

Краткие сообщения

06;11;12

Особенности твердофазной реакции алюминия с гексагональной и кубической фазами кобальта в пленочных системах

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

Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,
660036 Красноярск, Россия
e-mail: miagkov@iph.krasn.ru

(Поступило в Редакцию 5 октября 2001 г.)

В работе исследуются твердофазные реакции в $Al/\beta-Co/MgO(001)$ и $Al/\alpha-Co/MgO(001)$ пленочных системах, проходящие в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). После СВС в продуктах реакции в обеих пленочных системах образуется только одна сверхструктура $CoAl$, которая эпитаксиально растет на поверхности $(001) MgO$ в $Al/\beta-Co/MgO(001)$ пленочных образцах и имеет упорядоченную мелкодисперсную структуру в $Al/\alpha-Co/MgO(001)$ пленках. Предлагается, что структурные различия реагентов влияют лишь на энергию активации, однако не изменяют температуры инициирования СВС и первой фазы, образующейся в продуктах реакции. Показано, что температура инициирования СВС в $Al/\beta-Co/MgO(001)$ и $Al/\alpha-Co/MgO(001)$ пленочных системах совпадает с температурой упорядочения сверхструктуры $CoAl$.

Тонкопленочные элементы в настоящее время составляют основу устройств микроэлектроники. В процессе получения и эксплуатации тонкопленочные элементы подвергаются температурным воздействиям, под влиянием которых в них происходят твердофазные превращения, изменяющие технические характеристики. Поэтому твердофазные реакции в тонких пленках интенсивно исследуются [1–3]. Многочисленные исследования показывают, что в двухслойных и мультислойных пленках с нагревом при некоторой температуре образуется фаза продуктов реакции, которая называется первой. Далее с повышением температуры отжига происходит последовательное образование новых фаз, которые называются фазовыми последовательностями [1–3]. Основным механизмом твердофазных реакций считается диффузия по границам зерен. Поэтому энергия активации и скорость твердофазной реакции должны зависеть от структурных особенностей и взаимной ориентации реакционных пар. Так, в начальной стадии формирования шпинели $NiAl_2O_4$ на границе раздела пленки оксида никеля NiO с монокристаллической подложкой Al_2O_3 различным ориентациям подложки соответствуют не только разные энергии активации и скорости реакции, но и различные кинетические законы [4,5].

В работах [6,7] было показано, что многие твердофазные реакции в тонких пленках в начальной стадии при больших скоростях нагрева проходят в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). СВС в тонких пленках представляет собой волну поверхностного горения и характеризуется температурой инициирования T_0 . С фундаментальной и прикладной точек зрения важно знать влияние реагентов, находящихся в различных полиморфных модификациях,

на структурные особенности продуктов реакции, образование первой фазы и температуру инициирования.

В настоящей работе исследуются твердофазные реакции, проходящие в СВС режиме в $Al/\beta-Co/MgO(001)$ и $Al/\alpha-Co/MgO(001)$ пленочных системах. Общая толщина исследуемых пленок не превышала 100 nm. Известно, что в массивных образцах низкотемпературная гексагональная фаза кобальта ($\alpha-Co$) устойчива до $420^\circ C$. Выше этой температуры она по мартенситному механизму переходит в гранецентрированную фазу ($\beta-Co$). Однако в нанокристаллах и тонких пленках при комнатной температуре $\beta-Co$ фаза является стабильной при различных технологических условиях [8]. Эпитаксия Co на поверхности $(001) MgO$ сильно зависит от температуры подложки T_S . При температуре $T_S = 220–240^\circ C$ на поверхности $(001) MgO$ эпитаксиально на поверхности (001) растет высокотемпературная гранецентрированная кубическая фаза ($\beta-Co$) кобальта. Магнитные измерения первой константы магнитокристаллографической анизотропии этих образцов дают значения $K_1 = -(6–7) \cdot 10^5 \text{ erg/cm}^3$. Дифракционные отражения (рис. 1, а) и анализ расположения легких осей показывает, что пленка ($\beta-Co$) кобальта находится в эпитаксиальном отношении с подложкой $[100](001)\beta-Co \parallel [100](001)MgO$. Эпитаксия кобальта на поверхности $(001) MgO$ радикально меняется, если температура подложки $T_S = 370–400^\circ C$. Дифракционные отражения (рис. 2) этих образцов показывают, что слой $\alpha-Co$ растет плоскостью (110) параллельной поверхности $(001) MgO$. Отражения $(110)\alpha-Co$ и $(110)\beta-Co$ совпадают, однако электронно-микроскопические исследования, проведенные в работе [9], показывают, что такие образцы состоят

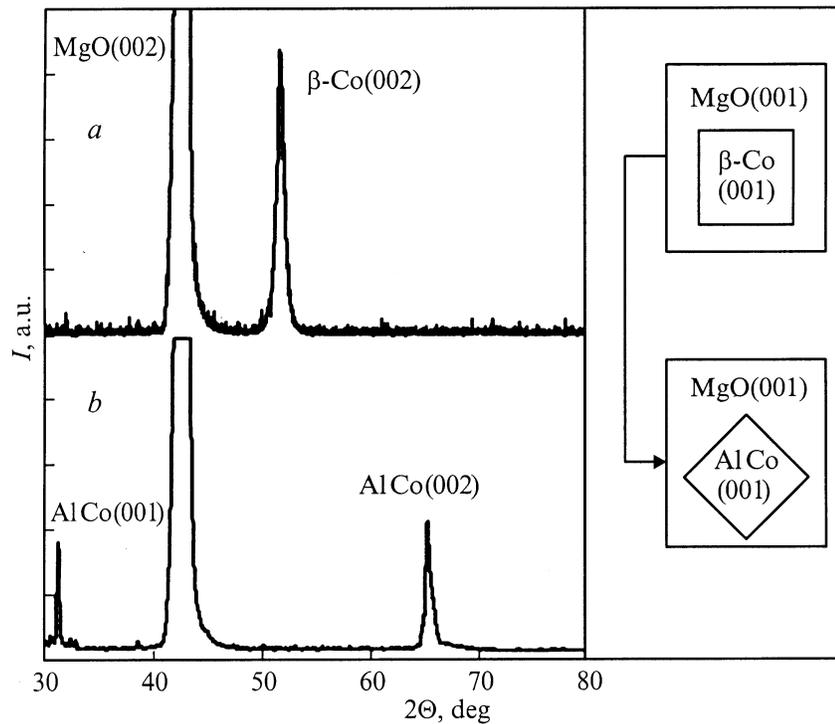


Рис. 1. Дифрактограммы пленочного образца Al/β-Co/MgO(001) до реакции СВС (а) и после прохождения фронта СВС (b). Справа — диаграмма, поясняющая эпитаксиальные соотношения с подложкой MgO(001) исходного продукта β-Co и фазы продукта реакции CoAl.

из кристаллитов α-Co, растущих осью с вдоль направлений [100] и [010] MgO. Эффективная двухслойная магнитная анизотропия этих образцов имеет значение $K_{ef} = (1.1 - 1.3) \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$. Энергия магнитокристаллографической анизотропии E_K гексагонального кристалла на единицу объема (без учета анизотропии в плоскости) имеет вид [10] $E_K = K_1 \sin^2 \varphi + K_2 \sin^4 \varphi \dots$, где для гексагонального кобальта $K_1 = 4.3 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$, $K_2 = 1.2 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$ и φ — угол между осью с и направлением намагниченности.

Предполагая, что кристаллы α-Co, растущие осями с вдоль направлений [100] и [010] MgO, обменно связаны и их объемы равны, то растет эффективный двухосной магнитной анизотропии такой пленочной системы показывает, что $K_{ef} = K_2$. Совпадение экспериментальных значений K_{ef} и K_2 , также подтверждает формирование α-Co на поверхности (001) MgO. На исходные β-Co/MgO(001) и α-Co/MgO(001) пленки сверху осаждался слой алюминия равной толщины с пленкой кобальта. Отсутствие отражений от алюминия в исходных образцах (рис. 1, а, рис. 2) предполагает, что он был аморфным или мелкодисперсным. Полученные образцы Al/β-Co/MgO(001) и Al/α-Co/MgO(001) нагревались со скоростью не менее 20 K/s в вакууме (10^{-4} Па) до температуры инициирования T_0 фронта СВС, который наблюдался визуально. Температура инициирования T_0 находилась в пределах 750–780 К. Разброс в значениях T_0 определяется теплоотводом в подложку, который зависит от толщины под-

ложки и скорости нагрева. В пределах экспериментальной точности температуры инициирования T_0 пленочных систем Al/β-Co/MgO(001) и Al/α-Co/MgO(001) совпадают. Чтобы исключить эффект Хедвалла экспериментально проверялось, что до температуры инициирования T_0 не существует твердофазных превращений и $\alpha \leftrightarrow \beta$ -переходов в исходных α-Co и β-Co пленках. В продуктах реакции Al/β-Co/MgO(001) пленочной системы образуется упорядоченная AlCo фаза, которая растет эпитаксиально на поверхности (001) MgO (рис. 1, b). Фаза AlCo имеет кубическую решетку с периодом $a = 0.286 \text{ nm}$. Несоответствие MgO и AlCo решеток будет минимальным, если соблюдаются ориентационные соотношения (001) [100] AlCo || (001) [110] MgO (рис. 1, b). Редко после СВС в Al/β-Co/MgO(001) пленках в продуктах реакции AlCo фаза может расти плоскостью (110), параллельной плоскости (001) MgO. Дифрактограммы Al/α-Co/MgO(001) пленочной системы после СВС не содержат отражений. Однако исследования поликристаллических двухслойных и мультислойных Al/Co пленок показывает только AlCo фазу в продуктах реакции. Из сказанного выше и равенства температур инициирования следует, что в продуктах Al/α-Co/MgO(001) после СВС также образуется AlCo фаза, которая не растет ориентировано на поверхности (001) MgO и является аморфной или мелкодисперсной. Различная кристаллическая структура продуктов СВС Al/β-Co/MgO(001) и Al/α-Co/MgO(001) образцов предполагает различные

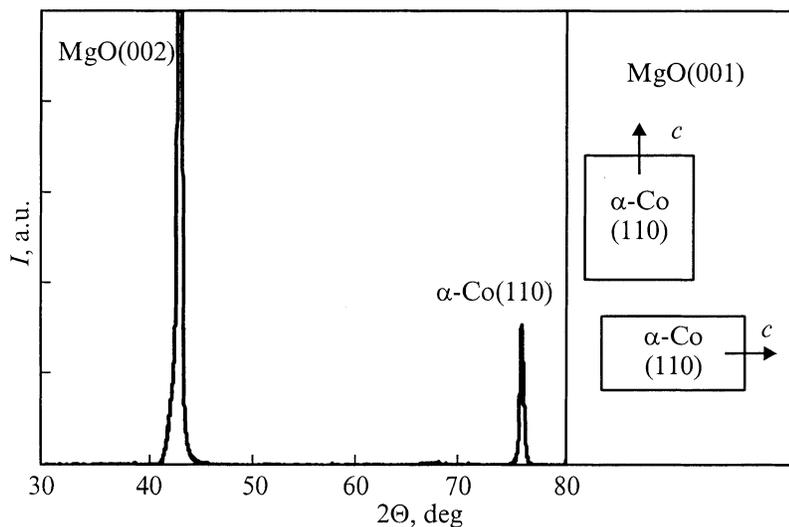


Рис. 2. Дифрактограммы пленочного образца Al/ α -Co/MgO(001) до реакции СВС. Справа — диаграмма, поясняющая эпитаксиальные соотношения с подложкой MgO(001) исходного продукта α -Co.

механизмы реакции, которые зависят от взаимной ориентации плоскостей реагентов.

Полученные результаты дают основание предполагать, что в процессе прохождения твердофазных реакций в режиме СВС политипные формы реагентов не играют существенной роли в формировании первой фазы. Энергия активации E_A твердофазной реакции должна включать энергию связи и энергию переноса реагентов. Энергии переноса реагентов в исследуемых реакциях равны. Следовательно, разность энергий активации в реакциях СВС в пленочных системах Al/ β -Co/MgO(001) и Al/ α -Co/MgO(001) равна разности энергий связи кобальта в гексагональной и кубической модификациях. Однако эта разность незначительна, так как мала энтальпия $\Delta H^{\beta \rightarrow \alpha} = -220 \text{ cal/mol}$ [11]. Скорость фронта V_f СВС зависит от температуры подложки T_S по закону, близкому к аррениусовскому $V_f \sim \exp(-E_A/kT_S)$, поэтому изменение энергии активации будет незначительно влиять только на температурную зависимость скорости фронта. Выше сказанное, предполагает, что структурные низкоэнергетические различия реагентов не оказывают существенного влияния на основные характеристики СВС в тонких пленках (температуру инициирования, образование первой фазы). В частности, характеристики СВС аморфных пленочных реагентов не должны отличаться от характеристик СВС в поликристаллических и монокристаллических слоях, так как энтальпия перехода из аморфной фазы в кристаллическую для большинства аморфных сплавов $\sim 1000 \text{ cal/mol}$. Полученные выше результаты согласуются с выводами работы [12], где показано, что в результате твердофазной реакции на границе раздела титана с алюминием образуется одна фаза TiAl_3 независимо от того, поликристаллический или крупнозернистый алюминий использовался в качестве подложки. Формирование TiAl_3 фазы не зависит

также от последовательности напыления слоев в Ti/Al двухслойных пленках.

Предсказание первой фазы и температуры ее инициирования T_0 является важным для технических приложений. Известно, что в процессе твердофазных превращений при температуре их инициирования происходит разрыв старых связей, перегруппировка атомов, как правило, в пределах решетки с образованием новых связей. Поэтому в двухслойных пленочных системах на межфазной границе, разделяющей реагенты, с повышением температуры отжига первой должна образовываться фаза, имеющая наименьшую температуру твердофазного превращения. Так, в работе [13] было показано, что температура инициирования T_0 твердофазной реакции в S/Fe двухслойной пленочной системе, приводящая к образованию моносульфида железа FeS, и температура фазового перехода металл-диэлектрик в FeS совпадают. Для классической в явлении упорядочения системы Cu–Au показано [14], что температура инициирования T_0 СВС в Cu/Au двухслойных тонких пленках совпадает с температурой Курнакова T_K упорядоченного сплава CuAu, образующегося в продуктах реакции $T_0(\text{Cu/Au}) = T_K(\text{CuAu})$. Дальнейшие исследования [15] подтвердили справедливость этого равенства для Al/ β -Co/MgO(001) и других двухслойных пленочных систем в продуктах, реакции которых образуются сверхструктуры.

На примере исследования СВС между пленками гексагонального и кубического кобальта с алюминием показано следующее.

1. В тонких пленках политипные модификации и низкоэнергетические структурные особенности реагентов не изменяют температуру инициирования СВС и первую фазу, образующейся в продуктах реакции.

2. Температура инициирования СВС пленочных реагентов определяется температурой Курнакова фазы,

обращающейся в продуктах реакции, если переходу порядок-беспорядок не предшествуют другие твердофазные превращения.

3. Взаимная кристаллическая ориентация реакционных пар влияет на механизмы синтеза, которые определяют микроструктуру продуктов реакции.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 99-03-32184).

Список литературы

- [1] Тонкие пленки: взаимная диффузия и реакции / Под ред. Дж. Поута, К. Ту, Дж. Мейера. М.: Мир, 1982.
- [2] *Clevenger U.A., Arcort B., Ziegler W.* et al. // *J. Appl. Phys.* 1998. Vol. 83. N 1. P. 90–99.
- [3] *Zhang M., Yu W., Wang W.* et al. // *J. Appl. Phys.* 1996. Vol. 80. N 3. P. 1422–1427.
- [4] *Kotula P.G., Carter C.B.* // *Phys. Rev. Lett.* 1996. Vol. 77. N 16. P. 3367–3370.
- [5] *Kotula P.G., Johnson M.T., Carter C.B.* // *Zeitschrift für Physikalische Chemie.* 1998. Bd. 207. P. 39–57.
- [6] *Мягков В.Г., Быкова Л.Е.* // *ДАН* 1997. Т. 354. № 6. С. 777–779.
- [7] *Мягков В.Г., Жигалов В.С., Быкова Л.Е.* и др. // *ЖТФ.* 1998. Т. 68. Вып. 10. С. 58–62.
- [8] *Sato H., Kitakami O., Sakurai T.* et al. // *J. Appl. Phys.* 1997. Vol. 81. N 4. P. 1858–1852.
- [9] *Комалов А.С.* Канд. дис. Красноярск.: ИФ, 1970.
- [10] *Вонсовский С.В.* Магнетизм. М.: Наука, 1971. С. 776–786.
- [11] Термодинамические константы веществ. № 6. М.: Наука, 1972.
- [12] *Zhao X.-A., So F.C.T., Nicolet M.-A.* // *J. Appl. Phys.* 1988. Vol. 63. N 8. Part 1. P. 2800–2807.
- [13] *Мягков В.Г., Быкова Л.Е., Бондаренко Г.Н.* и др. // *ДАН* 2000. Т. 371. № 6. С. 763–765.
- [14] *Мягков В.Г., Быкова Л.Е., Бондаренко Г.Н.* и др. // *Письма в ЖЭТФ* 2000. Т. 71. Вып. 5. С. 268–273.
- [15] *Мягков В.Г., Быкова Л.Е., Бондаренко Г.Н.* и др. // *ЖТФ* 2001. Т. 71. Вып. 6. С. 937–941.