

金属多层膜间固相反应非晶化的机理

刘文 吴自勤

(中国科学技术大学基础物理中心)

摘要

通过固相反应将晶态的金属转变为非晶态合金是近年来人们发现的一种新的制备非晶态合金的方法,这种方法原则上完全不受以往限制人们获得大块非晶态合金的因素的约束,因而给我们开发适合于大规模工业应用的非晶态合金生产工艺开辟了新的途径.目前,人们对固相反应非晶化机理的研究可以分为两个方面,一是固相反应的反应驱动力;二是固相反应的动力学过程.本文着重就金属多层膜间固相反应非晶化机理的实验和理论研究作了一些介绍.

自从1959年P. Duwez^[1]首创液相急冷法以后,人们主要采用各种液体快淬和气相淀积手段制备非晶态合金.这些手段的共同特点在于将原子混乱排列的熔融态或稀释态骤然凝聚,使得原子排列的无序状态得以保存下来.最近几年,人们又发现了一种新的制备非晶态合金的方法,即固相反应方法.这种方法与以前的各种方法有本质的不同,它是将晶态材料通过适当反应动力学条件下的固相反应,转变成非晶态材料.最早的报道是在1983年,人们发现Zr₃Rh合金^[2]在贮氢过程中,随着氢原子在材料中的扩散,将逐步由晶态转变为非晶态.目前研究得最多的是某些人工金属微结构材料,如Ni和Zr, Hf, Ti的多层膜^[3-5], Au和Y, La的多层膜^[6,7],它们在远低于组分共晶点以下的温度退火,会由两种纯金属转变为非晶态合金.图1所示为Au/La金属多层膜在退火前后X射线衍射的变化情况.原始样品是用双靶磁控溅射仪制备的人工调制结构材料,两个靶子分别为纯Au和纯La金属,样品架是可旋转的,两种金属在制样过程中交替地溅射到样品衬底上.所制备的样品调制波长可以控制,这里约为30nm,总厚度为250nm.图1中a, b, c曲线分别对应富Au, Au和La原子浓度相同,富La三种样品在70℃下,经过六个小时原

位退火后的衍射曲线. d 对应于 Au 和 La 原子浓度相同的样品没有退火时的衍射曲线. 后者与 fcc β -La 和 fcc Au 的衍射数据完全吻合. 经过等温退火, Au 和 La 原子浓度相同的样品几乎全部转变成了非晶态. 富 Au 和富 La 样

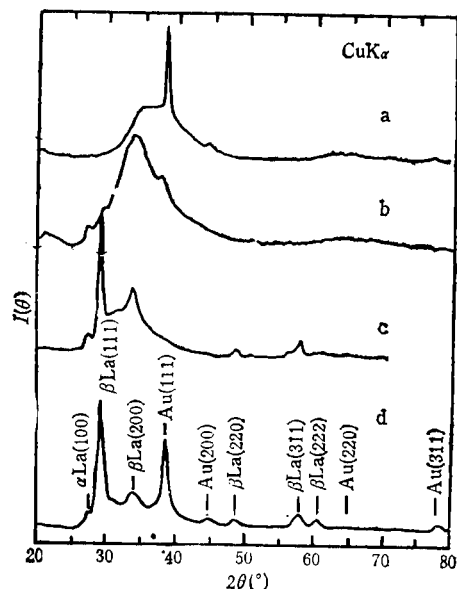


图1 Au/La 金属多层膜的X射线衍射曲线

品则转变成为晶态 Au 或晶态 La 与非晶态 AuLa 合金的共存态. 值得一提的是, 这两块样品在70℃下经更长时间退火, 衍射曲线也没有进一步的变化. 这说明在该温度下残余的

晶态金属与非晶态合金处于一种亚稳的平衡状态。

Clemens 等人^[9]曾经较详细地研究了 Ni/Zr 和 Ni/Ti 多层膜由晶态向非晶态转变的过程。他们所制备的原始样品调制波长也为 30nm, 退火温度分别为 150° 和 350°。X 射线衍射实验结果表明, 原样品经过退火以后已由晶态的 Ni 和 Zr, Ti 金属多层膜转变成为非晶态的 NiZr, NiTi 合金。他们同时还测量了退火过程中俄歇电子产额深度剖面的变化, 该实验证实调制结构在退火后逐渐衰退, 原界面区的原子浓度梯度逐渐减小。Schroder 等人^[8]报道过用透射电子显微术观测退火后 Ni/Hf 多层膜样品的结果, 他们证实, 经固相反应生成的两相合金确实为非晶态结构, 而不是微晶结构。

另外用机械方法将两种纯金属晶粒混合研磨(使用高能球磨机)也能合成出具有一定温度稳定性的非晶态合金^[9-12]。该过程实际上是在一定压力条件下的固相反应。这方面最早报道的是 Ni-Nb 体系的研究结果^[9], 原始样品为 300 目左右的纯 Ni 和纯 Nb 金属晶粒。最近的研究表明^[12], Ni_xNb_{1-x} 体系在很宽的成分范围内都可以通过该方法制成非晶合金; 当偏离均衡成分很远 ($x < 0.2$ 或 $x > 0.8$) 时, 该方法将会得到 NiNb 非晶合金和 Nb 或 Ni 固溶体的混合物。

一、自由能和反应驱动力

非晶态不是热力学的稳定状态, 它的自由能比相应晶态的自由能要高, 这是非晶态合金长时间放置或在适当的温度下退火都会发生晶化的原因, 实际上过去人们曾经广泛地采用自由能图来解释非晶态合金的晶化行为^[13]。与此类似, 我们也可以从自由能的变化来理解从晶态向非晶态转变的固相反应。这里所说的晶态是指两种纯金属, 而非晶态是二元合金。问题的关键在于两种晶态金属的自由能之和有可能比非晶态合金的自由能要高。

在实际计算非晶态合金的自由能曲线时, 我们可以首先从现有的文献[14, 15]中查到单质晶态金属的自由能数据。根据吉布斯自由能的定义 $G = H - TS$, 晶态金属在熔化前后吉布斯自由能的改变 $\Delta G = H_f \cdot \Delta T / T_f$, 式中 T_f 和 H_f 分别代表金属的熔点和熔化焓。如果我们将单质非晶态金属看作是过冷的液相金属, 忽略低于 T_g (玻璃转变温度) 后原子排列冻结的影响, 就可以得到单质非晶态金属的自由能

$$G_s = G_c + (T_f - T) \cdot H_f / T_f, \quad (1)$$

式中 G_s 和 G_c 分别代表非晶和晶态金属的吉布斯自由能。两种液相(非晶相)金属混合后的自由能则可以用 Miedema^[16] 的方法计算。图 2 实线所示的是反应温度为 100°C 时 AuLa 非晶合金的自由能曲线。在图 2 中我们还可以看到两种纯金属在不同配比时的自由能曲线(点线), 显然当两种纯金属通过固相反应生成非晶态合金时, 自由能确实有很可观的降低。根据自由能图并按照正比定则, 我们还可以进一步指出, 当整个材料的成分配比位于两条切线切点中间时, 反应结果将生成单一、均匀的非晶相。若偏离该区域, 则将出现非晶相与纯金属共存的现象。前面我们已经介绍了 Au/La 多层膜

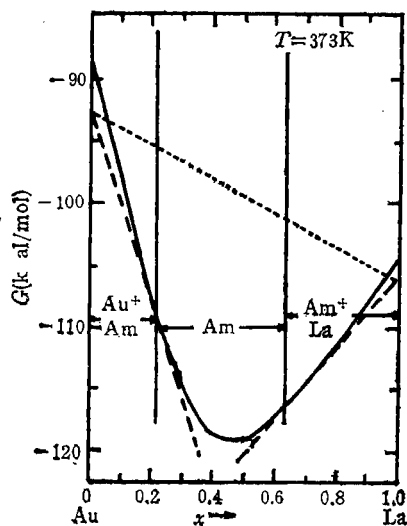


图 2 Au/La 体系的自由能图
点线对应于两种纯金属的混合物; 实线对应于 Au_{1-x}La_x 非晶合金

的实验结果,显然这里提出的粗糙的理论模型可以半定量地解释实验结果。

关于进行等温退火的合适温度,我们也可以借助上述半定量的理论模型来推断。让 ΔH_m 和 ΔS_m 分别代表两种液态(非晶态)金属的混合热和混合熵,并假设成分 $x=0.5$, 令 $\Delta G \gg 0$, 由(1)式我们可得

$$\Delta H_m \ll T\Delta S_m - \frac{1}{2} \left[\frac{T_i^1 - T}{T_i^1} H_i^1 + \frac{T_i^2 - T}{T_i^2} H_i^2 \right], \quad (2)$$

上式右边 T_i^1 和 H_i^1 分别代表某一组分金属的熔点和熔化焓, $\Delta S_m = -R_0 \ln 0.5$ 。在 $T = 100^\circ\text{C}$ 时,对于 Au-Y 体系右边约为 -8kJ/mol , 而按 Miedema 方法计算, $\Delta H_m = -90\text{kJ/mol}$, 因此在 $T = 100^\circ\text{C}$ 下退火, Au/Y 多层膜将有足够的反应驱动力转变成为非晶态合金。

值得一提的是,我们还可以直接从实验上获得上述固相反应的温度和自由能变化等数据。Cotts 等人^[27]曾经用热分析(DSC)方法直接测量了 Ni/Zr 多层膜由两种纯金属反应生成非晶态合金时的生成热。他们的样品成分为 $\text{Ni}_{63}\text{Zr}_{37}$, 测量结果样品的反应的中心温度约为 300°C , 生成热为 $35 \pm 5\text{kJ/mol}$ 。在假设反应机制为扩散控制的前提下,他们还获得了在非晶相中的原子扩散激活能数据

$$E = 1.05 \pm 0.05\text{eV}.$$

二、反应动力学

除了反应驱动力这一基本条件之外,另一个很重要的问题是反应的动力学,因为非晶相只是热力学的亚稳相,只有晶态的合金相才是能量最低的稳定相。非晶相合金之所以能够形成,主要是因为它具备了一定的反应动力学条件,同时晶态相合金形成的反应动力学条件不具备。实际上,现有的文献指出自由能在由晶态向非晶态转变过程中会降低之外,几乎都强调了扩散过程或初始界面结构在由固相反应生成

非晶态合金中的关键作用。较早期的研究报告都认为,一种金属原子在另一种金属材料中的快扩散是非晶态合金形成的决定性因素。早期通过这种方法制备出来的几种非晶态合金 NiZr^[3], NiHf^[4], AuLa^[7] 都有这个特点,即 Ni 原子在 Zr 或 Hf 金属中, Au 原子在 La 金属中都有极高的扩散率。例如, 300°C 时 Ni 原子在 Zr 金属中的扩散率高达 $10^{-13}\text{cm}^2/\text{s}$ ^[18]。而且,有实验证据表明非晶相的生长速率是受扩散率控制的。例如,文献[3]的作者用俄歇电子方法测量了 Ni/Zr 多层膜在退火过程中原子扩散的情况,测量的量为俄歇电子产额深度剖面。他们定义了一个成分调制参量 P , P 是多层膜中每点成分与多层膜总体成分偏差的平均值。测量结果表明, P 参量与时间的关系可以用二分之一幂的关系来描述。按照斐克定理,这表明固相反应的速度是受扩散控制的。通过测量电阻率也可以获得生长动力学方面的信息,因为非晶态合金与纯金属的电阻率有很大的差异。图3所示为 Ni/Zr 多层膜的电阻率与退火时间 $t^{1/2}$ 的关系曲线。从图3可以看到,在退火的一定时间范围内,电阻率与 $t^{1/2}$ 确实为线性关系;超出这个范围电阻率则基本为一常数。这一方面表明非晶相的生长受扩散率控制,另一方面还表明,生成的非晶相在该退火温度下是稳定的。

更进一步研究的问题是,金属多层膜是否能够实现由晶态向非晶态的转变,初始界面态

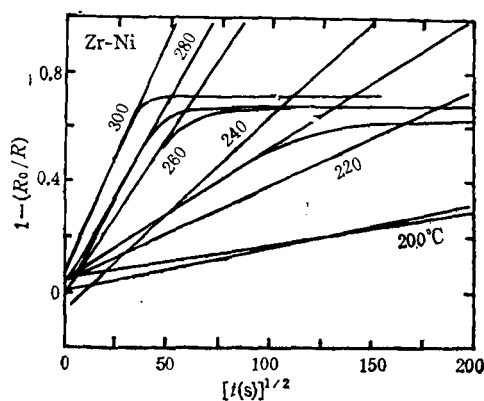


图3 Ni/Zr 多层膜的电导率与退火时间、退火温度的关系曲线

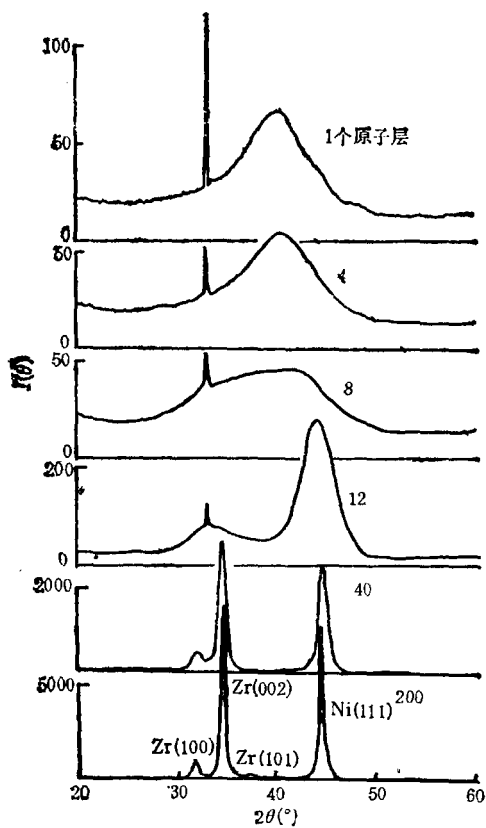


图4 几种不同调制波长的 Ni/Zr 多层膜的 X 射线衍射曲线 (CPS)
图中 1, 4, 8, …… 为原子层数

是怎样的结构。Clemens 等人^[19]在做了一系列不同调制波长样品的 X 射线衍射实验后发现, Ni/Zr 多层膜的界面结构是非晶态的。图 4 所示为其实验结果。当样品的调制波长比较长的时候, X 射线衍射曲线基本上由 Ni 和 Zr 金属的特征衍射峰所组成; 当调制波长逐渐变短时, 特征衍射峰先是展宽, 然后逐渐消失; 当调制波长短到一定程度时, X 射线衍射曲线变为典型的非晶“馒头”峰。图中 $2\theta = 33^\circ$ 的尖峰是 Si 衬底的衍射峰。根据实验结果他们还推测, 在 Ni/Zr 多层膜中界面态的厚度大约为九个原子层。在 Ni/Ti 体系的研究中 Clemens 发现, 当溅射速率比较高的时候, Ni/Ti 多层膜能够通过固相反应生成非晶态合金, 但是当溅射速率较低的时候, 只有调制波长比较长的

时候, 才能形成非晶合金。他认为, 溅射速率较高时 Ni/Ti 多层膜的界面是非晶态的。当溅射速率较低时, 若调制波长较短, 则易于形成共格的晶态界面, 只有当调制波长较高时, 形成非晶相的界面态在能量上才是有利的。一旦有了非晶相的界面作为非晶相生长的核, 退火时非晶相就能通过原子扩散而逐步长大。

众所周知, 长期以来限制非晶态合金获得广泛工业应用的一个主要原因在于人们现在还不能获得真正大块的非晶态材料。固相反应技术给我们带来了新的希望, 因为它在本质上与以前急冷淬火的方法不同, 它可以完全不受急冷速率的影响。另外, 从固体物理基础研究的角度讲, 固相反应生成非晶态合金包括了界面和界面能、非晶态材料的结合能、原子的扩散、非平衡体系的生长等固体物理学重要问题, 因此与此有关的研究理应受到我们的重视。

- [1] P. Duwez, *J. Appl. Phys.*, **31**(1960), 1136.
- [2] X. L. Yeh et al., *Appl. Phys. Lett.*, **42**(1983), 242.
- [3] B. M. Clemens et al., *J. Non-Cryst. Sol.*, **61-62**(1984), 817.
- [4] M. Van Rossum et al., *Phys. Rev. B*, **29**(1984), 5498.
- [5] B. M. Clemens, *Phys. Rev. B*, **33**(1986), 7615.
- [6] R. B. Schwarz et al., *J. Non-Cryst. Sol.*, **61-62**(1984), 129.
- [7] R. B. Schwarz and W. L. Johnson, *Phys. Rev. Lett.*, **51**(1983), 415.
- [8] H. Schroder et al., *Phys. Rev. Lett.*, **54**(1985), 197.
- [9] C. C. Koch et al., *Appl. Phys. Lett.*, **43**(1983), 1017.
- [10] M. Atzmon et al., *Appl. Phys. Lett.*, **45**(1984), 1052.
- [11] M. Atzmon et al., *J. Appl. Phys.*, **55**(1985), 3865.
- [12] P. Y. Lee and C. C. Koch, *J. Non-Cryst. Sol.*, **94**(1987), 88.
- [13] U. Köster and U. Herold, *Glassy Metal (I)*, ed. H. J. Güntherodt and H. Beck, Springer-Verlag, Heidelberg, (1981), 225.
- [14] R. C. Weast, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 55th Ed., Chemical Rubber, Cleveland, (1974), D-55.
- [15] K. A. Gschneidner, Jr., *Solid State Phys.: Advances in Research and Applications*, ed. H. Ehrenreich, F. Seitz and D. Turnbull, Academic, New York, Vol. 16, (1964), 343.
- [16] A. R. Miedema, *Phillips Tech. Rev.*, **36**(1976), 217.
- [17] E. J. Cotts et al., *Phys. Rev. Lett.*, **57**(1986), 2295.
- [18] A. D. Leclair, *J. Nucl. Mat.*, **69-70**(1978), 70.
- [19] B. M. Clemens and J. C. Buchholz, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **37**(1985), 559.