

ТВЕРДОФАЗНЫЕ РЕАКЦИИ, САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ И ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД ПОРЯДОК – БЕСПОРЯДОК В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ

В.Г.Мягков, Л.Е.Быкова, Г.Н.Бондаренко, В.С.Жигалов, А.И.Польский,
Ф.В.Мягков*

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

**Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН
660036 Красноярск, Россия*

Поступила в редакцию 19 января 2000 г.

Представлены экспериментальные результаты исследования самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в двухслойных Cu/Au тонкопленочных системах. Показано, что температура иницирования синтеза в пленках Cu/Au определяется температурой фазового перехода порядок – беспорядок системы Cu–Au. Установлено, что температура перехода порядок – беспорядок в тонких пленках ниже, чем в массивных образцах. Предполагается, что температуры иницирования твердофазных реакций в тонких пленках могут быть связаны с температурами структурных фазовых превращений.

PACS: 81.30.Nd, 82.65.-i

Твердофазные реакции в тонких пленках происходят при значительно более низких температурах, чем в массивных образцах. Большинство твердофазных реакций протекает на границе раздела тонких пленок уже при температурах 400 – 800 К, см., например, [1, 2]. Однако формирование соединений на контактной поверхности при длительном старении возможно и при комнатной температуре [3]. Считается, что основным механизмом твердофазных реакций в тонких пленках является диффузия вдоль границ зерен, которая на несколько порядков больше объемной диффузии. Поэтому диффузия по границам зерен и высокая дефектность тонких пленок позволяет создать значительный массоперенос вещества при низких температурах [1]. Образование соединений при твердофазных реакциях в тонких пленках проходит в неравновесных условиях, поэтому при анализе состава и температуры образования продуктов реакции равновесная диаграмма состояния практически не используется. В прикладных целях во многих случаях важно знать температуру образования соединений, так как тонкопленочные технологии широко используются в устройствах микроэлектроники. Часто эти устройства изготавливаются и эксплуатируются при температурах, близких к температурам иницирования в тонкопленочных элементах твердофазных реакций. Среди множества твердофазных реакций в тонких пленках существует класс, где эти реакции протекают в процессе быстрого температурного отжига (см., например, [4]). Быстрый температурный отжиг заключается в быстром нагреве пленочных образцов до некоторой температуры, отжигом при ней в течение 1 – 100 с с последующим охлаждением и является частью быстрой изотермической обработки [5]. В работах [6, 7] показано, что твердофазные реакции в тонких пленках могут проходить в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). СВС в двухслойных тонких пленках инициируется, когда

температура образца T_S превысит температуру иницирования T_0 ($T_S > T_0$). СВС представляет волну поверхностного горения, которая распространяется по пленочной поверхности. При температуре, близкой к температуре иницирования, скорость фронта СВС $\sim (2 \div 10) \cdot 10^{-2}$ м/с. Поэтому для образцов, используемых в экспериментах, время прохождения волны СВС равно $5 \div 15$ с. Это предполагает, что многие твердофазные реакции, проходящие при быстром температурном отжиге, являются СВС-реакциями. СВС в тонких пленках бывает двух видов. В первом, так же как и в СВС на порошках, в продуктах реакции образуются соединения и существует только одна волна СВС. В СВС второго вида после прохождения волны горения при $T_S > T_0$ и с понижением температуры пленки ниже температуры иницирования $T_S < T_0$ по образцу в порядке, обратном фронту СВС, распространяется второй фронт, после которого в образце наступает фазовое расслоение. В работах [8,9] СВС второго вида назван множественным СВС (МСВС). МСВС представляет собой обратимый структурный фазовый переход и соответствует переходу через температуру эвтектики T_E^M массивных образцов [9]. Однако аналог температуры T_E^M в пленочном состоянии T_E^f меньше температуры эвтектики T_E^M массивных образцов ($T_E^f < T_E^M$). Вероятно, сильный теплоотвод в подложку уменьшает температуры твердофазных превращений в тонких пленках. Неожиданным является то, что множественный СВС проходит в твердой фазе и обладает крайне низкой энергией активации [10]. При этом формирование соединений проходит при температуре иницирования СВС $T_0 = T_E^f$. Предполагается, что механизм фазового расслоения, образующегося после прохождения фронта множественного СВС, связан с механизмами фазового расслоения, возникающими при эвтектической кристаллизации, эвтектоидном и спинодальном распадах [9]. Полученный результат предполагает, что образование соединений в тонких пленках может происходить и при других обратимых твердофазных превращениях, из которых наиболее распространенным является фазовый переход порядок – беспорядок.

Работа посвящена исследованию СВС в двухслойных пленках, для которых продукты реакции имеют фазовый переход порядок – беспорядок. Для исследования выбрана классическая в явлении упорядочения система Cu–Au. Цель работы показать, что температура иницирования твердофазных реакций T_0 между слоями золота и меди определяется температурой Курнакова T_k для данной массивной системы Cu–Au. Особенность системы Cu–Au [11,12] состоит в том, что упорядоченные фазы CuAu |(сверхструктура $L1_0$) и Cu₃Au| (сверхструктура $L1_2$) в зависимости от концентрации с повышением температуры в узком температурном интервале $25 \div 80$ К образуют модулированные структуры CuAu|| и Cu₃Au||. Так CuAu|| является одномерной модулированной структурой, состоящей из десяти тетрагональных ячеек CuAu|, ориентированно расположенных вдоль оси b . Из диаграммы фазового равновесия [11] видно, что в концентрационном интервале $40 \div 60$ ат.%Au температура Курнакова T_k меняется от 510 до 683 К. Важно заметить, что, кроме явления упорядочения, в системе Cu–Au не существует других твердофазных структурных превращений.

В экспериментах образцы представляли собой тонкопленочные системы, состоящие из последовательно осажденных слоев меди и золота на стеклянные слюдяные подложки, а также на свежесколотую поверхность MgO(001). Для создания монокристаллических слоев на поверхности MgO(001) первые слои осаждались при темпе-

ратуре $T_S = 500$ К. Чтобы избежать реакции между слоями, температура напыления второго слоя была взята равной комнатной. Толщины слоев были выбраны так, чтобы полностью прореагировавшие образцы попадали в область $40 \div 60$ ат. % Au. Полученные образцы Au/Cu помещали на нагреватель и нагревали со скоростью не менее 20 К/с до температуры инициирования СВС T_0 , которая оказалась равной $520 \div 540$ К. Температура инициирования $T_0 = 520 \div 540$ К не зависела от толщины каждого слоя, которые в прореагировавшем образце определяют концентрацию. В образцах на стеклянных слюдяных подложках реакция СВС носила слабо выраженный автоволновой характер. Коэффициент отражения от поверхности образца изменялся, что позволяло наблюдать ход реакции визуально. Для образцов на подложке MgO(001) прохождение реакции СВС было слабо заметным, поэтому эти образцы подвергались быстрому температурному отжигу, включавшему нагрев до $T_s = 570$ К $> T_0$, выдержке при этой температуре в течение 15 с (это время необходимо для прохождения реакции) и медленному охлаждению со скоростью ~ 0.05 К/с.

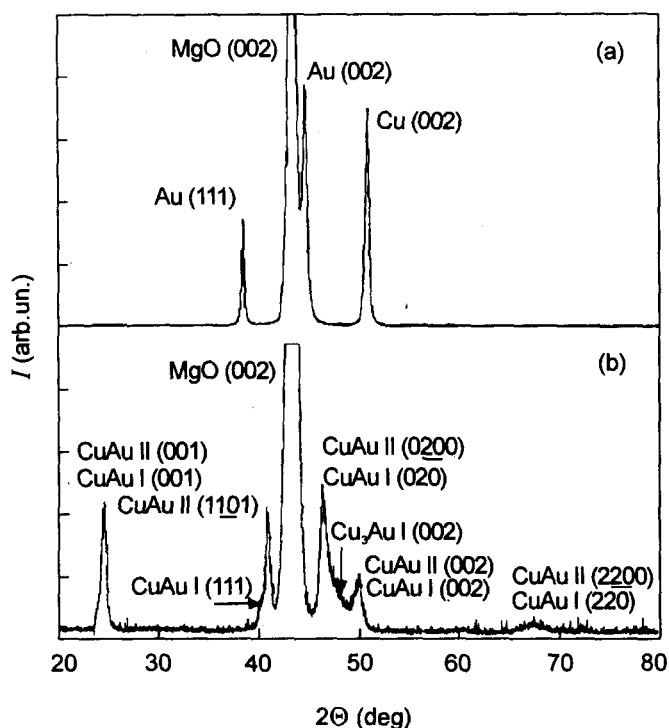


Рис.1. Дифрактограммы Au(80 нм)/Cu(55 нм)/MgO(001) двухслойного пленочного образца, а – исходный образец, б – после цикла быстрого температурного отжига

На рис.1 показаны дифрактограммы образца Au(80 нм)/Cu(55 нм)/MgO(001), что приблизительно соответствует атомному отношению 1:1 золота к меди в продуктах реакции. Исходные образцы состояли из эпитаксиального слоя Cu с ориентацией (001), параллельной поверхности MgO(001). Верхний слой Au рос с двумя преимущественными ориентациями (001) (111) (рис.1а). После реакции отражения от Au и Cu исчезли. Это означает, что слои прореагировали полностью. Дифракционная картина образцов Au(80 нм)/Cu(55 нм)/MgO(001) после реакции содержит отражения от упорядоченной тетрагональной фазы CuAuI с ориентациями (001), (111), (010) и (110), а также отражения от орторомбической CuAuII фазы с ориен-

тациями (100), (1101), (0100) и (1100), параллельными поверхностями (001)MgO. Формирование фазы Cu_3Au с ориентацией (100) возможно в продуктах реакции (рис.1b). В целом, в данной концентрационной области образуются соединения, соответствующие равновесной диаграмме состояния [12]. На рис.2 представлена температурная зависимость относительного электросопротивления $R(T_S)$ двухслойного $\text{Au}(80\text{ нм})/\text{Cu}(55\text{ нм})/\text{MgO}(001)$ образца от температуры подложки T_S для трех последовательных циклов быстрого температурного отжига.

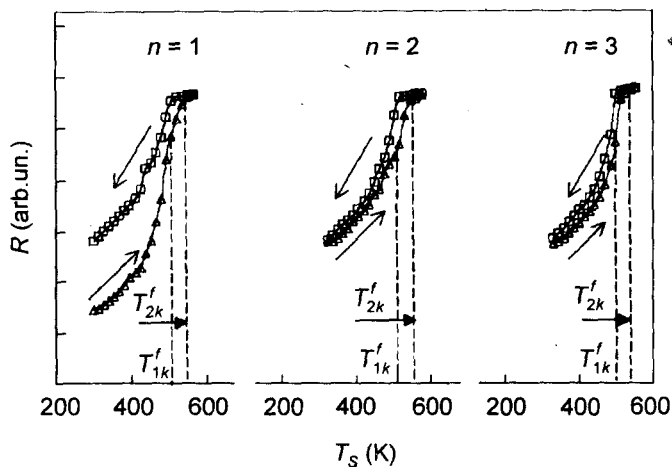


Рис.2. Зависимость электросопротивления $R(T_S)$. $\text{Au}(80\text{ нм})/\text{Cu}(55\text{ нм})/\text{MgO}(001)$ двухслойного пленочного образца от температуры подложки T_S для трех последовательных циклов быстрого температурного отжига. Изменения плавного хода $R(T_S)$ в температурном интервале $(T_{1k}^f, T_{2k}^f) = 520 \div 540\text{ К}$ в первом цикле связано с синтезом между слоями Au и Cu. Эти изменения в последующих циклах отражают фазовый переход порядок - беспорядок в сплаве AuCu

Измерение электросопротивления $R(T_S)$ (рис.2) показало изменение плавного хода $R(T_S)$ при $T_S = T_0 \sim 530\text{ К}$, которое при $n = 1$ является результатом прохождения СВС в пленочном образце. В следующих циклах $n > 1$ изменения плавного хода зависимости $R(T_S)$ при $T_S \sim 530\text{ К}$ остаются. Однако они являются следствием перехода порядок - беспорядок в $\text{CuAu}|$ и $\text{CuAu}||$. В области реакции СВС и перехода порядок - беспорядок наблюдается незначительный гистерезис электросопротивления, который характерен для перехода порядок - беспорядок. Наклон ветвей гистерезиса к оси T_S в температурном интервале (T_{1k}^f, T_{2k}^f) , видимо, соответствует обратимым структурным переходам $\text{CuAu}| \Leftrightarrow \text{CuAu}||$, а температура T_{2k}^f - $\text{CuAu}|| \Leftrightarrow \gamma$ - твердый раствор. Из рис.2 следует, что температура синтеза T_0 между тонкими слоями Cu и Au совпадает с температурой Курнакова T_{2k}^f CuAu пленок ($T_0 = T_{2k}^f$). Однако температура T_{2k}^f для пленок эквиатомного состава, исследуемых в данной работе, оказался ниже температуры Курнакова массивных образцов ($T_{2k}^f < T_k$). Объяснение может заключаться в том, что температурный ход точки Курнакова в тонких пленках не зависит от концентрации и ниже аналогичной зависимости для массивных образцов, так же как температура T_E^f ниже температуры эвтектики T_E^M . Альтернативное объяснение заключается в том, что между слоями золота и меди возникает синтез при температуре, которая на диаграмме состояния соответствует минимальной температуре перехода порядок - беспорядок. Зависимости $R(T_S)$, приведенные на рис.2, аналогичны изменению электросопротивления от температуры подложки для разных циклов инициирования фронтов МСВС [9]. В работах [6, 7] было показано, что СВС инициируется в тонких двухслойных пленках также при осаждении одного слоя на другой, если температура подложки T_S при напылении второго слоя превос-

ходит температуру иницирования ($T_S > T_0$). В этом случае в Au/Cu пленочных системах синтез происходит с той же температурой иницирования $T_0 = 520 \div 540$ К. Надо заметить, что таким способом на свежем сколе (001)NaCl получались образцы в ранних работах по исследованию длиннопериодического упорядочения в CuAu|| [13]. Однако связи температуры иницирования синтеза T_0 между пленкой Au и осаждающейся сверху пленкой Cu с температурой упорядочения замечено не было. Диаграммы равновесия систем Co-Pt и Au-Cu схожи в области эквипотенциального состава. Температура Курнакова в области гомогенности упорядоченной фазы CoPt изменяется от 750 К до 1070 К с максимальным значением, соответствующим стехиометрическому составу. Твердофазные реакции в Co/Pt/MgO(001) мультислойных иницируются при температурах $T > 750$ К с образованием упорядоченной CoPt фазы [14]. В работе [15] показано, что твердофазные реакции в двухслойных и мультислойных Co/Pt пленках проходят в режиме СВС с температурой иницирования $T_0 = 770 \text{ К} \div 820 \text{ К}$, которая совпадает с температурой упорядочения фазы CoPt [16]. Это предполагает, что температура иницирования синтеза между слоями в Co/Pt, так же как и в пленках Au/Cu, определяется температурой Курнакова. Из вышесказанного следует, что и для пленочных систем, в которых наблюдаются твердофазные реакции, температуры иницирования могут быть связаны не только с температурой перехода порядок – беспорядок продуктов реакции, но и с температурами других структурных фазовых превращений.

Таким образом, показано, что температура иницирования в Au/Cu пленочных системах определяется температурой Курнакова системы Au-Cu. Это предполагает одинаковые химические механизмы упорядочения и синтеза, имеющие дальнедействующий характер. Эти дальнедействующие силы вместе с силами упругости могут быть ответственны за построение длиннопериодических модулированных фаз, наблюдаемых при упорядочении, спинодальном и эвтектоидном распадах, в политипных структурах и т.д. Результаты работы могут иметь практическое значение, так как на основе диаграммы фазового равновесия можно определять виды твердофазных реакций и температуры их иницирования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант #99-03-32184).

-
1. Тонкие пленки. Взаимная диффузия и реакции, под ред. Дж.Поута, К.Ту, Дж.Мейера, М.: Мир, 1982.
 2. L.A.Clevengen, B.Arcort, W.Ziegler et al., J. Appl. Phys. **83**, 90 (1998); M.Zhang, W.Yu, W.H.Wang et al., J. Appl. Phys. **80**, 1422 (1996); J.D.Guo, F.M.Pan, M.S.Feng et al., J. Appl. Phys. **80**, 1623 (1996); H.S.Venugopalan, S.E.Mohney, B.P.Luther et al., J. Appl. Phys. **82**, 650 (1997); J.S.Huang, K.N.Tu et al., J. Appl. Phys. **82**, 639 (1997); W.H.Wang, W.K.Wang et al., J. Appl. Phys. **76**, 1578 (1994); B.I.Boyanov, D.T.Goeller, D.E.Sayers et al., J. Appl. Phys. **84**, 4285 (1998); Q.Z.Liu, L.S.Yu, F.Denf et al., J. Appl. Phys. **84**, 881 (1998); J.P.Gambino, B.Cunningham, P.DeHaven et al., J. Appl. Phys. **82**, 6073 (1997); L.Balazs, V.Freury, F.Duclos et al., Phys. Rev. **E54**, 599 (1996).
 3. V.Simic and Z.Marincovic, J. Mater. Sci. **33**, 561 (1998).
 4. L.J.Chen, I.W.Wu, J.J.Chu et al., Appl. Phys. **63**, 2778 (1988); E.G.Colgan, C.Cabral, Jr., and D.E.Kotecki, J. Appl. Phys. **77**, 614 (1995).
 5. R.Singh, J. Appl. Phys. **63**, R59 (1988).
 6. В.Г.Мягков, Л.Е.Быкова, ДАН **354**, 777 (1997).
 7. В.Г.Мягков, В.С.Жигалов, Л.Е.Быкова, В.К.Мальцев, ЖТФ **68**, 58 (1998).
 8. В.Г.Мягков, ДАН **364**, 330 (1999).
 9. В.Г.Мягков, Л.Е.Быкова, Г.Н.Бондаренко, ЖЭТФ **115**, 1754 (1999).

10. В.Г.Мягков, Л.Е.Быкова, ДАН (в печати).
11. Ч.С.Барретт, Т.Б.Массальский, *Структура металлов*, ч.1, М.: Metallurgia, 1984, с.352 (C.S.Barretti, T.B.Massalski, *Structure of metals. Crystallographic Methods, Principles and Data*, Third Revised Edition, Pergamon Press, Oxford - New York - Toronto - Sydney - Paris - Frankfurt, 1982).
12. Н.М.Матвеева, Э.В.Козлов, *Упорядоченные фазы в металлических системах*, М.: Наука, 1989, с.247.
13. H.Sato and R.S.Toth, *Phys. Rev.* **124**, 1833 (1961).
14. В.М.Лайрсон, М.Р.Високай, Р.Синклер, and В.М.Клемнс, *J. Magn. Magn. Mater.* **126**, 577 (1993). В.М.Лайрсон and В.М.Клемнс, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 1438 (1993).
15. В.Г.Мягков, Л.А.Ли, Л.Е.Быкова и др., ФТТ (в печати).
16. К.Бармак, Р.А.Ристау, К.Р.Колфи et al., *J. Appl. Phys.* **79**, 5330 (1996).