

05;07

Формирование эпитаксиального В2–NiAl слоя наносекундным лазерным облучением двухслойных Al/Ni тонких пленок

© В.Г. Мягков, Л.Е. Быкова, Г.Н. Бондаренко

Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск
Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск
E-mail: miagkov@iph.krasn.ru

Поступило в Редакцию 19 апреля 2006 г.

Представлены экспериментальные результаты синтеза эпитаксиального В2–NiAl слоя после наносекундного лазерного облучения последовательно осажденных слоев никеля и алюминия на поверхность MgO (001). Рассмотрены особенности в фазообразовании под действием лазерного облучения и при иницировании волны горения. Быстрое формирование эпитаксиального В2–NiAl слоя объясняется мартенсито-подобным механизмом атомного переноса через продукт реакции. Предполагается, что мартенсито-подобный механизм может быть конкурирующим к диффузионному механизму по границам зерен и дислокациям и объяснять сверхбыстрый перенос реагирующих атомов через продукт реакции при различных способах иницирования твердофазного синтеза.

PACS: 68.35.Rh, 69.55.Ac, 75.50.Bb

Воздействие фемтосекундными лазерными импульсами приводит к ультрабыстрым структурным превращениям при нетермическом плавлении полупроводников [1], при переходе аморфной фазы в кристаллическую в GeSb пленках [2], при структурных превращениях в кремнии [3], при фазовом переходе металл–диэлектрик в VO₂ [4]. Если предположить, что для этих структурных превращений достаточно смещения атомов на 0.1 nm и времени их прохождения порядка 100 fs–100 ps, средняя скорость смещения атомов составит 1–1000 m/s. Сверхбыстрые фазовые переходы в ударных волнах также проходят с большими скоростями, сравнимыми со скоростью звука [5].

Твердофазные реакции, в том числе в тонких пленках и мультислоях, включают протекание трех последовательных стадий: 1 — разрыв

химических связей, 2 — перенос атомов реагентов через продукт реакции, 3 — перегруппировка и образование новых связей. Стадия 2 отсутствует в структурных фазовых переходах, однако в твердофазном синтезе она является основной и определяет скорость реакции. Тем не менее твердофазные реакции, инициируемые наносекундным лазерным облучением в двухслойных Fe/Si [6], Ti/Si [7], Au/Cd [8] тонких пленках, проходят с большими скоростями. Типичная толщина слоя продуктов реакции 5–50 nm и время облучения 50–100 ns, предполагают, что перенос атомов реагентов через продукт реакции идет со средней скоростью 0.5–0.05 m/s.

В работе [9] показано, что температуры инициирования T_0 твердофазных реакций в двухслойных тонких пленках и мультислоях совпадают с температурами фазовых превращений в данной бинарной системе. В частности, температуры инициирования твердофазного синтеза в Ni/Ti, Au/Cd, Ni/Al совпадают соответственно с температурами старта A_S обратного мартенситного перехода в NiTi, AuCd, NiAl сплавах $\{T_0(\text{Ni/Ti}) = A_S(\text{NiTi}) = 400 \text{ K}, T_0(\text{Au/Cd}) = A_S(\text{AuCd}) = 340 \text{ K}, T_0(\text{Ni/Al}) = A_S(\text{NiAl}) = 500 \text{ K}\}$. На основании этого экспериментального материала было сформулировано правило образования первой фазы на границе раздела пленочных конденсатов с увеличением температуры отжига [9].

1. Первой фазой, образующейся на границе раздела двух пленочных конденсатов, является фаза, которая, согласно диаграмме фазового равновесия данной бинарной системы, имеет наименьшую температуру структурного фазового превращения и температура инициирования T_0 реакции которой совпадает с температурой начала этого превращения T_K ($T_0 = T_K$).

2. При наличии в системе мартенситного превращения, имеющего среди других структурных фазовых превращений наименьшую температуру, инициирование твердофазной реакции T_0 в тонких пленках происходит при температуре обратного мартенситного перехода A_S ($T_0 = A_S$) и продукты реакции содержат аустенитную и мартенситные фазы.

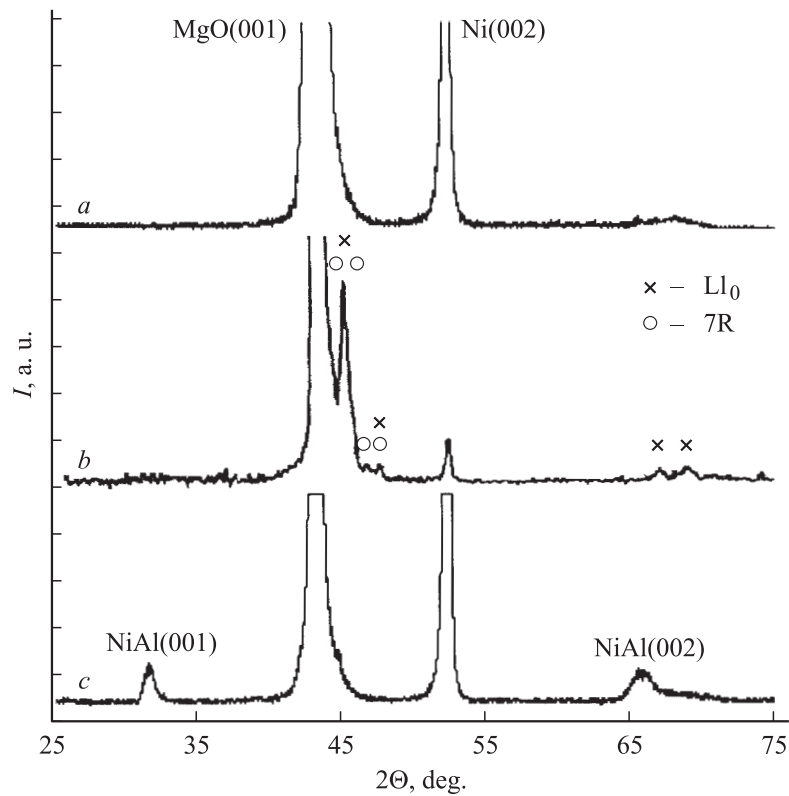
Связь твердофазного синтеза с мартенситными превращениями позволила выдвинуть мартенсито-подобный механизм переноса атомов реагентов через продукт реакции [8,9]. В противоположность случайному блужданию атомов по границам зерен и дислокациям в диффузионном механизме мартенсито-подобный механизм предполагает направленное

кооперативное движение атомов реагентов через слой продуктов реакции по плоскостям и направлениям, совпадающим с плоскостями и направлениями мартенситного сдвига. Направленное движение атомов одного реагента в монокристаллический слой другого реагента должно приводить к ориентированному росту продуктов реакции. Поэтому мартенсито-подобный механизм предполагает даже при сверхбыстром переносе реагирующих атомов эпитаксиальный рост продуктов реакции на поверхности реагентов [9].

Цель настоящей работы состоит в экспериментальном подтверждении эпитаксиального роста B2–NiAl слоя на поверхности Ni(001) после наносекундного ($\tau = 10$ ns) лазерного облучения Al/Ni(001)/MgO(001) тонких пленок. Также обсуждается возможный мартенсито-подобный сценарий развития синтеза.

Твердофазный синтез в двухслойных Al/Ni тонких пленках имеет температуру инициирования T_0 , совпадающую с температурой старта $A_5 = 500$ K обратного мартенситного перехода в NiAl сплавe $\{T_0(\text{Ni}/\text{Al}) = A_5(\text{NiAl}) = 500 \text{ K}\}$ [9]. На основании приведенного выше правила образования первой фазы аустенитная B2–NiAl фаза, мартенситные L₀(3R), 7R(14M) и их модификации должны первыми формироваться на границе раздела никеля с алюминием при различных видах твердофазного синтеза. Образование B2–NiAl фазы при ударном синтезе [10], после самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [11], при механосинтезе [12] и наличие эффекта памяти формы в прореагировавших Ni/Al пленочных образцах [9] подтверждают это правило.

Двухслойные Al/Ni пленочные образцы получали последовательным осаждением в вакууме $\sim 10^{-4}$ Pa слоев никеля и алюминия приблизительно равной толщины (50–100 nm) на поверхность MgO(001). Для получения монокристаллических слоев Ni(001) осаждение велось при температуре 500–520 K. Для предотвращения реакции пленка Al осаждалась при комнатной температуре. Рентгеновская дифракция (см. рисунок, *a*) и измерения первой константы магнитной кристаллографической анизотропии показывают, что Ni(001) пленки имели с поверхностью MgO(001) ориентационные соотношения (001)[100]Ni|| (001)[100]MgO. Отсутствие отражений от алюминия предполагает, что он формировался мелкодисперсным на Ni(001) поверхности. Твердофазный синтез в Al/Ni(001)/MgO(001) пленочных образцах при скорости нагрева более 20 K/s проходил в автоволновом режиме



Дифракционная картина двухслойной Al/Ni/MgO(001) пленочной системы: исходного образца (a), после прохождения волны СВЧ (b), после 10-кратного лазерного облучения (c).

(режим СВЧ) и не приводил к образованию монокристаллических продуктов реакции. Дифрактограммы полностью прореагировавших Al/Ni(001)/MgO(001) образцов, которые становились неферромагнитными, показывали, что чистый Ni в них отсутствует и остаются отражения с межплоскостными отражениями с $d_1 = 0.203$ nm и $d_2 = 0.176$ nm. Первоначально предполагалось, что эти отражения принадлежат Al₃Ni₂ фазе [9], которую многие рассматривают как аустенитную B2–NiAl фазу с упорядоченным расположением дефектов. Для выявления слабых

рефлексов рентгеновский спектр был снят в режиме накопления. Слабые дополнительные отражения с $d_3 = 0.1955$ nm, $d_4 = 0.01938$, $d_5 = 0.1912$, $d_6 = 0.154$ и $d_7 = 0.138$ nm, которые могут принадлежать мартенситным $L1_0$ и $7R$ фазам, появляются на дифрактограмме (см. рисунок, *b*). Поэтому можно предположить, что твердофазный синтез в $Al/Ni(001)/MgO(001)$ пленочных образцах начинается с образования аустенитной В2–NiAl фазы при температуре ~ 500 К, которая с понижением температуры испытывает мартенситный переход. Несоответствие параметров решеток и низкая симметрия не позволяют мартенситным $L1_0(3R)$, $7R(14M)$ фазам и их модификациям ориентированно расти на поверхности $Ni(001)$.

Лазерный синтез осуществлялся ЛТИ-207 лазером, работающим в режиме модулированной добротности с $\lambda = 1.06$ μm , длительностью импульса $\tau = 10$ ps, скважностью, достаточной для остывания образца, плотностью энергии $E = 44 \cdot 10^3$ J/m², и проходил в вакууме $\sim 10^{-4}$ Pa. Для рентгенодифракционных исследований лазерный луч диаметром, равным 1.7 mm, сканировался по поверхности образца площадью ~ 1 cm². Магнитные измерения показывают, что только от 30 до 50% объема пленки Ni вступают в реакцию, что соответствует ~ 30 -nm слою продуктов реакции. На рисунке, *c* приведена дифрактограмма пленочного $Al/Ni(001)/MgO(001)$ образца после 10-кратного лазерного воздействия. Присутствие только $(001)B2-NiAl$, $(002)B2-NiAl$ рефлексов и отражения $(002)Ni$ указывает на формирование эпитаксиального В2–NiAl слоя на поверхности $Ni(001)$ с соблюдением ориентационных соотношений $(001)B2-NiAl \parallel (001)Ni$. Так как образование эпитаксиального В2–NiAl слоя происходит только на монокристаллической пленке никеля, то предполагается, что твердофазный синтез в $Al/Ni(001)/MgO(001)$ образцах идет преимущественно направленной миграцией атомов алюминия в решетку никеля. По современным представлениям при твердофазном эпитаксиальном росте атомам, находящимся на границе раздела, требуется значительное время для перестройки и попадания в положение устойчивого равновесия, которое задается атомами монокристаллической подложки. Соответствие параметров решетки монокристаллической подложки и нарастающего ориентированного слоя являются важными факторами эпитаксиального роста. Так, оптимальным условием эпитаксиального роста является скорость осаждения, равная одному монослою в секунду [13]. Эта величина в 10^8 раз меньше скорости эпитаксиального роста, наблюдаемого в данной работе.

При отсутствии теплообмена с окружающей средой изменение температуры в области действия лазерного луча составит $\Delta T = (1 - R)E/lc_p\rho$, где l — температурная длина $l = 2(D_T \cdot \tau)^{1/2}$ [14]. Для верхнего слоя алюминия, принимая значения коэффициента отражения $R = 0.95$, температуропроводности $D_T = 87.2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$, теплоемкости $c_p = 0.9 \cdot 10^3 \text{ J/kg} \cdot \text{K}$ и плотности $\rho = 2.69 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$, получим оценку величины изменения температуры пленки в области действия лазерного луча, которая на $\Delta T \sim 500 \text{ K}$ превышает исходную температуру $T_0 = 300 \text{ K}$ образца. Коэффициент диффузии атомов Al в монокристалле Ni при температуре $T = T_0 + \Delta T \sim 800 \text{ K}$ равен $D_{Al} = 1.9 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [15] и может обеспечить лишь массоперенос на диффузионную длину $d = 2(D_{Al} \cdot \tau)^{1/2} \sim 10^{-4} \text{ nm}$. Это значение в $\sim 10^5$ раз меньше толщины эпитаксиального B2–NiAl слоя, сформированного после воздействия 10 ns лазерного импульса. Приведенные выше оценки показывают трудности объяснения ультрабыстрого массопереноса во время наносекундного синтеза.

Учитывая наносекундный масштаб синтеза, предполагается следующий мартенсито-подобный сценарий развития твердофазной реакции между поликристаллическим слоем Al и монокристаллической пленкой Ni, который приводит к формированию эпитаксиального B2–NiAl слоя на базе решетки никеля. Атомы Al через октаэдрические позиции двигаются по направлению $[001]Ni$ (вдоль нормали пленки) в глубь слоя никеля и вытесняют атомы, расположенные в гранях ГЦК решетки. Образовавшаяся тетрагональная ОЦК решетка, имеющая параметры $a = b = 0.2492 \text{ nm}$ и $c = 0.3524 \text{ nm}$, после незначительной деформации переходит в B2–NiAl решетку с параметром 0.28869 nm . Такой сценарий приводит к ориентационному соотношению $(001)[110]B2-NiAl || (001)[100]Ni$ и несоответствию параметров решеток на 13.6%. В отличие от твердофазного синтеза в Al/Ni(001)/MgO(001) тонких пленках, проходящего в СВС режиме, наносекундный лазерный синтез не приводит к переходу B2–NiAl в мартенситные фазы. Задержка перехода может быть вызвана значительными напряжениями на границах зерен B2–NiAl фазы, образовавшихся в процессе сверхбыстрого роста.

Существование в различных областях ультрабыстрых структурных превращений в твердом состоянии не может быть объяснено медленным диффузионным механизмом и требует расширения возможных сценариев атомного переноса. В частности, бездиффузионным мартенситным

сдвигом одной решетки в другую объясняется сверхбыстрый характер превращения в ударных волнах [5]. В последние 20 лет в геофизике и минералогии более сложный мартенсито-подобный механизм развивается для объяснения структурной перестройки оливина a - $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$ в вадслеит b - $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$ и в рингвудит- γ -модификацию $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$. Предполагается, что сдвиговые нестабильности в верхней мантии Земли инициируют сверхбыстрые $a \rightarrow b$ и $a \rightarrow \gamma$ превращения, которые приводят к глубоким землетрясениям и объясняют увеличение скоростей сейсмических волн на глубине ~ 410 km. Одним из механизмов $a \rightarrow b$ и $a \rightarrow \gamma$ переходов является некогерентное зарождение и последующий диффузионный рост b - и γ -фаз на границах зерен a -оливина. Другим является мартенсито-подобный механизм, в котором дислокации с $[001]$ вектором Бюргера скользят по плоскости $(100)_a$ и разлагаются в 4 частичных дислокации $1/12[013]$ и $1/12[0\bar{1}3]$. Они создают дефекты упаковки в плоскости $(100)_a$ и удовлетворяют дислокационной реакции $[001] \rightarrow 1/12[013] + 1/12[0\bar{1}3] + 1/12[013] + 1/12[0\bar{1}3]$. Этот дислокационный механизм переводит орторомбическую решетку a -оливина в кубическую решетку шпинели: γ -рингвудита с соблюдением ориентационных $(100)_a \parallel \{111\}_\gamma$ соотношений. Экспериментальное наблюдение при $a \rightarrow \gamma$ переходе ориентационных $(100)_a \parallel \{111\}_\gamma$ соотношений в оливине и его аналогах при высоких температурах (более 1000°C) и давлениях (до 20 GPa) рассматривается как доказательство мартенсито-подобного механизма [16,17]. Наносекундное лазерное облучение также может приводить к значительному нагреву и созданию ударных волн в пленочных образцах. Формирование эпитаксиального В2–NiAl слоя наносекундным лазерным облучением двухслойных Ni/Al тонких пленок также подтверждает мартенсито-подобный механизм синтеза. Этот результат согласуется с выводами работы [8], в которой впервые допущен бездиффузионный кооперативный механизм развития химического синтеза под действие ударных волн.

В заключение надо отметить, что мартенсито-подобные сдвиги могут не только лежать в основе полиморфных переходов, но и определять массоперенос в твердофазном синтезе. Предполагается, что мартенсито-подобный механизм может быть конкурирующим к диффузионному механизму по границам зерен и дислокациям и объяснять сверхбыстрый перенос реагирующих атомов через продукт реакции при различных способах инициирования твердофазного синтеза.

Авторы благодарят Фонд АОА ММК, ИТЦ „Аусферр“ и ФНиО „Интелс“ (грант № 11F001С) за финансовую поддержку, а также А.И. Позднякова и В.С. Жигалова за помощь в проведении лазерного отжига образцов.

Список литературы

- [1] *Rousse A., Rischel C., Fourmaux S. et al. // Nature. 2001. V. 410. N 6824. P. 65–68.*
- [2] *Callan J.P., Kim A.-T., Roeser C.A.D. et al. // Phys. Rev. Lett. 2001. V. 86. N 16. P. 3650–3653.*
- [3] *Кудряшов С.И., Емельянов В.И. // ЖЭТФ. 2002. Т. 121. В. 1. С. 113–128.*
- [4] *Cavalleri A., Toth Sc., Siders C.W. et al. // Phys. Rev. Lett. 2001. V. 87. N 23. P. 3650–3653.*
- [5] *Ударные волны и экстремальное состояние вещества / Под ред. В.Е. Фортова, Л.В. Альтшулера, Р.Ф. Трунина, Ф.И. Фунтикова. М.: Наука, 2000. 425 с.*
- [6] *Wagner S., Carpena E., Schaaf P., Weisheit M. // Appl. Surf. Sci. 2002. V. 186. P. 156–161.*
- [7] *Larciprete R., Danailov M., Barinov A., Gregoratti L., Kiskinova M. // J. Appl. Phys. 2001. V. 90. N 9. P. 4361–4369.*
- [8] *Мягков В.Г. // ДАН. 2003. Т. 392. № 1. С. 54–58.*
- [9] *Быкова Л.Е., Мягков В.Г., Бондаренко Г.Н. // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. Т. 13. № 2. С. 137–148.*
- [10] *Dunbar E., Thadhani N.N., Graham R.A. // J. Mater. Sci. 1993. V. 28. P. 2903–2914.*
- [11] *Biswas A., Roy S.K., Gurumurthy K.R. et al. // Acta mater. 2002. V. 50. P. 757–773.*
- [12] *Atzmon M. // Phys. Rev. Lett. 1990. V. 64. N 4. P. 487–490.*
- [13] *Finnie P., Homma Y. // Surf. Sci. 2002. V. 500. P. 437–457.*
- [14] *Zheng H.Y., Chen Q., Wang X.C., Tan J.L., Lim G.C. // Surface Review and Letters. 2004. V. 11. N 3. P. 305–310.*
- [15] *Лариков Л.Н., Исаичев В.И. // Структура и свойства металлов и сплавов. Диффузия в металлах и сплавах. Киев: Наук. думка, 1987. С. 217.*
- [16] *Kerschhofer L., Sharp T., Rubie D.C. // Science. 1996. V. 274. P. 79–81.*
- [17] *Burnley P.C. // Amer. Mineral. 2005. V. 90. N 8–9. P. 1315–1324.*
- [18] *Thadhani N.N., Graham R.A., Royal T. et al. // J. Appl. Phys. 1997. V. 82. N 3. P. 1113–1128.*