

金属超晶格

王 迅

(复旦大学表面物理实验室)

金属超晶格是将两种金属以薄膜的形式交替地在石英、云母、蓝宝石或 NaCl 晶体等衬底上淀积而成的一种人工多层结构,有时又称为层状超薄共格结构 (layered ultra-thin coherent structure, 缩写为 LUCS) 或成分调制结构 (composition modulated structure, 缩写为 CMS)。虽然早在四十年代就有人对人造层状材料用作 X 射线衍射光栅发生兴趣,但只是在七十年代末当真空蒸发、溅射等一些精密的薄膜淀积技术以及薄膜厚度和质量的监控、检测技术有了重大进步后,从原子级加工的水平上来制备金属超晶格才成为可能。这方面的开创性工作是由美国 Argonne 实验室的 Schuller 推动的^[1],以后由于发现了金属超晶格的一系列有趣的性质,从而吸引了许多人的注意。

金属超晶格的特殊性质主要表现在它的输运特性、超导性、磁性、机械性质和光学性质等方面。它的某些异常特性一方面大大激发了物理学家们去寻找这种人工材料中的新的物理现象的兴趣,另一方面它又预示着有可能利用这些性质去开辟一些重要的应用领域。但是,与半导体超晶格相比,金属超晶格在基本研究和应用方面都还很不成熟,可以说尚处于摇篮时期。这一方面是由于金属的单晶及外延生长技术均不及半导体发展得完善,晶体质量的控制也不如半导体;另一方面,用半导体超晶格已经做出了多种实用器件,而金属超晶格的用途尚在探讨之中,如制作高临界磁场的超导材料、三维磁存贮材料、X 光反射镜等等。固体物理学所研究的材料对象正在由天然材料转向自然界原先没有的人工材料上来,这个总的趋势是不会逆转的,所以金属超晶格必将成为今后固体物理中若干分支学科的研究重点。

一、金属超晶格的结构

同半导体超晶格相比,金属超晶格在结构上很不相同的一点是,两种成分的结构可以有很大的差异。例如,最早生成的并且是迄今研究得最多的金属超晶格是在蓝宝石衬底上交替生长的 Nb 和 Cu,这两种金属不仅晶格常数相差很多 (Nb 为 0.329nm, Cu 为 0.361nm),而且 Nb 为体心立方晶体, Cu 为面心立方晶体。但是,金属超晶格对于界面缺陷密度的要求不象半导体超晶格那样严格。事实上,在有些金属超晶格中,层的材料也可以呈无定形结构。对于 Nb-Cu 超晶格, X 光实验表明,体心立方的 Nb (110) 面上生长出的是面心立方的 Cu (111) 晶面。

Cu, Nb 这两种材料的层与层之间不发生互溶。但是,在其它材料体系的情况下,层与层之间可以有互溶或互扩散,因而使纵向的成分分布不再是矩形函数,如 Cu-Ni 就是这种情形。它同 Cu-Nb 体系是属于两种极端情形:可以很好地互溶和基本不互溶。还有一些体系则介于这两个极端之间,如 Nb-Ti 等。

按照金属超晶格结构的有序程度,可以将它们分成为图 1 中所示的三种类型:

(1) “非共格” (incoherent) 多层膜。虽然各层成分之间有很锐的边界,每层薄膜间距也很确定,但层内的原子排列确是不规则的多晶。因而结构信息在相邻的层之间并不传递。严格来说,这种多层结构并不能算作超晶格。

(2) 成分调制结构。两种成分之间的界面并不很锐,成分沿纵向分布的轮廓是有规则变化的,往往接近于正弦式,所以称为成分调制结

构。其最大浓度与最低浓度之间相对于总浓度的百分比称为调制幅度。改变制备温度，可以控制互扩散程度，从而使调制幅度在一定范围内变化，以得到不同特性的材料。

(3) 人工超晶格。边界很陡，成分交迭区域小于最薄层厚度的5%，每一层中原子排列很有规则，而且不同层界面处原子的排列以一定的方式相匹配，即具有长程的结构“相干性”（结构信息可通过许多层传递）。这种材料是真正严格意义上的超晶格。

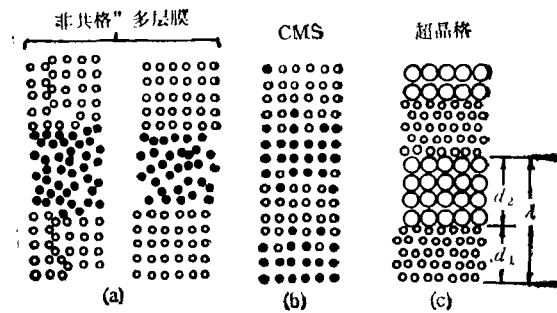


图1 三种不同结构的金属超晶格

金属超晶格结构的另一个重要特征参数是调制波长，也即每一个双层的厚度 λ 。因为在金属中，电子的屏蔽长度是非常短的（ $\sim 0.2\text{nm}$ ），当厚度大大超过它时（例如超过 5nm ），除了那些由电子系统的长程有序所产生的现象（如超导性和磁性）外，绝大多数电子性质都不表现出超晶格效应。

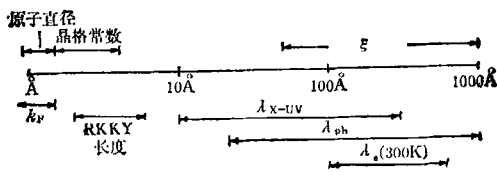


图2 与金属超晶格有关的某些特征长度

图2中标出了一些特征长度，其中 k_F 是金属中费米面处的电子波矢， ξ 为超导相干长度， $\lambda_{x,uv}$ 为X射线和紫外光波长， λ_{ph} 为声子波长， λ_e 为电子平均自由程。当超晶格的调制波长改变到可以与上述这些量相比拟时，就能研究相应的一些物理现象。

二、金属超晶格的性质

1. 弹性性质的异常

固体的弹性模量随结构的变化一般是不灵敏的，晶体发生严重畸变时只会使它减小百分之几，甚至原子的重新排列也只能使它的变化不到50%。但是非常惊奇的是在金属超晶格中，弹性模量的变化却可以达到百分之几百。这种现象称为“超模量效应”，它随调制幅度、调制波长以及晶向的变化往往是很灵敏的。

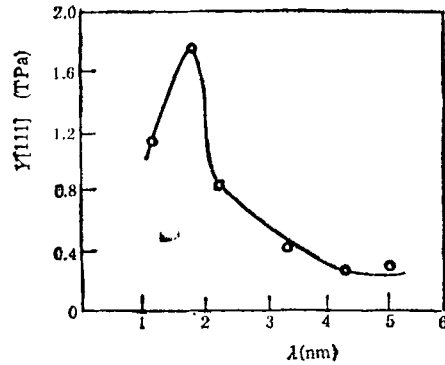


图3 Cu-Ni 超晶格的双轴弹性模量与双层厚度的关系

图3是对一系列的Cu-Ni超晶格进行测试所得的结果^[2]。 λ 为双层厚度， $Y[111]$ 为双轴弹性模量，它与通常的晶体弹性常数 C_{ij} 的关系为

$$Y[111] = 6C_{44}(C_{11} + 2C_{12}) / (C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44}), \dots \quad (1)$$

这样得到的弹性模量的增强，大约超过其合金的8倍。其峰值双轴弹性模量可与金刚石相比，类似的增强在Au-Ni, Cu-Pd, Ag-Pd中也已发现。

对于这种增强的机理目前还不十分清楚。据推测，可能是由于超晶格中的新的布里渊区引起能带结构改变。也可能是由于晶格失配产生的共格形变引起晶格的强化。此外，还有人提出过调制材料中位错钉扎的模型，等等。但迄今没有一种理论能正确地解释弹性模量增强的幅度，以及为什么在另一些成分调制薄膜中没有这种效应。这需要进一步的实验与理论

研究工作。

2. 输运性质

人们最早测量了 Cu-Ni 超晶格的输运性质, 发现了与温度有关的电阻率饱和现象。以后研究的所有系统的输运性质都具有类似的行为。Nb-Ti 超晶格的室温电阻率随调制波长的变化是一个很好的例子^[3], 如图 4 所示。图中

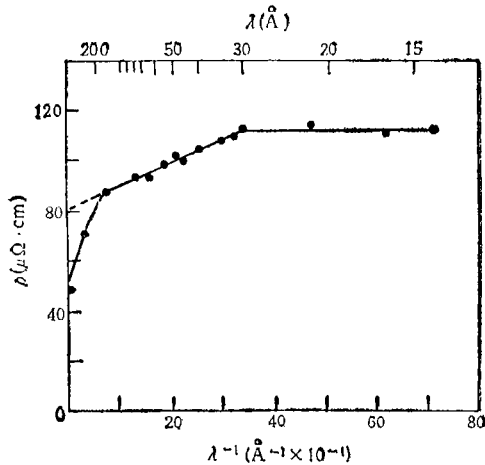


图 4 一系列 Nb-Ti 超晶格的室温电阻率

的曲线可以分为三个区域:

(1) 在 λ 很大时, 有效电阻率等于 Nb 和 Ti 的薄层并联时的体电阻率。图中 $\lambda^{-1} = 0$ 处的 ρ 值, 是测量刚淀积好的 Nb 和 Ti 薄膜并联时的电阻率值。

(2) 在中间的 λ 值处, ρ 与 λ^{-1} 是直线关系。我们知道, $\rho = \sigma^{-1} = (ne^2l/m\bar{v})^{-1} \propto l^{-1}$ 。这里 n 为电子密度, e 为电子电量, m 为电子质量, \bar{v} 为电子平均速率(与 kT 有关), l 为电子平均自由程。 $\rho \propto \lambda^{-1}$, 说明在这样一个调制波长范围内, 超晶格中的电子平均自由程是受层厚限制的。由 $\rho \sim \lambda^{-1}$ 直线外推到 $\lambda^{-1} = 0$, 得到截距 $\rho_0 = 80 \mu\Omega \cdot \text{cm}$, 这同均匀 NbTi 合金的电阻率相同。

(3) 当 $\lambda < 3 \text{nm}$ 时, 电阻率值在 $115 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 处出现饱和, 接近于 Ioffe-Reggel 给出的金属的最大三维电阻率值 ($100-150 \mu\Omega \cdot \text{cm}$)。电阻率不随调制波长变化, 意味着分层到相当薄以后, 电子的平均自由程减小到使电子变得

局域化。

在这一厚度范围内, 电阻率的温度系数发生变号。例如 Nb-Cu 超晶格, 当层厚 $d > 1 \text{nm}$ 时, $\rho \propto d^{-1}$, 电阻率的温度系数为正号; 当 $d < 1 \text{nm}$, ρ 饱和于 $150 \mu\Omega \cdot \text{cm}$, 电阻率的温度系数变为负号。类似的特性在 Nb-Ni, Nb-Ti 中也可看到。利用这种特性可以制造具有极低的温度系数的电阻器 ($< 3 \text{ppm/K}$), 应用于微电子术中。

3. 超导电性

用金属超晶格来研究超导特性是很有意义的, 它会表现出象过渡金属的二硫属元素化合物 $\text{TaS}_2\text{-NbSe}_2$ 等那样的二维超导特性。在金属超晶格中, 一种成分为超导材料, 另一种成分为正常金属, 或者为临界温度 T_c 比较低的超导体。在低温下, 第一种材料处于超导态, 第二种材料仍处于正常态, 于是就成为一些超导层与“绝缘层”交替的结构, 整个超晶格的导电性受“绝缘层”厚度的影响很大。因为当“绝缘层”厚度很小时, 超导层之间仍可以有相互作用, 即所谓邻近效应。当“绝缘层”厚度变得相当厚时, 超导层之间发生退耦合, 其特性就由超导层单独决定, 这时相当于进入二维的超导性了。层厚度大小的判别标准是超导材料的相干长度 ξ , 纯 Nb 的相干长度 $\xi_0 = 38 \text{nm}$, 而在含杂质的超导材料中, $\xi \propto \sqrt{\xi_0 l}$, l 为平均自由程。 ξ 也与温度有关。

金属超晶格的超导特性主要表现为它的临界场 H_c 和临界温度与调制波长的关系^[4]。

首先, 同 TaS_2 , NbSe_2 等层状化合物相似, 金属超晶格的临界场也是各向异性的。图 5 是层距为 1nm 的 Nb-Cu 体系的临界场随温度的变化, 平行于层面的临界场 $H_{c\parallel}$ 大于垂直临界场 $H_{c\perp}$ 。

再看 $H_{c\parallel}$ 与调制波长的关系。图 6 是 Nb-Ge 超晶格的实验结果。三条曲线上分别标出了 Nb 与 Ge 层的厚度。理论上的解释是这样: 当 Ge 膜层很薄时, 即 $d < \xi_{\perp}(T)$, ξ_{\perp} 是垂直于层面的 Nb 的相干长度, 这种情形处于所谓 Landau-Ginzburg 区域 (LG)。第二类超导体

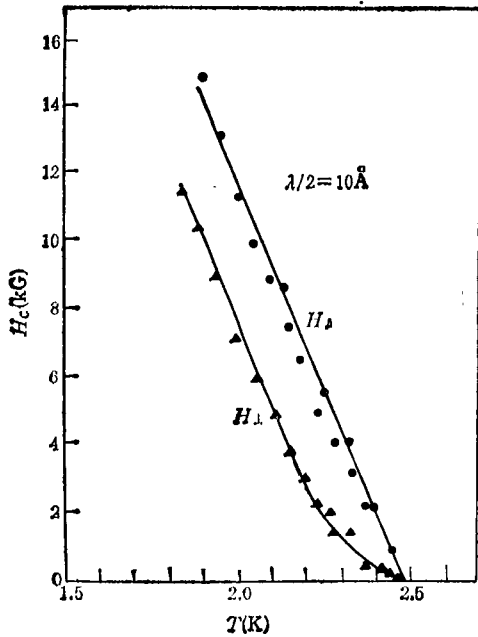


图5 Nb-Cu 超晶格的临界场各向异性

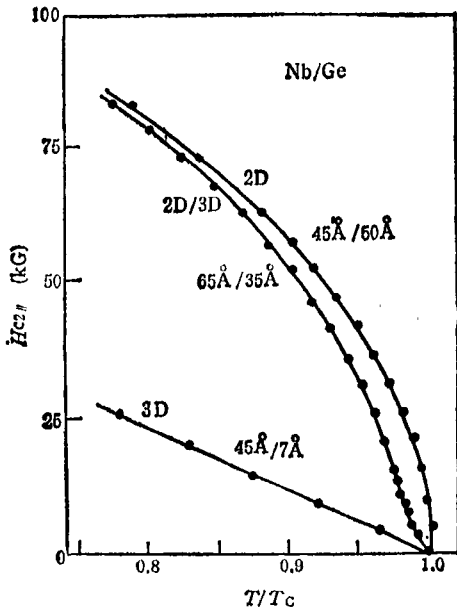


图6 Nb-Ge 超晶格的二维与三维超导电性的上临界场为

的上临界场为

$$H_{c||} = \phi_0 / 2\pi \xi_{\perp} \xi_{||}, \quad (2)$$

式中 $\phi_0 = hc/2e$, 而 ξ_{\perp} 和 $\xi_{||}$ 与均匀材料的 $\xi(T)$ 具有相同的温度关系, 后者与温度有如下关系:

$$\xi(T) = 0.85(\xi_0 l)^{1/2} (T_c/T_c - T)^{1/2}. \quad (3)$$

代入(2)式得到

$$H_{c||} \propto (1 - T/T_c), \quad (4)$$

这称为三维情形, 如图6中最低一条曲线所示。

当 $d > \xi_{\perp}(T)$ 时, Nb层之间可以看作是没有相互作用, 它们相当于一些孤立的薄片, 厚度为 d , 此时

$$H_{c||} = \sqrt{12} \phi_0 / \xi_{||} d, \quad (5)$$

$$\propto (1 - T/T_c)^{1/2}.$$

此为二维极限, 如图6中最上面一条曲线。

而图6中间一条曲线则表现为二维与三维的渡越效应。当温度接近临界温度时, 样品表现为三维超导体特性; 随着温度降低, 相干长度减小, 它就渡越为二维超导体特性。

如果减小超导层的厚度 d , 则临界场可以显著增大。其实用上的意义是有可能用以制造强的超导磁体。例如, $Nb_{0.55}Ti_{0.47}$ 是高临界温度超导材料, 比 $NbSn_3$ 更为稳定, 但缺点是上临界场只有 $140kG(1.5K)$, 将它做成 $Nb_{0.55}Ti_{0.47}-Ge$ 超晶格, 则 $H_{c||}(0)$ 比体材料可以高2.7倍。

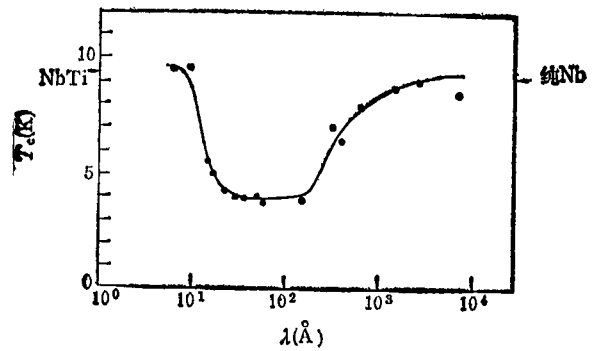


图7 Nb-Ti 超晶格的临界温度

超晶格的零场临界温度也随调制波长而变化。图7是 Nb-Ti 超晶格的临界温度随调制波长变化的实验结果。当 $\lambda \gg$ 相干长度 ξ_0 时, T_c 接近于 Nb 体材料的临界温度 $9.2K$; 当 λ 接近或小于 ξ_0 时, 进入邻近效应区域, T_c 急剧下降, 在 ξ_0 ($38nm$) 附近, 下降的斜率最大; 当 $\lambda < \xi_0$ 时, T_c 进入一个不依赖于调制波长的区域, 此称为 Cooper 限, 即图7中 $3-20nm$ 的

区域。用 de Gennes 给出的公式,可得到

$$T_c = 1.14\theta \exp(-1/\overline{NV}), \quad (6)$$

式中 θ 为德拜温度, \overline{NV} 是与层厚、态密度等有关的量, 计算得到的 $T_c = 5.9\text{K}$, 比实验结果高。这可能是由于超晶格中 Nb 能带的变化导致态密度的减少所引起的。当 λ 非常小时, T_c 又上升到接近于均匀 NbTi 合金的数值。由于 Nb 和 Ti 有互混情况, 所以在这个非常短的调制波长处, 它们也许已经组成合金了。

有关超晶格超导特性的比较全面的综述可参阅文献 [5]。

4. 磁性^[6]

磁性超晶格的研究也是由它的可能应用前景所激励的。对由铁磁性金属与非铁磁性金属组成的超晶格, 研究其铁磁层中的磁性与调制波长和幅度之间的关系, 不仅可以检验表面磁性理论, 而且有可能研制出具有准二维的铁磁特性的磁性超晶格。磁化率的各向异性特性也是极有应用前景的。如果能够发展具有大的各向异性的磁性薄膜, 并且这种薄膜在垂直于薄层的方向易于磁化, 则这种超薄的、稳定的磁性薄膜或许可以用来制造高存贮密度的磁泡存贮器, 甚至可以设想把这些磁泡存贮器垂直地迭成一种赝三维阵列。

研究最多的磁性超晶格是 Cu-Ni 体系。最初用铁磁共振实验来测定它的静磁化强度, 发现在调制波长的方向磁化强度 $M(x)$ 是振荡的。在 Cu 的区域 $M(x)$ 接近于零, 而在 Ni 的区域 $M(x)$ 随温度升高而下降。在室温时, $M \cong 200\text{emu/cm}^3$, 而由 40—50% Ni 组成的均匀合金, 居里温度小于 50K。在 185K 时的 M 已和纯 Ni 在 0K 时的值相等, 低温时则更高。对这种现象, 最初是把它解释为 Cu-Ni 超晶格中的磁性有增强效应, 但以后的工作并不支持这一观点, 因为静磁和偏振中子衍射测量都没有发现磁矩增强效应, 而铁磁共振的实验结果可以用超晶格中复杂的磁化强度分布来解释, 不必假设磁矩增强。另外, 从 Cu 和 Ni 的厚度对磁化强度的影响中发现, Ni 层的磁性只决定于它的面积体积比, 而不决定于调制效应。由外

推得到的居里温度随 Ni 层厚度的减小而降低, 这些都说明 Cu-Ni 的性质是由薄膜效应而不是由超晶格效应决定。

以后, 有人进行了交流磁化率的测量, 声称观察到了 Ni 层之间的一种 RKKY 型耦合, 这应该是超晶格集体行为产生的第一个磁效应。

总的来说, 对金属超晶格的磁性还需作进一步的研究, 以充分揭示其与体铁磁材料的不同特性。

5. 超晶格薄膜光学性质

利用超晶格薄膜的光学性质, 最有希望做成 X 光和紫外波段 (0.3—30nm) 的光学元件。原先认为在 X 光波段制造一个能成象的光学系统几乎是不可能的, 因为 X 射线的波长很短, 其频率超过了所有元素束缚电子的响应频率, 所以折射率 \hat{n} 的实数部分比 1 小, 其折射可以忽略。加上材料对 X 射线有吸收, 折射率是一个复数

$$\begin{aligned} \hat{n} &= 1 - \delta - i\beta \\ &= 1 - (N_a r_e \lambda^2 / 2\pi)(f_1 + if_2), \end{aligned} \quad (7)$$

式中 N_a 为原子密度, r_e 为经典电子半径, λ 为波长, $f_1 + if_2$ 为复数原子散射因子, 其数据有表可查。在 $\lambda = 1\text{nm}$ 时, 对 Ni 可通过计算得到 δ 和 β 都是 10^{-4} 量级, 要用它做一个 X 线凹透镜是不可能的, 因为它的焦距非常大, 透镜的曲率半径相应地也非常大, 其边缘极厚, 使几乎所有的 X 射线均被吸收掉。采用单块金属做反射镜也不行, 根据 Fresnel 公式, 反射系数的平方是

$$|R|^2 = I/I_0 = \left| \frac{\cos \phi - \hat{n} \cos \phi'}{\cos \phi + \hat{n} \cos \phi'} \right|^2, \quad (8)$$

式中 I_0 为入射光强, I 为反射光强, ϕ 为入射角, ϕ' 为复数折射角, 满足 $\sin \phi = \hat{n} \sin \phi'$ 。在近乎正入射的情形, $\cos \phi$ 和 $\cos \phi'$ 接近于 1, 于是

$$|R|^2 = I/I_0 = (\delta^2 + \beta^2)/4, \quad (9)$$

即单个金属表面的反射系数 $|R|$ 约为 10^{-2} 量级。

但如果采用金属超晶格, 那么无数多个界面处的反射迭加的结果可以使反射系数增强到

接近于1。实现增强的条件是 Bragg 方程:

$$2d \sin \theta = m\lambda, \quad (10)$$

式中 d 是双层厚, m 是衍射级数。这个式子要求 d 具有波长的数量级, 所以它大约等于 1nm 或几个原子间距。如 W/C 超晶格是用 0.85nm 厚的 W 和 1.91nm C 厚的交替而成, 各为 15 层, 而在两个 W-C 多层结构之间夹一层 96nm 厚的 C。对于 0.154nm 的 X 射线, 在略为偏离正入射的方向, 可以得到相当高的反射率。

根据上述思想, 用不同的材料组合成人工多层结构可以适应不同波段的需要。目前正在趋向于实用化的元件是电子探针 X 光显微镜中的反射镜和用于美国星球大战计划中的 X 光反射镜。

6. 其他性质

目前正在研究的其他方面的性质还有自旋和电荷密度波, 铁磁性与超导性的共存, 等离子体激元的耦合和色散等。另外, 金属与半导体、绝缘体甚至有机材料的结合, 将会发展出更多类型的人工多层材料, 它们也许会揭示更多的

(上接第 632 页)

36km, 使用单模光纤, 传输能力达 400Mb/s, 双向复用, 由复用引入的附加损耗仅仅使最大传输距离缩短了 10%。这一实验结果是令人鼓舞的。后来的实验取得了很大的进展。例如美国在其东北部的超级光纤线路上使用三波(波长分别为 0.825 μm , 0.875 μm , 1.3 μm) 复用系统^[9], 通信距离达 1250km, 每个光载波传输信息的速率为 90Mb/s, 因此全线路的传输能力是 270Mb/s, 又因是双路传输, 故总的传输能力为 540Mb/s。

尽管光波复用技术尚未成熟, 还有待进一步研究和发展, 但是从目前不断传来的光波复用光纤通信的实验报道来看, 将这种方式用于光纤通信已经成为光通信的一个重要的和必然的发展方向。

参 考 文 献

- [1] 董孝义, 物理, 15(1986), 111.
- [2] 董孝义, 物理, 15(1986), 375.

有趣性质。例如用铁磁金属与半导体 GaAs 做成多层结构, 金属的磁场可透入半导体内, 引起半导体中表面态的塞曼分裂和电子自旋的极化。前者将对肖锐基势垒形成问题中的费米能级钉扎现象提供新的见解。而由半导体中电子的自旋极化所产生的新课题也必定是很吸引人的。

参 考 文 献

- [1] I. K. Schuller, *Phys. Rev. Lett.*, 44(1980), 1597.
- [2] W. M. C. Yang et al., *J. Appl. Phys.* 48 (1977), 876.
- [3] J. Q. Zheng et al., *Physica B & C*, 108 (1981), 945.
- [4] I.K.Schuller, C. M. Falco, *AIP Conf. Proc.*, 58 (1979), 197.
- [5] S. T. Ruggiero, M. R. Beasley, in *Synthetic Modulated Structures*, Ed. by L. L. Chang and B. C. Giessen, Academic Press Inc., (1985), 365.
- [6] C. M. Falco, I. K. Schuller, in *Synthetic Modulated Structures*, Ed. by L. L.Chang and B. C. Giessen, Academic Press Inc., (1985), 339.
- [7] J. H. Underwood, D. T. Attwood, *Phys. today*, 37-4 (1984), 44.
- [8] S. Haykin, *Communication Systems*, John Wiley & Sons, Inc., (1978), Chapter 3.
- [9] W. J. Tsmlison, *Appl. Opt.*, 16 (1977), 2180.
- [5] 母国光等, 光学, 人民教育出版社, (1979), 331, 450.
- [6] K. Kobayashi et al., *IEEE. JOE, QE-16* (1980), 11.
- [7] Y. Fuji et al., *IEEE JOE, QE-16* (1980), 165.
- [8] R. Watanabe et al., *Elect. Lett.*, 16 (1980), 106.
- [9] G. Winzer, 8th European Conf. Opt. Commun., Proc., (1983), 305.
- [10] E. M. Dianov et al., *Soviet J. Quantum Elect.*, 13 (1983), 125.
- [11] H. F. Mallein, *Fiber and Integrated Optics*, 4-4 (1983), 339.
- [12] F. Hanawa et al., *Elect. Lett.*, 16 (1980), 699.
- [13] S. Sakai et al., *Elect. Lett.*, 18 (1982), 17.
- [14] H. Nagai, *Elect. Lett.*, 18 (1982), 371.
- [15] K. Ogawa, *Elect. Lett.*, 17 (1981), 857.
- [16] T. P. Lee et al., *Opt. and Laser Techn.*, 14-1 (1982), 15.
- [17] 董孝义等, 通信学报, 7-2(1986), 68.
- [18] 董孝义等, 中国激光, 13(1986), 26.
- [19] 董孝义, 物理, 15(1986), 439.