

纳米 Pt 膜的晶粒尺寸及其对热导率的影响 *

曹炳阳 张清光 张 兴

(清华大学工程力学系热科学与动力工程教育部重点实验室, 北京 100084)

高桥厚史 声田龙也

(Graduate School of Engineering, Kyushu University, Fukuoka 812-8581, Japan)

乔文明

(华东理工大学化学工程联合国家重点实验室, 上海 200237)

滕井丕夫

(Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University, Kasuga 816-8580, Japan)

摘 要 采用电子束-物理气相沉积法 (EB-PVD) 制备了 6 个厚度为 15—62 nm 的铂薄膜, 研究了纳米薄膜的晶粒尺寸及其对热导率的影响规律。当薄膜厚度小于 30 nm 时, 晶粒平均尺寸接近于薄膜的厚度; 晶粒尺寸随着薄膜厚度的增加而增大并趋于定值; 当薄膜厚度大于 30 nm 时, 晶粒尺寸约为 20 nm。受薄膜的表面和内部晶界的综合影响, 铂纳米薄膜的热导率大大低于体材料的值, 并且纳米薄膜的热导率随着薄膜厚度的增加而增大并趋于一个低于体材料热导率的值。

关键词 Pt 纳米薄膜, 热导率, 晶粒尺寸, 晶界效应, 尺寸效应

中图分类号 TG146.3, TK124 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2006)11-1207-05

GRAIN SIZE AND ITS EFFECT ON THERMAL CONDUCTIVITY OF Pt NANOFILMS

CAO Bingyang, ZHANG Qingguang, ZHANG Xing

Key laboratory for Thermal Science and Power Engineering of Ministry of Education, Department of Engineering Mechanics, Tsinghua University, Beijing 100084

TAKAHASHI Koji, IKUTA Tatsuya

Graduate School of Engineering, Kyushu University, Fukuoka 812-8581, Japan

QIAO Wenming

State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237

FUJII Motoo

Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University, Kasuga 816-8580, Japan

Correspondent: CAO Bingyang, lecturer, Tel: (010)62781610, E-mail: caoby@tsinghua.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.50606018)

Manuscript received 2006-02-24, in revised form 2006-05-29

ABSTRACT Six Pt films with thicknesses of 15—62 nm have been fabricated by electron beam-physical vapor deposition (EB-PVD). The grain sizes of the Pt nanofilms and its effect on the thermal conductivity have been studied experimentally. It is found that the grain size increases with the nanofilm thickness increasing and goes to a constant about 20 nm. The grain size is nearly comparable with the nanofilm thickness with the thickness less than 30 nm, while becomes much less than the nanofilm thickness with the thickness larger than 30 nm. Influenced by the surface and grain boundary effects, the thermal conductivity of the Pt nanofilms is greatly lower than that of the Pt bulk. It is noted that the thermal conductivity of the studied platinum nanofilms increases with the thickness increasing and runs to 35 W/mK, which is much lower than that of the bulk material.

KEY WORDS Pt nanofilm, thermal conductivity, grain size, grain boundary effect, size effect

* 国家自然科学基金资助项目 50606018

收到初稿日期: 2006-02-24, 收到修改稿日期: 2006-05-29

作者简介: 曹炳阳, 男, 1975 年生, 助理研究员, 博士

近十几年来, 微电子、光电子和微纳电子机械系统 (MEMS/NEMS) 等纳米工程技术快速发展并在国际上成为一个新兴的科学和技术前沿。厚度为纳米量级的固体薄膜不但是各种微纳米尺度器件的重要组件, 还具有独特

的力学^[1]、光学、电学^[2,3]和热学性质^[4]。金属纳米薄膜的热响应时间很短并且热导率比体材料低很多,最近已成功应用为纳米温度传感器、热流计^[5,6]和高性能的热电转换功能材料^[7,8],对其导热性质进行深入研究具有重要的意义。

由于纳米薄膜尺寸的减小,其面体比(表面积与体积的比值)急剧增大,例如常规尺度的体材料面体比量级为 $1/\text{m}$,而纳米薄膜的面体比为 $10^9/\text{m}$ 量级,因此,载热粒子(分子和电子等)在薄膜表面的散射作用成为影响薄膜导热性质的主导因素^[9]。常规的分子动力学(MD)模拟和基于 Boltzmann 输运方程(BTE)的研究一般主要考虑载热粒子同薄膜表面作用对其导热性质的影响^[10,11]。文献^[6,12,13]研究了电子束—物理气相沉积法(EB-PVD)制备的 Pt 纳米薄膜的导热性质,发现其热导率大大低于体材料的值,并将此尺寸效应归因于自由电子在金属薄膜表面的散射作用。而实际上纳米薄膜的内部也存在界面,例如金属薄膜内的晶界,同样会对薄膜的导热性质产生重要的影响。尽管金属薄膜厚度对晶粒尺寸的影响已有报道,但关于晶粒尺寸对导热性质影响的研究还非常缺乏。

本文对采用 EB-PVD 方法制备的厚度为 15—62 nm 的 Pt 薄膜进行了实验研究,采用 XRD 对晶粒尺寸进行分析,基于一维稳态等热流法测量 Pt 纳米薄膜的面向热导率,意在揭示纳米薄膜厚度和晶粒尺寸对导热性质的影响规律。

1 实验方法

1.1 纳米薄膜的制备

实验研究的 Pt 纳米薄膜采用 EB-PVD 制备而成,

其工艺过程如图 1 所示。图 1a: 采用 Si(100) 为衬底,衬底上 SiO_2 膜厚度为 180 nm, 表面旋涂厚度为 320 nm 的光刻胶; 图 1b: 采用电子束光刻(EBL)技术产生纳米薄膜和接线柱的图案并进行显影; 图 1c: 采用 EB-PVD 法先后沉积 5 nm 厚的 Ti 膜和 15—62 nm 厚的 Pt 薄膜, 这里 Ti 膜只起黏结作用; 图 1d: 浸入漂洗剂漂去表面上的光刻胶, 基底 SiO_2 层表面只留下 Pt/Ti 膜; 图 1e: 采用氢氟酸腐蚀掉裸露的 SiO_2 层, 此时 Pt 纳米薄膜下的 Ti 膜也被腐蚀掉; 图 1f: 采用 KOH 溶液腐蚀 Pt 纳米薄膜下的 Si 基底材料形成纳米薄膜在基体材料上的悬空分离。需要指出的是, 测试用 4 个接线柱仍然是与基体材料紧密黏结在一起的。薄膜加工完成后采用原子力显微镜(AFM)测量 Pt 纳米薄膜的厚度, 采用扫描电子显微镜(SEM)测量 Pt 纳米薄膜的长度和宽度。本文研究的所有 Pt 纳米薄膜的尺寸参数如表 1 所示。

1.2 实验系统

Pt 纳米薄膜的晶粒尺寸由 XRD(Rigaku geigerflex, 40 kV/30 mA)法测量。薄膜热导率的实验测量系统如图 2 所示。Pt 膜安装于低温恒温槽内的恒温架上, 恒温架的温度由温控仪通过液氮流量和加热线圈功率进行控制, 其温度可控范围为 77—500 K。低温恒温槽内部由串联的真空泵和分子泵抽为真空, 测量时压力小于 10^{-4} Pa, 此时薄膜同恒温槽内空气的换热量很小而可以忽略。Pt 膜在不同温度下的电阻采用四线法进行测量, 测量仪表包括恒流恒压电源、标准电阻和 2 个电压表, 测量中恒压电源的输出电压量级为毫伏。实验中 Pt 膜相对于恒温架和低温槽环境的温度变化不超过 10 K, Pt 薄膜同低温槽壁面

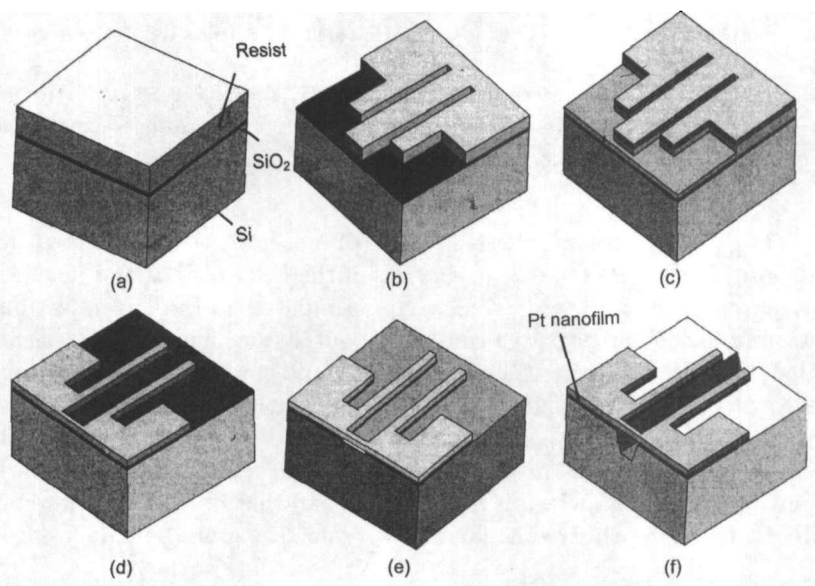


图 1 Pt 纳米薄膜的加工过程示意图

Fig.1 Schematic fabrication process of the Pt nanofilms

(a) Si substrate with a spin-coated resist in thickness of 320 nm (b) pattern of the nanofilm and leads prepared by electron beam lithography (c) Pt (15—62 nm)/Ti(5 nm) films deposited by the EB-PVD method (d) lithography resist lift-off and leave the Pt/Ti pattern on the SiO_2 layer (e) isotropic etching Ti film in Fig.1c and SiO_2 film etched out (f) nanofilm suspension by an anisotropic etching

表 1 本实验研究的 Pt 纳米薄膜的尺寸
Table 1 Size parameters of the studied Pt nanofilms measured by AFM and SEM

Size	Sample No.					
	1	2	3	4	5	6
Thickness d , nm	15.0	22.0	24.0	27.8	40.0	62.0
(AFM)						
Width w , nm	495.8	479.6	491.1	667.4	831.4	1228.0
(SEM)						
Length l , μm	8.9	5.6	5.4	9.4	6.0	8.9
(SEM)						

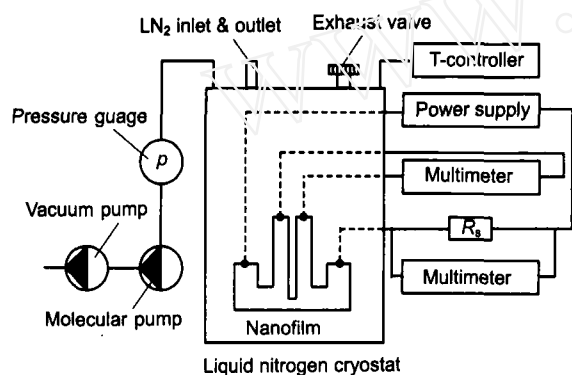


图 2 测量纳米薄膜热导率的实验系统示意图

Fig.2 Schematic of experimental setup measuring the thermal conductivity of the nanofilms

的辐射换热也可以忽略。由于纳米薄膜接线柱和 Si 基体以及恒温架为良好的接触并且具有较大热容量, 而实验中 Pt 膜的发热量仅为几个微瓦, 因此, 实验中悬空的 Pt 膜为具有均匀内热源的一维稳态导热。

1.3 热导率测量原理

对于 Pt 纳米薄膜一维稳态导热问题 (含内热源), 当给定加热功率 IU 和基体温度 T_0 时, 容易得到温度随薄膜长度方向位置 x 分布的解析解^[12]

$$T = T_0 + \frac{IU}{2wd\lambda}x - \frac{IU}{2lwd\lambda}x^2 \quad (1)$$

其中, λ 为 Pt 纳米薄膜在 T_0 时的面向热导率。沿薄膜长度方向进行积分, 不难得到薄膜相对于基体温度的平均温度, 并且可由四线法通过测量薄膜的电阻 R 获得。

$$R = R_0 + \frac{\beta R_s}{\lambda} \frac{l}{12wd} IU \quad (2)$$

其中, R_s 为温度 $T_s=273.2$ K 时的 Pt 纳米膜电阻, R_0 为薄膜在温度 T_0 时的电阻, β 为 Pt 膜的阻温系数。很明显, 在给定的恒温环境下, Pt 膜的电阻和加热功率成线性关系, 加热功率趋于 0 截距即为薄膜在 T_0 时的电阻

R_0 , 直线的斜率 $k = \frac{\beta R_s}{\lambda} \frac{l}{12wd}$ 。实验通过测量一系列加热功率时的薄膜电阻就可以计算薄膜的面向热导率, 其表达式为

$$\lambda = \frac{R_0}{k} \frac{\beta}{1 + \beta(T_0 - T_s)} \frac{1}{12wd} \quad (3)$$

2 实验结果与分析

2.1 晶粒尺寸

图 3 示出厚度分别为 15 nm 和 62 nm 的 2 个 Pt 薄膜的 XRD 图谱。图中存在的 111_{Ag} 衍射峰是因为 Pt 薄膜表面遗留有粘接导线用的 Ag 胶粒子, 这对分析 Pt 薄膜的晶粒尺寸大小没有影响。从图谱可以看到, 111_{Pt} 衍射峰有较宽的宽度, 62 nm 厚薄膜比 15 nm 厚薄膜的半峰宽度要窄, 随着纳米薄膜尺度的减小, 衍射峰宽化的现象反映出晶粒的平均尺寸也变小。

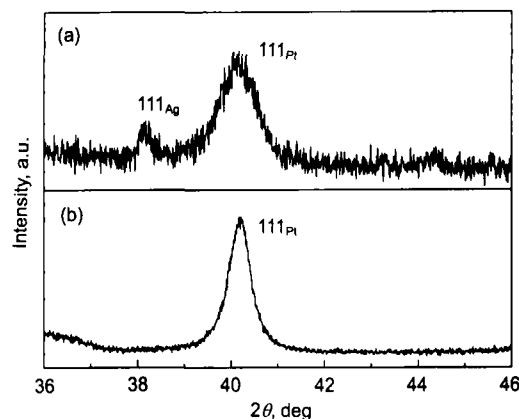


图 3 厚度分别为 15 和 62 nm 的 Pt 膜的 111 衍射峰对比

Fig.3 Comparison of 111 peaks in XRD patterns of Pt nanofilms with thicknesses of 15 nm (a) and 62 nm (b) (111_{Ag} peak comes from Ag particle in cement)

纳米薄膜晶粒的平均尺寸由 Scherrer 公式计算获得, 即

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4)$$

其中, D 为垂直于反射晶面的晶粒平均尺寸; k 为 Scherrer 常数 $k=0.89$; β 为衍射峰半高宽; θ 为 Bragg 角; $\lambda=0.1541$ nm, 为入射 X 射线波长。图 4 给出了不同薄膜厚度时的晶粒平均尺寸。可以看到以下明显的规律: (1) 随着 Pt 纳米薄膜厚度的增加, 晶粒的平均尺寸也随之增大并趋于定值; (2) 薄膜厚度在 30 nm 附近时是一个转折, 接近或超过 30 nm 时晶粒平均尺寸基本不变; 约为 20 nm 明显小于 30 nm 时的晶粒尺寸, 晶粒尺寸接近于薄膜的厚度。

2.2 薄膜的热导率

同样以厚度分别为 15 和 62 nm 的 2 个薄膜为例, 不同温度时测量得到的热导率如图 5 所示, 为比较图中亦给出 Pt 块材的数据。可以看到, 在整个温度范围内, 纳

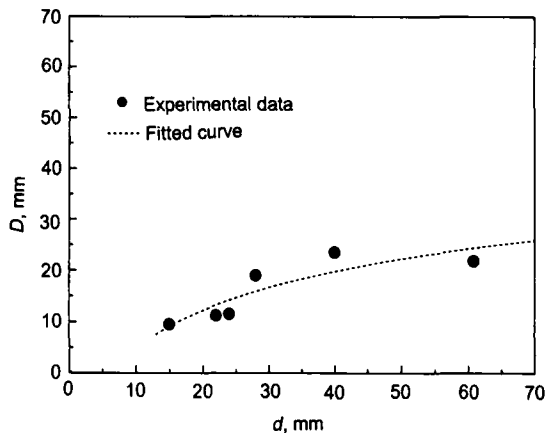


图4 晶粒尺寸随薄膜厚度的变化

Fig.4 Variation of the grain size (D) with Pt nanofilm thickness (d)

米薄膜的热导率都大大低于体材料的值,表现出非常显著的尺寸效应.在本文测量的温度范围内,纳米薄膜的热导率随着温度的升高而逐渐增大并在 300 K 左右趋于定值,而体材料的热导率随着温度的升高呈减小的趋势.对比薄膜和体材料的热导率值不难发现,薄膜导热性质的尺寸效应在低温时更为显著.另外, 15 nm 薄膜的热导率要比 62 nm 薄膜的小,说明薄膜厚度越小尺寸效应越显著.

温度为 300 K 时, Pt 纳米薄膜热导率随厚度的变化如图 6 所示,可以看出,随着薄膜的厚度增加,薄膜热导率也随之增大并趋于定值.值得注意的是, 30 nm 附近也是一个转折,薄膜厚度比较小时 ($d < 30$ nm),薄膜的热导率受薄膜厚度的影响较大;而薄膜厚度比较大时 ($d > 30$ nm),薄膜的热导率受薄膜厚度的影响很小.特别是随着薄膜的厚度的增加,纳米薄膜的热导率并不是趋于相应体材料的热导率值,而是比体材料的值低很多. 300 K 时 Pt 体材料的热导率为 $71.4 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,而薄膜厚度增加时趋于的定值约为 $35 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$.对于薄膜导热性质的尺寸效应,传统上认为薄膜厚度增加时尺寸效应也相应变小,从而使得薄膜的热导率随厚度的增加趋于体材料的值,本文的结果说明纳米薄膜热导率相对于体材料的降低现象不能完全归因于薄膜厚度减小所引起的尺寸效应.

当纳米薄膜厚度增大时,薄膜的面体比减小,因此薄膜表面对载热粒子(电子)的散射作用相对减弱,薄膜表面所引起的尺寸效应也减小.但另一方面,由于薄膜内部始终存在纳米尺度的晶粒,晶界也对载热粒子的散射存在不可忽略的影响.所以,当薄膜的厚度增大,薄膜表面对载热粒子的散射影响减小,晶界效应会成为影响纳米薄膜导热性质的主导因素.对比图 4 和图 6 可以看出,薄膜厚度小于 30 nm 时,由于薄膜厚度和晶粒尺寸都比较小,它们同时影响着薄膜的热导率,使得薄膜导热性质体现出

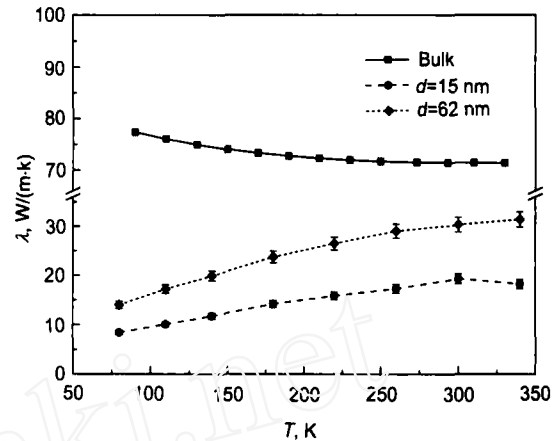


图5 不同温度时 Pt 纳米薄膜的热导率

Fig.5 Thermal conductivities of Pt nanofilms and bulk at different temperatures

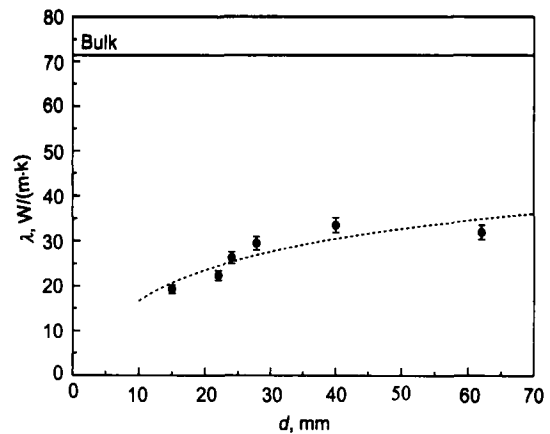


图6 300 K 时 Pt 纳米薄膜热导率随厚度的变化

Fig.6 Variation of the thermal conductivity of Pt nanofilm with thickness at 300 K

很强的尺寸依赖性;但薄膜厚度大于 30 nm 时,薄膜的热导率和厚度的关系不大,说明薄膜表面引起的尺寸效应比较小,由于此时薄膜内部的晶粒尺寸仍然很小并不再随薄膜的厚度发生变化.所以,晶界效应作为主导因素使得薄膜的热导率低于体材料的值并不随薄膜的厚度发生变化.可见,EB-PVD 制备纳米薄膜的导热性质是薄膜表面所引起的尺寸效应和薄膜内部的晶界效应综合作用的结果.

3 结论

EB-PVD 制备的 Pt 纳米膜的平均晶粒尺寸随着薄膜厚度的增加而增大并趋于定值.薄膜厚度小于 30 nm 时,晶粒尺寸接近于薄膜的厚度;薄膜厚度大于 30 nm 时,晶粒尺寸约为 20 nm.纳米薄膜的导热性质是薄膜表面所引起的尺寸效应和薄膜内部的晶界效应综合影响的结果,薄膜厚度比较小时 ($d < 30$ nm),薄膜的热导率受薄膜厚度的影响较大;而薄膜厚度比较大时 ($d > 30$ nm),薄膜的热导率受薄膜厚度的影响很小.由于晶界效应,纳

米薄膜的热导率随着薄膜的厚度增加并不是趋于体材料的热导率值。

参考文献

- [1] Guo Y, Chang G R, Ma S L, Xu K W. *Acta Metall Sin*, 2005; 41: 985
(郭岩, 畅庚榕, 马胜利, 徐可为. 金属学报, 2005; 41: 985)
- [2] Pei Z L, Zhang X B, Wang T G, Gong J, Sun C, Wen L S. *Acta Metall Sin*, 2005; 41: 84
(裴志亮, 张小波, 王铁钢, 宫骏, 孙超, 闻立时. 金属学报, 2005; 41: 84)
- [3] Fu E G, Zhuang D M, Zhang G. *Acta Metall Sin*, 2005; 41: 333
(付恩刚, 庄大明, 张弓. 金属学报, 2005; 41: 333)
- [4] Tien C L, Majumdar A, Gerner F M. *Microscale Energy Transport*. Washington, D C: Taylor & Francis, 1997: 1
- [5] Fujii M, Zhang X, Xie H Q, Ago H, Takahashi K, Ikuta T, Abe H, Shimizu T. *Phys Rev Lett*, 2005; 95: 065502
- [6] Zhang X, Fujiwara S, Fujii M. *Int J Thermophys*, 2000; 21: 965
- [7] Vashaee D, Shakouri A. *Phys Rev Lett*, 2004; 92: 106103
- [8] Fukushima A, Yagami K, Tulapurkar A A, Suzuki Y, Kubota H, Yamamoto A, Yuasa S. *Jpn J Appl Phys*, 2005; 44: L12
- [9] Cahill D G, Ford W K, Goodson K E, Mahan G D, Majumdar A, Maris H J, Merlin R, Phillpot S R. *J Appl Phys*, 2003; 93: 793
- [10] Feng X L, Li Z X, Guo Z Y. *Chin Phys Lett*, 2001; 18: 416
- [11] Stewart D, Norris F M. *Microscale Thermophys Eng*, 2000; 4: 85
- [12] Zhang X, Xie H Q, Fujii M, Ago H, Takahashi K, Ikuta T, Abe H, Shimizu T. *Appl Phys Lett*, 2005; 86: 171912
- [12] Zhang X, Fujii M, Takahashi K, Ikuta T. In: *Proc 26th Japan Symp on Thermophysical Properties*, Tsukuba, Japan: JSTP, 2005: 349