

# Ti 和蓝宝石的界面反应\*

顾 诠 王佑祥 崔玉德 陈 新

(中国科学院半导体研究所, 北京 100083)

(中国科学院表面物理国家重点实验室, 北京 100080)

陶 埸

(清华大学材料研究所, 北京 100084)

(1995 年 2 月 28 日收到)

在超高真空中用电子束蒸发在抛光的(1102)取向的蓝宝石( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)衬底上蒸镀 500 nm 的 Ti 膜, 在恒温炉中退火, 然后用 XRD(包括一般的和小角度的 X 射线衍射), AES(俄歇电子谱, 包括深度剖面分布和通过界面的谱形分析)和 SIMS(二次离子质谱)等表面分析技术详细研究了从室温至 850 °C, Ti 与  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的固相界面反应。结果表明室温及 300 °C, 30 min 退火已有反应, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 被 Ti 还原而在界面析出 Al。600 °C, 30 min 退火生成了 Ti<sub>3</sub>Al 和 TiO<sub>2</sub>。850 °C, 30 min 退火时 Ti<sub>3</sub>Al 的生成量即随温度而增加, 并产生多种氧化钛(Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub>)和 Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·TiO<sub>2</sub>)等新相。850 °C, 4 h 退火除上述各相外又生成了 Ti<sub>2</sub>Al 和 TiAl<sub>3</sub>。本文首次系统地提出了不同反应温区相应的化学反应式, 讨论了采用体材料数据作热力学计算来预言 Ti/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 界面反应的局限性。

PACC: 6800; 6822; 8280

## 1 引言

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 是目前使用最广泛的一种传统的陶瓷材料, 具有良好的绝缘、导热、机械性能和较好的化学稳定性, 其膨胀系数与 Si 相近, 又是新型电子封装材料莫来石(3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>)的主要成分, 因此在微电子高密度封装及薄膜器件、真空和航空复合材料等诸多高新技术领域中的应用极为广泛。在微电子封装工艺中, 陶瓷衬底与金属的粘结, 即所谓金属化是一个至关重要的课题, 它决定于许多因素, 其中最主要的是界面反应。Ti 与 Ni, Mo 等元素被称为“活性金属”, 可与许多陶瓷材料形成良好的粘结, 是一种广泛使用的金属化材料。Ti 和蓝宝石( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)都是六方结构, 热膨胀系数也相近, 可以预期在一定条件下可实现外延生长, 因此 Ti/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 体系提供了一个陶瓷金属化研究的理想模式, 不仅有基础研究的科学意义, 而且有许多重大技术应用的实用价值。

Ti/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 体系界面反应的研究由来已久<sup>[1, 2]</sup>, 已经积累了许多有价值的资料, 但迄今文献报道不一, 甚至互相矛盾, 仍有许多问题尚未解决, 有待进一步的深入研究。首先, 一个最基本的问题是 Ti 能否与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 发生界面反应? Peddada 等<sup>[3]</sup>在 300—900 K 的温

\* 国家自然科学基金资助的课题。

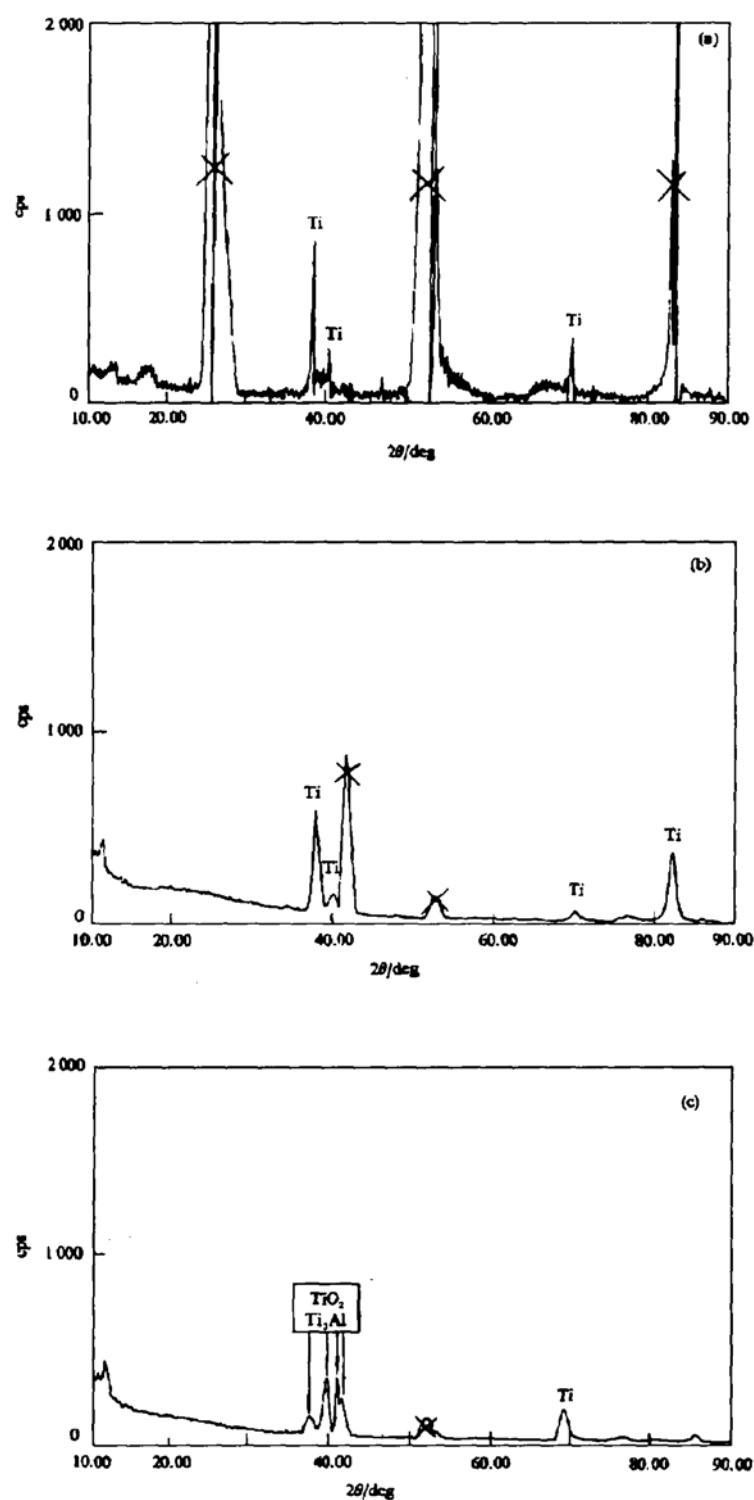
度范围内已观察到 Ti 在蓝宝石 ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 衬底上的外延生长, 但却未发现任何界面反应的迹象; 而大多数人如 Lefakis 等<sup>[5]</sup>, Ohuchi<sup>[4]</sup>即使在室温下已观察到 Ti 与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的界面反应: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 被 Ti 还原生成 Al。其次, 反应的产物是什么? 除金属 Al 外是否还生成某些 Ti 的氧化物 (Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub>) 和铝化物 (Ti<sub>x</sub>Al<sub>y</sub>)? 为此我们用 X 射线衍射 (XRD)、俄歇电子谱 (AES) 和二次离子质谱 (SIMS) 等各种表面分析技术详细研究了 Ti/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的固相界面反应, 并用热力学观点结合固相反应的特点讨论了我们的实验结果。

## 2 实验方法

样品是采用抛光的 (1 $\bar{1}$ 02) 取向的蓝宝石 ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 单晶作衬底, 经严格的化学清洗后用 Balzers 500 UMS 超高真空镀膜机在室温下电子束蒸发 500 nm 的 Ti 形成的。Ti 源的纯度为 99.99%, 蒸发前真空中度为  $9 \times 10^{-7}$  Pa, 蒸发时为  $2 \times 10^{-5}$  Pa, 蒸发速率为 0.3 nm/s。镀膜后将样品在真空炉中退火, 真空度约为  $6.7 \times 10^{-4}$  Pa, 温度为 300—850 °C, 时间一般为 30 min, 个别样品 4 h。退火后进行各种测量和分析以便研究界面反应产生的微结构的变化。XRD 分析在 D/max-RB XRD 仪上采用 CuK $\alpha$  辐射, 扫描速率一般为 8 °/min, 为了减少衬底信号的干扰, 特别采用了小角度 (3°) 衍射: 慢扫描, 每 0.02° 停留 2 s。AES 分析用 PHI 610 俄歇扫描探针, 采用 3 keV, 0.5  $\mu$ A, 与样品表面 60° 入射的电子束, 激射深度剖面用 3 keV, 30° 入射的 Ar<sup>+</sup> 束, 扫描区域为 2 mm × 2 mm。俄歇谱仪主真空室的真空度为  $2.6 \times 10^{-8}$  Pa, 配有专用计算机可自动取谱与处理数据。SIMS 分析在 MIQ-156 型 SIMS 仪器上进行, 入射束的能量为 10 keV, 入射角为 45°, 扫描面积为 0.48 mm × 0.29 mm, 电子窗口取 5%。为克服衬底带电效应, 实验时使用了电子中和枪, 型号为 ACE576 N。电子束能量取 2 keV, 使用灯丝电流调节模式。我们采用较新的 MCs<sup>+</sup>-SIMS 分析技术, 选用分子型的 MCs<sup>+</sup> 离子对元素 M 进行分析, 减小和消除了样品的基体效应和界面效应, 由此测量了 Ti/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 界面的组分分布。

## 3 实验结果

图 1(a) 为室温未退火样品的 XRD 谱, 其中有很多  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的衍射峰而形成很强的本底信号, 这反映了蓝宝石衬底的晶体质量不很理想。小角度的衍射谱 (图 1(b)) 表明本底信号大大降低, 去除本底后只有 Ti 的衍射峰。图 2(a) 的 AES 谱表明室温时 Ti 与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 即已发生界面反应, 有宽约 40 nm 的 Al 析出 (图中示为 Al3)。Al3 为 AlVV68 eV 峰, 对应于 Al-Al 键 (析出元素态的 Al) 或 Ti-Al 键 (生成钛铝化合物 Ti<sub>x</sub>Al<sub>y</sub>), 详见文献 [6]。因谱形分析 (据另两个 Ti 的俄歇峰的发射强度比) 未见生成 Ti-Al 键, XRD 分析亦表明没有生成 Ti<sub>x</sub>Al<sub>y</sub>, 故可肯定室温时的 Al3 即为元素态的 Al。300 °C, 30 min 退火的 XRD 谱 (未示出) 和 AES 谱均与室温相似。在 600 °C, 30 min 退火的 XRD 谱 (图 1(c)) 中不仅观察到 Ti, 而且还有 TiO<sub>2</sub> 和 Ti<sub>3</sub>Al 的衍射峰。比较图 2 中不同退火温度的 AES 谱可见, 由室温, 300 到 600 及至 850 °C, 随着退火温度的增加 Al3 的深度分布明显地增高增宽, 这表明界面反应及其随之析出的 Al 的量随温度而增加。Ti 膜中的氧含量有同样的趋势, 600 °C



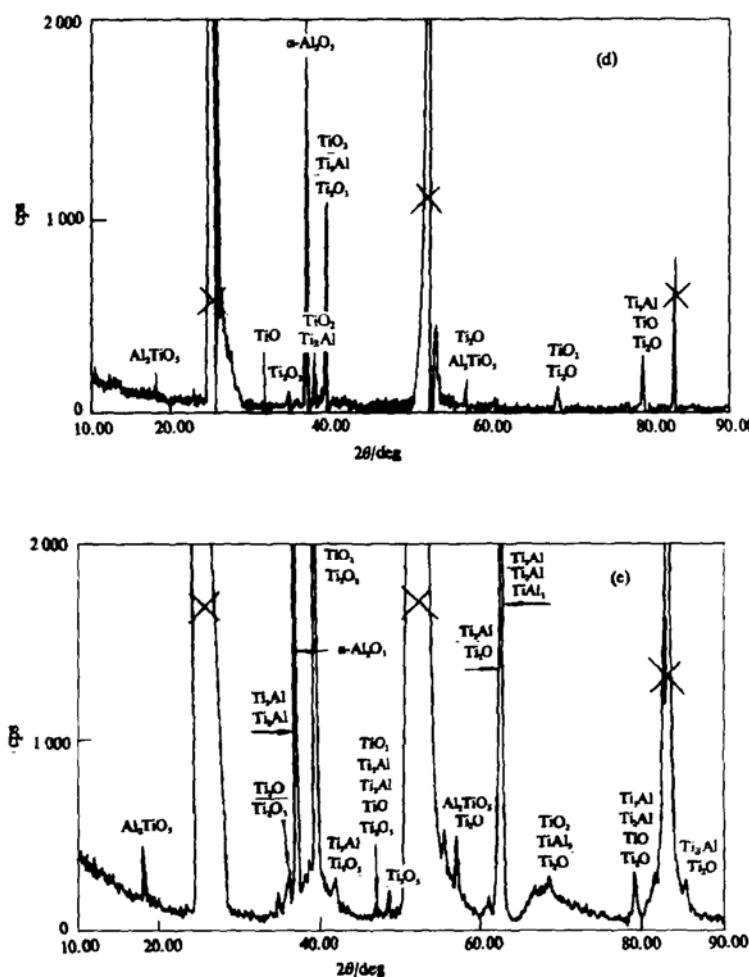
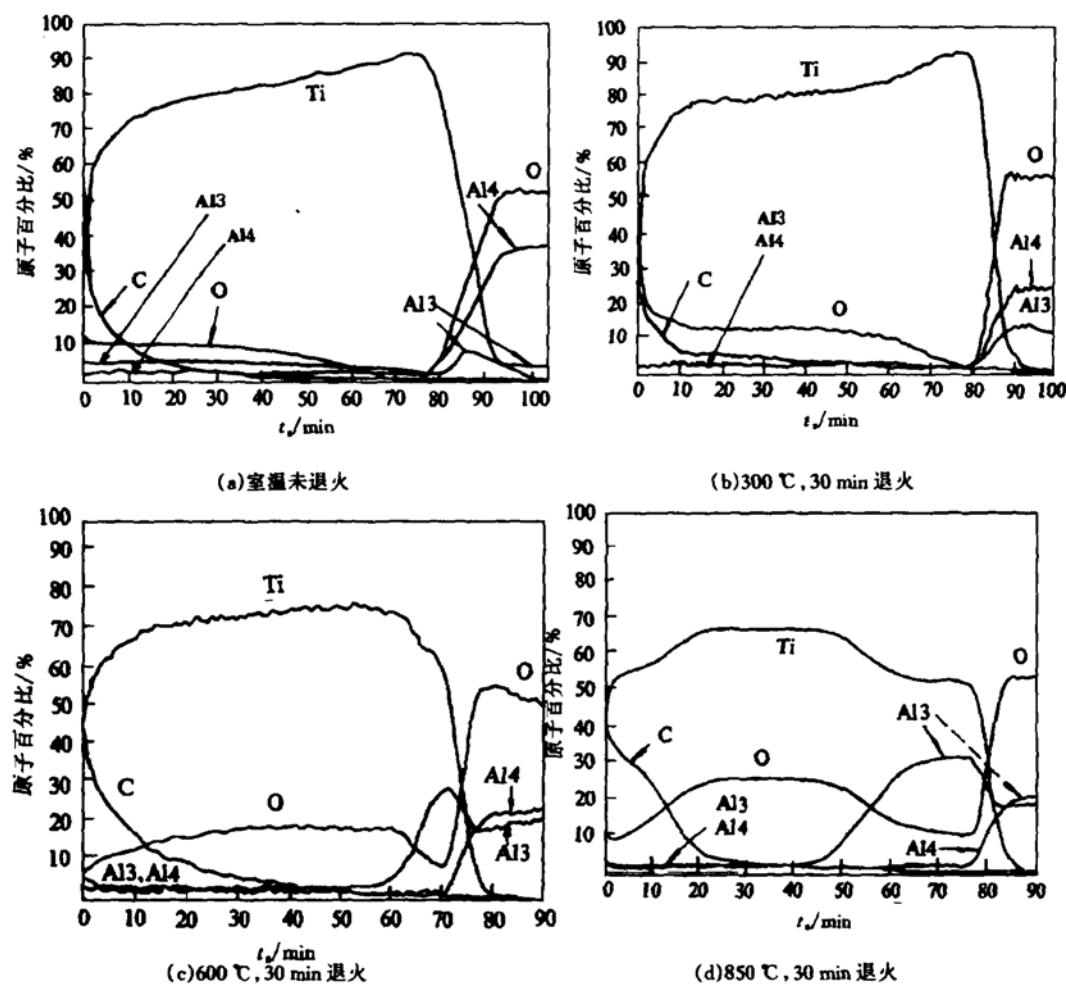


图1 Ti/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 XRD 谱 叉线为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的本底信号 (a)室温未退火(8 °/min) (b)室温未退火(小角度 3°) (c)600 °C, 30 min 退火(小角度 3°) (d)850 °C, 30 min 退火(8 °/min) (e)850 °C, 4 h 退火(8 °/min)

达到溶解度 20 at% 左右。俄歇跃迁的谱形分析表明, 600 °C 时形成的 Ti—Al 键对应于 Ti<sub>3</sub>Al 的生成<sup>[6]</sup>。850 °C, 30 min 退火的 XRD 谱(图 1(d))中 Ti 峰消失, TiO<sub>2</sub> 及 Ti<sub>3</sub>Al 衍射峰的强度比 600 °C 时的明显增大, 此外还出现了 Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO, Ti<sub>2</sub>O, Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> 以及 Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>(即 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·TiO<sub>2</sub>)的衍射峰(小角度 3°衍射的 XRD 谱(未示出)有 Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> 的衍射峰), 表明生成了更多的新相。其 AES 谱(图 2(d))在界面区形成了一个平台(此结果尚未见文献报道), 说明有确定化学比的反应产物生成。与 600 °C 一样, 其 AES 谱形分析也证实了 Ti<sub>3</sub>Al 的生成<sup>[6]</sup>。850 °C 4 h 退火的 XRD 谱(图 1(e))表明比 30 min 退火的谱(图 1(d))出现了更多的 Ti<sub>3</sub>Al 峰, 而且还出现了 Ti<sub>2</sub>Al 和 TiAl<sub>3</sub> 等新相。其 AES 谱(未示出)比 30 min 退火的谱(图 2(d))呈现出更为宽阔的平台, 表明其界面反应的范围随退火时间的增加而明显增大。如上

图 2  $\text{Ti}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  界面反应的俄歇分析深度分布

所述, XRD 分析表明随着退火温度的增加,  $\text{Ti}$  与  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  界面反应生成  $\text{Ti}_x\text{O}_y$ ,  $\text{Ti}_x\text{Al}_y$ , 以及  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ ) 等物相的变化如表 1 所示。

表 1  $\text{Ti}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  界面反应 XRD 的分析结果<sup>a</sup>. Y(有峰); N(无峰)

反应温度及时间 XRD 实验条件		RT 及 300 °C, 30 min		600 °C, 30 min		850 °C, 30 min		850 °C, 4 h
		8°/min	3°	8°/min	3°	8°/min	3°	8°/min
反应物 $\text{Ti}$		Y		Y		N	N	N
生 成 物	$\text{Ti}_x\text{O}_y$	$\text{TiO}_2$	N		Y	Y	Y	Y
	$\text{Ti}_x\text{O}_y$	$\text{Ti}_2\text{O}_3$	N		N	Y	Y	Y
	$\text{Ti}_x\text{O}_y$	$\text{TiO}$	N		N	Y	Y	Y
	$\text{Ti}_x\text{O}_y$	$\text{Ti}_2\text{O}$	N		N	Y	Y	Y
	$\text{Ti}_x\text{O}_y$	$\text{Ti}_3\text{O}_5$	N		N	N	Y	Y
	$\text{Ti}_x\text{Al}_y$	$\text{Ti}_3\text{Al}$	N		Y	Y	Y	Y
	$\text{Ti}_x\text{Al}_y$	$\text{Ti}_2\text{Al}$	N		N	N	N	Y
	$\text{Ti}_x\text{Al}_y$	$\text{TiAl}_3$	N		N	N	N	Y
$\text{Al}_2\text{TiO}_5$ ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ )		N		N		Y	Y	Y

<sup>a</sup>一般衍射的扫描速率为 8°/min, 小角度(3°)衍射采用慢扫描(每 0.02°停留 2 s)

此外,我们的工作表明 XRD 结合 AES 分析的上述结果完全被 SIMS 分析所证实<sup>[7]</sup>. 由图 3 可见,随着退火温度的升高,样品由表及里界面处 TiCs<sup>+</sup>信号(反映 Ti 含量)的下降曲线和 OCs<sup>+</sup>(反映 O 的含量), AlOCs<sup>+</sup>(反映 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中 Al 的含量)及 AlCs<sup>+</sup>信号(反映总的 Al 含量)的上升曲线趋向平缓,表明界面两侧发生了互扩散而产生了化学反应,且随其退火温度的升高反应加剧. 谱图表明从 300 ℃ 开始, AlCs<sup>+</sup>信号向 Ti 膜侧扩展, 到 600 ℃ 时已扩展形成平台 a, 到 850 ℃ 时又形成平台 b. 平台 a 为 Ti 膜中非氧化态的 Al. 应该指出这显示了 SIMS 分析灵敏度高的优点, AES 分析不能显示平台 a, 而平台 b 恰与 AES 谱(图 2(d))中的平台相对应, 这表明 SIMS 和 AES 分析的结果完全一致.

## 4 讨 论

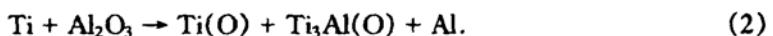
### 4.1 不同温区界面反应的化学反应式

上述结果表明, 室温下 Ti 与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 已发生反应而还原出元素 Al. XRD 分析因 Al 最强的衍射峰位和 Ti 相重, 故仅用 XRD 不能确定 Al, 但结合 AES 分析即可肯定 Al 的存在. 在室温下没有生成任何 Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 和 Ti<sub>x</sub>Al<sub>y</sub>. 300 ℃ 退火与室温的结果相似. 对于 300 ℃ 以下的界面反应可用(1)式来表示:



这与 Tressler<sup>[8]</sup>和 Chamberlain 等<sup>[8,9]</sup>的看法相同. 由 AES 谱可见, 接近界面处的氧含量减少, O 溶于 Ti 中形成 Ti(O) 固溶体, O 在 Ti 中为填隙扩散<sup>[10]</sup>. 由(1)式可见, 开始退火时反应很快, 当 Ti 中的 O 增加到 20 at % 时反应速度减慢而趋向平衡, 在 Ti/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 界面处产生新生态的 O 通过 Ti 层向外扩散而从 Ti 表面逸入真空中, 这就解释了为何 O 的浓度不随退火时间而增加.

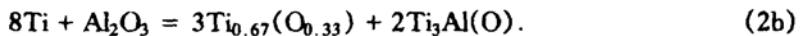
600 ℃, 30 min 退火的 XRD 分析确定有 Ti, TiO<sub>2</sub> 及 Ti<sub>3</sub>Al. AES 谱(图 2(c))中的 Al<sup>3+</sup> 表明有 Al—Al 键(元素态 Al)或 Ti—Al 键(Ti<sub>x</sub>Al<sub>y</sub>)形成. 由于 XRD 已确定 Ti<sub>3</sub>Al 的存在, 故不能肯定此处 Al<sup>3+</sup> 就是元素态的 Al(也可能是 Ti<sub>3</sub>Al 中的 Al 或二者兼而有之), 但室温(如上述)及 850 ℃ 退火(见(3)式)均有元素态的 Al 生成, 由此推断 600 ℃ 退火应与之相同, 其界面反应可表示为



反应(2)式可视为(1)和(2a)式的叠加.



(2a)式与 Kang 等<sup>[11]</sup>提出的(2b)式相似:



至于 TiO<sub>2</sub>, 由 AES 谱形分析(Ti 的双峰强度比)判定界面处没有 TiO<sub>2</sub> 存在<sup>[6]</sup>, 但 XRD 分析证实 600 及 850 ℃ 退火的样品中确有 TiO<sub>2</sub>(见表 1), 这可能起源于下列反应而存在于样品的表面区内:

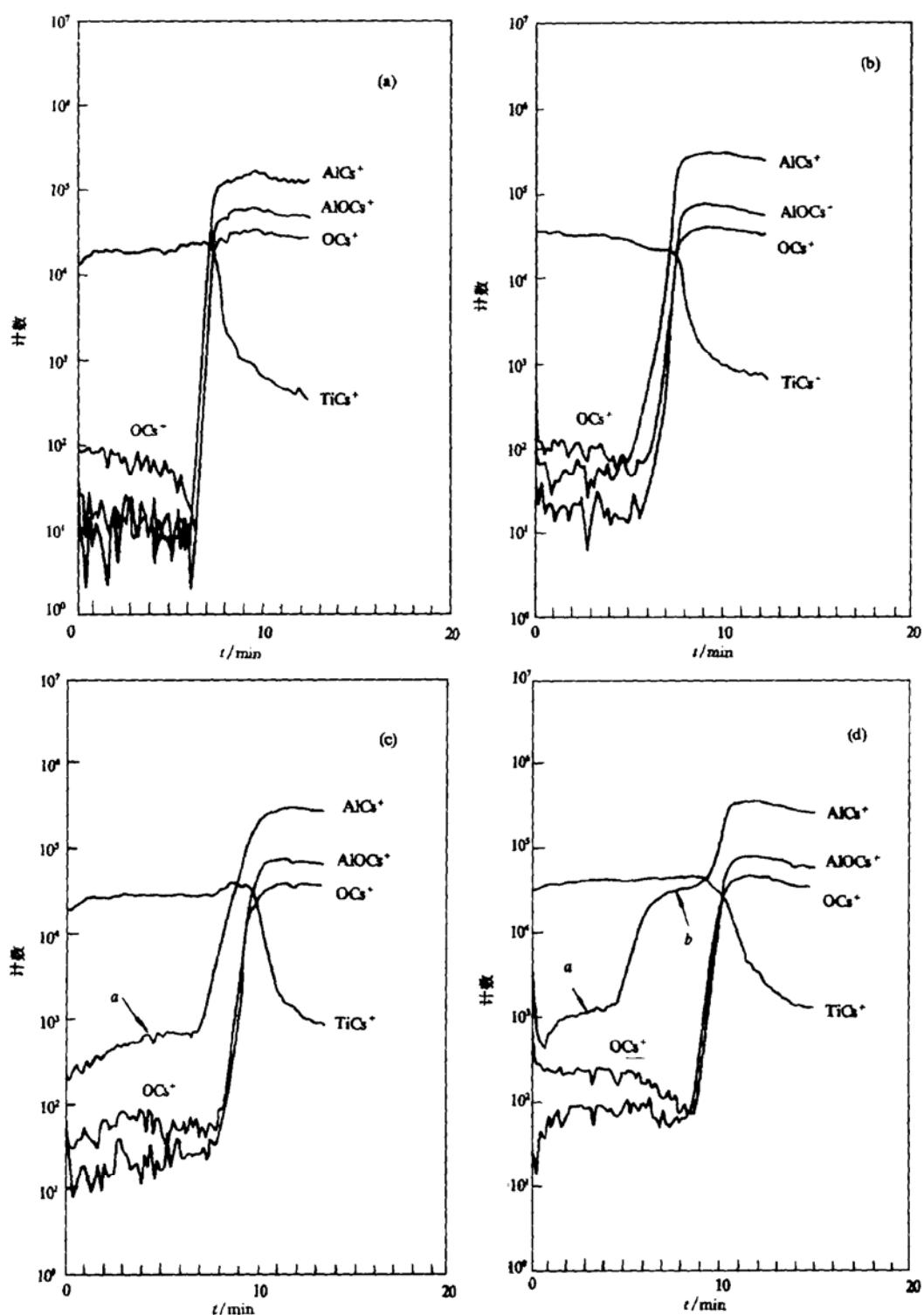
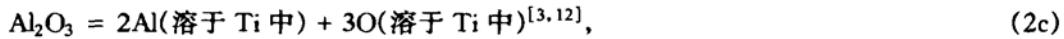
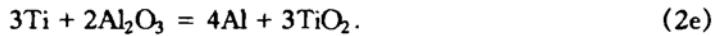


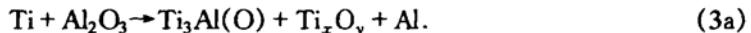
图 3  $\text{Ti}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  界面反应二次离子质谱(MCs<sup>+</sup>-SIMS)分析的深度分布 (a)室温未退火 (b)300 ℃, 30 min 退火  
(c)600 ℃, 30 min 退火 (d)850 ℃, 30 min 退火



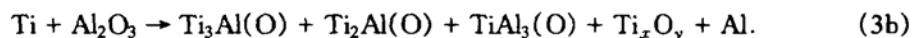
(2c) + (2d) 即为 Lefakis<sup>[5]</sup> 及 Lofton<sup>[13]</sup> 提出的(2e)式:



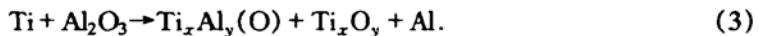
850 °C, 30 min 退火后 XRD 分析确定生成了 Ti<sub>3</sub>Al 和多种 Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (包括 TiO<sub>2</sub>, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO, Ti<sub>2</sub>O, Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> 等) 以及 Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> (即 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·TiO<sub>2</sub>)。AES 谱 (图 2(d)) 中的 Al3 表明形成了元素态 Al 或 Ti<sub>x</sub>Al<sub>y</sub>, 因 XRD 已确定存在 Ti<sub>3</sub>Al, (此时俄歇谱形分析亦已证实界面区存在 Ti<sub>3</sub>Al<sup>[6]</sup>) 似乎不能肯定此 Al3 即元素态 Al (这一点与 600 °C 相同); 但图 2(d) 形成了平台, 这一点有别于 600 °C (图 2(c)), 此平台反应了有确定成分化合物 (即 Ti<sub>3</sub>Al) 的形成。平台的成分为 Ti 53%, Al 32%, O 约 12%, 由于 53% 的 Ti 需要 18% 的 Al 生成 Ti<sub>3</sub>Al, 故平台区约有 14% 的元素态 Al 存在。O 以固溶形式在 Ti<sub>3</sub>Al 中形成 Ti<sub>3</sub>Al(O), 这样 850 °C, 30 min 退火的界面反应可用(3a)式表示:



850 °C, 4 h 退火的比 30 min 退火的增加了 Ti<sub>2</sub>Al 和 TiAl<sub>3</sub> 等新相, 界面反应可用(3b)式表示:



综上所述, 850 °C 退火的界面反应都可用(3)式表示:



#### 4.2 热力学解释

综上所述, 我们的实验结果表明, Ti 与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在室温下已有反应, 600 °C, 30 min 退火开始生成 TiO<sub>2</sub> 和 Ti<sub>3</sub>Al, 到 850 °C, 30 min 以上退火生成多种 Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 和 Ti<sub>x</sub>Al<sub>y</sub>。上述结果可否用热力学预言和解释? 这不仅我们很感兴趣, 也是很多文献中讨论的问题。通常由化合物标准状态的 Gibbs 形成能  $\Delta G_f^0$  计算化学反应的自由能变化  $\Delta G_{298K}^0$  可预测室温下该反应能否发生:

$$\Delta G_{298K}^0 = -RT\ln K, \quad (4a)$$

(4a) 式中  $K$  为反应的平衡常数。有些化合物的形成能  $\Delta G_f^0$  不易得到, 可用其标准状态下的形成热  $\Delta H_f^0$  和熵值  $S_{298K}^0$  分别计算化学反应的生成热  $\Delta H_{298K}^0$  和熵变  $\Delta S_{298K}^0$ , 通过 4(b) 式即可计算  $\Delta G_{298K}^0$ :

$$\Delta G_{298K}^0 = \Delta H_{298K}^0 - T\Delta S_{298K}^0. \quad (4b)$$

对于固相反应  $\Delta S$  很小 (仅  $\sim$  kcal/mol)<sup>[14]</sup>, 故  $\Delta G_{298K}^0 \approx \Delta H_{298K}^0$ , 即可近似地用  $\Delta H_{298K}^0$  来粗估一个化学反应能否发生。Ti 可形成多种氧化物 (Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub>), 其  $\Delta G_f^0$  及  $\Delta H_f^0$  值如表 2 所示。

由表 2 可知, 室温时  $|\Delta G_f^0(\text{Al}_2\text{O}_3)| > |\Delta G_f^0(\text{Ti}_x\text{O}_y)|$ ,  $|\Delta H_f^0(\text{Al}_2\text{O}_3)| > |\Delta H_f^0(\text{Ti}_x\text{O}_y)|$ 。可见在室温下  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 应比 Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 稳定 (Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> 除外), 因而 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 不该被 Ti 所还原。

表 2  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  和 Ti 的氧化物( $\text{Ti}_x\text{O}_y$ )的热力学数据, 单位:kcal/mol

化合物	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{Ti}_x\text{O}_y$				文献及其发 表年代
		$\text{Ti}_3\text{O}_5$	$\text{Ti}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	$\text{TiO}$	
$\Delta G_{t,298\text{ K}}^0$	-378.1	-553.9	-342.8	-212.6	-122.7	[15], 1976
$\Delta G_{t,298\text{ K}}^0$		-587.2	-375.0	-219.0	-135.0	[14], 1982
$\Delta H_{t,298\text{ K}}^0$	-400.4	-587.8	-363.5	-225.8	-129.7	[15], 1976
$\Delta H_{t,298\text{ K}}^0$	-400.9	-587.8	-363.5		-129.7	[16], 1979

此外由文献[17]知, 在室温至 1500 ℃很宽的范围内,



(5)式的  $\Delta G_{t,\text{TK}}^0$  皆为正值 ( $\Delta G_{t,\text{TK}}^0 > 0$ ), 这表明从热力学考虑即使在高温此反应也不易进行, 看来更无法解释室温下的界面反应了, 若后者不用(5)式而用(1)式表示, 即考虑在室温下  $\text{Al}_2\text{O}_3$  分解(2(c)式)产生的 O 不是生成  $\text{Ti}_x\text{O}_y$ , 而是溶于 Ti 中生成  $\text{Ti(O)}$  固溶体, 即可用热力学对(1)式作出合理的解释, Tressler 对此作了详细的分析和讨论<sup>[18]</sup>. (1)式的驱动力是溶于 Ti 中 O 的偏克分子自由能  $\Delta F_O$  (即  $\Delta G(0)$ ) 与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的标准形成能  $\Delta F_f^0$  (即  $\Delta G_f^0(\text{Al}_2\text{O}_3)$ ) 的差值, Tressler 计算了  $\Delta F_O$  及  $\Delta F_f^0$  与温度的关系以及  $\Delta F_O$  与 O 的浓度的关系, 在 1300 K 时,  $[\text{O}] \approx 20 \text{ at\%}$ , (1)式的自由能变化  $\Delta F < 0$ :

$$\Delta F = \Delta F_O - \Delta F_f^0 = -104 - (-100) = -4 \text{ (kcal/mol)} \quad (6)$$

因此这时  $\text{Al}_2\text{O}_3$  相对于  $\text{Ti(O)}$  是不稳定的, 也就是说在 1300 K 时(1)式是可以发生的, 室温下也许可以作出类似的计算和解释.

由表 2 可见, 若用室温( $\sim 298\text{K}$ )数据  $\Delta G_f^0$  或  $\Delta H_f^0$  来粗估 600 ℃以上生成  $\text{Ti}_x\text{O}_y$  的难易顺序为:  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}$ ; 即最易生成  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ , 最难生成  $\text{TiO}$ . (严格地讲应计算反应温度 TK 时的  $\Delta G_{t,\text{TK}}^0$  或  $\Delta H_{t,\text{TK}}^0$  来判别生成顺序). 但我们的实验结果(表 1)表明其顺序为:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}$ ,  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  (即最易生成  $\text{TiO}_2$ , 最难生成  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ ). 由此可见实验结果与热力学考虑的预示并不相符. 这又作何解释呢? 我们分析可能有下述几方面的原因:

1) 未曾考虑薄膜反应的特点而仅仅依据体材料数据作热力学考虑未必妥当, 因而不一定能够得到正确的预言和结论.

2) 在金属 Ti 与陶瓷  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的薄膜反应中应该考虑它们之间的粘附、键合产生的能量对化学反应的影响<sup>[19]</sup>, 当理想的粘附界面形成后因电子占据了陶瓷(绝缘体)的反键态在界面处必定产生过剩的能量<sup>[17]</sup>.

3) 热力学考虑的是平衡过程, 反应能否发生的判据是: 若该反应的自由能变化  $\Delta G < 0$ , 则可预言: 在平衡条件下该反应有可能发生, 对于 Ti 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的界面反应, 850 ℃退火 30 min 和 4 h 的产物明显不同正说明其反应并未达到平衡. 为研究此反应 Tressler<sup>[2]</sup> 在 981 ℃退火长达 940 h, Ence<sup>[20]</sup> 在 800 ℃退火竟达两个月之久! 对比这些条件可以推断, 我们采用 30 min 至 4 h 的退火时间反应远未达到平衡. 如果我们忽视薄膜反应的特点而引用体材料的热力学数据去计算和预言一个远未达到平衡状态的化学反应能否发生,

则只能得到不圆满的解释,甚至会产生谬误的结论,这是不足为怪的.

我们认为,固相薄膜反应是一个涉及多种化学反应的多相平衡的很复杂的过程,它不仅决定于热力学因素,而且取决于动力学过程.固相反应的主要驱动力有人认为是体系自由能的降低;有人则强调输运、势垒等动力学因素才是主要驱动力.如何辩证统一地作出较完善的理论处理仍是一个悬而未决的问题,尚需从理论上进一步深入研究.此外我们认为,虽然相图描述的只是平衡态,在考虑化学反应和相的形成及其变化时它仍可提供某些依据和参考.Eme发表了Ti-Al体系800—1500℃的二元相图<sup>[20]</sup>,Tressler发表了Ti-Al-O体系870℃时的三元相图<sup>[2]</sup>,Dekok<sup>[21]</sup>和Li<sup>[22]</sup>等相继发表了Ti-Al-O在1100℃时的三元相图.遗憾的是上述相图都仅适用于较高的温度范围(我们研究的是850℃以下的反应),而且即使同是1100℃的Ti-Al-O相图文献[21]和[22]也有差别.此外可以预料,Ti的厚度对Ti与Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜反应有很大影响<sup>[22]</sup>,因而在相同条件下的反应结果将随Ti的覆盖度而改变<sup>[23]</sup>.因为对于薄膜反应界面情况至关重要,不同的实验条件产生的界面情况不同,因而反应的结果也不同.

#### 4.3 表面分析技术

我们采用了XRD,AES,SIMS等各种表面分析方法来研究Ti/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的界面反应,它们各有其优缺点,可取长补短互相补充.例如我们采用小角度3°慢扫描的XRD分析比一般扫描(8°/min)的常规分析使其能谱中Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的本底大为减少,因而提高了鉴别反应产物的灵敏度(见表1).又如前所述,用XRD或仅用一般的AES剖面分析均不能独自确定元素态Al的存在,必须进一步作俄歇跃迁的谱形分析并结合XRD才能鉴别之.若采用其他方法特别是透射电子显微镜可以更直接地观察金属态的Al相,并可对界面反应的其他产物作进一步的观察和研究.

### 5 结 论

本文采用XRD(包括一般的和小角度衍射),AES(包括深度剖面和谱形分析)和SIMS等各种表面分析方法详细研究了从室温到850℃,Ti与(1102)取向的 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的界面反应.结果一致表明室温下已有反应,随着温度的升高反应加剧而产物各异,本文首次系统地提出了不同反应温区界面反应相应的化学反应式.作者试图引用体材料数据作热力学分析欲解释界面反应能否发生及反应产物随反应温度变化的相序,讨论了这种做法对于非平衡过程的局限性,并讨论了采用多种表面分析方法研究界面反应的必要性.关于Ti/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>界面反应用于其界面机械性能影响的研究作者将有另文发表.

- [1] R. E. Tressler, T. L. Moore, *Metals Engineering Quarterly*, 11(1971), 16.
- [2] R. E. Tressler, T. L. Moore, R. L. Crane, *J. Mater. Sci.*, 8(1973), 151.
- [3] R. Peddada, K. Sengupta, I. M. Robertson, H. K. Birnbaum, *Metal-Ceramic Interfaces*, Ed. by M. Ruble A. G. Evans, M. F. Ashby, J. P. Hirth(Pergamon Press, New York, 1989), p. 115.
- [4] F. S. Ohuchi, *ibid.*, p. 93.
- [5] H. Lefakis, M. Liehr, G. W. Rubloff, P. S. Ho., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 54(1986), 133.

- [6] 王佑祥、顾诠、崔玉德、陈新, 材料加工和研究新技术: 1994 年中国材料研讨会论文集, 中国材料研究学会编(化学工业出版社, 北京, 1995), P. 385.
- [7] 陈新、王佑祥, *Applied Surface Science*, **89**(1995), 169.
- [8] M. B. Chamberlain, *J. Vac. Sci. Technol.*, **15**, (1978), 240.
- [9] Hua Lu, C. L. Bao, D. H. Shen, X. J. Zhang, Y. D. Cui, Z. D. Lin, *J. Mater. Sci.*, **30**(1994), 399.
- [10] Tennyson Smith, *Surf. Sci.*, **38**(1973), 292.
- [11] S. Kang, J. H. Selverian, *J. Mater. Sci.*, **27**(1992), 4536.
- [12] R. Messier, A. P. Giri, R. A. Roy, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A2**(1984), 500.
- [13] C. P. Lofton, W. E. Swartz, Jr., *Thin Solid Films*, **52**(1978), 281.
- [14] Marc A. Taubenblatt, C. r. Helms, *J. Appl. Phys.*, **53**(1982), 6308.
- [15] John A. Dean, Lange's Handbook of Chemistry, Eleventh Edition, (Mcgraw-Hill Book Company, 1976), Table 9-1.
- [16] O. Kubaschewski, C. B. Alcock, Metallurgical Thermochemistry, 5th edn. (Pergamon Press. Oxford., 1979).
- [17] K. Takahashi, H. Ishii, Y. Takahashi, N. Nishiguchi, *Thin Solid Films*, **221**(1992), 98.
- [18] R. E. Tressler, Interfaces in Metal Matrix Composites, ed. by A. G Metcalfe, (Academic Press, New York and London, 1974), PP. 287-290.
- [19] J. T. Klomp, *Mater. Res., Soc. Symp. Proc.*, **40**(1985), 381.
- [20] E. Ence, H. Margolin, *Trans. Metallurg. Soc. AIME*, **221**(1961), 151.
- [21] J. A. Dekock, Y. A. Chang, M. X. Zhang, O. Y. Chen, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **170**(1990), 173.
- [22] X. L. Li, R. Hillel, F. Thyssandier, S. K. Choi, F. J. J. VanLoo, *Acta Metall. Mater.*, **40**(1992), 3149.
- [23] J. H. Selverian, M. Bortz, F. S. Ohuchi, M. R. Notis, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **108**(1988), 107.

## INTERFACIAL REACTION OF Ti AND SAPPHIRE

GU QUAN WANG YOUNG CUI YU-DE CHEN XIN

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica, Beijing 100083)

(State Key Laboratory of Surface Physics, Academia Sinica, Beijing 100080)

TAO KUN

(Institute of Materials, Tsinghua University, Beijing 100084)

(Received 28 February 1995)

### ABSTRACT

A 500 nm titanium film was deposited on a polished (1102) oriented sapphire ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) substrate using electron beam evaporation under ultra high vacuum conditions. Isothermal furnace annealing has been used to cause the solid-state reaction between Ti film and sapphire substrate. Interfacial reaction of Ti/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was studied in detail from room temperature (RT) to 850 °C using XRD (including general and low incident angle X-ray diffractions), AES (Auger electron spectroscopy, including the depth profile and the shape analysis of Auger spectra across the interface) and SIMS (Secondary ion mass spectrometry) etc. surface analysis techniques. It was found that at RT and after 300 °C 30 min. annealing, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was reduced by titanium to produce metallic Al accumulated at the interface. After 600 °C 30 min. annealing, Ti<sub>3</sub>Al and TiO<sub>2</sub> were formed. After 850 °C 30 min annealing, the amount of Ti<sub>3</sub>Al is increased with the temperature, at meantime the new phases of a number of titanium oxides (Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub>) and Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · TiO<sub>2</sub>) were detected. After 850 °C 4 h annealing, it indicates that apart from the phases described above, Ti<sub>2</sub>Al and TiAl<sub>3</sub> were formed. We suggest the chemical equations of reaction corresponding to the different temperature zones and discuss the limitation of the prediction from thermodynamic consideration by using bulk material data.

PACC: 6800; 6822; 8280