

# 纳米孪晶纯铜的强度和导电性\*

申勇峰 卢磊<sup>†</sup> 陈先华 钱立华 卢柯

(中国科学院金属研究所沈阳材料科学国家实验室 沈阳 110016)

**摘要** 强度和导电性是金属材料的两个至关重要的性能. 常用的金属材料强化方式往往是在提高强度的同时使材料的导电性能明显损失. 文章介绍了采用脉冲电解沉积技术制备出具有高密度孪晶片层结构的纯铜薄膜. 这种具有纳米尺度的孪晶片层结构的纯铜材料不仅具有非常高的拉伸强度, 同时还具有非常高的导电性. 拉伸实验表明, 当孪晶片层平均厚度小到 15 nm 时, 样品的拉伸屈服强度可达 900 MPa, 断裂强度高达 1068 MPa(约为普通纯铜的 10 倍以上), 并具有与无氧高导铜相当(97% IACS)的室温电导率.

**关键词** 纯铜, 超高强度, 导电性, 纳米孪晶

## Ultrahigh strength and high electrical conductivity of copper with nanometer sized twins

SHEN Yong-Feng LU Lei<sup>†</sup> CHEN Xian-Hua QIAN Li-Hua LU Ke

(Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Science, Shenyang 110016, China)

**Abstract** One of the critical problems in metallic materials is how to enhance their strength while keeping their conductivity. The prevalent strengthening methods employed usually lead to a pronounced decrease in conductivity. In this study, high-purity Cu foil samples with high density nanometer sized twins were synthesized by means of a pulsed electro-deposition technique. For Cu samples with an average twin lamellar thickness of 15 nm, the tensile yield strength could be as high as 900 MPa, and the ultimate tensile strength was 1068 Mpa, which is about 10 times higher than that of coarse grained Cu. The most interesting phenomenon is that this sample also retains a very high conductivity comparable to that of pure Cu.

**Key words** pure copper, ultrahigh strength, conductivity, nanometer twins

## 1 引言

工业应用中的金属材料往往要求其具有较高强度的同时具有较高的导电性. 常规的高导电性材料, 如纯金属 Ag, Cu 等, 其强度却比较低(小于 100 MPa). 通过多种强化方式(如晶粒细化、冷加工、固溶强化等)可以使材料的强度提高, 但往往会在材料中引入大量的缺陷. 缺陷的增加会显著增大对电子的散射作用, 这样, 上述各种强化方式在提高金属材料强度的同时, 造成了金属的导电性能大幅度下降<sup>[1, 2]</sup>. 例如, 通过固溶强化生成铜合金可以使纯铜

的强度提高 2—3 倍, 然而其导电性能仅有纯铜的 10%—40%<sup>[3]</sup>. 因此, 实现金属材料的高强度和导电性是长期以来亟待解决的问题. 孪晶界是一种特殊的共格晶界, 它能够像普通晶界一样有效地阻碍位错运动<sup>[4, 5]</sup>, 但是孪晶界的电阻比普通大角晶界要小一个数量级. 所以我们设想, 如果可通过特殊制备技术制备出具有高密度孪晶界的材料, 是否可

\* 国家自然科学基金(批准号 50021101, 50201017, 90206044)、国家重点基础研究发展计划(批准号: G1999064505)、德国马普金属研究所资助项目

2004-11-18 收到

<sup>†</sup> 通讯联系人. Email: llu@imr.ac.cn

以利用这种高密度孪晶界来强化材料,同时这种孪晶组织又不会对材料的电阻产生较大影响?本工作就是基于此想法,利用脉冲电沉积技术制备出具有高密度孪晶组织的纯铜样品,并研究其强度与导电性能。

## 2 实验方法

本研究采用脉冲电沉积技术制备具有高密度纳米孪晶片层结构的纯铜样品。电解液采用  $\text{CuSO}_4$  溶液,阳极为纯铜(99.99%),阴极为表面镀有 Ni-P 非晶态合金层的铁片。峰值电流密度为  $0.5\text{A}/\text{cm}^2$ ,通电时间  $t_{\text{on}} = 0.02\text{s}$ ,断电时间  $t_{\text{off}} = 0.2\text{s}$ ,溶液 pH 值为 1。制备出的高纯铜箔尺寸为  $20 \times 10 \times 0.06\text{mm}^3$ ,纯度为 99.998%,密度为  $8.93 \pm 0.03\text{g}/\text{cm}^3$ 。脉冲电沉积技术具有高的峰值电流密度并且电流的通/断时间可以调整,可以使电解过程在较短的时间间隔内(0.02s)以较高的电流密度(比直流电沉积高几个数量级)进行,这样在通电时段获得很高的沉积率。在沉积后极度贫化的铜阴极附近的  $\text{Cu}^{2+}$  浓度,通过较长时间的断电(0.2s)得到有效恢复,以利于下一次脉冲沉积。由于通电时段的高电流密度,脉冲电沉积可以增加形核密度,断电间隔则会促使形核并且阻止晶粒长大,因而促进了高密度孪晶形成。

样品的结构表征在 JEM2000EX II 型及 JEM2010 型透射电子显微镜(TEM)上完成。用电火花线切割机将样品切割成图 2 中插图所示的拉伸样品,经抛光等表面处理工序后,样品厚度在光学显微镜下测量为  $16\text{--}25\ \mu\text{m}$ ;单向拉伸试验在 Tytron 250 型力学性能测试系统上进行,采用 MTS LX300 型非接触式激光测位仪标定样品的塑性。应用常规的四探针技术测量样品的低温直流电阻(0—300 K),所用的样品尺寸在光学显微镜下测量,分别为长 1 mm,宽  $100\ \mu\text{m}$ ,厚度经 Cambridge JSM-6301F 型扫描电子显微镜(SEM)测量为  $4\ \mu\text{m}$ 。

## 3 实验结果及讨论

透射电子显微镜观察发现,脉冲电沉积所得到的纯铜样品由不规则形状随机取向的晶粒构成(大多类等轴晶形状),晶粒尺寸在  $100\ \text{nm}\text{--}1\ \mu\text{m}$  之间,平均为  $400\ \text{nm}$ ,如图 1(a)所示。孪晶的宽度在几个纳米到大约  $150\ \text{nm}$  之间,平均宽度约  $15\ \text{nm}$ ;孪晶的长度在  $100\ \text{nm}\text{--}1\ \mu\text{m}$  之间[图 1(b)]。高密度的生长孪晶将亚微米级的晶粒分割成在厚度上呈纳米

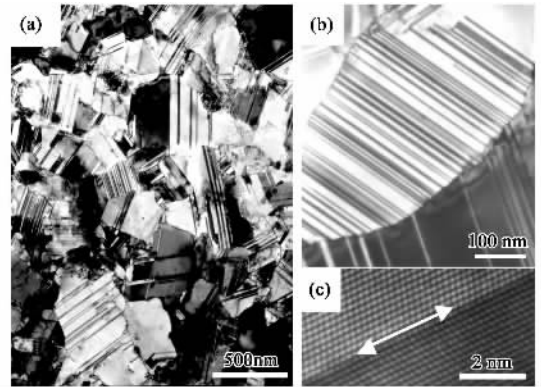


图1 脉冲电沉积法制备的纳米孪晶纯铜的结构 (a)和 (b)是透射电子显微镜下观察到的样品及孪晶形貌 (c)是高分辨电镜下观察到的孪晶的原子结构,双箭头所示方向为孪晶界

量级的孪晶/基体片层状结构。高分辨电镜观察表明,大多数孪晶界是完全共格的[图 1(c)];在大多数孪晶中并未发现晶格位错[图 1(b)和(c)],这与 X 射线衍射分析所显示的样品无微观应变的结果相一致。退火实验研究沉积态样品中孪晶的热稳定性,发现当等温退火温度高于  $250^\circ\text{C}$  时(保温时间约 300s)孪晶片层开始变厚。

图 2 是具有孪晶结构的 Cu 样品在室温下的拉伸曲线。样品 B 的平均孪晶宽度为  $90\ \text{nm}$ ,其屈服强度  $500\ \text{MPa}$ ,断裂强度  $535\ \text{MPa}$ 。样品 A 中平均孪晶宽度减小到  $15\ \text{nm}$ ,其屈服强度高达  $900\ \text{MPa}$ ,断裂强度达到  $1068\ \text{MPa}$ 。将制备的具有高密度纳米孪晶结构的高纯铜箔在真空中  $900^\circ\text{C}$  退火 48h,得到的铜样品晶粒尺寸大于  $100\ \mu\text{m}$ (密度不变,为  $8.93 \pm 0.03\text{g}/\text{cm}^3$ );其拉伸结果如图 2(曲线 CG-Cu)。可见高密度纳米孪晶铜的强度比粗晶铜的高 10 倍以上,相当于超强钢的强度。此值也高于现已报道的晶粒尺寸为纳米量级的纯铜样品的强度值(曲线 IGC-Cu)<sup>[6,7]</sup>。所测量的该样品的弹性应变与单晶铜晶形的值相当(约 1%—2%<sup>[8]</sup>)。这比粗晶铜的弹性应变( $\sim 10^{-4}$ )要高很多。而且,该样品的塑性也随样品中孪晶密度增加而增大,当孪晶的平均宽度为  $90\ \text{nm}$  时,样品的延伸率约 3%,而当平均孪晶宽度减小到  $15\ \text{nm}$  时,其延伸率大于 13%,远高于由文献报道的纳米多晶铜(曲线 IGC-Cu)的塑性( $<3\%$ )<sup>[9]</sup>。塑性变形阶段所出现的轻微应变硬化表明,在样品断裂前的塑性应变过程中有位错累积。

微观结构分析表明,变形过程中位错与孪晶界的相互作用对材料的强度和塑性起着关键作用<sup>[10]</sup>。通常,变形过程中,晶界和三叉晶界是位错最容易形

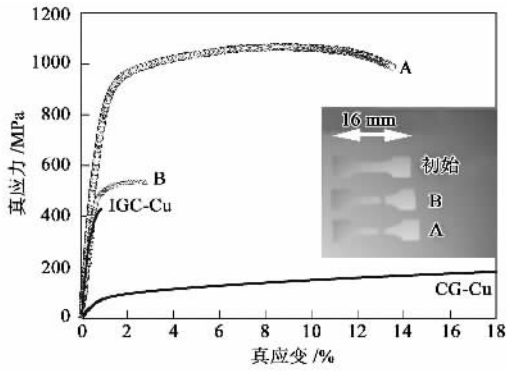


图2 纳米孪晶纯铜的单向拉伸试验的真应力-应变曲线(A和B分别是孪晶片层平均厚度15 nm及90 nm的样品的拉伸曲线;IGC-Cu是用惰性气体冷凝法制备的晶粒尺寸为28 nm的样品的拉伸曲线<sup>[6]</sup>;CG-Cu是粗晶铜的拉伸曲线.插图显示了拉伸试样在拉伸前后的形貌)

核的地方.形核位错向晶内运动,将会遇到晶粒内部大量的生长孪晶界,这些孪晶界会阻碍位错的进一步运动.但是,那些被孪晶界封堵的位错在滑移带截面产生应力集中而发生分解,生成新的可以穿过孪晶的位错,这种位错反应需要有外加能量时才能进行,从而导致了金属强化,同时也保证了材料的塑性变形继续进行.利用原位电镜观察纳米晶铜的变形过程,也发现孪晶界能有效地阻碍运动位错,从而强化金属<sup>[11]</sup>.因此,孪晶可以看作是位错运动的内部障碍,这与晶界的强化作用相似.本研究中所观察到的纳米孪晶纯铜的高拉伸塑性是由于孪晶界所吸收的高密度的位错.

从 Mannan 等人分别对铜的普通大角晶界和孪晶界的电阻的研究结果<sup>[12-14]</sup>,我们可以得出如图3所示的结论:即分别由普通大角晶界和孪晶界组成的两种多晶铜材料,当晶粒尺寸或平均孪晶片层厚度在微米量级时,两者的室温电阻率并无明显差异,而当晶粒尺寸或平均孪晶片层厚度小于30 nm时,由普通大角晶界构成的材料,室温电阻率随晶粒尺寸的减小而明显增大,当晶粒尺寸减小到5 nm时,它的室温电阻率增加了约10倍;而由孪晶界构成的材料,当平均孪晶片层减小到5 nm时,其室温电阻率仅有微小的增加.

图4是平均孪晶宽度为15 nm的沉积态纯铜样品与完全退火态粗晶铜(晶粒尺寸大于100 μm)的电阻率-温度曲线.可以发现在整个温度区间内,纳米孪晶铜的电阻率与粗晶铜的电阻率非常接近,重复试验证明,纳米孪晶铜的室温电阻率( $\rho_{293K}$ )为

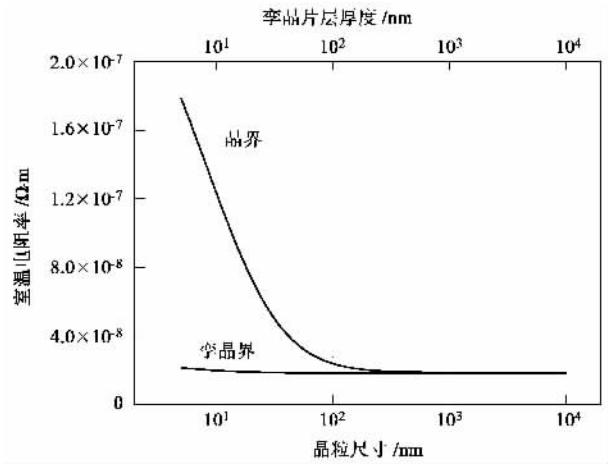


图3 普通大角晶界及孪晶界的室温电阻率与晶粒尺寸或平均孪晶片层厚度间的关系

$(1.75 \pm 0.02) \times 10^{-8} \Omega \cdot m$ ,粗晶铜为 $(1.69 \pm 0.02) \times 10^{-8} \Omega \cdot m$ [无氧高导电性铜(OFHC)为 $(1.67 \pm 0.02) \times 10^{-8} \Omega \cdot m$ ].这表明纳米孪晶铜的室温导电性能是国际退火态铜标准(IACS)的 $96.9 \pm 1.1\%$ ,与无氧纯铜的导电性能相差不到5%.在室温测量的纳米孪晶铜及粗晶铜的电阻温度系数分别是 $6.78 \pm 0.10 \times 10^{-11} K^{-1}$ 及 $6.90 \pm 0.10 \times 10^{-11} K^{-1}$ ,两者均与文献[1]所给出的OFHC铜的 $6.8 \times 10^{-11} K^{-1}$ 之值吻合得很好.在70 K以上,两种样品的电阻率均随温度降低而线性降低;低于70 K时,由于在此温度范围内晶界对电子的散射作用起主导作用,温度与电阻率不再线性相关.当温度达到2 K时,两种样品的残余电阻的差异约为 $(6.8 \pm 1.0) \times 10^{-10} \Omega \cdot m$ ,表明在纳米孪晶样品中存在细化的晶粒(亚微米级晶粒尺寸)及超细的亚结构(纳米孪晶膜).在同样条件下测量磁控溅射法制备的纳米铜膜(由大角晶界构成,平均晶粒尺寸为15 nm)的电阻率(图4).可以发现该3D纳米样品的电阻率在整个温度范围内要比纳米孪晶铜样品的电阻率至少要高一个数量级.

由于在金属中晶体缺陷是作为传导电子的散射中心,所以晶体缺陷数量的增加将导致电阻的增大.实验观察表明,金属的总电阻( $\rho_{total}$ )由热振动所产生的电阻( $\rho_t$ ),杂质引入的电阻( $\rho_i$ )以及诸如位错和晶界等晶格缺陷所产生的电阻( $\rho_d$ )三部分组成,即Matthiessen定律<sup>[15]</sup>:

$$\rho_{total} = \rho_t + \rho_i + \rho_d \quad (1)$$

将沉积态纳米孪晶铜的电阻与粗晶铜的电阻作比较,发现两者的惟一差异存在于晶格缺陷一项.由于

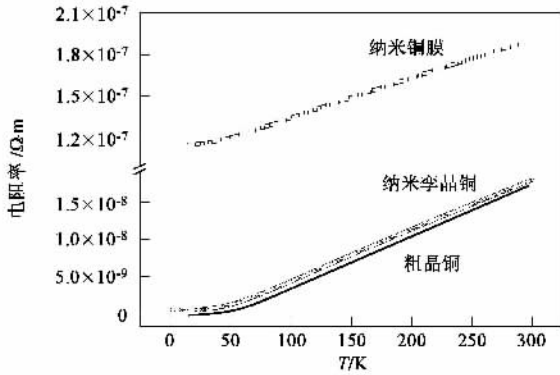


图4 在2—296K温度范围内测量的纳米孪晶铜样品(nano-twin Cu)及粗晶铜(coarse-grained Cu)样品的电阻率( $\rho$ )与温度的相关性曲线。作为比较,同时给出了用磁控溅射法制备的纳米铜膜(nano Cu)的电阻率

两种样品的位错密度的差异可以忽略,所以纳米孪晶铜的电阻增量可归因于晶界和孪晶界的贡献。室温中所测定的铜的晶界电阻率<sup>[12]</sup>及层错电阻率<sup>[13]</sup>分别是  $3.6 \times 10^{-16} \Omega \cdot \text{m}^2$  和  $3.4 \times 10^{-17} \Omega \cdot \text{m}^2$ 。共格孪晶界的电阻率约为层错电阻率的一半<sup>[14]</sup>,在铜中该值为  $1.7 \times 10^{-17} \Omega \cdot \text{m}^2$ 。纳米孪晶铜样品中,单位体积中总的晶界面积及总的孪晶界面积经估算分别为  $3.8 \times 10^6 \text{m}^{-1}$  和  $5.0 \times 10^7 \text{m}^{-1}$ ;此两种缺陷所引入的电阻率经计算分别为  $1.4 \times 10^{-9} \Omega \cdot \text{m}$  及  $0.8 \times 10^{-9} \Omega \cdot \text{m}$ ,该值与本实验的差值( $0.7 \pm 0.4$ )  $\times 10^{-9} \Omega \cdot \text{m}$  非常相近。尽管孪晶界的面积远大于晶界的面积,但在该样品中孪晶界所引入的电阻远小于由晶界引入的电阻。因此可以认为,所增加总电阻的主要来源是样品中所存在的晶界及高密度的孪晶界。

## 4 结束语

通过塑性变形来强化金属是物理冶金的经典主题,也是材料研究的主旋律。本研究用脉冲电沉积技

术制备出具有纳米尺寸孪晶结构的纯铜,发现其中高密度的纳米孪晶片层可以使金属的强度显著提高,而且其导电性能几乎不损失。

利用纳米尺寸孪晶实现纯铜的超高强度和超导性是其他强化技术很难达到的,研究结果证明,通过在纳米尺度上的结构设计可以从本质上优化材料的性能和功用。该技术不但为材料的强化和高强度高导材料的研制开辟了一个新领域,而且将对相关工业应用领域产生重要推动作用,如超导磁铁技术、电力传输系统、机电装备及微机电系统等。此项成果也将对纳米材料技术的发展产生重要影响。

## 参 考 文 献

- [1] Brandes E A, Brook G B. *Smithells Metals Reference Book*. Oxford OX2 8DP: Butterworth - Heinemann, Linacre House, Jordan Hill, 1998
- [2] Pry R H, Hennig R W. *Acta Metal.*, 1954 2(3) 318
- [3] Callister D W. *Materials Science and Engineering, An Introduction*. New York: Wiley, 2000
- [4] Christian J W, Mahajan S. *Prog. Mat. Sci.*, 1995 39(1) 1
- [5] Dahlgren S D *et al.* *Thin Solid Films*, 1977 40 345
- [6] Sanders P G, Eastman J A, Weertman J R. *Acta Mater.*, 1997 45(10) 4019
- [7] Wang Y, Chen M, Zhou F *et al.* *Nature*, 2002 419(6910): 912
- [8] Brenner S S. *J. Appl. Phys.*, 1956 27(12) 1484
- [9] Koch C C, Morris D G, Lu K *et al.* Ductility of nanostructured materials. In: *MRS Bull.* 1999, 54
- [10] Lu L, Shen Y F, Chen X H *et al.* *Science*, 2004, 304(5669) 422
- [11] Youngdahl C J, Weertman J R, Hugo R C *et al.* *Scripta Mater* 2001 44(8) 1475
- [12] Mannan K M, Karin K R. *J. Phys. F: Metal Phys.*, 1975 5: 1687
- [13] Yoshinaga H. *Phys. Stat. Sol.*, 1966 18 625
- [14] Nakamichi I. Electrical resistivity and grain boundaries in metals. In: *Materials Science Forum*, 1996, 47
- [15] Callister W D. *Fundamentals of materials science and engineering*. New York: John Wiley & Sons Inc., 2001. 374

## 封 面 说 明

采用气相沉积方法在液相基底表面成功制备了一种具有近似自由支撑的新型铁薄膜系统。该薄膜的生长机制服从所谓的二阶段生长模型:沉积铁原子在液相基底表面首先成核并凝聚成准圆形原子团簇,然后这些原子团簇在液体表面做无规扩散和旋转运动,从而形成分枝状凝聚体(上图),并随着薄膜名义厚度的增加,分枝状凝聚体逐渐相互连接成网状薄膜,最终形成连续的致密薄膜。在连续的透明铁薄膜中观察到了具有特征准周期的带状有序结构(中图),该结构直接反映了铁薄膜中的内应力分布。连续的金属色薄膜表现出了奇特的低温磁性(下图)。这些奇异的物理现象均与液相基底的物理特性密切相关。详细报道见本期第362页。

(浙江大学物理系 叶全林 许晓军 叶高翔)