

Дальнодействие химического взаимодействия в твердофазном синтезе: формирование CuAu сплава в эпитаксиальных Au/ β -Co(001)/Cu(001) пленочных структурах

В. Г. Мягков¹⁾, Ю. Н. Михлин*, Л. Е. Быкова⁺, В. К. Мальцев, Г. Н. Бондаренко*

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

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

⁺Сибирский государственный аэрокосмический университет им. М.Ф. Решетнева, Красноярск, Россия

Поступила в редакцию 1 июня 2009 г.

Влияние инертного Co слоя (0, 210, 480 нм) на химическое взаимодействие между Cu и Au в эпитаксиальных Au/ β -Co(001)/Cu(001) пленках было исследовано методами рентгеновской дифракции, ядерного магнитного резонанса, фотоэлектронной спектроскопии и магнитноструктурными измерениями. Не обнаружено перемешивания на интерфейсах в Cu/ β -Co(001) и Au/ β -Co(001) двухслойных пленках до температуры 600 °С. В трехслойных Au/ β -Co(001)/Cu(001) пленочных системах с увеличением температуры отжига происходит твердофазный синтез упорядоченных CuAu| и CuAu|| фаз через инертный буферный Co слой. Температуры иницирования CuAu| и CuAu|| фаз лишь незначительно увеличиваются с увеличением толщины буферного Co слоя. На основании проведенных исследований обосновывается предположение о дальнодействии химического взаимодействия между Cu и Au через химически инертный Co слой.

PACS: 66.30.Ny, 68.35.Fx, 81.15.Np, 81.20.Ka

Введение. Атомная миграция играет центральную роль во многих процессах на наномасштабе, однако все еще мало знаний о ее механизмах и сценариях при низких температурах, которые особенно важны для понимания физических свойств и фундаментальных явлений в низкомерных структурах [1]. Природа быстрой диффузии в мультислоях и наноструктурах во время твердофазных реакций определяет атомную структуру продуктов реакции и остается предметом многочисленных обсуждений. Образование на интерфейсе реагентов только одной (первой) фазы и фазовой последовательности не находит полного объяснения, хотя многие феноменологические модели были предложены в [2]. Во многом это связано с тем, что в настоящее время, исходя только из первопринципных рассуждений, невозможно предсказать структуру даже простейших кристаллических тел, зная химический состав [3]. Диффузия по границам зерен и дислокациям остается единственным механизмом, лежащим в основе объяснения реакций, проходящих в твердой фазе. Твердофазные реакции в металлических мультислоях и наноструктурах проходят при низких (100–500 °С) температурах, где коэффициент объемной диффузии

($D < 10^{-20}$ см²/с) крайне мал и не может объяснить атомный перенос на толщину пленки в 100 нм за характерное время отжига 1 ч. В настоящее время считается, что атомный перенос идет по границам зерен и дислокациям с коэффициентом диффузии $D < 10^{-13}$ см²/с [4]. Однако такой механизм объясняет только перенос атомов на расстояние 100 нм без миграции их внутрь зерна.

Предшествующие исследования показали, что перемешивание в Au/Cu пленочных системах стартует при низких, ~ 250 °С, температурах и приводит к образованию CuAu, Cu₃Au, Cu₃Au₂ фаз [5]. Температура иницирования T_0 твердофазной реакции в эпитаксиальных Au/Cu(001), определенная из зависимости электрического сопротивления от температуры, имела значение $T_0 = 240$ °С. Важно заметить отсутствие перемешивания на Au/Cu интерфейсе ниже температуры иницирования $T_0 = 240$ °С [6]. Однако выше T_0 быстрая взаимная миграция атомов Au и Cu на полную толщину образца Au/Cu(001) приводит к твердофазному синтезу упорядоченной тетрагональной CuAu и орторомбической CuAu фаз. Анализ твердофазных реакций в тонких пленках показал, что реакции в образцах Au/Cu связаны с существованием перехода порядок – беспорядок в Cu–Au системе и температура иницирования T_0 совпадает с

¹⁾e-mail: miagkov@iph.krasn.ru

минимальной температурой T_K (точкой Курнакова) фазового перехода порядок – беспорядок ($T_0 = T_K = 240^\circ\text{C}$) [6].

Как известно, потенциалы межатомного взаимодействия, описывающие химическую связь в металлах и сплавах, являются короткодействующими потенциалами и быстро убывают на расстояниях, превышающих параметр решетки. Поэтому реагирующие атомы, разнесенные на расстояние в несколько монослоев, не должны химически взаимодействовать друг с другом. Подавление твердофазных реакций осуществляется осаждением химически инертных буферных слоев (диффузионных барьеров) между реагирующими пленками. Однако диффузионные барьеры часто не только не препятствуют перемешиванию реагирующих слоев [7,8], но даже активизируют формирование эпитаксиальных продуктов реакции [8].

В данной работе представлены экспериментальные результаты исследования химического взаимодействия между пленками Cu и Au, которые разделены инертным Co слоем толщиной 210 и 480 нм. Анализ полученных результатов убедительно доказывает, что выше температуры инициирования атомы Cu и Au химически взаимодействуют через инертный Co слой на расстоянии, в $\sim 5 \cdot 10^3$ раз превышающем длину обычной химической связи.

Образцы и методика эксперимента. В экспериментах использовались эпитаксиальные Au/ β -Co(001)/Cu(001) пленки, полученные методом термического испарения в вакууме 10^{-6} торр путем последовательного осаждения слоев Cu, Co и Au на свежесколотую поверхность MgO(001). Осаждение слоев Cu и Co осуществлялось при температуре 250°C , что приводило к их ориентированному росту. Слой Au осаждался при температуре 200°C и выросал двумя Au(111) и Au(001) преимущественными ориентациями (рис.1). Толщины слоев Au и Cu равны 100 и 150 нм, соответственно, что близко к 1Au:2Cu атомному соотношению. Толщины диффузионного барьера Co были 210 и 480 нм. Для сравнения использовались также образцы Au/Cu(001) без диффузионного барьера. Исходные образцы последовательно отжигались в вакууме через 50°C в течение 20 мин от 250 до 600°C . Для идентификации образующихся фаз проводились рентгеноструктурные исследования на дифрактометре ДРОН-4-07 (CuK_α -излучение). Состав поверхности исследовался на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре SPECS GmbH. Спектры записывались после очистки поверхности с помощью пучка ионов Ar^+ (5 кВ, 30 мкА) в течение 2 мин.

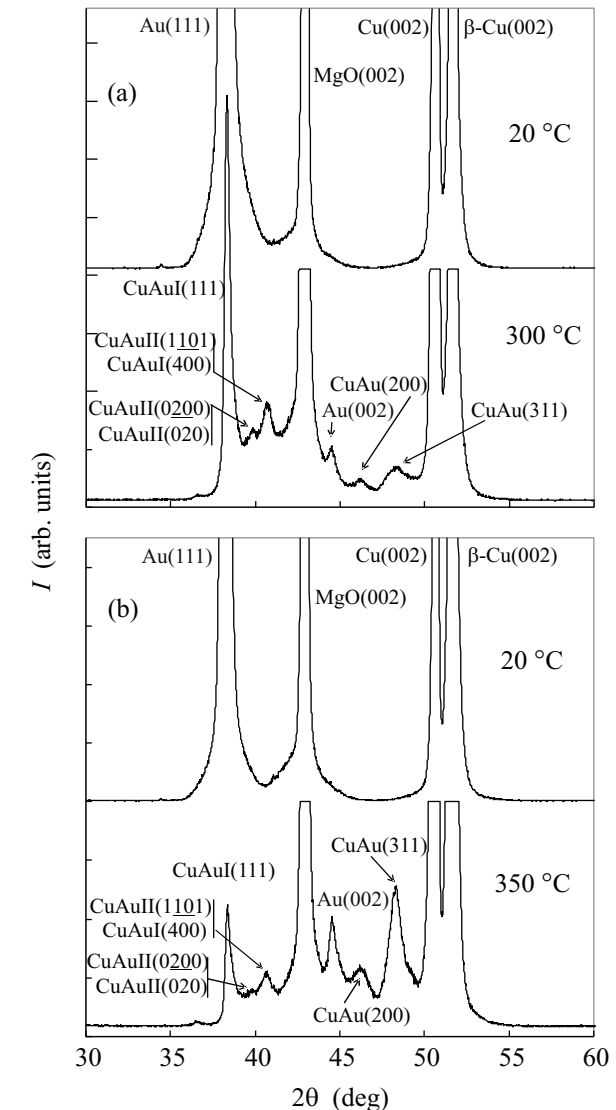


Рис.1. Дифрактограммы исходной и после твердофазного синтеза CuAuI и CuAuII фаз эпитаксиальной Au/ β -Co(001)/Cu(001) пленочной системы с различной толщиной β -Co инертного буферного слоя: (а) – 210 нм; (б) – 480 нм

Структура слоя Co изучалась методом ядерного магнитного резонанса (ядерного спинового эха). Рентгеноспектральный флуоресцентный метод использовался для определения химического состава и толщины пленок. Измерения магнитной кристаллографической анизотропии K_1 и намагниченности насыщения M_S проводились методом крутящих моментов в максимальном магнитном поле 18 кЭ. Все измерения проводились при комнатной температуре.

Экспериментальные результаты. В первой серии экспериментов были исследованы условия термической стабильности Co/Cu и Au/Co интерфей-

сов. С этой целью двухслойные β -Co(001)/Cu(001) и Au/ β -Co(001) образцы, эпитаксиально выращенные на MgO(001), отжигались до температуры 600 °С. Дифракционные картины исходных пленочных систем содержали сильные β -Co(002), Cu(002) и Au(002), Au(111) отражения. После отжига новых отражений не возникало и значения β -Co(002), Cu(001) и Au(002), Au(111) отражений существенно не изменились. Для обоих образцов β -Co(001) слой имел первую константу магнитной кристаллографической анизотропии $K_1 = -(8 \div 9) \cdot 10^5$ эрг/см³, значение которой близко к значению в массивных образцах [9], и ориентационные соотношения [100],(001) β -Co [100],(001)Cu со слоем Cu и [100],(001) β -Co [100],(001)MgO с подложкой MgO. Значения K_1 и намагниченности M_S слоев β -Co(001) в двухслойных β -Co(001)/Cu(001) и Au/ β -Co(001) образцах не зависели от температуры отжига. Эти результаты ясно показывают отсутствие атомного перемешивания на Co/Cu и Au/Co интерфейсах при отжигах до температуры 600 °С.

Во второй серии экспериментов эпитаксиальные трехслойные Au/ β -Co(001)/Cu(001) образцы с инертным буферным Co слоем толщиной $d_{Co} = 0, 210$ и 480 нм последовательно отжигались до температуры инициирования твердофазной реакции между пленками Au и Cu. Для Au/Cu(001) образцов с $d_{Co} = 0$ (без Co слоя) дифракционные отражения после отжига при температуре 250 °С содержали пики от упорядоченной тетрагональной CuAu \perp и орторомбической CuAu \parallel фаз. Эти данные (здесь не приведены) повторяют результаты работы [6], в которой показано, что твердофазная реакция между Au и Cu начинается при температуре инициирования $T_0 = 240$ °С, совпадающей с минимальной температурой Курнакова Cu-Au системы. Для Au/ β -Co(001)/Cu(001) образцов с диффузионным барьером из Co слоя ($d_{Co} = 210$ нм и $d_{Co} = 480$ нм) дифракционные картины прореагировавших образцов также содержали CuAu \perp и CuAu \parallel фазы с теми же ориентациями, что и образцы без Co слоя (рис.1). Отсюда следует, что диффузионные барьеры с $d_{Co} = 210$ нм и $d_{Co} = 480$ нм не подавляют твердофазную реакцию между Au и Cu, а только увеличивают температуру инициирования $T_0(d_{Co} = 210 \text{ нм}) \sim 300$ °С (рис.1а), $T_0(d_{Co} = 480 \text{ нм}) \sim 350$ °С (рис.1б).

Рентгеновские фотоэлектронные спектры Au/ β -Co(001)/Cu(001) пленок с толщиной барьерного слоя $d_{Co} = 480$ нм после отжига при температуре 350 °С (рис.2) показывают появление линий меди с энергией связи Cu 2p_{3/2} 932.8 эВ, а также оже-линии Cu L₃M_{4,5}M_{4,5} с энергией 918.0 эВ. С учетом того,

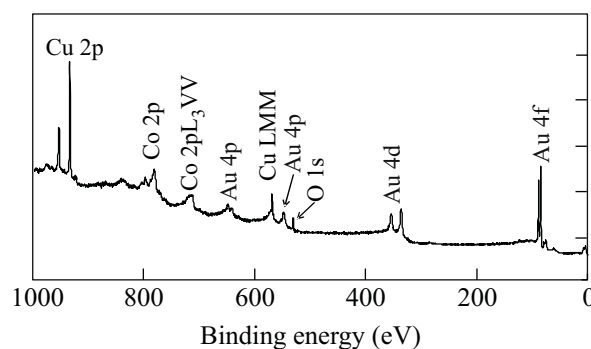


Рис.2. Рентгеновский фотоэлектронный спектр эпитаксиальной Au/ β -Co(001)/Cu(001) пленочной системы с инертным буферным слоем Co толщиной 480 нм после отжига при 350 °С

что сателлиты встряски в области энергии связи 940–946 эВ практически отсутствуют, эти линии могут быть отнесены к металлической меди или соединениям Cu и Au. Последнее согласуется с тем, что энергия связи Au 4f_{7/2} 84.4 эВ на 0.4 эВ больше, чем у металлического золота. Отношение атомных концентраций Cu/Au, рассчитанное с учетом различий в глубине выхода фотоэлектронов, после ионного травления равно примерно 0.7. Это подтверждает вывод об образовании фазы CuAu, с учетом того, что часть непрореагировавшего Au остается в образце (рис.1). Присутствие линий кобальта предполагает частичное перемешивание образовавшегося CuAu слоя с верхней частью Co слоя.

Анализ частотных спектров ядерного спинового эха подтвердил, что барьерный слой в трехслойных Au/ β -Co(001)/Cu(001) пленках преимущественно содержит β -Co(001) фазу. Спектры ядерного спинового эха буферного β -Co(001) слоя до и после синтеза CuAu \perp и CuAu \parallel фаз не менялись, а намагниченность насыщения M_S и константа магнитной анизотропии K_1 лишь незначительно уменьшались. Одновременное уменьшение ($\sim 6\%$) значений M_S и K_1 связано с формированием неферромагнитных окислов кобальта или твердых растворов золота и меди на основе кобальта. Все эти данные указывают на то, что реагирующие Cu и Au атомы во время миграции не разрушают эпитаксиальный буферный β -Co(001) слой.

Обсуждение результатов. Хорошо известно, что Co не смешивается ни с Au, ни с Cu. Экспериментальные результаты, представленные выше, ясно подтверждают отсутствие перемешивания на Au/Co и Co/Cu интерфейсах до температуры 600 °С и согласуются с данными, в которых взаимная диффузия Co и Cu атомов начинается только выше 900 К [10] и отжиг Au/Co мультислоев до 300 °С не ведет к перемешиванию [11]. Однако добавление верхнего Au слоя

к двухслойной пленочной β -Co(001)/Cu(001) системе и формирование Au/ β -Co(001)/Cu(001) пленки радикально меняет ситуацию при отжиге. Независимо от буферного слоя Co, атомы Cu мигрируют через него, вступают в твердофазную реакцию с Au и формируют CuAu| и CuAu|| фазы. Другими словами, слой Au индуцирует атомный обмен Cu с буферным β -Co слоем. Приведенные результаты хорошо согласуются с данными работ [4], в которых Cu и Au атомы в поликристаллической Cu/Co/Au пленочной системе диффундировали через инертный Co барьер и формировали AuCu, Cu₃Au, Cu₃Au₂ компаунды. Эти данные дают основание предположить новый взгляд на природу атомного переноса через диффузионный барьер или слой продукта реакции при твердофазных реакциях. Движущей силой атомного обмена является не случайное диффузионное блуждание, а сильное химическое взаимодействие, которое возникает выше температуры иницирования между Au и Cu атомами через инертный β -Co слой и приводит к синтезу CuAu| и CuAu|| фаз. Так как атомы Au и Cu химически не взаимодействуют с атомами Co, то естественно предположить, что химическое взаимодействие между атомами Au и Cu атомами распространяется через 480-нанометровый инертный Co слой. То есть радиус химического взаимодействия в $\sim 5 \cdot 10^3$ раза больше длины обычной химической связи в металлах. Этот результат является крайне неожиданным, так как пространственное разнесение реагирующих Cu и Au слоев на расстояние 480 нм должно было бы привести к полному подавлению синтеза. Предварительные исследования дали беспрецедентный результат, в котором Co слой даже толщиной 2.5 мкм не подавляет формирование сплава CuAu, а лишь увеличивает температуру иницирования до 600 °C.

Независимость твердофазного синтеза CuAu сплава от толщины Co слоя предполагает, что недиффузионные сценарии атомного переноса могут быть доминирующими в начальной стадии твердофазного синтеза. Два фактора противоречат классическому случайному диффузионному механизму (по границам зерен и дислокациям) переноса Cu и Au атомов через инертный Co барьер.

1. Пороговый характер твердофазного синтеза. Даже для двухслойных Au/Cu(001) образцов без Co буферного слоя $d_{Co} = 0$ перемешивание Au и Cu слоев и формирование CuAu| и CuAu|| фаз стартует только после достижения температуры иницирования T_0 , совпадающей с температурой фазового перехода порядок – беспорядок (точкой Курнакова) в CuAu сплаве [6]. Для Au/ β -Co(001)/Cu(001) образцов температура иницирования лишь незначительно увели-

чивается с толщиной Co слоя. Анализ магнитных измерений показывает, что с увеличением температуры при переходе через температуру иницирования T_0 коэффициент диффузии увеличивается более чем в 10^6 – 10^7 раз и достигает высоких ($\sim 10^{-10}$ см²/с) значений. Это не соответствует аррениусовской зависимости коэффициента диффузии от температуры.

2. Фотоэлектронная спектроскопия показывает, что верхние слои в Au/ β -Co(001)/Cu(001) образцах после реакции содержат $\sim 40\%$ Cu вне зависимости от толщины буферного Co слоя. Из этого следует, что значительная часть атомов Cu слоя, необходимая для формирования эквиатомного CuAu| и CuAu|| сплава, мигрирует в Au слой. Это не согласуется со случайным блужданием атомов, при котором большая часть атомов Cu должна оставаться в барьерном Co слое и содержание Cu в верхних слоях должно быть незначительным и уменьшаться с увеличением толщины барьерного Co слоя.

Эти аргументы дают основание утверждать, что под действием химического взаимодействия миграция реагирующих атомов имеет направленный и кооперативный характер, что обеспечивает их быстрый перенос в зону реакции через буферный слой или слой продукта реакции. Важно заметить, что атомный перенос Cu и Au атомов не приводит к разупорядочению эпитаксиального β -Co(001) слоя. Это возможно в предположении, что миграция реагирующих атомов идет не по всей поверхности барьерного β -Co слоя, а только по отдельным каналам. Такими каналами могут быть проколы (pinhole), часто наблюдающиеся на поверхности реагирующих пленок [12].

Предлагались и ранее обоснования атомного переноса реагирующих атомов через инертный буферный слой под действием химического взаимодействия, однако они не получили дальнейшего развития. В частности, было показано, что в окислительной среде основной движущей силой диффузии Fe, Ni, Co [13] и Cr [14] через химически инертный Au(300 нм) слой является окисление металлов.

Недавно, мы показали дальное действие химического взаимодействия между пленками Ni и Fe, разделенными инертным Ag (900 нм) слоем [15]. Это позволяет предположить, что эффект дальнего действия химического взаимодействия присутствует во многих трехслойных металлических системах. Поэтому изучение атомного переноса через буферные барьеры, имеющие различную электронную структуру, нужны для лучшего понимания сценариев и механизмов твердофазных реакций на наномасштабном уровне.

Выводы. Твердофазный синтез CuAu| и CuAu|| фаз через химически инертный Co слой в эпитакси-

альных Au/ β -Co(001)/Cu(001) пленках был изучен методами рентгеновской дифракции, ядерного магнитного резонанса, фотоэлектронной спектроскопии и магнитноструктурными измерениями. Отсутствие перемешивания Cu с Co, Au с Co и формирование CuAu сплава из Cu и Au слоев, разделенных химически инертным Co слоем толщиной 480 нм, убедительно доказывает существование дальнодействия химического взаимодействия между Cu и Au атомами. В работе развивается новый взгляд на природу атомного переноса, который утверждает, что основной движущей силой миграции атомов через химически инертный барьерный слой или слой продукта реакции является химическое взаимодействие между реагирующими атомами, а не случайный механизм диффузии, как это сейчас предполагается.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант # 07-03-00190) и Программой "Развития научного потенциала Высшей школы" (грант # 2.1.1/4399 2009–2010 г.).

1. W. Wang, H. Y. Bai, M. Zhang et al., Phys. Rev. B **59**, 1081 (1999); A. Gupta, S. Chakravarty, A. K. Tyagi, and R. Rüffer, Phys. Rev. B **78**, 214207 (2008).
2. E. G. Colgan, Mater. Sci. Rep. **5**, 1 (1990); R. Pretorius, C. C. Theron, A. Vantomme and J. W. Mayer, Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. **24**, 1 (1999); T. Laurila and J. Molarius, Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. **28**, 185 (2003); S. Zhang and M. Östling, Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. **28**, 1 (2003).
3. J. Maddox, Nature **335**, 201 (1988).
4. P. Madakson and J. C. Liu, J. Appl. Phys. **68**, 2121 (1990); P. Madakson, J. Appl. Phys. **70**, 1374 (1990).
5. *Тонкие пленки. Взаимная диффузия и реакции*, под ред. Дж. Поута, К. Ту, Дж. Мейера, М.: Мир, 1982.
6. В. Г. Мягков, Л. Е. Быкова, Г. Н. Бондаренко и др., Письма в ЖЭТФ **71**, 268 (2000).
7. M.-A. Nicolet, Thin Solid Films **52**, 415 (1978); C. Detavernier, C. Lavoie, F. M. d Heurle et al., J. Appl. Phys. **95**, 5340 (2004); Y. He, X. L. Liu, J. Y. Feng, and Q. L. Wu, J. Appl. Phys. **96**, 6928 (2004); M. Lawrence, A. Dass, D. B. Fraser, and C. S. Wei, Appl. Phys. Lett. **58**, 1308 (1991).
8. C. Detavernier, R. L. Van Meirhaeghe, H. Bender et al., J. Appl. Phys. **92**, 1207 (2002); H. Jeon, B. Jung, Y. D. Kim et al., J. Appl. Phys. **88**, 2467 (2000).
9. С. В. Вонсовский, *Магнетизм*, М.: Наука, 1971.
10. M. Su, C. Hwang, and J. Chang, J. Appl. Phys. **93**, 4566 (2003).
11. F. J. A. den Broeder, D. Kuiper, A. P. van de Mosselaer, and W. Hoving, Phys. Rev. Lett. **60**, 2769 (1988).
12. E. G. Colgan, Mater. Sci. Rep. **5**, 1 (1990); M. Liehr, H. Lefakis, F. K. Legoues, and G. W. Rubloff, Phys. Rev. B **33**, 5517 (1986); G. L. Zhou, M. H. Yang, and C. P. Flynn, Phys. Rev. Lett. **77**, 4580 (1996).
13. W. E. Swartz, Jr., J. H. Linn, J. M. Ammons, and M. G. Kovac, Thin Solid Films **114**, 349 (1984).
14. G. C. Nelson, P. H. Holloway, Surface Analysis Techniques for Metallurgical Applications, ASTM Spec. Tech. Publ. **596**, 68 (1976).
15. В. Г. Мягков, В. С. Жигалов, Л. Е. Быкова и др., ДАН **410**, 187 (2006); V. G. Myagkov, V. S. Zhigalov, L. E. Bykova, and G. N. Bondarenko, Int. J. SHS **18**, 117 (2009).