

氧化物金字塔*

周光文^{1, †} William S. Slaughter² Judith C. Yang¹

(1 匹兹堡大学材料科学与工程系 匹兹堡 宾西法尼亚 15213 美国)

(2 匹兹堡大学机械工程系 匹兹堡 宾西法尼亚 15213 美国)

摘要 文章作者利用原位电子显微镜技术实时地观察在(100)Cu氧化过程中氧化亚铜金字塔的生长过程. 观察结果表明, 这些氧化物最初具有正方形结构, 随着生长的继续, 这些正方形结构转变成台阶状金字塔. 原子力显微镜观察表明, 这些氧化物金字塔具有中空结构. 文章作者提出了一个简单的弹性-塑性变形机理对该新颖结构的形成进行了解释.

关键词 氧化, 纳米结构, 透射电子显微镜

Terraced hollow oxide pyramids

ZHOU Guang-Wen^{1, †} William S. Slaughter² Judith C. Yang¹

(1 Department of Materials Science and Engineering, University of Pittsburgh, Pittsburgh, PA 15261, USA)

(2 Department of Mechanical Engineering, University of Pittsburgh, Pittsburgh, PA 15261, USA)

Abstract we report in situ transmission electron microscope dynamic observations of the growth of Cu_2O islands during oxidation of (100)Cu thin films at $\sim 900^\circ\text{C}$, which show that the oxide islands have an initially square shape that transits to a terraced pyramid morphology as growth proceeds. The surface topology obtained from ex situ AFM observation reveals that the terraced oxide pyramids have a hollow structure. A simple mechanical mechanism based on elastic-plastic deformation, instead of the kinetic/thermodynamic mechanism that is typically used to describe nanostructure evolution, is proposed to explain the formation of this completely new oxide structure.

Keywords oxidation, nanostructures, transmission electron microscopy

人们早就认识到金属氧化过程中可以产生不同的应力, 一般来说, 这些应力可以分为如下几种^[1, 2]: 第一是外延生长应力, 它是由于在金属或氧化物表面附近所发生的相变过程中产生的; 第二是几何结构应力, 这是由于在金属氧化过程中有体积变化所引起的. 其他的还包括本征生长应力, 这是由于在已有的氧化物内部生长出新氧化物; 另外还有热膨胀失配应力. 在金属氧化过程中, 这些应力的释放方式跟氧化物生长方式有关. 对于大块氧化物的生长, 这些应力会造成金属或者氧化物中的断裂, 或者在金属-氧化物界面发生剥离. 然而, 同体材料的氧化相比, 在金属薄膜氧化过程中应力的产生和释放方式可能不一样. 这些不同的行为为制备新颖氧化物纳米结构提供了一些独特的机会. 因此我们选择

铜膜作为一个实验体系, 研究了铜的氧化过程中应力的产生和释放及其如何影响氧化物纳米结构的形成. 该应力的产生是基于铜(Cu: 晶格常数 = 3.61\AA)在高温下($\sim 900^\circ\text{C}$)被氧化成氧化亚铜(Cu_2O : 晶格常数 = 4.217\AA)过程中的体积增长. 由于在高温条件下, 铜的氧化具有较快的反应动力学特征, 因而在氧化物中产生快速的应力聚集. 本工作主要是利用一台环境透射电子显微镜观察(100)Cu

* 美国国家自然科学基金(NSF DMR No. 9902863)以及美国腐蚀学会工程师联合会资助项目

现工作单位及联系方式: 阿贡国家实验室材料科学部 阿贡 伊力诺伊州 60439 美国

2005-07-26 收到

† 通讯联系人. Email: gzhou@anl.gov

的氧化过程. 该电子显微镜能够实时地提供氧化物在尺寸和形状方面的演化细节, 因而提供氧化物生长过程中应力的产生和释放信息.

我们的氧化实验是在一台经过改装的 JEOL - 200CX 透射电子显微镜内进行的. 电镜样品区域的基本气压能够达到 $\sim 10^{-8}$ Torr (1 Torr = 1.333×10^2 Pa)^[3]. 氧气(99.999% 的纯度)能够直接通进电镜的镜筒与样品发生反应. 氧气压强可在 5×10^{-5} Torr 和 760 Torr 之间进行可控变化. 我们首先利用一个超高真空电子蒸发系统, 在经离子辐照过的 (100) 氯化钠基底上生长出单晶 (100) Cu 薄膜, 再用去离子水把氯化钠基底溶解掉, 而后, 利用一特制的电镜样品台把铜膜置于电镜中. 在电镜的真空条件下, 我们首先将样品加热到 $\sim 900^\circ\text{C}$ 左右, 从而除掉存在于铜表面的自然氧化物, 这样, 样品在氧化前具有一个平整而清洁的表面^[4].

图 1 (a) 给出了在 900°C 下氧化 (100) Cu 薄膜所形成的氧化亚铜金字塔. 这些金字塔的表面具有阶梯状台阶. 为了观察其连续生长过程, 我们选择较低的氧气压强 (3×10^{-4} Torr) 去氧化样品, 这样可降低氧化物在铜表面的成核密度, 从而避免金字塔在生长过程互相接触, 阻碍其连续生长. 图 1 (b) 记录了某一金字塔在其生长过程中的形貌演化. 当氧气通入电镜后, 在几秒钟内我们就在铜表面上观察到氧化亚铜晶核的形成, 紧接着是晶核的横向生长. 随着生长的继续, 台阶逐个出现在金字塔表面. 原位电镜观察表明, 氧化亚铜的生长只发生在金字塔最底层台阶周围, 即在铜 - 氧化亚铜的界面位置.

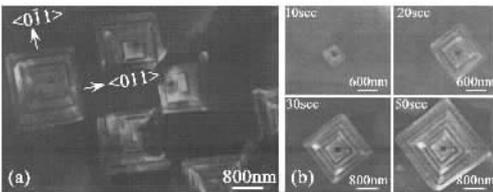


图 1 (a) (100) Cu 薄膜 (厚度为 70 nm) 在氧化过程中形成有台阶的氧化亚铜金字塔 (氧化条件: 温度 = 900°C 、氧气压强 = 5×10^{-4} Torr) (b) 原位电子显微镜观察氧化亚铜金字塔的生长过程, 其中氧化温度是 900°C , 氧气压强是 $\sim 3 \times 10^{-4}$ Torr

我们利用透射电子显微镜对铜 - 氧化亚铜间的界面结构进行了详细分析. 图 2 (a) 中给出的是一氧化亚铜金字塔, 图 2 (b) 是铜 - 氧化亚铜界面区的暗场像, 从中可以看到等厚干涉条纹. 图 2 (c) 给出的是界面处的电子衍射花样, 从中可知铜和氧化亚铜

之间的外延关系. 图 2 (e) 给出了界面处的高分辨电子显微像, 在该处可看到莫尔 (Moiré) 条纹, 这是由于铜和氧化亚铜晶格在界面处的重叠所造成的. 图 2 (d) 是位于界面附近铜的高分辨像, 该照片显示在铜中没有晶格畸变, 因而意味着在铜中不存在应变. 但是我们发现界面附近氧化亚铜的晶格中存在大量的畸变, 这可以从图 2 (f) 中的高分辨像中得知. 从莫尔条纹只发生在界面的事实可知氧化亚铜已完全穿透铜膜. 从电子衍射中我们可以确定铜和氧化亚铜间的外延生长关系, 另外, 从 Cu (220) 的暗场像中可确定铜 - 氧化亚铜界面的倾斜角度. 以此, 铜 - 氧化亚铜的界面关系被确定为 (111) Cu₂O / (111) Cu. 通过测量具有不同尺寸的金字塔, 我们发现在金字塔的生长过程中, 这种 (111) Cu₂O / (111) Cu 界面结构一直被保持着. 另外, 我们用原子力显微镜研究了这些金字塔的表面形貌, 发现它们具有空心结构, 如图 3 (a) (b) 所示. 从这些原子力显微像中可确定这些台阶的高度是 ~ 55 nm.

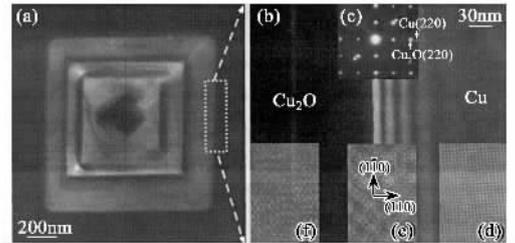


图 2 铜 - 氧化亚铜的界面结构 (a) 具有台阶的氧化亚铜金字塔 (b) 来自 (a) 方框区 Cu (220) 电镜暗场像; (c) 界面处的电子衍射花样 (d) 远离界面处铜的高分辨电子显微像 (e) 界面处高分辨电子显微像 (f) 远离界面处氧化亚铜的高分辨电子显微像

我们认为这种空心金字塔结构的形成与氧化亚铜中存在压缩应力有关. 我们以前的实验结果表明, 在铜的氧化过程中, 生长在铜表面的氧化亚铜岛呈三维生长方式, 即伴随着氧化亚铜的横向生长, 其纵向方向也在生长, 因而嵌入到铜的基底中^[5,6]. 这一点在我们研究生长在铜表面的氧化亚铜的还原反应中也得到了验证^[4]. 在氧化温度高达 900°C 的条件下, 氧化亚铜具有很快的生长速度, 因而能够很快地穿透只有 70 nm 厚的铜膜. 铜在被氧化成氧化亚铜时, 伴随着 $\sim 60\%$ 的体积增大, 因而在氧化亚铜中产生很大的压缩应力. 该应力首先在氧化亚铜中引起晶格畸变, 这可从图 2 (f) 的高分辨像看出. 随着新的氧化物在铜 - 氧化亚铜界面不断形成, 金字塔中的应力变得越来越大, 最后在氧化物中导致塑性变

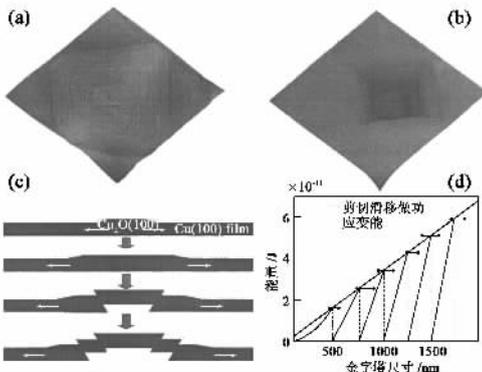


图3 (a)从顶部观察的氧化亚铜金字塔的原子力显微像($2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$,高度: $0.5\mu\text{m}$) (b)从底部观察的氧化亚铜原子力显微像($2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$,高度: $0.4\mu\text{m}$) (c)形成空心金字塔的塑性滑移机理,其中白色箭头表示氧化亚铜的横向生长方向 (d)金字塔内部的应变能以及在金字塔内部的剪切滑移所做的功,它们的交点代表发生剪切滑移时所对应的金字塔的横向尺寸,其中误差标志代表实验中测量的金字塔台阶宽度

形,从而释放储存于其中的应力。这样,金字塔的中心部分由于被挤压而发生滑移,从而在金字塔内部形成空心及内外台阶。这些台阶的高度由应力被释放的程度来决定,而台阶的宽度则由引起塑性形变所需要的剪切应力的大小来决定。由氧化物生长所引起的应力累积,以及通过塑性形变对该应力进行释放的过程,在铜的氧化过程中能够不断重复,从而形成了多重台阶的空心金字塔,图3(c)给出了形成这种结构的示意图。

我们提出的该塑性形变机理定量地解释了空心金字塔的台阶宽度分布。首先,我们计算了在发生剪切滑移前储存于金字塔内的应变能,发现该能量正比于金字塔横向尺寸的平方,而且也与铜膜厚度、氧化亚铜的杨式模量、泊松比及应变有关,其中应变是由铜转变成氧化亚铜后的晶格常数的变化所决定的。氧化物的连续生长导致金字塔内应变能的累积,最终使金字塔在某一临界尺寸发生剪切滑移。我们计算了该滑移过程中所做的功,发现它正比于金字塔的横向尺寸,也与铜膜厚度、台阶高度、氧化亚铜的剪切模量有关。在该滑移过程中,在金字塔中产生了新的内、外表面,从而增加了表面能。通过计算滑移过程中所新增加的表面积,从而估算出增加的表面能为 $\sim 5 \times 10^{-13}\text{J}$ 。我们计算出储存在金字塔中的应变能是 $\sim 1.7 \times 10^{-11}\text{J}$ 。两相比较,应变能比滑移所做的功大两个数量级。所以我们可近似地假定储存在金字塔中应变能完全是通过滑移所释放的,即

储存于金字塔中的应变能等于滑移所做的功。通过从实验中所测量的第一个台阶宽度($\sim 560\text{nm}$)和高度($\sim 55\text{nm}$),我们估算出在金字塔内产生滑移时的剪切应力为 2.5GPa 。

类似地,我们也计算了形成多重台阶时的应变能及剪切滑移所做的功^[7]。图3(d)给出了这些计算结果,其中应变能曲线与剪切功曲线的交点等于发生剪切滑移时金字塔的横向尺寸。在图3(d)中,我们给出了在实验中从不同的金字塔中测量所得的台阶宽度,可以看出实验和理论模型计算的结果符合较好。需指出的是,在本计算中我们只利用了一个拟合参数,即在金字塔内产生剪切滑移时所需的切应力。

从以上分析可知,金字塔内的压缩应力提供了在其内部产生剪切滑移的驱动力,该剪切应力被确定为 2.5GPa ,该数值接近氧化亚铜的理论强度($\sim 3.5\text{GPa}$)。在金属材料中,产生滑移的剪切应力通常比理论强度要小两个数量级,这是由于在金属内部存在局域缺陷。我们在文献中没有找到氧化亚铜剪切变形的实验数据,然而,在陶瓷材料中,位错运动相对比较困难,这是由于在其运动过程中相同电荷的离子需要互相接近,因而位错运动需要克服较大的能量势垒。所以对陶瓷材料而言,当切应力低于其断裂强度时,位错通常是不动的^[8]。另一方面,当材料维度接近纳米尺度时,导致其形变的应力会大大增加^[9,10]。所以我们认为本工作中所确定的剪切应力(2.5GPa)是一个合理的数据。

从以上分析可看出,这种空心金字塔的形成同氧化物及金属薄膜的力学性能有密切关系。氧化亚铜的杨式模量及剪切模量分别是 $\sim 30\text{GPa}$ 和 $\sim 10\text{GPa}$,它们都小于铜的杨式模量(124GPa)和剪切模量(40GPa),即使考虑到温度的影响也是如此^[11]。另一方面,铜薄在氧化前经过 $\sim 900^\circ\text{C}$ 的高温退火,该步骤可以有效地除掉存在于铜膜中的位错。我们的原位透射电子显微镜观察也验证了这一点。所以,与氧化亚铜相比,铜具有较高的力学模量,而且铜膜在氧化时不存在位错,所有这些因素驱使氧化亚铜释放储存于其中的应力,而不是通过铜膜的变形来释放这些应力。

我们的理论计算表明,这些空心金字塔的结构参数,例如台阶宽度和高度,与氧化物和金属薄膜的力学性能、金属薄膜的物理尺寸有关。这些联系给我们提供了控制金字塔结构的机会。例如,我们可以通过变化铜膜厚度来改变金字塔的结构特点。图4给

出的是在氧化不同厚度的铜膜中所形成的金字塔,从中可以发现,在较厚的铜膜中形成的金字塔具有较大的台阶宽度和高度,该趋势与我们模型计算结果相符。

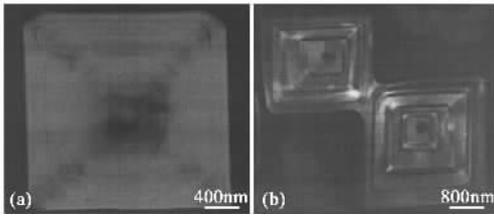


图4 不同厚度的铜膜在氧化后所形成的空心氧化亚铜金字塔 (a) 50nm 厚的铜膜 ;(b) 90nm 厚的铜膜]

综上所述,结论如下:Cu(100)薄膜在900℃氧化过程中形成了具有台阶的空心氧化亚铜金字塔。我们提出了一个简单的弹性-塑性变形机理解释这种结构的形成。许多金属材料,例如镍、铁、钛、钴、钽、铟、锡以及铜^[12-19],在氧化过程中都观察到岛状氧化物的生长。通过仔细选择氧化条件,例如氧气压强和氧化温度,类似的空心金字塔氧化物结构有可能在这些不同金属体系中实现。这些新颖的氧化物结构可能在发展纳米器件方面有潜在的应用。

致谢 实验工作是在伊力诺伊大学材料研究实验室开展的,该实验室受到美国能源部的支持

(#DEFG02-96-ER45439)。我们感谢与 Wiezorek J, Nettleship I, 王亮, Wolf D, McAfee R, 代伟英, 丁荣, 李龙的讨论。

参 考 文 献

[1] Evans H E. International Materials Rev. ,1995 ,40 :1
 [2] Hancock P ,Hurst R C. In Advances in Corrosion Science and Technology ;Staehe R W ,Fontana M G Eds. New York :Plenum Press ,1974
 [3] McDonald M L et al. Rev. Sci. Instrum. ,1989 ,60 :700
 [4] Zhou G W et al. Phys. Rev. Lett. ,2004 ,93 :226101
 [5] Yang J C et al. Appl. Phys. Lett. ,1997 ,70 :3522
 [6] Zhou G W et al. Applied Surface Science ,2004 ,222 :357
 [7] Zhou G W et al. Phys. Rev. Lett. ,2005 ,94 :246101
 [8] Suzuki T et al. Dislocation Dynamics and Plasticity. Springer -Verlag ,1985
 [9] Siegel R W et al. Nanostructured Materials ,1995 ,6 :205
 [10] Mayo M J. Nanostructured Materials ,1997 ,9 :717
 [11] Frost H J ,Ashby M F. Deformation - Mechanism Maps. Oxford :Pergamon ,1982
 [12] Thurmer K et al. Science ,2002 ,297 :2033
 [13] Aggarwal S et al. Science ,2000 ,287 :2235
 [14] Aggarwal S et al. Appl. Phys. Lett. ,2001 ,78 :1442
 [15] Zhou G W et al. Phys. Rev. Lett. ,2002 ,89 :106101
 [16] Hajesar E E et al. Langmuir ,1995 ,11 :4862
 [17] Holloway P H et al. Surface Sci. ,1974 ,43 :123
 [18] Marikar P et al. Ultramicroscopy ,1989 ,29 :247
 [19] Shinde S R et al. Phys. Rev. B ,2001 ,64 :0354081



· 物理新闻和动态 ·

爱因斯坦和达尔文通信时间的规律

今年早些时候,美国圣母大学和哈佛大学的科学家指出,人们回答 email 所用的时间可以用一个幂函数来描写。最近,另两位科学家 Barabasi 和 Joao Gama Oliveira 指出,爱因斯坦和达尔文回复来信的时间也可以用幂函数来描写,爱因斯坦的指数与达尔文的有所不同。他们的研究表明在通信方面,人类总的行为方式同样适用于像爱因斯坦和达尔文那样的著名的科学家(有关论文见 Nature 2005, 437 :1251)。达尔文(1809—1882)和爱因斯坦(1879—1955)一生中收到和发出过许多书信。达尔文寄出过至少 7591 封信,并收到 6530 封信,而爱因斯坦寄出过 14500 以上的信,收到 16200 封信。Oliveira 和 Barabasi 指出,随着 email 的出现,虽然时代发生了变化,通信的规律并没有改变。只是对 email 来说,所涉及的时间尺度要短得多。

Oliveira 和 Barabasi 分析了达尔文通信研究项目和爱因斯坦书信研究项目中的信件,计算了他们从收到一封信到发出回信之间的天数 T 。Oliveira 和 Barabasi 发现, T 的分布概率 $P(T)$ 可以用一个幂函数来描写: $P(T) \approx T^{-a}$,其中对于达尔文 $a = 1.45 \pm 0.1$,对于爱因斯坦 $a = 1.47 \pm 0.1$ 。而对于如今人们回复 email 来说 $a = 1$ 。这就是说,达尔文和爱因斯坦在 10 天内发出一半以上的回信,但有时要等几个月甚至几年才回复。

(树华 编译自 Physics web news ,26 October 2005)