

На правах рукописи

Быкова Людмила Евгеньевна

**ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ В ДВУХСЛОЙНЫХ ТОНКИХ  
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ, СВЯЗАННЫЙ С  
МАРТЕНСИТНЫМИ ПРЕВРАЩЕНИЯМИ В ПРОДУКТАХ  
РЕАКЦИИ**

01.04.07 - физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Красноярск – 2005

Работа выполнена в Институте физики им. Л.В.Киренского СО РАН

Научный консультант: кандидат физико-математических наук  
Мягков Виктор Григорьевич

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук  
Флёров Игорь Николаевич

кандидат технических наук  
Жижаев Анатолий Михайлович

Ведущая организация: Институт проблем прочности и  
материаловедения СО РАН, г. Томск

Защита состоится 8 апреля 2005 года в 11<sup>00</sup> часов в актовом зале на  
заседании диссертационного совета Д 003.055.02  
при Институте физики им. Л.В.Киренского СО РАН по адресу:  
660036, г. Красноярск, Академгородок, Институт физики СО РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института физики  
им. Л.В.Киренского СО РАН.

Автореферат разослан 24 февраля 2005 года.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
доктор физико-математических наук

С.С.Аплеснин

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### АКТУАЛЬНОСТЬ ТЕМЫ

Развитие микроэлектроники связано с интенсивным внедрением в неё тонкоплёночных элементов. Твёрдофазные реакции являются основным фактором, нарушающим микроструктуру и фазовый состав тонких плёнок в процессе эксплуатации интегральных схем и других элементов электроники.

В настоящее время все крупнейшие мировые производители микроэлектроники занимаются исследованием твёрдофазного синтеза в тонких плёнках. Одной из отличительных особенностей твердофазных реакций в тонких плёнках является то, что они могут инициироваться при сравнительно низких температурах. Поиск оптимальных условий протекания твёрдофазного синтеза в тонких плёнках осуществляется исключительно опытным путём. Из экспериментальных данных следует, что при отжиге пленок при достижении некоторой температуры реакция может проходить в течение нескольких секунд. Это плохо объясняется диффузионным механизмом, так как коэффициент диффузии при этом должен быть близок к коэффициенту диффузии в жидкой фазе. Поэтому требуются новые подходы в объяснении механизма массопереноса во время низкотемпературных твердофазных реакций.

Анализ многих экспериментальных данных показывает, что с повышением температуры отжига на границе раздела плёнок вначале из множества фаз присутствующих на данной диаграмме состояния реагентов образуется одна фаза. Далее с увеличением температуры отжига возможно формирование других фаз с образованием фазовой последовательности. С фундаментальной и прикладной точек важно знать:

- 1) какая фаза среди множества фаз данной бинарной системы должна образовываться первой на границе раздела плёночных конденсатов;
- 2) чем определяется температура инициирования  $T_0$  первой фазы

В работе Бене [Bene R.W. First nucleation rule for solid-state nucleation in metal-metal thin-film systems. Appl. Phys. Lett. 41, 6, 529-531 (1982)] впервые предложено правило для определения первой зарождающейся фазы на плоской границе раздела кремний - переходной металл. Различные варианты образования первой фазы предлагались и в дальнейшем, однако они не объясняют всего многообразия экспериментальных данных.

Ранее нами было показано, что твердофазные реакции в тонких металлических пленках при больших скоростях нагрева могут проходить в автоволновом режиме. Этот режим по аналогии с самораспространяющимся высокотемпературным синтезом (СВС) на порошках назван СВС в тонких плёнках. Температуры инициирования  $T_0$  твёрдофазных реакций многих исследованных двухслойных плёночных образцов и мультислоев попадают в температурный интервал (400-800)К. Сравнительный анализ бинарных диаграмм фазового равновесия объёмных образцов показывает, что в этом температурном интервале находятся многие структурные твёрдофазные

превращения. Это дало основание предположить, что температуры инициирования твёрдофазных реакций совпадают с температурами структурных твёрдофазных превращений в продуктах реакции. Экспериментально было показано, что твердофазный синтез в Cu/Au, Ni/Zn, Cu/Al, Cu/Zn двухслойных тонких плёнках начинается при температуре совпадающей с температурой фазового перехода порядок-беспорядок в соответствующих Au-Cu, Ni-Zn, Cu-Al, Cu-Zn системах. А в двухслойной плёночной системе S/Fe - при температуре совпадающей с температурой фазового перехода металл - диэлектрик в моносulfиде железа FeS. На основании этого экспериментального материала было дано определение правила образования первой фазы и её температуры инициирования  $T_0$ :

1) *первой фазой, образующейся на границе раздела плёночных конденсатов, является фаза, которая по диаграмме состояния имеет наименьшую температуру  $T_K$  структурного фазового превращения;*

2) *температура инициирования  $T_0$  твёрдофазной реакции в тонких плёнках совпадает с наименьшей температурой структурного твердофазного превращения первой фазы ( $T_0 = T_K$ ).*

Среди структурных твёрдофазных превращений мартенситные переходы являются бездиффузионными превращениями, где атомы коллективным когерентным движением без разрыва химических связей переходят из аустенитной фазы в мартенситную фазу. Поэтому трудно ожидать образование соединений при температуре мартенситного перехода. Однако экспериментальные результаты, приведенные в данной диссертации, доказывают, что синтез инициируется при температуре старта обратного мартенситного перехода с образованием мартенситных фаз в продуктах реакции.

Мартенситные превращения в NiTi, AuCd, NiAl, AgCd, AuMn, NiMn, FeMn сплавах проходят при низких температурах, которые достаточно хорошо определены. Эти сплавы были использованы для сравнительного анализа связи твёрдофазного синтеза в Ni/Ti, Au/Cd, Ni/Al, Ag/Cd, Au/Mn, Ni/Mn, Fe/Mn двухслойных плёночных системах с мартенситными превращениями в продуктах реакции.

### ЦЕЛЬ РАБОТЫ

1. Экспериментальное исследование общих характеристик и особенностей твёрдофазного синтеза и мартенситных превращений в продуктах реакции для Ni/Ti, Au/Cd, Ni/Al, Au/Mn, Ag/Cd, Ni/Mn, Fe/Mn двухслойных плёночных систем. На основании этих исследований проанализировать правило первой фазы для твердофазных реакций, связанных с мартенситными превращениями.
2. Предложить возможные общие механизмы атомного переноса во время твёрдофазного синтеза и мартенситных превращений в тонких плёнках.
3. Разработать автоматизированную установку для измерения и регистрации таких характеристик твердофазного синтеза как температура инициирования

реакции, скорость нагрева образца, скорость фронта реакции при автоволновом режиме, изменения сопротивления и температуры образца во время реакции.

НАУЧНАЯ НОВИЗНА представленной диссертационной работы заключается в следующем:

1. На основании проведенного комплексного экспериментального исследования твёрдофазного синтеза в **Ni/Ti, Au/Cd, Al/Ni, Cd/Ag, Au/Mn, Ni/Mn, Fe/Mn** двухслойных плёночных системах, предложено правило образования первой фазы для твёрдофазных реакций, связанных с мартенситными превращениями в продуктах реакции:

*а) первой фазой, образующейся на границе раздела двух плёночных конденсатов, является фаза, которая согласно диаграмме фазового равновесия имеет наименьшую температуру структурного фазового превращения;*

*б) если таким структурным фазовым превращением является мартенситное превращение, то температура инициирования  $T_0$  твёрдофазной реакции в тонких плёнках совпадает с температурой старта обратного мартенситного перехода  $A_S$  ( $T_0 = A_S$ ) и продукты реакции содержат аустенитную и мартенситные фазы.*

2. Предложен впервые мартенситоподобный механизм атомного переноса в начальной стадии твёрдофазной реакции в тонких плёнках, при котором массоперенос реагентов носит направленный, кооперативный характер.

Данные положения совместно с экспериментальными результатами выносятся автором на защиту.

#### ПРАКТИЧЕСКАЯ ЦЕННОСТЬ РАБОТЫ

Предложенное правило образования первой фазы на границе раздела плёночных конденсатов позволяет использовать его:

а) для прогнозирования твёрдофазного синтеза при получении плёнок с заданными технологическими свойствами;

б) при выборе тонкоплёночных сред для работы в заданном температурном диапазоне;

в) для определения и уточнения мартенситных точек на диаграммах фазового равновесия.

#### АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ

Основные результаты работы представлялись и докладывались на следующих конференциях, симпозиумах, семинарах:

- на VI Международном симпозиуме по самораспространяющемуся высокотемпературному синтезу (SHS-2001), Технион, Хайфа, Израиль, 2002.
- на Всероссийской конференции “Процессы горения и взрыва в физикохимии и технологии неорганических материалов”, Москва, 2002.

- на II Международном симпозиуме “Фазовые превращения в твёрдых растворах и сплавах” (ОМА – II), Сочи, 2001.

- на XII Всероссийском симпозиуме по горению и взрыву, Черноголовка, 2000.

- на семинарах в институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения, Черноголовка, 1999, 2000.

- на VIII международной конференции по спеканию и II международной конференции по фундаментальным основам механохимических технологий “МЕCHANOCHEMICAL SYNTHESIS AND SINTERING”, Новосибирск, 2004.

- На IX Международной конференции “Физико-химические процессы в неорганических материалах”, Кемерово, 2004.

- на XIII Всероссийском симпозиуме по горению и взрыву, Черноголовка, 2005.

Исследования по теме были выполнены при финансовой поддержке Фонда РФФИ (грант 99-03-32184), Фонда ОАО «ММК», ИТЦ «Аусферр» и ФНИО «Интелс» (грант № 10-03-02) и Красноярского краевого фонда науки (гранты 9F12, 11F001C)

#### СТРУКТУРА И ОБЪЁМ РАБОТЫ

Диссертация содержит введение, шесть глав, заключение, приложение и список литературы. Работа изложена на 105 страницах, включая 66 рисунков, 6 таблиц. Список литературы содержит 107 наименований.

#### СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Во введении кратко обоснована актуальность диссертации, сформулирована цель исследований, указана новизна полученных результатов и основные положения, выносимые на защиту, показана практическая значимость проведенных исследований.

#### ПЕРВАЯ ГЛАВА. ТВЁРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ И ТВЁРДОФАЗНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ТОНКИХ ПЛЁНКАХ.

В первой главе сделан краткий обзор литературных источников, посвященных твёрдофазному синтезу в тонких плёнках и его возможных механизмах. Приведены первоначальные определения правила первой образующейся фазы на границе раздела пленок. Подробно описано правило первой образующейся фазы, которое устанавливает связь температуры инициирования твёрдофазных реакций с температурами структурных твёрдофазных превращений в продуктах реакции (металл-диэлектрик, порядок-беспорядок). Для исследования связи твёрдофазного синтеза с мартенситными превращениями в продуктах реакции выбраны, достаточно хорошо исследованные мартенситные сплавы NiTi, AuCd, NiAl, AgCd, AuMn, NiMn, FeMn сплавы. Приведены краткие обзоры по мартенситным

превращениям в данных сплавах. На основании литературного обзора сформулированы основные задачи исследования.

## ВТОРАЯ ГЛАВА. МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА. ОБРАЗЦЫ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ.

Во второй главе описаны технологии получения тонкоплёночных сред методами вакуумного испарения и ионного распыления. Приведены структурная схема и основные технические характеристики разработанной на базе компьютера IBM PC автоматизированной установки для определения основных параметров твёрдофазного синтеза в тонких плёнках. Установка позволяет снять зависимости изменения сопротивления и температуры образца во время реакции от температуры нагрева и оценить временные параметры реакции (скорость нагрева образца, скорость изменения температуры и сопротивления пленки). Подробно рассмотрена методика определения степени превращения в процессе синтеза на основе измерения магнитного момента образца, если двухслойная плёночная система содержит хотя бы один ферромагнитный слой. Вторую главу завершает описание методов рентгеновской дифракции, рентгеновского флуоресцентного анализа и способов инициирования твёрдофазного синтеза в плёночных системах.

## ТРЕТЬЯ ГЛАВА. ТВЁРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ И МАРТЕНСИТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В Ni/Ti ПЛЁНОЧНЫХ СИСТЕМАХ.

В третьей главе изложены результаты исследования твёрдофазного синтеза в Ti/Ni двухслойных тонких пленках.

Известно, что интерметаллид NiTi или нитинол, обладает эффектом памяти формы, что связано с мартенситным превращением, которое среди твёрдофазных превращений, имеет наименьшую температуру перехода. Для нитинола температуры старта прямого мартенситного перехода  $M_s \sim 60^\circ\text{C}$  ( $\sim 340\text{ K}$ ) и обратного -  $A_s \sim 80^\circ\text{C}$  ( $\sim 360\text{ K}$ ).

В экспериментах исследовались двухслойные Ni/Ti плёнки, осаждённые на стеклянные подложки, методом ионно-плазменного распыления, при температурах подложки  $T_s = 300\text{ K}$  (серия 1) и при  $T_s = 420\text{ K}$  (серия 2). Надо отметить, что согласно фазовой диаграмме в температурном интервале (300-420)K в Ni-Ti системе не существует кроме мартенситного перехода других структурных фазовых превращений.

Дифрактограммы полученные на образцах серии 1 (рис. 1a) содержат отражения только от слоёв никеля и титана. Это подтверждает то, что в процессе осаждения формируется только двухслойная плёночная система слоёв никеля и титана. Однако в образцах серии 2 происходит формирование соединений на границе раздела никеля и титана (рис.1b). Рентгеновские дифрактограммы серии 2 показывают, что продукты реакции содержат отражения от непрореагировавшего никеля и отражения, которые могут быть

отнесены к аустенитной фазе B2(NiTi), мартенситным фазам B19, B19' и метастабильной фазе  $\text{Ni}_3\text{Ti}_4$ .

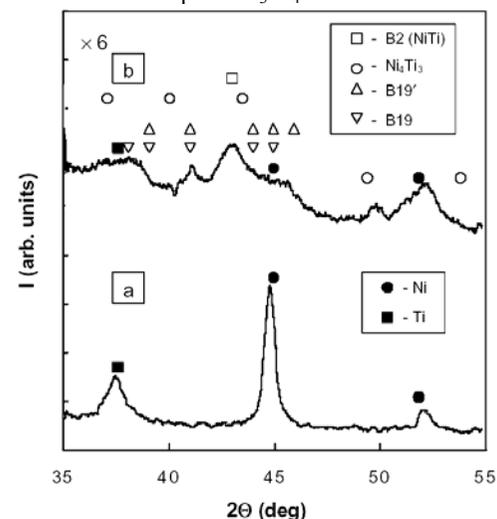


Рис.1. Дифрактограммы двухслойного 90нмTi / 75нмNi плёночного образца, после последовательного осаждения слоя титана на слой никеля при температурах подложки: a - до реакции  $T_s = 300\text{K}$ , b - после реакции  $T_s = 420\text{K}$ .

Зависимость электрического сопротивления прореагировавшего образца от температуры подложки  $R(T_s)$  показывают немонотонный ход (рис.2). Такая зависимость  $R(T_s)$  является типичной для массивного никелида титана и мультислойных плёночных образцов и подтверждает, что в продуктах реакции в основном образуются мартенситные фазы.

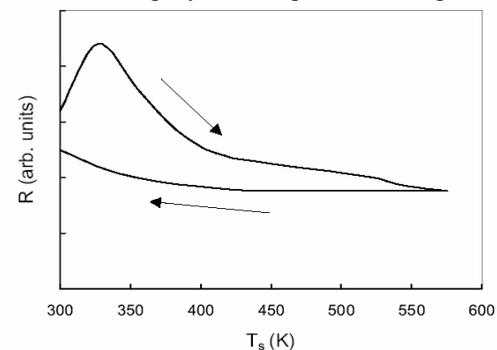


Рис.2. Зависимость относительного электрического сопротивления  $R(T_s)$  прореагировавшего двухслойного 90нмTi / 75нмNi плёночного образца.

Двухслойные плёночные Ni/Ti образцы, полученные при температуре  $T_s = 300\text{K}$  подвергались быстрому температурному отжигу, который заключался в нагреве со скоростью  $\sim 20\text{ K/s}$  до требуемой температуры, выдержке при ней 30 секунд с последующим охлаждением со скоростью  $\sim 10\text{ K/s}$ . После каждого такого цикла измерялась толщина прореагировавшего слоя никеля. На рис.3 приведена зависимость толщины слоя прореагировавшего никеля  $d(\text{Ni})$  от температуры подложки  $T_s$ . Так как величина  $d(\text{Ni})$

пропорциональна скорости реакции, то из зависимости  $d(\text{Ni})$  от  $T_S$ , была определена энергия активации  $E_a$ , которая имела значение  $E_a = 20$  кДж/моль. Из этой зависимости также следует, что образование соединений на границе никеля с титаном начинается при температуре  $T_S \sim 400\text{K}$ .

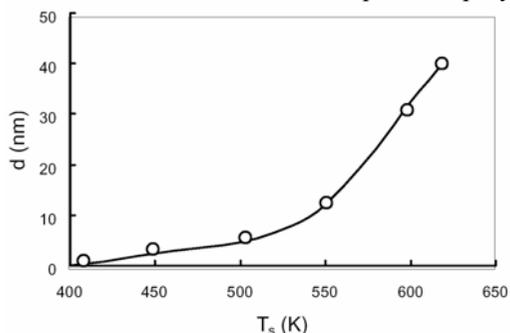


Рис.3. Зависимость толщины  $d(\text{Ni})$  прореагировавшего никеля в двухслойном  $110\text{nmTi} / 50\text{nmNi}$  плёночном образце от температуры подложки  $T_S$  в режиме быстрого температурного отжига.

Из зависимости толщины слоя прореагировавшего никеля  $d(\text{Ni})$  от времени отжига при температуре подложки  $T_S = 420\text{K}$ , которая близка к параболическому закону  $d^2(\text{Ni}) \sim Dt$  (рис.4), был вычислен коэффициент диффузии  $D$ . Коэффициент диффузии имел значение  $D \sim 0,5 \times 10^{-18} \text{m}^2/\text{с}$  и был близок к коэффициенту диффузии по границам зёрен.

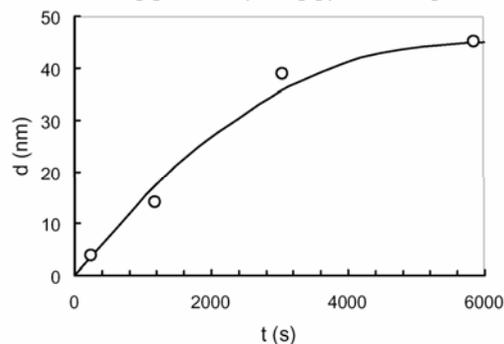


Рис.4. Зависимость толщины  $d(\text{Ni})$  прореагировавшего никеля в двухслойном  $110\text{nmTi} / 50\text{nmNi}$  плёночном образце от времени отжига при температуре подложки  $T_S = 420\text{K}$ .

Низкое значение энергии активации и близость коэффициента диффузии к коэффициенту диффузии по границам зёрен указывают на большую подвижность атомов никеля и титана в процессе синтеза.

Из экспериментов также следует, что температура инициирования твёрдофазной реакции между слоями никеля и титана  $T_0 \sim 400\text{K}$  (рис.3) близка к температуре старта обратного мартенситного перехода  $A_S \sim 360^\circ\text{K}$  в никелиде титана и в продуктах реакции образуются в основном аустенитная и мартенситные фазы (рис.1).

#### МАРТЕНСИТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В Au/Cd и Cd/Ag ДВУХСЛОЙНЫХ ТОНКИХ ПЛЁНКАХ.

В четвертой главе приведены всесторонние исследования двухслойных Au/Cd плёночных систем. Известно, что аустенитная B2 фаза в AuCd сплаве с охлаждением подвержена мартенситному превращению при температуре  $\sim 60^\circ\text{C}$  ( $\sim 340^\circ\text{K}$ ). На диаграмме фазового равновесия Au-Cd системы этот мартенситный переход имеет минимальную температуру среди других твёрдофазных превращений.

В экспериментах использовались Au/Cd двухслойные плёночные образцы, полученные вакуумным осаждением на стеклянные подложки и на свежесколотую поверхность MgO(001). Для предотвращения реакции между плёнками золота и кадмия, их осаждение велось при комнатной температуре. Типичная толщина слоя Cd была  $\sim (100 - 250)\text{nm}$  и слоя Au  $\sim (50 - 100)\text{nm}$ . Рентгеновский дифракционный спектр исходного образца содержал отражения только от слоёв золота и кадмия (рис.5а) и не изменялся при отжиге в течение 150 часов при температуре  $315\text{K}$ .

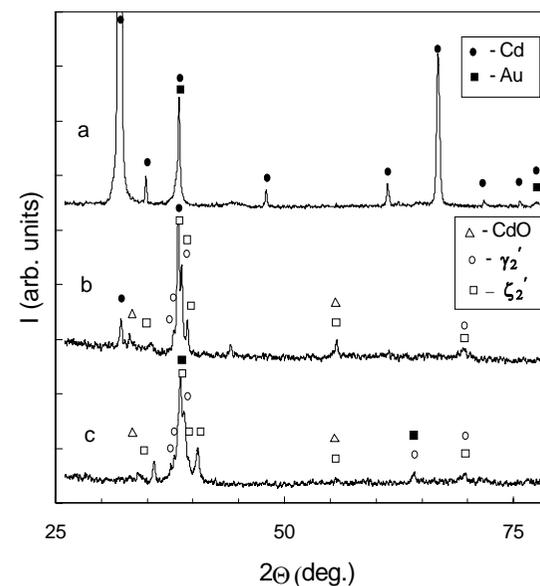


Рис.5. Дифракционная картина в Au(80nm)/Cd(200nm) плёночном образце: а - перед реакцией ; б - после прохождения волны реакции по исходному образцу ; с - после вторичного инициирования реакции в прореагировавшем образце, с осадённым сверху слоем Au(80nm).

Твёрдофазная реакция между слоями золота и кадмия инициировалась при температуре  $T_0$  (Au/Cd)  $= 340\text{K}$  и проходила в автоволновом режиме, при этом движение фронта реакции легко наблюдалось визуально рис.6. Картина распространения фронта реакции была типичной для двухслойных плёночных образцов, на которых реализуется СВС в тонких пленках.

После прохождения волны реакции по Au/Cd образцу дифракционная картина радикально менялась (рис.5б). Интенсивность отражений от Au и Cd падала, что предполагает реакцию между слоями кадмия и золота. Анализ дифракционных отражений, приведённых на рис.5б показывает, что

доминирующей в продуктах реакции является смесь мартенситных  $\gamma_2'$  и  $\zeta_2'$  фаз. Присутствует также остаточный непрореагировавший слой кадмия, поэтому конечный продукт реакции представляет в основном двухслойную систему  $(\gamma_2' + \zeta_2')/\text{Cd}$ , состоящую из плёнки Cd прилегающей к подложке и плёнки  $(\gamma_2' + \zeta_2')$  мартенсита.

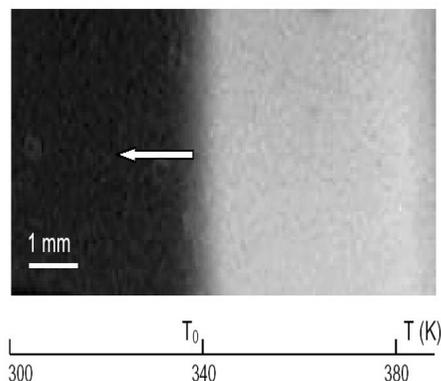


Рис. 6. Снимок движения фронта реакции в Au(80nm)/Cd(200nm) двухслойном плёночном образце в градиентном температурном поле. Температура остановки фронта реакции совпадает с температурой инициирования реакции  $T_0$  в Au(80nm)/Cd(200nm) плёночном образце.

Крайне неожиданным оказалось то, что реакцию можно было продолжить, если на  $(\gamma_2' + \zeta_2')/\text{Cd}$  образец сверху нанести слой Au(80nm). В такой плёночной системе Au/ $(\gamma_2' + \zeta_2')/\text{Cd}$  реакция также реализуется с той же температурой инициирования  $T_0 = 340\text{K}$  и имеет автоволновой характер. Качественно дифракционная картина после второго фронта реакции не изменяется, однако отражения от кадмия исчезают полностью (рис.5с). Это дает основание предполагать, что реакция между плёнками Au и Cd идёт через слой  $(\gamma_2' + \zeta_2')$  мартенсита, который является диффузионным барьером для прохождения реакции, до полного исчезновения слоя кадмия.

Скорость фронта реакции вблизи температуры инициирования  $V_f \sim 1 \cdot 10^{-2} \text{m/s}$ . Предполагая, что реакция начинается на границе раздела плёночных реагентов и распространяется вглубь и по поверхности образца с одной скоростью, то коэффициент диффузии  $D \sim d \cdot V_f = 2 \cdot 10^{-9} \text{m}^2/\text{c}$ , где  $d = 200 \text{nm}$  – толщина продуктов реакции. Такое значение коэффициента диффузии характерно для жидкой фазы. Типичное значение коэффициента диффузии по границам зёрен в тонких плёнках  $D \sim 10^{-17} \text{m}^2/\text{c}$ .

Естественно было предположить, что при реакции реагенты за счет большого тепловыделения на фронте реакции переходят в жидкую фазу. Для измерения теплоты, выделяющейся при прохождении фронта реакции, на стеклянную подложку предварительно осаждалась хромель–копелевая термопара и только затем осаждалась плёночная пара Au(80nm)/Cd(200nm). Однако термопара не показывала увеличения температуры Au(80nm)/Cd(200nm) образца во время прохождения волны реакции (рис.7). Этот результат позволяет предположить, что реакция в Au/ $(\gamma_2' + \zeta_2')/\text{Cd}$

образце (рис.5с) идёт в твёрдой фазе так, как температура слоя  $(\gamma_2' + \zeta_2')$  мартенсита не отличается от температуры инициирования  $T_0 = 340\text{K}$ .

Рассчитанная максимальная температура фронта реакции без учета теплопотерь в окружающую среду имела низкое значение равное 600K. Это также указывает на твердофазный характер реакции, так как такая температура не может быть реализована в реальном случае из-за теплоотвода в подложку, что и показал эксперимент (рис.7).

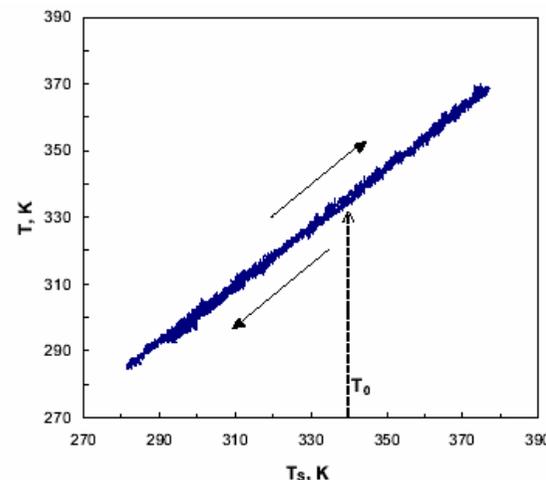


Рис.7. Зависимость температуры Au(80nm)/Cd(200nm) пленки от температуры подложки  $T_s$ . При  $T_s = 340\text{K}$  во время прохождения волны СВС не наблюдается увеличения температуры пленки.

Пороговый характер инициирования реакции и крайне высокий коэффициент диффузии во время реакции при низкой температуре на фронте предполагают, что диффузия по границам зёрен не является основным механизмом массопереноса во время прохождения реакционной волны.

С целью выяснения возможных путей массопереноса через продукт реакции исследовалась твердофазная реакция между поликристаллической плёнкой кадмия и монокристаллическим слоем золота. Плёнка золота эпитаксиально росла плоскостью Au(111) параллельно подложки MgO(001). Дифрактограмма исходного Cd/Au(111)/MgO(001) плёночного образца представлена на рис.8а. После прохождения волны реакции дифракционная картина содержала только отражения с межплоскостными расстояниями  $d_1 = 0.229 \text{nm}$  и  $d_2 = 0.145 \text{nm}$  (рис.8б). Эти отражения могут быть отнесены к пикам мартенсита  $\gamma_2'(111)$  ( $d_1' = 0.2314 \text{nm}$ ) и  $\gamma_2'(222)$  ( $d_2' = 0.1562 \text{nm}$ ). Образование эпитаксиального слоя  $\gamma_2'$  мартенсита на поверхности MgO(001) предполагает, что атомный перенос во время синтеза через продукт реакции ( $\gamma_2'$  мартенсит) имеет направленный и упорядоченный характер. Такое детерминистское движение атомов создаёт ориентированный рост с образованием ориентационных соотношений между реагентами и продуктами реакции.

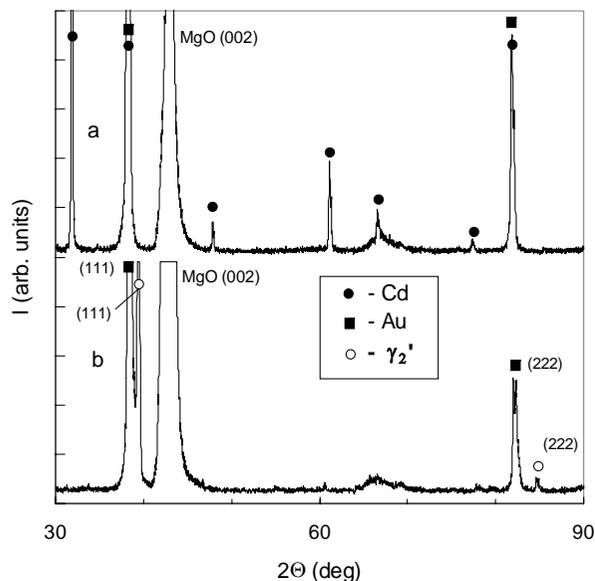


Рис.8. Дифракционная картина в Au(80нм)/Cd (200нм)/ MgO(001) плёночном образце: перед реакцией (а); после прохождения волны реакции по исходному образцу (b).

На рис.9а приведена зависимость удельного электрического сопротивления  $\rho(T_S)$  от температуры подложки для Au(80нм)/Cd (200нм) двухслойного плёночного образца при скорости нагрева  $\eta = 1\text{K/c}$ .

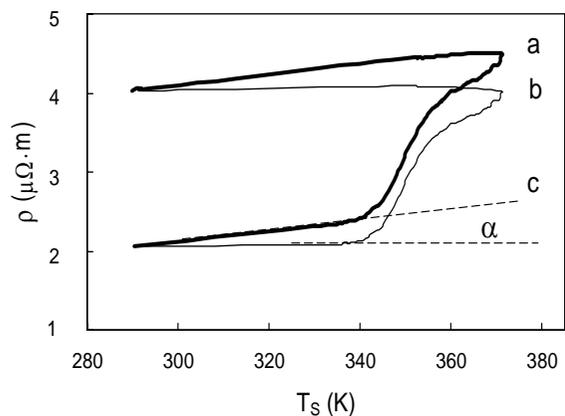


Рис. 9. Зависимость удельного электрического сопротивления  $\rho(T_S)$  от температуры подложки для Au(80нм)/Cd (200нм) двухслойного плёночного образца при скорости нагрева  $\eta = 1\text{K/c}$  (а) разложена на температурные зависимости материала плёнки (с) и синтеза (b).

Температурная зависимость  $\rho(T_S)$  состоит из двух компонент  $\rho(T_S) = \rho_0(T_S) + \rho^*(T_S)$ ,

где  $\rho_0(T_S)$ ,  $\rho^*(T_S)$  представляют температурные зависимости материала плёнки (рис.9с) и синтеза (рис.9b) соответственно. Удельное сопротивление материала плёнки  $\rho_0(T_S)$  может быть записано, как

$$\rho_0(T_S) = \rho(290\text{K}) + \alpha(T - 290\text{K}),$$

где  $\alpha$  - температурный коэффициент сопротивления.

На рис.10 представлен график аррениусовской зависимости формирования мартенсита во время реакции в Au(80нм)/Cd (200нм) плёночном образце, где  $\kappa(T_S)$  - скорость реакции.

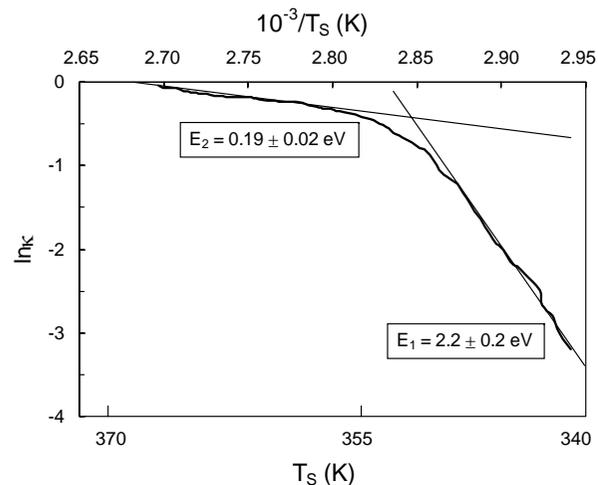


Рис. 10 График аррениусовской зависимости формирования мартенсита во время реакции в Au(80нм)/Cd (200нм) плёночном образце.

Из зависимости  $\ln \kappa(1/T_S)$  определялись энергии активации реакции  $E_1$  и  $E_2$  (рис.10). Большая разница в экспериментально полученных значениях  $E_1$  и  $E_2$ , предполагает, что различные механизмы управляют твёрдофазным синтезом в Au/Cd плёночных образцах. В температурном интервале (340- 350)К, где энергия активации имеет значение  $E_1 = 2.2 \pm 0.2 \text{ эВ}$  можно предположить, что реакция начинается с диффузионных процессов, таких как рекристаллизация и увеличение зерна реагентов и диффузия вдоль границ зёрен. С увеличением температуры (355-370)К массоперенос реагентов через продукты реакции радикально меняется. Медленный, случайный диффузионный характер сменяется быстрым, лавинообразным, коллективным механизмом атомного переноса, создавая крайне низкую энергию активации  $E_2 = 0.19 \pm 0.02 \text{ эВ}$ .

Из экспериментов можно сделать вывод, что температура инициирования  $T_0$  твёрдофазного синтеза в двухслойных плёночных образцах Au/Cd (рис.6, рис.9) совпадает с температурой начала обратного мартенситного перехода  $A_S$  ( $T_0 = A_S \sim 340^\circ\text{K}$ ) и продукты реакции содержат мартенситные фазы (рис.5, рис.8).

Проведенные исследования в Ni/Ti и Au/Cd двухслойных пленочных системах позволяют сформулировать правило образования первой фазы для твердофазного синтеза в двухслойных пленочных конденсатах в случае, если мартенситные переходы имеют наименьшую температуру среди других твердофазных превращений, которое выглядит следующим образом:

а) первой фазой, образующейся на границе раздела двух пленочных конденсатов, является фаза, которая согласно диаграмме фазового равновесия имеет наименьшую температуру структурного фазового превращения;

б) если таким структурным фазовым превращением является мартенситное превращение, то температура инициирования  $T_0$  твердофазной реакции в тонких пленках совпадает с температурой старта обратного мартенситного перехода  $A_S$  ( $T_0 = A_S$ ) и продукты реакции содержат аустенитную и мартенситные фазы.

Так как мартенситные превращения могут определять твердофазную реакцию, то следует ожидать, что их химические и структурные механизмы должны быть одинаковыми. Это допускает следующий мартенситного типа механизм атомного переноса во время реакции. Исходная граница раздела пленочных реагентов в результате хемосорбции представляет двумерный продукт реакции (мартенсит). Известно, что многочисленные металлы и сплавы, подверженные мартенситному превращению и имеющие B2 ОЦК-решетку, характеризуются потерей устойчивости структуры относительно сдвига  $\{110\} \langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$  при температурах мартенситного превращения [Zener C.- Phys. Rev., 1947, v.71, p.846], что связано с уменьшением модуля сдвига  $G' = (C_{11} - C_{12})/2 \rightarrow 0$ . При увеличении температуры образца до температуры обратного мартенситного перехода происходит превращение мартенсита в аустенит. Сильные напряжения, возникающие во время превращения, сближают атомы реагентов, уменьшают энергию активации и способствуют инициированию реакции. Предполагается, что реакции в тонких пленках, обусловленные мартенситными переходами, имеют направленный и кооперативный характер, где атомы реагентов во время реакции перемещаются через продукт реакции (аустенит) перпендикулярно плоскости пленки в направлении совпадающим с ближайшим направлением типа  $\{110\} \langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$  мартенситного сдвига. Примерная схема движения атомов при реакции показана на рис. 11.

И так на основании проведенных исследований в Ni/Ti и Au/Cd двухслойных пленочных системах сформулировано правило образования первой фазы при твердофазном синтезе, связанном с мартенситными превращениями в продуктах реакции. Предложен мартенситного типа механизм атомного переноса во время реакции.

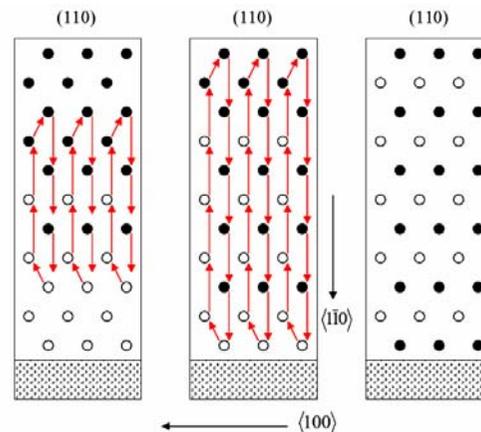


Рис.11. Предполагаемая схема движения атомов при твердофазной реакции, вызванной мартенситным превращением. Перемещение атомов осуществляется в плоскости (110) в направлении  $\langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$  атом Cd -  $\circ$  и Au -  $\bullet$

Отличительной особенностью **Cd - Ag бинарной системы** является то, что температура мартенситного перехода AgCd сплава ниже комнатной температуры. Следовательно, по предложенному правилу образования первой фазы следует ожидать, что твердофазный синтез в Cd/Ag двухслойных пленочных системах, должен проходить во время осаждения. Экспериментальные результаты действительно показали, что твердофазный синтез в Cd/Ag пленках проходит при комнатной температуре во время осаждения с образованием AgCd сплава (аустенита), что подтверждается дифракционной картиной Cd/Ag образцов (рис.12).

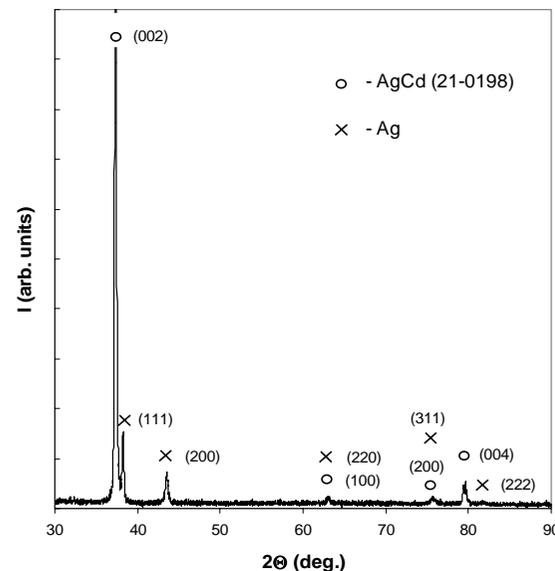


Рис.12. Дифракционная картина последовательного осаждения слоёв (100нм) Ag и (100нм) Cd на стеклянную подложку при комнатной температуре.

## ПЯТАЯ ГЛАВА. ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ И МАРТЕНСИТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В Al/Ni ДВУХСЛОЙНЫХ ПЛЁНОЧНЫХ СИСТЕМАХ.

Пятая глава посвящена анализу исследований твёрдофазного синтеза и мартенситных превращений в Al/Ni двухслойных плёночных образцах. В первой части главы проводится широкий анализ исследований твёрдофазных реакций в Al/Ni мультислоях, где показано, что первая фаза формируется при низких температурах (160 – 250)°С. При этом существует неоднозначная идентификация первой фазы. Температура обратного мартенситного превращения AlNi фазы лежит в температурном интервале ~ 140 - 190°С (410 - 460 К). В наших работах показано, что твёрдофазный синтез в Al/Ni двухслойных тонких плёнках при больших скоростях нагрева проходит в СВС режиме.

В экспериментах использовались Al/Ni двухслойные плёночные образцы, полученные вакуумным испарением на стеклянные подложки и на свежеисколотую поверхность MgO(001). Была снята зависимость степени превращения  $\eta$  ( $T_s$ ) от температуры подложки во время СВС в двухслойных Ni/Al плёнках из которой следует, что реакция начинается при температуре  $T_0 \sim 450$  К (180°С) рис.13. Эта температура попадает в температурный диапазон обратного мартенситного перехода AlNi фазы.

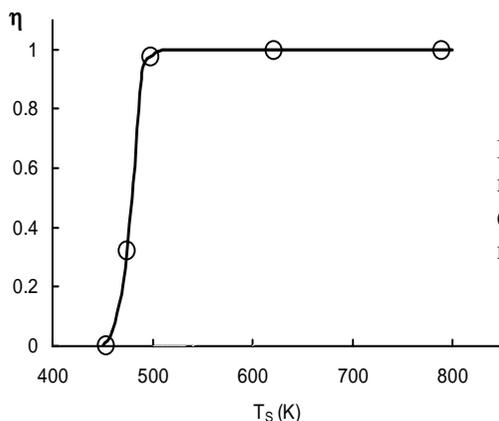


Рис.13. Зависимость степени превращения  $\eta$  ( $T_s$ ) во время СВС в двухслойных Ni/Al плёнках.

Дифрактограммы Al(100нм)/Ni(100нм)/MgO образца, после прохождения фронта СВС  $\eta = 1$ , снятые в режиме накопления, показали возможное формирование аустенитной B2 NiAl фазы, мартенситных фаз и их модификаций ( $Ll_0$  структура, которая может быть или в упаковке ABC (3R) или в упаковке ABCABC (7R или 14M)). Существенным подтверждением формирования аустенитной и мартенситных фаз во время СВС в двухслойных Ni/Al тонких плёнках является наличие в прореагировавших образцах эффекта памяти формы (рис.14).

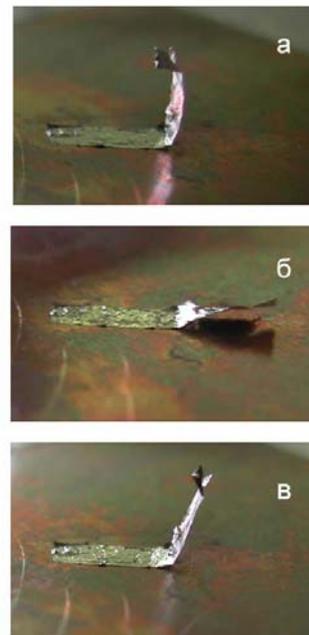


Рис.14. Демонстрация эффекта памяти формы в Al/Ni в тонких плёнках:

(а) исходный Al/Ni плёночный образец после твёрдофазного синтеза, деформированный при температуре 20°С, (б) после нагрева до температуры ~ 250°С и (в) последующего охлаждения до температуры 20°С.

Твёрдофазную реакцию между слоями алюминия и никеля можно инициировать двумя способами.

В первом случае образцы получали последовательным осаждением слоёв никеля и алюминия на поверхность (001)NaCl при температуре 250°С, которая превышает температуру инициирования  $T_0 \sim 180$ °С. Реакция в этом случае проходила во время осаждения.

Во втором случае осаждение плёнки Ni на поверхность (001)NaCl осуществлялось при температуре 250°С, а слоя Al при комнатной температуре, чтобы избежать реакции между слоями Ni и Al. Затем эти образцы нагревались до температуры несколько выше температуры инициирования  $T_0$ . Реакция между слоями Ni и Al при скоростях нагрева более 20°С/с проходит в режиме СВС.

Полученные образцы шириной (2 ÷ 3)мм и длиной (8 ÷ 12)мм в дистиллированной воде освобождались от подложки NaCl и высаживались на предварительно окисленную поверхность медной пластины. После удаления влаги, при комнатной температуре один край плёнки лезвием бритвы осторожно приподнимался и деформировался до направления близкого к перпендикуляру плоскости медной пластины (рис.14а). Образцы, подвергнутые нагреву до температуры выше температуры финиша обратного

мартенситного перехода  $T = 250^{\circ}\text{C} > A_f \sim 200^{\circ}\text{C}$  (рис.14б) с последующим охлаждением до комнатной температуры (ниже температуры финиша прямого мартенситного перехода  $M_f \sim 100^{\circ}\text{C}$ ) рис.14в, показывают эффект обратимой памяти формы. В течение одного часа старения при комнатной температуре форма образца восстанавливалась полностью (рис.14а).

Эффект памяти формы наблюдался в образцах, в которых синтез инициировался как при совместном осаждении, так и после СВС в двухслойных плёнках, повторялся многократно и не исчезал в процессе старения при комнатной температуре в течение одного месяца.

Из проведенных исследований в Al/Ni двухслойных плёнках следует, что температура инициирования  $T_0$  твёрдофазного синтеза в двухслойных плёночных образцах Ni/Al совпадает с температурой обратного мартенситного перехода  $A_S$  AlNi фазы (рис.13)) и продукты реакции содержат аустенитную и мартенситные фазы (рис.14). Эти исследования также подтверждают предложенное правило образования первой фазы. Неоднозначная идентификация первой фазы после твёрдофазного синтеза в Al/Ni мультислоях, упомянутая выше, связана, по всей вероятности, с наличием мартенситных фаз и их модификаций, которые трудно идентифицировать.

## ШЕСТАЯ ГЛАВА. ТВЁРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ И МАРТЕНСИТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В NiMn, FeMn и Au/Mn ДВУХСЛОЙНЫХ ПЛЁНКАХ.

В шестой главе приведён сравнительный анализ температур обратных мартенситных превращений  $A_S$  в FeMn, NiMn и AuMn сплавах с температурами инициирования твёрдофазного синтеза в Fe/Mn, Ni/Mn и Au/Mn двухслойных плёночных системах. Показано формирование мартенситных фаз в процессе синтеза.

**В бинарной Ni-Mn** системе имеется мартенситное превращение с температурой  $A_S \sim 250^{\circ}\text{C}$  ( $\sim 520^{\circ}\text{K}$ ).

В экспериментах использовались Ni/Mn двухслойные плёночные образцы, полученные вакуумным испарением на стеклянные подложки. Из зависимости степени превращения от температуры рис.15 следует, что реакция начинается при температуре  $\sim 550$  K.

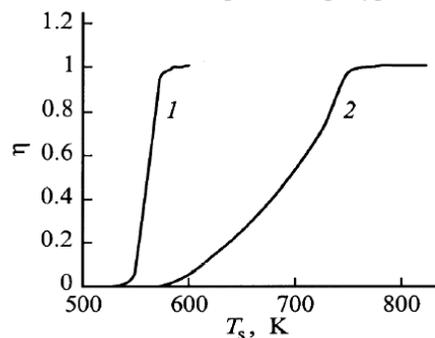


Рис.15. Зависимость степени превращения  $\eta$  от температуры подложки  $T_s$  в двухслойном плёночном образце (100nm)Mn/(100nm)Ni: 1 – во время последовательного осаждения слоя марганца на слой никеля, 2 – после быстрого температурного отжига.

Анализ дифракционных отражений прореагировавших образцов показывает возможное формирование мартенситных фаз. Проведенные исследования, указывают на связь твёрдофазного синтеза в двухслойных Mn/Ni плёночных образцах с мартенситными превращениями в Ni - Mn системе.

### Система Au-Mn

Из литературных источников известно, что для сплава AuMn значение температуры мартенситного превращения  $\beta \rightarrow \beta_1'$  равно  $232^{\circ}\text{C}$ . На основании предложенного правила образования первой фазы можно предположить, что твёрдофазный синтез в Mn/Au плёнках должен инициироваться при осаждении пленок марганца и золота, если температура подложки  $T_s$  будет выше температуры мартенситного перехода  $\beta \rightarrow \beta_1'$ , то есть выше  $232^{\circ}\text{C}$ .

Действительно твёрдофазный синтез проходил во время осаждение слоя марганца (толщиной  $\sim 100$ nm) на нагретую до температуры около  $300^{\circ}\text{C}$  монокристаллическую плёнку Au(111)/MgO(001). Дифракционная картина Mn/Au(111)/MgO(001) двухслойного плёночного образца после синтеза показала формирование мартенситных фаз в продуктах реакции.

Близкое значение температуры инициирования  $T_0$  (менее  $300^{\circ}\text{C}$ ) к температуре мартенситного перехода  $\sim 230^{\circ}\text{C}$ , которая является наименьшей температурой твёрдофазных превращений в бинарной Mn-Au системе, и образование мартенситных фаз в продуктах реакции предполагают, что мартенситные превращения определяют твёрдофазный синтез в двухслойных Mn/Au плёнках.

### Система Fe-Mn.

Fe - Mn система не образует соединений, следовательно марганец и железо не должны между собой реагировать. Однако в сплаве Fe-24Mn имеется мартенситное превращение. Так известно, что  $\gamma \rightarrow \varepsilon$  мартенситные превращения лежат в основе эффекта памяти формы для сплавов на основе Fe-Mn системы. Температура старта обратного мартенситного перехода  $A_S \sim 490$  K. Литературные сведения о твёрдофазном синтезе в Fe/Mn двухслойных плёнках отсутствуют.

В эксперименте использовались двухслойные Mn/Fe плёночные образцы полученные последовательным осаждением железа и марганца в вакууме на стеклянные, слюдяные подложки и на свежесколотую поверхность MgO(001). При быстром температурном отжиге твёрдофазный синтез начинался при температурах  $T_0 \sim 550^{\circ}\text{K}$ . Из экспериментальной оценки получено значение коэффициента диффузии  $D \sim 2 \times 10^{-18} \text{m}^2/\text{c}$ , что указывает на большую подвижность атомов Fe и Mn в процессе синтеза при температуре  $T_0 \sim 550^{\circ}\text{K}$ .

Дифрактограмма образца после осаждения слоя Mn на поверхность Fe(001)/MgO(001) при температуре  $\sim 570$  K рис.16 содержала отражение от остаточного железа Fe(002) и новое отражение с межплоскостным расстоянием  $d = 0.221$ nm. Так как интерметаллические соединения в бинарной Fe-Mn системе отсутствуют, то это отражение может принадлежать только  $\varepsilon$ -

мартенситу. Присутствие только одного  $\epsilon(110)$  отражения указывает на ориентированный рост  $\epsilon$ -мартенсита на поверхности Fe(001), с соблюдением эпитаксиальных соотношений:  $\epsilon(110) \parallel \text{Fe}(001)$ .

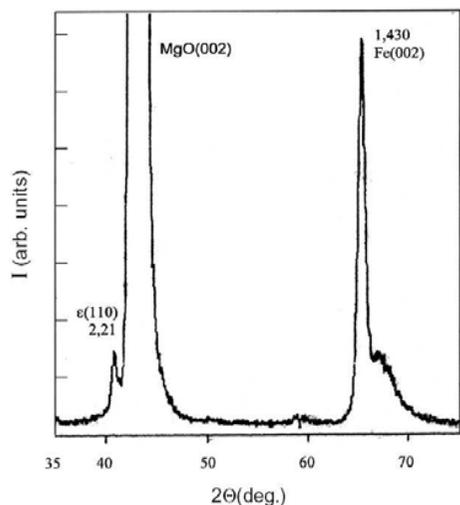


Рис. 16. Дифрактограмма Mn/Fe(001)/MgO(001) образца после осаждения слоя Mn на поверхность Fe(001)/MgO(001) при температуре  $\sim 570^\circ\text{K}$ .

Близость значений температуры инициирования  $T_0$  (менее  $570^\circ\text{K}$ ) и температуры обратного мартенситного  $\epsilon \rightarrow \gamma$  перехода  $A_S \sim 450^\circ\text{K}$  и формирование  $\epsilon$ -мартенсита в продуктах реакции, указывает на то что мартенситные превращения в Fe-24Mn сплаве определяют твёрдофазный синтез в двухслойных Fe/Mn плёнках.

Металлы Ni, Mn, Fe, Au имеют очень высокие температуры плавления ( $T_m > 1500^\circ\text{K}$ ) при которых происходит разрыв химических связей и диффузия становится достаточно большой ( $\sim 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ ) для перемешивания реагентов. Однако нами показано, что синтез в Fe/Mn, Ni/Mn и Au/Mn двухслойных плёночных системах инициируется и проходит при крайне низкой температуре ( $T_0 = 500 - 600^\circ\text{K}$ ). Разрыв химических связей и твёрдофазный синтез при низких температурах связаны с механизмами мартенситных превращений интерметаллических соединений, которые образуются в продуктах реакции, что подтверждает предложенное правило образования первой фазы.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ.

1. Проведено комплексное экспериментальное исследование твёрдофазного синтеза в **Ti/Ni, Cd/Au, Al/Ni, Cd/Ag, Au/Mn, Ni/Mn, Fe/Mn** двухслойных плёночных системах. Эксперименты показали, что во всех этих плёночных системах синтез имеет место при температурах обратного мартенситного

перехода в **TiNi, CdAu, CdAg, AlNi, AuMn, NiMn, FeMn** сплавах с образованием мартенситных фаз в продуктах реакции.

2. Сформулировано правило образования первой фазы для твёрдофазных реакций, связанных с мартенситными превращениями в продуктах реакции.

3. Впервые предложен мартенситоподобный механизм атомного переноса в начальной стадии твёрдофазной реакции в тонких плёнках, который отличается от обычного случайного механизма диффузии. Массоперенос реагентов при этом носит направленный, кооперативный характер.

4. Создана автоматизированная установка для определения основных характеристик твердофазного синтеза. Установка позволяет снять зависимости изменения сопротивления и температуры пленки от температуры нагрева образца и оценить временные параметры реакции (скорость нагрева образца, скорость изменения температуры и сопротивления пленки).

#### МАТЕРИАЛЫ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ.

1. Мягков В.Г., Быкова Л.Е. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в тонких пленках // ДАН. - 1997. - Т. 354, № 6. - С. 777-779.
2. Мягков В.Г., Жигалов В.С., Быкова Л.Е., Мальцев В.К. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез и твёрдофазные превращения в тонких пленках // ЖТФ. - 1998. - Т. 68, Вып.10. - С.58-62.
3. Мягков В.Г., Быкова Л.Е., Жигалов В.С., Польский А.И., Бондаренко Г.Н. Особенности самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в двухслойных S/Fe тонких плёнках и переход металл-диэлектрик в моносulfиде железа // ДАН. - 2000. - Т. 371, № 6. - С. 763-765.
4. В.Г.Мягков, Л.Е.Быкова, В.С.Жигалов, А.И.Польский, Ф.В.Мягков Твёрдофазные реакции, самораспространяющийся высокотемпературный синтез и фазовый переход порядок-беспорядок в тонких пленках // Письма в ЖЭТФ. - 2000. - Т. 71, Вып. 5. - С. 268-273.
5. Мягков В.Г., Быкова Л.Е., Бондаренко Г.Н., Бондаренко Г.В., Мягков Ф.В. Твёрдофазные реакции и фазовый переход порядок – беспорядок в тонких плёнках // ЖТФ. - 2001. - Т. 71, Вып. 6. - С. 104-109.
6. Мягков В.Г., Быкова Л.Е., Ли Л.А., Турпанов И.А., Бондаренко Г.Н. Твёрдофазные реакции, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, и мартенситный переход в Ni/Ti тонких плёнках // ДАН. - 2002. - Т. 382, № 4. - С. 463- 467.
7. Мягков В.Г., Ли Л.А., Быкова Л.Е., Турпанов И.А., Ким П.Д., Бондаренко Г.В., Бондаренко Г.Н. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в эпитаксиальных Pt/Co/MgO (001) тонких пленках // ФТТ. - 2000. - Т. 42, Вып. 5. - С. 937-941.
8. Miagkov V.G., Bykova L.E. Self-propagating High-Temperature Synthesis and Solid-State Reactions in Thin Films. Book of Abstracts VI International

Symposium on Self-propagating High-Temperature Synthesis (SHS-2001) - Technion, Haifa, Israel. - February 17-21, 2002.

9. Мягков В.Г., Быкова Л.Е., Бондаренко Г.Н. Твёрдофазные реакции, самораспространяющийся высокотемпературный синтез и мартенситный переход в тонких плёнках // ДАН. - 2003. - Т. 388, № 1. - С. 46-50.
10. Мягков В.Г., Быкова Л.Е., Бондаренко Г.Н. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в монокристаллических тонких пленках // ДАН. - 1999. - Т. 368, № 5. - С. 615-617.
11. Мягков В.Г., Быкова Л.Е. Твёрдофазный синтез и мартенситные превращения в Al/Ni тонких плёнках // ДАН. - 2004. - Т. 396, № 2. - С. 187- 190.
12. Быкова Л.Е., Мягков В.Г., Бондаренко Г.Н. Твёрдофазный синтез и мартенситные превращения в тонких плёнках // Химия в интересах устойчивого развития. - 2005. - Т. 13, № 2.

Подписано в печать 18 . 02. 2005 г.

Формат 60×84.16 Усл.п.л. 1,44.

Тираж 60 экз. Заказ № 3

---

Отпечатано в типографии  
Института физики СО РАН.  
660036 г. Красноярск, Академгородок.