

Ni/Ti 双金属层的离子束混合 与固态反应

刘文宏 朱德彰 王震遐 柳襄怀¹⁾

中国科学院上海原子核研究所, 上海, 201800

1989年9月4日收到

本文用慢加热法和离子束混合法在 Ni/Ti 双金属层上形成无定形混合相。TEM 截面图表明扩散过程导致非晶相形成, Ni 为主要扩散元素。实验结果还表明离子束轰击增强了 Ni 的扩散。

PACC: 6475; 6140D; 6630J; 6180

一、 引 言

非晶态合金的形成一直是人们关注的问题。因为非晶态合金往往具有许多优越的性能,例如,高的机械强度和硬度,强的耐磨损和耐腐蚀性,高的电阻率和磁导率等等,从而具有广泛的应用前景。传统制备非晶态的方法是快速淬火,使其以 10^6K/s 的冷却速率从液态冷凝成固态。采用脉冲激光束辐照技术,可使冷却速率高达 10^{10}K/s 。现在,在金属中用离子束混合及其他固态反应方法形成非晶相的研究已越来越引起人们的注意,因为其非晶相的形成机制与传统方法迥异。到目前为止,在离子束混合能够形成非晶相的双金属体系中,已有 La/Au^[1], Zr/Co^[2], Ni/Zr^[3], Ni/Hf^[4], Fe/Zr^[5], Y/Au^[7], Cu/Zr^[8] 等体系用慢加热法或粉末研磨的方法获得了非晶相。Clemens^[9] 给出了固态反应生成非晶相的经验判据,认为大的负混合能与小的溶质对溶剂原子半径比将会导致非晶相的形成。在此判据下, Ti/Ni 体系处于临界位置。由于界面的影响,单层厚度较薄与较厚的多层膜在固态反应中会得到不同的结果。例如, Meng^[10] 用每层厚 $100\text{\AA}$ 的 Ni/Ti 多层膜慢加热反应得到的混合层为多晶相。本文选择 Ti/Ni 体系来比较离子束混合与慢加热反应中非晶相的形成过程,探讨固态反应中非晶相的形成机制。

二、 实 验

选用 Si(100) 晶片,经集成电路常规洗涤法清洗后,在 Si(100) 晶面上生长一层 500nm 的 SiO_2 膜。在单枪多源电子束镀膜机上蒸镀 Ti 和 Ni,基础真空为 1.0×10^{-7}

1) 中国科学院上海冶金研究所。

Torr. 先在 SiO_2 衬底上蒸一层 Ti, 蒸发速率为 1nm/s , 然后再蒸上一层 Ni, 蒸发速率为 0.7nm/s . 整个蒸镀过程中真空度一直优于 $2.7 \times 10^{-7}\text{Torr}$.

考虑到离子束混合与慢加热反应的不同要求, 制备了两套不同厚度的样品. 用于离子束混合的一套样品的 Ti 和 Ni 的厚度分别为 46nm 和 37nm , 另一套样品 Ti 和 Ni 的厚度各约为 200nm .

Ni/Ti 双金属层的慢加热反应在流通氩气气氛保护下的退火炉中进行. 退火参数为

退火温度($^{\circ}\text{C}$)	300	300	300	320	320	320	350
退火时间(h)	4	12	24	4	12	24	22

退火完毕, 待样品冷却后取出, 样品的表面仍保持光亮, 说明保护的效果较好.

离子束混合在中国科学院上海冶金研究所离子束开放研究实验室的 200keV 离子注入机上进行. 用能量为 180keV 的 Ar^+ 离子进行轰击, 束流为 $1.7\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 轰击剂量为 1×10^{15} 离子数/ cm^2 和 5×10^{15} 离子数/ cm^2 . 在轰击过程中, 靶架用水冷, 靶室的真空度保持在 10^{-6}Torr 左右.

背散射分析在本所的 4MV 静电加速器上用 2.0MeV 的 He^+ 离子束进行. 分析束流控制在 30nA , 靶室的真空度为 $7 \times 10^{-6}\text{Torr}$. 样品的透射电子显微镜分析是在中国科学院上海冶金研究所的透射电子显微镜上完成, 其电子束能量可达 400keV .

三、实验结果

图 1 (见图版 I) 为刚制备的 Ni/Ti 样品截面的 TEM 亮场图. 图 2 和图 3 (见图版 I) 分别为慢加热反应和离子束混合样品的电子显微镜分析结果.

从图上可以看到, 在 350°C 下退火 22h 后, 在 Ni 和 Ti 层之间形成了两层混合层. 衍射图样表明, 靠近 Ti 的一层为多晶相, 靠近 Ni 的一层为无定形相.

同前面慢加热样品的情形一样, 我们从图 3 可以看出在 Ni 层和 Ti 层之间也形成了两层混合层. 衍射图说明靠近 Ti 的一层为多晶相 (图 3(b)), 靠近 Ni 的一层为非晶相 (图 3(c)).

从样品剖面的 TEM 亮场图 3(a) 上可以看到 Ni 层中存在很多空洞, 这些空洞被 Ni 与 NiTi 非晶混合层的界面限制在 Ni 层内.

背散射分析表明 NiTi 混合层的成份为 Ni, Ti 各占 50% .

四、讨 论

在慢加热、固态粉末碾磨等固态反应过程中一些双金属体系形成非晶相, 揭示了与制备非晶态的传统的淬冷方法机制不同的新方法. 其非晶相的形成机制是令人很感兴趣的. 人们希望了解哪些体系可以通过固态反应的方法形成非晶相, 以及为什么这些体系在固态反应中能够形成非晶相.

如前所述, 到目前为止, 用固态反应的方法已在 Au/La , Ni/Hf , Zr/Co , Ni/Zr , Fe/Zr , Cu/Zr , Au/Y 等体系上得到了无定形相. 我们认为在这些体系上, 离子束混合与加热反

表 1 溶剂晶体性质

溶 剂	La	Y	Hf	Zr	Ti
性 质					
价 态	+3	+3	+4	+4	+4
晶体结构	六角密堆积结构	六角密堆积结构	六角密堆积结构	六角密堆积结构	六角密堆积结构
电 负 性	1.17			1.04	1.62
原子半径(Å)	3.335	3.300	1.743	1.771	1.614
晶体六角密堆积结构中八面体空洞孔径(Å)	1.369	1.353	0.715	0.726	0.662

表 2 溶质元素性质

溶 质	Au	Ni	Co	Cu	Fe
性 质					
价 态	+2	+2	+2	+1	+2
离子半径(Å)	1.37	0.78	0.78	0.96	0.76

表 3 体系的溶质离子半径与溶剂晶体八面体空洞孔径的比值

	Au/La	Au/Y	Ni/Hf	Co/Zr	Ni/Zr	Fe/Zr	Cu/Zr	Ni/Ti
$r_{\text{离子}}/r_{\text{空洞}}$	1.00	1.01	1.09	1.07	1.07	1.05	1.32	1.18

应等固态过程其形成无定形相的主要机制是相同的,都基于快速扩散过程。

表 1 和表 2 列出这些在固态反应中能够形成非晶相的双金属体系的性质。

从表 1 和表 2 中可以看出这些体系都符合 Aothony 和 Turnbull^[6] 提出的快速扩散条件。从表中还可以发现这些体系的溶质离子半径与溶剂晶体晶格结构中八面体空洞孔径是很相配的,其比值列于表 3。

这里对固态反应中非晶相的形成过程作如下描述。

在开始阶段,由于热激活作用,一些溶质离子迅速进入溶剂晶体的八面体空洞位置。由于溶质离子的尺寸稍大于空洞的尺寸,这些溶质离子的进入会使溶剂晶体的晶格结构发生某些形变,从而使体系的自由能提高。随着溶质离子的继续涌入,溶剂晶体的结构发生更为剧烈的形变,自由能的提高使其晶格结构变得不稳定,这时相变就开始发生。反应首先从界面处开始,由于剧烈形变,界面处溶剂晶体结构开始崩溃。这时反应速率相应于溶质原子在溶剂晶体中的扩散速率,而晶相的成核速率决定于扩散较慢元素的扩散运动。如果这两种元素在溶剂晶体中的扩散系数相差非常大,使溶剂晶体的崩溃速率大大超过新相的成核速率,那么因为来不及成核就会形成无定形相。如果要使反应能够持续下去,还有一个条件必须满足,那就是在反应所形成的无定形相中,溶质元素的扩散系数也是非常大的。

从我们实验中得到的 Ni/Ti 双金属层离子束混合样品的截面 TEM 图上可以看到在 Ni 层中存在许多空洞。此结果不单说明在某些双金属体系的离子束混合过程中,扩散是

主要的输运机制,而且说明在 Ni/Ti 体系的离子束混合中 Ni 是主要扩散元素。

这些空洞的形成是由于在固态反应中,溶质元素是主要扩散元素,反应主要靠溶质元素输运到溶剂晶体中进行。这样就会在溶质晶体中形成空洞。随着反应时间的增加,空洞数量也增加。最后这些空洞在溶质晶体与非晶混合层的界面形成空洞层,阻止溶质元素的输运。这时反应速率减慢,使界面处新相的成核过程得以进行,就会形成多晶相。这样,在我们的实验中既形成了非晶混合层,也形成了多晶混合层。

从实验中得到的截面 TEM 图上还可以看出,离子束混合过程中形成的空洞要比加热反应明显得多。这是因为离子束轰击产生了大量的间隙原子,促进了快速扩散。这样,离子束混合引起的快速扩散比温度低于非晶态晶化温度的加热反应所引起的扩散效应大得多。

从表 1 至表 3 中还可以看出 Ti/Ni 体系也符合 Aothony 和 Turnbull 的快速扩散条件,但不如 Zr/Ni 那么优越。我们选择 Ti/Ni 体系进行实验,结果确实得到了非晶相。

五、结 束 语

本文用 TEM 和 RBS 研究了 Ni/Ti 双金属体系的等温退火过程和离子束混合过程。证实了 Ni/Ti 双金属体系在等温退火过程中会在界面处形成非晶相。在 Ni/Ti 离子束混合样品的 TEM 图上,观察到在 Ni 的一侧存在很多空洞。这个结果说明在 Ni/Ti 体系的离子束混合中,扩散是主要输运过程,且 Ni 是主要扩散元素。

本课题得到中国科学院上海冶金研究所离子束开放研究实验室的资助。

作者感谢中国科学院上海冶金研究所倪如山在 TEM 分析上给予的帮助,感谢该所离子束开放研究实验室郑志宏、林志梓在镀膜和离子束混合上提供的帮助。曾与周祖尧进行过多次有益的讨论,得到很大帮助,谨此致谢。

- [1] R. B. Schwartz and W. L. Johnson, *Phys. Rev. Lett.*, **51**(1983), 415.
- [2] H. Schroder, K. Samwer and U. Koster, *Phys. Rev. Lett.*, **54**(1985), 197.
- [3] B. M. Clemens, W. L. Johnson and R. B. Schwartz, *J. Non-Cryst. Solids*, **61/62**(1984), 817.
- [4] M. Van Rossum, M-A. Nicolet and W. L. Johnson, *Phys. Rev.*, **B29**(1984), 5489.
- [5] E. Hellstern and L. Schulti, *Appl. Phys. Lett.*, **49**(1986), 1163.
- [6] T. R. Anthony, D. Turnbull, *Phys. Rev.*, **151**(1966), 495.
- [7] R. B. Schwartz, K. L. Wong, W. L. Johnson and B. M. Clemens, *J. Non-Cryst. Solids*, **61/62**(1984), 129.
- [8] M. Atzmon, J. D. Verhoeven, E. D. Gibson and W. L. Johnson, *Appl. Phys. Lett.*, **45**(1984), 1052.
- [9] B. M. Clemens, *Phys. Rev.*, **B33**(1986), 7615.
- [10] W. J. Meng, B. Fultz, E. Ma and W. L. Johnson, *Appl. Phys. Lett.*, **51**(1987), 661.

AMORPHOUS PHASE FORMATION OF Ni/Ti BILAYER SYSTEM BY SOLID STATE REACTION AND ION BEAM MIXING

LIU WEN-HONG ZHU DE-ZHANG WANG ZHEN-XIA LIU XIANG-HUAI

Shanghai Institute of Nuclear Research, Academia Sinica, Shanghai, 201800

(Received 4 September 1989)

ABSTRACT

An amorphous phase of Ni/Ti bilayer system is formed by solid state reaction and ion beam mixing. The results of TEM cross sectional photograph show that the diffusion results in the amorphous phase formation, Ni is the dominate diffusion species, and the ion beam bombardment enhances Ni diffusion.

PACC: 6475; 6140D; 6630J; 6180