

受约束纳米铅薄膜的过热^{*}张磊^{1,1)} 金朝晖¹ 张丽华² 隋曼龄² 卢柯¹

(1 中国科学院金属研究所 快速凝固非平衡合金国家重点实验室 沈阳 110015)

(2 中国科学院金属研究所 固体原子像国家重点实验室 沈阳 110015)

摘要 利用叠层轧制的方法制备出夹在铝中的纳米铅薄膜,厚度约 20nm. 部分铅薄膜与铝基体形成外延取向关系. 对此纳米铅薄膜熔化的原位 X 射线研究表明,部分铅薄膜的熔化温度超过普通块体材料,首次实现了金属薄膜的过热.

关键词 金属薄膜, X 射线衍射, 熔化, 过热

SUPERHEATING OF THIN Pb FILMS CONFINED IN Al

ZHANG Lei^{1,1)} JIN Zhao-Hui¹ ZHANG Li-Hua² SUI Man-Ling² LU Ke¹

(1 State Key Laboratory of Rapidly Solidified Non-equilibrium Alloys, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015, China)

(2 State Key Laboratory of Atomic Imaging of Solids, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015, China)

Abstract Confined Pb thin films of 20nm thickness in Al were synthesized by a cold rolling process. Some parts of the film formed an epitaxial relationship with the Al matrix. In situ X-ray diffraction observation showed for the first time, that melting of the films occurred above the normal melting temperature, initiating superheating of the metallic thin film.

Key words metallic thin films, X-ray diffraction, melting, superheating

熔化是自然界中最常见的一种现象,也是材料及凝聚态物理学领域中的一个重要的相变过程. 实验观察表明,液态金属凝固过程容易出现低于熔点不凝固的过冷现象,显示出液态可低于熔点存在的亚稳定性,但在凝固过程的逆过程——熔化过程中,却难以发现金属晶体可以高于熔点而不熔化的过热现象. 因此,对过热的实验研究和理论分析成为熔化研究的重点之一.

金属微粒子和金属薄膜的熔化研究发现,当粒子的直径或薄膜厚度降低到纳米尺度时,其熔化温度会低于普通块体材料的平衡熔点,并随相应尺寸减小而降低. 当粒径或膜厚低于 10nm 时,金属微粒子或薄膜的熔化温度会急剧下降. 例如,直径 3nm 的金属微粒的熔化温度只有块体材料的一半^[1]. 纳米材料熔点降低对其应用极为不利. 随着微电子器件的小型化和高集成度,金属连接线的厚度和线宽已进入纳米尺度,而电子器件在使用中不可避免会带来温度的升高. 纳米金属材料热稳定性的降低对

器件的稳定工作和寿命将产生不利影响,而且直接影响系统的安全性. 因此,探索提高纳米金属材料热稳定性的途径成为急待解决的问题,而实现纳米金属材料过热的理论和技术则成为研究的目标.

近年来的实验证明,金属晶体的熔化过程始于晶体表面或内界面处熔体的非均匀形核. 金属晶体表面或内界面处的原子与晶体中心部位的原子结构状态明显不同,表面或内界面原子具有未完全配位的悬空键,原子相互作用力减弱,能量状态较高,从而使表面或内界面原子的周期排列更容易随温度升高变得无序而接近于液态的结构,成为熔体非均匀形核的位置. 因此,金属晶体难以达到过热. 而理论分析和计算模拟均表明,无表面理想金属晶体的熔

^{*} 国家自然科学基金(批准号:59801011,59931030,59841004)资助项目

2000-09-07 收到

1) 通信联系人, E-mail: lzhang@imr.ac.cn

化温度可以高达熔点的 1.2 倍^[2,3]。由此可见,对表面熔体非均匀形核的控制是实现过热的关键。十几年来,通过采用适当的金属包覆方法,相继在纳米级 Pb、In 等金属粒子中实现过热^[4],并发现过热现象与金属粒子和包覆基体材料形成的共格或半共格界面结构相关^[4]。这类界面具有较低的界面能,可以提高熔体于界面处形核的势垒,进而显著抑制熔体的非均匀形核,从而实现金属纳米粒子的过热。

然而,纳米级金属粒子的过热理论和方法并不适用于二维薄膜的过热,因为金属薄膜与纳米金属粒子具有迥异的几何构型。即使薄膜的上下两表面可以与包覆的基体材料形成共格或半共格界面,以抑制熔体的非均匀形核,但要实现薄膜边缘或晶界的包覆也异常困难;此外,二维薄膜与三维空间尺寸均为纳米的被包覆金属粒子相比,其熔化和过热行为也将会有差异。迄今为止,文献中还没有关于受限纳米金属薄膜过热的研究和报道。由于金属薄膜材料的广泛应用,实现金属薄膜的过热比金属纳米粒子的过热显得更为重要。

最近,我们采用叠层轧制的方法制备了具有 Al/Pb/Al 夹层结构的多层膜样品,样品中 Al、Pb 薄膜的单层厚度均在纳米量级。通过原位 X 射线分析,可以清楚观察到 Pb 薄膜的过热现象,这也是首次发现金属薄膜过热的直接证据^[5]。

我们用纯度为 99.99% 的铝和铅制备出 20 μm 厚、10mm 宽的金属箔带,截取等长度的铝、铅箔带,交替叠放形成 Al/Pb/Al 三明治结构的条带。随后将条带冷轧成厚度大约为 15—20 μm 的长条带,折叠后再次轧成长条带。不断重复此轧制方法,当折叠 8 次后即可得到铅膜厚度大约为 20nm 的 Pb/Al 多层膜样品。轧制过程中需对条带进行适当的退火处理,以消除铝的加工硬化。最终样品也要经退火处理,用以消除缺陷和稳定 Pb/Al 界面结构。在轧制过程的不同阶段,截取部分条带进行横截面的扫描电镜 (SEM) 形貌观察,发现铝、铅薄膜各层厚度比较均匀。这说明轧制过程中铝、铅同步形变,变形量均匀。对最终轧制样品横截面的透射电镜 (TEM) 形貌观察也得到相同结论,而且观察到的铅膜厚度也与计算值基本相符。此外在样品中还发现,同层的铅薄膜已有部分开裂的现象。样品平面的选区电子衍射分析发现,部分铅薄膜与铝基体形成外延取向关系,证明铅铝之间形成了半共格界面(错配度 21%)。

X 射线衍射分析是测定晶体结构的重要手段,由于原子周期排列的晶体结构对 X 射线的散射会

产生反映晶体结构的特征衍射,而熔化后的液态金属原子排列无序,对 X 射线不会产生特征衍射。因此,熔化过程中 X 射线特征衍射只能由剩余的晶体部分产生,特征衍射强度将因晶体的熔化而显著降低。通过测定金属晶体结构的特征衍射峰强度的变化就可以判断熔化是否发生和完成。我们用这种原位 X 射线衍射的方法研究了退火后的冷轧 Pb/Al 多层膜样品中铅膜的熔化行为,并与轧制的自由铅薄膜熔化行为进行对比,如图 1 所示。可以明显看出,自由铅薄膜的四个特征衍射的强度到大约 326 $^{\circ}\text{C}$ 时开始急剧降低,并在 329 $^{\circ}\text{C}$ 之前均下降为零。Pb/Al 多层膜样品中铅膜的四个特征衍射的强度在 326—329 $^{\circ}\text{C}$ 也会降低,但并未降到零,而是在高于 329 $^{\circ}\text{C}$ 不同的温度下降低到零,其中的 (111) 衍射直到 340 $^{\circ}\text{C}$ 才完全消失。这一现象至少可以说明,Pb/Al 多层膜样品中部分铅膜在达到 334 $^{\circ}\text{C}$ 时依然存在,其熔化温度超过了自由铅薄膜的熔化温度。考虑到实验中温度测量的误差后,自由铅膜的熔化温度可以代表块体材料的平衡熔点($T_m = 327.3^{\circ}\text{C}$),因此夹在铝中的部分铅薄膜出现了过热现象。



图 1 受约束铅纳米薄膜 (a) 和自由铅薄膜 (b) 中铅的特征 X 射线衍射强度随温度的变化情况

虽然 Pb/Al 多层膜样品中的部分铅膜与铝之间形成的半共格界面可以抑制铝铅界面处熔体的形核,但是铅膜边缘和膜内界面(晶界)的熔体形核不可避免。因为薄膜的膜边缘和内界面与块体材料的自由表面和晶体的结构基本相同,熔体形核过程在温度达到熔点时就已经发生。传统理论认为,熔体形核一旦发生,过热现象就难以出现,因此实现薄膜的过热将非常困难。而在我们的实验中,铅膜的过热还是出现了。从理论上讲,熔体形核只是熔化过程的准备阶段,熔化的进行还依赖于熔体向晶体部分的推物理

进过程.热力学的分析表明^[6],铅、铝之间形成的低能半共格界面除了能够抑制界面处的熔体形核外,还能够阻止铅熔体的推进过程,这是实现铅薄膜过热的关键.由此还可得到以下推论^[6]:采用这种方法使金属薄膜过热时,只有当薄膜的厚度在纳米尺度效果才比较明显,而且随着膜厚的减小,低能界面对熔体推进的抑制作用增强,也就是说,受限薄膜厚度越小,过热度越高,稳定性越好.同自由薄膜相比,这种稳定性的变化规律正好相反.

这一研究结果已在《Physical Review Letters》上发表.同行专家审稿意见中写道:“尽管采用的实验手段有很大的难度,这篇论文还是以清晰、确凿的实验证据第一次证实了夹在铝中的铅薄膜出现了过热现象,并且通过对界面能的热力学分析,解释了为什么外延关系铝、铅之间形成的界面可以导致过热.这些结果和结论令人信服,由这些新结果得到的物理内涵令人振奋.”

将铅薄膜夹在铝中实现过热的意义并不局限于能使铅薄膜的热稳定性提高.Pb/Al体系是研究熔

化的一个典型二元不互溶金属系统,其特征是铅、铝原子排列结构均为面心立方,两种金属固态时没有明显的互溶度,不会发生互扩散,并可以形成明晰的半共格界面.由于金属熔化行为的普遍性,对这个典型系统熔化研究得出的规律应具有一定程度的普适性.铅薄膜过热的实现为其他广泛应用的金属材料热稳定性的提高开辟了新的途径.譬如现在微电子工业中广泛应用了铜的布线.如果实现铜薄膜的过热将为布线宽度的进一步降低提供热稳定性的保障.此外,金属薄膜的过热为获得大面积的亚稳态过热金属晶体提供了可能,这种晶体的结构特性和物理特性与常规金属晶体的特性相比还属未知,其潜在的应用还有待挖掘.

参 考 文 献

- [1] Buffat P, Borel J-P. Phys. Rev. A, 1976, 13: 2287
- [2] Lu K, Li Y. Phys. Rev. Lett., 1998, 80: 4474
- [3] Jin Z H, Lu K. Phil. Mag. Lett., 1998, 78: 29
- [4] Cahn R W. Nature, 1986, 323: 668
- [5] Zhang L *et al.* Phys. Rev. Lett., 2000, 85: 1484

2001 年第 4 期《物理》内容预告

研究快讯

高温超导体电子态相图的新认识(闻海虎).

评 述

半导体异质结及其在光电子学中的应用——2000年诺贝尔物理奖评述(陈良惠);

基本物理常数最新推荐值评述(沈乃).

知识和进展

飞秒物理、飞秒化学和飞秒生物(马国宏等);

兰州重离子加速器的状态和发展(王义芳);

强激光天体物理学研究——在强激光实验室中模拟某些天体物理过程(夏江帆等).

实验技术

光腔振荡技术与高灵敏吸收探测(赵宏太等).

讲 座

量子器件物理讲座第二讲 高电子迁移率晶体管(王良臣).

物理学史和物理学家

乐育英才、风范永存的吴大猷教授(沈克琦);

杨振宁物理教学思想浅探(解世雄).

物理教育

量子力学可视化的计算机辅助表述——电子云、壳层结构以及共价键的三维重构(卢志恒等).

更 正

本刊 2001 年第 1 期和第 2 期有错误之处,现更正如下:

(1) 第 1 期中文目录中“第十届全国原子与分子物理学术会议简讯(林圣路, 64 页)”一文,更换在第 2 期刊登;

(2) 第 1 期英文目录中倒数第 2 行“‘To Watch the Film ‘Vortex - Lattice Metling’ ”应更正为“‘Schrödinger’s Cat Today’ ”;

(3) 第 2 期第 127 页左栏第 11 行和右栏第 3 行的“ ”字应更正为“ ”字.

特此更正,并向读者及作者致歉!

(《物理》编辑部)