

УДК 544.431.11/539.216.2

## ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ ФАЗ ПРИ ТВЕРДОФАЗНОМ СИНТЕЗЕ В ПЛЕНКАХ Al/Ni (Al:Ni = 60:40 ат. %)

© 2007 г. С. М. Жарков<sup>1</sup>, К. Ю. Малышонок<sup>1,2</sup>

E-mail: zharkov@iph.krasn.ru

Исследована структура, сформировавшаяся при твердофазном синтезе в тонких двуслойных пленках Al/Ni (Al:Ni = 60:40 ат. %). Пленки получены методом термического испарения в вакууме  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  Торр. Твердофазный синтез проведен методом реакционной диффузии. Установлена последовательность образования фаз при отжиге двуслойных пленок Al/Ni в вакууме: Al + Ni → Al<sub>3</sub>Ni + Ni (при  $T_{отж} = 180^\circ\text{C}$ ) → Al<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub> (при  $T_{отж} = 220^\circ\text{C}$ ).

Развитие микроэлектроники связано с интенсивным внедрением в нее тонкопленочных элементов. Реакции в твердых телах между двумя или несколькими компонентами начали исследовать относительно недавно. Твердофазные реакции могут стать существенным фактором, влияющим на микроструктуру и фазовый состав тонких пленок в процессе эксплуатации интегральных схем и других элементов электроники. Одной из отличительных особенностей твердофазных реакций в тонких пленках является то, что они могут инициироваться при сравнительно низких температурах, значительно меньших, чем в массивных образцах. Продуктами твердофазных реакций могут быть как соединения, так и твердые растворы реагентов, возникающие в результате перемешивания слоев. Одним из важных вопросов, возникающих при исследовании процессов твердофазного синтеза, является вопрос о том, какая фаза, из множества возможных фаз, будет формироваться первой. В настоящее время предложены различные “правила первой фазы”, например в [1–3], однако до настоящего времени не объяснено все многообразие полученных экспериментальных данных. Исследование твердофазных реакций представляет не только фундаментальный, но и практический интерес. Так, на сплавах Al–Ni наблюдается эффект памяти формы [4], что позволяет применять данные материалы при создании микроэлектромеханических систем, например в качестве микродвигателей.

В настоящей работе исследованы процессы твердофазного синтеза, протекающего в двуслойных тонких пленочных образцах Al/Ni (соотношение Al:Ni = 60:40 ат. %). Двуслойные пленки получены методом термического испарения в вакууме  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  Торр последовательным осаждением пленок никеля и алюминия. Пленки напыляли на

подложки (стекло, NaCl), находящиеся при комнатной температуре  $T = T_{комн}$ . Толщины индивидуальных слоев Al и Ni равнялись соответственно 45 и 20 нм. Твердофазный синтез проводили методом реакционной диффузии: длительный нагрев (1 ч) при фиксированной температуре (в диапазоне от 180 до 300°C). Исследования структуры пленок и фазовый анализ проведены методами просвечивающей и дифракционной электронной микроскопии на просвечивающем электронном микроскопе ПРЭМ-200.

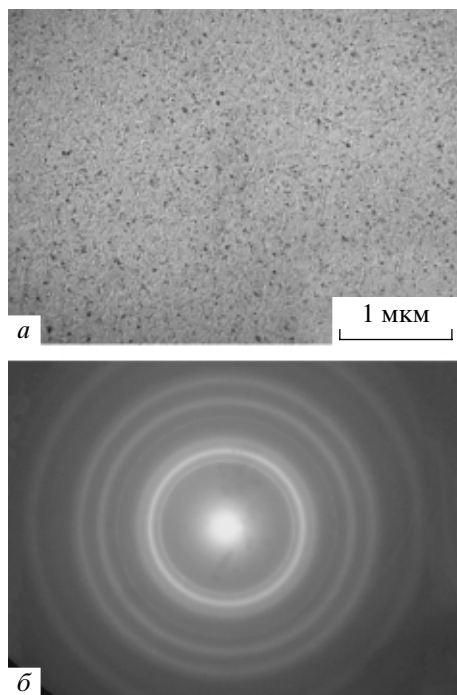
Электронно-микроскопические исследования двуслойных пленок в исходном состоянии, напыленных на подложки, находящиеся при комнатной температуре ( $T_{подл} = 17^\circ\text{C}$ ), показали, что пленки состоят из кристаллитов размером 10–30 нм (рис. 1а). Расшифровка картины дифракции электронов (рис. 1б) показала, что в пленке присутствуют следующие фазы: Ni с кубической гранцентрированной (ГЦК) решеткой, параметр решетки:  $a = 3.52 \text{ \AA}$  (JCPDS card # 04-0850); и, Al с ГЦК-решеткой, параметр решетки:  $a = 4.05 \text{ \AA}$  (JCPDS card # 04-0787). Эти фазы характерны для данных материалов (Ni, Al) в массивных состояниях.

Для инициирования процесса твердофазного синтеза пленочные системы Al/Ni отжигали в вакууме  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  Торр при фиксированной температуре в течение 1 ч (отжиг проводили в температурном диапазоне  $T = 180$ – $300^\circ\text{C}$ ). В этом случае твердофазный синтез проходил в режиме реакционной диффузии.

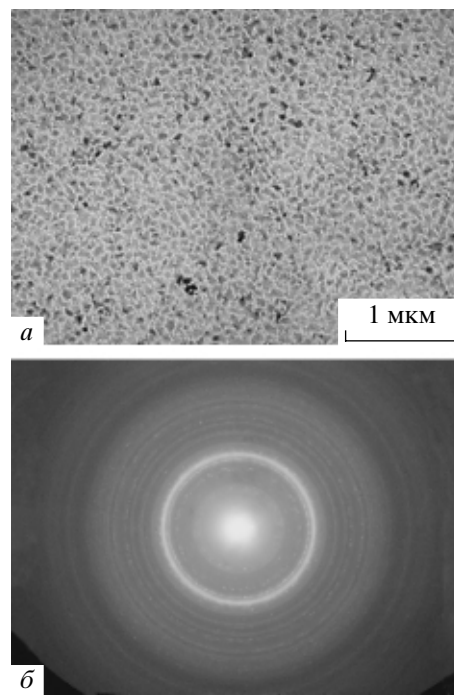
Расшифровка электронограммы (рис. 2б), полученной от пленки Al/Ni, отожженной в вакууме в течение первого часа при фиксированной температуре  $T_{отж} = 180^\circ\text{C}$ , показала, что в пленке сформировалась фаза Al<sub>3</sub>Ni (пространственная группа  $Pnma$ ). Эта фаза обладает орторомбической решеткой с параметрами:  $a = 6.60 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.35 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.80 \text{ \AA}$  (JCPDS card # 02-0416). Многие авторы, например [5, 6], предполагают, что фаза Al<sub>3</sub>Ni формируется первой на границе раздела Al/Ni при

<sup>1</sup> Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск.

<sup>2</sup> Красноярский государственный технический университет.



**Рис. 1.** Электронно-микроскопическое изображение (а) и картина дифракции электронов (б), полученные от пленки Al/Ni, в исходном состоянии.

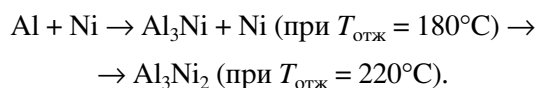


**Рис. 2.** Электронно-микроскопическое изображение (а) и картина дифракции электронов (б), полученные от пленки Al/Ni, после отжига при  $T_{\text{отж}} = 180^\circ\text{C}$ .

твердофазном синтезе. В пленках после отжига при  $T_{\text{отж}} = 180^\circ\text{C}$  также все еще присутствует ГЦК-фаза Ni (JCPDS card # 04-0850).

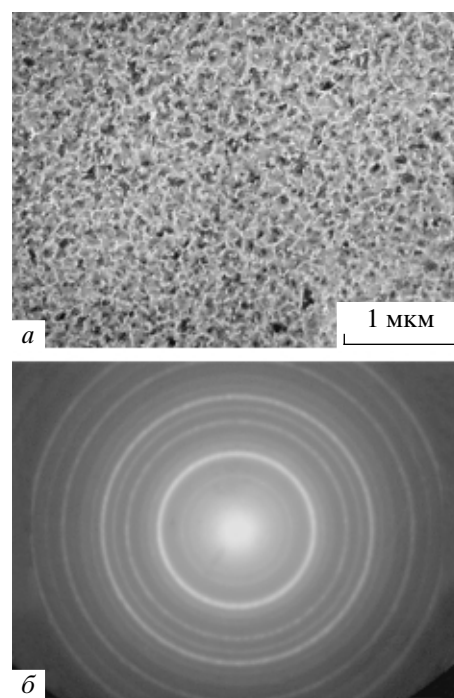
В пленках Al/Ni, отожженных в вакууме в течение первого часа при фиксированной температуре  $T_{\text{отж}} = 220^\circ\text{C}$  (см. рис. 3), наблюдается только фаза  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$  (пространственная группа  $P\bar{3}m1$ ), с параметрами решетки:  $a = 0.406$  нм,  $c = 0.491$  нм (JCPDS card # 14-0648). Дальнейшие отжики при более высоких температурах, вплоть до  $T_{\text{отж}} = 300^\circ\text{C}$ , не приводят к формированию других фаз Al–Ni.

Таким образом, в настоящей работе установлена следующая последовательность образования фаз при отжиге в вакууме двуслойных тонких пленок Al/Ni (Al:Ni = 60:40 ат. %):



Эти результаты соответствуют правилу упорядочения  $\text{Cu}_3\text{Au}$  [3], первой должна формироваться фаза, имеющая максимальный коэффициент диффузии. В случае системы Al–Ni это фаза с наибольшим содержанием алюминия.

Следует отметить, что вопрос о том, какая фаза формируется первой на границе раздела Al/Ni в процессе твердофазного синтеза, до сих пор является открытым. Разные авторы, исследовавшие твердофазный синтез в двуслойных пленках Al/Ni, сообщали о наблюдении различных фаз, форми-



**Рис. 3.** Электронно-микроскопическое изображение (а) и картина дифракции электронов (б), полученные от пленки Al/Ni, после отжига при  $T_{\text{отж}} = 220^\circ\text{C}$ .

рующихся первыми:  $\text{Al}_3\text{Ni}$  [5, 6],  $\text{Al}_9\text{Ni}_2$  [7],  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$  [8],  $\text{AlNi}$  [9]. По-видимому, это связано как с неодинаковыми условиями получения пленок, так и с различными условиями инициирования твердофазного синтеза.

В [6] на основании правила, введенного Бене [1], предположено, что при твердофазном синтезе в бинарной системе  $\text{Al/Ni}$  первой должна формироваться фаза с наибольшим содержанием Al, а в каждой последующей формирующейся фазе концентрация Al должна быть меньше, чем в предыдущей. Результаты этих выводов также соответствуют описанному выше правилу  $\text{Cu}_3\text{Au}$  [3]. В таком случае можно предположить, что при  $T_{\text{отж}} > 220^\circ\text{C}$ , в пленках  $\text{Al/Ni}$  (при соотношении  $\text{Al:Ni} = 25:75$  ат.%), помимо наблюдавшихся в данной работе фаз  $\text{Al}_3\text{Ni}$  и  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$ , будут последовательно формироваться следующие фазы:  $\text{AlNi}$  ( $B2$  фаза),  $\text{Al}_3\text{Ni}_5$ ,  $\text{AlNi}_3$  ( $\gamma$ -фаза).

Авторы благодарны В.Г. Мягкову за обсуждение результатов. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 06-03-32970.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bene R.W. // Appl. Phys. Lett. 1982. V. 41. № 6. P. 529.
2. Theron C.C., Ndwandwe O.M., Lombaard J.C., Pretorius R. // Mater. Chem. Phys. 1996. V. 46. № 2–3. P. 238.
3. d'Heurle F.M., Ghez R. // Thin Solid Films. 1992. V. 215. № 1. С. 26.
4. George E.P., Liu C.T., Horton J.A., Sparks C.J. et al. // Mater. Characterization. 1997. V. 39. P. 665.
5. Ma E., Thompson C.V., Clevenger L.A. // J. Appl. Phys. 1991. V. 69. № 4. P. 2211.
6. Rothhaar U., Oechsner H., Scheib M., Müller R. // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. № 2. P. 974.
7. Barmak K., Michaelsen C., Lucadamo G. // J. Mater. Res. 1997. V. 12. № 1. P. 133.
8. Bhattacharya P., Chattopadhyay K., Bellon P., Ishihara K.N. // Mater. Sci. Eng. A. 2004. V. 375–377. P. 1277.
9. Michaelsen C., Lucadanno G., Barmak K. // J. Appl. Phys. 1996. V. 80. № 12. P. 6689.