

# 一种测量液态金属扩散系数的新方法 ——固/液-液/固复合三层膜法

赵建华

(中国科学院物理研究所, 北京 100080;  
燕山大学材料工程学院, 秦皇岛 066004)

刘日平 周镇华 张湘义 张 明 许应凡 王文魁

(中国科学院物理研究所, 北京 100080)

(1998 年 9 月 16 日收到)

建立了一种用固/液-液/固复合三层膜测量液态金属扩散系数的实验方法. 使用这种固/液-液/固复合三层膜可以消除重力导致的浮力对流和表面张力对流的影响, 能够达到在无对流条件下精确地测量液态金属扩散系数的目的. 利用 Ta/Zn-Sn/Si 复合三层膜研究了液态 Zn 和 Sn 在 500℃ 时的互扩散过程.

PACC: 0560; 4725Q

## 1 引 言

液态金属中扩散过程的研究在材料科学、流体物理学和电化学等众多领域中起着极其重要的作用. 几十年来, 液态扩散系数的测量方法一直是人们的研究热点<sup>[1-3]</sup>. 由于受地球引力的影响, 地面环境内进行的与扩散相关的实验往往受到重力导致的浮力对流的干扰, 很难测量到精确的扩散系数值, 严重影响着人们对液态扩散机制的正确理解, 也限制了相关的理论模型的建立与发展<sup>[4]</sup>. 为获得精确的扩散系数, 从 70 年代起人们就开始利用空间微重力环境进行液态扩散研究. 然而, 空间实验准备过程复杂, 条件要求苛刻, 耗资巨大, 有诸多不便, 现有通过空间技术得到的液态扩散系数的数据十分有限<sup>[4-6]</sup>. 迄今为止, 人们对液态原子迁移的物理本质仍缺乏清楚的认识, 已有的理论模型和经验关系公式都无法解释液态金属扩散系数的空间结果.

最近我们建立了一种用固/液-液/固复合三层膜测量液态金属扩散系数的实验方法. 因为重力导致的浮力对流不能发生在只有几百纳米厚的薄膜内, 而液态层处于两个固态保护层之间, 没有自由表面不能发生表面张力对流, 所以我们可以无对流条件下精确地测量液态金属扩散系数. 本文利用 Ta/Zn-Sn/Si 复合三层膜研究了液态 Zn 和 Sn 在 500℃ 时的互扩散过程.

## 2 实验方法

固/液-液/固复合三层膜的结构模型如图 1 所示. 选择单晶 Si 为衬底, 衬底上首先镀

上一层非晶 Si 或其他高熔点金属膜 (A 层), 中间层分为两部分, 一部分是低熔点金属或合金 B, 一部分则由另一种低熔点金属或合金 C 组成, 上面覆盖着高熔点金属保护层 (D 层). 沉积态的复合三层膜呈固态, 适当选择热处理温度即可转变成固/液-液/固复合三层膜, 这样即可实现在无对流条件下研究中间层两种低熔点金属或合金的扩散过程的目的. 选择上、下两个保护层时要注意避免选择在热处理过程中与中间层存在相反应的元素, 以减少对扩散过程的干扰因素. 作为例子, 我们利用 Ta/Zn-Sn/Si 复合三层膜研究了液态 Zn 与 Sn 的互扩散系数. 图 1 A, B, C, 和 D 分别代表 Si, Zn, Sn 和 Ta. 依次经过丙酮、乙醇和蒸馏水超声清洗的单晶硅片 Si(100) 作为衬底. 实验中采用多靶离子束溅射沉积技术在高真空腔内制备 Ta/Zn-Sn/Si 复合三层膜, Ta, Zn, Sn 和 Si 靶的纯度均在 99.9% 以上, 真空腔内背底真空度约为  $3 \times 10^{-4}$  Pa. Ta/Zn-Sn/Si 复合三层膜的厚度依次为 60 nm/230 nm-230 nm/60 nm, 样品的尺寸为 10 mm  $\times$  20 mm. 扩散实验在通有流动的氩气保护气氛电炉中进行, 热处理温度为 500℃, 时间为 20 min. 为防止慢冷带来的副作用影响, 热处理结束时将样品迅速冷却至室温. 扩散元素的浓度分布利用 S-4200 扫描电子显微镜的能谱分析手段确定.

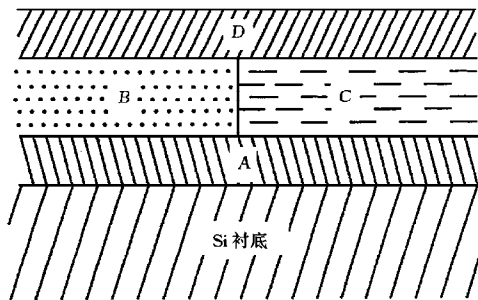


图 1 固/液-液/固三层膜结构示意图 A 和 D 为高熔点金属或非晶 Si, B 和 C 为低熔点合金或金属

### 3 结果与讨论

Ta/Zn-Sn/Si 复合三层膜在 500℃ 热处理 20 min 后中间层 Sn 的浓度分布如图 2 所示. 扩散系数一般不是常数, 经常随浓度和位置的改变而变化, 这种现象在浓度差别较大

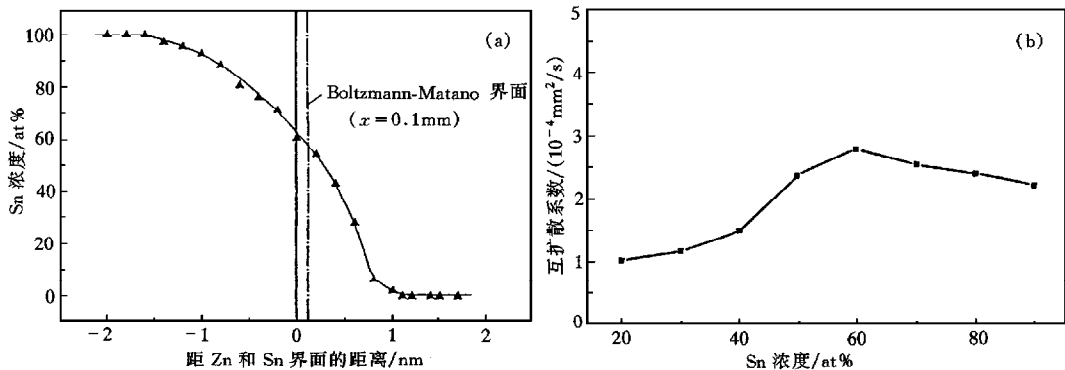


图 2 Ta/Zn-Sn/Si 三层膜经过 500℃ 热处理 20 min 后中间层 Sn 的浓度分布 (a), 温度为 500℃ 时 Zn 和 Sn 互扩散系数与 Sn 浓度的关系 (b)

的两种物质间尤其明显.从图 1 可看到中间层实际是纯金属 Zn 和 Sn 构成的扩散偶层,在沉积态界面  $x=0$  处浓度相差 100%,显然不能将互扩散系数视为常数,可用 Fick 第二定律

$$\frac{\partial^2 C}{\partial t^2} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (1)$$

来描述此扩散问题.边界条件如下:

$$C = C_1 \quad (x < 0, t = 0), \quad (2)$$

$$C = C_2 \quad (x > 0, t = 0), \quad (3)$$

$$\frac{dC}{dx} = 0 \quad (x = \pm \infty, t > 0), \quad (4)$$

其中  $C$ ,  $D$ ,  $t$  和  $x$  分别为浓度、互扩散系数、扩散时间和扩散距离.定义一个新变量  $\xi = x/\sqrt{t}$  来求解此扩散问题,这样  $C$  只是变量  $\xi$  的函数.方程(1)变成如下形式:

$$-\frac{\xi}{2} \frac{dC}{d\xi} = \frac{d}{d\xi} \left( D \frac{dC}{d\xi} \right), \quad (5)$$

边界条件变成

$$C = C_1 \quad (\xi = -\infty), \quad (6)$$

$$C = C_2 \quad (\xi = +\infty), \quad (7)$$

$$\frac{dC}{d\xi} = 0 \quad (\xi = \pm \infty). \quad (8)$$

对方程(5)进行积分,结合边界条件(6),(7)和(8)式,即得互扩散系数

$$D = -\frac{1}{2 \left( \frac{dC}{d\xi} \right)} \int_{C_1}^C \xi dC, \quad (9)$$

利用变量  $\xi = x/\sqrt{t}$ , 方程(9)变成

$$D = -\frac{1}{2t \left( \frac{dC}{dx} \right)} \int_{C_1}^C x dC. \quad (10)$$

通过

$$\int_{C_1}^{C_2} x dC = 0, \quad (11)$$

确定 Boltzmann-Matano 界面,由方程(10)即可解出互扩散系数.

从图 2(a)可看出 Boltzmann-Matano 界面不是在 Zn 和 Sn 的界面  $x=0$  处,而是向右位移了  $x=0.1$  mm.这里取  $C_1=100$  at%,  $C_2=0$  at%,根据浓度曲线的斜率和积分面积  $\int_{C_1}^C x dC$ ,由方程(10)计算出 Zn 和 Sn 的互扩散系数,示于图 2(b).随合金浓度的增加,其互扩散系数值从  $1.0 \times 10^{-4}$  mm<sup>2</sup>/s(Sn: 10 at%)达到最大值  $2.8 \times 10^{-4}$  mm<sup>2</sup>/s(Sn: 60 at%),而后又逐渐减小.

在固/液-液/固复合三层膜中可以实现无对流条件下液态扩散系数的测量,但是中间液态层与两个保护层之间的界面效应对扩散系数的影响也需考虑.为此观察了 Ta 和 Si 两个保护层对 Zn 和 Sn 的互扩散系数的作用.将退火处理后的样品在 Sn 部分距离 Zn 和

Sn 界面 0.5 mm 处沿垂直样品表面方向切开,在横截面处沿垂直表面方向从 Ta 层线扫到 Si 层的结果示于图 3。从图 3 可看出 Zn 在 Sn 层的分布几乎保持不变,变化只发生在几个纳米范围内,所以界面的影响可以忽略不计。

Belashchenko 等人曾在地面环境内用毛细储贮技术测量了 500℃ 时 Zn 和 Sn 的互扩散系数<sup>[7]</sup>.其值从  $3.75 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  (Sn: 19.34at%) 变化到

$7.1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  (Sn: 77.89at%), 超过我们的结果约一个数量级. 两者的差别源于测量方法的不同. 在地面环

境内用毛细储贮技术不可避免地受到重力导致对流、表面张力对流和器壁效应的干扰,这些作用附加在扩散过程中,势必导致扩散系数值增大,其误差经常高达 50%, 甚至超过 100%, 因此 Belashchenko 等人得到的结果只是一种表观扩散系数,并不能反映真正的扩散过程. 但是,在固/液-液/固复合三层膜系统中,没有引力导致的浮力对流,没有自由表面产生的表面张力对流,不存在器壁效应,界面效应小到可以忽略,所得的结果是纯扩散过程的反映. 也正是因为这些附加的对流影响不存在,使得我们的实验结果低于 Belashchenko 等人的结果. 一般由通常方法在地面得到的液态金属扩散系数在  $10^{-3} \sim 10^{-2} \text{ mm}^2/\text{s}$  范围内,而空间微重力条件下得到的结果在  $10^{-4} \sim 10^{-3} \text{ mm}^2/\text{s}$  之间. 我们的实验结果与空间微重力结果相近,这表明用固/液-液/固复合三层膜方法测量液态扩散系数是可靠的。

在液态扩散研究中,人们提出了许多有关液态扩散的模型. Swalin 提出了“涨落理论”来解释液态扩散现象. 他认为原子通过自由体积涨落直接运动,假设每个小的基本扩散行程中涉及约 10 个原子,这时原子的扩散系数为

$$D = AT^2, \quad (12)$$

其中 A 为与原子相互作用势能有关的常数<sup>[4]</sup>. Froberg 等人 1983 年在空间实验室-1 (Space-1) 进行了 Sn 自扩散飞行实验,这次实验得到的一个重要结果是定量地确定(12)式所示的温度与扩散系数的关系,其中  $A = 0.745 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{K}^2\text{s}$ . 此结果有力地支持了 Swalin 的“涨落理论”,排除了扩散系数与温度的 Arrhenius 关系

$$D = D_0 \exp(-E/k_B T), \quad (13)$$

其中  $D_0$  为频率因子, E 为扩散激活能<sup>[5]</sup>. 遗憾的是迄今为止,尚无地面实验能够进一步验证 Swalin 理论. 在我们的实验中,由于所选择的研究对象是纯 Zn 和纯 Sn,它们之间的互扩散系数随浓度和位置变化而变化. 但是,如果我们将图 1B 和 C 分别变成浓度相差不大的两种 Zn-Sn 合金,即可将扩散系数 D 视为常数,这样即可观察扩散系数 D 随温度 T 的变化关系,并由此验证 Swalin 理论. 目前这一工作正在进行中。

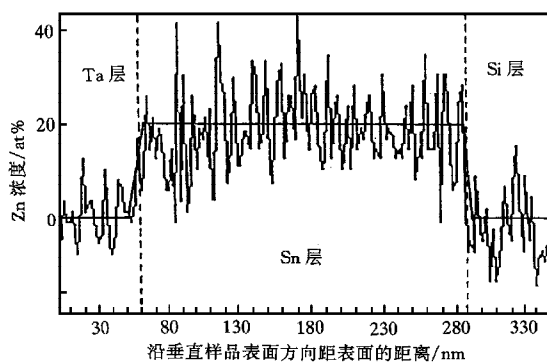


图3 Ta/Zn-Sn/Si 三层膜在 Sn 部分距离 Zn 和 Sn 界面 0.5 mm 处沿垂直表面方向横截面的线扫结果

本文成分分布是由中国科学院物理研究所王超英工程师协助完成, 谨致谢意。

- [1] H. J. V. Tyrrell, *Diffusion and Heat Flow in Liquids* (Butterworths, London, 1961).
- [2] M. Shimoji, *Liquid Metal* (Academic Press, London, 1977).
- [3] T. Iida, R. I. L. Guthrie, *The Physical Properties of Liquid Metals* (Clarendon Press, London, 1993).
- [4] Y. Malmejac, G. Froberg, Mass Transport by Diffusion, in *Fluid Sciences and Materials Science in Space*, edited by H. U. Walter (Springer V, Berlin, 1987).
- [5] G. Froberg, Diffusion in Liquid, in *Proceeding of the Norderney Symposium on Scientific Results of the German Spacelab Mission D-2*, edited by P. R. Sahm, M. H. Keller, B. Schiewe (DARA, Bonn, 1995), p. 275.
- [6] L. L. Regel, *Materials Processing in Space, Theory, Experiments and Technology*, edited by R. Z. Sagdeev, translated from Russian by J. E. S. Bradley (Consultants Bureau, New York, 1990), p. 88.
- [7] D. K. Belashchenko, V. V. Mityaev, *Fiz. Metal. Metalloved*, **30**(1970), 1007.

## A NEW WAY FOR MEASURING INTERDIFFUSION COEFFICIENT OF LIQUID METAL—SOLID/LIQUID- LIQUID/SOLID TRILAYER SYSTEM

ZHAO JIAN-HUA

( *Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080;*  
*Institute of Materials Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao 066004* )

LIU RI-PING ZHOU ZHEN-HUA ZHANG XIANG-YI

ZHANG MING XU YING-FAN WANG WEN-KUI

( *Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080* )

(Received 16 September 1998)

### ABSTRACT

A new way for the study of diffusion processes in liquid metals in solid/liquid-liquid/solid trilayer systems is proposed. The design of this kind of trilayers enables diffusion processes to take place, without effect of gravity-induced convection and Marangoni-convection. The Ta/Zn-Sn/Si trilayers were selected as an example and the interdiffusion of liquid zinc and tin at 500°C was investigated.

PACC: 0560; 4725Q