

非晶态 Tb-Fe 薄膜的电子显微镜方法研究

杨翠英 周玉清 赵见高

(中国科学院物理研究所)

1980 年 7 月 9 日收到

提 要

用电子显微术和电子衍射方法研究了在普通真空中蒸发淀积的非晶态 $\text{Tb}_{51}\text{Fe}_{49}$ 和 $\text{Tb}_{27}\text{Fe}_{73}$ 薄膜的显微结构,短程有序情况以及它们随温度的变化,并进而观察了晶化过程. 实验结果表明,两个成份相近的薄膜,由于氧污染的程度和蒸发时衬底温度不同,在升温的各阶段,呈不同的显微结构和原子近邻配置,具有不同的相分离状态. 但相分离机构可能均属不稳态分解 (Spinodal decomposition). 相分离后的每相随温度升高各自晶化,因而整个晶化过程分几步完成,最后形成几个多晶相的混合体系.

引 言

近年来,非晶态材料的特性引起了人们对其结构日益广泛深入的研究. 用电子显微镜研究稀土-过渡族非晶态合金薄膜结构的工作,已有不少报道: Leamy 和 Dirks^[1,2] 研究了蒸发和溅射稀土薄膜的显微结构; Herd, Graczyk^[3-5] 对蒸发和溅射的 Gd-Co 膜和 Gd-Co 基薄膜的显微结构和相分离情况进行了观察和分析; Graczyk, Nandra^[6,7] 等研究了这类膜的短程有序结构. 这些研究表明,稀土-过渡族非晶态合金薄膜大都具有各向异性的微观结构,并存在一定的原子近邻配置.

对于 Tb-Fe 非晶态薄膜的电子显微镜方法的研究,则尚未多见. 现有关的结构信息,主要来自于 Rhyne, Pickart 等^[10,11] 用中子衍射方法测得的结果.

我们在研究 Gd-Co 膜^[8]的基础上,进行了 Tb-Fe 膜的结构相变工作.

实验结果和讨论

电子显微镜用样品是以电弧炉熔炼的 $\text{TbFe}_{1.8}$ 合金,在 10^{-5} 托真空中蒸发到 NaCl(100) 新鲜解理面上的薄膜,在水中剥离后捞在不锈钢网上,用于电子显微镜观察. 所用两个样品的制备条件及电子探针分析的成份列于表 1.

这些膜在 Philips EM-400 型电子显微镜的高温台内做动态观察. 升温速率为 $\sim 2.5^\circ\text{C}/\text{min}$, 最高温度达 900°C .

对两类样品拍摄了室温时的显微象和衍射图,如图 1 和图 2 (见图版 I). 由图可见,样品 1 有明显的空位网络 (void-network), 高密度区域尺寸约 $\phi 2\text{nm}$, 低密度区约宽

表 1

样 品 号	蒸发时间 (min)	衬底温度(°C)	厚 度 (nm)	成 份 (原 子 比)
1	1	室温→100	~30	Tb ₃₁ Fe ₉
2	2	室温→200	~70	Tb ₂₇ Fe ₇₃

1nm; 其对应的衍射图仅有一个强弥散环. 样品 2 也呈网络状, 但更显调幅结构, 调幅波长约为 2nm 左右; 相应衍射图为两个强弥散环. 由此表明, 因制备工艺不同, 样品厚薄不同, 制备态的非晶膜有显著不同的显微结构和原子近邻配置.

进而, 在电子显微镜中, 动态观察了这些膜在晶化温度前的显微结构随温度的变化, 发现样品 1 的空位网络结构逐渐清晰, 并逐渐扩大, 至 350°C 左右时, 高密度区约为 $\phi 3\text{nm}$, 周围网络宽约为 1.5nm 左右[图 3(a) (见图版 II)]. 直至 430°C 左右, 高密度区域平均达 $\phi 6\text{nm}$ 左右, 这时某些较大颗粒中有序区扩大, 衍射图上可见微弱的晶化线条[图 5 (见图版 III)]. 同样, 样品 2 随温度升高, 调幅结构越趋明显, 波长由室温时的 2nm 到 350°C 时的 4nm [图 2(a) 和图 3(b) (见图版 I 和 II)], 并在 430°C 左右, 某些成份富集区内开始成核、生长. 同时相应衍射图出现晶化线条[图 6 (见图版 III)]. 由此可知, 样品 1 和样品 2 的开始晶化温度均为 ~430°C. 而且在晶化温度以前, 它们虽有不同的显微结构, 但随温度上升有一共同变化规律, 即膜内成份都逐渐富集、分凝, 因而相分离状态发展, 并趋粗化, 粗化后期, 长程有序化-晶化开始. 同时发现, 由相分离形成的各相之间不呈明显的相界面而互相关联着, 且新相浓度是逐渐凝聚而变大. 由此说明这相分离过程区别于成核生长机构所形成的相分离过程. 成核生长机构所形成的相分离状态有明显的陡峭相界, 而且析出相的浓度自始至终不变. 因此, 可以清楚地表明, 在上述实验中, 当温度升高时, 非晶膜内存在一热力学的反扩散过程, 原子由浓度低处向浓度高处不断扩散 (扩散系数为负值), 从而形成成分的富集和分凝, 同时使两相之间不呈明显的相界面, 而有一互相关联的过渡区域. 这样的相分离情形与 Cahn^[11-13] 的 Spinodal 分解理论相符, 因此它可能是由此机构所支配的. 分解后的成分起伏由电子小角散射进一步验证, 如图 4 (见图版 II) 所示. 图 4 中强度分布说明膜内成分的不均匀性, 而且此不均匀带有某些取向性, 这与显微结构完全一致[图 3(b)]. 这类分解机构产生的相分离常见于硅酸盐玻璃中; Chou 和 Turnbull^[9] 在研究 Pd-Au-Si 非晶合金的相分离结构时, 也曾发现类似的情形. 这样, 样品 1 和样品 2 受同一相分离机构支配, 随温度升高逐渐形成相分解, 直至晶化开始. 其结果使制备态非晶 Tb-Fe 膜(由后面分析知道有氧污染)分解为两个以上成分不相连续的非晶相(显微结构表明), 然后随温度升高, 各自独立地晶化. 这点由升温过程的动态观察和相分析(下面可见)指明.

两个样品的衍射强度 I (任意单位) 分布如图 7(a) (见图版 IV) 所示. 样品 1 在室温时呈一个强峰, 峰值位置 $S_1 = 3.6\text{nm}^{-1}$, 第二个峰只呈一肩. 约 100°C 以上, 此强度分布向低角度区稍有位移, 并略显锐化. 而样品 2 在室温时的衍射强度分布明显有两个强峰, 峰值分别为 $S_1 = 3.65\text{nm}^{-1}$, $S_2 = 5.00\text{nm}^{-1}$. 它们相应的傅里叶分析所得约化径向分布函数 $G(r)$ 绘于图 7(b) (见图版 IV). 由此可见, 样品 1 的 $G(r)$ 中无 $r = 0.3\text{nm}$ 的 Tb-Fe 峰, 即其中几乎没有 Tb-Fe 原子对结合; $G(r)$ 中的第一峰值 $r_1 = 0.21\text{nm}$ 对应 Fe-O 原

子对,而 $r_2 = 0.26\text{nm}$ 对应 Fe-Fe 原子对;第三峰为 Tb-O 原子对峰和 Tb-Tb 原子对峰的迭加 ($r = 3.26\text{\AA}$, Tb-O; $r = 3.6\text{\AA}$, Tb-Tb). 联系到晶化过程中,样品 1 首先从非晶母体中脱溶出 Fe-O, 用洛仑兹显微术也看不到磁畴象,故认为厚度反为 30nm 以下的样品, 由于在空气中暴露而造成两个表面的氧吸附, 分别形成了含氧的 Fe 原子簇和 Tb 原子簇. 而由图 7(b) 的曲线可见,厚度为 70nm 以上的样品 2, 表面吸附的氧不足以全部破坏 Tb-Fe 原子对结合,即还有体内效应. 其约化径向分布函数 $G(r)$ 中明显存在 Tb-Fe 原子对峰 ($r = 0.3\text{nm}$), 用洛仑兹显微术也可看到大块磁畴及典型的十字畴壁和布洛赫线 [图 8 (见图版 IV)]. 其晶化过程中首先析出的是 $\alpha\text{-Fe}$ 而不是氧化物. 由此可以认为, 氧的污染在相分离中起很大作用, 它能使很薄的 Tb-Fe 非晶态薄膜(样品 1) 完全分凝为 Fe 和 Tb 的含氧原子簇, 因而使母体失去了原有的磁性. 不过, 普通真空制

备样品虽有一定含氧量,但在厚膜(样品 2) 内还不足以被氧全部分凝,仍保留相当量的 Tb-Fe 原子对结合,还有很好的磁性. 因而为减少氧污染,不但应提高真空度,而更需要不使样品在空气中暴露. 即表面在空气中氧化是主要的氧污染.

在图 7(b) 中, 100°C 时的 $G(r)$ 峰值较室温时的约有 3% 左右的位移,可能反映了结构弛豫.

制备态非晶 Tb-Fe 膜经过相分离,随着温度的继续升高而开始晶化. 晶化过程如图 9, 图 10 所示. 由此可见,这些膜的晶化过程是分几步完成的. 第一阶段约 400°C 左右开始, 样品 1 主要析出 FeO, 样品 2 析出 $\alpha\text{-Fe}$, 这是第一亚稳相阶段 (MS-I); 第二阶段约 570°C 左右开始, 样品 1 主要析出 Tb_4O_7 , 另有极少量 Fe_3O_4 , 而样品 2 逐步析出 Tb_2O_3 , TbFe_2 , TbFe_3 , 少量 Fe_3O_4 . 这是第二亚稳相阶段 (MS-II) 及最后出现稳定相

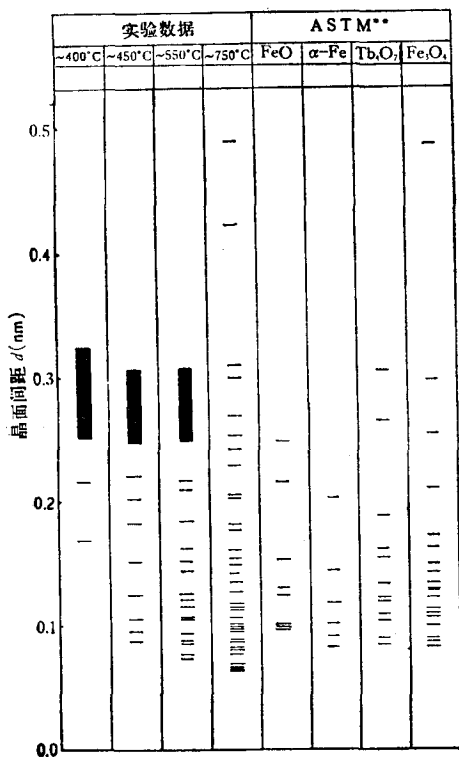


图 9 样品 1 的晶化过程

*——ASTM 卡片中某些弱线省略

阶段. 即第一步从非晶母体中脱溶出 Fe 的氧化物和 $\alpha\text{-Fe}$ 的晶粒, 第二步则从剩余母体中结晶出 Tb 的氧化物和 Tb 与 Fe 的化合物, 最后出现少量的 Fe_3O_4 , 并随温度升高均渐趋稳定相. 同时, 对于样品 1, 由约化径向分布函数可知, 相分离使膜形成含氧的 Fe 原子簇和 Tb 原子簇, 进而晶化为 FeO 和 Tb_4O_7 等氧化物; 对于样品 2, 由近邻配置为富铁的原子簇经相分离分凝为富铁区, 随后在较大的富铁区内晶化为 $\alpha\text{-Fe}$. 其他 Tb 的氧化物和 Tb 与 Fe 的化合物的晶粒析出过程也是如此. 由此说明, 非晶膜内的近邻配置, 相分离及晶化过程是有机地联系的, 是随温度变化的一个完整过程. 从约化径向分布

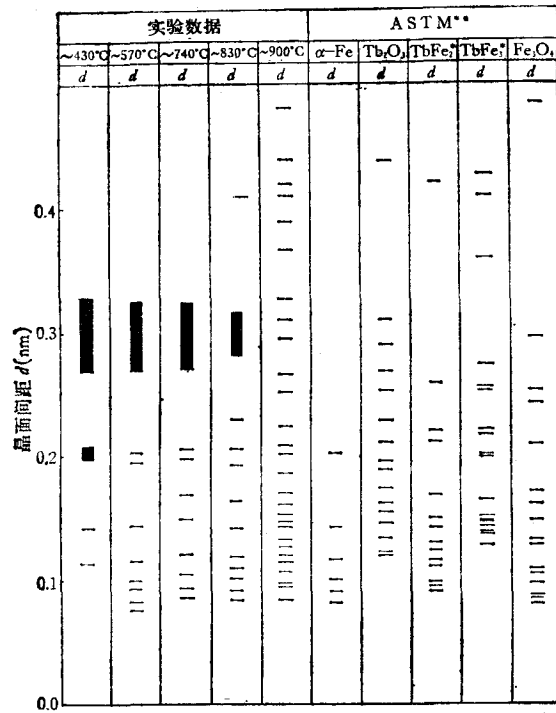


图 10 样品 2 的晶化过程

*——ASTM 卡片中某些弱线省略; **——TbFe₂ 的数据引自 *Acta Cryst.*, B30 (1974), 2791; TbFe₃——*less Common Metals*, 40(2) (1975).

函数,显微结构可以了解相分离情况,同时晶化过程分析又更进一步地理解非晶态本质。

综上所述,非晶态 Tb-Fe 膜的结构随温度变化,经由相分离过程分为两个以上成份不连续的非晶相,并经 MS-I 和 MS-II 阶段各自逐步晶化,使非晶膜成为多相混合的多晶薄膜。这与 Gd-Co 膜的晶化规律^[8]不尽相同。此处在第一阶段出现的晶粒,在第二阶段并未转化,直至最后稳定相,即晶化过程是独立的;而 Gd-Co 膜的却不然,其第一阶段晶化析出相至第二阶段即分解为另一些新相,然后达稳定相。晶化过程是互相有关的。

工作中得到潘孝硕先生的指导,与中山大学杨鸿铿副教授、林德明老师进行了有益的讨论,并得到中国科学器材公司电镜组和半导体研究所电子探针组同志们的大力协助,在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] H. J. Leamy, A. G. Dirks, *J. Phys. D*, 10(1977), L95.
- [2] H. J. Leamy, A. G. Dirks, *J. Appl. Phys.*, 49(1978), 3430.
- [3] S. R. Herd, *J. Appl. Phys.*, 49(1978), 3 (part 2) 1744.
- [4] S. R. Herd, *J. Appl. Phys.*, 50(1979), 3 (part 2) 1645.
- [5] J. F. Graczyk, *J. Appl. Phys.*, 49(1978), 3 (part 2) 1738.
- [6] J. F. Graczyk, *Aip Conf. Proc.*, 34(1976), 343.
- [7] S. S. Nandra, P. J. Grundy, *J. Phys. F*, 7 (1977), 207.
- [8] 杨翠英、周玉清、赵见高, *金属学报*, 15(3) (1979).
- [9] C. P. Peter Chou, D. Turnbull, *J. Non-Cryst. Solid*, 17(1975), 169.
- [10] J. J. Rhyne, S. J. Pickart and H. A. Alperin, *Aip Conf. Proc.*, 18(1974), 563.

- [11] S. J. Piekart, *Amorphous Magnetism II*, (1977), 479.
[12] J. W. Cahn, *Acta Met.*, **9**(1961), 795.
[13] J. W. Cahn, *Acta Met.*, **10**(1962), 179.

AN ELECTRON MICROSCOPIC STUDY ON AMORPHOUS Tb-Fe THIN FILMS

YANG CUI-YING ZHOU YU-QING ZHAO JIAN-GAO

(*Institute of Physics, Academia Sinica*)

ABSTRACT

Using electron microscopy and electron diffraction methods, we have investigated the microstructures, shortrange order and their changes with increasing temperature in amorphous $\text{Tb}_{31}\text{Fe}_{69}$ and $\text{Tb}_{27}\text{Fe}_{73}$ films prepared by vapour deposition in a vacuum of 10^{-5} torr. The process of crystallization have also been observed and analysed. The microstructures of samples with different oxygen contamination and different annealing temperatures were found to be different. However, the phase separation of both samples seemed to occur by a mechanism similar to spinodal decomposition, by which an initial amorphous phase first decomposed into two or more compositionally discrete amorphous phase, each of which then crystallized independently with rising temperature. Thus, the whole process of crystallization consisted of several stages. Finally a polycrystalline mixture would be formed.