

掩膜法研究熔融态金属膜中的互扩散*

赵德乾 汪卫华 潘明祥 李顺朴 陈熙琛

(中国科学院物理研究所, 北京 100080)

摘 要: 介绍了研究金属熔体中互扩散的掩膜方法, 报道了 In-Bi 膜在熔融态时的非对称互扩散现象。实验结果表明掩膜方法是研究熔体扩散的有效的新手段。

关键词: 掩膜法 In-Bi 膜 熔体中的互扩散

液态金属中的扩散行为不仅在半导体材料制备、材料性能和晶体生长过程的数值模型的有效性评价等方面起重要作用, 而且也是液态物理基础研究的重要课题。但是在地面进行液态扩散的实验中, 由于温度梯度或浓度梯度会产生密度梯度, 由此引起重力驱动的对流^[1], 从而无法实现液态的纯扩散过程, 以及液态表面张力不均匀导致的与重力场无关的对流 (Marangoni 对流) 等诸多因素的影响, 难以得到液态扩散的精确数据^[2]。空间微重力环境下虽然可以提供测量液态扩散的理想条件, 但卫星搭载等空间的实验机会少、费用高, 难以做大量、系统的实验研究。因而, 无论是在地面还是在空间, 液态金属中的扩散研究仍是一个难题, 缺乏精确的扩散数据以及系统深入的研究。

目前, 在地面测量液态金属扩散系数的主要方法是毛细管法和切槽法。然而, 这种方法受毛细管内径粗细的限制, 太细管壁的影响很大, 太粗又不能消除重力驱动对流的影响。因而, 这种技术得到的数据精度较低^[2]。为了在地面实验中最大限度地减小对流对测量精度的影响, 初步建立了研究熔体中互扩散的新方法——掩膜法。这种方法可避免重力驱动对流和 Marangoni 对流对液态扩散的影响, 模拟无对流条件下的液态互扩散过程, 测量熔体中互扩散激活能、互扩散系数及其与温度的关系。配合空间实验可提供金属液态扩散的可靠数据, 验证液态扩散的各种理论。选择 In-Bi 作为代表性研究体系来研究金属熔体中的互扩散, 主要是因为铟和铋的熔点都比较低, 而且铟、铋之间不发生反应形

成金属间化合物, 因而在较低的温度下即可实现铟、铋间的液态纯互扩散过程。此外, 在实验所选择的扩散温度范围内, 铟和铋与钼膜的溶解度非常小, 可以忽略不计。铟、铋膜为研究金属熔体互扩散提供了一个理想的体系。

1 实验方法

采用高熔点、不易氧化的膜包裹低熔点的金属膜, 以避免 Marangoni 对流对熔态金属中扩散的影响, 防止熔态金属的挥发、流动及氧化。这种掩膜方法提供了类似无对流液态扩散的实验条件。采用高真空电子束蒸发镀膜仪制备高质量掩膜, 薄膜在真空或惰性气体保护中退火, 使金属膜熔化, 并在熔态发生互扩散, 然后快速冷却。用扫描电子显微镜的能谱分析、卢瑟福背散射等方法对不同温度下掩膜的成分分布进行分析, 或采用电阻法测量扩散过程中的电阻率的变化, 根据 Fick 定律获得熔态金属间的互扩散系数及其与温度和厚度的关系, 发现熔态金属间的扩散规律。图 1 是采用多靶离子溅射仪制备的以单晶硅为衬底的、高质量 Mo/In-Bi/Mo 掩膜, In-Bi 膜被高熔点、不易氧化的钼膜包裹。制备好的薄膜在真空中退火 4 h, 退火温度远大于 In-Bi 的熔点。在退火过程中, In-Bi 膜保

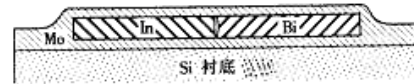


图 1 In-Bi 掩膜的示意图

* 航天高技术青年科学基金资助项目

持水平, 温差控制在小于 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。

2 结果与讨论

图2是用X射线能谱仪测量的In-Bi掩膜在沉积态时铟和铋的成分分布。如图所示, 铟、铋有较分明的接触界面, 只是在交接处有少许混合, 铋在铟中及铟在铋中的成分分布为零。图3是In-Bi掩膜经过 400°C 、4 h退火后的铟和铋的成分分布图。该退火温度远高于铟的熔点 156°C 和铋的熔点 271°C 。如图3所示, 铟在整个退火过程中, 成分分布没有变化, 这表明铟膜起到了保护作用。从图中可见, 在铟膜一侧有明显的铋的成分分布, 直到铟膜的末端; 而在铋膜中只有在铟、铋交接处有少量铟的分布, 铋在铟中的成分分布明显多于铟在铋中的分布。根据以上实验结果, 可认为这种现象是由于熔态铟、铋金属间的非对称互扩散造成的, 即铋在铟中的扩散明显快于铟在铋中的扩散。非对称

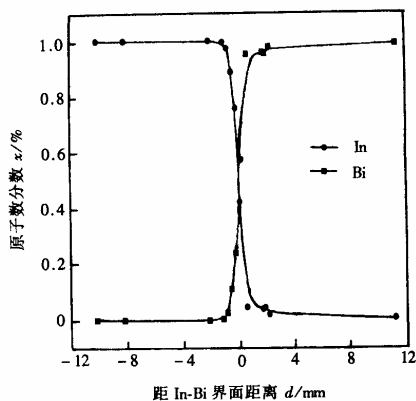


图2 沉积态In-Bi膜中铟、铋的成分分布

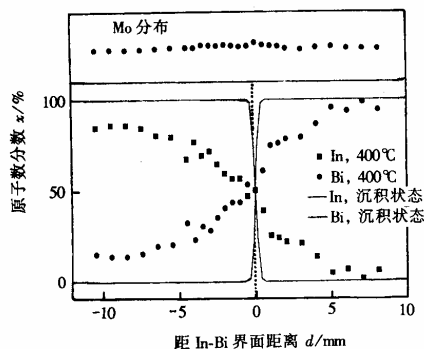


图3 400°C 退火后铟、铋、钼的成分分布

互扩散广泛存在于固体中由间隙扩散机制控制的互扩散中^[3,4], 金属熔体中的非对称互扩散现象尚未见到报道。对于固体原子间互扩散, 这个现象与扩散原子间的原子尺寸差密切相关。铟和铋的原子半径分别为0.2 nm和0.163 nm, 两者尺寸相差22.6%。铟、铋间较大的原子尺寸差可能是造成铟、铋非对称互扩散的重要因素。小原子铋在由大原子组成的铟膜中的扩散要快得多。此外, 在固体中的扩散受到晶体结构的影响。对任一原子在一定温度及一定成分下, 在密堆点阵中的扩散比在非密堆点阵中的扩散慢^[5]。铋是菱面体结构, 铟是简单立方体结构, 在熔体状态下, 从长程看是无序的, 但在短程有序的情况下, 它们可能服从固体中的某些扩散规律, 所以铋在铟中的扩散比铟在铋中的扩散快。如果上述现象能在诸多体系得到广泛证实, 说明熔体金属中的互扩散机制与固体中间隙扩散机制相类似。

图4是不同退火温度下铋在铟中及铟在铋中成分分布的比较图。根据Fick定律, 假定在测量时间内, 在铟、铋交接处成分始终保持为原子数分数50%, 原子的扩散速度与成分无关, 得到成分分布 $C(x, t)$ 与扩散系数 D 的关系式如下:

$$C(x, t) = \frac{C_0}{2} \left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (1)$$

(1)式是Fick第二定律的扩散方程的误差函数解。式中 C_0 为铟或铋的初始成分。根据图4中实验测得的成分分布数据, 用(1)式分别进行拟合, 可以计算出不同温度下铟、铋间的扩散系数, 结果列在表1中。从表中可见, 铋在铟中的扩散系数要比铟在铋中大一到二个数量级。掩膜方法也在进一步完

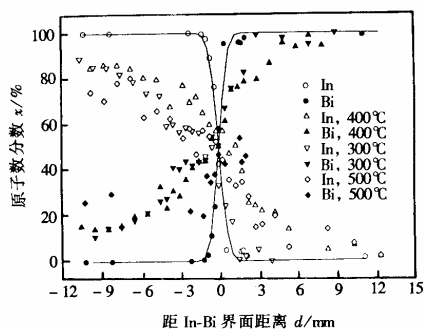


图4 不同退火温度下铋在铟中及铟在铋中成分分布的比较图

表 1 不同温度下钢、铋间的扩散系数 D 值/ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

温度/ $^{\circ}\text{C}$	$D/\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	
	铋在钢中	钢在铋中 ^c
300	2.0×10^{-5}	7.5×10^{-7}
400	3.0×10^{-5}	3.0×10^{-6}
500	6.5×10^{-5}	9.5×10^{-6}

善,如配合毛细管-电阻法,可进一步提高测量精度^[6]。

3 结 论

建立了研究金属熔体中互扩散的掩膜方法,并研究了 In-Bi 膜在熔态时的互扩散。初步结果表明,铋在钢中的扩散要比钢在铋中快。报道了 In-Bi 熔

体间的非对称互扩散现象。这种非对称互扩散现象可能与钢、铋的原子半径的大小和结构等因素有关。实验结果证明掩膜方法是模拟微重力环境,研究熔体扩散的一种新的有效手段。

参考文献

- 1 Feuerbacher B, Hamacheer H, Naumann R J. *Materials Science in Space*, Springer Verlag, Berlin, 1986. 111
- 2 Walter H U 著. 葛培文等译. *空间流体科学与空间材料科学*. 北京: 中国科学技术出版社, 1991. 141
- 3 Weber E R. *Applied Physics A*, 1983, 30: 1
- 4 Wang W H, Bai H Y, Wang W K. *J. Applied Physics*, 1991, 74: 2471
- 5 刘国勋主编. *金属学原理*. 北京: 冶金工业出版社. 1980, 280
- 6 潘明祥, 李顺朴, 赵德乾等. "921"空间材料科学研讨会, 海南, 1997

Measurement of Diffusivity in Molten Films by Masking Films Method

Zhao Deqian, Wang Weihua, Pan Mingxiang, Li Shunpu and Chen Xichen

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

Abstract: The masked film was devised to investigate the diffusion in molten metals. The effects of the gravity-induced convection and Marangoni convection on the diffusion can be neglected in the masked film. As example, the interdiffusion coefficients of the In and Bi melt films were obtained by this method. The experimental results indicate that the method is effective for studying the diffusion in liquid metal and alloy films.

Key Words: Masking films method, In-Bi film, Diffusivity in molten