

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ И ФОРМИРОВАНИЕ КВАЗИКРИСТАЛЛОВ В ДВУХСЛОЙНЫХ Al/Mn ТОНКИХ ПЛЕНКАХ

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

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

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

Поступила в редакцию 9 июня 1998 г.

Исследуется самораспространяющийся высокотемпературный синтез в двухслойных Al/Mn тонких пленках. Обнаружено, что квазикристаллическая фаза образуется после прохождения по образцу самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Показано, что после многократного инициирования ($n > 5$) в образце самораспространяющегося высокотемпературного синтеза квазикристаллическая фаза превращается в стабильную Al_8Mn фазу. Предполагается, что и в других пленочных системах самораспространяющийся высокотемпературный синтез может играть основную роль в формировании квазикристаллов.

PACS: 61.44.+p, 82.65.-i

После открытия квазикристаллической фазы в Al – Mn сплаве [1] появились работы, описывающие формирование этой фазы в Al/Mn тонких пленках путем ионного облучения [2,3], а также имплантацией марганца в пленку алюминия [4]. Квазикристаллы в других системах также исследуются либо на лентах, либо на пленках. При этом кинетика формирования квазикристаллической фазы во многом не ясна. В связи с этим условия, при которых формируется квазикристаллическая фаза, являются результатом опытного поиска.

Работа посвящена исследованию самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в двухслойных Al/Mn тонких пленках и определению условий, при которых в них формируется икосаэдральная квазикристаллическая фаза (i -фаза). СВС на порошках используется для получения различных соединений и достаточно хорошо изучен [5,6]. СВС на пленках обладает отличительными особенностями от СВС на порошках и только становится объектом исследований [7,8]. Образцы для исследования СВС в тонких пленках представляют собой слои реагентов толщиной до 500 нм, нанесенные последовательно на подложку. Инициирование СВС происходит, когда температура образца T_n превысит температуру инициирования T_0 . При этом фронт горения распространяется по поверхности пленочного образца [7,8]. Существенной особенностью СВС в тонких пленках является то, что он может быть двух видов. Первый состоит в том, что после прохождения волны СВС реакция заканчивается образованием соединений. Примером этого вида является система Al – Ni, где в результате прохождения фронта СВС формируется фаза Ni_2Al_3 и нет следов от чистых Ni и Al [8]. Второй заключается в том, что после прохождения волны СВС по поверхности образца проходит вторая волна. Результатом прохождения второй волны является фазовое расслоение на исходные реагенты. При этом в образце могут образоваться метастабильные фазы. СВС второго вида возникает в Al/Ge пленках, где продукты реакции содержат в основном твердые растворы Al

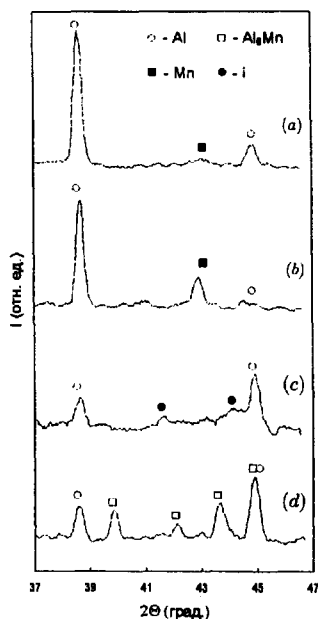
и Ge и образуется незначительное количество метастабильной AlGe фазы [8]. Температура появления фронта фазового расслоения T_p совпадает с температурой иницирования T_0 ($T_p = T_0$). Так как фазовое расслоение возникает при температуре подложки $T_n < T_0$, то в этом образце снова можно иницировать СВС, нагревая его выше температуры T_0 . Из этого следует, что СВС на одном и том же образце можно иницировать несколько раз. После первого иницирования СВС создает эффект перемешивания слоев реагентов. Для Al/Ge пленок температура $T_0 = 600 \div 550$ К. Система Al-Ge имеет простую фазовую диаграмму эвтектического типа с температурой эвтектики $T_E = 697$ К. Микроструктура Al/Ge пленок после прохождения волны СВС состоит из кластеров, имеющих плотно ветвистую морфологию (ПВМ-кластеры). ПВМ-кластеры исследуются во многих естественных науках и кинетика их образования широко изучается. В Al/Ge пленках ПВМ-кластеры представляют собой фракталы (с фрактальной размерностью $d_f = 2$ и состоящие из твердого раствора германия), помещенные в алюминиевую матрицу [8]. Фазовое расслоение на фрактальные кластеры, ПВМ-кластеры, которые содержат в основном германий, и монокристаллическую матрицу алюминия в Al-Ge пленках идет из аморфной фазы. Предлагаются различные модели, объясняющие фазовое расслоение. Однако его микромеханизмы остаются неясными (см. ссылки в [8]). Предполагается, что многократное иницирование СВС в тонких пленках является аналогом многократного перехода через температуру эвтектики в массивных образцах. Весьма неожиданным является то, что СВС и фазовое расслоение в тонких пленках происходят в твердой фазе в отличие от эвтектического расслоения, которое идет из жидкой фазы.

Al/Mn пленки получали последовательным напылением тонких слоев марганца, затем алюминия на стеклянные подложки. Отношение толщины слоя алюминия d_{Al} к толщине марганца d_{Mn} бралось $d_{Al} : d_{Mn} = 7 : 1$, что соответствует ~ 14 ат.% Mn в образце. Общая толщина пленки лежала в пределах $200 \div 800$ нм. Особенности получения пленочных образцов и способ иницирования в них СВС описаны в работах [7,8]. СВС в Al/Mn пленках относится ко второму типу и протекает аналогично СВС в Al/Ge образцах. Температура иницирования T_0 была выше, чем в Al/Ge пленках, и лежала в интервале $750 \div 800$ К. Особенности движения фронта СВС и фронта фазового разложения легко наблюдать визуально. Однако, после $n \sim 10$ циклов они становятся слабо заметными. Скорость фронта фазового расслоения V_p сильно растет с увеличением степени переохлаждения $\Delta T = T_0 - T_n$, где T_n – температура подложки. В опытах использовались два крайних значения V_p , которые позволяли экспериментальные условия:

$$V_p^{min} = (1 - 2) \cdot 10^{-3} \text{ м/с} \quad \text{и} \quad V_p^{max} = (0.1 - 0.2) \text{ м/с.}$$

В работе [9] проиницированы все отражения от квазикристаллической фазы и полученные рентгенографические данные хорошо соответствуют наблюдаемой дифракционной картине. В данной работе квазикристаллическая фаза, возникающая после прохождения волны СВС в Al(90 нм)/Mn(630 нм) образце, определялась по двум наиболее сильными отражениям: $d_1 = 0.217$ нм, $d_2 = 0.2065$ нм. Образующиеся в процессе синтеза фазы идентифицировали на приборе ДРОН-4-07 при комнатной температуре (CuK $_{\alpha}$ -излучение). На рисунке представлены фрагменты дифрактограмм, полученных от образца Al(90 нм)/Mn(630 нм) до и после СВС. Исходный образец (рис. а) содержит аморфный слой α -Mn (расширенный пик с $d = 0.210$ нм) и

поликристаллическую пленку Al. Фазовый состав после СВС зависит как от скорости движения фронта фазового разложения V_p , так и числа n -циклов СВС. При $n = 1$ и $V_p^{max} = (0.1 - 0.2)$ м/с (рис. b) образец содержит поликристаллические алюминий и марганец. При малых скоростях $V_p^{max} = (1 - 2) \cdot 10^{-3}$ м/с и $n = 1$ (рис. c) дифрактограмма содержит рефлексы от поликристаллического алюминия и икосаэдральной квазикристаллической фазы (i -фаза). Интенсивность отражений от алюминия и марганца падает по сравнению с исходным образцом, что предполагает образование значительной части квазикристаллической фазы. При скоростях же V_p^{max} и $n = 1$ марганец кристаллизуется, однако квазикристаллическая фаза не успевает образоваться. Дифракционная картина радикально изменяется при многократном инициировании СВС $n > 5$ (рис. d). Вне зависимости от скорости фазового разложения квазикристаллическая фаза переходит в равновесную фазу Al_6Mn .



Дифрактограммы Al(80 нм)/Ge(630 нм) тонкопленочных образцов в зависимости от скорости фазового разложения V_p и n — числа циклов СВС: а) исходный образец, б) $n = 1$, $V_p^{max} = (0.1 - 0.2)$ м/с, в) $n = 1$, $V_p^{min} = (1 - 2) \cdot 10^{-3}$ м/с, д) $n = 5$, v_p^{max} и $n = 5$, V_p^{min}

Микроструктура Al/Mn пленок состоит их кластеров, которые находятся в алюминиевой матрице, и во многом аналогична микроструктуре Al/Ge пленок. Однако эти кластеры отличаются от ПВМ-кластеров в Al/Ge образцах, так как имеют круглую форму размерами $10 \div 20$ мкм с однородной внутренней структурой. По-видимому, такая же микроструктура описана в работе [1]. В работах [2,3] слоевое перемешивание также наблюдалось в Al/Mn пленках под действием ионного облучения. Это предполагает, что в этом случае СВС инициировался и участвовал в формировании квазикристаллической фазы. Изучение СВС в пленочных образцах убеждает, что процессы интенсивной диффузии между слоями или зернами реагентов происходят исключительно при температуре инициирования СВС T_0 и, как сказано выше, протекают в твердой фазе. Формирование метастабильных фаз и аморфного состояния предполагается при температуре T_0 [7,8]. Так как квазикристаллическая фаза по свободной энергии занимает промежуточное состояние между кристаллическим и аморфным состояниями [2], то ее формирование во время СВС

не является неожиданным. Предполагается, что после прохождения первого фронта СВС при $T_n > T_0$ в результате реакции между слоями алюминия и марганца происходит образование аморфной фазы, которая затем при температурах $T_n < T_0$ распадается в зависимости от скорости фронта фазового разложения и числа циклов СВС на компоненты, обозначенные на рисунке. Такой сценарий, при котором формирование квазикристаллической фазы идет из аморфной фазы в Al/Mn пленках, рассматривался в работах [2,3].

Как сказано выше, температура инициирования СВС в Al/Ge двухслойных пленочных образцах на $100 \div 150$ К ниже температуры эвтектики для равновесной системы Al-Ge. Температура инициирования СВС в Al/Mn также на $100 \div 150$ К ниже температуры эвтектики Al-Mn равновесной системы $T_E = 820$ К [10]. Поэтому температура инициирования СВС T_0 для других систем тоже должна быть ниже их температур эвтектики. Так как движение фронта СВС видно визуальное, то нахождение температуры T_0 не является сложными. Алюминий легко вступает в СВС со многими элементами периодической системы [5], поэтому следует ожидать, что СВС принимает участие в образовании квазикристаллических фаз на основе алюминия.

Изложенное выше предполагает, что СВС может играть важную роль в формировании квазикристаллических фаз, а также исследование фазового состава продуктов реакции в пленочных системах, где образуются квазикристаллические и метастабильные фазы, позволит глубже понять физико-химическую природу СВС и микромеханизмы фазового расслоения в тонких пленках.

-
1. D.Shechtman, I.Blech, D.Gratias, and J.W.Cahn. Phys. Rev. Lett. **53**, 1951 (1984).
 2. D.A.Lilienfeld, M.Nastasi, H.H.Johnson et al., Phys. Rev. Lett. **55**, 1587 (1985).
 3. J.A.Knapp and D.M.Follstaedt, Phys. Rev. Lett., **55**, 1591 (1985).
 4. J.D.Budai and M.J.Aziz, Phys. Rev. **B33**, 2876 (1986).
 5. А.Г.Мержанов, *Физическая химия*, сб. статей под ред. Колотыркина, М.: Химия, 1983.
 6. Z.A.Munir and U.Anselmi-Tamburini, Mater. Sci. Rep. **3**, 277 (1989).
 7. В.Г.Мягков, Л.Е.Быкова, ДАН **354**, 777 (1997).
 8. В.Г.Мягков, Л.Е.Быкова, Письма в ЖЭТФ **67**, 317 (1998).
 9. P.A.Bancel, P.Heiney, P.W.Stephens et al., Phys. Rev. Lett. **54**, 2422 (1985).
 10. Н.И.Ганина, А.М.Захаров, В.Г.Оленичева, Л.А.Петрова, *Диаграммы состояния металлических систем*, вып.41, М.: ВИНТИ, 1989.