

13,11

Структурные фазовые превращения при твердофазной реакции в двухслойной тонкопленочной наносистеме Al/Fe

© Р.Р. Алтунин¹, Е.Т. Моисеенко¹, С.М. Жарков^{1,2}

¹ Сибирский федеральный университет,
Красноярск, Россия

² Институт физики им. Л.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН,
Красноярск, Россия

E-mail: raltunin@gmail.com

Поступила в Редакцию 26 июня 2019 г.

В окончательной редакции 20 августа 2019 г.

Принята к публикации 20 августа 2019 г.

Методом *in situ* дифракции электронов исследованы процессы формирования фаз при твердофазной реакции между нанослоями Fe и Al. Установлено, что процесс твердофазной реакции на границе нанослоев железа и алюминия начинается при $\approx 100^\circ\text{C}$ с формирования неупорядоченного твердого раствора Al в α -Fe. Показано, что в ходе дальнейшего нагрева последовательно формируются интерметаллические фазы FeAl₆ и/или Fe₂Al₅, FeAl, Fe₃Al.

Ключевые слова: тонкие пленки, Al/Fe, твердофазная реакция, фазообразование, дифракция электронов.

DOI: 10.21883/FTT.2020.01.48754.543

1. Введение

Соединения с алюминием представляют интерес в различных сферах применения благодаря удачному сочетанию физико-химических свойств, например, хорошей устойчивости к окислению при высоких температурах и износостойкости, а также низкой стоимости производства, [1,2]. Тонкопленочные системы на основе Al и Fe являются перспективными в качестве теплостойких и коррозионностойких покрытий [3], металлизующих слоев в микроэлектронике [4], материалов для высокоплотной магнитной записи информации [5,6], а также реакционных нанопленок различного назначения [7–12].

Исследование процессов твердофазных реакций тонкопленочных систем представляют интерес не только с практической точки зрения, но и с фундаментальной. Процессы твердофазных реакций, протекающие в тонких пленках и массивных образцах, значительно отличаются. Твердофазные реакции в тонкопленочных системах могут протекать при более низких температурах по сравнению с массивным состоянием [13]. Одной из наиболее современных теоретических моделей, предсказывающих не только формирование первой фазы, но и последовательность образования фаз в процессе твердофазной реакции является модель эффективной теплоты формирования (Effective Heat of Formation, ENF [14]). Однако использование данной модели для тонкопленочной системы Al/Fe затруднено из-за того, что расчет значений эффективной теплоты формирования фаз: Fe₂Al₅, FeAl₆, Fe₄Al₁₃, FeAl₂ и FeAl₃ дает практически одинаковые величины, что не позволяет предсказать фазовую последовательность в данной системе. Применение модифицированной модели теплоты

формирования (МЕНФ) для данной системы также не решает проблему с предсказанием фазовой последовательности [15].

Необходимо отметить, что в случае системы Al/Fe экспериментальные исследования фазовой последовательности не дают однозначных результатов. В работах [16,17] сообщалось, что первой в процессе твердофазной реакции формируется метастабильная фаза FeAl₆, что противоречит результатам работ [18,19], в которых первой регистрировали стабильную фазу Fe₂Al₅. В различных экспериментальных работах сообщалось о различных температурах начала реакции между слоями железа и алюминия, так в работах [17,20] отмечено начало твердофазной реакции при температуре 250°C, в работах [16,18] при 300°C, в работе [19] — при 350°C.

Целью настоящей работы является определение температуры начала твердофазной реакции, а также установление последовательности образования интерметаллических фаз, формирующихся в процессе твердофазной реакции в тонкопленочной системе Al/Fe. Исследование проведено методом *in situ* дифракции электронов, что позволило детально исследовать как начальный этап твердофазной реакции, так и высокотемпературный диапазон.

2. Методы получения и исследования образцов

Двухслойные тонкопленочные наносистемы Al/Fe, исследованные в настоящей работе, получены на высоковакуумной установке MED-020 (Bal-Tec) методом электронно-лучевого испарения (базовый вакуум

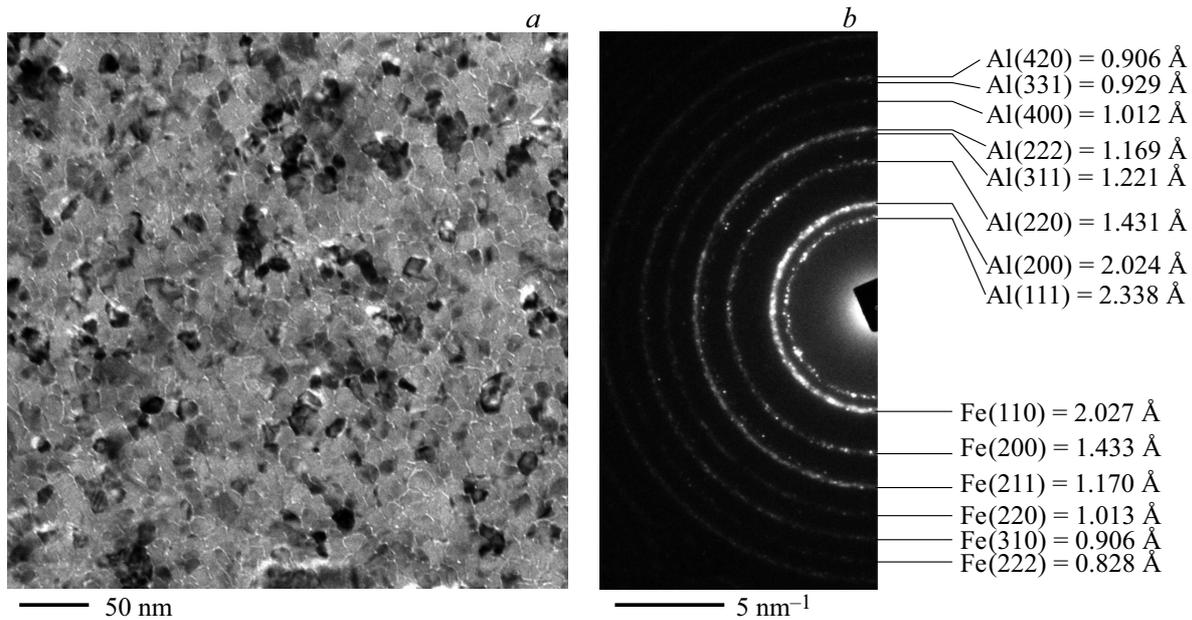


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение (a) и картина дифракции электронов (b), полученные от тонкопленочной наносистемы Al/Fe в исходном состоянии.

$5 \cdot 10^{-5}$ Pa). Температура подложек во время напыления равнялась комнатной. Для напыления использовали материалы высокой степени чистоты: Fe — 99.9%, Al — 99.999% [21]. Контроль толщины пленок во время напыления осуществляли при помощи кварцевого резонатора QSG-100 (точность определения интегральной толщины пленок — 0.01 nm). Напыление слоев железа и алюминия осуществляли последовательно на подложку свежего монокристалла NaCl. Для проведения электронно-микроскопических *in situ* исследований, пленки, напыленные на NaCl, отделяли от подложки в дистиллированной воде, а затем высаживали на электронно-микроскопическую объектную сеточку, изготовленную из молибдена.

Исследование микроструктуры, фазового и элементного состава осуществляли при помощи просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM-2100, оборудованного энергодисперсионным спектрометром Oxford Inca x-sight. Нагрев пленок осуществляли непосредственно в колонне просвечивающего электронного микроскопа при помощи специального держателя образцов, предназначенного для нагрева от комнатной температуры до +1000°C. Этот метод был успешно использован для исследования структурных фазовых превращений, протекающих в процессе твердофазных реакций в тонкопленочных наносистемах: Al/Au [22], Cu/Au [23], Fe/Pd [23–25], Fe/Si [26], Fe-ZrO₂ [27], Co-ZrO₂ [28], Al/Pt [29].

Фазовый состав исследованных образцов определяли на основе анализа картин дифракции электронов, полученных методом микродифракции от областей диаметром $\approx 1.3 \mu\text{m}$. Анализ электронограмм проведен с использованием программных комплексов CrystBox [30],

Digital Micrograph [31], Process Diffraction [32] и базы данных кристаллических структур ICDD PDF 4+ [33].

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Для проведения электронно-микроскопических исследований получена серия двухслойных тонкопленочных наносистем Al/Fe (атомное соотношение Al : Fe $\approx 1 : 1$). Суммарная толщина двухслойной наносистемы составила ≈ 50 nm. Толщины индивидуальных нанослоев подбирали таким образом, чтобы обеспечить атомное соотношение Al : Fe $\approx 1 : 1$. Толщина слоя Fe составляла ≈ 20 nm, толщина слоя Al ≈ 30 nm.

Анализ элементного состава, проведенный методом энергодисперсионной спектроскопии, показал, что содержание Fe в полученных образцах составляет 50 ± 0.5 at.%, содержание Al — 50 ± 0.5 at.%. Анализ электронно-микроскопических изображений (рис. 1, a) и картин дифракции электронов (рис. 1, b), полученных от образцов в исходном состоянии, показал, что тонкопленочные наносистемы состоят из кристаллитов α -Fe (пространственная группа Im-3m, параметр решетки $a = 2.866$ Å, PDF 4+ card #00-006-0696) и Al (пространственная группа Fm-3m, параметр решетки $a = 4.049$ Å, PDF 4+ card #00-004-0787). Размер кристаллитов Fe и Al составил 10–20 nm. На электронограмме (см. рис. 1, b) наблюдается полный набор дифракционных рефлексов поликристаллического типа, соответствующих объемно-центрированной кубической (ОЦК) решетке α -Fe и гранецентрированной кубической (ГЦК) решетке Al.

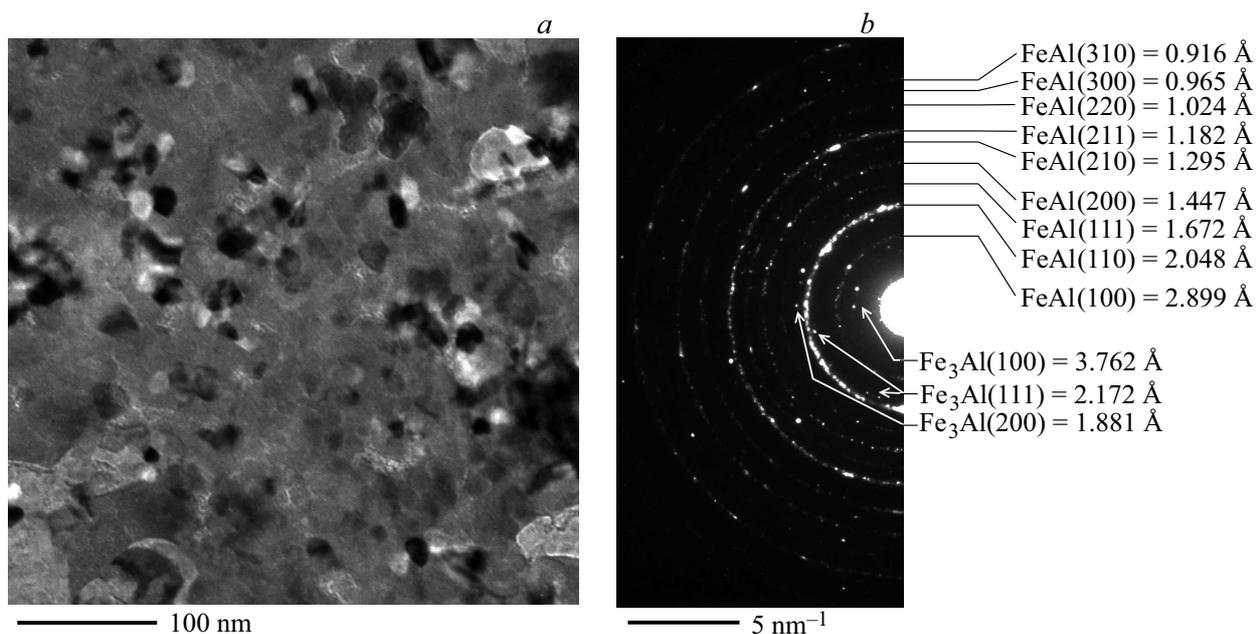


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение (а) и картина дифракции электронов (b), полученные от тонкопленочной наносистемы Al/Fe после нагрева до 850°C.

С целью изучения процессов фазообразования при твердофазной реакции между нанослоями Fe и Al, полученные тонкопленочные наносистемы Al/Fe были нагреты со скоростью 8°C/min от комнатной температуры до 850°C. В процессе нагрева образца производили регистрацию картин дифракции электронов со скоростью 4 кадра в минуту, таким образом, один кадр соответствовал изменению температуры образца на 2°C. Это позволило определить температуру инициирования твердофазной реакции, исследовать динамику и процессы образования твердых растворов, установить последовательность образования фаз в процессе твердофазной реакции.

В температурном диапазоне 250–402°C на картинах дифракции электронов наблюдали формирование точечных кристаллических рефлексов слабой интенсивности. Анализ электронограмм позволяет предположить, что наблюдаемые рефлексы принадлежат интерметаллическим соединениям Al-Fe. Однако точная идентификация конкретной интерметаллической фазы (или фаз) Al-Fe не представляется возможной из-за недостаточного количества наблюдаемых рефлексов и их слабой интенсивности.

В температурном диапазоне 404–669°C на картинах дифракции электронов наблюдали точечные дифракционные рефлексы, которые могут быть приписаны как фазе FeAl₆ (пространственная группа *Ccm*21, параметры решетки: $a = 7.440 \text{ \AA}$, $b = 8.779 \text{ \AA}$, $c = 6.464 \text{ \AA}$, PDF 4+ card #04-007-0980), так и Fe₂Al₅ (пространственная группа *Stctm* (63), параметры решетки: $a = 6.413 \text{ \AA}$, $b = 7.649 \text{ \AA}$, $c = 4.216 \text{ \AA}$, PDF 4+ card #00-047-1435). Однако, из-за близких значений межплоскостных расстояний,

характерных для фаз FeAl₆ и Fe₂Al₅ интерпретация этих рефлексов затруднена. Анализ картин дифракции электронов показал, что интерметаллические соединения на данном этапе твердофазной реакции формируются в виде отдельных кристаллитов размером 30–40 nm.

При температуре 480°C отмечено начало формирования фазы FeAl (пространственная группа *Pm-3m*, параметр решетки $a = 2.895 \text{ \AA}$, PDF 4+ card #00-033-0020), что сопровождалось появлением на электронограммах кольцевых рефлексов, характерных для этой фазы. При достижении температуры 671°C на картинах дифракции электронов наблюдали появление точечных дифракционных рефлексов, характерных для фазы Fe₃Al (пространственная группа *Pm-3m*, параметр решетки $a = 3.762 \text{ \AA}$, PDF 4+ card #04-005-9518).

Анализ электронно-микроскопических изображений (рис. 2, а) и картин дифракции электронов (рис. 2, b), полученных от образца после нагрева до 850°C, показал, что образец состоит из кристаллитов фазы FeAl размером 20–40 nm и немногочисленных отдельных кристаллитов фазы Fe₃Al, размер которых составляет 30–50 nm. Анализ электронограмм при помощи программного комплекса Process Diffraction [32] показал, что фаза Fe₃Al после нагрева присутствует в пленке в количестве $\approx 2.2 \text{ vol.}\%$.

Анализ дифракционных рефлексов на электронограммах, полученных при нагреве до 400°C, показывает, что в процессе нагрева происходит уменьшение диаметров всех наблюдаемых кольцевых рефлексов. Это свидетельствует об изменении параметров кристаллических решеток алюминия и железа без изменения их типа. Необходимо отметить, что большая часть дифракци-

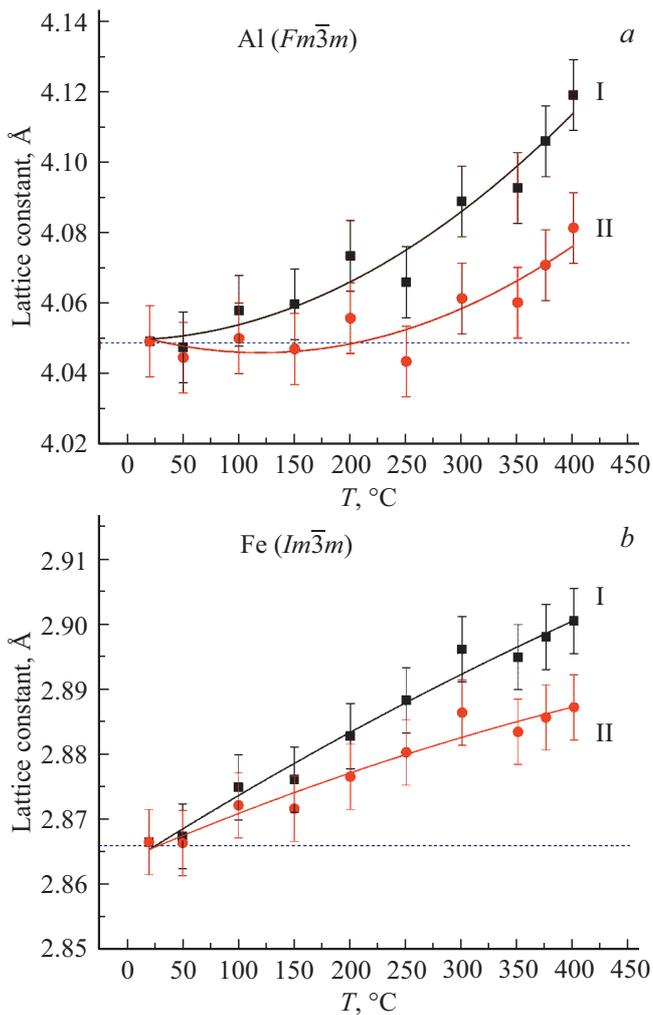


Рис. 3. Изменение параметра решетки алюминия (a) и железа (b) в процессе нагрева тонкопленочной наносистемы Al/Fe до 400°C (кривые I — без учета ТКЛР, кривые II — с учетом ТКЛР).

онных рефлексов фаз ГЦК алюминия и ОЦК железа практически совпадает (например, Al $d(200) = 2.024$ Å, Fe $d(110) = 2.027$ Å), что создает затруднения в определении параметров решетки ГЦК алюминия и ОЦК железа. В случае ГЦК алюминия существует характерный, не совпадающий с рефлексами ОЦК железа, рефлекс (111), на основе которого было рассчитано изменение параметра решетки ГЦК алюминия в ходе нагрева. Параметр решетки ОЦК железа рассчитывали на основании анализа положения рефлекса (110) α -Fe, который совпадает с рефлексом (200) Al, но при этом обладает намного большей абсолютной интенсивностью.

На рис. 3, a, b представлены зависимости изменения параметров решеток Al и α -Fe в процессе нагрева пленок до 400°C. Кривые I и II на рис. 3, a, b представляют изменение параметров решеток Al и α -Fe соответственно без учета и с учетом температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР).

Анализ изменения параметра решетки α -Fe в процессе нагрева (см. рис. 3, b кривая II) показывает, что увеличение параметра решетки железа начинается при $\approx 100^\circ\text{C}$, при этом параметр решетки алюминия остается неизменным, в пределах ошибки измерений, вплоть до $\approx 250^\circ\text{C}$ (см. рис. 3, a кривая II). Это свидетельствует о формировании в пленке неупорядоченного твердого раствора Al в α -Fe с ОЦК решеткой уже при 100°C . Согласно данным работы [34], наблюдаемое в настоящей работе изменение параметра решетки α -Fe (см. рис. 3, b кривая II) с 2.866 Å (исходное состояние) до 2.886 Å (300°C) соответствует твердому раствору Fe(Al), содержащему ≈ 8 at.% алюминия.

Анализ изменения параметра решетки алюминия (см. рис. 3, a кривая II) при $T > 250^\circ\text{C}$ позволяет предположить, что наблюдаемое увеличение параметра решетки не является реальным и связано с формированием интерметаллических фаз, а не твердого раствора Al(Fe). Согласно данным работы [34] формирование твердого раствора Al(Fe) должно сопровождаться уменьшением, а не увеличением параметра решетки алюминия. В настоящей работе на начальном этапе (250 – 402°C) твердофазной реакции интерметаллические соединения Al-Fe формируются в виде отдельных кристаллитов, что сопровождается появлением на электронограммах точечных рефлексов с $d = 2.35$ – 2.37 Å. Так как параметр решетки алюминия в настоящей работе рассчитывается по рефлексу Al $d(111) = 2.34$ Å, то появление рефлексов интерметаллических фаз приводит к кажущемуся увеличению параметра решетки алюминия. В работах [16–18], посвященных исследованиям двухслойных пленок Al/Fe, начало твердофазной реакции сопровождалось формированием интерметаллических соединений FeAl $_6$ и/или Fe $_2$ Al $_5$ при 250 – 330°C . Можно предположить, что в настоящей работе в температурном диапазоне 250 – 402°C происходит формирование фаз FeAl $_6$ и/или Fe $_2$ Al $_5$ в небольшом объеме на границе раздела нанослоев алюминий–железо.

В результате проведенных исследований фазообразования в процессе твердофазной реакции в тонкопленочных наносистемах Al/Fe (атомное соотношение Al : Fe $\approx 1 : 1$) предложена следующая последователь-

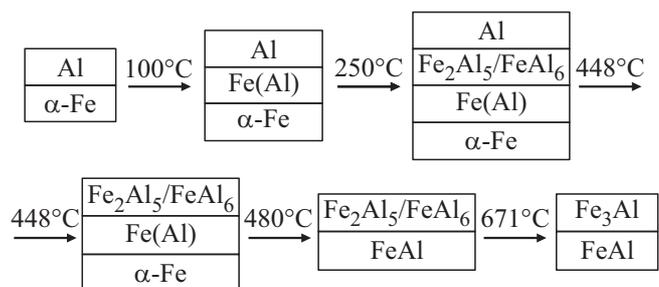


Рис. 4. Схематическое изображение, демонстрирующее последовательность формирования фаз при твердофазной реакции в тонкопленочной наносистеме Al/Fe.

Таблица 1. Структурные фазовые превращения в тонкопленочной наносистеме Al/Fe при твердофазной реакции, инициированной термическим нагревом со скоростью 8°C/min

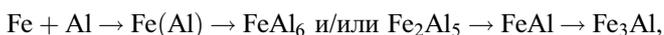
T, °C	Al	α -Fe	Fe(Al) тв.р-р.	FeAl ₆ Fe ₂ Al ₅	FeAl	Fe ₃ Al
25-98	+	+				
100-248	+	+	+			
250-402	+	+	+	?		
404-446	+	+	+	+		
448-478		+	+	+		
480-669		?	?	+	+	
671-850		?	?		+	s

Примечание: символ „s“ означает, что фаза присутствует в пленке лишь в небольшом количестве (< 10 wt.%). Символ „?“ означает, что присутствие данной фазы не исключено.

Таблица 2. Значения теплоты формирования ΔH^0 и эффективной теплоты формирования $\Delta H'$ фаз Al-Fe

Фаза	Теплота формирования ΔH^0 , kJ*(mol.at.) ⁻¹	Эффективная теплота формирования $\Delta H'$, kJ*(mol.at.) ⁻¹	Источник
FeAl ₆	-11	-0.69	[14]
Fe ₂ Al ₅	-22	-0.69	[14]
Fe ₄ Al ₁₃	-18	-0.69	[35]
FeAl ₂	-25	-0.68	[14]
FeAl ₃	-19	-0.68	[14]
FeAl	-32	-0.58	[35]
Fe ₃ Al	-22	-0.26	[14]

ность формирования фаз:



представленная также в виде схематического изображения (см. рис. 4).

Температурные области существования интерметаллических соединений формирующихся в процессе твердофазной реакции в тонкопленочной наносистеме Al/Fe представлены в табл. 1.

Согласно модели ENF [14] в процессе твердофазной реакции первой формируется фаза, обладающая наименьшей эффективной теплотой формирования $\Delta H'$. В табл. 2 представлены теплоты формирования ΔH^0 и эффективные теплоты формирования $\Delta H'$ для фаз Fe-Al. Значения ΔH^0 , $\Delta H'$ фаз Fe₃Al, FeAl₂, Fe₂Al₅, FeAl₃, FeAl₆ взяты из работы [14]. Теплота формирования ΔH^0 фаз FeAl и Fe₄Al₁₃ рассчитана с использованием работы [35]. На основании полученного значения ΔH^0 рассчитано значение эффективной теплоты формирования $\Delta H'$.

В соответствии с табл. 2 наименьшими значениями эффективной теплоты формирования обладают фазы Fe₂Al₅, FeAl₆, Fe₄Al₁₃, FeAl₂ и FeAl₃. Однако значения

эффективной теплоты формирования данных фаз отличаются незначительно — всего на 0.01 kJ*(mol.at.)⁻¹. Это означает, что данные фазы должны формироваться в процессе твердофазной реакции практически одновременно. Однако, это не согласуется с экспериментальными результатами как настоящей работы, так и результатами работ других исследователей [16–18]. При этом наблюдаемое в настоящей работе последовательное формирование фаз FeAl (-0.58 kJ*(mol.at.)⁻¹) → Fe₃Al (-0.26 kJ*(mol.at.)⁻¹) согласуется с моделью ENF. Стоит отметить, что формирование фазы Fe₃Al в тонкопленочных системах ранее только предполагали исходя из анализа магнитных свойств [36] и ее присутствие не было подтверждено прямыми структурными методами. В настоящей работе методом *in situ* дифракции электронов показано, что фаза Fe₃Al формируется при температуре 671°C в процессе твердофазной реакции между нанослоями Fe и Al.

4. Заключение

Исследованы процессы формирования фаз при твердофазной реакции между нанослоями Fe и Al (атомное соотношение Al : Fe ≈ 1 : 1, толщина индивидуального слоя 20–30 nm). Твердофазная реакция инициирована термическим нагревом в колонне просвечивающего электронного микроскопа. Температура начала реакции и последовательность образования фаз определены на основании данных, полученных методом *in situ* дифракции электронов непосредственно в процессе твердофазной реакции. Установлено, что процесс твердофазной реакции на границе нанослоев алюминия и железа начинается при ≈ 100°C с формирования неупорядоченного твердого раствора Al в α -Fe. Показано, что в ходе дальнейшего нагрева последовательно формируются интерметаллические фазы FeAl₆ и/или Fe₂Al₅, FeAl, Fe₃Al. Впервые прямым структурным методом зарегистрировано формирование фазы Fe₃Al при твердофазной реакции в тонкопленочной наносистеме Al/Fe.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-03-01173а).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] H.Y. Gao, Y.H. He, P.Z. Shen, Y. Jiang, C.T. Liu. Adv. Powder Technol. **26**, 882 (2015).
- [2] Y. Liu, X. Chong, Y. Jiang, R. Zhou, J. Feng. Phys. B Condens. Matter **506**, 1 (2017).
- [3] M. Palm. Int. J. Mater. Res. **100**, 277 (2009).

- [4] P. Mengucci, G. Majni, A. Di Cristoforo, R. Checchetto, A. Miotello, C. Tosello, G. Principi. *Thin Solid Films* **433**, 205 (2003).
- [5] T. Abe, T. Kawai, M. Futamoto, M. Ohtake, N. Inaba. *AIP Adv.* **8**, (2018).
- [6] Y. Wei, W. Shao, Z. Ma, Z. Chen, W. Lu. *Mater. Lett.* **185**, 537 (2016).
- [7] А.С. Рогачев. *Успехи химии* **77**, 22 (2008).
- [8] В.Г. Мягков, В.С. Жигалов, Л.Е. Быкова, В.К. Мальцев. *ЖТФ* **10**, 58 (1998).
- [9] A.S. Rogachev, S.G. Vadchenko, A.A. Nepapushev, A.S. Mukasyan. *Int. J. Self-Propagating High-Temperature Synth.* **25**, 234 (2016).
- [10] D.J. Fisher. *Bonding by Self-Propagating Reaction* (Materials Research Forum LLC, 2019), ISBN-10: 1644900084.
- [11] R. Checchetto, C. Tosello, A. Miotello, G. Principi. *J. Phys. Condens. Matter* **13**, 811 (2001).
- [12] S. Jani, V. Sebastian, N. Lakshmi, V.R. Reddy, K. Venugopalan, A. Gupta, N.P. Lalla. *J. Appl. Phys.* **104**, 123907 (2008).
- [13] J.M. Poate, K.N. Tu, J.W. Mayer. *Thin Films — Interdiffusion and Reactions* (1982).
- [14] R. Pretorius, T. Marais, C. Theron. *Mater. Sci. Rep.* **10**, 1 (1993).
- [15] K. Bhanumurthy, W. Krauss, J. Konys. *Fusion Sci. Technol.* **65**, 262 (2014).
- [16] F. Haidara, M.-C. Record, B. Duployer, D. Mangelinck. *Intermetallics* **23**, 143 (2012).
- [17] A. Csanády, J.R. Günter, P.B. Barna, J. Mayer. *Thin Solid Films* **167**, 203 (1988).
- [18] S.R. Teixeira, F.L. Freire, I.J.R. Baumvol. *Appl. Phys. A* **48**, 481 (1989).
- [19] P. Bhattacharya, K.N. Ishihara, K. Chattopadhyay. *Mater. Sci. Eng. A* **304–306**, 250 (2001).
- [20] J.L. Alexandre, M.A.Z. Vasconcellos, S.R. Teixeira, I.J.R. Baumvol. *Appl. Phys. A* **56**, 113 (1993).
- [21] ADVENT Research Materials Ltd, Oxford, UK., www.advent-rm.com.
- [22] Р.Р. Алтунин, С.М. Жарков. *Изв. РАН. Сер. физ.* **77**, 1107 (2013).
- [23] S.M. Zharkov, E.T. Moiseenko, R.R. Altunin. *J. Solid State Chem.* **269**, 36 (2019).
- [24] С.М. Жарков, Е.Т. Моисеенко, Р.Р. Алтунин, Н.С. Николаева, В.С. Жигалов, В.Г. Мягков. *Письма в ЖЭТФ* **99**, 472 (2014).
- [25] Е.Т. Моисеенко, Р.Р. Алтунин, С.М. Жарков. *ФТТ* **59**, 1208 (2017).
- [26] S.M. Zharkov, R.R. Altunin, E.T. Moiseenko, G.M. Zeer, S.N. Varnakov, S.G. Ovchinnikov. *Solid State Phenom.* **215**, 144 (2014).
- [27] V.G. Myagkov, L.E. Bykova, O.A. Bayukov, V.S. Zhigalov, I.A. Tambasov, S.M. Zharkov, A.A. Matsynin, G.N. Bondarenko. *J. Alloys Compd.* **636**, 223 (2015).
- [28] V.G. Myagkov, V.S. Zhigalov, L.E. Bykova, S.M. Zharkov, A.A. Matsynin, M.N. Volochaev, I.A. Tambasov, G.N. Bondarenko. *J. Alloys Compd.* **665**, 197 (2016).
- [29] Р.Р. Алтунин, Е.Т. Моисеенко, С.М. Жарков. *ФТТ* **60**, 1397 (2018).
- [30] M. Klinger, A. Jäger. *J. Appl. Crystallogr.* **48**, 2012 (2015).
- [31] Gatan Inc. Digital Micrograph. Pleasanton, California. (2007).
- [32] J.L.Lábár. *Proc. Eurem* **12**, 379 (2000).
- [33] Powder Diffraction File (PDF 4+, 2018), Inorganic Phases, International Center for Diffraction Data, Swarthmore, PA, USA.
- [34] Landolt-Börnstein. New Ser. Group IV. V. 5A / Ed. B. Predel, O. Madelung, Springer-Verlag 1991, ISBN 978-3-540-15516-4.
- [35] A. Debski, R. Debski, W. Gasior. *Arch. Metall. Mater.* **59**, 1337 (2014).
- [36] R. Brajpuriya. *Surf. Interface Anal.* **50**, 1349 (2018).

Редактор Т.Н. Василевская