

УДК 548.732;539.2

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТЕРМИЧЕСКОЙ ДИФФУЗИИ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ КВАЗИКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ В ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СИСТЕМАХ Al–Pd–Re

© 2011 г. А. Ю. Серегин<sup>1</sup>, И. А. Махоткин<sup>1,3</sup>, С. Н. Якунин<sup>2</sup>, А. И. Ерко<sup>4</sup>, Е. Ю. Терещенко<sup>1</sup>,  
Д. С. Шайтура<sup>2</sup>, Е. А. Чикина<sup>2</sup>, М. Б. Цетлин<sup>2</sup>, М. Н. Михеева<sup>2</sup>, Е. Д. Ольшанский<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт кристаллографии РАН, Москва, Россия

E-mail: seregin.83@gmail.com

<sup>2</sup> Российский научный центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

<sup>3</sup> Институт физики плазмы Рейнхаузен, Ньювехейн, Нидерланды

<sup>4</sup> Берлинский центр Гельмгольца, Германия

Поступила в редакцию 08.12.2010 г.

Проведено исследование процесса перемешивания слоев при образовании икосаэдрической квазикристаллической фазы Al<sub>70</sub>Pd<sub>20</sub>Re<sub>10</sub> в тонкопленочных слоистых системах Al–Pd–Re (толщиной 55 нм) в результате вакуумного отжига. Показано, что на первом этапе (350 °С) формируется составной слой из атомов Pd и Al с преобладанием фазы Al<sub>3</sub>Pd<sub>2</sub>, слой рения остается неизменным. На втором этапе отжига при 450 °С происходит образование фазы β'-AlPd, наблюдается размытие слоя из атомов Re. На третьем этапе отжига при 700 °С наблюдается равномерное распределение атомов Pd и Re в пленке с образованием квазикристаллической фазы.

### ВВЕДЕНИЕ

Сплавы Al–Pd–Re привлекают внимание тем, что в них возможно формирование термодинамически стабильной икосаэдрической квазикристаллической фазы [1–3]. Квазикристаллы представляют собой металлические сплавы и характеризуются аперiodическим атомным дальним порядком. Одной из особенностей квазикристаллов является уменьшение его электросопротивления с ростом температуры. В результате чего отношение удельного сопротивления при температуре жидкого гелия к удельному сопротивлению при комнатной температуре  $R = \rho(4.2 \text{ K})/\rho(295 \text{ K}) > 1$  [3]. Интерес к квазикристаллическим сплавам Al–Pd–Re обусловлен тем, что значение  $R$  может достигать 300 [4], в то время как во всех других известных икосаэдрических квазикристаллах значение  $R$  находится в диапазоне 1.2–4 [5].

Квазикристаллические пленки Al–Pd–Re получают в результате отжига аморфных пленок, нанесенных методом термического испарения на охлаждаемую подложку [3], или при отжиге слоистых образцов, нанесенных методом магнетронного распыления [3, 6].

Представляет интерес изучение двух процессов, сопутствующих образованию квазикристаллической фазы: диффузионного перемешивания элементов и последовательности фазовых превращений. Подобные исследования проводились для тонкопленочных структур системы Al–Cu–Fe. При этом методом рентгенофазового анализа

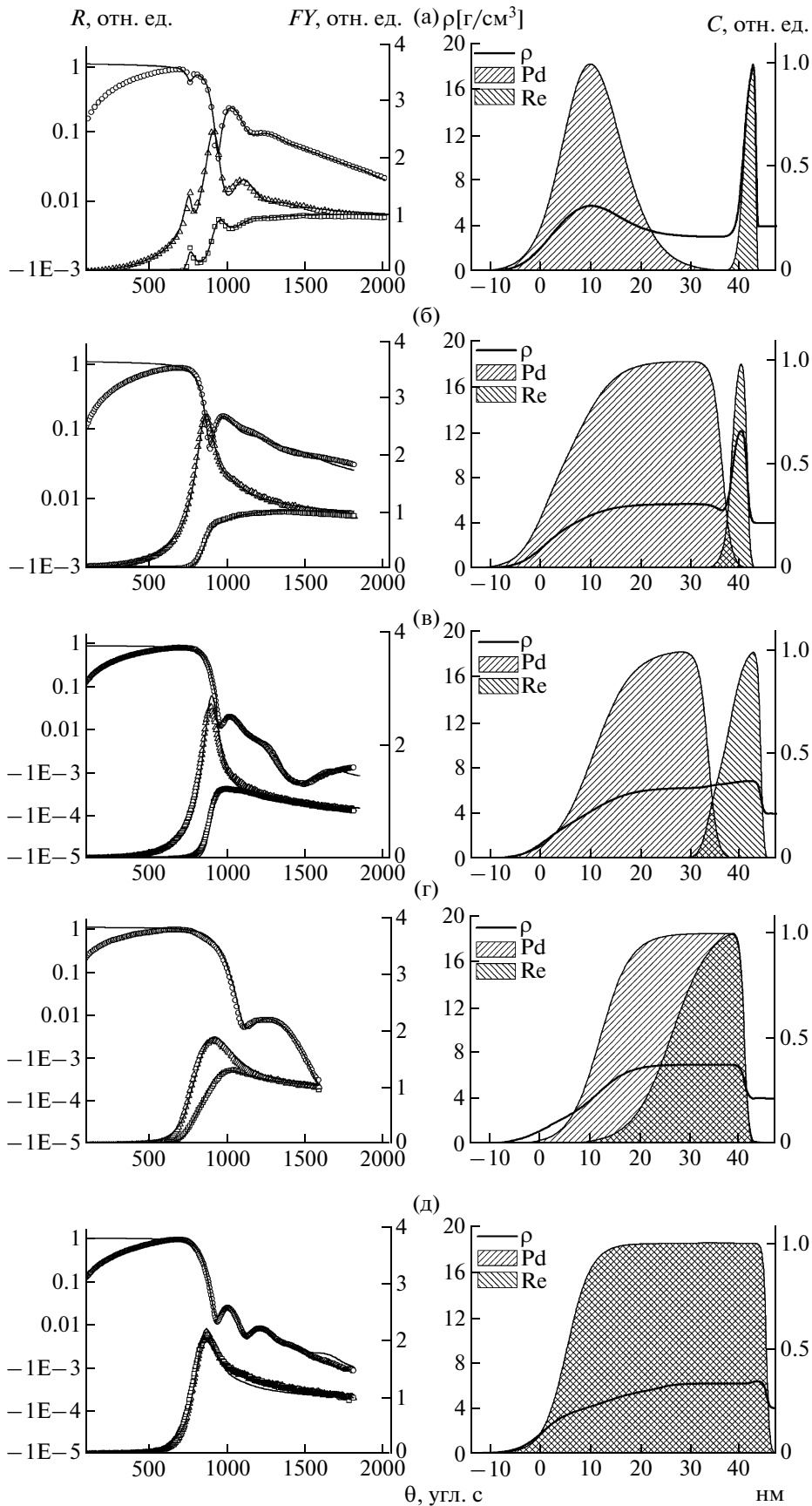
(РФА) изучалось изменение фазового состава слоев при отжиге [7–9]. Перемешивание слоев в пленках Al–Cu–Fe, подвергнутых отжигу при различных температурах, исследовалось как методом Оже-спектроскопии в сочетании с ионным травлением [10], так и методом обратного Резерфордского рассеяния [9].

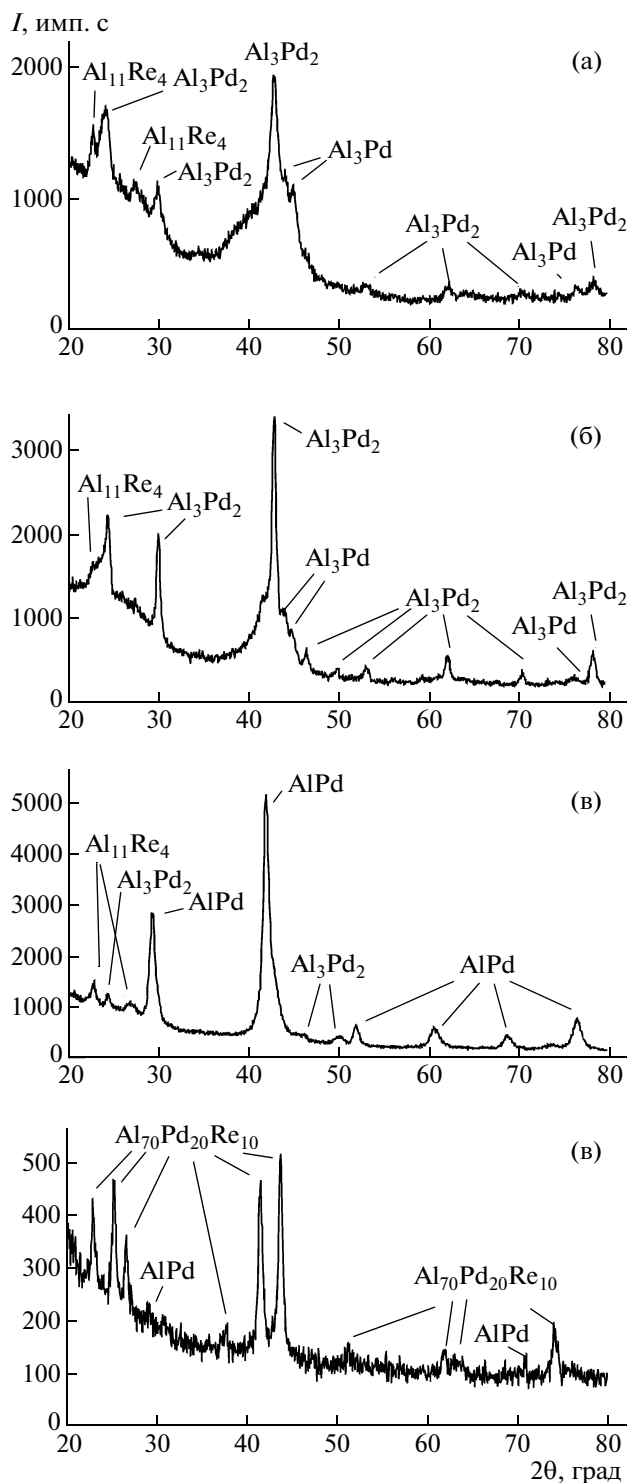
В настоящей работе исследованы процессы, сопровождающие образование квазикристаллической фазы в тонкопленочных слоистых структурах Al–Pd–Re. Процесс диффузии в слоях исследовался методом стоячих рентгеновских волн (СРВ) в области полного отражения (ПВО), а степень изменения фазового состава слоев оценивалась методом РФА.

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

*Приготовление образцов.* Исходные образцы представляли собой слоистую структуру из последовательно нанесенных на сапфировую подложку методом ионно-плазменного напыления слоев Re, Al, Pd. Напыление происходило из трех источников, состоящих из чистых исходных элементов, в качестве рабочего газа использовался криптон.

Была изготовлена серия из четырех однотипных образцов, область концентраций для приготовленных пленок находилась вблизи области образования икосаэдрической квазикристаллической фазы Al<sub>70</sub>Pd<sub>20</sub>Re<sub>10</sub> (*i*-фазы) в массивных





**Рис. 2.** Дифрактограммы образцов после различных стадий отжига: а – 250°C, выдержка 1 ч; б – 350°C, выдержка 3 ч; в – 350°C, выдержка 3 ч + 450°C, выдержка 0.25 ч; г – 350°C, выдержка 3 ч + 700°C, выдержка 1 ч.

**Рис. 1.** Угловые зависимости зеркальной компоненты рентгеновского отражения ( $R$ ) и рентгеновской флуоресценции ( $FY$ ) Pd (треугольники), Re (левая колонка) и соответствующие им профили плотности ( $\rho$ ) и профили распределения ( $C$ ) элементов Pd и Re (прямоугольники) по нормали к подложке (правая колонка): а – до отжига; б – 250°C, выдержка 1 ч; в – 350°C, выдержка 3 ч; г – 350°C, выдержка 3 ч + 450°C, выдержка 0.25 ч; д – 350°C, выдержка 3 ч + 700°C, выдержка 1 ч.

## Режимы отжига образцов

Образец	Режим отжига
1	250°C (выдержка 1 ч)
2	350°C (выдержка 3 ч)
3	350°C (выдержка 3 ч) + 450°C (выдержка 0.25 ч)
4	350°C (выдержка 3 ч) + 700°C (выдержка 1 ч)

образцах [11]. Толщины слоев: Re = 2, Al = 35, Pd = 8 нм, общая толщина структуры 45 нм. Размеры подложек: 10 × 20 × 1 мм.

**Отжиг образцов.** В [12] экспериментально установлен режим формирования *i*-фазы в данных структурах – двухступенчатый вакуумный отжиг: нагрев до 350°C (выдержка в течение 3 ч), последующий нагрев до 700°C (выдержка в течение 2 ч). В пределах отмеченного температурного интервала был выбран ряд режимов промежуточного отжига. Каждый из образцов отжигался до определенной температуры (таблица) с последующим охлаждением. Нагрев и охлаждение осуществлялся в вакуумной печи (давление  $3 \times 10^{-7}$  Па), нагрев проводился со скоростью 5°C/мин, охлаждение – 10°C/мин.

Образцы измерялись до и после отжига. Определение фазового состава образцов после отжига осуществлялось методом РФА.

**СРВ в области ПВО.** Исследования методом СРВ в области ПВО проводились на синхротронной станции КМС-2 (BESSY-II, Берлин) при энергии падающего излучения 11 кэВ. Использовался двукратный монохроматор (SiGe) и фокусирующее зеркало. Использование синхротронного излучения позволило получить статистическую погрешность по фотонам <5%, время набора сигнала в точке 10 с. Одновременно регистрировались угловые зависимости выхода характеристической рентгеновской флуоресценции (Re L $\alpha$ , Pd L $\alpha$ ) и зеркальной компоненты рентгеновской отражения.

**Рентгенофазовый анализ.** Исследования методом РФА проводились на дифрактометре “Smart-Lab” (ИК РАН, Москва) на энергии падающего излучения  $\text{CuK}_{\alpha 1} = 8.04$  кэВ с использованием двукратного монохроматора Ge (220). Измерения производились в угловом диапазоне по 2 $\Theta$  от 20° до 80°.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**СРВ в области ПВО.** Форма угловой зависимости зеркальной компоненты рентгеновского отражения дает информацию о распределении общей электронной плотности по нормали к поверхности, которая определяет распределение СРВ. Угловая зависимость выхода рентгеновской

флуоресценции от атомов определенного сорта определяется как профилем распределения данного элемента по глубине, так и распределением интенсивности СРВ. Профили распределения элементов Pd и Re можно получить путем последовательных приближений при решении обратной задачи. Определение профиля распределения по глубине Al осложнено тем, что он входит в состав подложки. Определенную информацию об изменении распределения Al можно получить путем совместного анализа профиля общей электронной плотности с профилями распределения элементов Pd и Re.

На рис. 1 представлены угловые зависимости зеркальной компоненты рентгеновского отражения и рентгеновской флуоресценции Pd, Re (левая колонка) и соответствующие им профили плотности и распределения Pd, Re по нормали к подложке (правая колонка). Данные расположены в порядке повышения температуры отжига. Профили распределения элементов приведены к единице.

На рис. 1а представлены данные от одного из образцов до отжига. Плотности слоев составляют 80–90% от объемных значений, что характерно для ионно-плазменного напыления. Приповерхностное размытие обусловлено сильно развитым рельефом поверхности, что подтверждают исследования атомно-силовой микроскопией. Наличие переходного слоя между Pd и Al может быть обусловлено зернистой структурой слоев. По данным рефлектометрии толщина слоистой структуры составляет  $44 \pm 1$  нм. Измерения образцов до отжига показали, что отклонение между параметрами слоев не превышает 2–3%, что соответствует технологическим допускам. Технологически заявленная среднеквадратичная шероховатость подложек не превышала 3Å.

Уже при нагреве до 250°C и выдержке в течение 1 ч (рис. 1б) происходит активная диффузия Pd по структуре, в то время как распределение Re изменяется незначительно. Нижняя граница распределения Pd находится близко к Re, что свидетельствует об отсутствии слоя из чистого Al. По аналогии с системой Al–Cu–Fe [9] образуется двухслойная структура, состоящая из слоев Al/Pd и Al/Re. Распределение Pd и общей электронной плотности в слое Al/Pd позволяет судить о равномерном распределении Al по слою.

На рис. 1в представлены данные для отжига до 350°C, выдержка в течение 3 ч. Происходит перераспределение элементов внутри слоя Al/Pd, наблюдается увеличение концентрации Pd в нижней части слоя. Начинается процесс размытия слоя Re. Можно предположить, что скорости диффузии Pd в Al значительно больше, чем Re в Al, поэтому размытие слоя Re наблюдается при более высокой температуре, чем в случае Pd.

При дальнейшем нагреве (рис. 1г) Pd равномерно распределяется по всей толщине пленки, и происходит дальнейшее размытие слоя Re. При финальном отжиге (рис. 1д) наблюдается совпадение профилей распределения атомов Pd и Re.

**Рентгенофазовый анализ.** На рис. 2 представлены фазовые диаграммы исследуемых образцов. По мере нагрева происходит образование фаз с увеличенной концентрацией Pd:  $\text{Al}_3\text{Pd}$ ,  $\text{Al}_3\text{Pd}_2$ ,  $\text{AlPd}$ , что, как показано на рис. 1, сопровождается интенсивным перемешиванием Pd и Al. После отжига образца при температуре  $250^\circ\text{C}$  (рис. 2а) в нем наблюдаются фазы  $\text{Al}_3\text{Pd}$ ,  $\text{Al}_3\text{Pd}_2$  и следы  $\text{Al}_{11}\text{Re}_4$ . В образце после отжига при  $350^\circ\text{C}$  (рис. 2б) происходит рост фазы  $\text{Al}_3\text{Pd}_2$ , а после отжига до  $450^\circ\text{C}$  (рис. 2в) на дифрактограмме преобладает фаза  $\text{AlPd}$ . При температуре отжига  $700^\circ\text{C}$  (рис. 2г) в образце формируется квазикристаллическая фаза. Слабые по интенсивности линии фазы  $\text{Al}_{11}\text{Re}_4$  в образцах после отжига в области температур  $250\text{--}450^\circ\text{C}$  свидетельствуют о незначительном перемешивании слоев Al и Re. Происходящие в образцах фазовые превращения соответствуют картине, наблюдаемой при отжиге слоистых образцов Al–Pd. Так, в области температур  $250\text{--}350^\circ\text{C}$  происходит рост фазы  $\text{Al}_3\text{Pd}$  [13], а после отжига при температуре  $350^\circ\text{C}$  в течение 1 ч образуются фазы  $\text{Al}_3\text{Pd}$ ,  $\text{Al}_3\text{Pd}_2$  и  $\text{AlPd}$  [14].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом стоячих рентгеновских волн в области полного внешнего отражения и рентгенофазового анализа установлен трехстадийный процесс формирования квазикристаллической фазы в слоистой системе. На первом этапе ( $350^\circ\text{C}$ ) формируется составной слой из Pd и Al с преобладанием фазы  $\text{Al}_3\text{Pd}_2$ . На следующем этапе ( $450^\circ\text{C}$ ) происходит образование фазы  $\beta\text{-AlPd}$ , одновременно наблюдается размытие слоя рения. Нагрев

до  $700^\circ\text{C}$  способствует равномерному распределению Pd и Re с образованием квазикристаллической фазы.

Авторы выражают благодарность М.В. Ковальчуку за оказанную поддержку при проведении данного исследования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 08-02-01393-а).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tsai A.P., Yokoyama Y., Inoue A. et al. // Mater. Trans. JIM. 1990. V. 31. P. 98.
2. Guo J.Q., Sato T.J., Abe E. et al. // Philos. Mag. Lett. 2000. V. 80. № 7. P. 495.
3. Haberkern R., Khedhri K., Madel C. et al. // Mater. Sci. Eng. A. 2000. V. 294–296 P. 475.
4. Rapp Ö., Srinivas V., Poon S.J. // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. P. 012202.
5. Rapp Ö. // Physical Properties of Quasicrystals / Ed. Stadnik Z.M. Berlin: Springer, 1999. P. 131.
6. Grenet T., Giroud F., Loubet K. et al. // J. Alloys Compounds. 2002. V. 342. P. 2.
7. Grenet T., Giroud F., Loubet K. et al. // Mater. Sci. Eng. A. 2000. V. 294–296 P. 838.
8. Grenet T., Giroud F. // Philos. Mag. A. 2002. V. 82. № 16. P. 2909.
9. Čekada M., Panjan P., Dolinšek J. et al. // Thin Solid Films. 2007. V. 515. P. 7135.
10. Čekada M., Panjan P., Jurić D. et al. // Thin Solid Films. 2004. V. 459. P. 267.(24)
11. Balanetskyy S., Grushko B. // J. Alloys Compounds. 2008. V. 456. P. 105.(18)
12. Яковлев В.А., Новикова Н.Н., Матеи Дж. и др. // Кристаллография. 2007. Т. 52. № 6. С. 1073.
13. Howard J.K., Lever R.F., Smith P.J. et al. // J. Vac. Sci. Technol. 1979. V. 13. P. 68.
14. Lee R.Y., Park J.H., Whang C.N. // J. Mater. Sci. 1991. V. 26. P. 721.