

Solid-Phase Synthesis and Martensite Transformations in Thin Films

L. V. BYKOVA, V. G. MYAGKOV and G. N. BONDARENKO

УДК 541.124.16+662.12

Твердофазный синтез и мартенситные превращения в тонких пленках

Л. Е. БЫКОВА¹, В. Г. МЯГКОВ¹, Г. Н. БОНДАРЕНКО²

¹Институт физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения РАН, Академгородок, Красноярск 660036 (Россия)

E-mail: miagkov@iph.krasn.ru

²Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН, ул. К. Маркса, 42, Красноярск 660049 (Россия)

Аннотация

Представлены экспериментальные результаты исследования твердофазного синтеза в двухслойных тонкопленочных системах. Приведено правило образования первой фазы на границе раздела пленочных реагентов с повышением температуры отжига для твердофазных реакций, определяемых мартенситными превращениями. Показано, что температура инициирования синтеза в пленках Ni/Ti, Cd/Au, Al/Ni совпадает с температурой обратного мартенситного перехода в сплавах NiTi, AuCd, AlNi и в продуктах реакции образуются мартенситные фазы. Проверка предложенного правила первой фазы выполнена также для твердофазного синтеза в пленочных системах Cd/Ag, Ni/Mn, FeMn и Au/Mn. Установлено, что в тонких пленках низкоэнергетические процессы определяют инициирование твердофазных реакций, связанных с мартенситными превращениями, а массоперенос реагентов составляет до 200 нм. Рассмотрена мартенситная модель атомного переноса через продукт реакции во время твердофазного синтеза в тонких пленках. Показано, что мартенситные сдвиги могут играть основную роль в массопереносе реагентов через продукт реакции. Предполагается, что образование первой фазы в начальной стадии на границе раздела пленочных реагентов не зависит от способа инициирования твердофазного синтеза.

ВВЕДЕНИЕ

При исследовании твердофазных реакций в тонких пленках замечено, что с повышением температуры отжига на границе раздела пленок вначале образуется *первая фаза* (см. например, [1–10]). Далее с увеличением температуры отжига возможно формирование других фаз с образованием фазовой последовательности. Вопросы предсказания первой зарождающейся фазы и закономерности формирования фазовой последовательности являются основополагающими в твердофазном синтезе в тонких пленках. Различные варианты образования первой фазы представлены в [3–10] и предлагаются до сих пор, однако они не объясняют всего многообразия экспериментальных данных.

Ранее нами показано, что твердофазные реакции в тонких металлических пленках при больших скоростях нагрева могут проходить в автоволновом режиме. По аналогии с самораспространяющимся высокотемпературным синтезом (СВС) на порошках этот режим назван СВС в тонких пленках [11, 12]. Температуры инициирования T_0 твердофазных реакций многих двухслойных пленочных образцов и мультислоев попадают в интервал 400–800 К. Сравнительный анализ бинарными диаграммами фазового равновесия объемных образцов показывает, что в этом температурном интервале происходят многие структурные твердофазные превращения. Это дало основание предположить, что температуры инициирования твердофазных реакций со-

впадают с температурами твердофазных превращений в продуктах реакции. Действительно, нами показано, что в двухслойной пленочной системе S/Fe твердофазная реакция начинается при температуре, совпадающей с температурой фазового перехода металл-диэлектрик в моносульфиде железа FeS $\{T_0(\text{S/Fe}) = T_K(\text{FeS})\}$ [13]. Проведены исследования связи СВС в тонких металлических пленках и перехода порядок-беспорядок для систем Au-Cu, Ni-Zn, Cu-Al, Cu-Zn [14, 15]. Показано, что температуры инициирования СВС в двухслойных пленочных системах Cu/Au, Ni/Zn, Cu/Al, Cu/Zn определяются температурами Курнакова T_K сверхструктур, возникающих в продуктах реакции [14, 15]. На основании этого экспериментального материала дано новое определение первой фазы и ее температуры инициирования T_0 .

1. Первой фазой, образующейся на границе раздела пленочных конденсатов, является фаза с наименьшей по диаграмме состояния температурой T_K структурного фазового превращения.

2. Температура инициирования T_0 твердофазной реакции в тонких пленках совпадает с наименьшей температурой твердофазного структурного превращения первой фазы ($T_0 = T_K$).

Мартенситные переходы представляют собой бездиффузионные твердофазные превращения, в ходе которых атомы коллективным когерентным движением без разрыва химических связей переходят из аустенитной фазы в мартенситную. Следовательно, трудно ожидать образования соединений при температуре мартенситного перехода. Однако экспериментальные результаты, приведенные в данной работе, доказывают, что синтез инициируется при температуре старта обратного мартенситного перехода с образованием мартенситных фаз в продуктах реакции.

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

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При получении двухслойных пленочных систем для исследования в них твердофазного синтеза использовались методы вакуумного и ионно-плазменного осаждения. Поликристаллические пленки получали осаждением на аморфные покровные стекла, монокристаллические образцы – осаждением на свежесколотую поверхность (001) ионных кристаллов MgO и NaCl. Монокристаллические пленки растут на поверхности (001) MgO и (001) NaCl только при температурах, превышающих эпитаксиальную температуру. Для большинства осаждаемых пленок эпитаксиальная температура находилась в интервале 420–520 К. Монокристалличность полученных пленок определяли электронно-микроскопическими методами на “просвет”, рентгеновской дифракцией, а также сравнением таких магнитоструктурных величин, как намагниченность насыщения и первая константа магнитной анизотропии пленочных образцов, с известными значениями для массивных образцов. Для того чтобы получить двухслойную пленочную систему и избежать твердофазного синтеза во время осаждения, второй верхний слой осаждали при комнатной температуре. Для уменьшения теплопотерь в подложку ее толщина бралась минимально возможной: для стеклянных и слюдяных подложек она составляла 0.10–0.18 мм, для подложек MgO – 0.35–0.40 мм.

Для измерения степени превращения η (в случае, если одна из пленок двухслойной пленочной системы ферромагнитная) использовали метод вращающихся (крутящих) моментов. Степень превращения определяли как отношение магнитного объема прореагировавшего ферромагнитного слоя к исходному магнитному объему. Измерение механического вращающего момента проводили на вращательном анисометре. Метод крутящих моментов также применяли для оценки таких магнитоструктурных характеристик пленок, как магнитокристаллографическая анизотропия и намагниченность насыщения [16].

Химический состав и толщину полученных пленок определяли с помощью метода рентгеноспектрального флуоресцентного анализа без разрушения образцов. Измерения прово-

дили на рентгеновском спектрометре “Спарк-1”. Относительная погрешность измерения толщины пленок составляла 5 %.

Исследование фазового состава пленок и определение межплоскостных расстояний проводили методом рентгеноструктурного анализа на установке ДРОН-4М с использованием CuK_α -излучения ($\lambda = 0.154 \text{ нм}$).

Для проведения твердофазного синтеза полученные образцы помещали в вакууме $\sim 1 \cdot 10^{-5}$ Торр на вольфрамовый нагреватель и нагревали со скоростью не менее 20 К/с до температуры инициирования реакции T_0 . Если реакция проходила в автоволновом режиме, то после прохождения по образцу фронта реакции, который наблюдался визуально, образцы охлаждали со скоростью ~ 10 К/с. В тех случаях, когда движение фронта реакции было слабо выраженным или не наблюдалось (режим реакционной диффузии), образцы подвергали быстрому температурному отжигу (БТО). Быстрый температурный отжиг включал нагрев двухслойных образцов со скоростью не менее 20 К/с до требуемой температуры, выдержку при этой температуре в течение 15 с с последующим охлаждением со скоростью ~ 10 К/с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Твердофазный синтез и мартенситные превращения в пленочных системах Ni/Ti

Известно, что интерметаллид NiTi (нитинол) обладает эффектом памяти формы, что связано с мартенситным превращением, которое среди твердофазных превращений имеет наименьшую температуру перехода (температуры старта прямого мартенситного перехода $M_S \sim 340 \text{ К}$, $A_S \sim 360 \text{ К}$) [17].

В экспериментах двухслойные пленки Ni/Ti, осажденные на стеклянные подложки, исследовали методом ионно-плазменного распыления при температурах подложки T_S , равных 300 К (серия 1) и 420 К (серия 2). Необходимо отметить, что, согласно фазовой диаграмме, в температурном интервале 300–420 К в системе Ni–Ti не существует других структурных фазовых превращений, кроме мартенситного перехода.

Дифрактограммы, полученные на образцах серии 1 (рис. 1, а), содержат отражения только от слоев никеля и титана. Это подтверждает предположение о том, что в про-

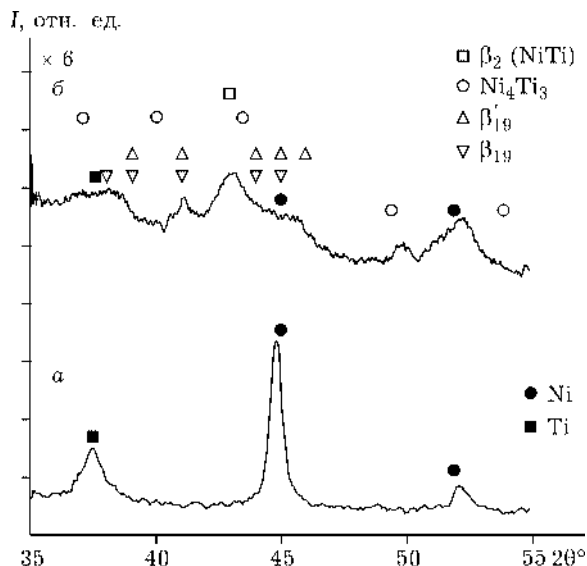


Рис. 1. Дифрактограммы двухслойного пленочного образца 90 нм Ti / 75 нм Ni после последовательного осаждения слоя титана на слой никеля при температурах подложки: а – $T_S = 300 \text{ К}$ (до реакции), б – $T_S = 420 \text{ К}$ (после реакции).

цессе осаждения формируется только двухслойная пленочная система слоев никеля и титана. Однако в образцах серии 2 происходит формирование соединений на границе раздела никеля и титана (см. рис. 1, б). Рентгеновские дифрактограммы серии 2 показывают, что продукты реакции содержат отражения от непрореагировавшего никеля и отражения, которые могут быть отнесены к аустенитной фазе $\beta_2(\text{NiTi})$, мартенситным фазам β'_{19} и β_{19} и метастабильной фазе Ni_3Ti_4 .

Зависимость электрического сопротивления R от температуры подложки T_S имеет немонотонный ход (рис. 2) и типична для мас-

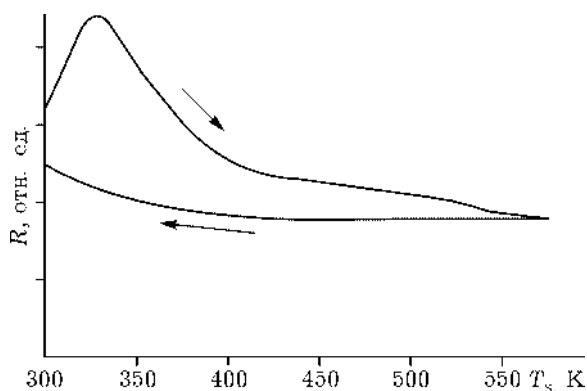


Рис. 2. Зависимость относительного электрического сопротивления R двухслойного пленочного образца 90 нм Ti/75 нм Ni, в котором прореагировало 40 нм никеля, от температуры подложки T_S .

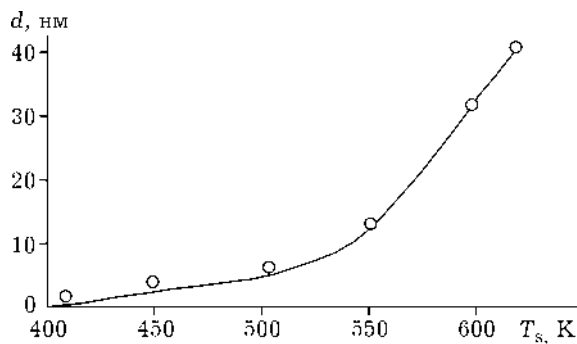


Рис. 3. Зависимость толщины $d(\text{Ni})$ прореагировавшего никеля в двухслойном пленочном образце 110 нм Ti/50 нм Ni от температуры подложки T_s в режиме быстрого температурного отжига.

сивного никелида титана и мультислойных пленочных образцов [17, 18]. Немонотонный ход зависимости $R(T_s)$ подтверждает, что в продуктах реакции в основном образуются мартенситные фазы.

Двухслойные пленочные образцы Ni/Ti, полученные при температуре T_s , равной 300 К, подвергали БТО. После каждого цикла БТО измеряли толщину прореагировавшего слоя никеля. На рис. 3 приведена зависимость толщины слоя прореагировавшего никеля $d(\text{Ni})$ от температуры подложки T_s . Поскольку величина $d(\text{Ni})$ пропорциональна скорости реакции, то из зависимости $d(\text{Ni})$ от T_s определена величина энергии активации E_a , которая составила 20 кДж/моль. Из этой зависимости также следует, что образование соединений на границе никеля с титаном начинается при $T_s \sim 400$ К.

Из зависимости $d(\text{Ni})$ от времени отжига при температуре подложки T_s , равной 420 К (рис. 4), которая близка к параболическому

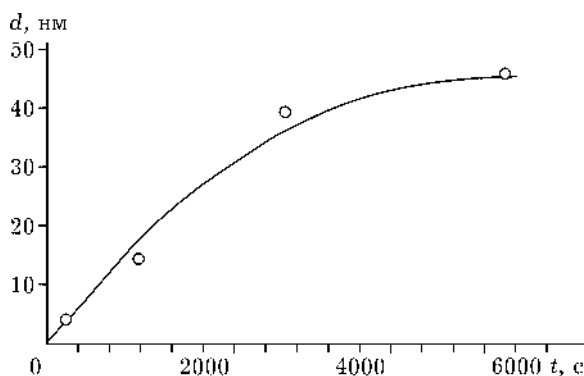


Рис. 4. Зависимость толщины $d(\text{Ni})$ прореагировавшего никеля в двухслойном пленочном образце 110 нм Ti/50 нм Ni от времени отжига. $T_s = 400$ К.

закону $d^2(\text{Ni}) \sim Dt$, вычислено значение коэффициента диффузии D . Оно составило $\sim 0.5 \cdot 10^{-18} \text{ м}^2/\text{с}$, что близко к значению коэффициента диффузии по границам зерен.

Низкое значение энергии активации E_a и близость значений коэффициента диффузии D и коэффициента диффузии по границам зерен указывают на большую подвижность атомов никеля и титана в процессе синтеза.

Из экспериментов следует, что температура инициирования T_0 твердофазной реакции между слоями никеля и титана близка к температуре обратного мартенситного перехода A_s в никелиде титана, и в продуктах реакции образуются мартенситные фазы.

Твердофазный синтез и мартенситные превращения в двухслойных пленочных системах Cd–Au и Cd–Ag

Мартенситные фазы сплава AuCd на протяжении последних 70 лет привлекают внимание исследователей, так как обладают эффектом памяти формы и характеризуются резиноподобной деформацией. Природу резиноподобного состояния в сплаве AuCd связывают с процессами ближнего атомного упорядочения мартенситных фаз во время старения при комнатной температуре [19]. Известно, что в зависимости от состава аустенитная фаза β_2 испытывает два мартенситных перехода: $\beta_2 \rightarrow \gamma'_2$ и $\beta_2 \rightarrow \zeta'_2$, где γ'_2 – орторомбическая фаза для сплава Au–Cd с атомной долей кадмия 47.5% и ζ'_2 – фаза, имеющая тригональную структуру, с атомной долей кадмия 49–52%. γ'_2 -Мартенсит имеет орторомбическую решетку, однако положение атомов непрерывно корректировалось, и в настоящее время кристаллическая структура довольно хорошо установлена [20]. Структура ζ'_2 -мартенсита менее исследована. Уточненные данные, приведенные в работе [21], показывают, что фаза ζ'_2 имеет тригональную элементарную ячейку.

Аустенитная фаза β_2 в сплаве Au–Cd с охлаждением подвержена мартенситному превращению при температуре ~ 340 К. На диаграмме фазового равновесия системы Au–Cd

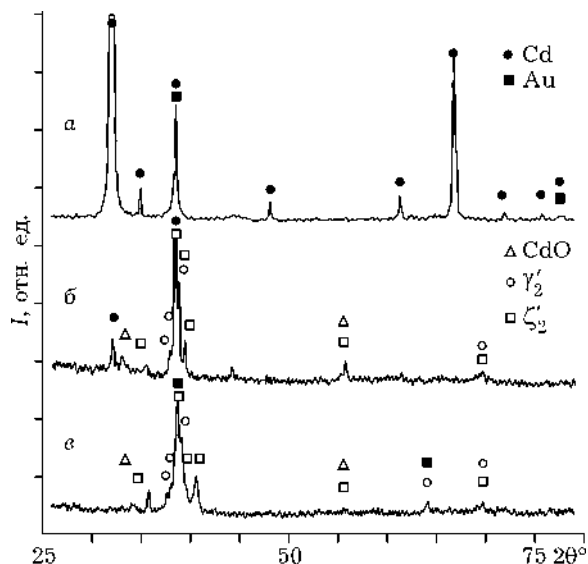


Рис. 5. Дифракционная картина в пленочном образце Au (80 нм)/Cd (200 нм): а – перед реакцией; б – после прохождения волны СВС по исходному образцу; в – после вторичного инициирования волны СВС в прореагировавшем образце, с осадненным сверху слоем Au (80 нм).

этот мартенситный переход имеет минимальную температуру среди других твердофазных превращений.

В экспериментах использовали двухслойные пленочные образцы Au/Cd, полученные вакуумным осаждением на стеклянные подложки и на свежесколотую поверхность MgO(001). Для предотвращения реакции между пленками Au и Cd их осаждение проводили при комнатной температуре. Типичная толщина слоя Cd составляла ~100–250 нм, слоя Au – примерно 50–100 нм. Рентгеновский дифракционный спектр исходного образца содержал отражения только от слоев золота и кадмия (рис. 5, а) и не изменялся при отжиге при 315 К в течение 150 ч.

Твердофазная реакция между слоями Au и Cd инициировалась при температуре T_0 (Au/Cd) = 340 К и проходила в автоволновом режиме, движение фронта реакции легко наблюдалось визуально (рис. 6). Картина распространения фронта реакции типична для двухслойных пленочных образцов, на которых реализуется СВС.

После прохождения волны СВС по образцу Au/Cd дифракционная картина радикально менялась (см. рис. 5, б). Интенсивность отражений от Au и Cd падала, что предполагает протекание реакции между слоями кад-

мия и золота. Анализ дифракционных отражений, приведенных на рис. 5, б, показывает, что в продуктах реакции преобладает смесь мартенситных фаз γ'_2 и ζ'_2 , также присутствует остаточный непрореагировавший слой кадмия. Конечный продукт реакции представляет в основном двухслойную систему ($\gamma'_2 + \zeta'_2$)/Cd, состоящую из пленки кадмия, прилегающей к подложке, и пленки ($\gamma'_2 + \zeta'_2$)-мартенсита.

Однако крайне неожиданным оказалось, что реакцию можно продолжить, если на образец ($\gamma'_2 + \zeta'_2$)/Cd сверху нанести слой Au (80 нм). В такой пленочной системе Au/($\gamma'_2 + \zeta'_2$)/Cd реакция реализуется с той же температурой инициирования $T_0 = 340$ К и также носит автоволновой характер. Качественно дифракционная картина после второго фронта СВС не изменяется, однако отражения от кадмия исчезают полностью (см. рис. 5, в). Это дает основание предположить, что реакция между пленками Au и Cd осуществляется через слой мартенсита ($\gamma'_2 + \zeta'_2$), который служит диффузионным барьером для прохождения реакции, до полного исчезновения слоя кадмия. Действительно, последующие слои Au, нанесенные на прореагировавшие образцы, уже не показывают волны СВС.

Скорость фронта СВС вблизи температуры инициирования $V_f \sim 1 \cdot 10^{-2}$ м/с. Если предположить, что реакция начинается на границе раздела пленочных реагентов и распространяется в глубь и по поверхности образца с одной скоростью, то коэффициент диффузии $D \sim dV_f = 2 \cdot 10^{-9}$ м²/с, где $d = 200$ нм – толщина слоя продуктов реакции. Такое зна-

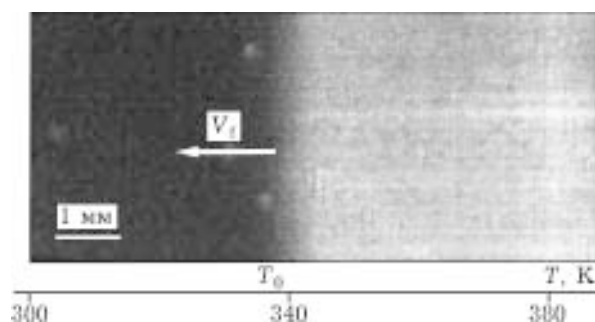


Рис. 6. Снимок движения фронта СВС в двухслойном пленочном образце Au (80 нм)/Cd (200 нм) в градиентном температурном поле. Температура остановки фронта совпадает с температурой инициирования T_0 СВС в Au (80 нм)/Cd (200 нм) пленочном образце.

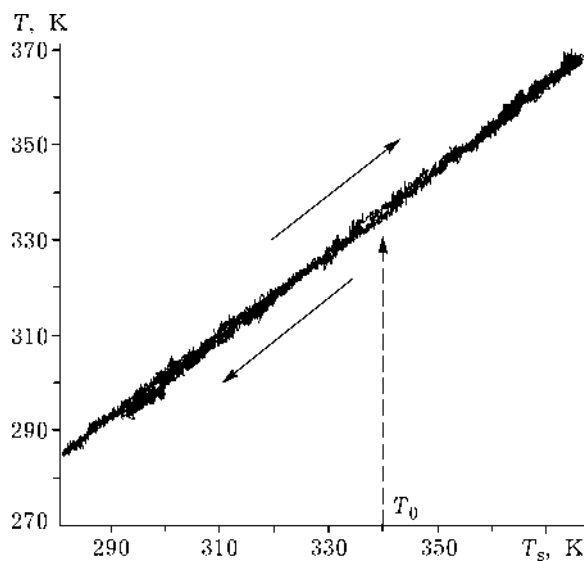


Рис. 7. Зависимость температуры пленки Au (80 нм)/Cd (200 нм) от температуры подложки T_s . При $T_s = 340$ К во время прохождения волны СВЧ не наблюдается увеличения температуры пленки.

чение коэффициента диффузии характерно для жидкой фазы. Типичное значение коэффициента диффузии по границам зерен в тонких пленках $D \sim 10^{-17}$ м²/с.

Естественно предположить, что в ходе реакции за счет большого тепловыделения на ее фронте реагенты переходят в жидкую фазу. Для измерения теплоты, выделяющейся при прохождении фронта реакции, на стеклянную подложку предварительно осаждали хромель-копелевую термопару и только затем пленочную пару Au (80 нм)/Cd (200 нм). Однако термопара не показывала увеличения температуры Au (80 нм)/Cd (200 нм) образца во время прохождения волны реакции (рис. 7). Это позволяет предположить, что реакция в образце Au/($\gamma'_2 + \zeta'_2$)/Cd (см. рис. 5, в) идет в твердой фазе, поскольку температура слоя ($\gamma'_2 + \zeta'_2$) мартенсита не отличается от температуры инициирования $T_0 = 340$ К.

Рассчитанная максимальная температура фронта реакции без учета теплопотерь в окружающую среду составляла всего 600 К, что также указывает на твердофазный характер реакции, поскольку такая температура не может быть реализована в реальном случае из-за теплоотвода в подложку, что и показал эксперимент (см. рис. 7).

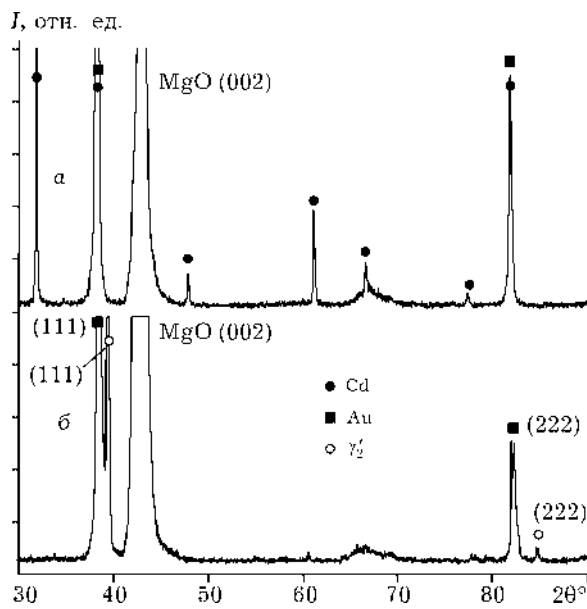


Рис. 8. Дифракционная картина в пленочном образце Au (80 нм)/Cd (200 нм)/MgO (001): а – до реакции; б – после прохождения волны СВЧ по исходному образцу.

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

Для выяснения возможных путей массопереноса через продукт реакции исследовали СВЧ между поликристаллической пленкой Cd и монокристаллическим слоем Au. Пленка золота эпитаксиально росла плоскостью Au (111), параллельно плоскости подложки MgO (001). Дифрактограмма исходного пленочного образца Cd/Au (111)/MgO (001) представлена на рис. 8, а. После прохождения волны СВЧ дифракционная картина содержала только отражения с межплоскостными расстояниями $d_1 = 0.229$ нм и $d_2 = 0.145$ нм (см. рис. 8, б). Эти отражения могут быть отнесены к пикам мартенсита γ'_2 (111) ($d'_1 = 0.2314$ нм) и γ'_2 (222) ($d'_2 = 0.1562$ нм). Образование эпитаксиального слоя γ'_2 мартенсита на поверхности MgO (001) предполагает, что атомный перенос во время синтеза через продукт реакции (γ'_2 -мартенсит) имеет направленный и упорядоченный характер. Такое детерминистское движение атомов создает ориентированный рост с об-

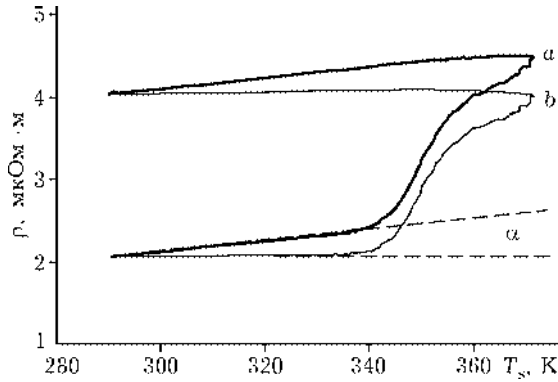


Рис. 9. Зависимость удельного электрического сопротивления ρ от температуры подложки T_s для двухслойного пленочного образца Au (80 нм)/Cd (200 нм), разложенная на температурные зависимости материала пленки (линейная составляющая с температурным коэффициентом α) (a) и синтеза (б). Скорость нагрева $\eta = 1$ К/с.

разованием ориентационных соотношений между реагентами и продуктами реакции.

На рис. 9, a приведена зависимость удельного электрического сопротивления ρ от температуры подложки T_s для двухслойного пленочного образца Au (80 нм)/Cd (200 нм) при скорости нагрева $\eta = 1$ К/с.

Температурная зависимость $\rho(T_s)$ состоит из двух компонент:

$$\rho(T_s) = \rho_0(T_s) + \rho^*(T_s)$$

где $\rho_0(T_s)$ (линейная составляющая с температурным коэффициентом α) и $\rho^*(T_s)$ (см. рис. 9, б) представляют собой температурные зависимости материала пленки и синтеза соответственно. Удельное сопротивление мате-

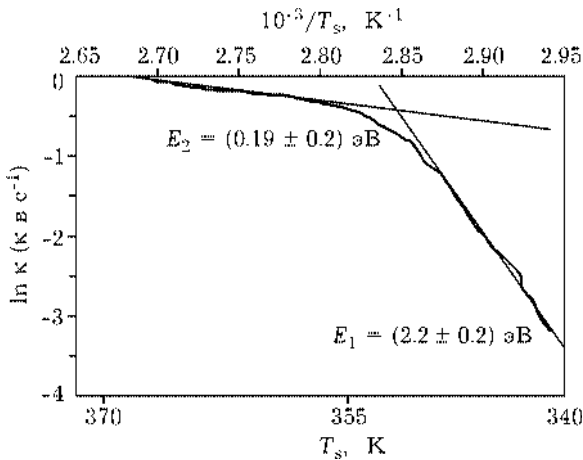


Рис. 10. График аррениусовской зависимости формирования мартенсита во время СВС в пленочном образце Au (80 нм)/Cd (200 нм).

риала пленки $\rho_0(T_s)$ может быть записано как $\rho_0(T_s) = \rho(290 \text{ K}) + \alpha(T - 290 \text{ K})$, где α – температурный коэффициент сопротивления.

На рис. 10 представлен график аррениусовской зависимости формирования мартенсита во время СВС в пленочном образце Au (80 нм)/Cd (200 нм), где $\kappa(T_s)$ – скорость реакции. Из зависимости $\ln \kappa(1/T_s)$ рассчитывали величины энергии активации реакции E_1 и E_2 (рис. 10). Существенное отличие экспериментально полученных значений E_1 и E_2 предполагает, что твердофазным синтезом в пленочных образцах Au/Cd управляют различные механизмы. В температурном интервале 340–355 К, где величина энергии активации E_1 составляет (2.2 ± 0.2) эВ, можно предположить, что СВС начинается с диффузионных процессов, таких как рекристаллизация и увеличение зерна реагентов и диффузия вдоль границ зерен. С увеличением температуры до 355–370 К массоперенос реагентов через продукты реакции радикально меняется. Медленный, случайный диффузионный характер сменяется быстрым, лавиноподобным, коллективным механизмом атомного переноса, создавая крайне низкую энергию активации E_2 , равную (0.19 ± 0.02) эВ.

Из экспериментов следует, что температура инициирования твердофазного синтеза в двухслойных пленочных образцах Au/Cd совпадает с температурой начала обратного мартенситного перехода и продукты реакции содержат мартенситные фазы [22].

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

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.

Поскольку мартенситные превращения могут определять твердофазную реакцию, то следует ожидать, что их химические и структурные механизмы должны быть одинаковы. Это допускает следующий механизм атомного переноса во время реакции мартенситного типа. Исходная граница раздела пленочных реагентов в результате хемосорбции представляет собой двухмерный продукт реакции (мартенсит). Известно, что многочисленные металлы и сплавы, подверженные мартенситному превращению и имеющие β_2 ОЦК-решетку, характеризуются потерей устойчивости структуры относительно сдвига $\{110\}\langle\bar{1}10\rangle$ при температурах мартенситного превращения [23, 24], 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

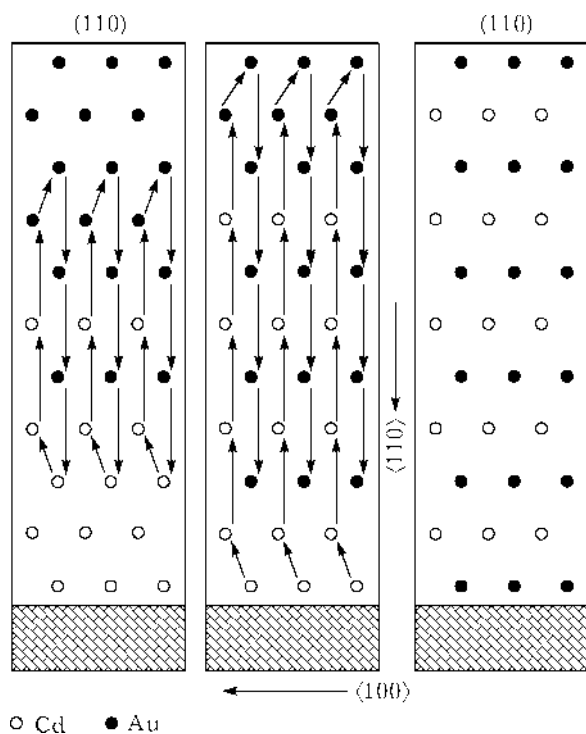


Рис. 11. Предполагаемая схема движения атомов при твердофазной реакции, связанной с мартенситным превращением. Перемещение атомов осуществляется в плоскости $\{110\}$ в направлении $\langle\bar{1}10\rangle$.

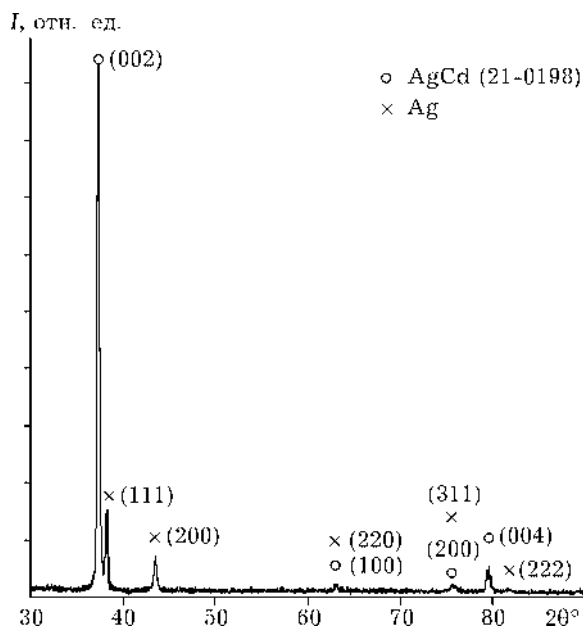


Рис. 12. Дифракционная картина последовательного осаждения слоев Ag (100 нм) и Cd (100 нм) на стеклянную подложку при комнатной температуре.

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, совпадающем с ближайшим направлением типа $\{110\}\langle\bar{1}10\rangle$ мартенситного сдвига. Примерная схема движения атомов при реакции, связанной с мартенситным превращением, показана на рис. 11.

Отличительная особенность бинарной системы Cd–Ag состоит в том, что температура мартенситного перехода сплава AgCd ниже комнатной температуры [25]. Следовательно, по предложенному правилу образования первой фазы следует ожидать, что твердофазный синтез в двухслойных пленочных системах Cd/Ag будет проходить во время осаждения. Экспериментальные результаты действительно показали, что твердофазный синтез в пленках Cd/Ag проходит при комнатной температуре во время осаждения с образованием сплава AgCd (аустенита), что подтверждается дифракционной картиной Cd/Ag-образцов (рис. 12).

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез и мартенситные превращения в двухслойных пленочных системах Al/Ni

Исследованию твердофазного синтеза в мультислойных и двухслойных тонких пленках Al/Ni посвящено большое число публикаций [например, 26–32]. Диаграмма состояния системы Al–Ni показывает существование пяти интерметаллических фаз: Al_3Ni , Al_3Ni_2 , AlNi, Al_3Ni_5 , $AlNi_3$. Большинство исследований показывает, что с увеличением температуры первой фазой, формируемой на Al/Ni на границе раздела, является фаза Al_3Ni при температуре ~573 К. Однако ее формированию может предшествовать метастабильная фаза $\eta-Al_9Ni_2$. Некоторые исследования допускают появление фазы AlNi в температурном интервале существования фазы Al_3Ni . При фазообразовании под действием ионного облучения и механохимической обработки в пленках Al/Ni допускается возможность аморфизации. Холодная прокатка мультислойной фольги Al/Ni с различным композиционным составом также показывает, что образцы полностью реагируют в фазы Al_3Ni и AlNi. В наших работах показано, что твердофазный синтез в двухслойных тонких пленках Al/Ni при больших скоростях нагрева проходит в режиме СВС [12, 13].

В экспериментах использовали двухслойные пленочные образцы Al/Ni, полученные вакуумным испарением на стеклянные подложки и на свежесколотую поверхность MgO(001). Из зависимости степени превращения $\eta(T_s)$ во время СВС в двухслойных пленках Ni/Al следует, что реакция начинается при $T_0 \sim 450$ К (рис. 13). Это значение попадает в температурный диапазон об-

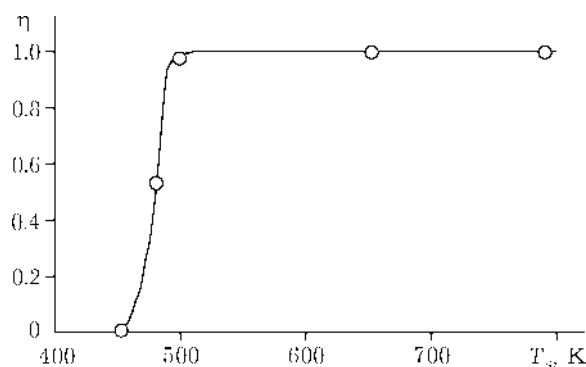


Рис. 13. Зависимость степени превращения η от температуры подложки T_s во время СВС в двухслойных пленках Ni/Al

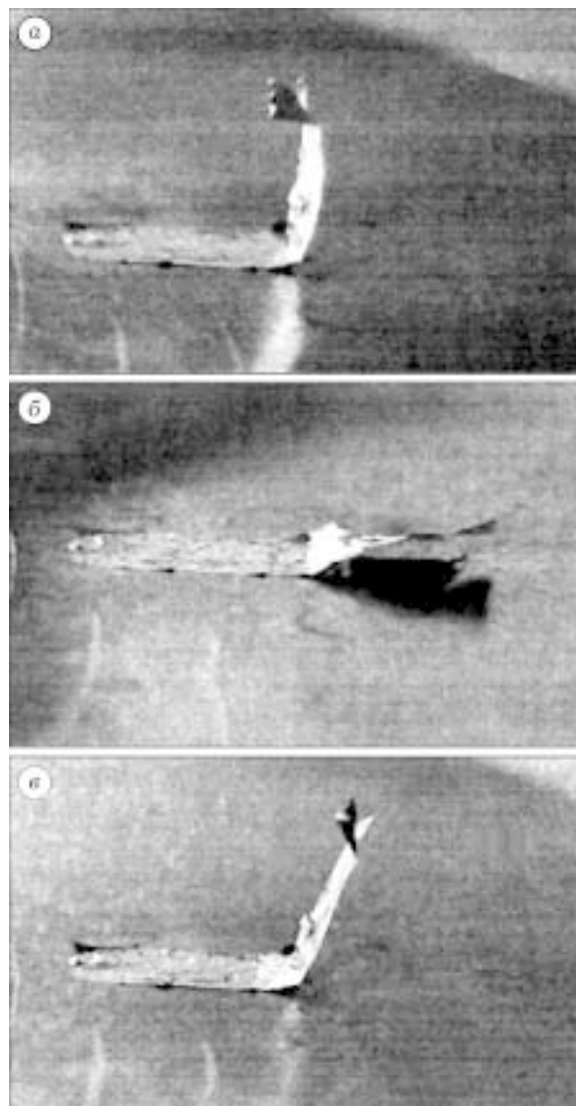


Рис. 14. Демонстрация эффекта обратимой памяти формы в тонких пленках Al/Ni: а – исходный пленочный образец Al/Ni после твердофазного синтеза, деформированный при комнатной температуре ~295 К; б – после нагрева до температуры ~520 К, в – то же, с последующим охлаждением до комнатной температуры.

ратного мартенситного перехода фазы AlNi (~410–460 К).

Дифрактограммы образца Al (100 нм)/Ni (100 нм)/MgO после прохождения фронта СВС ($\eta = 1$), снятые в режиме накопления, показали возможное формирование фазы β_2-NiAl , мартенситных фаз и их модификаций (структура Ll_0 , которая может быть или в упаковке ABC (3R), или в упаковке ABCABAC 7R (14M)) [33]. Существенным подтверждением формирования мартенситных фаз во время СВС в двухслойных тонких пленках Ni/Al является наличие в прореагировавших образцах эффекта памяти формы (рис. 14).

Твердофазную реакцию между слоями алюминия и никеля можно инициировать двумя способами. В первом случае образцы получали последовательным осаждением слоев никеля и алюминия на поверхность (001)NaCl при температуре 520 К, превышающей температуру инициирования T_0 . Во втором случае осаждение пленки Ni на поверхность (001) NaCl осуществляли при температуре 520 К, а слоя Al – при комнатной температуре, с последующим нагревом двухслойной пленочной системы до температуры, превышающей температуру инициирования T_0 . В этом случае реакция при скоростях нагрева более 20 К/с проходит в режиме СВС. Полученные образцы шириной 2–3 мм и длиной 8–12 мм в дистиллированной воде освобождали от подложки NaCl и высаживали на предварительно окисленную поверхность медной фольги. После удаления влаги при комнатной температуре один край пленки осторожно приподнимали лезвием бритвы и деформировали до направления, близкого к перпендикулярно плоскости фольги (см. рис. 14, а). Повышение температуры образца выше температуры инициирования $T = 520 \text{ К} > T_0$ (см. рис. 14, б) и последующее охлаждение до комнатной температуры (см. рис. 14, в) показывают эффект обратимой памяти формы. В течение 1 ч старения при комнатной температуре форма образца восстанавливается полностью (см. рис. 14, а). Эффект обратимой памяти формы наблюдали в образцах, в которых синтез инициировали как при совместном осаждении, так и после СВС в двухслойных пленках. Установлено, что он повторяется многократно и не исчезает в процессе старения при комнатной температуре в течение одного месяца [34].

Проведенные исследования показывают, что температура инициирования твердофазного синтеза в двухслойных пленочных образцах Ni/Al совпадает с температурой обратного мартенситного перехода фазы AlNi и продукты реакции содержат мартенситные фазы. Поэтому неоднозначная идентификация первой фазы после твердофазного синтеза в мультислоях Al/Ni связана, по-видимому, с наличием мартенситных фаз и их модификаций, определение которых затруднительно. Твердофазный синтез в двухслойных пленочных системах Al/Ni полностью подтверждает предложенное правило образования первой фазы.

Твердофазный синтез и мартенситные превращения в двухслойных пленочных системах Ni–Mn, Fe–Mn и Au–Mn

Ниже представлен сравнительный анализ температур обратных мартенситных превращений A_S в сплавах FeMn, NiMn и AuMn с температурами инициирования твердофазного синтеза в двухслойных пленочных системах Fe–Mn, Ni–Mn и Au–Mn.

В бинарной системе **Ni–Mn** имеется мартенситное превращение с температурой $A_S \sim 520 \text{ К}$ [35].

В экспериментах использовали двухслойные пленочные образцы Ni/Mn, полученные вакуумным испарением на стеклянные подложки. При быстром температурном отжиге реакция начинается при температуре $\sim 550 \text{ К}$. Анализ дифракционных отражений прореагировавших образцов показывает возможное формирование мартенситных фаз. Проведенные исследования указывают на связь твердофазного синтеза в двухслойных пленочных образцах Mn/Ni с мартенситными превращениями в системе Ni–Mn.

Система Au–Mn. Из литературных источников известно, что для сплава AuMn температура мартенситного превращения $\beta \rightarrow \beta'_1$ составляет 505 К [36]. На основании правила первой фазы можно предположить, что твердофазный синтез в пленках Mn/Au должен инициироваться при осаждении пленок, если температура подложки будет выше температуры T_K мартенситного перехода $\beta \rightarrow \beta'_1$, т. е. выше 505 К.

Твердофазный синтез проходил во время осаждение слоя марганца (толщиной $\sim 100 \text{ нм}$) на нагретую до температуры около 570 К монокристаллическую пленку Au (111)/MgO (001). Дифракционная картина двухслойного пленочного образца Mn/Au (111)/MgO (001) после синтеза показала формирование в продуктах реакции мартенситных фаз.

Близкое значение температуры инициирования T_0 (менее 570 К) к температуре мартенситного перехода $A_S \sim 500 \text{ К}$, наименьшей температуре твердофазных превращений в бинарной системе Mn–Au, и образование мартенситных фаз в продуктах реакции предполагают, что мартенситные превращения определяют твердофазный синтез в двухслой-

ных пленках Mn/Au. Эти данные не противоречат предложенному правилу первой фазы.

Система Fe–Mn не образует соединений, следовательно, марганец и железо не должны реагировать между собой. Однако в работах [37, 38] приведены данные о мартенситных превращениях (МП) в сплаве Fe–24Mn. Так, известно, что МП $\gamma \rightarrow \epsilon$ лежат в основе эффекта памяти формы для сплавов на основе системы Fe–Mn, а температура старта обратного мартенситного перехода $A_S \sim 490$ К. Литературные данные о твердофазном синтезе в двухслойных пленках Fe/Mn отсутствуют.

В эксперименте использовали двухслойные пленочные образцы Mn/Fe, полученные последовательным осаждением железа и марганца в вакууме на стеклянные, слюдяные подложки и на свежесколотую поверхность MgO(001).

При быстром температурном отжиге твердофазный синтез начался при температурах $T_0 \sim 550$ К. Из магнитометрических измерений следует, что при $T_0 \sim 550$ К в течение 1 мин успевает прореагировать 12.5 нм железа. Это соответствует коэффициенту диффузии $D \sim 2 \cdot 10^{-18}$ м²/с и указывает на большую подвижность атомов Fe и Mn в процессе синтеза при температуре около 550 К.

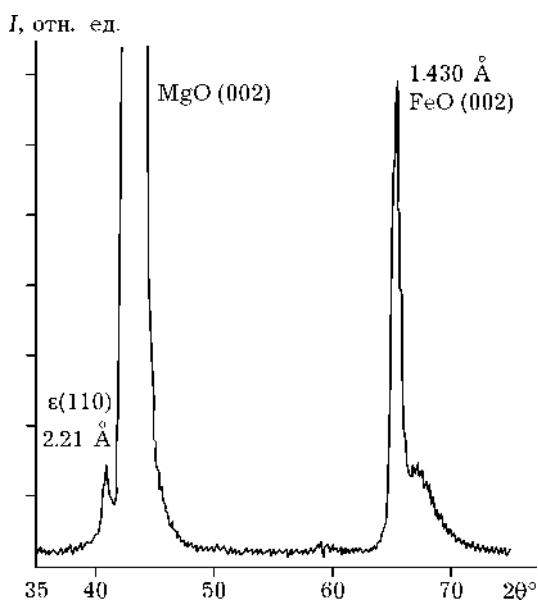


Рис. 15. Дифрактограмма образца Mn/Fe(001)/MgO(001) после осаждения слоя Mn на поверхность Fe(001)/MgO(001) при температуре ~ 570 К.

Дифрактограмма образца после осаждения слоя Mn на поверхность Fe(001)/MgO(001) при температуре ~ 570 К (рис. 15) содержала отражение от остаточного железа Fe(002) и новое отражение с межплоскостным расстоянием $d = 0.221$ нм. Поскольку интерметаллические соединения в бинарной системе Fe–Mn отсутствуют, то это отражение может принадлежать только ϵ -мартенситу. Присутствие только одного отражения $\epsilon(110)$ указывает на ориентированный рост ϵ -мартенсита на поверхности Fe(001), с соблюдением эпитаксиальных соотношений: $\epsilon(110) \parallel \text{Fe}(001)$.

Близость значений температуры иницирования T_0 (менее 570 К) и температуры обратного мартенситного перехода $\epsilon \rightarrow \gamma$ ($A_S \sim 450$ К) и формирование ϵ -мартенсита в продуктах реакции указывают на то, что мартенситные превращения в сплаве Fe–24Mn определяют твердофазный синтез в двухслойных пленках Fe/Mn.

Металлы Ni, Mn, Fe, Au имеют очень высокие температуры плавления ($T_{пл} > 1500$ К), при которых происходит разрыв химических связей и диффузия становится достаточной ($\sim 10^{-9}$ м²/с) для перемешивания реагентов. Однако нами показано, что синтез между этими элементами инициируется и проходит при крайне низкой температуре ($T_0 = 500$ – 600 К). Разрыв химических связей и твердофазный синтез при низких температурах связаны с механизмами мартенситных превращений интерметаллических соединений, которые образуются в продуктах реакции

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных исследований в двухслойных пленочных системах Ni/Ti, Au/Cd, Ni/Al, Ag/Cd, Au/Mn, Ni/Mn, Fe/Mn:

1. Сформулировано правило образования первой фазы для твердофазного синтеза в двухслойных пленочных конденсатах, в случае, если мартенситные переходы имеют наименьшую температуру среди других структурных твердофазных превращений.

2. Предложен мартенситного типа механизм атомного переноса во время реакции.

Мартенситного типа механизм атомного переноса заключается в направленном движе-

нии атомов реагентов через продукт реакции (аустенит) перпендикулярно плоскости пленки. Направление движения атомов реагентов совпадает с ближайшим направлением типа $\{110\}\langle 1\bar{1}0\rangle$ мартенситного сдвига. В результате происходит быстрый перенос атомов реагентов через продукт реакции с образованием ориентационных соотношений между продуктами реакции и реагентами.

Мартенситный механизм предполагает исключительную роль сдвиговых деформаций в иницировании твердофазных реакций на границе раздела реагентов. Поэтому также следует ожидать в начальной стадии образования аустенитной и мартенситных фаз при механосинтезе и под действием ударных волн. Действительно, механическое сплавление смеси алюминия с никелем приводит к образованию фаз β_2 -NiAl [37, 38] и $L1_0$ [39, 40].

Хорошо известно, что образование мартенсита идет под действием механических напряжений. Механические нагрузки сильно влияют на кинетику и температуру мартенситных превращений. Следовательно, и твердофазные реакции, определяемые мартенситными превращениями, могут иницироваться при наложении давления или под действием удара и переводить синтез во взрывной режим.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда ОАО ММК, ИТЦ "Аусферр" и ФНиО "Интелс" (грант № 10-03-02).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Тонкие пленки. Взаимная диффузия и реакции, Под ред. Дж. Поуга, К. Ту, Дж. Мейера, Мир, Москва, 1982.
- 2 J. W. Mayer, S. S. Lau, *Electronic Material Science: for Integrated Circuits in Si and GaAs*, New York, 1990.
- 3 R. W. Bane, *Appl. Phys. Lett.*, 41 (1982) 529.
- 4 U. Gosele, K. N. Tu, *J. Appl. Phys.*, 53 (1982) 3252.
- 5 U. Gosele, K. N. Tu, *Ibid.*, 66 (1989) 2612.
- 6 F. M. d'Heurle, *J. Mater. Res.*, 1 (1986) 205.
- 7 W. H. Wang, W. K. Wang, *J. Appl. Phys.*, 76 (1994) 1578.
- 8 M. Zhang, W. Yu, W. H. Wang, W. K. Wang, *Ibid.*, 80 (1996) 1422.
- 9 L. A. Clevenger, B. Arcort, W. Ziegler *et al.*, *Ibid.*, 83 (1998) 90.
- 10 J. J. Hoyt, L. N. Brush, *Ibid.*, 78 (1995) 1589.
- 11 В. Г. Мягков, Л. Е. Быкова, *ДАН*, 354 (1997) 777.
- 12 В. Г. Мягков, В. С. Жигалов, Л. Е. Быкова, В. К. Мальцев, *ЖТФ*, 68 (1998) 58.
- 13 В. Г. Мягков, Л. Е. Быкова, В. С. Жигалов и др., *ДАН*, 371 (2000) 763.
- 14 В. Г. Мягков, Л. Е. Быкова, В. С. Жигалов и др., *Письма в ЖЭТФ*, 71 (2000) 268.
- 15 В. Г. Мягков, Л. Е. Быкова, Г. Н. Бондаренко и др., *ЖТФ*, 71 (2001) 104.
- 16 S. Chikazumi, *J. Appl. Phys.*, 32 (1961) 81S.
- 17 В. Н. Хачин, В. Г. Пушин, В. В. Кондратьев, Никелид титана: структура и свойства, Наука, Москва, 1992.
- 18 Y. Q. Yang, H. S. Jia, Z. F. Zhang *et al.*, *Mater. Lett.*, 22 (1995) 137.
- 19 R. W. Cahn, *Nature*, 374 (1995) 120.
- 20 T. Suzuki, K. Fujimoto, *Scripta Metall.*, 37 (1997) 1525.
- 21 M. Kogachi, H. Ishibashi, T. Ohba *et al.*, *Ibid.*, 42 (2000) 841.
- 22 В. Г. Мягков, Л. Е. Быкова, Г. Н. Бондаренко, *ДАН*, 388 (2003) 844.
- 23 C. Zener, *Phys. Rev.*, 71 (1947) 846.
- 24 X. Варлимонт, Л. Дилей, Мартенситные превращения в сплавах на основе меди, серебра и золота, Наука, Москва, 1980.
- 25 A. Nagasawa, *J. Phys. Soc. Japan*, 35 (1973) 489.
- 26 H. Sieber, J. S. Park, J. Weissmuller, J. H. Perepezko, *Acta Mater.*, 49 (2001) 1139.
- 27 A. J. Gavens, D. Van Heerden, A. B. Mann *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 87 (2000) 1255.
- 28 T. Jeske, G. Schmitz, *Scripta Mater.*, 45 (2001) 555.
- 29 L. Battezzati, P. Pappaleopore, F. Durbiano, I. Gallino, *Acta Mater.*, 47 (1999) 1901.
- 30 V. H. Garcia, P. M. Mors, C. Scherer, *Ibid.*, 48 (2000) 1201.
- 31 D. Srinivasan, V. Jayaram, P. K. Das, K. Chattopadhyay, *Scripta Mater.*, 38 (1998) 857.
- 32 U. Rothhaar, H. Oechsner, M. Scheib, R. Muller, *Phys. Rev.*, B61 (2000) 974.
- 33 P. L. Potapov, N. A. Poliakova, V. A. Udovenko, *Scripta Mater.*, 35 (1996) 423.
- 34 В. Г. Мягков, Л. Е. Быкова, *ДАН*, 396, 2 (2004) 187.
- 35 Н. М. Матвеева, Э. В. Козлов, Упорядоченные фазы в металлических системах, Наука, Москва, 1989.
- 36 А. Е. Вол, И. К. Каган, Строение и свойства двойных металлических систем, т. III, Наука, Москва, 1976.
- 37 S. Cites, A. Fernandez Guillermet, M. Sade, *J. Alloys Compd.*, 278 (1998) 231.
- 38 L. J. Rong, Y. Y. Li, C. X. Shi, *Mater. Lett.*, 24 (1995) 143.
- 39 M. Atzmon, *Phys. Rev. Lett.*, 64 (1990) 487.
- 40 В. К. Портной, А. М. Блинов, И. А. Томилини и др., *ФММ*, 93 (2002) 42.