

# 3 T 强磁场对真空蒸发 Zn 薄膜晶体结构的影响\*

任树洋 任忠鸣† 任维丽 操光辉

(上海大学材料科学与工程学院, 上海 200072)

(2008 年 6 月 20 日收到, 2009 年 1 月 8 日收到修改稿)

在 3 T 强磁场下采用真空蒸发沉积在玻璃基片上制备了三种厚度分别为 1, 2, 3  $\mu\text{m}$  的 Zn 薄膜, 并和无磁场下制备的薄膜进行了对比研究. 对施加磁场和无磁场环境下制备的试样分别进行了 X 射线衍射研究. 研究表明, 3 T 磁场下制备的 Zn 薄膜都是沿 (002) 面取向, 而 0 T 磁场下制备的薄膜随着厚度的增加,  $c$  轴取向逐渐减弱. 3 T 磁场的取向作用可以维持 Zn 晶粒沿着  $c$  轴取向. 利用扫描电子显微镜对薄膜表面形貌的研究发现, 施加磁场制备的 Zn 薄膜表面晶粒要比无磁场条件下制备的薄膜有明显的细化. 对磁场下 Zn 原子团形成进行了热力学分析, 推导了磁场作用下的临界形核半径  $r_M^*$  和临界形核自由能  $\Delta G_M^*$ . 初步分析表明,  $r_M^*$  和  $\Delta G_M^*$  减小从而增加临界形核浓度是 Zn 晶粒细化的原因.

关键词: 强磁场, 晶体结构, 真空蒸发沉积, 薄膜

PACC: 6150J, 6855, 3520M

## 1. 引 言

由于强磁场对材料有强烈的取向作用<sup>[1,2]</sup>, 它已经成为材料加工的一种重要手段. 强磁场不光对材料的相变<sup>[3-5]</sup>和晶界迁移<sup>[6-9]</sup>产生影响, 还对材料的凝固过程<sup>[10-12]</sup>产生很大的影响. Yasuda<sup>[11]</sup>等发现磁场对铁磁性的 Bi-Mn 合金有取向作用, Sugiyama<sup>[10]</sup>等也发现非铁磁性材料在磁场下凝固组织有很好的定向排列现象. 晋芳伟等<sup>[12]</sup>在研究 Al-18Si 合金凝固过程中初生 Si 在梯度磁场中迁移时还发现了初生 Si 的细化现象. 由于薄膜生长和凝固过程有很大的相似性, 强磁场下薄膜生长研究<sup>[13-15]</sup>也引起了研究者的兴趣. Tahashi 等<sup>[13,14]</sup>应用激光沉积方法制备薄膜, 发现在 12 T 强磁场中生成弱磁性的 Zn 和 Bi 薄膜有明显的取向, 而且强磁场还对不同衬底上沉积薄膜的表面形貌有影响. 温燕玲等<sup>[15]</sup>对强磁场下用电化学方法制备的 Ni-Fe 薄膜进行了研究, 发现 12 T 磁场下制备的薄膜晶粒特别细小.

本文在 3 T 强磁场环境下用电阻加热法真空蒸发沉积制备了不同厚度的 Zn 薄膜, 并对薄膜的表面形貌进行了 X 射线衍射(XRD)和扫描电子显微镜

(SEM)研究. 发现 3 T 强磁场对厚度为 3  $\mu\text{m}$  的 Zn 薄膜晶粒取向的作用很明显, 而且对薄膜的表面形貌有明显的影响.

## 2. 实验装置

实验装置如图 1 所示. 真空蒸发装置放置在超导强磁场中最强处. 强磁体是英国牛津公司生产的超导强磁场装置, 采用液 He 和液 N<sub>2</sub> 联合冷却方式, 磁场最高可调至 12 T. 磁场方向为竖直向上, 垂直于基片表面. 采用 W 合金电阻片加热方式沉积, 为了保证实验的重复性, 对比实验均采用相同的电阻片, 直流电源电流可控制在 10 mA 量级. 沉积材料采用分析纯的 Zn 粉. 真空抽气装置采用机械泵和分子泵组合方式, 实验控制真空度在  $10^{-2}$  Pa. 基片采用载玻片, 基片温度为 300 K.

薄膜表面形貌观察采用 JEOL-840A 型扫描探针显微镜(SPM). 薄膜取向分析是使用荷兰帕纳科公司生产的 X'Pert Pro 型 XRD 装置, X 射线电压为 40 kV, 采用  $2\theta/\theta$  联动连续扫描方式, 起始角度为 30°, 终止角度为 60°, 扫描步长为 0.02°. 薄膜的厚度通过 SEM 直接观测纵断面得到.

\* 国家自然科学基金(批准号 50671060)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: zmren@staff.shu.edu.cn

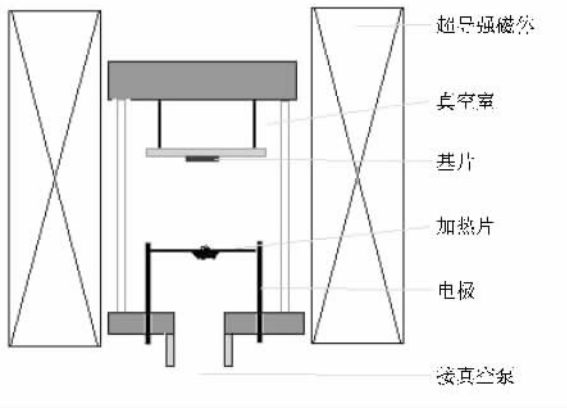
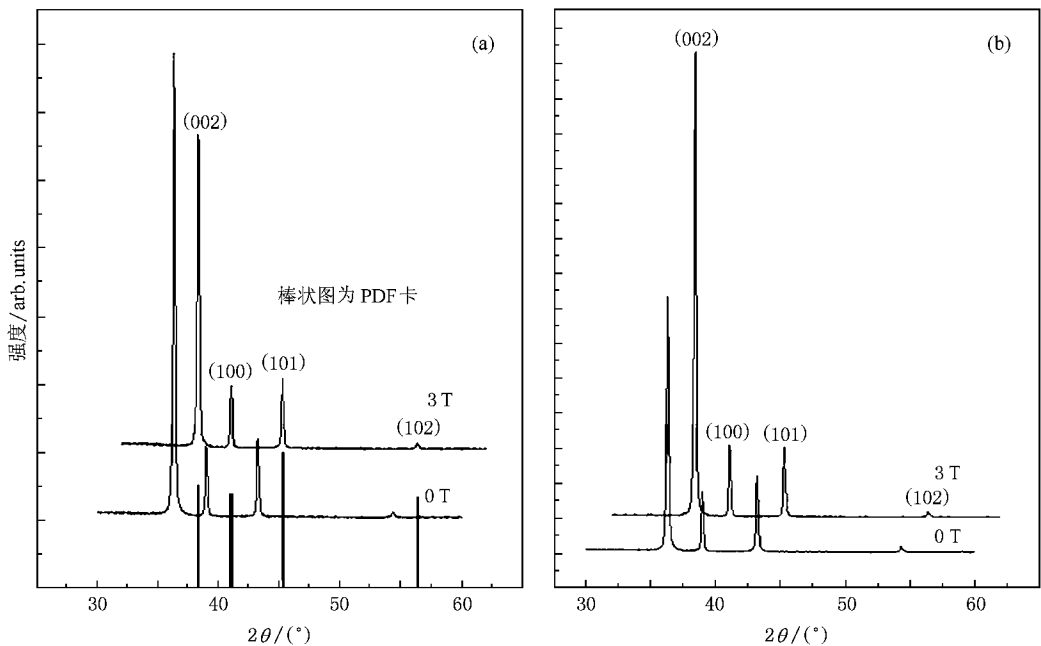


图 1 实验装置示意图

### 3. 结果与讨论

分别对无磁场和 3 T 磁场下制备的不同厚度的

Zn 薄膜试样进行了 XRD 分析, XRD 谱示于图 2 中. 图 2(a) 是厚度为  $1 \mu\text{m}$  试样的 XRD 谱, 其中棒状图为标准 PDF 卡衍射峰强度; 图 2(b) 是厚度为  $2 \mu\text{m}$  试样的 XRD 谱. 从图 2 可以看出, 3 T 磁场下制备的试样 XRD 结果和标准 PDF 卡角度右移  $2^\circ$ . 标准 PDF 卡衍射峰强度中最强峰为 (101) (002) 和 (102) 次之. 从 XRD 谱可以看出, 两种条件下制备的试样都是沿 (002) 取向的 (100) 和 (101) 衍射峰很弱 (102) 则几乎消失. 图 3 是厚度为  $3 \mu\text{m}$  试样的 XRD 谱, 0 T 磁场下制备的试样 (002) 衍射峰明显减弱 (101) 面的衍射峰最强, 原来很弱的 (102) 峰则也有明显的增强. 而 3 T 磁场下制备的试样最强峰依然是 (002) 方向. 这说明无磁场作用的 Zn 薄膜随着厚度的增加, (002) 取向趋于减弱, 而磁场产生的取向作用则使 Zn 薄膜在厚度为  $3 \mu\text{m}$  时依然沿着  $c$  轴取向.

图 2 0 T 和 3 T 磁场下制备的不同厚度 Zn 薄膜的 XRD 谱 (a)  $1 \mu\text{m}$  (b)  $2 \mu\text{m}$ 

在磁场作用下, 晶粒发生取向的能量按照 (1) 式计算<sup>[13]</sup>,

$$\Delta U = \frac{|\Delta\chi|}{2\mu_0} B^2, \quad (1)$$

式中,  $|\Delta\chi|$  为晶粒各向异性的磁化率之差,  $B$  为施加的磁场,  $\mu_0$  为真空磁导率. Zn 是抗磁性的, 沿  $c$  轴和  $ab$  轴的磁化率分别为  $\chi_c = -1.33 \times 10^{-5}$ ,  $\chi_{ab} = -1.81 \times 10^{-5}$ ,  $c$  轴为易磁化轴. 经计算可以得到, 3 T 磁场对 Zn 晶粒取向能约为  $34.4 \text{ J/m}^3$ . 一般情况下,

晶粒在磁场中产生取向, 磁场给予的能量要大于  $100 \text{ J/m}^3$ <sup>[13]</sup>. 3 T 磁场不足以使 Zn 晶粒取向发生改变. 但是, 随着薄膜厚度的增加, 0 T 磁场制备的薄膜 (002) 面取向减弱, 而原来取向很弱的 (101) 面则明显增强. 施加 3 T 磁场制备的试样依然沿着  $c$  轴取向, 说明维持薄膜沿着 (002) 取向的能量可能要小于  $100 \text{ J/m}^3$ .

图 4 是 0 T 和 3 T 磁场下制备不同厚度 Zn 薄膜的 SEM 照片, 放大倍数为 5000 倍. 图 4(a)(c)(e)

为 0 T 磁场下制备得到的不同厚度的薄膜, 从中可以看到, 随着厚度的增加, Zn 晶粒从六方片状转变成三角状. 厚度为  $3\mu\text{m}$  时, 晶粒大部分为三角状, 而且晶粒分布凌乱, 无规则. 图 4(b)(d)(f) 为 3 T 磁场下制备的 Zn 薄膜, 从表面形貌上观察, 磁场下制

备的 Zn 薄膜晶粒比无磁场下制备的薄膜要细致, 0 T 下制备的 Zn 薄膜表面的晶粒尺寸大约为  $2\mu\text{m}$ , 3 T 磁场下制备的试样晶粒尺寸约为  $1\mu\text{m}$ . 随着厚度的增加, Zn 薄膜表面晶粒形状没有明显变化, 依然呈六方片状.

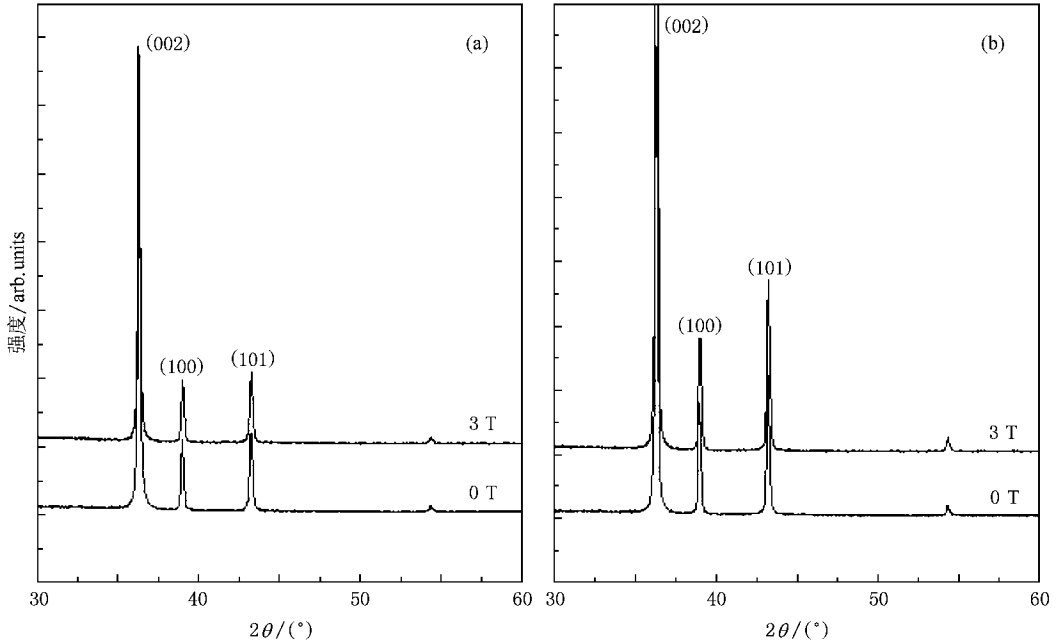


图 3 不同磁场下制备厚度为  $3\mu\text{m}$  的 Zn 薄膜 XRD 谱 (a) 0 T (b) 3 T

任何物质都具有磁性, Zn 在磁场中会有磁化能  $G_M$ . 这样, 磁场就会对 Zn 原子团在基片上的凝聚形核的总自由能产生影响, 从而改变 Zn 原子团临界形核半径和临界形核能. 我们假设 Zn 原子团在基片表面的凝聚是均匀形核, 并且体材料的热力学量可以赋予原子团, 那么形成半径为  $r$  的球形原子团的 Gibbs 自由能可以表示为

$$\Delta G_M^0 = 4\pi r^2 \sigma_{cv} + \frac{4}{3}\pi r^3 (\Delta G_v + G_M), \quad (2)$$

其中  $\sigma_{cv}$  是凝聚相和气相间的表面自由能,  $\Delta G_v$  是从过饱和和蒸气压到平衡蒸气压的凝聚相单位体积自由能. 我们可以得到磁场下 Zn 原子团的临界形核半径为

$$r_M^* = -\frac{2\sigma_{cv}}{\Delta G_v + G_M}.$$

$r_M^*$  要比无磁场下 Zn 原子团临界形核半径  $r^*$  小,

$$r^* = -\frac{2\sigma_{cv}}{\Delta G_M}.$$

磁场下 Zn 原子团(球形)形成的临界自由能为

$$\Delta G_M^* = \frac{16\pi\sigma_{cv}}{3(\Delta G_v + G_M)^2}.$$

$\Delta G_M^*$  比无磁场下 Zn 原子团形成的临界自由能  $\Delta G^*$  要小,

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma_{cv}}{3(\Delta G_v)^2}.$$

那么 Zn 原子团在磁场中的临界形核浓度就要大于无磁场中的临界形核浓度. 因而, 磁场中在基片表面形成的晶粒尺寸就要比无磁场中基片表面形成的晶粒尺寸小.

## 4. 结 论

采用真空蒸发沉积方法在石英玻璃上分别在 3 T 磁场和无磁场环境中制备了三种不同厚度的 Zn 薄膜. XRD 分析表明, 3 T 磁场对厚度为 1 和  $2\mu\text{m}$  的 Zn 薄膜取向影响并不明显, 都是沿着 (002) 面取向, 但是对于厚度为  $3\mu\text{m}$  的试样, 无磁场下制备的试样多晶化严重, 而施加 3 T 磁场的试样依然沿着  $c$  轴取向. 虽然 3 T 的磁场还没有达到使 Zn 薄膜取向发生改变所需的取向能量, 但是 3 T 磁场可以维持 Zn 薄膜沿  $c$  轴取向. 通过使用 SEM 对薄膜的表面形

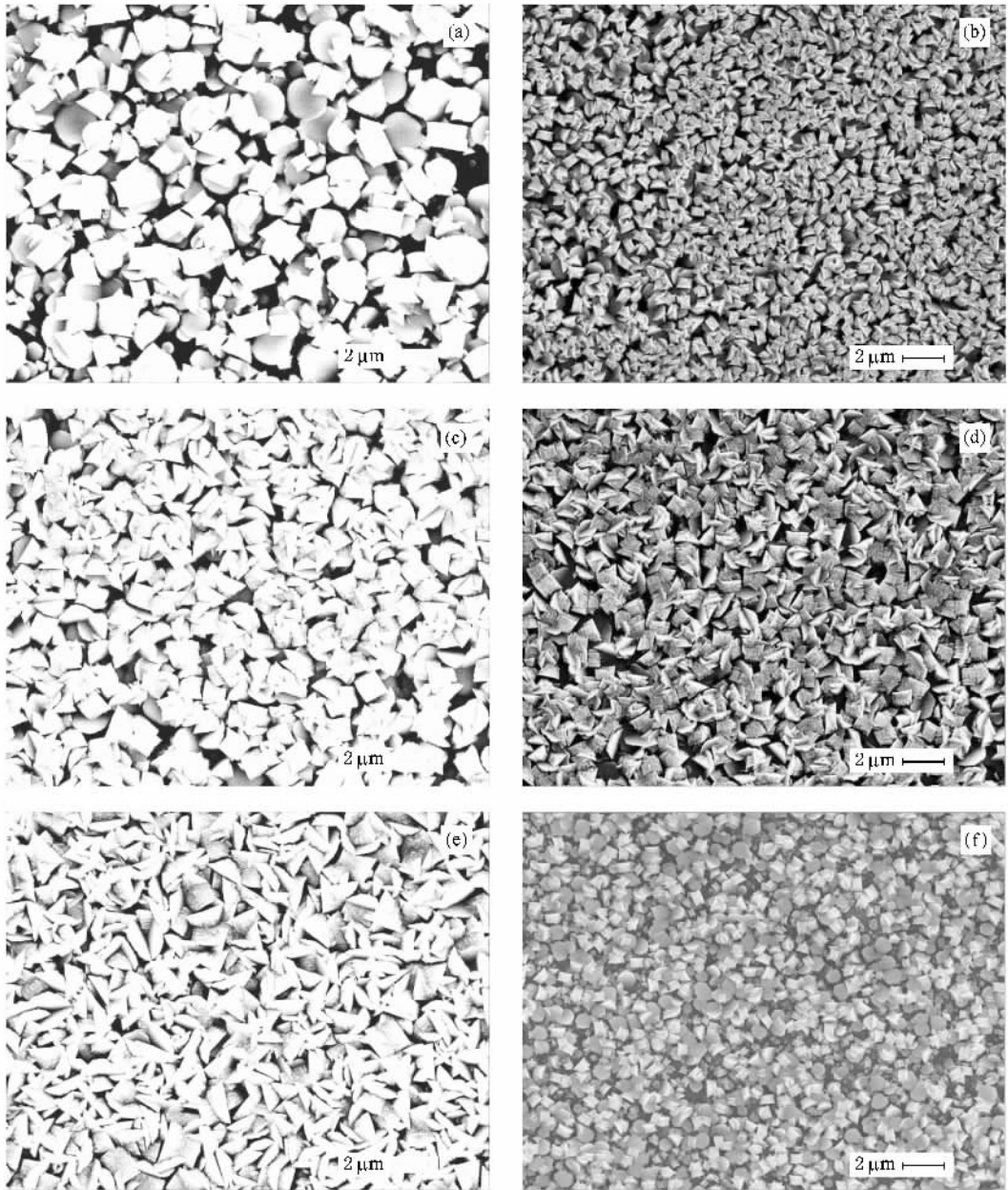


图4 0 T和3 T磁场下制备的Zn薄膜SEM图片 (a) 0 T,膜厚为1  $\mu\text{m}$  (b) 3 T,膜厚为1  $\mu\text{m}$  (c) 0 T,膜厚为2  $\mu\text{m}$  (d) 3 T,膜厚为2  $\mu\text{m}$  (e) 0 T,膜厚为3  $\mu\text{m}$  (f) 3 T,膜厚为3  $\mu\text{m}$

貌研究发现,磁场对薄膜表面晶粒有明显的细化作用.初步分析显示,这可能是由于磁场作用下Zn原

子团凝聚所需的临界自由能减小,临界形核浓度增大所引起.

- [1] Farrel D E, Chandrasekhar B S, DeGuire M R, Fang M M, Kogan V G, Clem J R, Finnemore D K 1987 *Phys. Rev. B* **36** 4025
- [2] Rango P D, Lees M, Lejay P, Sulpice A, Tournier R, Ingold M, Pernet M 1991 *Nature* **349** 770
- [3] Choi J K, Ohtsuka H, Xu Y W Y 2000 *Scr. Mater.* **43** 221

- [4] Masahashi N, Matsuo M, Watanabe K 1998 *J. Mater. Res.* **13** 457
- [5] Zhang Y D, Esling C, Gong M L, Vincent G, Zhao X, Zuo L 2006 *Scr. Mater.* **54** 21987
- [6] Mullins W W 1956 *Acta Metall.* **4** 421

- [ 7 ] Molodov D A , Gottstein G , Heringhaus F , Shvindlerman L S 1997 *Scr. Mater.* **37** 1207
- [ 8 ] Molodov D A , Gottstein G , Heringhaus F , Shvindlerman L S 1998 *Acta Mater.* **46** 5627
- [ 9 ] Sheikh-Ali A D , Molodov D A , Garmestani H 2003 *Scr. Mater.* **48** 483
- [ 10 ] Sugiyama T , Tahashi M , Sassa K , Asai S 1998 *Mater. Trans. JIM* **39** 814
- [ 11 ] Yasuda H , Ohnaka I , Yamamoto Y 2003 *Mater. Trans.* **44** 2207
- [ 12 ] Jin F W , Ren Z M , Ren W L , Deng K , Zhong Y B 2007 *Acta Metall. Sin.* **43** 521( in Chinese )[ 晋芳伟、任忠鸣、任维丽、邓康、钟云波 2007 金属学报 **43** 521 ]
- [ 13 ] Tahashi M , Sassa K , Hirabayashi I , Asai S 2000 *Mater. Trans. JIM* **41** 985
- [ 14 ] Tahashi M , Sassa K , Asai S 2002 *Mater. Trans.* **43** 2813
- [ 15 ] Wen Y L , Zhong Y B , Ren Z M , Huang Q S , Deng K , Xu K D 2006 *Chin. J. Nonferr. Metal.* **16** 715( in Chinese )[ 温艳玲、钟云波、任忠鸣、黄琦晟、邓康、徐匡迪 2006 中国有色金属学报 **16** 715 ]

## Influence of 3 T magnetic field on the crystal structure of Zn films prepared by vapor deposition \*

Ren Shu-Yang   Ren Zhong-Ming<sup>†</sup>   Ren Wei-Li   Cao Guang-Hui

( School of Material Science and Technology , Shanghai University , Shanghai 200072 , China )

( Received 20 June 2008 ; revised manuscript received 8 January 2009 )

### Abstract

Zinc films with three different thicknesses in the range of 1—3  $\mu\text{m}$  were deposited on a glass substrate under a high magnetic field of 3 T , and compared with the samples prepared without magnetic field. It 's indicated that the all samples in 3 T magnetic field tend to align in the *c*-axis direction of zinc crystal and those prepared under in 0 T have lower intensity in *c*-axis with the thickness increasing , as shown by the X-ray diffraction results. From the scanning electron microscope photographs we found that crystals of zinc films prepared in 3 T magnetic field have refined appearance compared to the ones without magnetic field. Thermodynamic theory was used to analyze the coacervation of zinc aggregates. Preliminary analysis shows that the critical nucleation radius  $r_M^*$  and critical nucleation Gibbs free energy  $\Delta G_M^*$  in the magnetic field is less than  $r^*$  and  $\Delta G^*$  in normal state. Thereby , the nucleation intensity of zinc crystals in 3 T magnetic field is larger than that in 0 T and accordingly the refinement phenomenon ensues.

**Keywords :** high magnetic field , crystal structure , vapor deposition , film

**PACC :** 6150J , 6855 , 3520M

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 50671060 ).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail : zmren@staff.shu.edu.cn