

Fe-Ti 多层调制膜固态反应扩散的 动态原位法 X 射线衍射研究*

白海洋 陈 红 张 云 王文魁¹⁾

中国科学院物理研究所, 北京, 100080

1990 年 10 月 6 日收到

本文用动态原位法 X 射线衍射研究了 Fe-Ti 多层调制膜的固态反应扩散, 比较准确地测量了组份调制衍射峰强度的变化, 并同时观测了峰位的移动, 计算出不同温度下 Fe-Ti 多层调制膜的扩散系数, 并给出其随时间变化的曲线. 根据扩散系数随时间变化率, 计算出与粘滞弛豫相关的激活能 $Q_v = 8.3 \pm 0.2 \text{ kcal/mol}$.

PACC: 6865; 6800; 6630

一、引 言

多层调制膜的固态反应扩散研究主要集中于两个方面: 一是固态反应非晶化; 二是固态反应的热力学和动力学的研究. 本文侧重于第二方面的工作. 以往的研究, 表明 Fe-Ti 多层调制膜经固态反应扩散可形成非晶薄膜^[1], 对其扩散的热力学和动力学也有所涉及. 通过 X 射线调制峰的变化研究固态反应动力学是一种很有效的方法, 但以往采用分段热处理并把热处理和衍射实验分开进行. 由于调制峰在低角度位置, 其强度对样品的几何位置及扩散过程中样品的内部变化十分敏感, 因此角度和强度的测量要求准确度较高. 在做这类实验时, 有人用光栅扫描法校准每次测量样品的几何位置^[2]. 该方法虽能使每次待测样品基本保持不变, 但精度有限. 另外, 在该方法中, 热处理与衍射实验是分开进行的, 操作也比较麻烦. 我们采用固态反应扩散过程和 X 射线强度测量动态原位进行的方法, 较好地解决了上述问题. 该方法在全部固态反应扩散过程中保持样品始终不动, 探测与热处理同时进行. 这样, 就消除了装取样品的几何误差和不连续热处理中升、降温度导致的热历史误差.

二、实 验

Fe-Ti 多层调制膜用多靶离子束溅射仪制备, 离子束直径为 25mm. Fe, Ti 靶材纯度为 99.9wt%, 尺寸为 $100 \times 100 \text{ mm}^2$, 溅射时衬底水冷. 单层 Fe 厚度为 9.3 \AA , Ti 层厚度为

* 国家自然科学基金资助的课题.

1) 中国科学院国际材料物理中心, 沈阳, 110015.

10.7 Å, 双层周期为 20.0 Å, 共 360 双层, 总厚度为 0.72 μm, 成份为 Fe_{57.4}Ti_{42.6}。除周期为 20.0 Å 样品外, 还制备了周期为 100 Å, 成份为 Fe₅₀Ti₅₀ 的样品。由于单层厚度很小, 在溅射过程中两种元素有一定程度的混合, 因此, Fe, Ti 原子层不是截然分开的, 而是有一个浓度梯度。沉积态薄膜呈完全非晶状态, 非晶的成份周期性变化, 我们对周期为 20.0 Å 和 100 Å 的 Fe-Ti 多层调制膜作了纵深成份俄歇电子能谱分析。为清楚起见, 图 1 示出沉积态的组份调制周期为 100 Å 的 Fe-Ti 多层调制膜层结构和组份分布。由图 1 看到, Fe, Ti 原子浓度类似正弦分布, 峰谷相对。图 1 中成份曲线起始处 Fe 含量较高, 系因最外层镀了较厚的 Fe 层, 以起保护作用。图 2 是调制周期为 20.0 Å 的样品的 CuK_α X 射线衍射谱。在 2θ = 4.419° 处有一个很强的衍射峰, 对应调制周期的一级衍射。在 2θ = 8.740° 处有一弱峰, 对应调制周期的二级衍射。在 2θ = 43° 附近有一漫散的衍射峰, 对应于样品的非晶态结构。在 2θ = 27° 附近的漫散射峰是玻璃衬底非晶衍射。样品制备完后, 将其置于真空干燥器中保存。

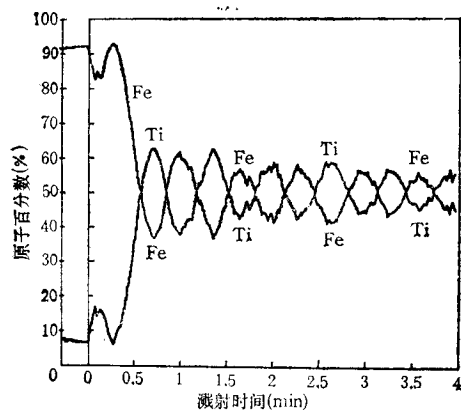


图 1 调制周期为 100 Å 的 Fe-Ti 多层调制膜的层结构和纵深组份分布

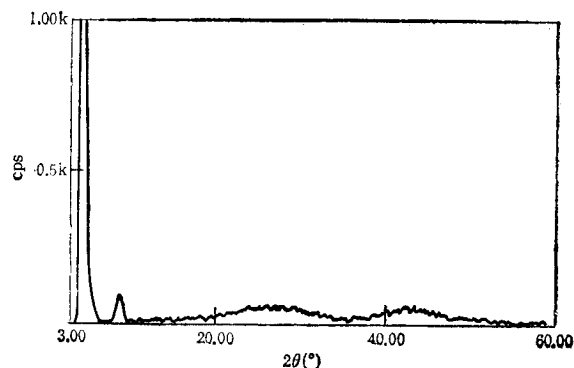


图 2 调制周期为 20.0 Å Fe-Ti 多层调制膜的 CuK_α X 射线衍射谱

固态反应扩散实验在日本理学 PSPC/MDG X 射线位置灵敏探测仪上进行。该仪器上的原有样品架是平台式, 考虑到薄膜样品的特点, 我们采用 X 射线掠角入射的方式, 为此特别配制了倾斜式样品架(见图 3), 并配有炉子、冷却水管、热电偶等附件。这些小部件及样品用电焊和高温水泥粘接等方法安装在直径仅为 8mm, 长度为 19mm 的样品架上。此外, 还配有保护气体装置, 气体喷嘴正对样品下方, 使样品始终处于稳定流量的惰性保护气体中。通惰性气体, 一方面能防止样品氧化, 另一方面可带走探头附近的热量, 使衍射仪探头在规定温度下工作。炉丝选用 0.1mm 的 NiCr 丝, 热电偶选用 NiCr-NiAl 丝, 样品连同所有附加装置固定在衍射仪上以后, 不再移动, 封闭整个系统, 直至实验完毕。

实验中进行了如下热处理: 150°C, 185°C, 225°C, 260°C, 300°C 和 325°C 分别保温 4—7h。强度和角度测量是与热处理同时进行的, 选用 CrK_α 辐射。各次测试时间均取一定值(1000s), 测试时间的选取考虑到衍射仪的误差和扩散过程调制峰强度变化速率。图 4 示出一级调制峰强度在各退火过程中变化的实验数据。同时, 峰位变化也可以观测出

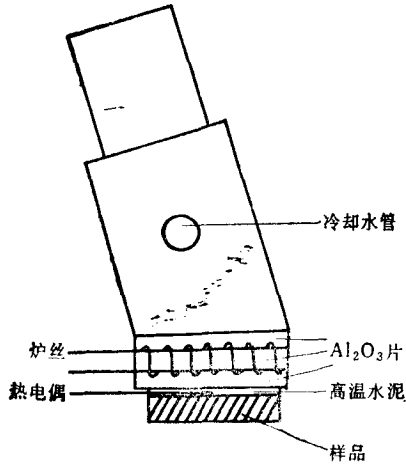


图3 倾斜式样品架示意图

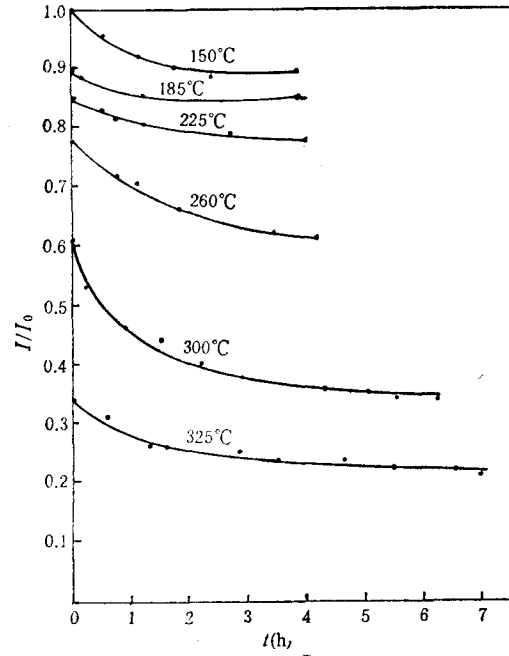


图4 一级调制峰强度在各退火过程中随时间衰减曲线

来,一级调制峰初始位置是 $2\theta = 6.722^\circ$, 实验结束时 $2\theta = 6.725^\circ$, 峰位向高角度移动. 实验中热电偶置于样品衬底下面, 由于衬底与薄膜之间有一温差, 实验结束后, 再在薄膜表面粘一热电偶, 按同样实验条件校准温度. 由于样品表面较衬底背面距离炉子远, 因而表面的温度更均匀、稳定.

三、讨 论

如图4所示, Fe-Ti 多层调制膜的调制峰强度在热处理过程中单调下降, 除最上面和最下面两条曲线外, 随着温度由 185°C 增至 300°C , 强度下降越来越快, 即扩散随着温度升高而加强. 根据 Cohen 和 Turnbull 的自由体积理论^[3], 扩散系数可表示为

$$D = D_0 e^{-\frac{rV^*}{V_f}} e^{-\frac{Q_D}{kT}} \quad (1)$$

这里 D_0 是前因子, r 是几何因子, V^* 是运输所需的临界体积涨落, V_f 是系统的自由体积, Q_D 是激活能. 由(1)式看到, 温度越高, 扩散系数越大, 实验结果定性上与(1)式一致. 图4中最上面一条曲线对应 150°C 等温退火, 这里调制峰强度大幅度下降. 一般调制膜在退火初期都有这种强度起始降落现象^[4], 出现这种现象的原因有多种, 其中最主要的原因是在沉积态的组份调制膜中, 组份浓度梯度较大. DoMond 和 Youtz 指出周期调制组份可用一组 Fourier 变换表示, 较高级的谐波是不稳定的, 将迅速衰减, 因此, 经过初期扩散后, 一级谐波将成为唯一有意义的项, 于是组份调制波迅速变为正弦波. 因此, 我们有理由认为在 150°C 等温退火中的大幅度强度下降是非线性结构弛豫的效应. 图4中最下

面一条曲线对应 325°C 等温退火,此时虽然温度较高,但由于前面一系列退火过程,调制峰强度已下降至初始强度的三分之一,表明系统中已发生了相当量的扩散,相应的组分梯度变小,扩散的驱动力也随之减小,因此强度衰减速率不再继续增大,图 4 还表明,在所有退火过程中,扩散不仅是温度的函数,也是时间的函数。在每个等温退火过程中,扩散随时间越来越慢,表现为衍射峰强度的衰减曲线最终趋于平缓。

由扩散方程,对于波长为 λ 的正弦组份调制波, Bragg 衍射强度 I 与扩散系数 D 和波长 λ 的关系为^[5]

$$\frac{d \ln(I)}{dt} = -\frac{8\pi^2}{\lambda^2} D. \quad (2)$$

根据(2)式,由实验数据计算出各个等温退火过程中的扩散系数,给出其随时间变化的曲线(见图 5)。由图 5 看到,在每个等温退火过程中,扩散系数随时间递减,这一现象反应出非晶态的结构弛豫效应。图 6 是 $1/D$ 与时间的关系。

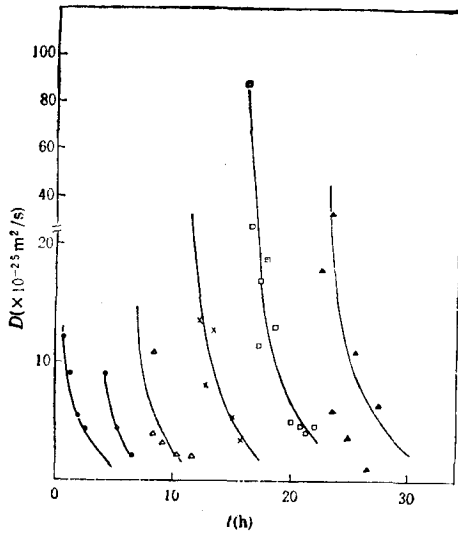


图 5 在各等温退火过程中, D 与时间 t 的关系曲线

●—150°C; ○—185°C; ▲—225°C;
×—260°C; □—300°C; ▲—325°C

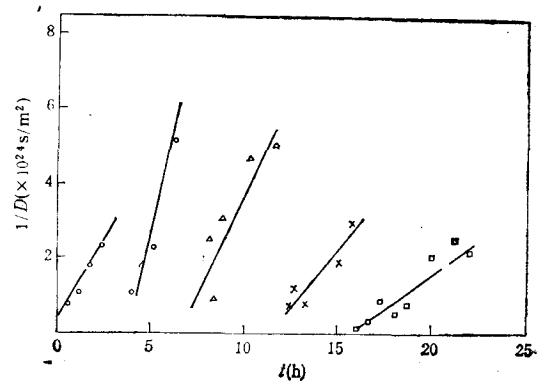


图 6 $1/D$ 与时间的关系

考虑到非晶组份调制膜的结构弛豫效应,对于自由体积的变化有^[6]

$$\frac{dV_f}{dt} = K_0 e^{-\frac{Q_A}{kT}} e^{-\frac{rV_a^*}{V_f}}. \quad (3)$$

这里 $\frac{dV_f}{dt}$ 是自由体积随时间的变化, V_a^* 是过剩自由体积湮没的临界体积, r 是几何因子, K_0 是速率常数, Q_A 是激活能。由(1)式我们看到扩散系数依赖于自由体积,由(3)式看到,自由体积湮没依赖于时间,由(1),(3)两式可导出

$$\frac{d(1/D)}{dt} = \frac{K_0}{D_0} \cdot \frac{rV_a^*}{V_f^2} \cdot e^{\frac{r(V_a^*-V_a^*)}{V_f}} e^{\frac{(Q_D-Q_A)}{kT}}. \quad (4)$$

从(4)式看到,由于 V^* 和 V_s^* 两项的相消作用, $\frac{d(1/D)}{dt}$ 对自由体积项的依赖较弱,于是近似有

$$\frac{d(1/D)}{dt} = C e^{\frac{Q_\eta}{kT}} \quad (5)$$

这里

$$Q_\eta = Q_D - Q_A,$$

C 是常数。(5)式表明,在一定温度下, $\frac{d(1/D)}{dt}$ 是一个常数,即 $1/D$ 与时间成线性关系。由实验数据计算得到的 $1/D$ 与 t 的关系示于图 6 中。由图 6, 我们看到在每个等温退火过程中, $1/D$ 与时间为直线关系, 其斜率为 $C e^{\frac{Q_\eta}{kT}}$ 。随着温度升高, 斜率递减(第一条线例外)。由对应 185°C, 225°C, 260°C 和 300°C 的四条直线中的任意两条, 可以计算出激活能 Q_η 。计算得出的激活能值列于表 1 中。由激活能的平均值计算出前因子 C 值。计算结果为 $Q_\eta = 8.3 \pm 0.2 \text{ kcal/mol}$, $C = (5.3 \pm 0.1) \times 10^{-4} \text{ m}^{-2}$ 。平均值的位数考虑到实验误差。

表 1 根据四条不同温度的 $1/D-t$ 直线计算出的 Q_η 值及其平均值

实 验 条 件	Q_η (kcal/mol)
185°C, 225°C	8.22
185°C, 260°C	8.29
185°C, 300°C	8.24
225°C, 260°C	8.39
225°C, 300°C	8.26
260°C, 300°C	8.12
平均值及误差	8.3 ± 0.2

由前面的讨论得知扩散系数是温度和时间的函数,由(2)式看到扩散系数还是波长的函数。根据 Cahn-Hilliard 的非均匀组份系统理论^[7]

$$D = D_0 [1 + 8\pi^2 k / f_0'' \lambda^2], \quad (6)$$

$$f_0'' = 4[RT - 2\Delta U] / V,$$

$$k = 2\Delta U r^2 / 3V.$$

这里 f_0'' 是自由能对组份的二阶导数, k 是梯度能量系数, ΔU 是混合热, V 是摩尔体积, r 是原子的最近邻距离。对于 Fe-Ti 系统混合热是负的, 即 $\Delta U < 0$, $k < 0$, $f_0'' > 0$, 则由(6)式看到, λ 越大, D 越大, D 的上限为 D_0 。当 $D = 0$ 时, 对应的 λ 称为临界波长 λ_c 。一般 λ_c 在 10—20 Å 范围内, 在 $\lambda = 20$ —50 Å 范围内, 扩散系数有大幅度增长。据报道, 对于 Pd-Fe 系, 当 $\lambda = 39.4 \text{ Å}$, $D = 1.94 \times 10^{-24} \text{ m}^2/\text{s}$; 当 $\lambda = 20.6 \text{ Å}$, $D = 0.14 \times 10^{-24} \text{ m}^2/\text{s}$ ^[8]。对于 Fe-Ti 系, 当 $\lambda = 43.2 \text{ Å}$, 180°C 退火初期 $D = 6.4 \times 10^{-24} \text{ m}^2/\text{s}$ 。本实验中得到 $\lambda = 20.0 \text{ Å}$ 的 Fe-Ti 多层膜, 185°C 退火初期 $D = 0.95 \times 10^{-24} \text{ m}^2/\text{s}$ 。上述这些数据表明, $\lambda = 43.2 \text{ Å}$ 的调制系统比 $\lambda = 20.0 \text{ Å}$ 的调制系统扩散得快, Fe-Ti 系与 Pd-Fe 系的 λ 与 D 的关系类似, 符合 Cahn-Hilliard 的非均匀系统理论。

在动态原位法实验中,我们还观测到了调制峰的角位移,一级衍射峰位置由 $2\theta = 6.722^\circ$ 移至 $2\theta = 6.725^\circ$ 。根据 Bragg 衍射公式

$$2d \sin \theta = \lambda,$$

有

$$\frac{\Delta \theta}{\tan \theta} = - \frac{\Delta d}{d} = - \frac{S \Delta d}{Sd} = - \frac{\Delta V}{V}.$$

这里 d 表示组份调制周期, λ 是 X 射线波长, S 是膜的面积, V 是膜的体积, $\Delta V/V$ 也等效于平均原子体积变化率,这样峰位的变化直接反映了平均原子体积的变化。当 $\Delta \theta > 0$, 则 $\Delta V < 0$; 当 $\Delta \theta < 0$, 则 $\Delta V > 0$ 。实验中, $\Delta \theta = 0.0015^\circ$, 则 $\Delta V/V = -2.2\%$, 即原子的平均体积减小了 2.2%。这一结果反应了非晶态的结构弛豫导致的层增密效应。

考察本实验所得数据,用动态原位法测得的衍射强度和衍射峰角度数据可准确到三位数字,计算出的扩散系数 D 、激活能 Q_0 、前因子等数据可保留二位有效数字。由图 6 中直线(除第一条外)中任意两条计算出的激活能 Q_0 值误差在 0.2 kcal/mol 范围内,表明由衍射强度数据计算出的 $1/D-t$ 关系是比较准确的。而用光栅扫描法实验所得数据精确度要低一至两个数量级,例如,扩散系数与激活能只准确到一位数字^[2]。在本工作初期,我们曾试图采用非原位法进行固态扩散实验,每次退火与测试分开进行,结果所得强度数据无规律变化(见表 2)。由于样品位置的微小变化,使 X 射线入射样品面积变化,衍射强度计数忽高忽低,因而调制峰强度变化无法反映扩散过程,下一步的计算工作就更难以进行了。用原位法所得结果非常有规律。由于样品不动,每次测试的条件完全相同,调制峰强度的衰减较好地反映了固态反应扩散过程。这些事实表明动态原位法确实是研究多层调制膜固态反应扩散的一种行之有效的办法。

表 2

退火温度(°C)	时间(h)	衍射强度(计数)
初态	—	5890
50	1	3736
50	2	24747
50	4	7536
100	1	4040
100	2	3335
100	5	4666
180	1	13053
250	3	1897

四、结 论

本文用动态原位法 X 射线衍射研究了波长 $\lambda = 20.0 \text{ \AA}$ 的 Fe-Ti 多层调制膜的固态反应扩散过程,比较准确地测量了组分调制衍射峰的强度在退火过程中的衰减和峰位置的移动。根据衍射峰强度的衰减计算了不同温度下的扩散系数并给出其随温度的变化关系曲线。一般情形下,扩散系数随时间减小, $1/D$ 与 t 近似为直线关系。根据非晶态结构

弛豫的自由体积理论,计算出激活能 $Q_v = 8.3 \pm 0.2 \text{ kcal/mol}$ 。对于不同波长的组份调制系统的扩散系数进行了比较,验证了关于波长与扩散系数关系的理论。对调制峰的角度位移进行了讨论,得出平均原子体积变化率为 $\Delta V/V = -2.2\%$ 。

- [1] Yan Zhihua and Wang Wenkui, *Solid State Communication*, **68**(1988), 811.
- [2] E. H. Chason and T. Mizoguchi, *Mater. Res. Symp. Proc.*, **80**(1987), 61.
- [3] M. H. Cohen and D. Turnbull, *J. Chem. Phys.* **31**(1959), 1164.
- [4] A. L. Greer, C. -J. Lin and F. Spaepen, in "Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals", ed. by T. Masumoto and K. Suzuki, *Jap. Inst. Metals, Sendai*, (1982), p. 567—572.
- [5] A. L. Greer and F. Spaepen, in "Synthetic Modulated Structures", ed. by L. Chang and B. C. Giessen, Academic, N. Y., (1985), p. 419.
- [6] A. I. Taub and F. Spaepen, *Acta Met.*, **28**(1980), 1781.
- [7] J. W. Cahn and J. E. Hilliard, *J. Chem. Phys.*, **28**(1958), 258.
- [8] R. C. Cammarata and A. L. Greer, *J. Non-Cryst. Solids*, **61 & 62**(1984), 889.

STUDY ON SOLID STATE REACTION INTERDIFFUSION OF Fe-Ti MULTILAYER MODULATED FILMS WITH DYNAMIC IN SITU X-RAY DIFFRACTION

BAI HAI-YANG CHEN HONG ZHANG YUN WANG WEN-KUI

Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing, 100089

(Received 6 October 1990)

ABSTRACT

Solid state reaction interdiffusion of Fe-Ti multilayer modulated films was investigated by means of dynamic in situ X-ray diffraction. With this method, the measurement of the X-ray modulation peak intensity was relatively accurate and the shift in X-ray modulation peak position was also observed. The interdiffusion coefficients of Fe-Ti modulated films were calculated at different temperatures. Plots of the interdiffusion coefficients versus time at different temperatures were given. According to the variation rate of D vs. t , the activation energy Q_v relative to viscosity relaxation was calculated to be $8.3 \pm 0.2 \text{ kcal/mol}$.

PACC: 6865; 6800; 6630