

二元合金多层膜中的固态反应非晶化*

严志华 陈 红 王文魁

中国科学院物理研究所, 北京, 100080

1988 年 12 月 24 日收到; 1989 年 11 月 28 日收到修改稿

本文报道在 Fe-Ti 和 Fe-Si 系中发生的固态反应非晶化, 肯定了 Ni-Ti 系中非晶相的形成. 认为这类新型非晶化主要是一种动力学相竞争的结果, 并初步讨论了在固态反应中形成非晶相的动力学判据.

PACC: 6140D; 6470K; 6848

一、引 言

有关二元合金固态相变的研究已有较长历史, 但这一领域的重大进展则是近年来取得的. 人们发现合金多层膜经低温固态扩散反应后可以直接转变成非晶态, 这一结果使得非晶态材料在制备手段、非晶成分范围及非晶块体尺寸限制上都取得了很大突破, 目前它已成为材料科学中一个活跃的前沿.

固态反应非晶化(以下简称 SSAR)最早是在 La-Au 系中发现的^[1], 当时将 La 和 Au 的晶态多层膜在 70°C 下真空退火处理若干小时后, 发现有非晶合金相形成. Johnson 和 Schwarz 对这类非晶化作出的解释是: 在系统可发生低温快速扩散的条件下, 因平衡的晶态化合物难于成核长大而使亚稳的非晶相择优形成. 一般认为能够发生 SSAR 的系统应具备如下两个条件: 1) 系统具有很负的混合热 ΔH_{mix} ; 2) 其中一个组元可在另一种组元晶体中发生低温快速扩散. 前一个条件使得系统在形成非晶相时可降低其自由能, 后一个条件保证在足够短的时间内多层膜可充分扩散混匀, 有利于从动力学上抑制晶态化合物的形成. 就目前已报道的发生 SSAR 的二元系统而言, 一般都具有较负的混合热及一种元素在另一组元中的快速扩散能力. 文献[2]列出已发生 SSAR 的大多数二元系、实验方法和研究手段.

SSAR 提出一种新的非晶化机制, 首次实现了在非极端条件下从晶态长程有序相向亚稳长程无序相的转变, 因此无论在非晶合金制备还是在非晶形成理论研究上都具有重大意义和潜在的应用前景. 但这一新的课题目前还有许多问题需要进一步研究, 例如不少新的二元系和新的合金成分区有待实验考察, 不少混合热偏负但不很负的系统是否存在发生 SSAR 的可能性.

基于上述考虑, 本文选择 Ni-Ti, Fe-Ti 和 Fe-Si 三种合金系进行固态反应实验.

* 国家自然科学基金资助的课题.

合金成分均为等原子比,即 $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$, $\text{Fe}_{50}\text{Ti}_{50}$ 和 $\text{Fe}_{50}\text{Si}_{50}$ 。这三种系统具有不同的冶金学特性,其中 Fe-Ti 和 Fe-Si 系多层膜尚无有关 SSAR 的报道,本工作的目的在于探讨在新的二元系中,包括金属-硅系统中发生 SSAR 的可能性,并考察这类新型非晶化过程所涉及的动力学和热力学条件。

二、实验步骤

多层膜样品是在多源电子束蒸发装置中制备的,即把两种组元交替地沉积在氯化钠单晶衬底上,蒸发室真空度约为 $3 \times 10^{-6}\text{Torr}$,沉积速率控制在 $1-2 \text{ \AA/s}$,由石英振荡测厚仪测量沉积速率与膜厚。两元素层的相对膜厚由平均合金成分决定,单层膜厚为 $100-400 \text{ \AA}$ 。用真空退火炉对所制备的样品进行等温退火,炉内真空保持 $2 \times 10^{-5}\text{Torr}$ 。

对反应前后样品用 X 射线衍射仪进行结构测定,这一实验是在理学 PSPC/MDG 位置灵敏微衍射仪上完成的,采用 $\text{CuK}\alpha$ 辐射,准直管直径为 $100 \mu\text{m}$ 。薄膜样品用去离子水溶去氯化钠基底后再收集到细玻璃支架上进行结构测定,衍射曲线由数据处理系统进行处理并打印出衍射谱。

三、结果与讨论

图 1 为 $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ 多层膜在 300°C 真空退火前后的 X 射线衍射结果,原始样品由晶态的纯金属构成。图 1 曲线 a 所示的衍射峰分别对应纯 Ti 和纯 Ni 元素,经 300°C , 24h 退火后衍射谱已如图 1 (b) 所示线条严重宽化呈漫散状,但仍有一些残留晶态峰存在。上述结果表明,经过固态反应处理,样品已部分转变成非晶相。由于图 1 曲线 b 中衍射谱与文献[3]报道的用机械合金化形成的非晶 Ni-Ti 合金衍射特征很相似,并且某些原始的晶态峰已消失,漫散峰主要在新的位置出现($2\theta \approx 40^\circ$),因此可以排除形成微晶或晶格畸变导致衍射峰宽化的可能性。为了了解与上述结构变化对应的互扩散过程,作者还用俄歇电子能谱技术逐层剥离分析了 Ni-Ti 多层膜样品在反应前后的成分调制分布,结果如图 2 所示,经过 300°C , 24 h 退火处理,调制结构已出现相当程度衰减,说明已发生了显著的

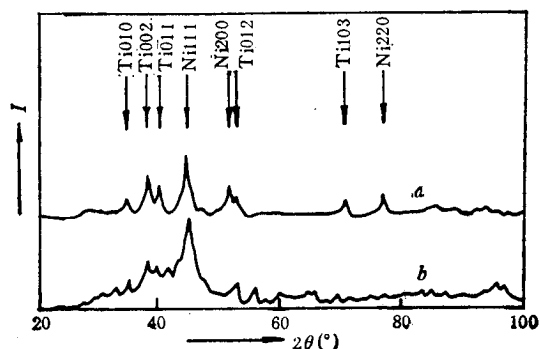


图 1 $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ 多层膜样品固态反应前后的 X 射线衍射谱
a 为原始样品; b 为 300°C , 24h 退火

互扩散。

关于 Ni-Ti 系的 SSAR 曾报道过不尽相同的结果,例如 Clemens 用 X 射线衍射观察到在 Ni-Ti 多层膜中发生的 SSAR^[4],但文献[5]用电子显微镜透射分析对 Ni-Ti 多层膜固态反应所作的观察表明,晶态化合物 NiTi 相在反应中形成,没有生成非晶相。作者认为,该系统固态反应的不同结果,可能与具体的样品制备条件和处理过程有很大关系。本文结果肯定了 Ni-Ti 系多层膜中发生的 SSAR。

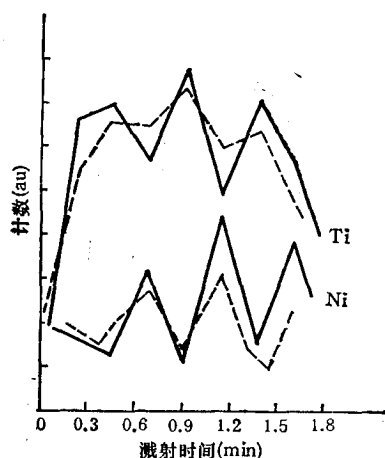


图2 $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ 多层膜样品在 300°C 固态反应前后的俄歇电子能谱测试结果(氩离子逐层溅射剥离) 实线为原始样品成分分布;虚线为 300°C, 24h 退火后样品成分分布

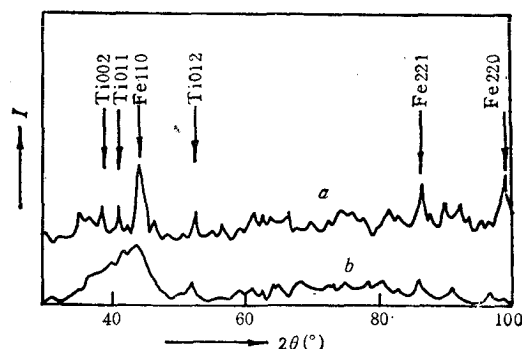


图3 $\text{Fe}_{50}\text{Ti}_{50}$ 多层膜样品固态反应前后的 X 射线衍射谱 *a* 为原始样品; *b* 为 300°C, 24h 退火

一般认为发生 SSAR 的二元系均具有很负的混合热 ΔH_{mix} , 从 Miedema 半经验模型所给的合金等原子比化合物生成热 ΔH_f 中, 其值可大致估算出^[6]。例如已观察到发生 SSAR 的 La-Au 系 ΔH_f 为 -92 kJ/mol, Ni-Zr 系为 -71 kJ/mol, Ni-Ti 系为 -57 kJ/mol, 但 Fe-Ti 系的 ΔH_f 仅为 -28 kJ/mol, 相对而言负值较小, 且常规的液态快淬法不能制备出非晶 Fe-Ti 合金。图 3 为 $\text{Fe}_{50}\text{Ti}_{50}$ 多层膜样品在 300°C 处理前后的 X 射线衍射谱。在反应后漫散的衍射特征同样说明, 经固态反应处理后样品已转变成非晶相。这一结果表明, 在 ΔH_f 负值较小的二元系中仍可发生 SSAR。作者认为, 从本质上 SSAR 更主要是一种薄膜扩散反应中的多相动力学竞争过程, 当系统的 $\Delta H_{\text{mix}} < 0$ 时其多层沉积态在能量上就是亚稳的, 若平衡的晶态化合物在这类低温反应中无法成核长大, 非晶相就有可能在动力学上优先成核。因此众多 ΔH_{mix} 偏负的二元合金系都有可能列入发生 SSAR 的候选实验对象之中。

Fe-Si 系的研究工作意义在于, 把对 SSAR 的考察推广到金属-硅二元系中。该系统的特点是原始沉积 Si 层为非晶态, 并且 Si 原子在 Fe 中有相当大的固溶度 (约 26 at% Si), 与 Ni-Ti 和 Fe-Ti 系有相当差别。图 4 曲线 *a* 为原始 $\text{Fe}_{50}\text{Si}_{50}$ 多层膜的 X 射线衍射谱, 其中衍射峰与 Fe 元素对应, 无晶态 Si 的任何衍射峰。由于非晶 Si 的自由能要高于晶态 Si, 因此可使原始多层沉积态的总自由能升高, 从而增加非晶反应的驱动力。图

4 曲线 *b* 为 $\text{Fe}_{50}\text{Si}_{50}$ 多层膜经 300°C , 7 h 退火处理后所得的 X 射线衍射结果, 漫散的衍射花样标志着非晶相的形成。Lau 等人曾对该系统扩散偶的反应扩散进行过研究^[7], 发现 Fe-Si 化合物形成时的领先相是 FeSi, 但该相必须在 450°C 以上才能形成。另一方面 Si 原子在更低的温度下即可向 Fe 层中扩散, 对 $\text{Fe}_{50}\text{Si}_{50}$ 成分的多层膜, 在 300°C 时扩散混匀后因动力学原因无法形成 FeSi 化合物, 可能的选择是形成 Si 在 Fe 中的过饱和固溶体, 由于 Si 与 Fe 的克分子体积相差较大, 这将导致产生较大的弹性应变能, 使固溶体的自由能甚至超过非晶相, 从而使非晶相在热力学上更有利形成。例如, 在 Cr-Ti 等合金系发生的自发非晶化过程中, 这类应变能本身就成为使固溶体转变成非晶相的直接驱动力^[8]。因此在 Fe-Si 系中发生的 SSAR 说明, 在这类二元系中非晶相的形成是热力学和动力学共同选择的结果。

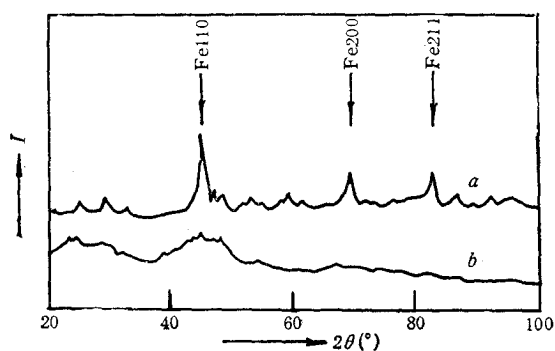


图4 $\text{Fe}_{50}\text{Si}_{50}$ 多层膜固态反应前后的 X 射线衍射谱
a 为原始样品; *b* 为 300°C , 7 h 退火

四、反应扩散与非晶形成

当一个系统的 $\Delta H_{\text{mix}} < 0$ 时, 其多层分离的沉积态在能量上就是亚稳的, 有扩散混匀的趋势。如果在低温退火中系统仍可以足够快的速度发生互扩散, 则由此产生的快速界面过程容易导致亚稳相的形成。由于在界面处或晶界处极薄的区域常处于一种近似液态的无序结构, 因此在界面快速移动或沿晶界发生短路扩散时, 界面或晶界处极易成为无序相成核的基底。只要反应温度足够低, 使得晶态有序相不能成核长大, 则这种因大规模互扩散导致的无序结构区就能不断长大成非晶相。总之, 在多层膜的固态反应中, 如果晶态化合物无法成核长大, 同时无序相的形成有可供生核的基底, 则最终可能形成亚稳非晶相。事实上, 有许多迹象表明, 在 SSAR 中非晶相在界面或晶界处优先形成。

一般都认为, 系统具有很负的 ΔH_{mix} 或 ΔH_f 值是发生 SSAR 的一个必要条件, 但既然 SSAR 主要是一个动力学相竞争过程, 则象 Fe-Ti 系这样 ΔH_f 值不很负的系统也发生 SSAR 就是可以理解的, 即在较低的反应温度下, 一方面快速扩散可使多层膜在较短时间内扩散混匀; 另一方面只有一种组元的原子而非两种组元的原子具有较高的可动性, 因此需要原子协调重组的晶态相来不及成核或长大而导致形成非晶相。由于非晶相可依

赖界面或晶界处作生核基底,不存在成核孕育时间,因此可以认为,当某种晶态相的成核孕育时间 τ_c 要长于扩散完成所需时间 τ_d 时,如果其固溶体自由能要高于对应非晶相,非晶相的形成在动力学上就是可能的。这一条件可表示为

$$\tau_d < \tau_c. \quad (1)$$

此处 τ_c 为各种可能晶态相中生核激活能最小的一种,而 τ_d 可按 $\sqrt{Dt}$ 关系近似给出,即认为

$$\tau_d = \frac{X^2}{4\tilde{D}} < \tau_c,$$

$$\text{或} \quad X < X_c = 2\sqrt{\tilde{D}\tau_c}, \quad (2)$$

式中 X 为单层膜厚, $\tilde{D}$ 为互扩散系数。

从上式可知,较厚的单层膜厚不利于发生完全的非晶化,例如 Meng 等人^[9]观察到在 320°C 退火温度下 Ni-Zr 系的 X_c 约为 2000 Å,超过这一厚度就开始形成 NiZr 化合物相。不等式(2)表明,对 $\Delta H_{\text{mix}} < 0$ 的系统,只要其单层膜厚小于 X_c ,通过固态反应形成完全的非晶相就是可能的。

但必须注意到,多层膜还属于一种人工合成的成分调制结构,在退火时有其独特的扩散规律。当膜厚或调制波长 λ 足够小时,由于梯度能的影响, $\tilde{D}$ 本身还与膜厚或 λ 有关, Greer 和 Spaepen 对这类结构的扩散行为作了详尽论述^[10]。在这种情况下调制幅值 A 的衰减速率可表示为

$$R = \frac{d}{dt} (\ln A) = -\tilde{D} \left(1 + \frac{2k\beta^2}{f''_0} \right) \beta^2, \quad (3)$$

式中 R 亦称为振幅因数, $\beta = 2\pi/\lambda$ 为波数, k 为梯度能系数, f''_0 为系统自由能对成分的二阶微分。或

$$R = -\tilde{D}_\lambda \beta^2, \quad (4)$$

$\tilde{D}_\lambda$ 称为有效的互扩散系数。

当系统的 $\Delta H_{\text{mix}} < 0$ 时(用于考察 SSAR 的系统的情形), $k < 0$, $f'' > 0$, 则由

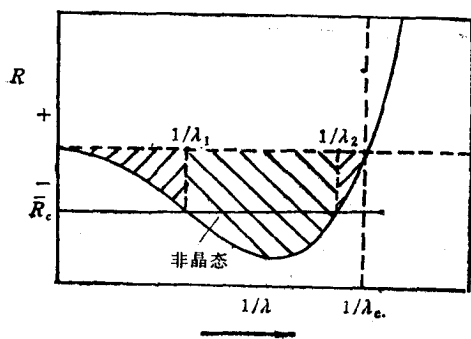


图5 在 $\Delta H_{\text{mix}} < 0$ ($k < 0, f'' > 0$) 的二元系中,成分调制幅值衰减速率 R 与调制波长倒数 $1/\lambda$ 的关系曲线(引自文献[10])

发生完全 SSAR 的区间为 $1/\lambda_1 < 1/\lambda < 1/\lambda_2$, 由 $R < R_c$ 这一条件所确定

(3)或(4)式知, R 与 λ 呈非单调关系。图5所示为 R 与 $1/\lambda$ 的关系曲线,当膜较厚或 λ 较大时,随 λ 减小(单层膜减薄), R 绝对值增大,即反应速率加快;但到某一 λ 值时,随着 λ 的减小, R 绝对值又减小。它说明单纯减小调制波长(或单层膜厚),并不总是加快衰减速率或反应速度。

如把(2)式中 $\tilde{D}$ 换成 $\tilde{D}_\lambda$, X 近似成 λ , 则可发生完全非晶化的动力学判据可表示为

$$R < R_c = \frac{-\pi^2}{\tau_c}. \quad (5)$$

因此对图5曲线,依据判据(5)式,可把发生完全 SSAR 的动力学条件概括如下:

1) 对一个 $\Delta H_{\text{mix}} < 0$ 系统, 除非它的 $R-1/\lambda$ 曲线与 $R = R_c$ 不相交, 否则总存在一个合适的单层膜厚, 使其多层膜在一定温度下扩散反应成单相非晶。

2) 发生完全非晶化的区域为由 $R < R_c$ 所确定的区域, 即 $1/\lambda_1 < 1/\lambda < 1/\lambda_2$, 或 $\lambda_1 > \lambda > \lambda_2$, 它说明单层膜厚太厚或太薄都不利于 SSAR 的发生。

另外必须注意的一个现象是, 当膜层很薄时, 如果两组元具有不同晶体结构不能形成共格界面, 则原始的多层膜本身可能已成为非晶态。例如 Clemens 发现^[4]在 Ni-Zr 和 Ni-Ti 系多层膜中, 当单层膜厚接近 10 个原子面间距时原始样品已呈非晶态。这是因为当膜层厚度与界面区宽度相近时, 整个多层膜实际上由无序的界面结构构成。

以上分析表明, 决定固态反应非晶化是否发生的根本条件将由判别式(5)确定, 它不仅涉及到系统互扩散能力($\tilde{D}$)和反应驱动力 ΔH_{mix} , 还与单层膜厚及晶相成核时间有关。对一个 $\Delta H_{\text{mix}} < 0$ 系统, 只要设计一个合适的单层膜厚、反应温度和时间, 就有可能用固态反应形成非晶相。

感谢清华大学柳百新教授及其研究生和电子工业部十三所卢云蓉等同志在薄膜制备中的帮助。

- [1] R. B. Schwarz and W. L. Johnson, *Phys. Rev. Lett.*, **51**(1983), 415.
- [2] W. L. Johnson, *Prog. Mat. Sci.*, **30**(1986), 81.
- [3] R. B. Schwarz, R. R. Petrich and C. K. Saw, *J. Non-Cryst. Sol.*, **76**(1985), 281.
- [4] B. M. Clemens, *Phys. Rev.*, **B33**(1986), 7615.
- [5] W. J. Meng *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **51**(1987), 661.
- [6] A. R. Miedema, *Phil. Tech. Rev.*, **36**(1976), 217.
- [7] S. S. Lau *et al.*, *Thin Solid Films*, **25**(1975), 415.
- [8] M. Von Allmen and A. Blatter, *Appl. Phys. Lett.*, **50**(1987), 29.
- [9] W. J. Meng, C. W. Nieh and W. L. Johnson, *Appl. Phys. Lett.*, **51**(1987), 1693.
- [10] A. L. Greer and F. Spaepen, In *Synthetic Modulated Structure*, edited by L. L. Chang and B. C. Giessen, Academic Press, New York, (1984), p. 419.

SOLID STATE AMORPHIZATION REACTION IN BINARY ALLOY MULTILAYERS

YAN ZHI-HUA CHEN HONG WANG WEN-KUI

Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing, 100080

(Received 24 December 1988; revised manuscript received 28 November 1989)

ABSTRACT

In this paper, we report the amorphization observed in Fe-Ti and Fe-Si systems through a solid state reaction at low temperatures, and confirm the formation of amorphous Ni-Ti alloy after reaction. This new amorphization processes can be considered as the result from competing amorphous phase with crystalline phase in kinetics. A kinetical criterion for forming amorphous phase by solid state reaction is discussed in detail.

PACC: 6140D; 6470K; 6848