

# 同质和异质纳米尺度材料互连的界面冶金及结合机理研究进展

张宏强<sup>1\*</sup>, 林路禅<sup>2</sup>, 邢松龄<sup>2</sup>, 白海林<sup>2</sup>, 彭鹏<sup>1</sup>, 康慧<sup>1</sup>, 郭伟<sup>1</sup>, 刘磊<sup>2</sup>

<sup>1</sup>北京航空航天大学机械工程及自动化学院, 北京 100191;

<sup>2</sup>清华大学机械工程系, 摩擦学国家重点实验室, 北京 100084

**摘要** 纳米科技的快速发展对组装纳米结构单元并实现具有复杂功能系统的技术提出高的要求, 而纳米材料的互连是这项技术的基础, 也是纳米级产品集成的基础。本文综述了纳米连接领域的最新进展, 特别是各种同质和异质纳米材料之间的互连机理。首先, 介绍了纳米材料的互连概念, 重点论述了在同质纳米材料烧结互连、冷焊互连、辐照互连以及液相环境中的纳米互连的行为过程和连接机理, 涉及零维和一维纳米材料; 其次, 对金属-金属和金属-非金属两种异质纳米材料的互连机理及应用进行论述; 最后, 针对当前同质和异质纳米材料互连研究现状, 指出纳米材料互连研究面临的挑战并分析其发展前景。

**关键词** 激光技术; 纳米材料; 互连; 界面冶金; 结合机理

**中图分类号** O436 **文献标志码** A

**doi:** 10.3788/CJL202148.0802002

## 1 引言

纳米材料在太阳能电池、生物检测、传感器、信息存储与传输等领域受到了广泛关注。然而, 已有研究中纳米材料的使用方式及组合构造方式相对比较单一, 且结构与外部单元的沟通也只限于简单的机械接触, 很多纳米材料自身优异的电学、光学和磁学等性能并没有得到充分发掘和利用<sup>[1-4]</sup>。纳米科技的快速发展对组装纳米结构单元并实现具有复杂功能系统的技术提出了越来越高的要求, 而纳米材料的互连是这项技术的基础, 也是纳米级产品集成的基础。纳米材料互连或连接的目的是实现纳米材料之间的冶金和集成, 通过单元互连, 所得结构的功能将极大丰富, 已受到广泛关注并成为国际研究热点、学科前沿<sup>[5-7]</sup>。

对于单一或少数纳米材料, 材料之间的互连不仅能在纳米尺度构造结构以展现出特定的光、电性能, 同时也能与外部连接形成互连结构, 从而输出自身的性能, 因此纳米连接成为决定器件制造及性能

的关键技术之一<sup>[8-9]</sup>。本文将重点围绕纳米尺度材料互连的最新研究成果, 尤其是各种不同纳米材料的烧结、冷焊和激光纳连接的研究现状, 包括纳米连接中涉及的外部作用(力、热、光、电等)和所采用的先进表征及原位观测技术。从零维到一维纳米材料, 从同质到异质, 从固相到液相, 从原位观测到数值模拟等方面, 综述了同质与异质纳米材料互连的机理, 指出纳米尺寸互连技术应用面临的挑战, 并分析其发展前景。

## 2 纳米尺度材料互连的概念

纳米材料是指某一维方向尺寸处于 1~100 nm 或者由它们作为基本组成单元的材料。当尺度小于 100 nm 时, 材料就会呈现出独特的电学、光学和磁学等特性, 这是因为材料自身具有表面、量子尺寸和宏观量子隧道等效应<sup>[10-11]</sup>。按被连接材料(或称母材、结构、基材和器件)的尺寸来划分, 若被连接材料至少在某一维方向的尺寸为 nm 量级时, 称为纳米连接, 简称“纳连接”<sup>[12]</sup>。

收稿日期: 2020-12-01; 修回日期: 2021-01-14; 录用日期: 2021-02-24

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFB1104900)、国家自然科学基金(52005022)

\*E-mail: zhanghq@buaa.edu.cn

纳米材料互连是较为先进的微纳制造技术, 主要面向微纳器件。针对互连后结构尺度的变化, 当前纳米材料互连主要是指互连过程发生的主体对象为纳米尺度的材料, 且材料之间克服了边界障碍实现结合<sup>[12-15]</sup>。纳连接的本质是材料之间的结合, 常规连接方法中提供力/热的方式在纳连接中仍适用<sup>[11]</sup>。相对于传统宏观尺度下材料之间的连接, 纳米材料之间也可以通过相似的作用方式使得材料发生熔融或相互扩散等获得有效接头<sup>[16-18]</sup>。

纳米材料的表面效应使材料表面具有较高的表面能, 表面原子的配位不足导致材料内部形成大量的原子悬空键和不饱和键, 因此这些表面原子具有很高的活性, 在较低的外部能量输入下极易与其他原子结合<sup>[19]</sup>。在纳米尺度互连过程中, 不同组元的表面原子在外部作用下克服初始的状态差异实现相互结合, 甚至实现一定原子层的互扩散, 从而得到有效接头<sup>[20]</sup>。

### 3 同质纳米尺度材料互连

近年来, 科研人员已经开展了大量关于纳米尺度材料互连的研究<sup>[21-25]</sup>。掌握纳米颗粒的互连途径和理解其互连机理对于纳米晶体自组装器件的设计和实现极为重要。纳米材料本身的尺度效应将带来较高的原子表面活性, 使其具有较强的迁移能力。随着粒径的减小, 曲率逐渐增加, 纳米材料表面原子接触后易发生自蔓延迁移, 且在毛细力的作用下发生扩散互连。通常纳米材料的互连情况可分为两类: 1) 在熔化温度以上, 大量纳米颗粒熔化并互连<sup>[26]</sup>; 2) 在熔化温度以下, 一对或一组纳米结构的粒子在接触时不熔化但也会互连<sup>[27]</sup>。

#### 3.1 同质纳米材料的烧结互连

利用纳米尺寸效应, 纳米金属颗粒的烧结温度将远低于块体金属熔点, 在较低的温度下通过烧结互连, 扩散形成冶金结合界面, 实现低温连接。纳米颗粒的烧结过程与常规金属粉体烧结过程一致, 包括烧结初期的黏结、中期的烧结颈长大和致密化, 以及烧结末期的闭孔隙球化和缩小。同时, 纳米颗粒烧结具有自身的特点, 包括颗粒预先团聚、堆垛密度低以及烧结速率快等。颗粒系统自由能的降幅就是烧结的驱动力, 包括烧结颈长大、颗粒表面平直化及总表面自由能减小等<sup>[28]</sup>。

烧结初始阶段, 颗粒形成紧密堆积的排列, 且被表面活性剂间隔开。当温度升高, 活性剂分子分解, 颗粒开始聚集, 此时颗粒间烧结颈形成, 并受到表面

原子扩散的驱动, 表面积减小。当升至某一温度时, 纳米颗粒开始结合在一起。当团聚体停止生长时, 团聚体中已包含多个晶粒。当温度升至较高温度且长时间保温时, 晶粒生长继续, 如图 1 所示。因此, 纳米尺度颗粒在初始加热阶段会出现聚集, 在高温和长时间烧结后, 晶粒明显长大并逐渐形成互连结构<sup>[29]</sup>。

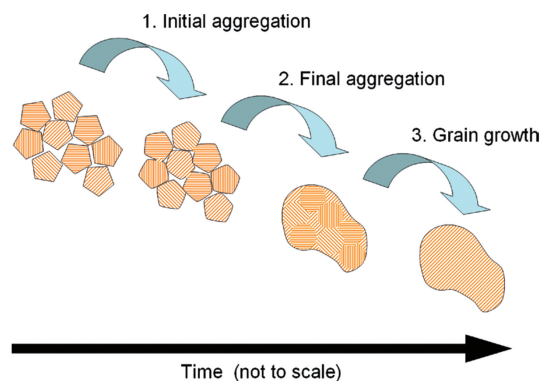


图 1 Au 纳米颗粒互连过程示意图<sup>[29]</sup>

Fig. 1 Schematic showing the mechanisms of coalescence for Au nanoparticles<sup>[29]</sup>

纳米颗粒互连过程的表征极为重要, 原位透射电子显微镜 (TEM) 技术从微观角度为颗粒互连提供了直观认识。图 2 所示为一个孪晶 (I) 和一个单晶 (II) 纳米 Au 颗粒互连过程中晶体结构的演变<sup>[30]</sup>。在最初的 23.9 s 内, 颗粒 II 通过旋转并隐藏了 (111) 面和 (200) 面, 两个颗粒间生成了一个新晶面, 其晶格介于 (111) 和 (200) 面之间。在 31.9 s 时, 这个新相向右弯曲, 与颗粒 I 的 (111) 面融合, 然后整个粒子沿其长轴旋转, 直到 36.1 s 才显示 (111) 面。此后, 颗粒开始改变其形状以最小化其表面能。从两个晶体的体积比来看, 颗粒的边界通过互连而成。

纳米颗粒互连是晶体生长和纳米级团聚中的重要现象。为了防止团聚, 通常在纳米颗粒表面制备有机物包覆层<sup>[31-32]</sup>。若有机层较厚, 颗粒被包裹, 接触面积有限, 将会形成链状的烧结结构, 即随着烧结的进行, 近似球形的纳米颗粒被拉长。若有机包覆层较薄, 有机物的阻碍作用减弱, 烧结后形成网状的结构<sup>[33]</sup>。图 3 是在烧结温度为 300 °C 时烧结获得的互连接头横截面微观组织<sup>[34]</sup>。互连接头中的烧结 Ag 层是典型的多孔结构, 这是因为纳米 Ag 焊膏中的稀释剂和黏结剂等有机物在烧结过程中逐渐分解挥发, 包裹的颗粒逐渐被“释放”出来, 从而导致相邻的颗粒接触部位形成烧结颈。通过表面扩散烧结颈逐渐长大, 并与周围的颗粒连接在一起形成网状

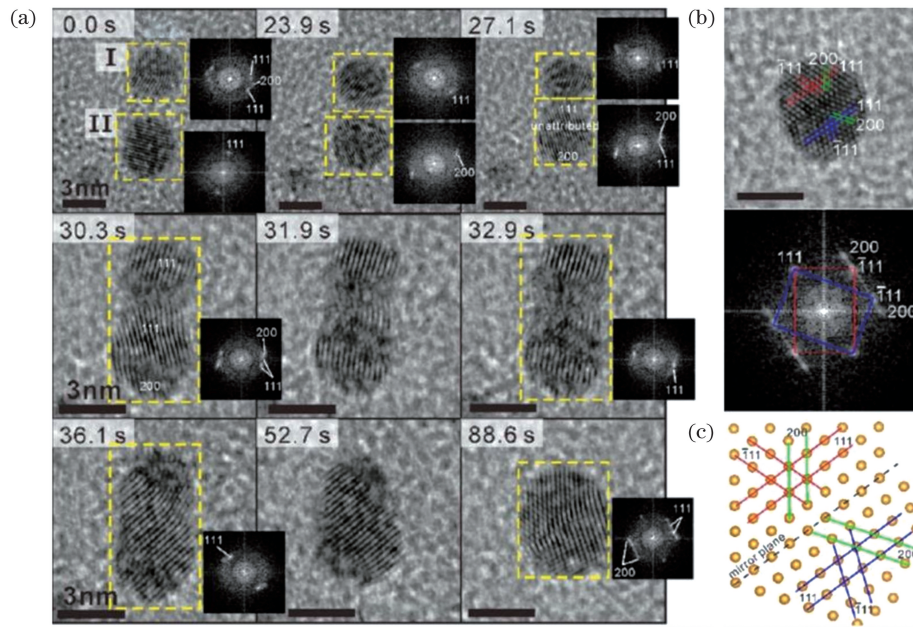


图 2 Au 纳米颗粒互连<sup>[30]</sup>。(a) Au 纳米颗粒互连过程中的高分辨 TEM 图像, 插图是所选区域的快速傅里叶变换 (FFT) 图像; (b) 互连的 Au 纳米颗粒的最终结构和 FFT 图像; (c) (111) 双晶面的互连示意图  
 Fig. 2 Coalescence of two Au nanoparticles<sup>[30]</sup>. (a) TEM images of two Au nanoparticles during the fusion process, the insets are FFT images of selected areas; (b) final structure (136.1 s) of the coalesced Au nanoparticles with its FFT image; (c) coalescence schematic of the (111) twin plane

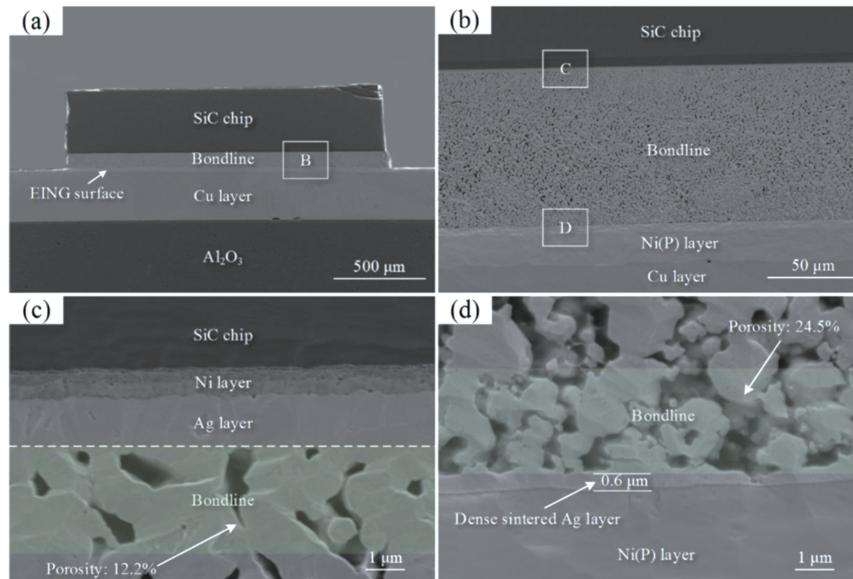


图 3 Ag 纳米颗粒 300 °C 烧结互连的芯片接头横截面<sup>[34]</sup>。(a) 宏观截面图; (b) B 区域放大图; (c) SiC 芯片/互连层界面; (d) 互连层/基板界面

Fig. 3 Die attachment sintered at 300 °C using nano-Ag paste<sup>[34]</sup>. (a) Overview; (b) the enlarged view of region B; (c) the SiC chip/bondline interface; (d) the bondline/DBC substrate interface

的多孔烧结组织。因为烧结温度并不高, 且时间较短, 多孔结构内部难免会有残留的有机物, 而这些残留的有机物将会影响互连器件在服役过程中的可靠性<sup>[35]</sup>。

针对金属表面有机物影响烧结质量的问题, 清

华大学的邹贵生教授课题组将采用脉冲激光沉积 (PLD) 技术制备的疏密纳米结构薄膜作为连接材料, 从而克服了有机物残留的问题。疏松的纳米颗粒层具有超大的可变形性, 可用于界面间隙填充; 紧凑的纳米颗粒层可与表面牢固结合。所得到的纳米

材料除了不存在有机物外, 内部紊乱的晶格极大地加速了互连过程, 即使在室温下该结构也显示出适用于器件级集成的普遍适用性, 总体性能优于大多

数同类产品<sup>[36-37]</sup>。这种纳米结构的性能已在包括纸基发光二极管和 SiC 功率模块中得到了验证, 如图 4 所示。

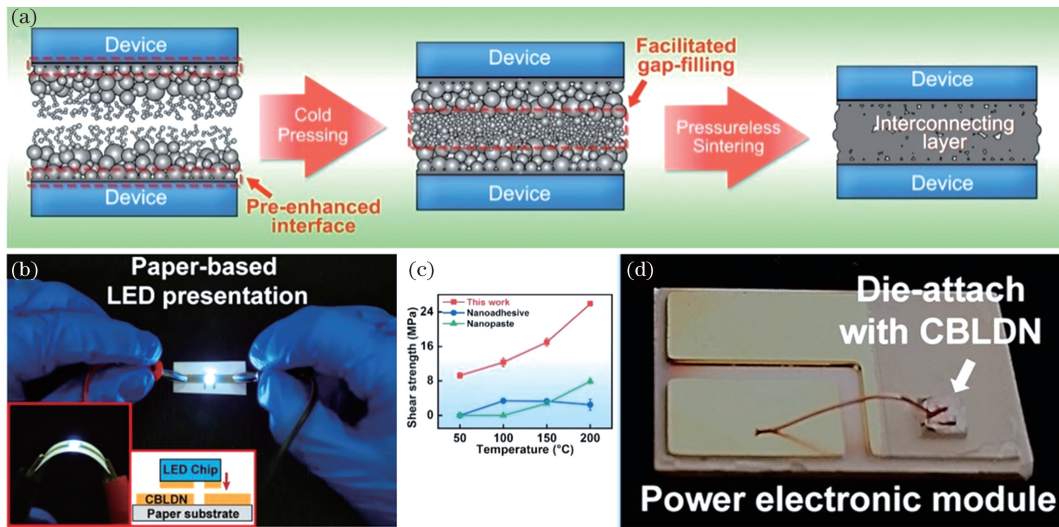


图 4 PLD 制备纳米结构薄膜并作为连接材料<sup>[36]</sup>。(a)连续沉积致密的和疏松的纳米颗粒层(CBLDN)烧结互连示意图; (b)互连的纸基 LED 器件;(c)互连接头强度;(d)互连的 SiC 功率模块

Fig. 4 PLD prepared nanostructured films and used as bonding materials<sup>[36]</sup>. (a) Cooperative mechanism of the CBLDN; (b) paper-based LED using the CBLDN; (c) shear strength of joints; (d) SiC power module using the CBLDN

分子动力学模拟与原位 TEM 观测的互补组合揭示了诱导纳米颗粒的烧结过程。TEM 电子束照射  $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$  晶体, 一方面促进了 Ag 纳米颗粒的形成, 由于电子辐射, 该纳米颗粒成为表面等离共振 (SPR) 电偶极子; 另一方面 Ag 纳米颗粒经历烧结过程, 该过程受偶极-偶极相互作用, 形成更大的纳米团簇<sup>[38]</sup>。SPR 使得晶格匹配和定向附着过

程从无序向有序转变: 不同直径的 Ag 纳米颗粒 (4.5~9.0 nm) 辐射前呈无序化排列, 辐射中颗粒开始被烧结, 从而提升了新组合的 Ag 纳米颗粒两侧的有序化, 缩小了无序区域<sup>[39-40]</sup>。另外, 温度的提升促进了颗粒的聚结, 无序的 Ag 纳米颗粒变化更为迅速, 从而形成新的合并 Ag 纳米颗粒, 如图 5 所示<sup>[38]</sup>。

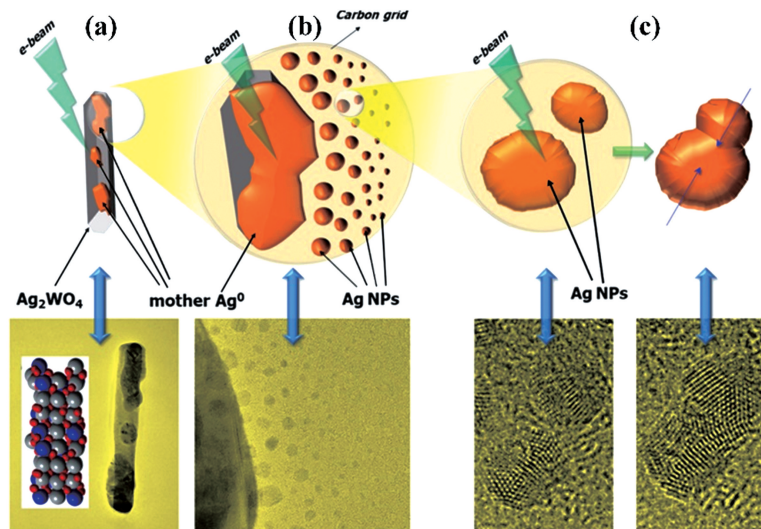


图 5 Ag 纳米颗粒烧结互连过程<sup>[38]</sup>。(a)烧结过程始于母体上的成核和生长;(b)电子束照射引起 Ag 阳离子的还原; (c)游离的 Ag 纳米粒子的聚集过程

Fig. 5 The sintering process of Ag nanoparticles<sup>[38]</sup>. (a) Sintering process started with the nucleation and growth; (b) reduction of Ag cations caused by electron beam irradiation; (c) the aggregation processes of free Ag nanoparticles

在纳米颗粒烧结互连中, 表面扩散是颗粒互连的主要途径, 而较大颗粒的晶界扩散是主要的烧结机理<sup>[41-42]</sup>。Asoro 等<sup>[43]</sup>总结了纳米颗粒烧结的模拟计算和试验结果之间存在差异的可能原因: 1) 纳米颗粒团簇具有独特的缺陷结构; 2) 尺寸效应导致扩散性增强; 3) 纳米颗粒中存在增强的局部团聚。另外, 分子动力学模拟用于量化纳米颗粒之间的相互作用力: 表面原子密度的波动和碰撞显著影响相互作用力。Zeng 等<sup>[44]</sup>提出了确定纳米颗粒之间相互作用力的有效方法, 即通过分子力学来确定, 这种复杂的力

是导致纳米粒子复杂组装和互连行为的关键因素之一。通过分子动力学模拟研究 Au 纳米颗粒在硅表面上的互连<sup>[45]</sup>, 如图 6 所示。可以看到: 在单个孤立的纳米粒子中原子随机波动, 并且表面原子表现出更大的波动; 随着温度升高, 波动增强。当存在两个或多个相邻的纳米粒子时, 由于纳米粒子之间的原子具有相互作用力, 纳米粒子的波动表面原子“流向”相邻的纳米粒子。随着表面原子的“流动”, Au 纳米颗粒逐渐靠近并最终互连。因此, 表面热力学波动和原子相互作用力是 Au 纳米粒子接近和互连的原因。

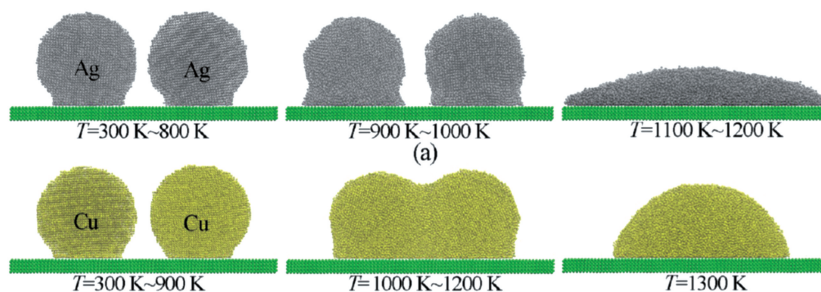


图 6 Ag 纳米颗粒和 Cu 纳米颗粒加热到不同温度的平衡态<sup>[45]</sup>

Fig. 6 Equilibrium states of Ag nanoparticles and Cu nanoparticles when heated to different temperatures<sup>[45]</sup>

### 3.2 同质纳米材料的冷焊互连

在没有外部能量输入的条件下, 纳米金属材料之间发生冶金连接, 从而实现“冷”互连<sup>[46-48]</sup>。未施加任何热源和只施加压力的条件下, 直径为 3~10 nm 的单晶 Au 纳米线可在几秒内通过单独的机

械接触实现冷焊互连<sup>[49]</sup>。原位 TEM 结果表明其焊缝近乎完美, 与其他连接方法的接头相比, 该焊缝具有相同的晶体取向、强度和电导率, 如图 7 所示。焊缝的形成质量取决于样品尺寸、定向附着机制和机械辅助的快速表面原子扩散。原子扩散和表面弛

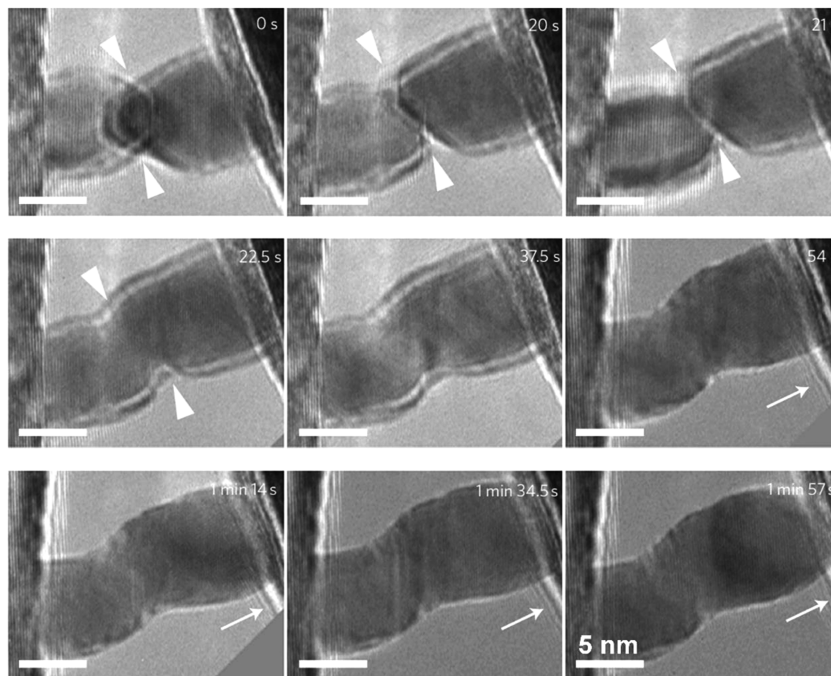


图 7 Au 纳米棒之间的冷焊互连过程<sup>[49]</sup>

Fig. 7 Head-to-head welding process of two Au nanorods<sup>[49]</sup>

豫是宏观冷焊的重要影响因素<sup>[50]</sup>。金属表面上单个原子的扩散势垒非常低(通常小于 1 eV),即便是在室温下,热活化也足以克服这些势垒。因此,孤立的金属原子可以在表面迅速扩散。需要指出的是,形成孤立原子需要高能量,机械操纵提供了必要的额外驱动力,从而促进了纳米线之间的互连。对于纳米线,能实现冷焊的尺寸约为 10 nm;对于纳米膜,冷焊的尺寸限制在 2~3 nm<sup>[51]</sup>。

在纳米尺度上,毛细作用力也是一种强大的驱动力,可有效地引起 Ag 纳米线的自限冷焊,从而获得超低纳米线结电阻,降低了互连时对加热温度和控制精度,减少了金属纳米线氧化并损坏热敏性基材,避免了高压对材料的破坏<sup>[48]</sup>。

相比于整体烧结互连,通过冷焊的方式实现纳米材料的互连更加值得期待:其一是冷焊时不需要添加热源,避免了其对其他单元结构的破坏;其二是利用互连位置可以实现较为精确的控制,同时焊缝具有完整的晶体结构。虽然有多种驱动力实现冷焊,但是最关键的还是需要外界提供必要的额外驱动力,这对精细的机械操纵提出了很高的要求。

### 3.3 同质纳米材料的激光互连

激光辐照摆脱了冷焊方法中对机械操纵的高要求限制,利用表面等离子体激元局域加热纳米材料,可以实现跨尺度多材料的低损伤连接,这也是目前

纳米材料互连中常用的方法之一。

激光辐照初始阶段包括材料内特定位置的原子或分子对单个或多个光子的吸收,这种吸收的性质取决于材料的组成和光子波长<sup>[52]</sup>。吸收光子后,某些光子能量可能会导致光化学解离或将电子激发到材料内更高的能级。大多数激发能以电子-空穴对、等离子激元和过热电子的形式保留在纳米材料中,从而实现材料的等离子体加热。在金属纳米结构中产生的增强等离子体激元有助于纳米结构的局部加热和进一步互连<sup>[53-55]</sup>。

当在对应于局部表面等离子共振的吸收带内以激光照射金属纳米结构时,光学共振将入射的光子能量有效地耦合到电子气中,而这种现象的剧烈程度取决于金属纳米材料的性质、形态和尺寸<sup>[56-57]</sup>。图 8 所示为激光辐照前、后 Ag 纳米线互连接头形貌<sup>[58]</sup>。互连前,每条纳米线都有沿其长度方向延伸的暗带,这些暗带源自五边形孪晶纳米线晶体结构,这些带沿着每条纳米线长度方向的连续性表明在结点处有两个不同的晶体取向。互连后,暗带在底部纳米线的结点处被中断,但在顶部结点处不受干扰。这是因为在辐照互连过程中,底部纳米线的原子具有更高的迁移率,从而允许结点处的重结晶局部外延到顶部纳米线上。因此,互连接点处只有一个晶体取向,它与顶部纳米线的晶体取向相同。

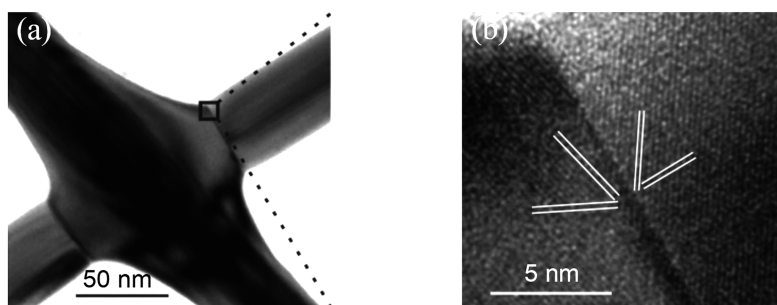


图 8 激光辐照互连 Ag 纳米线<sup>[58]</sup>。(a)辐照后的 Ag 纳米线结;(b)底部纳米线之间的界面 TEM 图像

Fig. 8 An Ag nanowire junction by laser irradiation<sup>[58]</sup>. (a) Ag nanowire junctions after irradiation; (b) lattice-resolved TEM image of the interface

除了表面等离子体激元在材料周围聚集较强的热作用外,纳米材料自身的电磁场特性也会产生一定的偏转力矩,促进材料互连<sup>[59]</sup>。当低功率密度的飞秒激光辐照时,颗粒间发生相对运动,实现有序排列,因热作用较小,金属末端未发生扩散;当高功率密度的激光辐照时,排布后的纳米棒末端在局域热作用下发生局部融合,在晶面匹配后实现互连<sup>[60]</sup>。

### 3.4 液相中同质纳米材料的互连

在液相环境中互连,相邻的纳米晶体需要形成

“纳米桥”。纳米桥结构首先引起金属纳米晶体在其水合层上的初始接触,然后通过表面扩散和晶界迁移重新排列成单个纳米晶体。纳米桥的形成可以归因于金属离子的积累和间隙中较高的局部过饱和,从而促使纳米晶体脱水、接触和融合<sup>[61]</sup>。

在液相环境下,Au 纳米颗粒溶液中的互连可遵循两条途径<sup>[62]</sup>:1)当两个纳米颗粒的晶格取向夹角小于临界取向角时,便能发生连贯无缺陷的互连;2)晶格取向夹角超过该临界取向角,在纳米颗粒合

并的界面处将会形成缺陷。直径为 10 nm 的颗粒的临界取向角约为 15°。图 9 所示为两个相距约 1 nm 的纳米颗粒的互连过程。随着纳米颗粒彼此接近, 晶格的取向角首先增加到 15° ( $t = 15.4$  s), 接

触时减小到 9°, 重新排列形成互连 ( $t = 25.5$  s 和 48.2 s)。接近过程中取向角出现振荡, 其原因可能是两个纳米颗粒接近时, 颗粒与流体间的挤压作用产生溶剂化力。

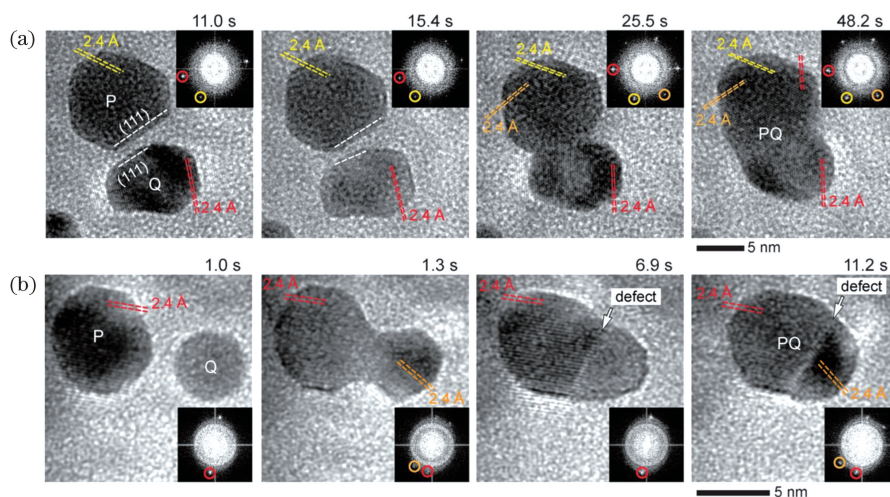


图 9 溶液中两个金纳米晶体之间的互连<sup>[62]</sup>。(a)液相环境下两个 Au 纳米颗粒(P 和 Q)的互连;(b)具有共同(111)晶面的两个 Au 纳米颗粒会在互连界面处产生缺陷的纳米晶体

Fig. 9 Interconnection between two gold nanocrystals in solution<sup>[62]</sup>. (a) Bonding between two Au nanocrystals (P and Q) in solution; (b) two Au nanocrystals with common (111) lattice planes yields a nanocrystal with defect at the bonding interface

液相环境中, 纳米颗粒附着互连的典型应用之一就是制取相应的纳米线。图 10(a)所示为 Pt 纳米线在反应时间的形态和结构演变。若反应时间较短, 产物主要以纳米颗粒的定向一维排列形式存在; 随着反应时间的增加, 纳米粒子在排列方向上发生聚结形成纳米棒, 最终形成纳米线。这些 Pt 纳米线很容易形成自支撑膜, 该膜具有出色的电催化活性

和稳定性。Pt 纳米粒子链的存在和沿优选结晶轴的重排表明, 纳米线是通过定向的对准和附着机制形成的, 并不是由原始颗粒长大形成的<sup>[63]</sup>。图 10(b)所示为 Pt<sub>3</sub>Fe 纳米棒在溶液中生长的实时 TEM 成像。根据纳米粒子的定向附着进行矫直和形状校正, 可以产生缠绕的多晶纳米粒子链, 从而产生单晶纳米棒<sup>[64]</sup>。

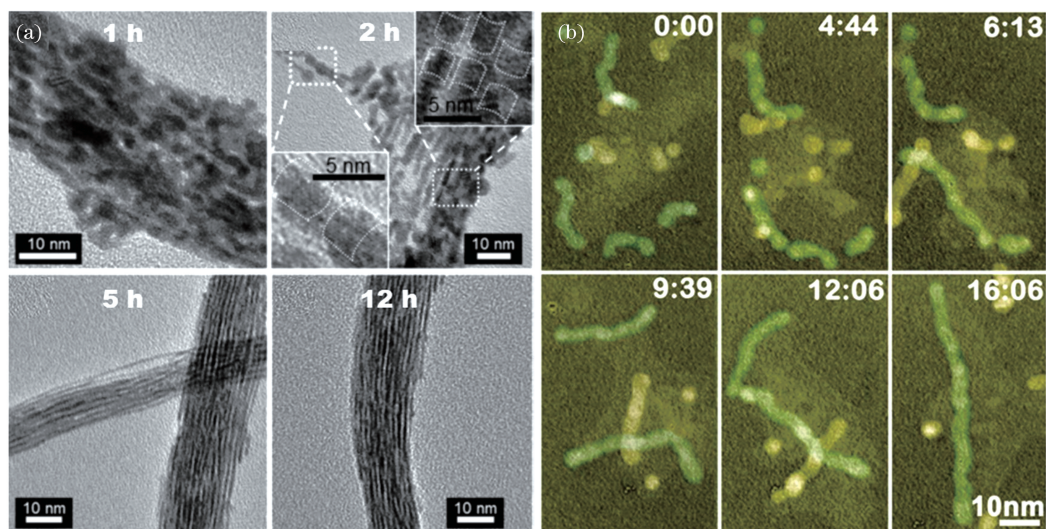


图 10 利用纳米颗粒互连制取纳米线。(a)Pt 纳米线, 插图为高分辨 TEM 图像<sup>[63]</sup>; (b)Pt<sub>3</sub>Fe 纳米线<sup>[64]</sup>

Fig. 10 Nanowires fabricated via interconnection. (a) Pt nanowires, the insets are high resolution TEM images; (b) Pt<sub>3</sub>Fe nanorods<sup>[64]</sup>

与单金属纳米颗粒相似,合金化的纳米颗粒通过相互作用和聚结来降低其表面能,互连形成纳米线或分支的纳米结构。图 11 所示为  $\text{Pt}_{53}\text{Ag}_{47}$  合金纳米颗粒互连的形状演变,附着主要发生在  $\{111\}$  面上<sup>[65]</sup>。合金化的纳米颗粒存在两种生长模式:晶格匹配附着和孪生附着。晶界和晶格效

应影响两个原始颗粒的附着,并通过晶格匹配附着模式共同生长。若两个颗粒通过  $\{111\}$  表面的孪生附着生长,则可观察到具有镜像取向的双平面。当另外的颗粒通过晶格匹配附着和孪生附着生长于现有纳米结构时,可以得到具有线性和弯曲形态的纳米颗粒。

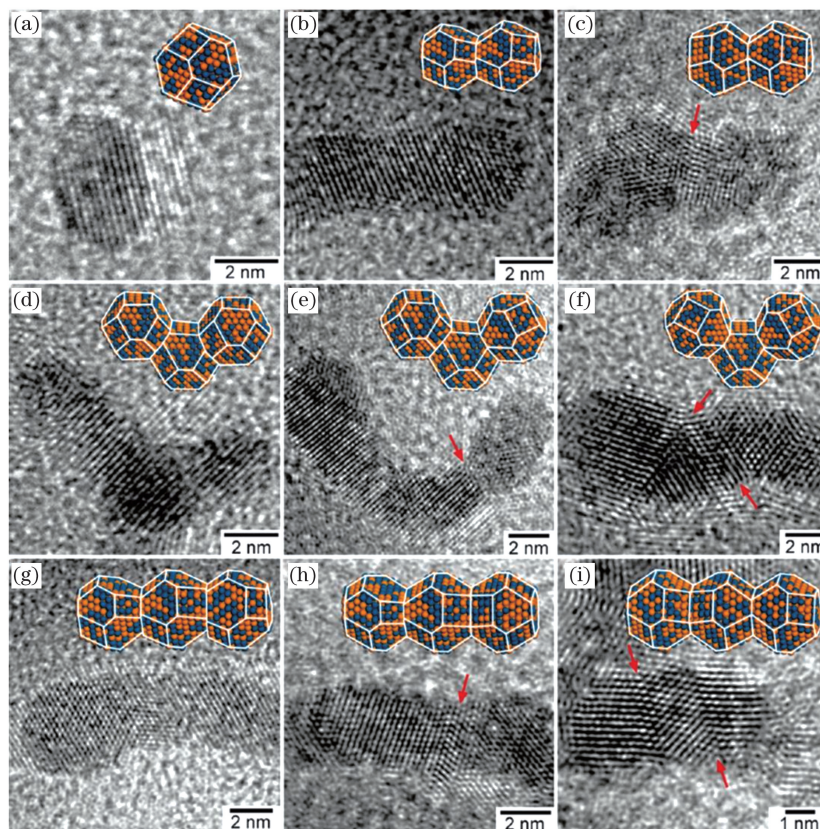


图 11 颗粒早期生长阶段及相应的颗粒形状示意图<sup>[65]</sup>。(a)原始颗粒;(b)晶格匹配附着连接;(c)孪生附着生长连接;(d)~(i)通过晶格匹配附着或孪生附着生长连接的三个颗粒

Fig. 11 The early growing stages of particles and the corresponding schematic illustrations of particle shapes<sup>[65]</sup>. (a) A primary particle; (b) lattice matched attachment; (c) twinning attachment growths; (d)–(i) three particles connected through lattice matched attachment or twinning attachment growth

纳米科学提供了许多构建高性能材料和设备的策略,新型的纳米材料在降低尺度并获得特征性能上有着良好的应用前景,通过互连可以实现纳米结构功能的最大化。上述的烧结、冷焊和激光辐照互连主要是在固相环境中进行,虽然加热源不同,但是互连的扩散机制、互连驱动力以及界面晶体结构演化相似。相比于固相环境,液相环境下的纳米材料互连有着重要的应用和独特的互连机理。需要指出的是,不同大小和形式的外界能量输入对原子的运动产生促进作用,因此,还需探索不同形式的输入能量对纳米材料表面和界面原子的响应、运动方式及规律,以提升互连接头的综合性能。虽然纳米材料

互连研究取得了一定的进展,但是目前通过互连制造的具有复杂功能的微纳器件还主要处于设计和构造层面。因此,除了对互连材料结构的研究外,还需要对互连结构的可靠性、信号传递和功能实现等方面进行重点研究。

#### 4 异质纳米尺度材料互连

近年来,科研人员对各种纳米尺度的金属和金属、金属和非金属的互连也开展了诸多研究,其主要动力源于纳米电子器件和纳米机电系统中纳米单元之间形成电信号连接,特别是在印刷电子产品中尤为重要和迫切<sup>[66-70]</sup>。



### 4.1 异质金属间的互连

异质纳米材料与同质纳米尺度材料的互连过程具有相同的扩散机制, 但异质材料互连的另一个挑战就是界面的晶格匹配。图 12 所示为在溶液介质中采用超快激光辐照 Ag 与 Pt 纳米颗粒, 处于中间位置的 Ag 颗粒首先熔化并与周围的 Pt 颗粒互连, 从而使 Ag 颗粒充当金属钎料, 以填充相对高熔点的 Pt 之间的间隙, 实现等离子体激光辅助的激光纳米钎焊。纳

米钎焊界面 Pt-Ag 和 Ag 的界面显示了很好的(111) Ag// (111)Ag-Pt 晶格匹配, 在界面处并未观测到晶格失配, 这对于纳米材料连接的性能和强度非常重要。晶格中较低的失配率也表明飞秒激光纳钎焊中发生了熔化和凝固。类似的晶格匹配也在 Au 和 Pt 中出现, 但激光辐照后熔化成 Au-Pt 合金, 形成由球形纳米颗粒组成的“纳米网”, 其中球形粒子是被 Au 覆盖的 Pt 纳米颗粒, 而互连接头由 Au 构成<sup>[71]</sup>。

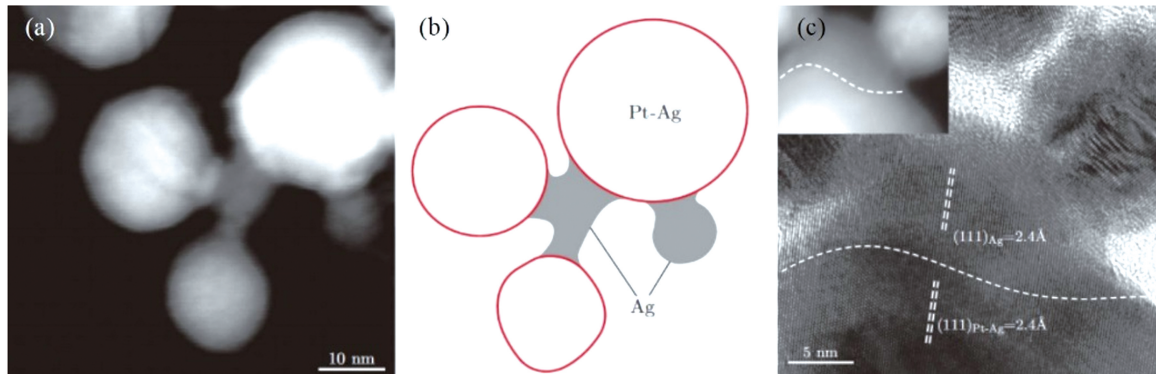


图 12 飞秒激光辐照的互连异质金属颗粒<sup>[72]</sup>。(a) 飞秒激光辐照下 Pt 和 Ag 纳米颗粒的互连; (b) 连接界面示意图; (c) Ag-Pt 和 Ag 界面取向

Fig. 12 Interconnection of heterogeneous metallic particles via femtosecond laser irradiation<sup>[72]</sup>. (a) Nano brazed joint by femtosecond laser irradiation; (b) diagram of bonding interface; (c) interface orientation relationship between Ag-Pt and Ag

纳米连接的另一个关键就是精确控制纳米颗粒的熔化深度, 防止纳米颗粒合并成单个颗粒。飞秒激光因具有非热效应在短脉冲辐照中占主导地位, 并在精确控制熔化深度方面具有明显的优势<sup>[73]</sup>。

图 13 所示为飞秒激光辐照互连的 Al-Fe 纳米颗粒。互连后 Al 纳米颗粒的内部仍为单晶, 而 Fe 纳米颗粒的内部为多晶, 且保留了它们的初始纳米结构。但是 Al-Fe 界面内的纳米结构不同: 在界面附近, 特

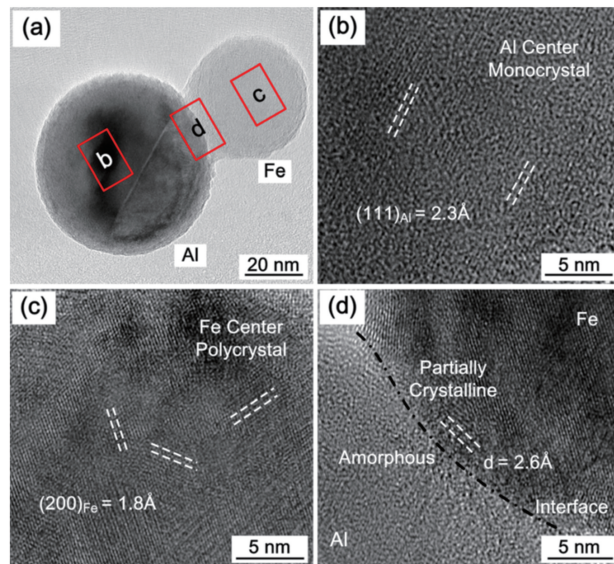


图 13 Al 和 Fe 纳米颗粒的互连<sup>[74]</sup>。(a) 飞秒激光辐射互连的 Al 和 Fe 纳米颗粒, 方块表示相应的区域; (b)~(d) b、c、d 区域的高分辨率 TEM 图像

Fig. 13 Interconnection of Al and Fe nanoparticles<sup>[74]</sup>. (a) Morphology of joined Al-Fe nanoparticles by femtosecond laser radiation, the squares represent the corresponding areas; (b)~(d) high resolution TEM images of the areas of b, c, and d

别是在朝向 Al 颗粒侧发现了非晶相;界面区域在 Fe 粒子附近,形成混合的非晶和晶体结构<sup>[74]</sup>。

飞秒激光辐照后,Ag 和 Ni 纳米颗粒的内部仍然存在(200)晶面的单晶,如图 14 所示<sup>[75]</sup>。在界面处,Ag 和 Ni 的晶格取向均与内部晶格取向一

致;在连接的 Ag-Ni 颗粒中,界面两侧的平面方向之间的偏移角约为 30°,互连的 Ag-Ni 界面处并未形成混合中间层。界面中的纳米结构证实了在界面两侧的两个匹配平面之间存在特定角度的假设。

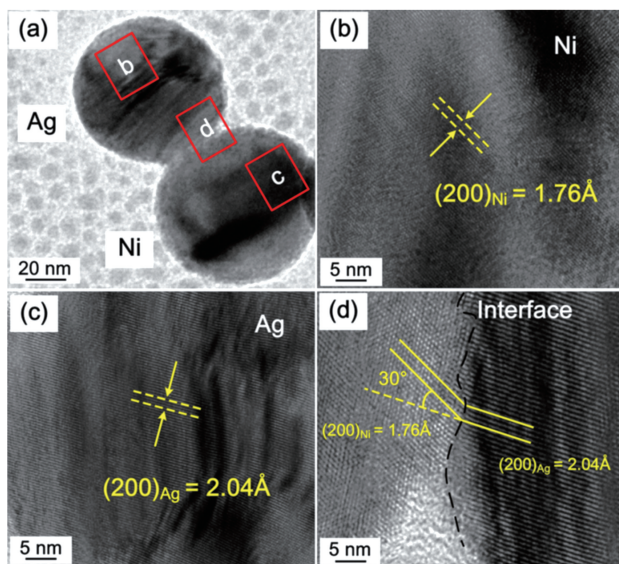


图 14 Ag 和 Ni 纳米颗粒的互连<sup>[75]</sup>。(a)飞秒激光辐照互连的 Ag 和 Ni 纳米颗粒,方块表示相应的区域;(b)~(d)b、c、d 区域的高分辨率 TEM 图像

Fig. 14 Interconnection of Ag and Ni nanoparticles<sup>[75]</sup>. (a) Morphology of joined Ag and Ni nanoparticles, the squares represent the corresponding areas; (b)–(d) high resolution TEM images of the areas of b, c, and d

采用原位 TEM 观测 Ag-Au 纳米颗粒的激光诱导互连过程,通过视频和图像对互连过程进行可视化显示,直接可视化研究揭示了有关 Au-Ag 互连结构演变的更多细节<sup>[76]</sup>。由于大的曲率差异和颗粒间隙处的“热点”效应,Au 与 Ag 纳米颗粒通过颈部形成互连在一起,而烧颈的大小随时间而增长,导致两

个纳米颗粒的总表面积减少。Au-Ag 的纳米颗粒互连可分为五个阶段:(i)颈部形成;(ii)Ag-壳形成;(iii) Au-壳形成;(iv)合金二聚体的形成;(v)均质合金纳米颗粒的形成(图 15)。在互连过程中形成了 4 个不同的结构,即 Ag-Au 二聚体、Ag-Au@Ag 二聚体、Ag @Au-Ag/Au 二聚体和 Ag/Au 合金二聚体。

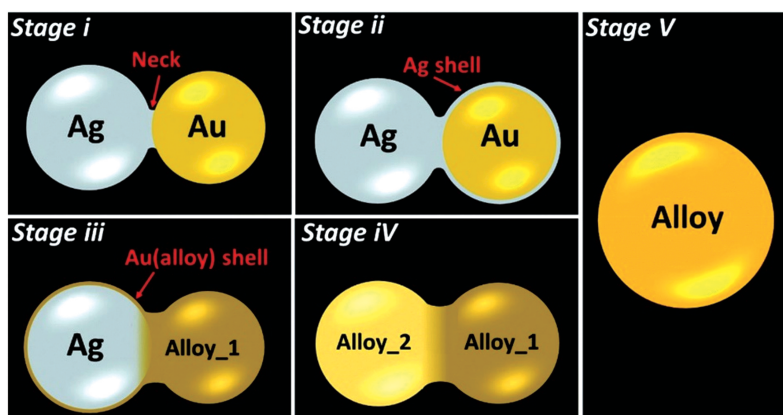
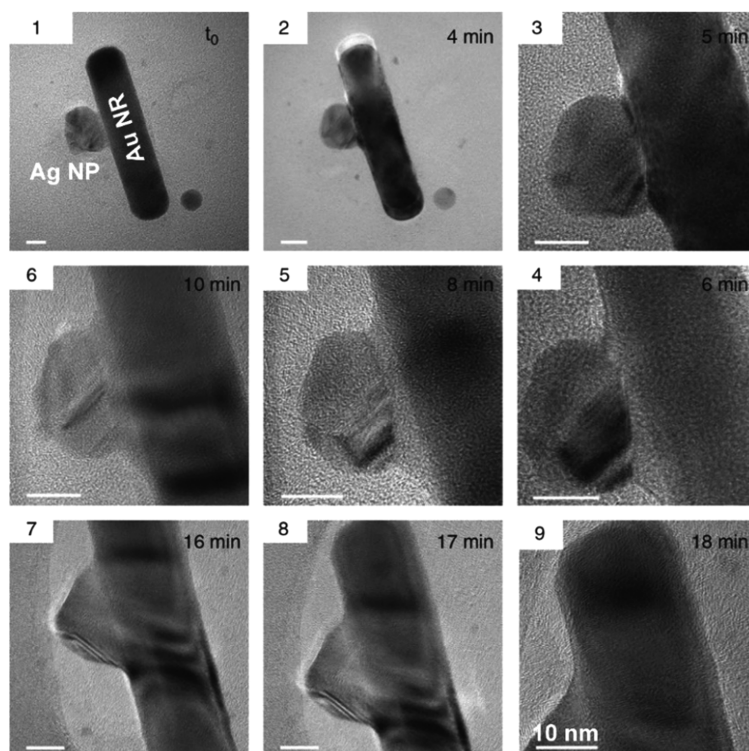


图 15 Ag-Au 纳米颗粒焊接过程的示意图<sup>[76]</sup>

Fig. 15 Schematic of the welding process of Au-Ag nanoparticles<sup>[76]</sup>

除了将激光作为热源外,异质纳米金属之间也可以不使用热源实现冷焊互连。图 16 所示为纳米尺度的 Ag 和 Au 在室温下接触时发生的互连<sup>[77]</sup>。

与同质纳米颗粒互连不同的是,异质纳米颗粒合并互连的驱动力是 Ag 纳米颗粒的选择性润湿,该润湿作用的大小与颗粒的大小和形状无关。Ag 表现

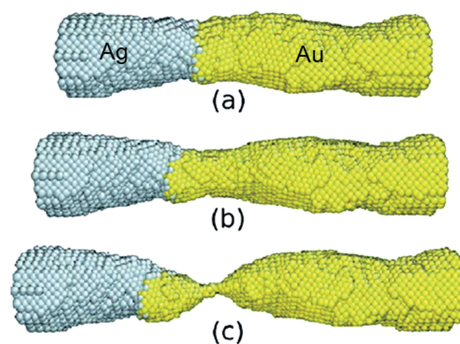
图 16 Ag 纳米颗粒与 Au 纳米线之间的冷焊互连 TEM 图像<sup>[77]</sup>Fig. 16 TEM images showing the merging of Ag nanoparticles with the Au nanorods<sup>[77]</sup>

为软表面, 而 Au 为硬表面, Ag 原子向 Au 纳米颗粒的表面移动并“上拉”一样包裹住 Au 纳米颗粒, 从而导致 Au 纳米颗粒保留了原始形态。

冷焊互连后, 连接区域仍然保持纳米材料自身的晶体结构, 即使存在少量缺陷, 也可以重建并恢复其原有的晶体结构。Pereira 等<sup>[78]</sup>采用分子动力学方法分析了 Au 和 Ag 纳米线的冷焊接, 发现在整个焊接过程中应力较低, 并且系统返回的最终纳米线长度几乎与原始纳米线的长度相同。在拉伸至断裂时, 断裂位置位于非连接区域, 最终得到的纳米线表现出优异的焊接质量, 如图 17 所示。

#### 4.2 金属与非金属间的互连

自下而上的互连可充分组合不同的纳米线结构, 并根据需要设计其性能, 以满足器件小型化的需求, 发挥纳米线结构在降低尺度并获得优异性能方面的优势。清华大学的邹贵生教授课题组开展了异质纳米材料金属-介电材料体系之间的低损伤连接和等离激元互连机理的研究<sup>[79-80]</sup>, 采用飞秒激光辐照获得 Au 与 TiO<sub>2</sub> 纳米线的互连结构<sup>[81]</sup>。飞秒激光辐照后, 局域能量的输入改变了 TiO<sub>2</sub> 纳米线稳定的表面结构, 提升了润湿性, 连接后异质结构的界面强度提升, 从而实现了 Au 与 TiO<sub>2</sub> 纳米线之间的低损伤连接。这种异质接头可优化电传导, 通过构

图 17 互连后的 Au-Ag 纳米线的断裂过程<sup>[78]</sup>。(a)互连后的 Ag-Au 纳米线结构; (b)断裂中间过程; (c)断裂位置Fig. 17 Fracture process of Au-Ag nanowires after interconnection<sup>[78]</sup>. (a) Structure of the new Ag-Au nanowire after interconnection; (b) breaking process; (c) breaking position

造金属与 TiO<sub>2</sub> 纳米线接头结构可获得对称与非对称的整流特性, 得到可控的多级电阻记忆模块, 且最大级数能达到 8 级<sup>[81]</sup>。除了超快激光外, 采用高强度电子束也可以实现单个纳米线的焊接, 获得金属-半导体结, 同时去除了晶体纳米线的氧化物壳<sup>[82]</sup>。图 18 是直径为 20 nm 的单晶 Au 纳米线在 100 nm 的长度上焊接到直径为 86 nm 的单晶 Si 纳米线。电子束照射后, 通过形成 Au-Si 共晶相将结晶的 Au

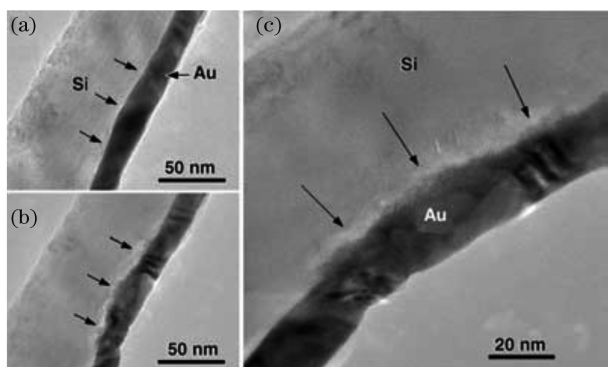


图 18 采用高强度电子束焊接的 Au 与 Si 纳米线<sup>[82]</sup>。(a)焊接之前的两种纳米线;(b)辐照 13 min 后的接头;(c)互连区域

Fig. 18 The welding of an Au to a Si nanowire using high-intensity electron beam. (a) The original single-crystalline of Au and Si nanowires; (b) joint after exposure for 13 min; (c) the welded region

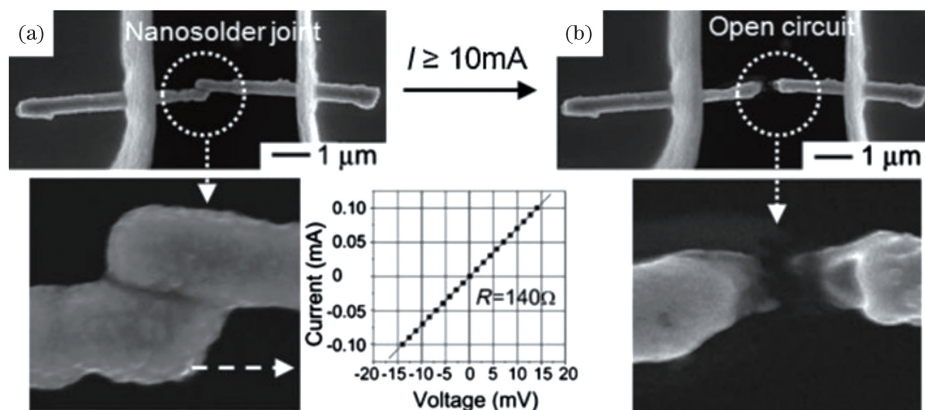


图 19 异质纳米线互连<sup>[83]</sup>。(a)纳米线之间的互连接头及其  $I-V$  曲线;(b)施加高电压后形成开路

Fig. 19 Heterogeneous nanowire interconnection<sup>[83]</sup>. (a) A functional solder joint between nanowires, the  $I-V$  curve attached shows the Ohmic behavior of the solder joint; (b) open circuit between nanowires after applying a high current

究除了界面冶金和连接机理分析外,更重要的是关注异质材料功能的实现和发挥,以及互连接头的普适性和可靠性。

## 5 总结与展望

本文重点介绍了纳米互连领域的最新进展,特别是各种不同纳米尺度材料及跨材料的连接;论述了同质纳米材料烧结互连、冷焊互连、辐照互连以及在液相环境中的纳米互连的行为过程和连接机理。目前关于异质纳米材料互连研究的报道相对较少,主要集中在异质的金属-金属和金属-非金属之间的互连。基于以上综述,指出该领域未来研究面临的一些挑战,并分析其发展前景。

1) 纳米科学提供了许多构建高性能材料和设

备的策略,新型纳米材料在降低尺度并获得特征性能上有着良好的应用前景,自下而上的制造过程有利于大规模的合成,但是纳米材料的组装和互连问题,尤其是异质纳米材料互连研究仍需要深入。

2) 在纳米尺度材料互连中,表面和界面的原子处于不同力的约束状态,在热振动和表面张力的作用下以及不同外界环境下具有不同的运动特征。不同大小和形式的外界能量输入对原子的运动产生促进作用,探索不同输入能量对纳米材料表面和界面原子的响应、运动方式及规律,是研究纳米材料互连接头的形成并提高接头性能的基础科学研究。

3) 纳米材料互连的一个关键因素是精确控制纳米颗粒的熔化深度。连接初始纳米结构后,再局部选择性地能量输入以实现有效互连。为避免

连接结构的过度损伤,空间限制性的能量输入将成为必需条件。超快激光精准辐照连接可能是不同类型纳米材料之间互连的理想操控方法之一。

4) 原位耦合 TEM 表征将为动力学研究纳米连接过程提供了理想的工具,基于分子动力学模拟的理论研究还可使人们更好地理解纳米材料互连中的原子构型,并可用于支持对纳米连接过程的原位观察。新的测量方法的发展将为纳米连接过程中热力学条件以及互连结构输出的热、电和力信号表征提供更完整图景。

**致谢** 感谢清华大学机械工程系邹贵生教授对本研究的大力支持和指导。

### 参 考 文 献

- [1] Zhu J D, Zhang T, Yang Y C, et al. A comprehensive review on emerging artificial neuromorphic devices[J]. *Applied Physics Reviews*, 2020, 7(1): 011312.
- [2] Jesse S, Borisevich A Y, Fowlkes J D, et al. Directing matter: toward atomic-scale 3D nanofabrication[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(6): 5600-5618.
- [3] Lee C, Oh Y, Yoon I S, et al. Flash-induced nanowelding of silver nanowire networks for transparent stretchable electrochromic devices [J]. *Scientific Reports*, 2018, 8(1): 2763.
- [4] Hu H P, Tang B, Wan H, et al. Boosted ultraviolet electroluminescence of InGaN/AlGaN quantum structures grown on high-index contrast patterned sapphire with silica array[J]. *Nano Energy*, 2020, 69: 104427.
- [5] Han S, Hong S, Ham J, et al. Fast plasmonic laser nanowelding for a Cu-nanowire percolation network for flexible transparent conductors and stretchable electronics[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(33): 5808-5814.
- [6] Nian Q, Saei M, Xu Y, et al. Crystalline nanojoining silver nanowire percolated networks on flexible substrate[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(10): 10018-10031.
- [7] Lu H F, Zhang D, Cheng J Q, et al. Locally welded silver nano-network transparent electrodes with high operational stability by a simple alcohol-based chemical approach [J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(27): 4211-4218.
- [8] Kroemer H. Quasi-electric fields and band offsets: teaching electrons new tricks (Nobel lecture) [J]. *ChemPhysChem*, 2001, 2(8/9): 490-499.
- [9] Wang R R, Zhai H T, Wang T, et al. Plasma-induced nanowelding of a copper nanowire network and its application in transparent electrodes and stretchable conductors[J]. *Nano Research*, 2016, 9(7): 2138-2148.
- [10] Xia Y, Xiong Y, Lim B, et al. Shape-controlled synthesis of metal nanocrystals: simple chemistry meets complex physics? [J]. *Angewandte Chemie (International Ed. in English)*, 2009, 48(1): 60-103.
- [11] He P, Jiao Z, Wang J, et al. Research and application of joining technology at nanometer scale [J]. *Transactions of the China Welding Institution*, 2013, 34(2): 109-112, 118.  
何鹏, 矫震, 王君, 等. 纳米尺度连接技术的研究现状与展望 [J]. *焊接学报*, 2013, 34(2): 109-112, 118.
- [12] Zou G S, Yan J F, Mu F W, et al. Recent progress in microjoining and nanojoining [J]. *Transactions of the China Welding Institution*, 2011, 32(4): 107-112, 118.  
邹贵生, 闫剑锋, 母凤文, 等. 微连接和纳连接的研究新进展 [J]. *焊接学报*, 2011, 32(4): 107-112, 118. [知网]
- [13] Zhou Y, Hu A. From microjoining to nanojoining [J]. *The Open Surface Science Journal*, 2011, 3(1): 32-41.
- [14] Zhou Y N. *Microjoining and nanojoining* [M]. Florida: CRC Press Inc., 2008.
- [15] Li D, Nielsen M H, Lee J R, et al. Direction-specific interactions control crystal growth by oriented attachment [J]. *Science*, 2012, 336(6084): 1014-1018.
- [16] Chen C X, Yan L J, Kong E S W, et al. Ultrasonic nanowelding of carbon nanotubes to metal electrodes [J]. *Nanotechnology*, 2006, 17(9): 2192-2197.
- [17] Peng P, Guo W, Zhu Y, et al. Nanoscale wire bonding of individual Ag nanowires on Au substrate at room temperature [J]. *Nano-Micro Letters*, 2017, 9(3): 26.
- [18] Qu K, Zhang H, Lan Q Q, et al. Realization of the welding of individual TiO<sub>2</sub> semiconductor nano-objects using a novel 1D Au<sub>80</sub>Sn<sub>20</sub> nanosolder [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3(43): 11311-11317.
- [19] Spencer M J S, Wong K W J, Yarovsky I. Surface defects on ZnO nanowires: implications for design of sensors [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2012, 24(30): 305001.
- [20] Lin L C. *Research on femtosecond laser induced joining of nanomaterials and their optical/electrical properties* [D]. Beijing: Tsinghua University, 2017:

- 2-18.  
林路禅. 基于飞秒激光的纳米材料连接及其光/电性能研究[D]. 北京:清华大学, 2017:2-18.
- [21] Maruyama M, Matsubayashi R, Iwakuro H, et al. Silver nanosintering: a lead-free alternative to soldering[J]. *Applied Physics A*, 2008, 93(2): 467-470.
- [22] Groza J R. Nanosintering [J]. *Nanostructured Materials*, 1999, 12(5/6/7/8): 987-992.
- [23] Wan H, Gui C Q, Chen D, et al. Scattering force and heating effect in laser-induced plasmonic welding of silver nanowire junctions [J]. *Applied Optics*, 2020, 59(7): 2186-2191.
- [24] Yang S B, Choi H, Lee D S, et al. Improved optical sintering efficiency at the contacts of silver nanowires encapsulated by a graphene layer [J]. *Small*, 2015, 11(11): 1293-1300.
- [25] Cui J L, Wang X W, Barayavuga T, et al. Nanojoining of crossed Ag nanowires: a molecular dynamics study [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2016, 18(7): 175.
- [26] Peng P, Liu L, Gerlich A P, et al. Self-oriented nanojoining of silver nanowires via surface selective activation [J]. *Particle & Particle Systems Characterization*, 2013, 30(5): 420-426.
- [27] Comby S, Gunnlaugsson T. Luminescent lanthanide-functionalized gold nanoparticles: exploiting the interaction with bovine serum albumin for potential sensing applications [J]. *ACS Nano*, 2011, 5(9): 7184-7197.
- [28] Kang S J L. Sintering: densification, grain growth and microstructure [M]. Burlington: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005.
- [29] Ingham B, Lim T H, Dotzler C J, et al. How nanoparticles coalesce: an in situ study of Au nanoparticle aggregation and grain growth [J]. *Chemistry of Materials*, 2011, 23(14): 3312-3317.
- [30] Uematsu T, Baba M, Oshima Y, et al. Atomic resolution imaging of gold nanoparticle generation and growth in ionic liquids [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(39): 13789-13797.
- [31] Ahn J, Seo J W, Kim J Y, et al. Self-supplied nano-fusing and transferring metal nanostructures via surface oxide reduction [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(2): 1112-1119.
- [32] Fang J X, You H J, Kong P, et al. Dendritic silver nanostructure growth and evolution in replacement reaction [J]. *Crystal Growth & Design*, 2007, 7(5): 864-867.
- [33] Wang S, Li M Y, Ji H J, et al. Rapid pressureless low-temperature sintering of Ag nanoparticles for high-power density electronic packaging [J]. *Scripta Materialia*, 2013, 69(11/12): 789-792.
- [34] Zhang H Q, Wang W G, Bai H L, et al. Microstructural and mechanical evolution of silver sintering Die attach for SiC power devices during high temperature applications [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 774: 487-494.
- [35] Zhang H Q, Zhao Z Y, Zou G S, et al. Failure analysis and reliability evaluation of silver-sintered Die attachment for high-temperature applications [J]. *Microelectronics Reliability*, 2019, 94: 46-55.
- [36] Feng B, Shen D Z, Wang W G, et al. Cooperative bilayer of lattice-disordered nanoparticles as room-temperature sinterable nanoarchitecture for device integrations [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(18): 16972-16980.
- [37] Jia Q, Zou G S, Wang W G, et al. Sintering mechanism of a supersaturated Ag-Cu nanoalloy film for power electronic packaging [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(14): 16743-16752.
- [38] da Silva E Z, Faccin G M, Machado T R, et al. Connecting theory with experiment to understand the sintering processes of Ag nanoparticles [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(17): 11310-11318.
- [39] Halas N J, Lal S, Chang W S, et al. Plasmons in strongly coupled metallic nanostructures [J]. *Chemical Reviews*, 2011, 111(6): 3913-3961.
- [40] Faccin G M, San-Miguel M A, Andres J, et al. Computational modeling for the Ag nanoparticle coalescence process: a case of surface plasmon resonance [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(12): 7030-7036.
- [41] Buesser B, Gröhn A J, Pratsinis S E. Sintering rate and mechanism of TiO<sub>2</sub> nanoparticles by molecular dynamics [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(22): 11030-11035.
- [42] Schwesig D, Schierning G, Theissmann R, et al. From nanoparticles to nanocrystalline bulk: percolation effects in field assisted sintering of silicon nanoparticles [J]. *Nanotechnology*, 2011, 22(13): 135601.
- [43] Asoro M A, Kovar D, Shao-Horn Y, et al. Coalescence and sintering of Pt nanoparticles: *in situ* observation by aberration-corrected HAADF STEM [J]. *Nanotechnology*, 2010, 21(2): 025701.
- [44] Zeng Q H, Yu A B, Lu G Q. Evaluation of interaction forces between nanoparticles by molecular dynamics simulation [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2010, 49(24): 12793-12797.
- [45] Wang J D, Chen S, Cui K, et al. Approach and

- coalescence of gold nanoparticles driven by surface thermodynamic fluctuations and atomic interaction forces[J]. ACS Nano, 2016, 10(2): 2893-2902.
- [46] Guo C F, Lan Y C, Sun T Y, et al. Deformation-induced cold-welding for self-healing of super-durable flexible transparent electrodes [J]. Nano Energy, 2014, 8: 110-117.
- [47] Liu L, Shen D Z, Zou G S, et al. Cold welding of Ag nanowires by large plastic deformation [J]. Scripta Materialia, 2016, 114: 112-116.
- [48] Liu Y, Zhang J M, Gao H, et al. Capillary-force-induced cold welding in silver-nanowire-based flexible transparent electrodes [J]. Nano Letters, 2017, 17(2): 1090-1096.
- [49] Lu Y, Huang J Y, Wang C, et al. Cold welding of ultrathin gold nanowires [J]. Nature Nanotechnology, 2010, 5(3): 218-224.
- [50] Kim C, Burrows P E, Forrest S R. Micropatterning of organic electronic devices by cold-welding [J]. Science, 2000, 288(5467): 831-833.
- [51] Cha S H, Park Y, Han J W, et al. Cold welding of gold nanoparticles on mica substrate: self-adjustment and enhanced diffusion [J]. Scientific Reports, 2016, 6: 32951.
- [52] Li L S, Jiang L, Tsai L T, et al. Microscopic energy transport through photon-electron-phonon interactions during ultrashort laser ablation of wide bandgap materials Part II: phase change [J]. Chinese Journal of Lasers, 2009, 36(5): 1029-1036.  
李丽珊, 姜澜, Tsai L T, 等. 飞秒激光与宽禁带物质相互作用过程中光子-电子-声子之间的微能量传导 II: 相变过程 [J]. 中国激光, 2009, 36(5): 1029-1036.
- [53] Chen Y, Palmer R E, Wilcoxon J P. Sintering of passivated gold nanoparticles under the electron beam [J]. Langmuir, 2006, 22(6): 2851-2855.
- [54] Tokuno T, Nogi M, Karakawa M, et al. Fabrication of silver nanowire transparent electrodes at room temperature [J]. Nano Research, 2011, 4(12): 1215-1222.
- [55] Brongersma M L, Halas N J, Nordlander P. Plasmon-induced hot carrier science and technology [J]. Nature Nanotechnology, 2015, 10(1): 25-34.
- [56] Baffou G, Quidant R, Girard C. Heat generation in plasmonic nanostructures: influence of morphology [J]. Applied Physics Letters, 2009, 94(15): 153109.
- [57] Baffou G, Quidant R. Thermo-plasmonics: using metallic nanostructures as nano-sources of heat [J]. Laser & Photonics Reviews, 2013, 7(2): 171-187.
- [58] Garnett E C, Cai W, Cha J J, et al. Self-limited plasmonic welding of silver nanowire junctions [J]. Nature Materials, 2012, 11(3): 241-249.
- [59] Moocarme M, Kusin B, Vuong L T. Plasmon-induced Lorentz forces of nanowire chiral hybrid modes [J]. Optical Materials Express, 2014, 4(11): 2355-2367.
- [60] González-Rubio G, González-Izquierdo J, Bañares L, et al. Femtosecond laser-controlled tip-to-tip assembly and welding of gold nanorods [J]. Nano Letters, 2015, 15(12): 8282-8288.
- [61] Jin B, Sushko M L, Liu Z M, et al. *In situ* liquid cell TEM reveals bridge-induced contact and fusion of Au nanocrystals in aqueous solution [J]. Nano Letters, 2018, 18(10): 6551-6556.
- [62] Aabdin Z, Lu J Y, Zhu X, et al. Bonding pathways of gold nanocrystals in solution [J]. Nano Letters, 2014, 14(11): 6639-6643.
- [63] Xia B Y, Wu H B, Yan Y, et al. Ultrathin and ultralong single-crystal platinum nanowire assemblies with highly stable electrocatalytic activity [J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135(25): 9480-9485.
- [64] Liao H G, Cui L K, Whitelam S, et al. Real-time imaging of Pt<sub>3</sub>Fe nanorod growth in solution [J]. Science, 2012, 336(6084): 1011-1014.
- [65] Peng Z M, You H J, Yang H. Composition-dependent formation of platinum silver nanowires [J]. ACS Nano, 2010, 4(3): 1501-1510.
- [66] Park S, Wang G, Cho B, et al. Flexible molecular-scale electronic devices [J]. Nature Nanotechnology, 2012, 7(7): 438-442.
- [67] Rogers J A. A diverse printed future [J]. Nature, 2010, 468(7321): 177-178.
- [68] Xiao M, Zheng S, Shen D Z, et al. Laser-induced joining of nanoscale materials: processing, properties, and applications [J]. Nano Today, 2020, 35: 100959.
- [69] Peng P, Hu A M, Gerlich A P, et al. Joining of silver nanomaterials at low temperatures: processes, properties, and applications [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(23): 12597-12618.
- [70] Wu X F, Yin H L, Li Q. Femtosecond laser processing of carbon nanotubes film [J]. Chinese Journal of Lasers, 2019, 46(9): 0902002.  
吴雪峰, 尹海亮, 李强. 飞秒激光加工碳纳米管薄膜试验研究 [J]. 中国激光, 2019, 46(9): 0902002.
- [71] Mafuné F, Kohno J Y, Takeda Y, et al. Nanoscale soldering of metal nanoparticles for construction of higher-order structures [J]. Journal of the American Chemical Society, 2003, 125(7): 1686-1687.
- [72] Liu L, Huang H, Hu A, et al. Nano brazing of Pt-

- Ag nanoparticles under femtosecond laser irradiation [J]. *Nano-Micro Letters*, 2013, 5(2): 88-92.
- [73] Fan L S, Zhang S W, Zhang Q L, et al. Research progress on fabrication of one-dimensional well-ordered oxide nanostructures by pulsed laser deposition [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2020, 57(19): 190001.  
范丽莎, 张硕文, 张群莉, 等. 脉冲激光沉积制备一维有序氧化物纳米结构的研究进展 [J]. *激光与光电子学进展*, 2020, 57(19): 190001.
- [74] Jiao Z, Huang H, Liu L, et al. Nanostructure evolution in joining of Al and Fe nanoparticles with femtosecond laser irradiation [J]. *Journal of Applied Physics*, 2014, 115(13): 134305.
- [75] Jiao Z, Sivayoganathan M, Duley W W, et al. Formation and characterization of femtosecond-laser-induced subcluster segregated nanoalloys [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(42): 24746-24751.
- [76] Xu X H, Isik T, Kundu S, et al. Investigation of laser-induced inter-welding between Au and Ag nanoparticles and the plasmonic properties of welded dimers [J]. *Nanoscale*, 2018, 10(48): 23050-23058.
- [77] Grouchko M, Roitman P, Zhu X, et al. Merging of metal nanoparticles driven by selective wettability of silver nanostructures [J]. *Nature Communications*, 2014, 5(1): 2994.
- [78] Pereira Z S, da Silva E Z. Cold welding of gold and silver nanowires: a molecular dynamics study [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(46): 22870-22876.
- [79] Lin L C, Zou G S, Liu L, et al. Plasmonic engineering of metal-oxide nanowire heterojunctions in integrated nanowire rectification units [J]. *Applied Physics Letters*, 2016, 108(20): 203107.
- [80] Xing S L, Lin L C, Zou G S, et al. Two-photon absorption induced nanowelding for assembling ZnO nanowires with enhanced photoelectrical properties [J]. *Applied Physics Letters*, 2019, 115(10): 103101.
- [81] Lin L C, Liu L, Musselman K, et al. Plasmonic-radiation-enhanced metal oxide nanowire heterojunctions for controllable multilevel memory [J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(33): 5979-5986.
- [82] Xu S, Tian M, Wang J, et al. Nanometer-scale modification and welding of silicon and metallic nanowires with a high-intensity electron beam [J]. *Small*, 2005, 1(12): 1221-1229.
- [83] Gu Z, Ye H, Smirnova D, et al. Reflow and electrical characteristics of nanoscale solder [J]. *Small*, 2006, 2(2): 225-229.

## Review on Interfacial Metallurgy and Joining Mechanism of Homogeneous and Heterogeneous Nanoscale Material Interconnection

Zhang Hongqiang<sup>1\*</sup>, Lin Luchan<sup>2</sup>, Xing Songling<sup>2</sup>, Bai Hailin<sup>2</sup>, Peng Peng<sup>1</sup>, Kang hui<sup>1</sup>, Guo Wei<sup>1</sup>, Liu Lei<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*School of Mechanical Engineering and Automation, Beihang University, Beijing 100191, China;*

<sup>2</sup>*Department of Mechanical Engineering, State Key Laboratory of Tribology, Tsinghua University, Beijing 100084, China*

### Abstract

**Significance** Nanomaterials have been researched and developed in the fields of solar cells, biological detection, sensors, and information storage. However, the interconnection between nanomaterials and external units is limited to simple mechanical contact, and many nanoscale features, such as excellent electrical, optical, and magnetic properties, are not exhibited. The rapid development of nanotechnology has high demands on the joining technology of nanomaterial units to realize complex functional systems. The interconnection of nanomaterials is the basis of nanoscale product integration and will immensely enrich its functionality.

**Progress** According to the size of the joining materials, if the size is at least in the range 1–100 nm, it is called nanojoining. The essence of nanojoining technology is material interconnection, and conventional joining methods via the force/heat strategy are still applicable in nanojoining. Compared with traditional macro-joining, nanomaterials are melted or interdiffused to obtain effective joints. By using the nanosize effect, the sintering temperature of metallic nanoparticles (NPs) will be much lower than the melting point of the bulk metal, they will be interconnected



by sintering at a low temperature, and the metallurgical interface will be formed by diffusion. Surface diffusion is the main sintering mechanism of NPs, while the grain boundary diffusion is the sintering mechanism of large particles.

The metallurgical connection between the metal materials is realized via cold welding without external direct energy input. *In situ* transmission electron microscopy shows that the joining is almost perfect (Fig. 7). Compared with the traditional joints, the cold-welding joint has the same crystal orientation, strength, and conductivity. For nanowires, the size that can be cold-welded is about 10 nm, whereas that of nanofilms is limited to 2–3 nm.

Laser irradiation is one of the most common joining methods in nanomaterials. This method can avoid the high requirement for mechanical manipulation in cold welding. Surface plasmon heated local nanomaterials, which could achieve cross-scale, cross-material low-damage joining. Owing to surface excitation, the electromagnetic field occurring in the metal nanostructures and the enhanced plasmon contributes to heat and join nanomaterials. In addition to the strong thermal effect of surface plasmon, the electromagnetic field will promote interconnection. If a femtosecond laser with low power density is irradiated, particles will achieve an orderly arrangement. If the laser power density is high, the ends of the nanorod will be arranged under the action of local heat, and the crystal faces will match to realize interconnection.

Numerous studies have been conducted on the interconnection of various metals and nonmetals with the formation of electrical signal connections in the printed electronic products as the main driving force. The interconnection of heterogeneous and homogeneous nanomaterials has the same diffusion mechanism, but the challenge of heterogeneous material interconnection is the lattice matching at the interface. When an ultrafast laser irradiates Ag and Pt NPs, Ag NPs are first melted and interconnected with the surrounding Pt NPs. Ag NPs act as metal solder, and the interface shows good Ag-Pt lattice matching (Fig. 12).

**Conclusions and Prospects** Nanoscience provides many strategies for building high-performance materials and devices. The bottom-up manufacturing process is conducive to large-scale synthesis, the joining and interconnections, especially heterogeneous nanomaterials, still need further development. The joining between materials should be extended to different systems to ensure the versatility of interconnected nanomaterials and devices and meet the design function requirements. An essential factor in the interconnection of nanomaterials is to precisely control the melting depth to prevent NPs from merging to form a single particle. To avoid excessive damage, space-limited energy input will become necessary. Ultrafast laser-precise irradiation may be an ideal method for joining and interconnection of nanomaterials.

**Key words** laser technique; nanomaterials; interconnection; interface metallurgy; bonding mechanism

**OCIS codes** 140.3460; 140.3390; 160.4236