

# Ni-P 非晶薄膜晶化相与相变动力学的 XRD 分析\*

洪波 姜传海 王新建 吴建生

(上海交通大学材料科学与工程学院高温材料及高温测试教育部重点实验室, 上海 200030)

**摘要** 用原位 XRD 技术分析了连续加热过程中电沉积 Ni-P 薄膜晶化与相变行为. 通过定量分析, 确定出不同温度下各相的析出量, 由此计算出各相的晶化与相变激活能以及晶化结晶度. 结果表明, Ni-P 非晶薄膜的晶化与相变行为与薄膜中 P 的含量有关. 在晶化过程中出现了四种亚稳相即 NiP, Ni<sub>2</sub>P, Ni<sub>12</sub>P<sub>5</sub> 及 Ni<sub>5</sub>P<sub>2</sub>. 计算得到: 亚稳相 NiP, Ni<sub>2</sub>P 及稳定相 Ni<sub>3</sub>P 的相变激活能分别为 133±15, 172±19 及 190±20 kJ/mol; 单个析出相的相变激活能低于 Ni-P 合金晶化激活能和 Ni 原子的自扩散激活能.

**关键词** Ni-P 非晶薄膜, 晶化过程, 原位 XRD, 激活能, 结晶度

**中图分类号** TB383

**文献标识码** A

**文章编号** 0412-1961(2006)07-0699-04

## XRD ANALYSIS OF PHASE TRANSFORMATION AND KINETICS OF Ni-P AMORPHOUS FILM

HONG Bo, JIANG Chuanhai, WANG Xinjian, WU Jiansheng

Key Laboratory for High Temperature Materials and Tests of Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030

Correspondent: JIANG Chuanhai, professor, Tel: (021)28676055, E-mail: chjiang@sjtu.edu.cn

Supported by the Applied Materials Shanghai Research and Development Fund (No.0412)

Manuscript received 2005-08-08, in revised form 2006-02-22

**ABSTRACT** Crystallization processes in the electrodeposited Ni-P amorphous alloy films during continuous heating were investigated using *in situ* X-ray diffraction (XRD) analysis. The results show that the phosphorous content has obvious effects on the crystallization temperature and metastable phases transformation. Four metastable phases, NiP, Ni<sub>2</sub>P, Ni<sub>12</sub>P<sub>5</sub> and Ni<sub>5</sub>P<sub>2</sub>, were detected in crystallization process. The activation energy of phase transformation and the crystallinity were calculated using data of XRD. Activation energies of the transformation NiP(133±15 kJ/mol), Ni<sub>2</sub>P(172±19 kJ/mol) and Ni<sub>3</sub>P(190±20 kJ/mol) were less than the crystallization activation energy of Ni-P amorphous alloy and the self-diffusion activation energy of nickel. This evidence supported that the formation of phase was dominated not only atom-jumping or diffusion but also ordered cluster-shearing crystallized.

**KEY WORDS** Ni-P amorphous film, crystallization process, *in suit* XRD, activation energy, crystallinity

Ni-P 合金薄膜由于其良好的耐蚀性, 疲劳强度以及独特的磁性能, 在材料的防护, 磁记录材料及电子材料方面已得到广泛的应用. 近几年来, 人们尝试在集成电路中 Cu 互连工艺中应用非晶 Ni-P 薄膜, 以解决 Cu 薄膜导体与 Si 基底的互扩散的问题. 一般认为, 晶界扩散是 Cu 与 Si 互扩散的主要通道, 用非晶材料作为 Cu 与 Si 互扩散的阻挡层可以起到抑止晶界扩散的作用<sup>[1]</sup>. 非晶态薄

膜的热稳定性是影响器件可靠性的重要因素, 当非晶态薄膜发生晶化, 将导致其抗扩散性能的下降, 引起器件的失效. Ni-P 非晶合金薄膜在晶化过程中有多种亚稳定相析出, 已报道的亚稳相包括 Ni<sub>2</sub>P, Ni<sub>12</sub>P<sub>5</sub><sup>[2-4]</sup>, Ni<sub>5</sub>P<sub>4</sub>, Ni<sub>5</sub>P<sub>2</sub><sup>[4]</sup> 以及 Ni<sub>7</sub>P<sub>3</sub><sup>[5]</sup>. 本文通过对不同 P 含量的电沉积 Ni-P 非晶薄膜的原位 XRD 研究, 探讨 P 含量对非晶薄膜亚稳相析出的影响及其相变动力学行为.

### 1 样品制备与实验方法

用电沉积方法制备不同 P 含量的实验样品. 阴极为紫铜片, 厚度为 1 mm. 电镀 Ni-P 合金镀液配方如下: NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O 250 g/L; NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 50 g/L; NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 40 g/L; H<sub>3</sub>BO<sub>4</sub> 30 g/L. 通过控制电

\* 上海应用材料研究与发展基金资助项目 0412

收到初稿日期: 2005-08-08, 收到修改稿日期: 2006-02-22

作者简介: 洪波, 男, 1978 年生, 博士生

流密度及镀液温度可以得到不同 P 含量的 Ni-P 合金薄膜. 在样品制备过程中, 发现电流密度对合金薄膜成分的影响要大于温度的影响, 故选择以下两个薄膜制备工艺: 1 号试样的电流密度  $2 \text{ A/dm}^2$  及温度  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ , 2 号试样的电流密度  $12 \text{ A/dm}^2$  及温度  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ . 合金薄膜的成分由 EDAX 测定, 1 号试样 P 含量为 16.8%(原子分数, 下同), 2 号试样 P 含量为 27.8%.

对以上两个样品分别进行退火处理, 从室温加热到  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ , 同时进行原位 X 射线衍射分析, 动态研究退火过程中薄膜晶化与相变行为. XRD 实验在 Dmax/3C 衍射仪上进行,  $\text{CuK}\alpha$  射线, 管电压  $35 \text{ kV}$ , 管电流  $25 \text{ mA}$ , 扫描范围  $30^\circ\text{--}70^\circ$ , 扫描速度  $4^\circ/\text{min}$ , 扫描步长  $0.02^\circ$ . 同时还对不同温度下试样的结晶度及晶化析出相的相变激活能进行了计算.

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 晶化过程

图 1 为 1, 2 号样品沉积态的 XRD 谱. 由图可见, 谱线在  $2\theta = 45^\circ$  位置出现明显的非晶漫散峰. 根据文献 [6] 的报道, 当 Ni-P 合金薄膜中 P 含量大于 20% 时, 可以认为此薄膜为完全非晶态. 故对样品未进行 HREM 及 DSC 分析佐证其非晶结构. 图 2, 3 分别是两个成分样品晶化过程的 XRD 谱. 可以看出: 完全晶化后的稳定晶相都是 Ni 和  $\text{Ni}_3\text{P}$  两相. 但两个样品在晶化过程中所析出的亚稳相存在很大的差异. 1 号试样在温度为  $330 \text{ }^\circ\text{C}$  时开始晶化, 晶化过程初期的析出相主要有  $\text{Ni}_3\text{P}$ , Ni 以及亚稳相  $\text{Ni}_5\text{P}_2$ . 亚稳相  $\text{Ni}_5\text{P}_2$  在温度达到  $420 \text{ }^\circ\text{C}$  时消失. 2 号试样在温度为  $360 \text{ }^\circ\text{C}$  时开始晶化, 晶化过程初期的析出相主要有  $\text{Ni}_3\text{P}$ , Ni 以及亚稳相 NiP,  $\text{Ni}_2\text{P}$ ,  $\text{Ni}_{12}\text{P}_5$ . 在  $360 \text{ }^\circ\text{C}$  到  $420 \text{ }^\circ\text{C}$  的温度范围三种亚稳相 NiP,  $\text{Ni}_2\text{P}$ ,  $\text{Ni}_{12}\text{P}_5$  的衍射强度逐渐减弱, 直至温度达到  $420 \text{ }^\circ\text{C}$  时三种亚稳相完全消失. 比较四种亚稳相与稳定晶相  $\text{Ni}_3\text{P}$  的

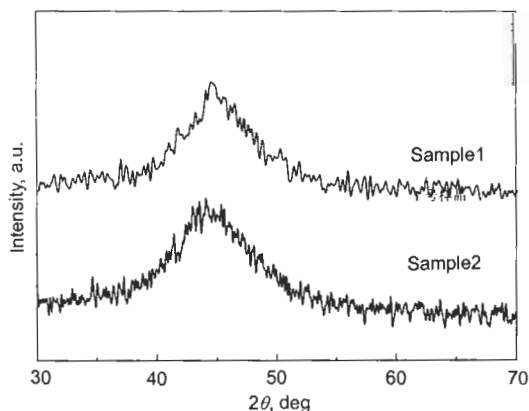


图 1 Ni-P 合金薄膜沉积态 XRD 谱线

Fig.1 XRD patterns of electro deposited Ni-P alloy films at  $2 \text{ A/dm}^2$  and  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  (sample No.1),  $12 \text{ A/dm}^2$  and  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  (sample No.2)

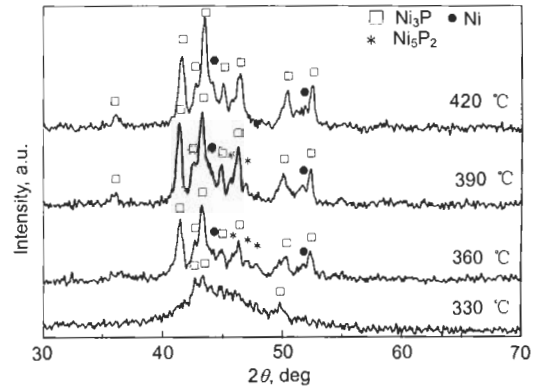


图 2 含 P 量为 16.8% 的 Ni-P 非晶合金薄膜 (样品 1) 在  $330\text{--}420 \text{ }^\circ\text{C}$  晶化过程中的 XRD 谱线

Fig.2 XRD patterns of Ni-P amorphous alloys film with 16.8% P (sample No.1) heated from  $330$  to  $420 \text{ }^\circ\text{C}$

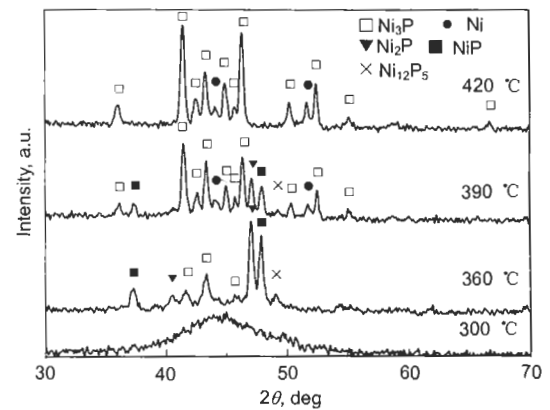


图 3 含 P 量为 27.8% 的 Ni-P 非晶合金薄膜 (样品 2) 在  $300\text{--}420 \text{ }^\circ\text{C}$  晶化过程中的 XRD 谱线

Fig.3 XRD patterns of Ni-P amorphous alloys film with 27.8% P (sample No.2) heated from  $300$  to  $420 \text{ }^\circ\text{C}$

原子比, 由大到小依次为 NiP,  $\text{Ni}_2\text{P}$ ,  $\text{Ni}_{12}\text{P}_5$ ,  $\text{Ni}_5\text{P}_2$ ,  $\text{Ni}_3\text{P}$ . 这说明晶化相的稳定性与 P 原子的价态或者说键合方式有关, 而且亚稳相的析出与 Ni-P 非晶合金中的 P 含量有关. 本文分析两种不同 P 含量样品, 在晶化初期亚稳相的析出主要与 P 在合金中存在着成分起伏有关. P 含量为 27.8% 的 2 号试样, 其成分起伏更为显著, 所以形成 P 含量更高的亚稳相. 随着温度的升高, P 原子的扩散能力逐渐加强; 在晶化的同时, 亚稳相也开始向 P 含量较低的稳定晶相  $\text{Ni}_3\text{P}$  转变.

### 2.2 结晶度

利用晶化过程中的 XRD 谱线, 可以计算不同温度下 Ni-P 合金薄膜的结晶度. 首先对实验数据进行强度修正, 然后利用计算机对实验数据进行拟合, 划分晶态和非晶态散射强度. 分别计算晶态和非晶态部分的累积积分强度  $I_C$  和  $I_A$ . 设  $X_C$  为样品的结晶度, 样品中晶体与非晶体的质量分数分别为  $w_C$  和  $w_A$ , 密度分别为  $\rho_C$  和  $\rho_A$ .

$$X_C = \frac{w_C}{w_C + w_A} = \frac{I_C}{I_C + KI_A} \quad (1)$$

式中,  $K = \rho_A BI_C^0 / \rho_C CI_A^0$ ,  $B$  和  $C$  是与角度相关的常数;  $I_C^0$  和  $I_A^0$  分别是结晶部分与非晶体部分的散射总量. 由于实验强度测量时只记录下部分散射, 同时认为未记录部分晶体与非晶体部分相等. 所以用另一个由实验测定的常数  $K'$  代替  $K$ .  $K' = (I_{C1} - I_{C2}) / (I_{A2} - I_{A1})$ , 其中  $I_{C1}$ ,  $I_{C2}$  和  $I_{A1}$ ,  $I_{A2}$  分别是不同温度  $T_1$ ,  $T_2$  时晶体部分与非晶体部分的累积积分强度. 测量保持相同的实验条件, 并记录同样  $2\theta$  角范围, 求出的  $K'$  值在同样条件和角范围可以通用. 为减小误差, 计算多个温度区间的  $K'$  值求取算术平均值, 得  $K' = 0.84$ .

图 4 是两个不同 P 含量的试样在升温晶化过程中, 不同温度下的结晶度曲线. 从曲线可以看出: 晶化初期的结晶速率较大; 随着亚稳相的析出, 结晶速率变慢. 本文作者认为, 在晶化过程初期, 晶化主要受原子的短程扩散和有序原子集团的切变形核长大控制, 结晶速率较大. 当温度超过 400 °C, 原子的扩散能力加强; 此时的晶化过程主要受原子的长程扩散控制, P 原子趋向均匀化, 同时亚稳相也开始向稳定相转变. 所以此过程的温度较高, 时间也相对较长, 结晶速率下降.

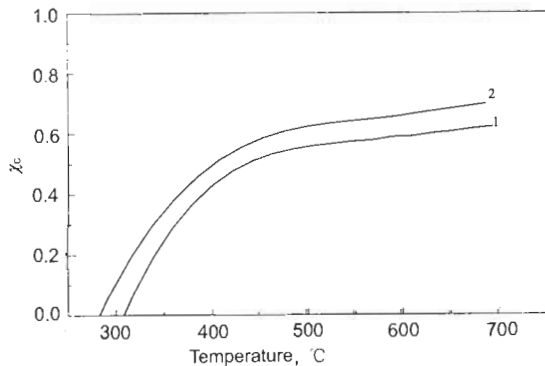


图 4 晶化过程中不同温度下样品 1, 2 的结晶度曲线

Fig.4 Curves of crystallinity ( $\chi$ ) of sample No.1 and sample No.2 at different temperatures

### 2.3 结晶动力学

非晶态合金晶化激活能是晶化过程的表现激活能, 它是反应晶化动力学过程的一个统计平均值<sup>[7]</sup>. 实际的非晶态合金在晶化过程是由不同析出相的形核和长大过程组成的. 析出相的体积分数  $x$  可用下式表达<sup>[8]</sup>

$$x = 1 - \exp(-Kt^n) \quad (2)$$

式中,  $t$  为时间;  $n$  为与相变机理有关的积分常数;  $K$  为有效反应速率, 通常表达为 Arrhenian 关系式

$$K = \nu \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3)$$

式中,  $\nu$  为频率因子;  $E$  为相变激活能;  $R$  为气体常数;  $T$  为温度. 对式 (1) 两边取二次对数后得

$$\ln\ln\left(\frac{1}{1-x}\right) = \ln K + n \ln t \quad (4)$$

由 (2) 和式 (3) 可得

$$\ln\ln\left(\frac{1}{1-x}\right) = \frac{E}{R} \frac{1}{T} + \ln \nu + n \ln t \quad (5)$$

由式 (5) 可以知道,  $\ln\ln[1-x]$  对  $1/T$  作图是斜率为  $-E/R$ 、截距为  $\ln \nu + n \ln t$  的直线, 由此可以求出相变的激活能.

结合晶化实验的 X 射线衍射数据, 对晶化过程中的析出相用 K 值法进行定量分析, 可以求出在晶化过程中不同温度下、不同析出相占结晶部分的体积分数  $x$ , 进而利用式 (5) 求各相的相变激活能. 结合结晶度的计算结果, 还可以求得总的结晶激活能为  $(215 \pm 20)$  kJ/mol, 与文献 [3] 报道的 Ni-P 非晶合金的晶化激活能  $(225 \pm 20)$  kJ/mol 相近.

选择衍射峰型较好的 NiP, Ni<sub>2</sub>P 和 Ni<sub>3</sub>P 三个析出相进行了计算, 得到上述析出相的相变激活能分别为  $(133 \pm 15)$ ,  $(172 \pm 19)$  和  $(190 \pm 20)$  kJ/mol. Ni<sub>3</sub>P 的相变激活能与 Ni-P 合金晶化激活能相近; NiP, Ni<sub>2</sub>P 的相变激活能小于 Ni-P 合金晶化激活能; 同时 NiP, Ni<sub>2</sub>P, Ni<sub>3</sub>P 三种析出相的相变激活能均低于 Ni 原子的自扩散激活能 289 kJ/mol<sup>[9]</sup>. 从而得到单个析出相的相变激活能小于非晶态合金的晶化激活能.

结合晶化过程 XRD 的实验结果和析出相的相变激活能的计算结果, 并根据卢柯和王景唐<sup>[10]</sup> 提出的非晶态合金的晶化过程的微观机制, 即非晶态合金的晶化过程由两个不同过程组成: (1) 单个原子由非晶态向晶胚 (在形核过程中) 或晶体 (在长大过程中) 表面的跃迁或扩散过程; (2) 有序原子集团的长大及切变合并 (在形核过程中) 或切变沉积在长大的晶体表面 (在长大过程中). 可以假设: Ni-P 合金薄膜中 P 原子在微小区域内存在成分起伏; 在晶化过程初期, 温度较低, 原子的长程扩散受到抑制, 在某些区域先形成了 P/Ni 原子比较高的亚稳相. 这些亚稳相的形成不完全受原子的短程扩散控制, 也可以通过有序原子集团的长大及切变合并或沉积形核和长大. 由于 P 元素成分起伏的差别和有序原子集团有序度的影响, 造成了 NiP 和 Ni<sub>2</sub>P 的相变激活能要小于 Ni-P 合金晶化激活能; NiP, Ni<sub>2</sub>P, Ni<sub>3</sub>P 三个析出相的相变激活能低于 Ni 原子的自扩散激活能.

### 4 结论

利用电沉积方法制备 Ni-P 非晶薄膜. 借助原位 X 射线分析技术, 分析连续加热过程中薄膜晶化相种类及其转变. 结晶度计算表明, 晶化过程初期主要受原子的短程

扩散和有序原子集团的切变形核长大控制, 故结晶速率较大; 随后原子的扩散能力加强, 晶化过程受原子的长程扩散控制, 亚稳相向稳定相转变, 结晶速率下降. 在晶化过程中, 存在四种亚稳相, 即 NiP, Ni<sub>2</sub>P, Ni<sub>12</sub>P<sub>5</sub> 及 Ni<sub>5</sub>P<sub>2</sub>. 分析结果证实, 亚稳相 NiP, Ni<sub>2</sub>P 及稳定相 Ni<sub>3</sub>P 的相变激活能分别为 (133±15), (172±19) 及 (190±20) kJ/mol, 单个析出相的相变激活能低于 Ni-P 合金晶化激活能和 Ni 原子的自扩散激活能, 这主要与 Ni-P 合金薄膜中存在 P 原子的成分起伏以及非晶晶化过程的形核与长大同时受到原子扩散机制和有序原子集团的切变机制的控制有关.

### 参考文献

- [1] Shacham-Diamand Y, Sverdlov Y. *Microelect Eng*, 2000; 50: 525
- [2] Keong K G, Sha W, Malinov S. *Acta Metall Sin (Engl Lett)*, 2001; 14: 419
- [3] Keong KG., Sha W, Malinov S. *J Alloys Compd*, 2002; 334: 192
- [4] Cziraki A, Fogarassy B, Bokonyi I, Tompa K, Bagi T, Hegedus Z. *Investigation of Chemically Deposited and Electroplated Amorphous Ni-P Alloys*. Budapest: Central Research Institute for Physics, 1980
- [5] Ma E M, Luo S F, Li P X. *Thin Solid Films*, 1988; 166: 273
- [6] Martyak N M. *Chem Mater*, 1994; 6: 1667
- [7] Lu K, Wang J T. *Sci Chin*, 1992; (4)A: 414  
(卢柯, 王景唐. 中国科学, 1992; (4)A: 414)
- [8] Avrami M J. *Chem Phys*, 1941; 9: 177
- [9] Wilkinson D S. *Mass Transport in Solids and Fluids*. Cambridge: Cambridge University Press, 2000: 242
- [10] Lu K, Wang J T. *Acta Metall Sin*, 1991; 27: B38  
(卢柯, 王景唐. 金属学报, 1991; 27: B38)