

УДК 544.431.11/539.216.2

## ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ И АТОМНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ В ТОНКОПЛЕНОЧНОЙ СИСТЕМЕ Cu/Au (АТОМНОЕ СООТНОШЕНИЕ Cu : Au = 3 : 1)

© 2012 г. Е. Т. Моисеенко<sup>1</sup>, Р. Р. Алтунин<sup>1,2</sup>, С. М. Жарков<sup>1,2</sup>

E-mail: zharkov@iph.krasn.ru

Проведены электронно-микроскопические *in situ* исследования процессов твердофазного синтеза и атомного упорядочения в двухслойных нанопленках Cu/Au с атомным соотношением Cu : Au = 3 : 1. Установлено, что процесс твердофазного синтеза начинается при температуре 170°C. При температуре 280°C в пленке формируется атомно-неупорядоченная структура Cu<sub>3</sub>Au (пространственная группа *Fm-3m*, с параметром решетки  $a = 3.76 \pm 0.01$  Å). Отжиг в течение 1 ч при температуре 380°C приводит к формированию во всем объеме пленки атомно-упорядоченной сверхструктуры Cu<sub>3</sub>AuI (тип *L1<sub>2</sub>*), пространственная группа *Pm-3m*, с параметром решетки  $a = 3.76 \pm 0.01$  Å.

В настоящее время пленки Cu и Au широко применяют в микроэлектронике. В связи с этим изучение процессов твердофазного синтеза и атомного упорядочения в системе Cu–Au представляет значительный научный и практический интерес, так как изменение фазового состава и упорядочение в системе Cu–Au приводит к изменению физических свойств. Несмотря на то что изучение системы Cu–Au началось достаточно давно, до сих пор не до конца понятны механизмы твердофазного синтеза и атомного упорядочения в этой системе. При этом большинство экспериментов проводят либо на порошках размером ~10–100 мкм [1], либо на толстых пленках толщиной ~1–10 мкм [2], и лишь относительно небольшое количество работ посвящено исследованию пленок Cu–Au толщиной ~10–100 нм [3]. В большинстве экспериментов упорядочение в системе Cu–Au достигается путем длительного отжига образцов. Время отжига составляет от одного часа [3] до нескольких сотен часов [1].

Цель настоящей работы – изучение процессов твердофазного синтеза и атомного упорядочения в тонких двухслойных нанопленках Cu/Au (толщина ~50 нм).

Тонкопленочные образцы Cu/Au были получены методом электронно-лучевого напыления в высоком вакууме с помощью высоковакуумной установки MED-020 (Bal-Tec). Базовый вакуум составлял  $5 \cdot 10^{-5}$  Па. Пленки получены последовательным напылением слоев золота и меди на подложку. В качестве подложки использовали свежесколотый монокристалл NaCl, находящийся при комнатной температуре. Толщину пленок

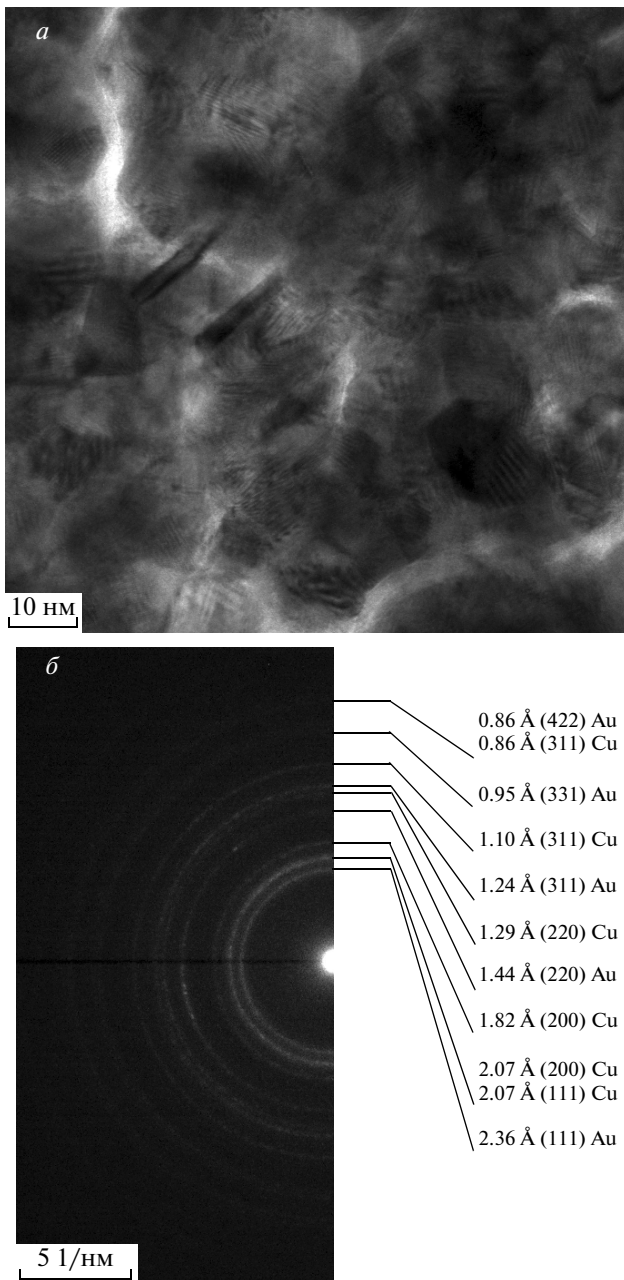
в процессе напыления контролировали при помощи кварцевого резонатора. Средняя скорость напыления составляла 0.3 нм/с. В исследованных пленках Cu/Au толщина слоя меди равнялась 32 нм, золота – 16 нм. Толщины слоев золота и меди выбраны так, чтобы атомное соотношение Cu : Au составляло 3 : 1. Структура и элементный состав пленок Cu/Au исследовали с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-2100 (JEOL), оснащенного энергодисперсионным спектрометром Oxford Inca x-sight. Содержание меди в исследованных пленочных образцах составляло  $74 \pm 0.5$  ат. %, золота –  $26 \pm 0.5$  ат. %.

На полученных образцах были проведены электронно-микроскопические *in situ* исследования изменения фазового состава пленок Cu/Au при нагреве. Нагрев пленочных образцов проводился непосредственно в колонне просвечивающего электронного микроскопа JEM-2100 с помощью специального держателя образцов (Gatan Model 652 Double Tilt Heating Holder), который позволяет проводить контролируемый нагрев образца от комнатной температуры до +1000°C. Пленки Cu/Au нагревали со скоростью от 4 до 300°C/мин от комнатной температуры вплоть до 600°C, так же проводили отжиг при фиксированной температуре (380°C). Одновременно с нагревом регистрировали картины дифракции электронов и синхронно измеряли температуру образца. Расшифровку картин дифракции электронов проводили с использованием программы DigitalMicrograph (Gatan), а также баз данных кристаллических структур: ICDD PDF 4+ [4], Pearson's Databases [5].

В исходном состоянии пленки состояли из кристаллитов размером 10–20 нм (рис. 1а). Дифракционные рефлексы на электронограмме (рис. 1б), полученной методом микродифракции

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

<sup>2</sup> Сибирский федеральный университет, Красноярск.



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

от области порядка 1 мкм, имеют поликристаллический вид и соответствуют кубическим гранцентрированным решеткам (ГЦК): Cu (пространственная группа  $Fm-3m$ , параметр решетки  $a = 3.62 \text{ \AA}$ ) [6], и, Au (пространственная группа  $Fm-3m$ , параметр решетки  $a = 4.08 \text{ \AA}$ ) [7].

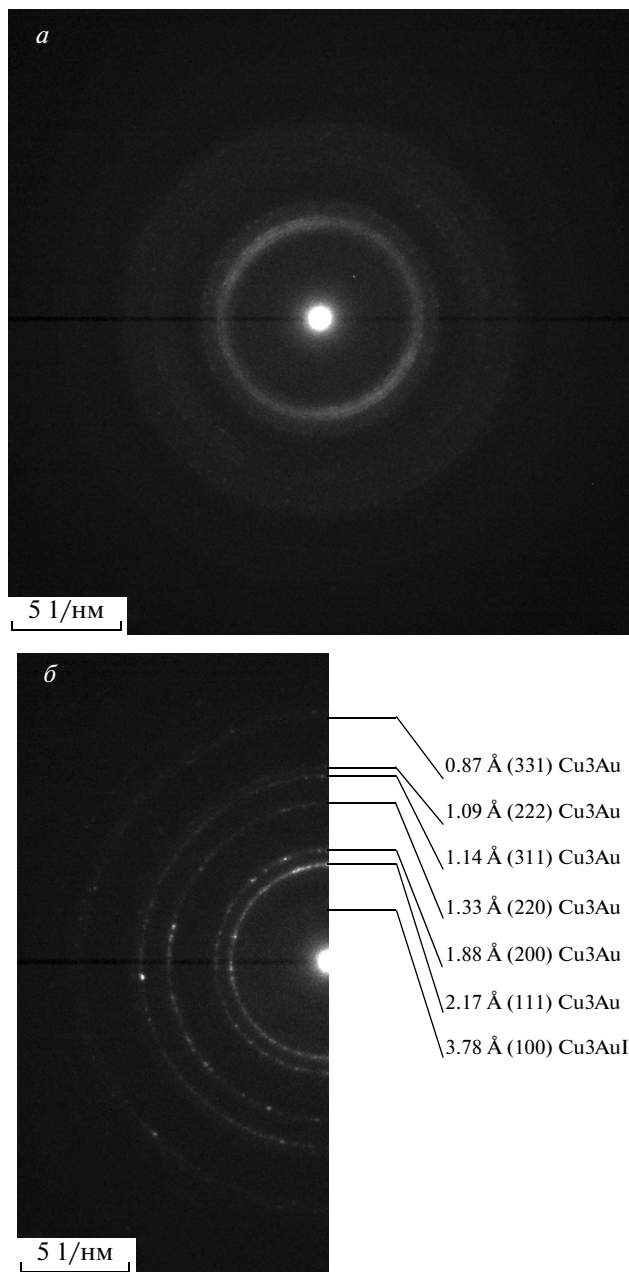
В процессе нагрева при температуре  $170^\circ\text{C}$  наблюдались первые слабые изменения картин дифракции, полученных от образцов. Началось раз-

мытие дифракционных колец, что свидетельствует о начале реакции на границе раздела Cu и Au. При достижении температуры  $250\text{--}260^\circ\text{C}$  наблюдали полное размытие дифракционных рефлексов на электронограмме (рис. 2а).

В ходе дальнейшего нагрева образцов при температуре  $280^\circ\text{C}$  на электронограмме наблюдали появление дифракционных рефлексов, соответствующих новой фазе, отличной от фаз чистых Cu и Au [6, 7]. При дальнейшем нагреве образцов до температуры  $330^\circ\text{C}$  дифракционные рефлексы новой фазы становились более четкими (рис. 2б). В ходе дальнейшего нагрева вплоть до  $360^\circ\text{C}$  дифракционная картина оставалась без изменений. Расшифровка электронограммы (рис. 2б) показала наличие неупорядоченной ГЦК-решетки (пространственная группа  $Fm-3m$ ), с параметром решетки  $a = 3.76 \pm 0.01 \text{ \AA}$ , что соответствует фазе  $\text{Cu}_3\text{Au}$  [8].

Следует отметить, что помимо рефлексов, соответствующих ГЦК-решетке с параметром  $a = 3.76 \text{ \AA}$  на электронограмме, уже при температуре  $280^\circ\text{C}$  наблюдали сверхструктурный рефлекс с низкой интенсивностью, соответствующий межплоскостному расстоянию  $3.7 \pm 0.1 \text{ \AA}$ . Вплоть до температуры  $360^\circ\text{C}$  интенсивность этого рефлекса существенно не менялась. При температуре  $380^\circ\text{C}$  сверхструктурный рефлекс стал хорошо различим, появились слабые следы еще одного сверхструктурного рефлекса, соответствующего  $2.6 \pm 0.1 \text{ \AA}$ . Известно, что атомное упорядочение в сплавах Cu–Au с составом, близким к  $\text{Cu}_{75}\text{Au}_{25}$ , приводит к формированию фазы  $\text{Cu}_3\text{AuI}$ , являющейся атомно-упорядоченной сверхструктурой типа  $L1_2$ , пространственная группа  $Pm-3m$ , параметр решетки  $a = 3.747 \text{ \AA}$  [9]. Исходя из предположения, что в исследованных тонкопленочных образцах в результате нагрева началось формирование атомно-упорядоченной сверхструктуры типа  $L1_2$ , наблюдаемые рефлексы можно – идентифицировать как сверхструктурные по отношению к атомно-неупорядоченной фазе  $\text{Cu}_3\text{Au}$  [8]. В этом случае наблюдаемые рефлексы, соответствующие межплоскостным расстояниям:  $3.7 \pm 0.1 \text{ \AA}$  и  $2.6 \pm 0.1 \text{ \AA}$ , можно идентифицировать как межплоскостные расстояния атомно-упорядоченной фазы  $\text{Cu}_3\text{AuI}$ :  $d_{100} = 3.747 \text{ \AA}$  и  $d_{110} = 2.649 \text{ \AA}$  [9].

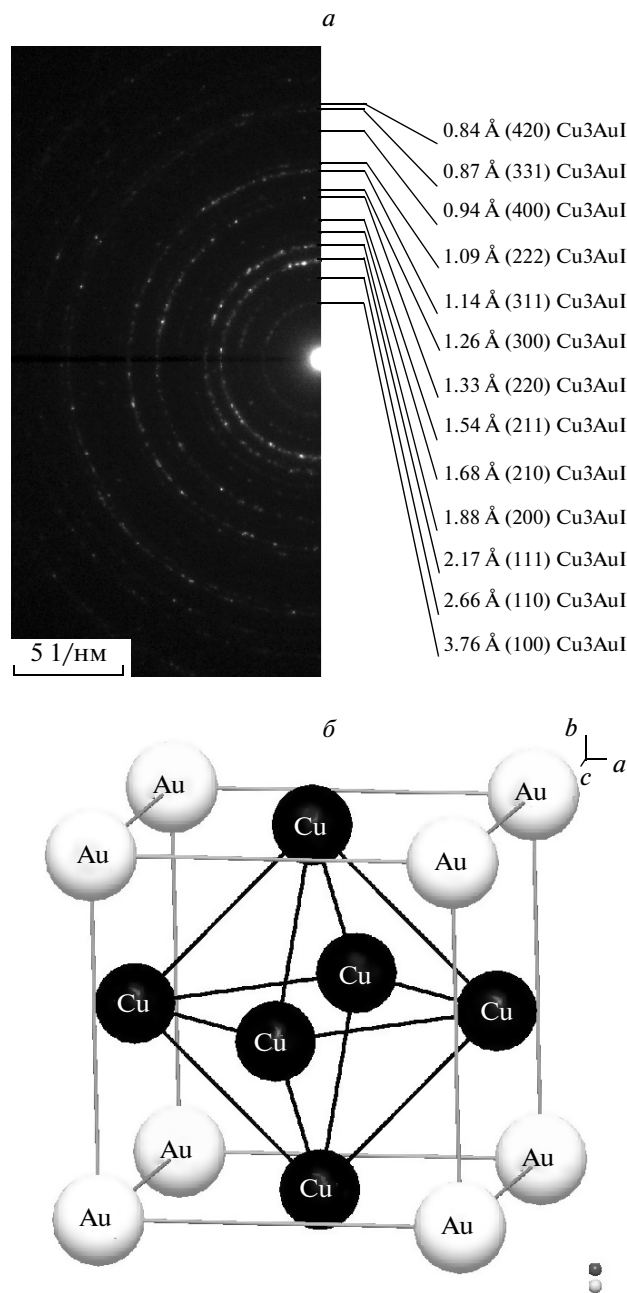
С целью формирования атомно-упорядоченной сверхструктуры  $\text{Cu}_3\text{AuI}$  (тип  $L1_2$ ) во всем объеме пленочного образца Cu–Au, нагретого до  $380^\circ\text{C}$ , пленки были отожжены при температуре  $380^\circ\text{C}$  в течение одного часа. В ходе отжига усилились интенсивности сверхструктурных рефлексов. Расшифровка электронограммы после отжига (рис. 3а) показала, что наблюдается полный набор дифракционных рефлексов, соответствующих атомно-упорядоченной сверхструктуре  $\text{Cu}_3\text{AuI}$  (тип  $L1_2$ ), пространственная группа  $Pm-3m$ , с пара-



**Рис. 2.** Картины микродифракции электронов, полученные от пленки Cu/Au, после нагрева до  $T = 260^\circ\text{C}$  (а);  $T = 330^\circ\text{C}$  (б).

метром решетки  $a = 3.76 \pm 0.01 \text{ \AA}$ . Полученное значение в пределах ошибки измерений совпадает с данными, полученными дифракцией рентгеновского излучения: пространственная группа  $Pm-3m$ , параметр решетки  $a = 3.747 \text{ \AA}$  [9]. Трехмерная модель атомно-упорядоченной сверхструктуры  $\text{Cu}_3\text{AuI}$  (тип  $L1_2$ ) приведена на рис. 3б [9].

С целью определения температурной стабильности атомно-упорядоченной сверхструктуры



**Рис. 3.** Картина микродифракции электронов, полученная от пленки Cu/Au, после отжига при  $T = 380^\circ\text{C}$  (а), и, модель расположения атомов в атомно-упорядоченной сверхструктуре  $\text{Cu}_3\text{AuI}$  (тип  $L1_2$ ) (б).

$\text{Cu}_3\text{AuI}$  образец был нагрет от комнатной температуры до  $600^\circ\text{C}$  со скоростью  $4^\circ\text{C}/\text{мин}$ . При температуре  $395^\circ\text{C}$  отмечено начало уменьшения интенсивности сверхструктурных рефлексов. При достижении температуры  $420^\circ\text{C}$  сверхструктурные рефлекссы на электронограмме стали практически неразличимы, что свидетельствует о переходе атомно-упорядоченной фазы  $\text{Cu}_3\text{AuI}$  в атомно-неупорядоченную фазу  $\text{Cu}_3\text{Au}$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 10-03-00993а), Федеральной целевой программы “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России 2009–2013” (Государственный контракт № 16.740.11.0470).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rentenberger C., Karthaler H.P.* // Acta Mater. 2008. V. 56. P. 2526.
2. *Malis O., Ludwig K.F.* // Phys. Rev. B. 1999. V. 60. № 21. P. 14675.
3. *Madakson P., Liu J.C.* // J. Appl. Phys. 1990. V. 68. № 5. P. 2121.
4. Powder Diffraction File (PDF 4+, 2010), Inorganic Phases, International Center for Diffraction Data, Swarthmore, PA, USA.
5. *Villars P., Cenzual K.* Pearson's Crystal Data: Crystal Structure Database for Inorganic Compounds (on CD-ROM), Release 2011/12, ASM International®, Materials Park, Ohio, USA.
6. PDF 4+, 2010, card #00-004-0836.
7. PDF 4+, 2010, card #00-004-0784.
8. Pearson's Crystal Data, card #456565.
9. PDF 4+, 2010, card #04-004-4647; Pearson's Crystal Data, card #530029.