构有可能是导致 X 射线应力测试曲线 $\varepsilon - \sin^2 \phi$ 发生低 ϕ 角区域的弯曲的原因。

3 结论

1) 当材料具有较强的丝织构时, 材料弹性矩阵的对称关系会与立方对称关系不同, 其弹性矩阵与各向同性的弹性矩阵相差很大, 相同分量的值一般相差在 13~20 GPa 之间。说明织构对材料的弹性常数具有较为显著的影响。

2) 当薄膜具有较强的丝织构时, 弹性常数在不同测试方向上会呈现不同的数值, 所以在测试薄膜应力时在不同方向不能使用相同的弹性常数; 计

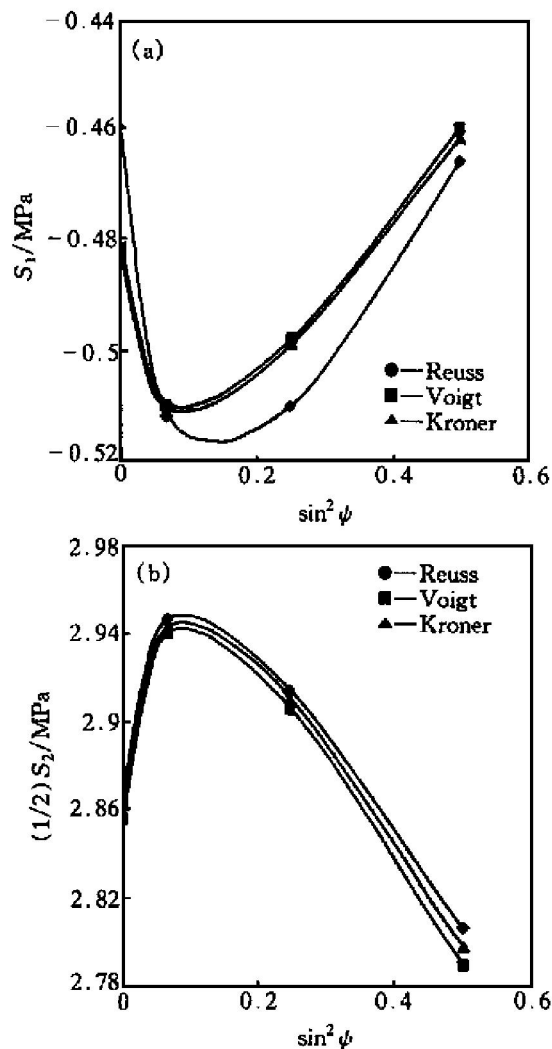


图 2 X 射线弹性常数计算结果

Fig. 2 Calculated results of X-ray elastic constants

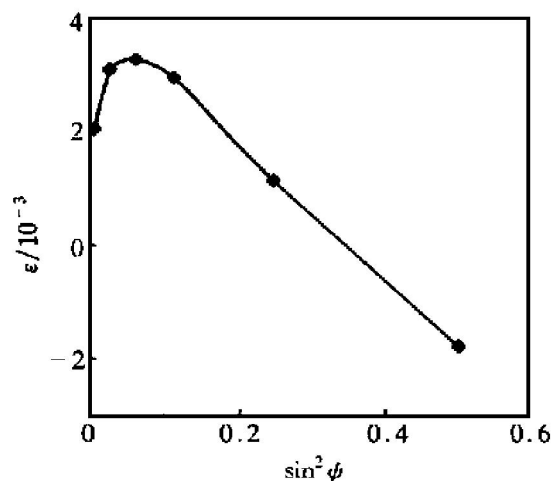


图 3 PVD TiN 薄膜的 X 射线应力测试 $\varepsilon - \sin^2 \phi$ 曲线

Fig. 3 $\varepsilon - \sin^2 \phi$ curve of TiN film prepared by PVD

算的 X 射线弹性常数 S_1 和 $(1/2)S_2$ 在低 ϕ 角区域发生较大程度弯曲, 弯曲形式与实测的 PVD TiN 薄膜的 X 射线应力测试曲线非常近似。

[REFERENCES]

- [1] HU Shurbin(胡树兵), MEI Zhi(梅 志), LI Zhizhang(李志章), et al. 离子镀 TiN 涂层的高温氧化特性 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1999, 9(Suppl. 1): 204– 208.
- [2] Noyan I C and Cohen J B. Determining stresses in the presence of nonlinearities in interplanar spacing vs $\sin^2 \phi$ [J]. Adv In X-ray Anal, 1983, 27: 129.
- [3] Hauk V M. Stress evaluation on materials having non-linear lattice strain distributions [J]. Adv In X-ray Anal, 1983, 27: 101.
- [4] YU Ligen(于利根). 择优取向材料弹性参量计算及薄膜应力测定 [D]. Xi'an: Xi'an Jiaotong University, 1995.
- [5] Perry A J, Jagner M, Sproul W D, et al. Residual stress and strain distribution anomalies in TiN films deposited by physical vapor deposition [J]. Surf Coat Techn, 1990, 42: 49– 68.
- [6] Sasaki T, Kuramoto M and Yoshioka Y. A method for determination of X-ray elastic constants of materials showing non-linear $\sin^2 \phi$ diagrams and its application to Zr-Ni alloy electroplate [J]. Journal JSNDI, (in Japanese), 1990, 39(8): 660– 665.
- [7] Dolle H and Hauk V. Einfluss der mechanischen anisotropie des vielkristalls (Texture) auf die rontgenographische spannungsermittlung [J]. Z Metallkde, 1978, 69: 410.
- [8] Eshelby J P. The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion, and relation problems [J]. Proc Roy Soc, 1957, A241: 376– 396.
- [9] Kroner E. Berechnung der elastischen konstanten des vielkristalls ans den Konstanten des einkristalls [J]. Z Physik, 1958, 151: 504– 518.
- [10] Keer G. Uber die berechnung der elatizitatsmoduln vielkristalliner aggregate mit texture [J]. Phy Stat Soli, 1965, 9: 825– 838.
- [11] Kress W. Phonon anomalies in transition Metal nitride: TiN [J]. Phys Rev B, 1978, 17: 111.
- [12] Richerby D S. Internal stress in titanium nitride coatings: modeling of complex stress systems [J]. Surf Coat Techn, 1988, 36: 661.
- [13] Macherauch E and Wolfstieg U. Recent german activities in the field of X-ray stress analysis [J]. Materials Science and Engineering, 1977, 30: 1– 13.

Calculation of elastic matrix and X-ray elastic constant of anisotropic films using Kroner method

ZHANG Ming, HE Jiawen

(State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University,
Xi'an 710049, P. R. China)

[Abstract] In order to study the effect of the fiber texture, the elastic matrix of TiN film using the Kroner models was calculated. When fiber texture is involved in films, the symmetry of the elastic matrix will change and there is a large difference of the elastic constants between the textured film and the isotropic. The same tensors of the textured and the isotropic films in the elastic matrix can be discrepant greatly, e. g. the difference is generally in 13~ 20 GPa. The distribution of the elastic constants of TiN film vs ϕ angle was also calculated. The result shows that the difference can be introduced when the measured direction of the residual stress is different, though the diffraction plane does not change. In addition, the distribution curve of the elastic constants shows curvature in the range of the small ϕ angle. The distribution curve of X-ray elastic constants is similar to the measured $d - \sin^2 \phi$ curve.

[Key words] elastic matrix; fiber texture; thin films; X-ray diffraction

(编辑 何学锋)