

Фазовый переход порядок-беспорядок в тонких пленках CoPd

Е. М. Артемьев¹⁾, М. Е. Артемьев

Сибирский федеральный университет, 660041 Красноярск, Россия

Поступила в редакцию 26 октября 2007 г.

Получены тонкие пленки сплава CoPd в области экваторного состава, конденсированные при разных температурах подложек. Температура подложек изменялась от жидкого азота до +280 °С. При низких температурах подложек кристаллическая структура конденсированных пленок представляет монокристаллические блоки ГПУ-фазы. При повышении температуры подложки конденсируется двухфазная ГПУ+ГЦК система. При дальнейшем повышении температуры в пленках возникают области, характеризующиеся в исходном состоянии картинами микродифракции в виде диффузного гало, причем эти области имеют четкую границу с участками, дающими на электронограммах точечные рефлексы. При температурах подложек +150–160 °С пленки сплава CoPd в области экваторного состава полностью аморфноподобны. Данное состояние представляет собой полиморфное превращение мартенситного типа. Возникает при мартенситном переходе низкотемпературной ГПУ-фазы в высокотемпературную ГЦК-фазу.

PACS: 75.70.-i, 76.50.Hg

Интенсивное исследование металлов и сплавов в нанокристаллическом состоянии обусловлено в том числе возможностью стабилизации метастабильных структур: высокотемпературных модификаций, фаз высокого давления и т.д. [1, 2]. Предлагаемая работа посвящена исследованию структуры и магнитных свойств метастабильных состояний, образующихся в нанокристаллических пленках экваторного сплава Co₅₀Pd₅₀. Методами рентгеновской дифракции и электронной микроскопии установлено, что синтезированные при низких температурах T_p пленки обладают ГПУ-структурой. При повышении T_p пленки начинают конденсироваться двухфазными (ГПУ+ГЦК). Пленки, полученные при $T_p > 200$ °С, характеризовались ГЦК-фазой. Дифракционные картины пленок, синтезированных при 100 °С $< T_p < 180$ °С, характеризовались “диффузным гало” (X-состояние), свидетельствующим о неупорядоченности кристаллической структуры.

Цель данной работы – идентификация X-состояния, а также метастабильных структур, отсутствующих на фазовой (P, T)-диаграмме, которые возникают в нанокристаллических пленках Co₅₀Pd₅₀ при конденсации на подложки и при релаксации X-состояния.

Напыление пленок осуществляли в вакууме 10^{-6} торр. В качестве подложек использовали стекло, NaCl, MgO, LiF, кварц. Пленки получали также магнетронным напылением. Толщину пленок варьировали в диапазоне от 100 до 1000 Å.

Кристаллическую структуру изучали на электронном микроскопе JEM-2010. Толщину пленки и ее химический состав контролировали методом рентгенофлуоресцентного анализа.

На рис.1 приведена одна из наблюдаемых дифракционных картин, возникающих в результате элек-

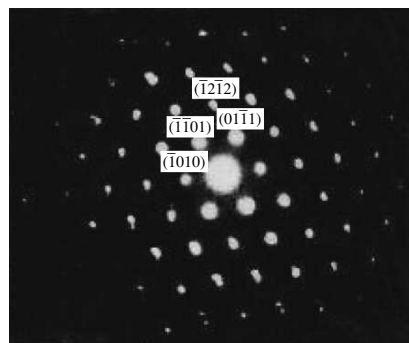


Рис.1. Одна из наблюдаемых дифракционных картин, полученных при электронномикроскопических исследованиях пленок конденсированных при ТП –80 °С или после облучения сфокусированным пучком электронов в колонне электронного микроскопа.

тронно-микроскопических исследований пленок, полученных при $T_p = 80 - 40$ °С, или после облучения сфокусированным пучком электронов в колонне электронного микроскопа. Дана также расшифровка этой картины микродифракции (ось зоны отражения $[01\bar{1}]$). Параметры идентифицируемой ГПУ-структуры оказались равными $a = 2.62$ Å, $c = 9.43$ Å. Отношение $c/a = 3.6$ существенно превосходит идеальное соотношение $c/a = 1.63$, характерное для ГПУ-струк-

¹⁾e-mail: aem49@yandex.ru

тур. Такой кристаллической структуры на фазовой диаграмме сплава CoPd нет. Анализ электронограмм показывает, что данное кристаллическое состояние имеет двойную гексагональную плотноупакованную слоистую решетку 2ГПУ (4Н) и представляет собой следующую последовательность плотноупакованных слоев АБАСАБАС . . . [3, 4].

Дальнейшее повышение T_p при конденсации пленок приводит к образованию гетерофазной системы, состоящей из ГЦК- и ГПУ-фаз сплава $\text{Co}_{50}\text{Pd}_{50}$. С увеличением T_p процентное содержание ГЦК-фазы растет и при $T_p = +100^\circ\text{C}$ количество ГЦК-фазы приблизительно одинаково с количеством ГПУ-фаз (по интенсивности) структурных рефлексов. На некоторых образцах, характеризующихся в исходном состоянии диффузным гало, в результате термоотжига или при облучении сфокусированным пучком электронов наблюдалась следующая схема превращения: диффузное гало \rightarrow ГЦК + ГПУ.

На рис.2 приведена дифракционная картина такой пленки. Расшифровка данной картины микро-

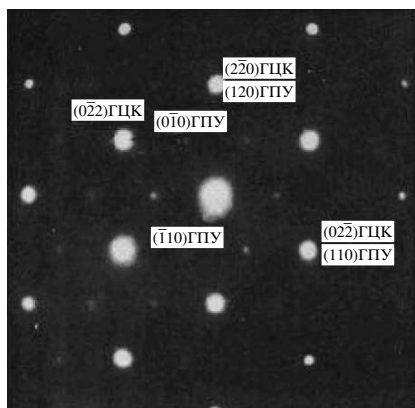


Рис. 2. Картина микродифракции когерентно стыкованного гетерофазного сплава $\text{Co}_{50}\text{Pd}_{50}$

дифракции свидетельствует о том, что образующиеся кристаллические решетки – это ГПУ- и ГЦК-фазы. Отношение c/a для ГПУ-фазы близко к идеальному. Причем кристаллические решетки ГЦК- и ГПУ-фаз когерентно стыкованы: плоскость (111) ГЦК-фазы параллельна базисной плоскости ГПУ-фазы. Из-за этой параллельности на электронограммах некоторые рефлексы совпадают, например $d(022)$, (202) ГЦК- и $d(110)$, (210) ГПУ-фаз, а сама электронограмма, снятая с участка образца в доли микрона, представляет набор точечных рефлексов, аналогичный электронограмме монокристаллической пленки. Превращение диффузное гало \rightarrow ГЦК + ГПУ, наблюдаемое в колонне электронного микроскопа, также осуществляется

в течение нескольких секунд, что указывает на бездиффузионный механизм данного превращения.

Кристаллические ГЦК- и ГПУ-структуры являются плотноупакованными. Различие заключается в последовательности расположения плотноупакованных слоев (плоскостей (111) ГЦК или (001) ГПУ). Гексагональная плотная упаковка представляет собой чередование: АВАВАВ . . . В кубической плотной упаковке последовательность плотноупакованных слоев иная: АВСАВСАВС . . . Регистрируемые времена превращения при отжиге исходных пленок CoPd , взаимная ориентация кристаллических решеток образующихся ГЦК- и ГПУ-фаз указывают на мартенситный, сдвиговый характер превращений, происходящих в исследуемых тонких пленках сплава $\text{Co}_{50}\text{Pd}_{50}$. На рис.3 показана атомная структура и соответствующая этому участку микроэлектронограмма. Кристаллическая структура пленки представляет собой плотноупакованные атомные плоскости с большим количеством дефектов упаковки. На микроэлектронограмме локального участка данной пленки видны точечные рефлексы ГПУ-фазы и несколько размытые кольца ГЦК-фазы. Первое кольцо – это (111), второе – (220) – рефлексы ГЦК-фазы. Уширение колец, очевидно, связано с тем, что, в отличие от других плотных упаковок, в трехслойной упаковке имеется не одно, а четыре эквивалентных семейства плотноупакованных плоскостей, параллельных граням октаэдра $\{111\}$. Энергия образования дефектов упаковки, если оценивать по ширине дефекта, является маленькой величиной. Кубическая плотная упаковка – пример структуры, в которой положение частиц совпадает с положением узлов решетки Браве и непосредственно моделирует подгруппу параллельных переносов.

Безусловно, наибольший интерес представляет исходное метастабильное состояние пленок нанокристаллического сплава $\text{Co}_{50}\text{Pd}_{50}$, характеризующееся диффузным гало (рис.4). Высокое разрешение электронного микроскопа позволяет наблюдать расположение атомных комплексов. Необходимо указать, что превращение диффузное гало \rightarrow АВСАВСАВС также является сдвиговым, поскольку осуществляется в течение нескольких секунд (при облучении сфокусированным пучком электронов). Наличие диффузного гало на данных пленках позволяет заключить, что исходное состояние следует рассматривать как отдельный вид переходного мартенсита. Кристаллическая (дефектная) структура данного состояния представляет собой набор беспорядочно уложенных плотноупакованных наноплоскостей с ГЦК- либо ГПУ-симметрией. Таким образом, последовательность структурных превращений в нанокристаллических плен-

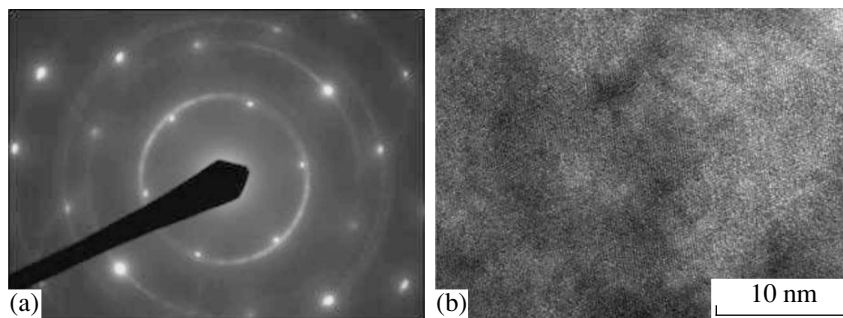


Рис.3. (а) Микроэлектронграмма локального участка пленки $\text{Co}_{52}\text{Pd}_{48}$ (диаметр апертурной диафрагмы 50 нм.) (b) атомная структура пленки сплава $\text{Co}_{52}\text{Pd}_{48}$ (ТП 110 °С)

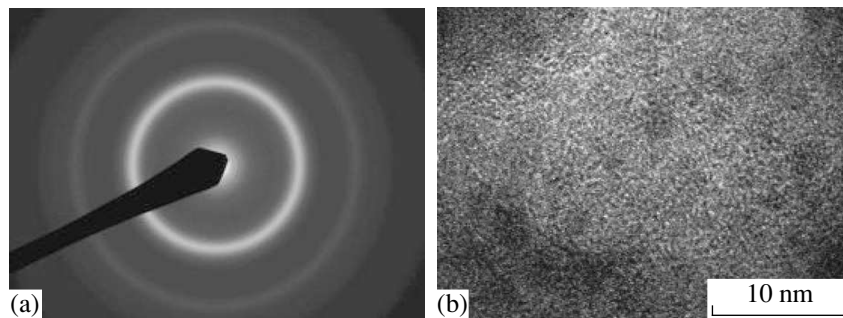


Рис. 4.(а) Дифракционная картина исходной пленки $\text{Co}_{50}\text{Pd}_{50}$ полученной при ТП = 150 °С (диаметр апертурной диафрагмы 50 нм). (b) Структура пленки $\text{Co}_{50}\text{Pd}_{50}$ полученной при ТП = 150 °С

как сплава $\text{Co}_{50}\text{Pd}_{50}$ диффузное гало → многослойная структура 2ГПУ (4Н-АВАСАВАС) → ГЦК (ГПУ) нужно рассматривать как превращения сдвигового типа, в результате которых осуществляется переход от разупорядоченной плотноупакованной структуры к известным плотноупакованным кристаллическим ГЦК-, ГПУ-структурам.

1. Е. М. Артемьев, А. С. Комалов, А. А. Смык, ФТТ **25**, 949 (1983).
2. Р. С. Исхаков, С. В. Столяр, Л. А. Чеканова и др., Письма в ЖЭТФ **72**, 457 (2000).
3. Б. И. Николин, Ю. Н. Макоган, ФММ **41**, 1002 (1976).
4. Т. Р. Anantharaman, Bull. Mater. Sci., **15**, 483 (1992).