

镍基合金薄膜中的分形生长*

黄立基 柳百新¹⁾ 丁菊仁 李恒德

(清华大学工程物理系)

1987 年 11 月 16 日收到

本文报道用离子束方法,通过离子束-固体交互作用在镍基合金薄膜中形成的分形结构. 实验结果揭示了薄膜中分形生长的必要条件之一是非晶基体的相变. 经测定,实验观察到的分形图形的豪斯道夫维数随合金组元不同而变化: $D_f = 1.4$ (Ni-Zr 系统); $D_f = 1.7$ (Ni-Mo 系统). 还讨论了离子束与固体作用过程及非晶相变与固体中分形生长的关系.

一、引 言

自 70 年代末期 Mandelbrot 的分形 (fractal) 概念^[1,2]提出以来,这一新颖的概念就日益受到许多不同领域内的科学家们的关注^[3,4]. 由于分形可以用于规范物理、化学、生物、材料等许多领域内所广泛存在的非平衡不可逆而且貌似无规的凝聚或生长过程,最近几年开展了大量的工作. 人们相信分形是一种标度现象,因此希望这一概念能与在理论物理中有广泛应用的 Widom 的标度假设^[5]及 Wilson 的重整化群^[6]相联系. 就其对这一类现象的机理来讲,到目前为止,最成功的是 Witten 和 Sander 所提出的扩散限制凝聚模型 DLA (Diffusion-limited aggregation model)^[7,8]. 在此模型的基础上,人们做了大量的计算机模拟工作^[9],并应用这一概念对大量的现象作了唯象的解释^[3]. 然而,由于种种显而易见的困难,具有明确的物理概念的诠释尚未能建立^[10]. 特别是对于固体薄膜中的分形生长更是如此^[11-13]. 在本文中,作者报道了用离子束混合这一外控制参量易于调节,适合于研究远离平衡条件下合金相的形成及薄膜非平衡相变的方法^[14, 15]来研究镍基合金薄膜中分形结构的形成及其可能的机理.

二、实 验

在本实验中,作者选择了 Ni-Mo 及 Ni-Zr 合金系统. 实验样品的制备是在一个真空 ($< 5 \times 10^{-7}$ Torr) 系统中用电子枪在二氧化硅基体上交替沉积多层组元金属薄膜. 样品的总厚度约为 40nm. 这一厚度是由入射离子 (本实验中为 200keV 一价氙离子) 在薄膜中的投影射程及投影射程偏差之和决定的. 多层膜的合金成分通过调整各组元的相对膜厚来获得. 图 1 给出了实验示意图. 一价氙离子 Xe^+ 由 200keV 加速器引出,入射

* 国家自然科学基金资助的课题.

1) 中国高等科学技术中心(世界实验室)理论物理中心协联成员.

到样品内。样品置于液氮温度,真空度为 5×10^{-6} Torr 的靶室中。注入剂量从 1×10^{14} Xe^+/cm^2 到 1×10^{16} Xe^+/cm^2 。离子束束流控制在小于 $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的范围内,以减少由于离子束的作用而引起的热效应。对实验方法和过程的详细描述,可参考文献^[16,17]。

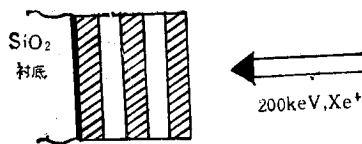


图 1 实验示意图

注入后的全部样品用卢瑟福背散射 (RBS)、X 射线衍射、透射电子显微镜、光学显微镜、能量色散质谱仪 (EDS) 及四极探针进行了分析。部分样品经室温时效后再进行重复分析,以观察实验现象的变化。

三、实验结果及讨论

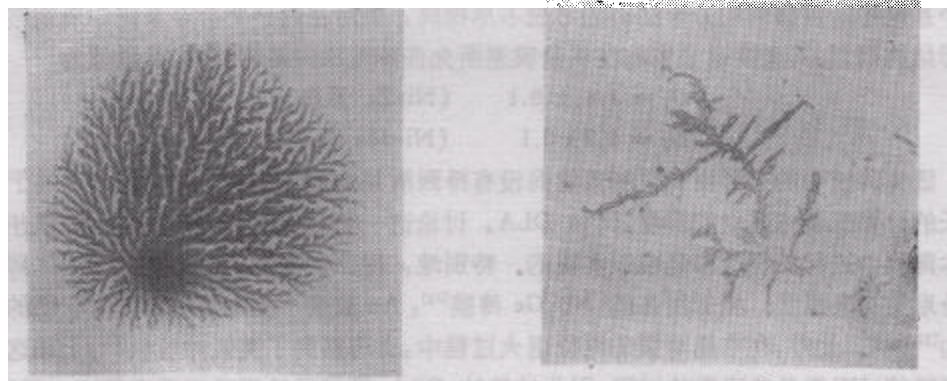
离子注入后的全部样品经 X 射线衍射和背散射分析后,薄膜结构变化的主要结果列于表 1。

表 1 注入后薄膜的结构变化

样 品	注入剂量 ($\times 10^{14} \text{Xe}^+/\text{cm}^2$)							
	5	7	9	10	50	70	90	100
$\text{Ni}_{55}\text{Mo}_{45}$	Ni + Mo	非晶	非晶	非晶	非晶	hcp ^{a)} + 非晶	非晶	非晶
$\text{Ni}_{60}\text{Zr}_{40}$	fcc	非晶	fcc ^{b)} + 非晶	非晶	非晶	非晶	—	非晶

a) hcp 亚稳相. b) fcc NiZr 平衡相.

由表 1 可以看出,当注入剂量超过 7×10^{14} Xe^+/cm^2 时,样品基本上由原来的多层晶态结构转化为非晶态结构。透射明场电子显微镜分析表明,所观察到的分形结构的形成对应于表 1 中晶态与非晶态共存的薄膜中,亦即出现在完全非晶化的薄膜在离子束的进一步轰击下析出了新的亚稳相 (Ni-Mo ; $7 \times 10^{15} \text{Xe}^+/\text{cm}^2$) 或平衡晶相 (Ni-Zr ; $9 \times$

图 2 电子显微镜观察到的 Ni-Mo 合金膜中的分形生长 (注入剂量 $7 \times 10^{14} \text{Xe}^+/\text{cm}^2$)图 3 光学显微镜观察到的 Ni-Zr 合金薄膜中的分形图样 (注入剂量 $9 \times 10^{14} \text{Xe}^+/\text{cm}^2$)

$10^{14}\text{Xe}^+/\text{cm}^2$) 的薄膜中, 离子束辐照达更高的剂量时, 又导致已形成的、与非晶态共存的晶态相的消失。电子显微镜这时的观察表明已形成的分形结构也消失了。由此可见, 所形成的分形结构是一种对辐照不稳定的结构。图 2 为用电子显微镜观察到的 Ni-Mo 薄膜中的分形结构; 图 3 为光学显微镜所观察到的 Ni-Zr 薄膜中的分形结构。分形结构的真实成分用 EDS 来确定。结果表明: 分形结构本身的合金成分与基体薄膜的合金成分有一定的差异。对 Ni-Mo 而言, 用 EDS 所测定的分形结构的合金成分为 $\text{Ni}_{50}\text{Mo}_{50}$; 对 Ni-Zr 系统, 相应的合金成分为 $\text{Ni}_{50}\text{Zr}_{50}$ 。与平均成分比较均是重原子富集的相 (Mo 及 Zr)。图 3 所示的由光学显微镜所观察到的 Ni-Zr 薄膜中的分形结构是用金属物理中通常的观察晶界的方法, 即对样品表面用 2% 的硝酸酒精处理后所获得的。从照片上, 可以清楚地看到该分形结构的各分支是由许多不同相位的小晶粒所组成。由于样品的线度在微米的范围以内, 因此对 Ni-Mo 系统我们用微束电子衍射分析了 Ni-Mo 系统中所观察到的分形结构的各个分支的结构。结果表明, 各分支是由不同晶向的小晶粒组成。从对衍射的斑点的分析表明这些小晶粒的结构为六角 hcp 结构。这与用光学显微镜所观察到的 Ni-Zr 系统中的结果是类似的。由图 2 可见, 伴随着分形结构的产生, 薄膜中还可以观察到一些小岛状的原子集团。在 Ni-Mo 系统中, 我们对所观察到的薄膜中的较大的这样的原子集团用汇聚束电子衍射分析了结构, 结果表明: 这些原子团的结构与组成分形结构的各分枝上的小晶粒的晶体结构是相同的, 均为 hcp 结构。这一结构从结晶学的角度而言是亚稳的, 因为在平衡相图上这个成分的平衡相为单位晶胞具有 56 个原子的复杂正交 δ 相。观察到了分形结构的薄膜样品经三个月的室温时效后, 重新进行了上述检验。结果发现, 分形图形开始部分地变得模糊, 这一结果说明了这一类图形对时间轴也是不稳定的。

实验中所观察到的分形图形输入 M-750 (VAX) 图形处理计算机进行了定量的分析。该图形处理计算机的分辨率为 512×512 个像数。经过计算不同迴旋半径 R_i 中的占有数 N_i 与迴旋半径的关系为

$$N_i(R_i) \approx R_i^{D_f} \quad (1)$$

经最小二乘法拟合, 发现这类图形相当好地满足标度关系。图 4 给出了计算结果的对数关系。由此可以得到豪斯道夫维数 D_f 。对所有观察到的图形进行上述计算表明, 虽然在各个系统中所观察到的分形结构的形貌不尽相同, 但对在同一个合金系统中所观察到的分形结构而言, 其豪斯道夫维数在实验误差所允许的范围内是相同的, 其数值为

$$D_f = 1.4 \pm 0.1 \quad (\text{Ni-Zr 系统});$$

$$D_f = 1.7 \pm 0.1 \quad (\text{Ni-Mo 系统}).$$

固体薄膜中的分形生长机制目前尚没有得到清楚的物理诠释。应用现有的关于分形生长的计算机模拟建立的模型, 例如 DLA, 讨论这一问题的明显困难在于大的原子团在固体薄膜中进行长程迁移是难以实现的。特别地, 现已在实验室中观察到的固体薄膜中的分形结构来源于: 溅射制备的 Nb-Ge 薄膜^[11], Au 薄膜^[18]及由离子束方法获得的分形结构^[12,13,19]。此外, 在非晶薄膜的原位退火过程中, 也观察到了类似的现象^[20]。上述这些制备薄膜的过程都是非平衡的过程, 因此纯粹的 DLA 模型显然不适用于诠释这一类现象。为了获得一个清楚的物理图象, 必须进行更多的实验和理论研究, 以得到更多的实验证

据。

在上述的结果里,无序的非晶结构相变是一个重要的条件。如上所述,分形结构的本身是由小晶粒组成的。实验表明,这些小晶粒是从非晶基体在一定条件下局部发生晶化所致。这些晶粒的成份与基体的成份相比较,是

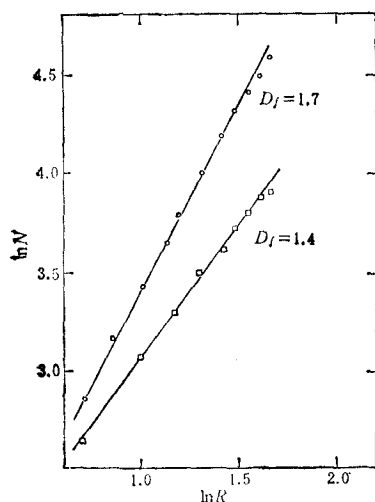


图4 Ni-Mo(○)与 Ni-Zr(□)中的分形结构的占有数与迴旋半径的关系

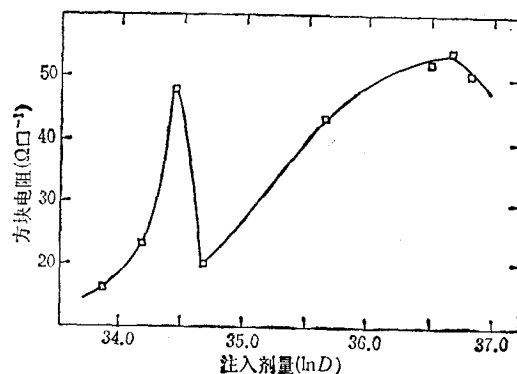


图5 方块电阻随注入剂量的变化

重原子富集的结果。这一现象与许多对非晶态的晶化过程的研究结果是一致的^[21]。分形结构的形成与薄膜中发生相变密切相关的另一个证据是分形结构的形成与薄膜的电学参量变化相联系。图5给出了薄膜的方块电阻随注入剂量(沉积能量)的变化关系。由图5中可以看出对于观察到形成了分形结构的薄膜,方块电阻有一个较大的增值。电阻值的增大表明薄膜的内部结构发生了变化,电子的公有化运动受到了阻碍。这与仅在该条件下观察到薄膜内形成了新的晶态(分形)结构是一致的。我们认为,相变点附近存在的长程关联是形成分形结构的重要原因之一。

实验结果还揭示了所观察到的分形结构之间形貌上的差异与非晶态本身的结构有密切的联系:薄膜中的分形生长的先决条件是形成一个非晶基体(这在溅射的结果中也是这样^[11,18])。对在晶体的背景下,即在存在强的各向异性的基体中,同样的实验表明:生

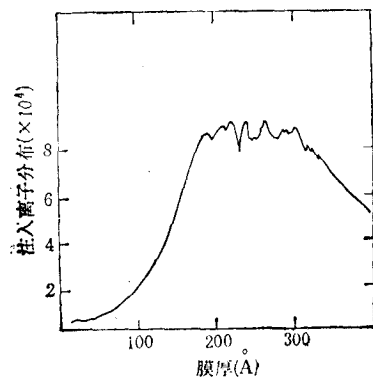


图6 注入离子沿深度的分布

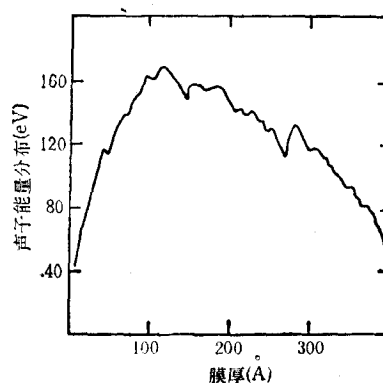


图7 注入离子激发的能量沿深度的分布

长图形的选择是具有较强对称性的树枝状晶体^[22,23]。这说明基体的微观结构在一定程度上调控了这类结构的形成过程。

注入离子沉积在固体薄膜中,一方面在级联混合的极短时间内沉积了大量的能量;另一方面,固体薄膜内的晶格在原子碰撞获得能量发生畸变导致薄膜内熵的增加。图6给出了注入离子在薄膜内沿深度的分布。图7为离子在薄膜内所激发的声子沿深度的能量分布。由图6和图7可见,离子沿深度的分布是非对称的高斯分布,即注入离子通过表面层而大量沉积在表面层约100 Å以后。然而注入离子在表面层100 Å内所激发的声子的能量却并不低于内层中激发的声子的能量。因此,离子注入的结果是在表面层造成了一个高自由能的不稳定状态。由离子注入产生的薄膜内的自由能的变化可表示为

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S, \quad (2)$$

式中内能的变化 ΔU 可以认为主要来自于注入离子与晶格原子碰撞产生的晶格畸变能。由于离子注入产生的熵变可以近似认为是由注入离子引起薄膜内的组态变化

$$\Delta S = -k \left[n \cdot \ln \frac{n}{n+n_i} + n_i \cdot \ln \frac{n_i}{n+n_i} \right], \quad (3)$$

式中 n 为薄膜内的原子数, n_i 为注入离子数, k 为玻耳兹曼常数。离子束辐照多层膜产生由晶态的多层膜结构到均匀的非晶态结构相变点,晶格畸变有一极大值。而由(3)式所决定的熵的变化是单调增加的。当薄膜内的晶态到非晶态的结构转变完成以后,继续入射到薄膜内的离子所沉积的能量,已不再大量地用于改变薄膜内的晶格组态,而可能将剩余的能量提供薄膜非晶组态局部成核的驱动力,使作为一个开放系统的薄膜-离子束系统的熵减少^[15]。由于金属间化合物(例如 $\text{Ni}_{50}\text{Zr}_{50}$ 化合物)所需的形成(成核)激活能通常认为约为 $3 \sim 4 \text{ eV}$ ^[24,25]。而单个注入离子在级联中在薄膜中所释放的能量的数量级也正好在这一范围内^[26]。因此对非晶基体的进一步辐照则可能产生新的晶相结构,通常称为退混(demixing)^[27]。由于注入离子对薄膜表面的二维分布是随机的,初始成核的小晶粒随机地分布在基体内,从而增加了系统内部的无序度,这与熵增加的要求一致。这些小晶粒的继续成核长大促使薄膜内部发生结构相变。相变点附近的长程关联使这些具有相似晶体结构的,无规分布在薄膜中的小晶粒产生某种强的相互联系,促使它们作局域调整成短程迁移,这些迁移在无序的非晶基体上进行。如前所述,分形结构本身的合金成份与基体有一定的差异,是重原子富集,这一实验结果是原子发生迁移的一个佐证。当相对有序的分形结构形成以后,体系的熵将减少。继续离子注入的要求是熵增加,因而在离子束的继续轰击下,原先形成的分形结构将消失,这就是为什么在实验中分形结构只能在相对讲很窄的剂量范围内观察到的重要原因。

由于分形的特点对于构造新材料具有重要意义,清楚地认识薄膜中的分形生长是一个重大的课题。但这一研究在最近两年内才引起人们的极大关注,对其机理的探讨显然还要作进一步的努力。作者认为由于离子束这一方法具有外控制参量易调节的优点,因此有可能观察到一些微观演变过程,在这一问题的研究上具有较大的潜力。

作者对于航空工业部材料研究所的金延同志在进行汇聚束分析时提供的帮助,以及北京大学电子显微镜室,清华大学分析中心,图象处理中心的工作者所给予的帮助表示衷心的感谢。

- [1] B. B. Mandelbrot, *Fractals, form, Chance and Dimention*, W. H. Freeman, (1977).
- [2] B. B. Mandelbrot, *The Fractal Geometry of Nature*, W. H. Freeman, (1983).
- [3] L. Pietronero and E. Tosatti eds., *Fractals in Physics*, North-Holland, (1986).
- [4] H. J. Herrmann, *Phys. Rep.*, **3**(1986), 155.
- [5] B. Widom, *J. Chem. Phys.*, **43**(1965), 3989.
- [6] K. G. Wilson, *Phys. Rev.*, **B4**(1971), 3184.
- [7] T. A. Witten and L. M. Sander, *Phys. Rev. Lett.*, **47**(1981), 1400.
- [8] T. A. Witten and L. M. Sander, *Phys. Rev.*, **B27**(1983), 5686.
- [9] P. Meakin, *Phys. Rev.*, **A27**(1983), 604; 1495; 2616.
- [10] L. P. Kadanoff, *Phys. Today*, **39**(1986), 6.
- [11] W. T. Elam, S. A. Wolf, J. Sprague, D. U. Gubser, D. Van Vechten, G. L. Barz and P. Meakin, *Phys. Rev. Lett.*, **54**(1985), 701.
- [12] L. J. Huang, B. X. Liu, J. R. Ding and H-D. Li, MRS Extended Abstract S (1987).
- [13] B. X. Liu, L. J. Huang, K. Tao, C. H. Shang and H-D. Li, *Phys. Rev. Lett.*, **59**(1987), 745.
- [14] M-A. Nicolet and S. T. Picraux eds., *Ion Mixing and Surface Layer Alloying*, Noyes Publications, (1984).
- [15] 黄立基, 柳百新, 第五届全国非平衡态统计物理学术讨论会文集, (1987), (印刷中).
- [16] B. X. Liu, E. Ma, J. Li and L. J. Huang, *Nucl. Instr. Method*, **B19/20**(1987), 682.
- [17] L. J. Huang and B. X. Liu, *Nucl. Instr. Method*, **B18**(1987), 256.
- [18] D. T. Smith, *Phys. Rev. Lett.*, **54**(1985), 2646.
- [19] L. J. Huang, J. R. Ding, H-D. Li and B. X. Liu, to be published in *J. Appl. Phys.*
- [20] E. Ben-Jacob, G. Deutscher, P. Garik, N. D. Goldenfeld and Y. Lareah, *Phys. Rev. Lett.*, **57**(1986), 1903.
- [21] M. P. Rosenblum, F. Spaepen and D. Turnbull, *Appl. Phys. Lett.*, **37**(1980), 184.
- [22] B. X. Liu, L. J. Huang and C. H. Shang, *Chin. Phys. Lett.*, **4**(1987), 53.
- [23] B. X. Liu, L. J. Huang and C. H. Shang, in *Beam-Solid Interactions and Transient Processes*, MRS Symposia 74, eds. by S. T. Picraux, M. O. Thompson and J. S. Williams, North-Holland, (1987).
- [24] Z. Altounian, J. O. Strom-Olsen and J. L. Waiter, *J. Appl. Phys.*, **55**(1985), 1566.
- [25] Z. Altounian, R. J. Shank and J. O. Strom-Olsen, *J. Appl. Phys.*, **55**(1985), 1192.
- [26] W. L. Johnson, Y-T. Cheng, M. Van Rossum and M-A. Nicolet, *Nucl. Instr. and Meth.*, **B7/8**(1985), 657.
- [27] B. X. Liu, *Nucl. Instr. Method*, **B7/8**(1985), 547.

FRACTAL GROWTH OF NICKEL-BASED ALLOYS IN THIN FILMS

HUANG LI-JI LIU BAI-XIN DING JU-REN LI HENG-DE

(Department of Engineering Physics, Tsinghua University)

ABSTRACT

In this article, we report the formation of fractal structures in nickel-based alloy systems, in thin films during ion beam-solid interactions. The experimental results show that a necessary condition for the fractal growth in thin films is amorphous structural phase transition in the amorphous matrix. The fractal dimensions of the observed patterns depended on the specific alloy systems: $D_f=1.4$ for Ni-Zr system and $D_f=1.7$ for Ni-Mo system. The relationship among ion-solid interaction, amorphous structural phase transition and the fractal growth in thin films is also discussed.