

ПОВЕРХНОСТЬ,  
ТОНКИЕ ПЛЕНКИ

УДК 548.732;534.4

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ КВАЗИКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ  
 $Al_{70}Pd_{20}Re_{10}$  *IN-SITU* В ПРОЦЕССЕ ОТЖИГА

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

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

E-mail: seregin.a83@gmail.com

<sup>2</sup> Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 19.04.2011 г.

Проведено *in-situ* исследование изменения фазового состава тонкопленочных слоистых наноструктур AlPdRe в процессе отжига, приводящего к образованию квазикристаллического слоя. Показано, что при температуре больше 260°C формируется фаза Al<sub>3</sub>Pd, которая при температуре 580°C переходит в AlPd, и при 680°C формируется икосаэдрическая квазикристаллическая фаза Al–Pd–Re.

ВВЕДЕНИЕ

На протяжении последних десяти лет проводятся интенсивные исследования структуры и свойств квазикристаллов – особого рода поликристаллических объектов, обладающих симметрией 5-го порядка. Обладая набором таких уникальных свойств [1,2], как низкий коэффициент трения, высокая твердость, низкий коэффициент смачиваемости, высокая износостойкость и т.д., квазикристаллы представляют интерес для различных областей техники. Однако их применение ограничено высокой хрупкостью массивных образцов, поэтому наибольший интерес представляют именно тонкопленочные образцы [3]. Особый интерес представляют квазикристаллические системы Al–Pd–Re из-за их уникальных оптических и электрофизических свойств [4].

Одним из способов получения тонкопленочных квазикристаллов является вакуумный отжиг слоистых систем, сформированных на твердой подложке. При этом стехиометрическое соотношение между элементами определяется толщиной отдельных слоев исходной многослойной системы.

Несмотря на то что свойства подобных структур исследованы достаточно хорошо [5], процесс их формирования изучен не полностью.

Проведенные *ex-situ* исследования [6] многослойных систем Al–Pd–Re, прошедших отжиг при различных температурах в диапазоне, соответствующем рабочему режиму отжига, необходимого для формирования квазикристаллической фазы (250–750°C), показали, что в зависимости от температуры отжига возможно формирование различных промежуточных фаз Al<sub>x</sub>Pd<sub>y</sub>. Целью настоящей работы было просле-

дить *in situ* процесс формирования квазикристаллической фазы при отжиге трехкомпонентных слоистых структур AlPdRe.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Исследовалась серия тонкопленочных образцов (шесть штук), аналогичная описанной в [7]. Образцы представляли собой слоистые структуры Pd–Al–Re общей толщиной порядка 700 Å, нанесенные на сапфировую подложку методом ионно-плазменного нанесения. Технологически заявленные толщины слоев Re, Al, Pd составляли 39, 522, 123 Å, что соответствовало стехиометрии 4, 76, 20% и отвечало икосаэдрической квазикристаллической фазе Al<sub>70</sub>Pd<sub>20</sub>Re<sub>10</sub> (*i*-AlPdRe).

Квазикристаллы не обладают дальним порядком, поэтому для контроля фазового состава тонкопленочных образцов возможно использование метода порошковой дифрактометрии. Данный метод предполагает запись интенсивностей дифракционных пиков в широком угловом диапазоне по 2θ (обычно порядка 90°). Однако в том случае, когда система хорошо изучена, допускается анализ фазового состояния образца по дифракционной картине в более узком угловом диапазоне, если известно положение характерных дифракционных пиков.

Экспериментальные исследования проводились на станции КМС-2 центра синхротронного излучения BESSY-II Берлин. Использовался пучок синхротронного излучения с энергией излучения 8 кэВ. Выбор рабочей длины волны проводился с помощью двухкристального градиентного монохроматора Si/Ge. Дальнейшая фокусировка пучка и фильтрация высоких гармоник обеспечивалась тороидальным зеркалом с двухслойным

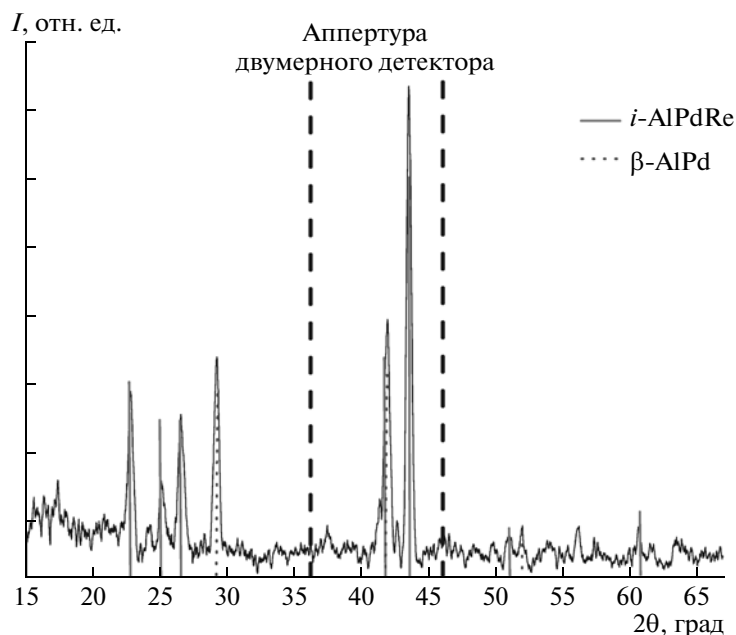


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма пленки квазикристалла AlPdRe.

Rh/Pt покрытием. Конечный размер пучка составлял  $250 \times 250$  мкм с интегральной интенсивностью  $5 \times 10^8$  имп/с. Вакуумная печь была оснащена полусферическим бериллиевым колпаком, что обеспечивало возможность регистрации дифрагированных рентгеновских лучей в широком угловом диапазоне. Печь устанавливали таким образом, чтобы угол скольжения рентгеновского излучения к поверхности образца составлял  $3^\circ$ . Данная геометрия эксперимента обеспечивала максимально возможную плотность потока рентгеновского излучения в сочетании с максимальным засвечиваемым объемом пленки. В процессе измерения в печи поддерживался вакуум  $10^{-5}$  мбар. Нагрев проводился в следующем режиме:  $0-700^\circ\text{C}$  со скоростью 5 град/мин, затем отжиг при температуре  $700^\circ\text{C}$  в течение 30 мин и охлаждение со скоростью 10 град/мин. Анализ дифракционного спектра (рис. 1) показал, что положение наиболее интенсивных дифракционных пиков, отвечающих икосаэдрической квазикристаллической фазе составляет  $42^\circ$  и  $43.5^\circ$ . Поэтому в условиях ограниченной приемной апертуры двухкоординатного детектора был выбран диапазон углов от  $36^\circ$  до  $48^\circ$  (по оси  $2\theta$ ), как наиболее информативный для изучения процессов формирования квазикристаллической фазы *i*-AlPdRe.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

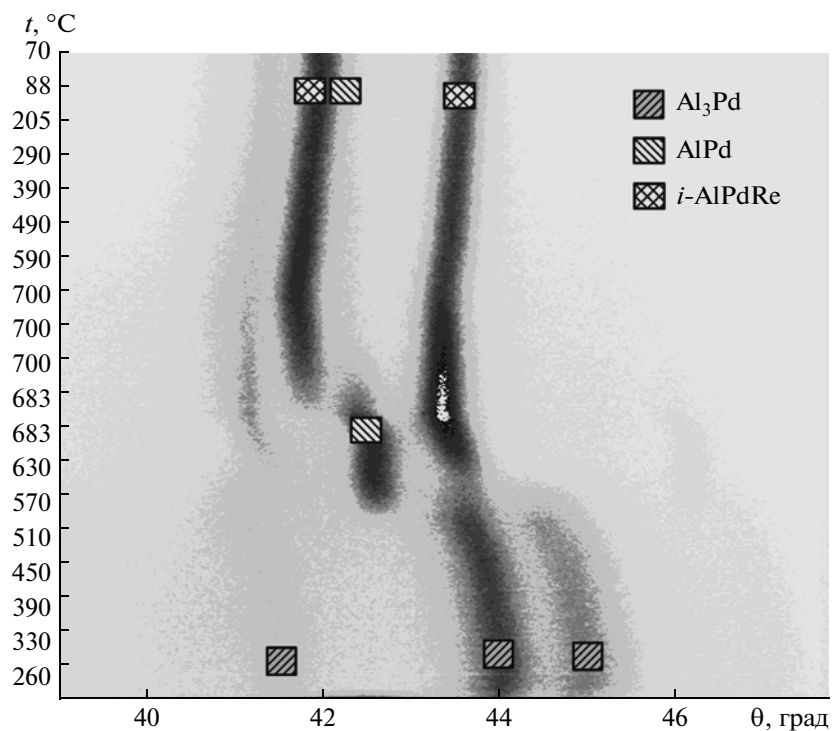
Исследования показали, что формирование квазикристаллической фазы происходит при температуре  $680^\circ\text{C}$ . Процесс кристаллизации начинается с формирования фазы  $\text{Al}_3\text{Pd}$  (при темпера-

туре больше  $260^\circ\text{C}$ ), которая переходит в AlPd при температуре около  $580^\circ\text{C}$  (рис. 2). Фаза AlPd полностью исчезает в процессе монотонного отжига пленки при температуре  $700^\circ\text{C}$ .

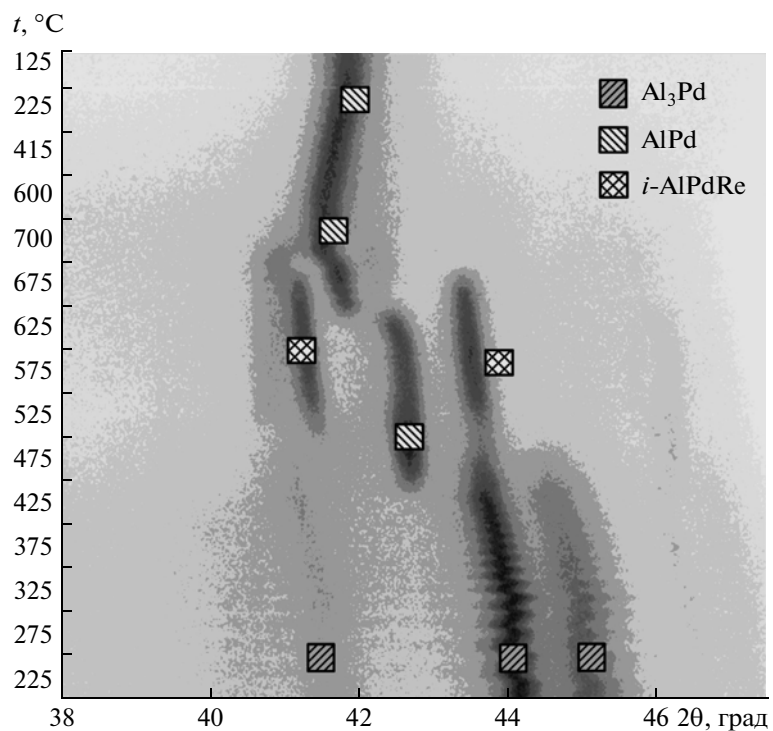
В представленной серии квазикристаллический слой с указанной последовательностью фазовых переходов сформировался только в образце № 2. Следы квазикристаллической фазы также были обнаружены в образце № 4, при нагреве в диапазоне температур  $510-680^\circ\text{C}$ , после чего при дальнейшем отжиге сформировалась фаза  $\beta$ -AlPd (рис. 3). В остальных образцах квазикристаллической фазы обнаружено не было. Отсутствие квазикристаллов в большинстве образцов № 1, 3, 5, 6 объясняется тем, что для формирования квазикристаллического слоя необходимо строгое соблюдение пропорции между элементами структуры, в данном случае это — 76% Al, 20% Pd и 4% Re.

Таким образом, было показано, что квазикристаллическая фаза формируется в процессе нагрева, а не в процессе охлаждения, как считалось ранее. Присутствие следов квазикристалла в процессе отжига образца № 4 говорит о том, что возможно формирование кристалла и при нарушении стехиометрического соотношения элементов, но в неустойчивой форме.

Полученные данные находятся в хорошем согласии с проведенными ранее *ex-situ* исследованиями [6], которые показали что при  $250^\circ\text{C}$  слои Pd и Al полностью перемешиваются, что позволяет сформировать поликристаллическую фазу  $\text{Al}_3\text{Pd}$ . Область, содержащая Re, Al и Pd, определена в образце, подвергнутом отжигу до  $450^\circ\text{C}$  —



**Рис. 2.** Изменение интенсивности дифракционных пиков в процессе отжига (снизу вверх) от образца, в котором сформировался квазикристалл (образец № 2).



**Рис. 3.** Изменение интенсивности дифракционных пиков в процессе отжига (снизу вверх) от образца, в котором формирования квазикристаллов не произошло (образец № 4).

при данных температурах были выявлены следы формирования квазикристалла в образце № 4. Полное перемешивание слоев — необходимое условие для формирования однородной квазикристаллической пленки — зарегистрировано только в образцах, подвергнутых отжигу до 700°C.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного исследования показано, что при отжиге трехкомпонентной системы Al/Pd/Re (76% Al, 20% Pd, 4%Re) при температуре, большей 260°C, формируется фаза Al<sub>3</sub>Pd, которая переходит в AlPd при температуре 5800°C, и при 680°C формируется икосаэдрическая фаза *i*-Al–Pd–Re. Полученные данные находятся в хорошем согласии с проведенными ранее *ex-situ* исследованиями перемешивания слоев в слоистой структур AlPdRe на различных стадиях отжига.

Авторы выражают благодарность М.В. Ковальчуку за содействие в проведении исследования, а

также коллективу станции КМС-2 (BESSY2, Берлин), А.И. Ерко и И. Зизаку за помощь в проведении и организации эксперимента.

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dubois J.-M.* Useful Quasicrystals. Singapour: World Scientific Pub Co Ins, 2005. 504 p.
2. *Fleury E., Kim Y.C., Kim J.S. et al.* // J. Alloys Comp. 2002. V. 342. P. 321.
3. *Яковлев В.Я., Новикова Н.Н., Матеи Дж. и др.* // Кристаллография. 2007. Т. 52. № 6. С. 1073.
4. *Häussler P., Haberkern R., Madel C. et al.* // J. Alloys Comp. 2002. V. 342. P. 228.
5. *Terrence Jach, Zhang Y., Colella R. et al.* // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 82. P. 2904.
6. *Серегин А. Ю., Махоткин И. А., Якунин С.Н. и др.* // Кристаллография. 2011. Т.56. № 3. P. 380.