

# 离子束混合制备非晶态合金薄膜

柳百新 马恩

(清华大学工程物理系)

非晶态合金形成的理论、制备方法和应用,近年来受到人们广泛的重视。目前国内已有专著介绍<sup>[1]</sup>。制备非晶态合金的常规方法是液态急冷法和沉积法。本文介绍的离子束方法(离子注入与离子束混合)则是近几年发展起来的一种颇具特点的新方法。用离子注入法获得非晶态合金,国内已有文章作过初步介绍<sup>[2]</sup>。本文则重点介绍作者及所在研究组近几年来离子束混合合成非晶态合金所获得的实验结果和规律,特别是作者提出的用平衡相图预言离子束混合形成非晶态合金的规则与模型。对于国外这方面研究工作的成果,本文亦作一综合介绍与评论。

离子束混合的基本做法,是在基体材料或衬底上沉积一层或交替沉积多层金属薄膜后,用离子轰击使金属组元间发生混合。通常研究中采用惰性衬底(如  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  等)上的多层膜结构(每层 $\leq 150 \text{ \AA}$ ,总厚度 $\leq 1000 \text{ \AA}$ ,与轰击离子射程相匹配),在较低温度下(室温或液氮温度)用惰性气体离子(如  $300\text{keV}$  的  $\text{Xe}^+$ )轰击使之均匀混合,并通过调整 A, B 两种金属组元的相对膜厚来控制混合后合金的成分。这种方法无需从注入机引出金属离子,轰击剂量也比直接注入降低 1—2 个数量级(一般  $10^{14}$ — $10^{16}/\text{cm}^2$  即可),合金成分较易控制且不象直接注入时那样受到溅射效应的限制,从而能有效地将离子束合成合金相的研究扩展到全成分。

## 一、离子束混合形成的非晶态合金

1980 年, Tsaur 等人首次报道了离子束混合形成亚稳态与非晶态的研究结果<sup>[3]</sup>。几年的

物理

时间内,二元金属系统离子束混合合金相形成的研究得到了迅速的发展,并成为离子束作用下相形成研究的主导方向,现在离子束混合已在为数可观的二元系统中得到了非晶态。表 1 与表 2 详细列出了已系统研究过的二元系统和已获得的非晶态,其中包括作者及所在研究组系统探索过的十多个二元金属系统。对已得到的一部分非晶态合金,表中同时给出了测得的晶化温度。

离子束混合形成的非晶态合金一般具有远高于其相应晶态合金的电阻率(大致为  $130$ — $320 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ )。在 X 光或电子衍射照片上可看到表征非晶态的弥散衍射环。图 1 是  $\text{Ni}_{53}\text{Mo}_{35}$  非晶合金的一张典型的电子衍射照片。作者发现这些非晶合金一经形成,均相当稳定,已测得晶化温度一般在  $300$ — $650^\circ\text{C}$ ,其中  $\text{Ni}_{53}\text{Mo}_{35}$  非晶态膜,制成后在室温下保存两年多仍是相当完好的非晶态。

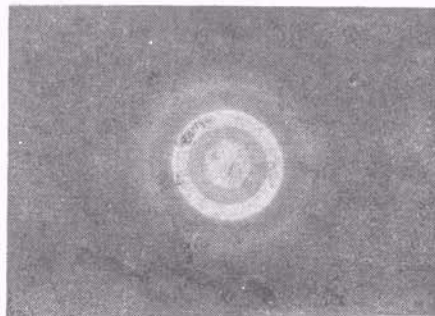


图 1  $\text{Ni}_{53}\text{Mo}_{35}$  非晶合金膜的电子衍射照片

## 二、离子束混合形成非晶态合金的机制与规律

### 1. 热力学与动力学模型

表1 合金成分在两相区中时离子束混合获得的非晶态合金

系 统	结 构	$\Delta r/r^*$ (%)	$\Delta n/n^{**}$ (%)	非晶态合金	晶化温度 (°C)	
Al-Nb	fcc-bcc	2	6	$Al_{1.5}Nb_{4.5}$	350—400	
Au-V		8	38	$Au_{4.6}V_{6.0}$	350	
Cu-Ta		13	21	$Cu_{3.0}Ta_{3.0}$		
Ni-Mo		11	0	$Ni_{1.5}Mo_{3.5}$	480—500	
				$Ni_{3.5}Mo_{6.5}$	580—600	
Ni-Nb		15	11	$Ni_{1.5}Nb_{4.5}$	550—600	
				$Ni_{1.5}Nb_{3.5}$	600—650	
				$Ni_{1.0}Nb_{2.0}$	500—550	
					450—500	
Mo-Co	bcc-hcp	10	0	$Co_{0.5}Mo_{1.5}$	550—580	
Mo-Ru		4	18	$Co_{3.5}Mo_{6.5}$	610—630	
				$Mo_{4.5}Ru_{4.5}$	500—550	
Co-Au	hcp-fcc	14	25	$Au_{2.5}Co_{7.5}$	200	
Ti-Au		1	36	$Ti_{1.4}Au_{1.6}$	400—430	
				$Ti_{4.0}Au_{6.0}$	350—400	
Er-Ni			30	33	$Er_{1.5}Ni_{3.5}$	400—500
			40	32	$Er_{4.0}Ni_{6.0}$	400—500
Hf-Ni			$Ni_{1.8}Hf_{2.0}$			
			$Ni_{5.5}Hf_{4.5}$			
			$Ni_{2.0}Hf_{4.0}$			
Fe-W	bcc-bcc	11	6	$Fe_{7.0}W_{3.0}$	600	
Fe-Mo		9	6	$Fe_{3.0}Mo_{7.0}$		
Ru-Zr	hcp-hcp	13	40	$Ru_{2.5}Zr_{7.5}$		
				$Ru_{7.5}Zr_{2.5}$		
Gd-Co		34	36	$Gd_{9.0}Co_{11.5}$ $Gd_{3.5}Co_{6.5}$		
				$Gd_{8.0}Co_{12.5}$ $Gd_{3.5}Co_{4.5}$		

\*  $r$  为原子半径。

\*\*  $n$  为电负性，计算中较大值取作分母。

一般认为，离子束混合过程是分两个步骤进行的，即原子碰撞与热化过程( $\sim 10^{-11}s$ )和弛豫过程( $\sim 10^{-10}s$ )<sup>[4]</sup>。目前认为，离子束产生的混合效果主要是在前一过程中完成的。原子碰撞与扩散使层状样品组元间达到混合，同时系统被激发到高自由能状态。在其后向低自由能状态的快速弛豫过程中(混合级联区域与周围材料在温度上达到均衡仅需 $\sim 10^{-10}s$ ，等效淬火速率估计可高达 $\sim 10^{14}$ 度/s)，混合造成的元素浓度分布不再有明显的改变，而混合后样品中总的元素分布是大量入射离子造成的单个级联混合的综合效果。合金相的形成即是在上述短

暂的弛豫过程中完成的<sup>[4]</sup>。如果结晶过程能够顺利完成，则最终将获得晶态相；反之，混合造成的无规混合物将会被冻结下来而趋于形成非晶态。

从混合后的状态过渡到平衡状态并形成晶态合金相一般需要完成两个步骤：(1)成分调整；(2)结晶过程(成核与长大)。如果多层样品的平均成分位于平衡相图的两相区中间，则第一个步骤(即大规模的成分调整对两个平衡相的形成)是必不可少的。如前所述，由于在通常的低温(室温或LN<sub>2</sub>温度)离子束混合条件下，对于绝大多数金属来说，长程扩散不能进行，混

表2 合金平均成分在平衡化合物附近时离子束混合得到的非晶态合金

系 统	研究过的成分	附近的化合物及其结构	室温下混合得到的相
Ni-Mo	Ni <sub>50</sub> Mo <sub>20</sub>	NiMo δ 相, 正交	非晶态
Ti-Ni	Ti <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub>	TiNi, CsCl (立方)	非晶态
Fe-Ti	Fe <sub>55</sub> Ti <sub>45</sub>	FeTi, CsCl (立方)	室温未做*
Al-Ni	多种成分	Al <sub>3</sub> Ni, 正交	非晶态
		Al <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub> , 六方	非晶态
		AlNi <sub>3</sub> , Cu <sub>3</sub> Au	非晶态
		AlNi, CsCl (立方)	晶 态*
Al-Pd	多种成分	Al <sub>3</sub> Pd, 正交	非晶态
		Al <sub>3</sub> Pd <sub>2</sub> , 六方	非晶态
		AlPd <sub>2</sub> , 正交	非晶态
		AlPd, CsCl (立方)	晶 态
Al-Pt	多种成分	Al <sub>2</sub> Pt, 萤石(立方)	非晶态
		AlPt, 立方	非晶态
		Al <sub>3</sub> Pt <sub>3</sub> , 正交	非晶态
		AlPt <sub>3</sub> , 四方	非晶态
Ti-Au	Ti <sub>75</sub> Au <sub>25</sub>	Ti <sub>3</sub> Au, β-W	非晶态
Ru-Zr	Ru <sub>50</sub> Zr <sub>50</sub>	RuZr, CsCl (立方)	非晶态
Ti-Co	Ti <sub>50</sub> Co <sub>50</sub>	TiCo, CsCl (立方)	非晶态
Al-Au	多种成分	Au <sub>3</sub> Al, 立方	非晶态
		Au <sub>2</sub> Al, 正交	晶 态
		Al <sub>2</sub> Au, CaF <sub>2</sub> (立方)	晶 态**
Ru-Ti	Ru <sub>50</sub> Ti <sub>50</sub>	RuTi, CsCl (立方)	晶 态*

\* 77K 时混合变成非晶态。

\*\* 4.2K 时混合变成非晶态。

合造成的元素成分分布不能改变,因而这种成分调整过程是不能完成的。如果样品成分在平衡化合物单相区附近,尽管此时形成结晶相不再需要大规模成分调整,但鉴于弛豫过程极其短暂,动力学过程受到极大抑制,只要该相结构较为复杂,不具有诸如共格等快速生长机制发生作用的可能性,就不大可能完成结晶过程。根据以上对离子束混合时合金相形成的热力学与动力学分析,我们提出以下两条规则。

#### (1) 两相区规则

我们首先来考虑合金成分位于平衡相图两相区中间时的情况。对二元金属离子束混合早期实验结果的总结表明,组元金属结构上的差异可能有利于非晶态的形成。1982年, B. X. Liu<sup>1)</sup>等人首次在二元金属系中对混合形成非晶态的规律进行了系统研究。作者选择了八个系统作为试验对象。它们包括了三种主要金属结

物理

构(fcc, bcc 和 hcp)的可能组合,并同时考虑了原子尺寸因素与电负性因素,选择了二者的极端情况。实验结果表明,对非晶态形成与否起决定作用的是金属组元的结构,而其它因素的影响是次要的。作者并由此提出了一个接近于充分的条件:对组元金属结构不同的系统中,将合金成分选择在两相区中间,足够低温度下的离子束混合将能得到非晶态合金。这被命名为“结构差异规则”<sup>[5]</sup>。

事实上,组元结构的差异在热力学上是保证了相图中两相区的存在。而在大量组元结构相同的二元金属系相图中,亦存在有两相区(例如系统中有一个或一个以上的中间化合物时的情况)。因此,作者预期非晶态的形成不一定要组元金属的结构不同,而只需相图上相邻两单相结构上有差异,即有两相区存在即可。为验证这一点,作者选择 Ru (hcp)-Zr (hcp) 系进行了实验。该系存在化合物 RuZr (bcc), 将相图分为两半,构成了两个两相区。实验证明,位于两相区中间的合金 Ru<sub>27</sub>Zr<sub>73</sub> 和 Ru<sub>75</sub>Zr<sub>25</sub> 均在混合后得到了非晶态<sup>[6]</sup>。这样,结构差异规则扩展到了组元结构相同的系统。从实质上说,这一经验规则反映的是:两个平衡晶体相结晶析出所要求的原子重新分布在快速冷却条件下不能完成,因而导致非晶化。因此我们重述规则如下:对于成分位于两相区中间的合金,足够低温度下的离子束混合将获得非晶态。从相图上直观的角度出发,我们把上述规则称作两相竞争规则或两相区规则<sup>[6]</sup>。

众所周知的深共晶规则可被看作此规则的一个特例,深共晶成分自然在两相区中间,而通常选择该成分只是因为液相淬火技术的冷却速度只能使熔点较低的合金“淬”成非晶态。离子束混合具有高得多的等效冷速,可供选择的成分范围自然就宽得多(参见表1)。

#### (2) 结构复杂性规则

对于合金成分位于单相区及其附近的情

1) 即本文作者之一柳百新,以下同。

形,结晶相生成无需作大幅度成分调整。然而,前面已经提到,离子束混合过程所具有的特点极大地抑制了结晶的动力学过程。此外,迄今离子束混合实验事实表明,所得到的晶体相均属简单结构 (fcc, bcc 和 hcp),并在相当多的场合下与组元金属的结构有某种共格关系,因而都是具有快速生长动力学的结晶相。由此,我们提出以下规则:当合金成分位于相图中单相区(或附近)时,只要该相具有复杂结构,在足够低温下的离子束混合亦能得到非晶态<sup>[6]</sup>(参见表2)。所谓“复杂结构”,按照目前的经验,至少应排除 fcc, bcc 和 hcp 三种。因为它们常具有快速生长机制并已被实验证明是可以形成的,例如亚稳态固溶体、亚稳态电子化合物等。

## 2. 用平衡相图预言离子束混合时合金相的形成

根据上面所提出的热力学动力学模型和半经验规则,我们可以用已有的平衡二元合金相图来预言离子束混合时合金相的形成。作者认为,平衡相图是研究二元金属系统各种冶金行为最重要的根据,集中体现了各种相互关联的因素的信息。因此,从相图出发预言非晶态的形成,不仅具有直观、方便的特点,而且实验事实表明具有相当的准确性,同时还能够在一定程度上给出能获得非晶态的成分范围。与其它方法相比,有其独特的优越性。对于足够低温下离子束混合,合金相形成的判据如下:

(1) 当合金成分位于足够宽的两相区中间时,将能得到非晶态;

(2) 当合金成分位于单相区及其附近,而该相具有复杂结构时,亦将得到非晶态;

(3) 当合金成分位于单相区及其附近,而该相具有简单结构并可快速生长时,将得到平衡或亚稳晶相。

我们选择图2作为相图的典型代表以形象地描述离子束混合时相形成的情况。显然,离子束混合是一种可在相当大的浓度范围内获得非晶态的有效方法。迄今实验结果绝大多数都能符合上述规则与判据。

需要指出的是,利用上述模型与规则预言非晶态形成时尚有两个前提条件:其一是样品

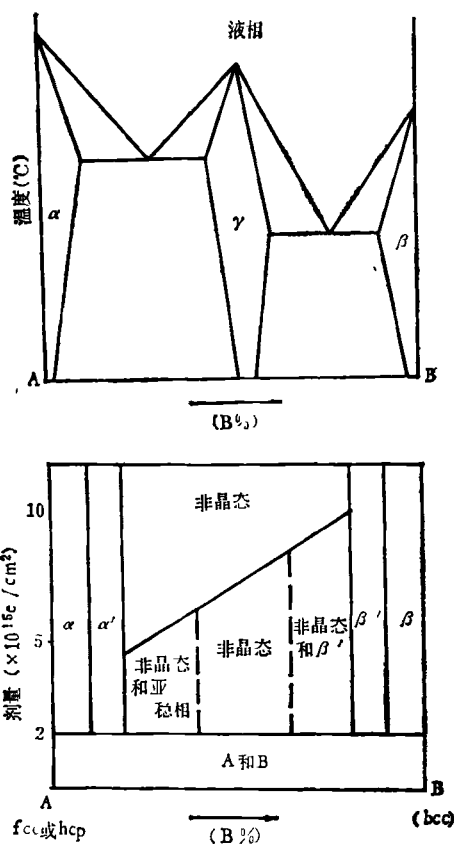


图2 对应于典型的平衡相图(上图)而构造的离子束混合时合金相形成图。

$\alpha'$ ,  $\beta'$  为过饱和固溶体;亚稳相为具有 hcp 结构的电子化合物

确已达到足够程度的混合;其二是离子束混合时样品的实际温度(通常混合时有温升 $\sim 200^\circ\text{C}$ )与可能形成的非晶合金的晶化温度相比,应低一个相当的数值。

## 3. 生成热判据与多型性相图

在作者提出“结构差异规则”后,Alonso 与 Simozar 于 1983 年将已在快速淬火法中作为判据的  $r_A/r_B - \Delta H$  图用来预言离子束混合时非晶态的形成<sup>[7]</sup>,其中  $r_A/r_B$  为组元金属原子半径比,  $\Delta H$  为根据 Miedema 半经验模型计算得到的二元金属系等量原子比化合物的生成热。图中恰能把晶态与非晶态相生成的系统分开于两个不同区域。我们将该图扩展到已研究过的四十多个二元系统,发现仍存在上述规律(图3)。但此法不能给出可得到非晶态的成分范围。

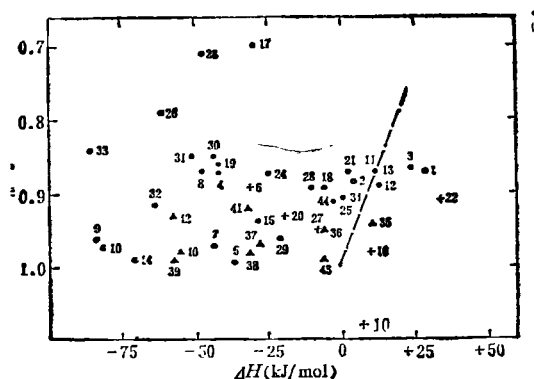


图3 非晶态合金形成图

- 已形成非晶态的金属-金属系统;
  - 未形成非晶态的金属-金属系统;
  - ▲ 已形成非晶态的金属-半导体系统;
  - △ 未形成非晶态的金属-半导体系统;
  - + 尚没有足够实验数据的系统;
  - Alonso-Simozar 建议的晶态-非晶态分界线
1. Ag-Co; 2. Ag-Cu; 3. Ag-Ni; 4. Al-Co; 5. Al-Au; 6. Al-Fe; 7. Al-Nb; 8. Al-Ni; 9. Al-Pd; 10. Al-Pt; 11. Au-Co; 12. Au-Fe; 13. Au-Ni; 14. Au-Ti; 15. Au-V; 16. Co-Cu; 17. Co-Gd; 18. Co-Mo; 19. Co-Ti; 20. Cu-Pd; 21. Cu-Ta; 22. Cu-W; 23. Er-Ni; 24. Fe-Ti; 25. Fe-W; 26. Hf-Ni; 27. Mo-Nb; 28. Mo-Ni; 29. Mo-Ru; 30. Nb-Ni; 31. Ni-Ti; 32. Ru-Ti; 33. Ru-Zr; 34. Ti-Zr; 35. Ag-Si; 36. Au-Si; 37. Mo-Si; 38. Ru-Si; 39. Pd-Si; 40. Pt-Si; 41. Ni-Si; 42. Nb-Si; 43. Au-Ge; 44. Fe-Mo

进一步的考查表明,此判据与我们提出的利用相图的方法有着密切的联系。首先,按照Miedema模型, $\Delta H$ 为负值的系统中绝大多数情况下都存在一个乃至多个化合物<sup>[9]</sup>,这就保证了该系统中有两相区存在,即可能得到非晶态。图3中的大部分系统均属这种情况。再者,当 $\Delta H$ 为很大的正数时,两种组元金属间不仅无化合物存在,而且溶解度很微小甚至液相时也不互溶。此时混合热 $\Delta H_{mix}$ 也有较大的正值,因而严重影响混合效率,以至发生上坡扩散与相分离<sup>[4]</sup>。因此,计算 $\Delta H$ ,能帮助我们找出那些应排除在我们所提出的模型以外的系统。事实上,这种组元间互不相溶的特性,在相图上已有明显的反映。因此,对 $\Delta H < 0$ 与 $\Delta H \gg 0$ 两种情况,相图预言法与 $\Delta H$ 判据基本上是一致的。

物理

对于介于上述二种情况之间的情形,我们认为, $\Delta H$ 判据存在着明显的问题。Alonso建议以 $0 \leq \Delta H \leq +10 \text{ kJ/mol}$ 作为边界区域,但目前实验点尚少且多为早期实验数据。事实上,我们最近重新考查了Ag-Cu和Ag-Ni系统(图3中2和3两点),并观察到了非晶态。此外,按照我们的规则,也有可能存在 $\Delta H < 0$ 但得不到非晶态的情况(例如无两相区或两相区极小)。对于边界区域内各个系统能否形成非晶态,用相图进行预言亦会遇到一定困难,但通过考查特定系统相图的具体情况,尚有希望获得较多的信息。例如,Au-Fe和Au-Ni系统中未能得到非晶态,可能与相图中存在有大范围单相区有关。

最近,W. L. Johnson等人提出了一种多型性相图(polymorphic diagram)的概念<sup>[4]</sup>。由于混合时系统中只能进行同一成分下的多型性转变,因而可通过计算特定温度下各单相(包括过冷液相即非晶态)的自由能曲线来确定各相稳定的成分范围。用一系列这样的自由能曲线图构造出来的相图将只有单相区:或是平衡晶相,或是亚稳晶相和非晶相。此方法目前尚面临一些问题,例如已发现在某些系统中实验与计算预言完全不符,因而必须同时考虑多种复杂因素对自由能曲线和相形成的影响,给出精确结果尚有困难。此方法实质上与平衡相图法也是完全一致的。

鉴于以上的分析和比较,我们认为,用平衡相图预言非晶态的形成在目前确实不失为一种简便、直观而又相当可靠的方法。

### 三、离子束混合合成非晶态合金薄膜的应用

利用离子束方法合成非晶态合金,为多种多样的非晶态合金的获得开创了一条新路。例如,金属中间化合物常具有高熔点,传统急冷法不易得到非晶态,而离子束混合成功地得到了一批成分在化合物处(或附近)的非晶合金。另外,就离子束方法提出的模型与规则,对于制备非晶态的其它方法同样具有指导意义和参考

价值。

对离子束合成的非晶态合金的实际应用,国外已进行了涉及表面改性、磁性、超导等多个领域的相当数量的实验工作。这里仅介绍两例作者最近已涉及的工作。

### 1. 非晶超导、磁性薄膜

作者曾首次制成了不加第三组元的非晶态 Mo-Ru 超导膜,并发现这种薄膜具有相当优良的超导性能<sup>[9]</sup>。具有磁光特性的非晶膜可以用作光信息存贮材料,因此我们选择 Gd, Fe, Co 和 Tb 等磁性材料互相组合的二元乃至多元情况,发挥混合可控制成分、用料少、周期短的优点,进行了混合试验,获得了几种成分的非晶薄膜。并测定了混合后薄膜的克尔转角,其中最高者可达~48',进一步的研究正在进行之中。

### 2. 非晶态形成与晶化过程的研究

离子束合成非晶态合金是一个随轰击剂量渐变的过程,因而可以致细地监视观察非晶化的整个过程,这是用其它方法时难以做到的。另外,在形成非晶合金后,还可在随后的退火过程中对晶化过程的细节进行研究,特别是对那些用其它方法不易获得,而从研究相变角度看来是很有价值的合金,离子束方法就更加显示出其优越性。本研究组目前正着手在几个系统(例如 Fe-Mo 系)中开展这一研究。

离子束与材料的交互作用是一个多学科交叉生长的崭新的学科领域,涉及原子与固体碰撞、固体物理、材料科学、核技术与核方法等许多学科。这一领域正在迅速发展,但还有许多问题有待于人们去研究、认识 and 解释。就本文所作的综合介绍和讨论来看,人们在相结构这一层次上的知识已经有了长足的进展。这些进展无论对学科的发展还是指导今后的实际应用

都有重要的意义。作者认为以下几点看法是值得一提的,这些看法也正是作者迫切地企图以本文引起有关学术界的兴趣与注意的原因。

(1) 实验研究和理论分析的发展已经形成了一个专门的研究方向,即离子束作用下合金相的形成和相变。

(2) 离子束方法的两个重要特点,即能够控制轰击剂量与合金元素的种类、成分和高淬火速率,使其成为一种非常有价值的研究方法,它必将对合金相理论、相变理论、非晶态物理和材料等多种学科的发展起到积极的推动作用。

(3) 由于人们已经初步掌握了非晶态合金形成的规则,而且规则所指出的条件又相当宽容,因而今后将能够利用离子束方法并根据人们的需要,制备出大量新颖的非晶态合金,并在生产实际中得到应用。

### 参 考 文 献

- [1] 郭始诚、王震西编,非晶态物理学,科学出版社,(1984)。
- [2] 赵育敏,金属材料研究, 8-5 (1982), 38。
- [3] B. Y. Tsaur, S. S. Lau, L. S. Hung and J. W. Mayer, *Nucl. Instr. Meth.*, **182/183** (1981), 67。
- [4] W. L. Johnson, Y. T. Cheng, M. Van Rossum and M-A. Nicolet, *Nucl. Instr. Meth. B*, **7/8** (1985), 657。
- [5] B. X. Liu, W. L. Johnson, M-A. Nicolet and S. S. Lau, *Nucl. Instr. Meth.*, **209/210** (1983), 229。
- [6] B. X. Liu, *Nucl. Instr. Meth. B*, **7/8** (1985), 547。
- [7] J. A. Alonso and S. Simozar, *Solid State Comm.* **48-9** (1983), 765。
- [8] A. R. Miedema, *Philips Technical Review*, **36-8** (1976), 217。
- [9] B. X. Liu, B. M. Clemens, R. Gaboriaud, W. L. Johnson, and M-A. Nicolet, *Appl. Phys. Lett.*, **42-7** (1983), 624。