

纳米管形成与内应力

程开甲 程漱玉*

西北核技术研究所, 西安 710024

摘要 依据 TFDC(Thomas-Fermi-Dirac-Cheng)电子理论的内应力机理预测和阐述了几个重要的实验现象: 镀在基底上的膜层中具有很大的内应力; 将基底腐蚀掉后, 所镀的纳米级复合膜层可以卷曲形成纳米管; 在基底上注入电子密度不同的材料可改变膜中的内应力。

关键词 TFDC 内应力 纳米管

近百年前人们就对材料的内应力问题给予了极大关注, 并开展了大量的研究, 但迄今为止没有能建立起一个统一的理论. 近年来, TFDC(Thomas-Fermi-Dirac-Cheng)电子理论对复合材料界面上的应力进行了理论和实验研究, 取得了有应用价值的成果.

TFDC 电子理论从微观的角度研究界面上的电子运动, 提出界面两侧材料的电子密度之差是决定内应力存在及其结合强度的主要因素. 当电子密度不同的两种材料相接触时, 电子密度边界条件的连续性使材料发生应变而产生很大的应力, 镀在基底材料上的膜层达到一定厚度时就会从基底上突起或翘起来. 这些分析和预测已经在实验中得到了验证: 实验测到钢和 Al 基底上的 TiN 膜中应力分别为 6~8 GPa 和 4.3 GPa, ZnAl 合金中的内应力超过了 70 MPa; 腐蚀掉纳米级 Si-Ge 膜下的基底材料后, 复合膜卷曲形成了 Si-Ge 纳米管; 在 Si 基底材料上注入 C 离子后, Si₂Co 膜材与基底间的应力值减小, 使 Si₂Co 膜不易从 Si 基脱落.

TFDC 电子理论的内应力机理将对材料力学性能的研究和材料的制备具有实际的指导意义.

1 TFDC 电子理论

TFDC 电子理论是在 TFD 模型研究的基础上提出的, 从微观的角度研究材料性能的理论^[1~3].

图 1 为 TFD 统计模型中的原子刚球, 原子内电子的分布 $n(r)$ 遵循 Fermi 统计及 Coulomb 相互作用

原理, $n(r_0)$ 是原子表面的电子密度. 电子密度分布函数 ϕ 和电子密度 $n(r)$ 由如下的 TFD 方程给出:

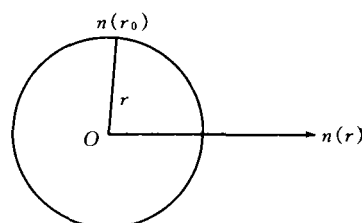


图 1 原子刚球模型

$$\frac{d^2\phi}{dy^2} = \phi'' = (1 + \phi^{\frac{1}{2}})^3 \quad (1)$$

$$n^{\frac{1}{3}} = 4m'e^2\beta \frac{\left(\frac{\pi}{3}\right)^{\frac{1}{3}}}{h^2} (1 + \phi^{\frac{1}{2}}) \quad (2)$$

式中 m' 为电子的有效质量, h 为 Planck 常数, e 为电子的电荷, β 为常数.

TFD 方程成功地应用于原子内部电子密度分布的计算, 图 2 为氯原子的形状因子, 线 '—·—' 是 TF 模型计算值, 短实线是测量结果, 可见计算与测量的结果符合得很好. TFD 模型则是 TFD 方程对材料力学性能研究的一个具体应用, 它成功地预测了材料在高压和极高压条件下的状态方程, 例如炸药爆炸和核爆炸的状态方程, 但遗憾的是它没有正确地考虑材料的边界条件, 不能很好地用于材料性能的普遍研究.

2002-07-04 收稿, 2002-08-19 收修改稿

* 联系人, E-mail: ckjshuyu@public.bta.net.cn

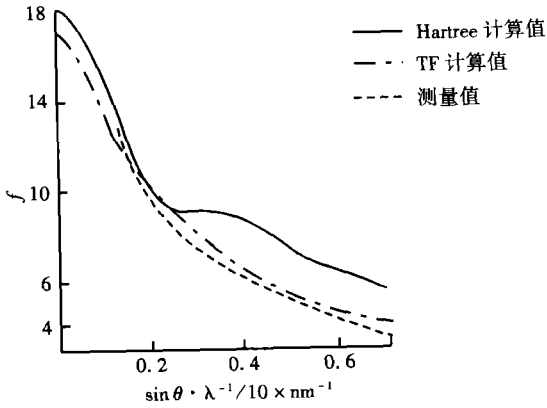


图2 氯原子的形状因子

TFDC 电子理论是在 TFD 模型研究的基础上提出的,从微观的角度研究了材料的边界和界面上的电子运动,提出了边界量子袋的模型、提出了界面两侧材料的电子密度差和化学势差两个重要边界条件,为材料性能的研究提供了理论依据和新的研究途径. 界面上的两个重要边界条件是: (i) 电子密度连续性—界面两侧材料的表面电子密度必须相等, 即 $n_1 = n_2$; (ii) 界面两侧材料的化学势必须相等, 即 $\mu_1 = \mu_2$ [4].

2 薄膜内应力^[5]

如图3所示,薄膜层 a 镀在一基底材料 b 上. 还在近百年前对基底材料上的膜层问题开展研究时,就已知在膜中存在着巨大的应力,这一应力对材料的力学性能有着很大的影响. 通常将它归为3种类型,即表面张力、热应力和残余应力,但由于这几种应力均较小,根本无法说明所观察到膜中存在的 GPa 量级应力. 表1和2为几种膜材中测得的应力数据,可以看到, TiN 分别镀在钢和 Al 基底上时, TiN 膜中的内应力值分别达到 6~8 GPa 和 4.3 GPa; Zn-Al 合金中的内应力也超过了 70 MPa.

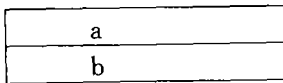


图3 基底 b 和薄膜 a

表1 复合膜中的内应力

底衬	膜	膜厚/ μm	应力/GPa
W ₁₈ Cr ₄ V	TiN	2	-6~-8
	TiN	6	-3~-6
Al	TiN	2	-4.3

表2 Zn-Al 合金中的内应力

相	原子比/Al:Zn	内应力/MPa	断裂应力/MPa
α	38:62	-74	86
β	1:99	76	40~90

许多实验都已显示出膜层中存在着这样大的内应力,但近一个世纪来一直没有透彻的理论研究来阐述. 而对于 TFDC 电子理论来说,结论是肯定的. 为了清楚地说明这一问题,以两个原子的情况为例,结果同样适用于两块体样品材料的情况.

图4给出两个不同材料的原子1和2,自由态时它们的半径分别为 r_{10} 和 r_{20} , 表面电子密度分别为 n_{10} 和 n_{20} , 且 $n_{10} < n_{20}$. 根据表面电子密度必须相等的连续性边界条件,一旦两个原子相接触,它们的表面电子密度必须调整到相等的 n_{00} , 也就是说原子要发生应变,电子密度大的原子2的体积要膨胀,半径 r_{20} 变大,电子密度小的原子1的体积要压缩,半径 r_{10} 变小,随之必然在两原子的间界上产生很大的应力.

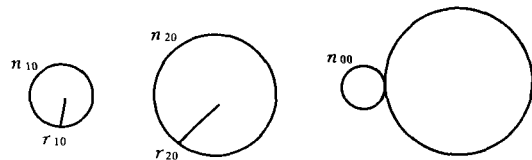


图4 两原子接触前后

对图5中的镀膜和基底来说,情况是相同的. 厚度为 d_2 的膜镀在厚度为 d_1 的基底上,自由态时的膜、基材料的表面电子密度分别为 n_{20} 和 n_{10} , 当膜材镀在基底上时,其中电子密度小的材料受到压缩,电子密度大的材料被拉伸,使两种材料都受到应力,在这种应力作用下膜层与基底间的结合就受到影响,膜层会发生变形或从基底上脱落. TFDC 电子理论的应力分析计算方法利用 TFDC 电子理论和材料的弹性力学理论给出了膜层与基底之间内应力的分析计算方法.

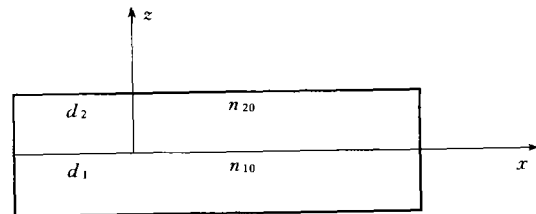


图5 镀膜层与基底

以下为 x - z 二维坐标系中,弹性力学方程组和

力学边界条件以及 TFDC 电子理论的界面连续性边界条件:

$$\Theta = \frac{\partial \xi_1}{\partial x} + \frac{\partial \xi_2}{\partial z},$$

$$X_{ij} = \mu \left(\frac{\partial \xi_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \xi_j}{\partial x_i} \right) + \lambda \Theta \delta_{ij}, \quad i, j = 1, 2, \quad (3)$$

$$\mu \Delta \xi_{ij} (\lambda + \mu) \frac{\partial \Theta}{\partial \xi_i} = 0, \quad (4)$$

$$n^{(1)} = n^{(2)}, \quad z = 0, \quad x = 0 - \pm 1,$$

$$p(n) = \left(\frac{2}{3} \mu + \lambda \right) \Theta.$$

求解上述方程组可得界面上应力计算式如下

$$p^2 = \left(\frac{\partial p}{\partial n} \right)_2 (n_{10} - n_{20}), \quad (5)$$

式中 X_{ij} 为应力分量, ξ_1, ξ_2 为沿 x, z 轴的弹性位移, Θ 为体应变, μ, λ 为弹性系数.

3 几个重要的实验和分析计算

本文应用 TFDC 电子理论对复合材料界面上的内应力进行了理论分析和计算, 对几个重要的实验进行了指导和研究, 得到了有价值的研究结果, 从理论和实验上证明了 TFDC 电子理论的应力分析计算方法是可行的.

(1) 如表 1 所示, 所测得钢基底上 TiAl 膜层中的应力值为 $-6 \sim -8$ GPa, TFDC 应力计算值为 5 GPa, 两者符合得很好.

(2) 通常镀在 Si 基上的 Si_2Co 膜很容易从基底脱落. 依据 TFDC 电子应力理论分析, Si 与 Si_2Co 的表面电子密度的差异使它们之间存在着很大的应力, 设法减小这一差异就可以减小它们之间的内应力. 由于 Si 的电子密度 $8.45 \times 10^{22}/\text{cm}^3$ 比 Si_2Co 的电子密度 $8.78 \times 10^{22}/\text{cm}^3$ 小, 因此 TFDC 电子理论研究提出镀膜前在 Si 基面上先注入电子密度较大的 C 离子使基底表面形成过渡层 Si_xC_y , 使基底表面的电子密度增加, 从而可以减小 Si_2Co 膜中的应力. 清华大学¹⁾据此在他们的镀膜过程中, 首先在 Si 基上注入浓度为 $2.8 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ 的 C 离子, 然后镀上 Si_2Co 膜层, 改善了 Si_2Co 膜与基底间的结合力. C 的表面电子密度为 $0.328 \times 10^{22}/\text{cm}^3$.

位于 Si_xC_y 面上的 Si_2Co 膜中应力由下式计算给出:

$$-p_{\text{Si}_2\text{Co}} = (n_{\text{Si}_x\text{C}_y} - n_0) \zeta_{\text{Si}_2\text{Co}}, \quad (6)$$

$$n_0 = n_{\text{Si}_2\text{Co}},$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial n} \right)_{\text{Si}_2\text{Co}} \equiv \zeta, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial n} \right)_{\text{Si}_x\text{C}_y} \equiv \zeta.$$

表 3 给出了无过渡层时 Si_2Co 膜中应力的实验值和计算值以及有过渡层时 Si_2Co 膜中应力的实验值和计算值. 可以清楚地看到, Si_2Co 膜与 Si 之间 -1.15 GPa 的计算值与 -1.29 GPa 的实测值符合得很好, 当 Si 中 C 含量从 0.00 增加到 0.08 时, Si_2Co 膜中的应力值由 -1.29 GPa 降至 -0.714 GPa. 这充分说明了 TFDC 电子理论应力计算分析方法的可行性及其对材料的设计和研制的实用性.

表 3 无过渡层时 Si_2Co 膜中应力的实验值和计算值以及有过渡层时 Si_2Co 膜中应力的实验值和计算值

x	y	$n_{\text{SiC}} \times 10^{-22}$	$n^0 \times 10^{-22}$	$\xi(10^{-22})$	$\zeta(10^{-22})$	$p_{\text{Si}_x\text{C}_y}$	$p_{\text{Si}_2\text{Co}}$
1.00	0.00	8.45	8.78		3.49	-1.29	-1.15
0.98	0.02	8.48		4.92		-0.968	
0.96	0.04	8.52		4.81		-0.907	
0.04	0.06	8.55		4.71		-0.792	
0.92	0.08	8.59		4.60		-0.714	

(3) 利用磁控溅射设备将电子密度不同的 Al 和 Mo 按不同顺序镀在玻璃基底上形成复合膜 Al-Mo 和 Mo-Al, 当膜层达到一定厚度时, 由于复合膜与玻璃之间的应力, 复合膜就从基底表面剥离开来. TFDC 电子理论给出的 Al 和 Mo 的表面电子密度分别为 $1.05 \times 10^{23}/\text{cm}^3$ 和 $1.80 \times 10^{23}/\text{cm}^3$, 根据应力的分析方法, 当 Al 和 Mo 接触成为复合膜时, 电子密度小的 Al 膜受到压应力, Mo 膜则被拉伸, 一旦复合膜失去了基底的约束, 必然就会弯向 Al 膜一侧. 实验结果确实很好地给予了验证: 镀膜顺序为 Al-Mo-玻璃时, 剥离的复合膜向上翘成碗状; Mo-Al-玻璃顺序时, 剥离的复合膜弯向下而拱起来.

(4) Oliver 等的实验结果^[6]也为 TFDC 电子理论的应力分析提供了很好的实验证明.

图 6 中, 纳米级的 Ge 膜(材料 1)镀在基底上, 再在 Ge 膜上镀纳米级的 Si 膜(材料 2). 如图所示, 当将 Ge 膜下的基底腐蚀掉后, Ge-Si 膜自动卷曲成了纳米管. 根据 TFDC 电子理论, Ge 和 Si 的电子密

1) 未发表

度分别为 $1.056 \times 10^{23}/\text{cm}^3$ 和 $0.845 \times 10^{23}/\text{cm}^3$, 它们接触时, 电子密度大的 Ge 膜要伸展, 而 Si 膜则被压缩, 因此一旦复合 Ge-Si 膜离开了基底就会卷向 Si 的自由面形成管状。

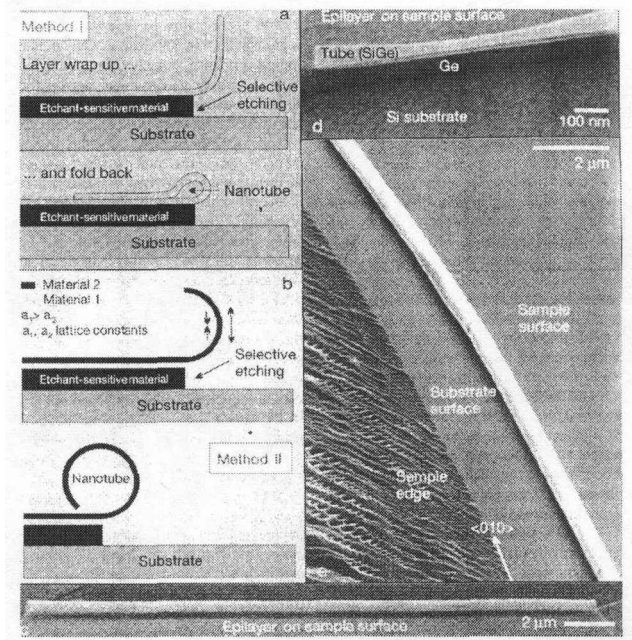


图6 Ge-Si 纳米管实验

另外, 薄膜的厚度和组成复合膜的两种材料电子密度的差异的大小都影响到纳米管的管径, 对纳米管的弯矩的估算给出半径与膜厚比为 12, 与上述

实验的测量值 14.4 和 8.37 基本符合。

因此可以在 TFDC 电子理论的指导下, 根据需要设计制备各类材料一定管径的纳米管。

4 结论

研究表明界面电子密度连续的边界条件是镀膜层中内应力产生的根本原因, 复合膜间的内应力产生的力矩将导致复合膜卷曲构成纳米管。因此进一步说明了 TFDC 电子理论对于材料性能的设计及材料的制备具有重要的指导意义, 同时也为材料科学研究提供了新途径。

参 考 文 献

- 1 Cheng S Y, et al. A new method to the calculation of equation of state at null temperature. In: Proc of 1990' CMRS International Symposium. 北京: 清华大学出版社, 1990. 783
- 2 程开甲, 等. TFD 模型和余氏理论对材料设计的应用. 自然科学进展, 1993, 3(5): 417
- 3 程开甲, 等. 论材料科学的理论基础. 自然科学进展, 1996, 6(1): 12
- 4 程开甲, 等. 界面和界面边界条件的重要作用. 稀有金属材料与工程, 1998, 27(4): 189
- 5 程开甲, 等. 薄膜内应力的分析和计算. 自然科学进展, 1998, 8(1): 20
- 6 Oliver G S, et al. The solid films roll up into nanotubes. Nature, 2001, 8: 168