

Дальнодействие химического взаимодействия в твердофазном синтезе: эффект Киркендала и твердофазные реакции в $\text{Cu}/\beta\text{-CuZn}$ и $\text{Cu}/\text{Fe}/\beta\text{-CuZn}$ пленочных системах

В. Г. Мягков^{*1)}, Л. Е. Быкова, Г. Н. Бондаренко^{+*}, Г. В. Бондаренко

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отд. РАН, 660036 Красноярск, Россия

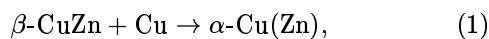
⁺ Институт химии и химической технологии Сибирского отд. РАН, 660036 Красноярск, Россия

^{*} Сибирский государственный аэрокосмический университет им. М.Ф. Решетнева, Красноярск, Россия

Поступила в редакцию 14 мая 2010 г.

Представлены экспериментальные результаты исследования твердофазной реакции Cu с β -латунью, связанной с эффектом Киркендала, в $\text{Cu}/\beta\text{-CuZn}$ и $\text{Cu}/\text{Fe}/\beta\text{-CuZn}$ пленочных системах. Показано, что температура иницирования твердофазного синтеза α -латуни на интерфейсе $\text{Cu}/\beta\text{-CuZn} \sim 200^\circ\text{C}$. Химически инертные барьерные слои Fe толщиной 420 нм и 850 нм, помещенные между Cu и $\beta\text{-CuZn}$ пленками, не подавляют твердофазный синтез α -латуни, а только увеличивают температуру иницирования до $\sim 250^\circ\text{C}$. Это указывает на дальнодействие химического взаимодействия между атомами Cu и Zn через химически инертный слой Fe . Рентгеновские фотоэлектронные исследования показывают миграцию атомов Zn из слоя $\beta\text{-CuZn}$ через Fe барьер в слой Cu . Результаты работы интерпретируются в предположении, что движущей силой миграции атомов Zn в эффекте Киркендала является сильное химическое взаимодействие между атомами Cu и Zn в Cu и $\beta\text{-CuZn}$ слоях, обусловленное синтезом α -латуни, а не случайное диффузионное блуждание, как принято считать в настоящее время.

Введение. Хорошо известна исключительная роль эффекта Киркендала в развитии современных представлений о диффузии в твердых телах. В экспериментах Киркендала изучалась диффузия Cu и Zn в композитах, состоящих из прутков β -латуни ($\beta\text{-CuZn}$), покрытых электролитическим слоем чистой меди. Для точной фиксации границы раздела β -латуни с медью химически инертная тонкая молибденовая проволока наматывалась на пруток из β -латуни. После продолжительных отжигов молибденовая проволока смещалась вместе с первоначальной границей раздела в сторону β -латуни. Взаимная диффузия Cu и Zn инициирует твердофазную реакцию:



в которой слой α -латуни ($\alpha\text{-Cu}(\text{Zn})$) рос на $\beta\text{-CuZn}/\text{Cu}$ интерфейсе и уменьшал толщину слоя β -латуни. Это возможно в том случае, если предположить, что диффузия цинка в медь превышает диффузию меди в β -латунь. Этот эффект был интерпретирован как прямое экспериментальное доказательство вакансионного механизма диффузии, а не прямого обмена атомами, как предполагалось ранее [1–3].

Дальнейшие экспериментальные исследования эффекта Киркендала привели к открытию пространственно-временных нестабильностей в движении инертных маркеров (плоскости Киркендала). В некоторых диффузионных парах происходит формирование двух или более плоскостей Киркендала [2]. Были предложены новые подходы в объяснении эффекта Киркендала. В частности, развиваются попытки объяснения эффекта Киркендала с динамической точки зрения [3].

Вследствие того, что одни атомы диффундируют быстрее, чем другие, а возникающие при этом вакансии двигаются в противоположном направлении и могут группироваться вместе, формируются пустоты, названные порами Киркендала (Kirkendall voids). И хотя многие факторы, контролирующие образование этих пор, точно не известны, вакансионный механизм часто привлекается для объяснения твердофазного синтеза полых наноструктур [4].

Современное объяснение эффекта Киркендала основано на том, что первичным является диффузия Zn из β -латуни в слой Cu и только вторичным – синтез α -латуни согласно реакции (1). Основная цель данной работы показать, что в экспериментах Киркендала движущей силой атомного переноса Zn из β -латуни в слой меди является не диффузия, определяемая разностью концентраций, а дальнодействующая

¹⁾ e-mail: miagkov@iph.krasn.ru

щее химическое взаимодействие между атомами Cu и Zn через формирующийся слой α -латуни, связанное с протеканием твердофазной реакции (1).

Образцы и методика эксперимента. В экспериментах использовались β -CuZn слои весового состава $\text{Cu}_{60}\text{Zn}_{40}$, полученные твердофазным синтезом двухслойных Zn/Cu пленок, осажденных на стеклянные подложки в вакууме 10^{-6} торр. Исходные Cu/Fe/ β -CuZn образцы изготавливались последовательным осаждением Fe и Cu слоев на предварительно приготовленную β -CuZn пленку. Для сравнения использовались также Cu/ β -CuZn образцы без диффузионного барьера (тонкопленочный аналог эксперимента Киркендала). Толщины слоев Cu и β -CuZn были 400–500 нм и 800–1000 нм, соответственно. Толщины химически инертного барьерного слоя Fe были взяты 420 и 850 нм. Исходные образцы отжигались в вакууме 10^{-6} торр в температурном диапазоне от 30 до 300 °C с шагом 30 °C и выдержкой при каждой температуре 60 мин. Для идентификации образующихся фаз использовался дифрактометр ДРОН-4-07 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение). Состав поверхности исследовался на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре SPECS. Спектры записывались при возбуждении линии Mg $K\alpha$ -анода рентгеновской трубки после очистки поверхности с помощью пучка ионов Ar^+ (5 кВ, 30 мкА) в течение 2 мин. Рентгеноспектральный флуоресцентный метод использовался для определения химического состава и толщины пленок. Измерения магнитного момента образца проводились на вращательном магнитометре в полях до 18 кЭ. Измерения электрического сопротивления выполнены четырехзондовым методом. Все измерения выполнены при комнатной температуре.

Экспериментальные результаты. В предварительных экспериментах было показано, что Cu и Zn не реагирует с Fe до температуры ~ 350 °C. Намагниченность двухслойных Zn/Fe пленок при этом не изменялась, дифрактограммы имели только пики от Zn и Fe и не содержали отражений от интерметаллических фаз. Более того, рентгенофлуоресцентный анализ показал полную десорбцию атомов Zn с поверхности Fe при температурах выше ~ 350 °C. Это согласуется с результатами работы [5], в которой наблюдалось перемешивание в диффузионных Zn/Fe парах выше 450 °C. Медь не реагирует с железом, так как система Fe–Cu имеет положительную энтальпию смешения, и перемешивание на Cu/Fe интерфейсе начинается только выше температуры эвтектидного распада 850 °C [6]. Важным результатом предварительных экспериментов является отсутствие атомного перемешивания на интерфейсах в пленочных сис-

темах Zn/Fe и Cu/Fe при отжигах до 350 °C. Это дает основание использовать буферный слой Fe между слоями Cu и β -CuZn для подавления реакции (1).

В первой серии экспериментов был исследован твердофазный синтез интерметаллических фаз Zn–Cu системы в двухслойных пленках Zn/Cu в зависимости от температуры отжига. Дифракционные картины исходных Zn/Cu образцов, полученных осаждением пленки Zn на слой Cu, уже при комнатной температуре содержали отражения от ε -CuZn₅ фазы вне зависимости от соотношения толщин. Это предполагает, что температура инициирования ε -CuZn₅ фазы лежит ниже комнатной температуры. Отжиг в температурном интервале $\sim (110 \div 130)$ °C показал синтез γ -Cu₅Zn₈ фазы в образцах с содержанием 45 \div 55 вес.% Cu, а в интервале 55 \div 65 вес.% Cu преимущественное формирование β -CuZn. Ранее ε -CuZn₅ и γ -Cu₅Zn₈ фазы были обнаружены во время старения при комнатной температуре в гальванических покрытиях Zn на Cu подложке [7]. Однако в интервале 55 \div 65 вес.% Cu появляются отражения, которые можно отнести к α_1 , β'_1 , β''_1 фазам (рис. 1а). Из этого следует, что γ -Cu₅Zn₈ и β -CuZn фазы имеют близкие или совпадающие температуры инициирования. Образовавшаяся β -CuZn фаза испытывает структурную нестабильность и частично превращается в бейнитную α_1 или в мартенситные β'_1 , β''_1 фазы. На образцы состава $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}$ ($x = 45 \div 65$ вес.%) осаждался слой Cu толщиной 400–500 нм, которого было достаточно для образования α -латуни. Все образцы после отжига при температуре 200 °C показали наличие в продуктах реакции только одной α -Cu(Zn) фазы. Важно заметить, что γ -Cu₅Zn₈, β -CuZn и α -Cu(Zn) фазы имеют разный цвет, поэтому их формирование легко наблюдать визуально. Эксперименты первой серии ясно показали, что сопутствующая эффекту Киркендала реакция (1) имеет низкую температуру инициирования, не превышающую 200 °C.

Во второй серии экспериментов для подавления реакции Киркендала (1) между слоями Cu и β -CuZn весового состава $\text{Cu}_{60}\text{Zn}_{40}$ помещались инертные слои Fe толщиной 420 и 850 нм. Полученные образцы Cu/Fe/ β -CuZn (рис. 1б) последовательно отжигались до инициирования твердофазной реакции (1), которая имела температуру инициирования $T_0 \sim 250$ °C. Температура инициирования определялась по изгибу кривой зависимости электрического сопротивления от температуры. Прохождение реакции при $T_0 \sim 250$ °C также легко наблюдать визуально, так как с обеих сторон Cu/Fe/ β -CuZn образец приобретает красноватый оттенок, характерный для α -латуни. Дифракционные картины подтверждают

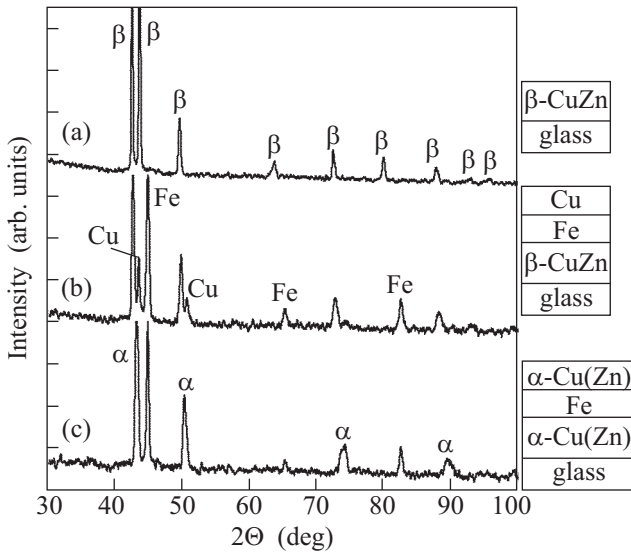


Рис.1. Диффрактограммы и схематические изображения: (а) – исходной β -CuZn пленки состава $\text{Cu}_{60}\text{Zn}_{40}$, (б) – после последовательного осаждения на нее барьерного слоя Fe (420 нм) и слоя Cu, (с) – после отжига Cu/Fe/ β -CuZn пленочной системы при 250 °С

формирование α -латуни по обе стороны Fe барьерного слоя (рис.1с).

Рентгеновские фотоэлектронные спектры исходных Cu/Fe/ β -CuZn пленок с барьерным слоем толщиной $d(\text{Fe}) = 420$ нм содержали линии только верхнего слоя металлического Cu, а также кислорода и углерода поверхностных загрязнений (рис.2а). После отжига при 250 °С спектры указывают на появление Zn в верхнем Cu слое (рис.2б). В спектре возникают линия Zn $2p_{3/2}$ с энергией связи 1021.8 эВ и оже-линия Zn $L_{3M_{4,5}M_{4,5}}$, которая расщеплена на компоненты с кинетическими энергиями примерно 988 и 992 эВ, принадлежащими оксиду и металлу соответственно. После 50 минут ионного травления Zn равной концентрации наблюдался по всей глубине (~ 100 нм) (рис.2б).

Для Cu/Fe/ β -CuZn пленок с барьерным слоем толщиной $d(\text{Fe}) = 850$ нм появление Zn в верхнем Cu слое наблюдалось после 3 ч отжига при 250 °С.

Намагниченность Cu/Fe/ β -CuZn пленок до и после обжига в пределах экспериментальной точности не изменялась. Это свидетельствует о том, что атомная миграция атомов Zn через слой Fe не приводит к формированию интерметаллических соединений или твердого раствора.

Обсуждение результатов. Приведенные выше результаты однозначно показывают, что химически нейтральный буферный слой Fe толщиной 420 и 850 нм не предотвращает реакцию (1), а лишь незначительно увеличивает температуру инициирования.

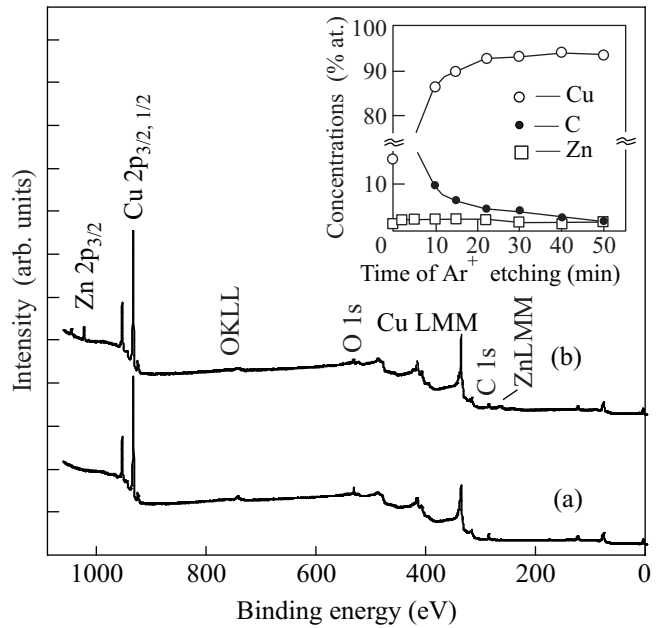


Рис.2. Рентгеновский фотоэлектронный спектр Cu/Fe/ β -CuZn пленочной системы с барьерным слоем Fe (420 нм): (а) – исходный образец и (б) – после отжига при 250 °С (во вставке приведены профили концентраций по глубине верхнего Cu слоя)

Так как атомы Zn в β -CuZn слое и атомы Cu в слое меди пространственно разделены химически инертным Fe барьером, то естественно предположить, что химическое взаимодействие между β -CuZn и Cu слоями распространяется через 850 нм инертный слой Fe, который в $\sim 1 \cdot 10^4$ раза больше длины обычной химической связи в металлах. Отсутствие миграции Cu и Zn в двухслойных Zn/Fe и Cu/Fe пленках и интенсивная миграция Zn в трехслойной Cu/Fe/ β -CuZn пленочной системе дает основание предложить новый взгляд на природу атомного переноса в эффекте Киркендала. Движущей силой атомной миграции является не случайное диффузионное блуждание атомов Zn, обусловленное разностью концентрации Zn в β -CuZn и Cu слоях, а сильное дальнедействующее химическое взаимодействие, связанное с синтезом α -Cu(Zn) фазы.

Хорошо известно, что эффект Киркендала был направлен на изучение диффузии в твердых телах, основные концепции которой были развиты для газов и жидкостей. Однако диффузионное перемешивание в газах и жидкостях не сопровождается реакцией. В твердом состоянии процесс диффузии часто заканчивается образованием новых соединений и твердых растворов. Результаты данной работы предполагают, что атомный перенос в твердом состоянии включает в себя два основных процесса. Первый – клас-

сическая диффузия по границам зерен и дислокациям, создающая поток атомов в направлении уменьшения концентрации. Второй – направленная миграция атомов для формирования нового соединения, созданная сильным притягивающим взаимодействием между реагирующими атомами (молекулами), которое разрывает старые химические связи в исходных реагентах и создает их направленный перенос навстречу друг другу через слой продукта реакции. Коэффициент диффузии при низких температурах крайне мал. Экстраполяция коэффициента диффузии Zn в Fe с высоких температур к 200°C дает значение $D_{\text{diffusion}} < 10^{-26} \text{ м}^2/\text{с}$ [8]. Согласно изложенным выше экспериментальным данным, эффективный коэффициент диффузии Zn через Fe барьер, вызванный реакцией (1), $D_{\text{reaction}} = d^2/t \sim 10^{-16} \text{ м}^2/\text{с}$. Сравнение коэффициентов диффузии $D_{\text{diffusion}} \ll D_{\text{reaction}}$ подтверждает доминирующую роль атомного переноса под действием реакции (1) над переносом, вызванным случайным диффузионным блужданием атомов под действием градиента концентрации.

Уникальной особенностью протекания твердофазных реакций в двухслойных тонких пленках и мультислоях является образование на интерфейсе только одной (первой) фазы, которая начинает формироваться только при нагреве выше температуры иницирования T_0 . Дальнейшее увеличение температуры приводит к последовательному формированию других фаз (фазовой последовательности) [9]. В настоящее время нет никаких первопринципных предположений по поводу обоснования первой фазы, фазовой последовательности и их температур иницирования. Представленные результаты показали, что твердофазная реакция между Cu и Zn начинается при температуре ниже комнатной с формированием первой $\epsilon\text{-CuZn}_5$ фазы и фазовая последовательность заканчивается синтезом $\alpha\text{-Cu}(\text{Zn})$ фазы, имеющей температуру иницирования $T_0 < 200^\circ\text{C}$. Следовательно, чтобы изучать диффузию под действием градиента концентрации, температурные отжижки в эффекте Киркендала надо проводить при температурах ниже 200°C . Во всех трех экспериментах Киркендала температуры отжигов были $450, 780, 785^\circ\text{C}$, соответственно, которые значительно превышают температуру $T_0(\alpha\text{-Cu}(\text{Zn}))$. Все это доказывает, что химическое взаимодействие является основным фактором миграции атомов Zn из $\beta\text{-CuZn}$ в слой Cu в эффекте Киркендала.

На межатомных расстояниях прямые электронные взаимодействия формируют химические связи, которые быстро падают с увеличением расстояния. Однако это несовместимо с далекодействием хими-

ческого взаимодействия, наблюдаемого в данной работе. Тем не менее, эффекты далекодействия с различной степенью объяснения доказательно установлены и обсуждаются в различных областях физики конденсированного состояния. Основными из них являются: ориентированный рост через аморфные буферные слои [10], далекодействующее влияние ионной имплантации на структуру и свойства полупроводниковых и металлических материалов [11,12], далекодействие капиллярных взаимодействий в жидких пленках [13], далекодействие атомных взаимодействий в плавлении металлических поверхностей [14], далекодействие взаимодействия между адсорбатами на металлических поверхностях [15] и т.д. Новым направлением атомной физики является экспериментальное изучение и теоретическое обоснование образования фотоассоциацией чисто далекодействующих (purely long-range) ультрахолодных молекул [16], где получены гигантские гелиевые димеры с расстояниями между ядрами $1150\alpha_0$ ($\alpha_0 \approx 0.053 \text{ нм}$ – радиус Бора) [17]. Эти аргументы предполагают, что эффекты далекодействия могут лежать в основе химического взаимодействия атомов, находящихся в реакционном состоянии.

Недавно мы показали далекодействие химического взаимодействия в Ni/Ag/Fe [18], Cu/Co/Au [19], Cd/Fe/Au [20] пленочных системах. Результаты спектроскопии и фотоэлектронных исследований показали, что во всех этих системах через барьерный слой мигрируют преимущественно (возможно только) атомы одного сорта. Анализ показывает, что такими атомами являются атомы металлов, имеющих низкую температуру плавления. Доминирующая миграция только одного сорта атомов во время твердофазной реакции наблюдается во многих исследованиях [21]. Эти данные согласуются с представленными экспериментальными результатами, в которых наблюдается миграция атомов Zn через инертную буферную прослойку Fe в верхний слой меди и с основным выводом экспериментов Киркендала, констатирующим более быструю диффузию атомов Zn в Cu, чем атомов Cu в β -латунь.

Заключение. Лежащая в основе эффекта Киркендала твердофазная реакция меди с β -латунью в Cu/ β -CuZn и в Cu/Fe/ β -CuZn пленочных системах с инертным барьерным слоем Fe была изучена методами рентгеновской дифракции, фотоэлектронной спектроскопии и магнитноструктурными измерениями. Формирование α -латуни в независимости от толщины Fe барьера убедительно доказывает, что движущей силой миграции атомов Zn из β -латуни в слой Cu является сильное далекодействующее хи-

мическое взаимодействие, связанное с синтезом α -Cu(Zn) фазы, а не диффузионный поток, вызванный градиентом концентрации, как это сейчас общепринято считать. Представленные данные и анализ твердофазных реакций с диффузионными барьерами позволяют сделать беспрецедентный вывод о решающей роли дальнего действия химического взаимодействия в атомной миграции в твердом состоянии при низкотемпературных твердофазных превращениях и реакциях.

Авторы благодарят Ю.Л. Михлина за измерения рентгеновских фотоэлектронных спектров и за полезные обсуждения.

Работа выполнена при финансовой поддержке АВ-ЦП "Развитие научного потенциала высшей школы (2009–2010 годы), проект № 2.1.1/4399.

1. H. Nakajima, JOM **49**, 15 (1997).
2. A. A. Kodentsov, A. Paul, M. J. H. van Dal et al., Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. **33**, 210 (2008); A. Paul, *PhD thesis*, Technische Universiteit Eindhoven, The Netherlands, 2004.
3. T. N. Narasimhan, Current Science **93**, 1257 (2007).
4. Y. Yin, R. M. Rioux, C. K. Erdonmez et al., Science **304**, 711 (2004); H. J. Fan, M. Knez, R. Scholz et al., Nature Mater. **5**, 627 (2006); C. Yan and D. Xue, Adv. Mater. **20**, 1055 (2008); Li. Wang, B. Peng, X. Guo et al., Chem. Commun. **12**, 1565 (2009).
5. P. Shewmon, M. Abbas, and G. Meyrick, Metall. Trans. A **17**, 1523 (1986).
6. V. G. Myagkov, O. A. Bayukov, L. E. Bykova, and G. N. Bondarenko, J. Magn. Magn. Mater. **321**, 2260 (2009).
7. R. Juskenas, V. Pakstas, A. Sudavicius et al., Appl. Surf. Sci. **229**, 402 (2004); V. Simic and Z. Marinkovic, J. Mater. Sci. **33**, 561 (1998).
8. Л. Н. Лариков, В. И. Исаичев, *Структура и свойства металлов и сплавов. Диффузия в металлах и сплавах*, Киев: Наукова думка, 1987.
9. E. G. Colgan, Mater. Sci. Rep. **5**, 1 (1990); R. Pretorius, C. C. Theron, A. Vantomme, and J. W. Mayer, Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. **24**, 1 (1999); T. Laurila and J. Molarius, Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. **28**, 185 (2003); S. Zhang and M. Östling, Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. **28**, 1 (2003).
10. Г. И. Дистлер, В. П. Власов, Ю. М. Герасимов, *Декорирование поверхности твердых тел*, М.: Наука, 1976.
11. А. Н. Диденко, Ю. П. Шаркеев, Э. В. Козлов, А. И. Рябчиков, *Эффекты дальнего действия в ионно-имплантированных металлических материалах*, ЗАО ИНТЛ, Томск, 2004.
12. Д. И. Тетельбаум, Ю. А. Менделеева, А. Ю. Азов, Письма в ЖТФ **30**, 59 (2004).
13. R. Di Leonardo, F. Saglimbeni, and G. Ruocco, Phys. Rev. Lett. **100**, 106103 (2008).
14. B. Pluis, T. N. Taylor, D. Frenkel, and J. F. van der Veen, Phys. Rev. B **40**, 1353 (1989).
15. N. Knorr, H. Brune, M. Epple et al., Phys. Rev. B **65**, 115420 (2002); S. U. Nanayakkara, E. C. H. Sykes, L. C. Fernández-Torres et al., Phys. Rev. Lett. **98**, 206108 (2007).
16. K. M. Jones, E. Tiesinga, P. D. Lett, and P. S. Julienne, Rev. Mod. Phys. **78**, 483 (2006).
17. J. Léonard, M. Walhout, A. P. Mosk et al., Phys. Rev. Lett. **91**, 073203 (2003).
18. В. Г. Мягков, В. С. Жигалов, Л. Е. Быкова и др., ДАН **410**, 187 (2006); V. G. Myagkov, V. S. Zhigalov, L. E. Bykova, and G. N. Bondarenko, Int. J. SHS **18**, 117 (2009).
19. В. Г. Мягков, Ю. Л. Михлин, Л. Е. Быкова и др., Письма в ЖЭТФ **90**, 121 (2009).
20. В. Г. Мягков, Ю. Л. Михлин, Л. Е. Быкова и др., ДАН **431**, 211 (2010).
21. C. M. Comrie and R. T. Newman, J. Appl. Phys. **79**, 153 (1996); K. S. Chi and L. J. Chen, J. Appl. Phys. **92**, 927 (2002); Y. Jiang, Q. Xie, Ch. Detavernier et al., J. Appl. Phys. **102**, 033508 (2007); P. Casey and G. Hughes, J. Appl. Phys. **107**, 074107 (2010).