

ФРАКТАЛЬНЫЕ КЛАСТЕРЫ И САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ В ТОНКИХ Al/Ge-ПЛЕНКАХ

В.Г.Мягков, Л.Е.Быкова

Институт физики им. Л.В.Киренского СО РАН

660036 Красноярск, Россия

Поступила в редакцию 12 января 1998 г.

Фрактальные кластеры в аморфных тонких пленках являются примерами ростовых моделей. Основными из них являются модель Виттена – Сандера и ее модификации. Считается, что фрактальные картины формируются в течение кристаллизации аморфной фазы. В работе показано, что в Al/Ge пленочной системе инициируется самораспространяющийся высокотемпературный синтез и в продуктах реакции образуются фрактальные картины. Предполагается, что в появлении этих картин переход аморфной фазы в кристаллическую не играет существенной роли, а образование фрактальных кластеров определяется самораспространяющимся высокотемпературным синтезом.

PACS: 34.50.Lf, 82.65.-i

Фрактальные кластеры часто возникают в аморфных пленках после температурных воздействий [1–9]. Считается, что аморфная структура играет важную роль в формировании фрактальных картин, где фрактальные кластеры образуются в течение фазового перехода аморфной фазы в кристаллическую. Наиболее изученной системой, где образуются фрактальные кластеры, является система Al–Ge. Две научные группы исследуют образование фрактальных картин в системе Al–Ge. Первая группа [3,4] занимается изучением образования фрактальных кластеров в двухслойных пленочных системах Ge/Au и Al/Ge, получаемых при отжиге. Вторая группа [5–9] получает пленочные образцы одновременным напылением из двух источников. Структура таких пленок состоит из микрокристаллитов алюминия, вложенных в аморфную матрицу. После нагрева полученных образцов образуются кластеры, имеющие плотноветвистую морфологию (ПВМ), имеющую фрактальную размерность $d_f = 2$. Кластеры с ПВМ имеющие большое распространение в реальных системах, наблюдались при кристаллизации Al–Ge тонких пленок [9]. Для всех образцов температура, при которой образуются кластеры, находится в интервале 470 – 500 К. Различные ростовые модели предложены для объяснения зарождения кластеров с фрактальной морфологией в Al–Ge системе. Первая группа развивает модель случайного зародышеобразования. Вторая группа в своих исследованиях применяет комбинированную модель, состоящую из модели Айдена и модели, ограниченной диффузией агрегации (модель Виттена–Сандера). Обе группы исследователей считают, что диффузия между алюминием и германием идет в твердой фазе.

Самораспространяющимся высокотемпературным синтезом (СВС) на порошках получено значительное число материалов и соединений. Соединения $GeAl_2$ и Ge_5Al_2 также синтезированы методом СВС. Эта реакция относится к слабоэкзотермическим и поэтому осуществляется при предварительном нагреве [10].

Работа посвящена изучению СВС в Al/Ge тонких пленках. Сделан вывод, что в формировании фрактальных картин в двухслойных пленках и в пленках с дисперс-

ной структурой определяющим является СВС, который происходит между слоями частицами алюминия и германия. Специфика и кинетика СВС в двухслойных тонких пленках описана в работе [11], где показано, что автоволновой механизм СВС в тонких пленках аналогичен процессу взрывной кристаллизации. Если двухслойную пленочную систему поместить в однородное температурное поле, то выше температуры инициирования T_0 на поверхности пленки возникает зародыш продуктов реакции, который самоподдерживающимся способом распространяется по поверхности образца. Так как энтальпия образования продуктов реакции значительно больше скрытой теплоты перехода аморфной фазы в кристаллическую, температура фронта СВС значительно больше температуры фронта при взрывной кристаллизации.

Метод приготовления Al/Ge пленочных конденсатов и способ инициирования в них СВС описаны в работе [11]. Пленочные образцы получались последовательным напылением на стеклянные или слюдяные подложки с линейными размерами 5×10 мм и толщиной 0.2 мм слоя германия, затем алюминия. Чтобы кристаллизовать слой германия после его напыления, часть образцов отжигалась 10 мин при температуре 450°C . Эта температура выше температуры кристаллизации германия [12]. После этого напылялся сверху слой алюминия при температуре 50°C . В экспериментах использовались образцы Al/Ge с разными толщинами слоев, так что общая толщина пленки составляла $100 \div 250$ нм.

Полученные образцы помещались на вольфрамовый нагреватель и со скоростью более 1 К/с нагревались до температуры T_0 , при которой начиналась реакция (рис.1б). Температура инициирования находилась в пределах 430 – 500 К. Скорость фронта V_f вблизи температуры T_0 была порядка $(0.2 \div 0.3) \cdot 10^{-2}$ м/с и сильно возрастала с увеличением температуры. Температура T_0 не зависела от соотношения слоев и общей толщины пленки, но зависела от скорости нагрева и условий осаждения конденсатов. Процесс СВС на Al/Ge пленочных образцах аналогичен процессу СВС на Al/Ni, Al/Co, Al/Fe пленках, наблюдаемому ранее в работе [11]. После прохождения волны СВС по прореагировавшему образцу проходил второй фронт. Он начинался на краях пленки и стягивался к ее середине. Скорость второго фронта при температуре T_0 была порядка 0.1 мм/с и быстро возрастала с уменьшением температуры. В работе [11] оценивается температура фронта СВС, которая больше температуры плавления алюминия $T_M(\text{Al}) = 943$ К. Для различных систем на порошках температура СВС не бывает ниже 1300 К [10]. Поэтому предполагается, что температура фронта СВС в системе Al/Ge также должна быть выше температуры $T_M(\text{Al})$. Отсюда следует существование жидкой области на поверхности пленки, состоящей из алюминия и продуктов реакции, схематическое объяснение которой приведено на рис.1с.

Условно поверхность образца делится на три части, имеющие различную микроструктуру: исходная часть образца, зона прогрева, область продуктов реакции. На рис.1а представлены микроструктуры всех трех областей. Исходная часть образца имеет однородную микроструктуру обычной алюминиевой пленки. В зоне прогрева наблюдается появление пор размером $2 \div 8$ мк. Анализ показывает, что эти поры появляются в пленке германия и заполняются алюминием (рис.1). Микроструктура прореагировавших образцов многообразна и очень чувствительна к условиям эксперимента. При малых скоростях нагрева образцов $\eta \sim 1$ К/с до температуры инициирования и медленном их охлаждении возникают фрактальные кластеры, такие же,

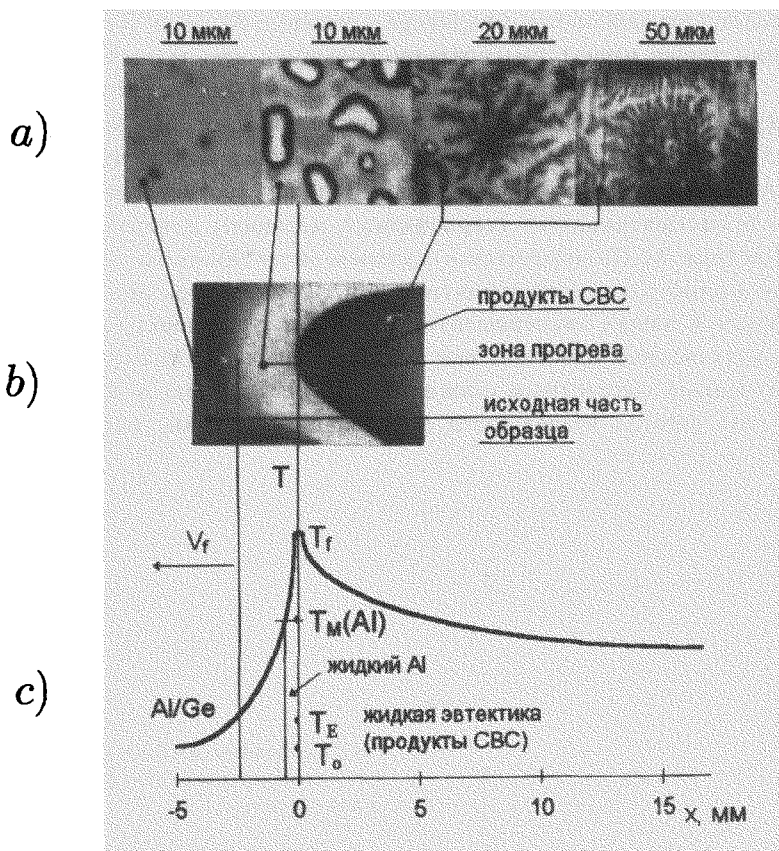


Рис.1. СВС в Al(100 нм)/Ge(120 нм) тонкопленочной системы. а) Микроструктуры исходного образца, зоны прогрева и продуктов СВС. В микроструктурах продуктов реакции показаны только фрактальные и ПВМ кластеры. б) Снимок волны СВС, разделяющий образец на исходную часть, зону прогрева и продукты реакции. в) Схематическое представление температурного фронта СВС, поясняющее появление жидкой области после прохождения волны горения

как в работах первой исследовательской группы [4], и ПВМ кластеры второй группы [6–9]. При быстрых скоростях нагрева $\eta \gg 1$ К/с фрактальные картины исчезают и появляется лабиринтная структура. Условие теплоотвода в подложку также играет важную роль в формировании микроструктуры пленок. Так образцы, на подложку которых сначала напылялся слой германия, а затем слой алюминия, показывают однородную микроструктуру, схожую с микроструктурой исходной пленки. Эксперименты показывают, что кристаллическое или аморфное состояние пленки германия не влияет на кинетику и основные параметры СВС (температура инициирования, скорость фронта, микроструктура продуктов реакции).

Сказанное выше предполагает следующий механизм СВС в Al/Ge тонких пленках. Фронт СВС имеет температуру, превышающую $T_M(Al)$. Продукты реакции имеют температуру, которая превышает температуру эвтектики T_E (рис.1с). Образование пор в зоне прогрева значительно увеличивает активную площадь соприкосновения слоев Al и Ge. На фронте СВС идет интенсивная диффузия между слоями при тем-

пературе фронта, большей, чем температура плавления Al, $T_f > T_M(\text{Al})=933$ К. Продукты реакции также имеют температуру, большую, чем температура эвтектики $T_E = 698$ К. После прохождения волны СВС и тепловой релаксации при температуре, равной T_E , происходит эвтектическая кристаллизация [13], которая определяет появление второго фронта. Из этого сделано предположение, что формирование фрактальных картин идет из жидкой фазы. Это не соответствует результатам работ [3-9], где рассматривается твердофазный механизм появления фрактальных кластеров. Система Al-Ge относится к простым эвтектическим системам со сложнорегулярной микроструктурой эвтектики [13]. Температура инициирования СВС в Al/Ge пленках в наших экспериментах совпадает с температурой, при которой появляются фрактальные кластеры как в двухслойных Ge/Al пленках [4], так и в пленках, полученных совместным осаждением [5-9]. Это дает основание предполагать, что в этих работах исследуются фрактальные картины, возникающие после СВС.

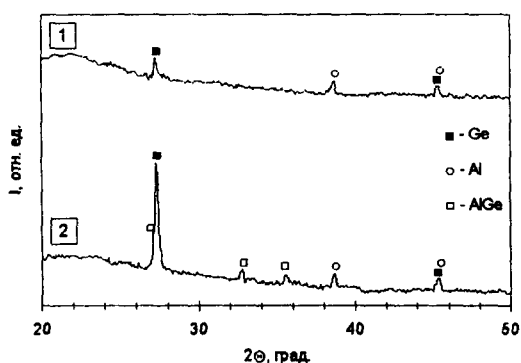


Рис.2. Дифрактограммы Al(100 нм)/Ge(120 нм) тонкопленочных образцов до (1) и после (2) прохождения волны СВС

Фазовый состав до и после реакции СВС определялся рентгеноструктурным анализом. На рис.2 приведены дифрактограммы исходной пленки Al(100 нм)/Ge(120 нм) с кристаллическим слоем германия и прореагировавшего образца. Дифрактограммы показывают, что исходные слои Al и Ge были поликристаллическими. После СВС появляются сильные дифракционные отражения от германия и алюминия, что соответствует увеличению размеров зерна, и возникают новые отражения, которые интерпретируются как появление в продуктах реакции метастабильной фазы AlGe [14]. Полученные результаты на пленках отличаются от данных на порошках [10] и подтверждают вывод данной работы, что фазовое расслоение наблюдается после автектического затвердевания.

Как следствие сказанного выше, следует ожидать, что и в других пленочных системах, где наблюдали фракталы [1,2], возможно инициирование СВС и формирование в продуктах реакции фрактальных картин.

Данная работа преследует две цели. Первая – показать, что СВС может играть определяющую роль в формировании фрактальных картин. Вторая – изучение механизмов образования фрактальных кластеров расширит понимание микромеханизмов СВС.

1. В.Х.Liu, L.J.Huang, К.Тao et al., Phys. Rev. Lett. 59, 745 (1987).

2. W.T.Elam, S.A.Wolf, J.Sprague et al., Phys. Rev. Lett. **54**, 701 (1985).
3. J.G.Hou and Z.Q.Wu, Phys. Rev. **B42**, 3271 (1990).
4. B.Q.Li, B.Zheng, and Z.Q.Wu, Phys. Rev. **B47**, 3638 (1993).
5. S.Alexander, R.Bruinsma, R.Hilfer et al., Phys. Rev. Lett. **60**, 1514 (1988).
6. G.Deutscher and Y.Lereah, Phys. Rev. Lett. **60**, 1510 (1988).
7. Y.Lereah, G.Deutscher, and E.Grunbaum, Phys. Rev. **A44**, 8316 (1991).
8. Y.Lereah, I.Zarudi, E.Grunbaum et al., Phys. Rev. **E49**, 649 (1994).
9. E.Ben.Yakov, G.Deutscher, P.Garek et al., Phys. Rev. Lett. **57**, 1903 (1986).
10. А.Г.Мержанов, *Физическая химия*, сб. статей под ред. Колотыркина, М.: Химия, 1983, с. 6–45.
11. В.Г.Мягков, Л.Е.Быкова, ДАН **354**, 777 (1997).
12. В.А.Шкловский, В.М.Кузьменко, УФН **157**, 311 (1989).
13. А.И.Сомов, М.А.Тихоновский, *Эвтектические композиции*, М.: Металлургия, 1975.
14. ICDPS-Diffraction date cards and alphabetical and grouped numerical index of X-ray diffraction date, International Centre for diffraction date, Philadelphia, 1990.