

МНОЖЕСТВЕННЫЙ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ И ТВЕРДОФАЗНЫЕ РЕАКЦИИ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ

В. Г. Мягков, Л. Е. Быкова*

*Институт физики им. Л. В. Киренского
Сибирского отделения Российской академии наук
660036, Красноярск, Россия*

Г. Н. Бондаренко

*Институт химии и химической технологии
Сибирского отделения Российской академии наук
660036, Красноярск, Россия*

Поступила в редакцию 3 июля 1998 г.

Обнаружена и исследуется разновидность самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в тонких пленках. Эта разновидность, названная множественным самораспространяющимся высокотемпературным синтезом, проходит в твердой фазе и является обратимым фазовым переходом. Множественный самораспространяющийся высокотемпературный синтез во многом аналогичен фазовому переходу металл–диэлектрик. Показано, что для эвтектических систем он эквивалентен многократному переходу через температуру эвтектики массивных образцов. Предполагается, что множественный самораспространяющийся высокотемпературный синтез в двухслойных пленках определяется механизмами фазового расслоения, происходящими при эвтектическом затвердевании и эвтектоидном распаде.

1. ВВЕДЕНИЕ

Твердофазные реакции в тонких пленках были и ранее объектом исследований [1], интенсивно изучаются они и в настоящее время (см., например, [2–4]). Их изучение вызвано прежде всего тем, что тонкие слои являются основой современной микроэлектроники. Твердофазные реакции в тонких пленках протекают при значительно меньших температурах, чем в массивных образцах. Продуктами твердофазных реакций могут быть не только соединения, но и твердые растворы реагентов, возникающие в результате перемешивания слоев [1, 5, 6]. Слоевое перемешивание наблюдалось также при формировании квазикристаллов [7] и в гетероструктурах [8]. Поиски оптимальных температур и времени термообработки, при которых эти реакции происходят, осуществляются исключительно опытным путем. Считается, что определяющим механизмом твердофазных реакций является диффузия по границам зерен. Однако такой анализ не учитывает возможности инициирования в тонких пленках самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). СВС на порошках хорошо изучен [9, 10]. Кинетика и механизм распространения фронта СВС в двухслойных тонких пленках описаны

*E-mail: kim@iph.krasnoyarsk.su

лишь недавно в работах [11, 12], в которых также показано, что СВС является разновидностью твердофазных реакций в тонких пленках. Ранее [13, 14] СВС наблюдался в мультислоях, где инициирование осуществлялось точечным тепловым источником. Образцы для исследования СВС в двухслойных пленках состоят из слоев реагентов, напыленных последовательно на различные подложки. СВС между слоями реагентов происходит, если температура образца (подложки) T_s становится равной температуре инициирования T_0 . Зародыш продуктов реакции образуется на образце, и фронт СВС распространяется по ее поверхности.

Эксперименты показывают, что СВС в тонких пленках бывает двух видов. Первый вид аналогичен СВС на порошках, где в результате реакции получаются соединения с относительно большой отрицательной энтальпией образования [9, 10]. Так, для пленочной системы Al/Ni после прохождения волны СВС в продуктах реакции обнаружена фаза Ni_2Al_3 и нет следов Ni и Al [11, 12]. Второй вид характеризуется возникновением второго фронта после прохождения волны СВС по образцу. После этого наблюдается фазовое расслоение. Ко второму виду относится СВС в пленках Al/Ge, где продукты реакции содержат в основном твердые растворы алюминия и германия и образуется только незначительное количество метастабильных фаз [15]. Поэтому после первого цикла СВС создается эффект перемешивания слоев реагентов. Так как после первого цикла образуются исходные реагенты, то в образце снова можно инициировать СВС. Так, на одном и том же образце Al/Ge СВС был инициирован около 300 раз и мог инициироваться далее. Это явление, названное множественным СВС, возникает только на образцах второго вида. Движение фронта СВС и фронта фазового разложения легко наблюдать визуально. Работа посвящена описанию основных характеристик множественного СВС и его физической интерпретации.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Методика получения образцов и способ инициирования СВС в двухслойных тонких пленках приведены в работах [11, 12]. В экспериментах использовались образцы Al/Ge, полученные последовательным осаждением пленок германия и алюминия на стеклянные или слюдяные подложки. Толщины слоев германия и алюминия находились в диапазоне 40–200 нм. Образующиеся в процессе синтеза фазы идентифицировали на приборе ДРОН-4-07 (CuK_{α} -излучение). После нагрева образца в однородном температурном поле до температуры инициирования $T_0 = 550\text{--}600$ К на его поверхности случайным образом появляется зародыш новой фазы (рис. 1а). Фронт СВС перемещается по поверхности и отражает температурную топологию пленки. Скорость v_f фронта СВС при температуре инициирования T_0 имеет значение $v_f \approx 3 \cdot 10^{-3}$ м/с и возрастает с температурой по закону, близкому к аррениусовскому (рис. 2). Движение фронта СВС можно остановить, если понизить температуру пленки ниже температуры инициирования T_0 .

Уменьшение температуры образца вызывает появление фронта фазового разложения, который начинается от границы, оставленной фронтом СВС. Скорость v_{ph} фронта фазового разложения сильно увеличивается с уменьшением температуры подложки T_s и начинается в «мягком» режиме (рис. 2). Появление фронта фазового разложения после прохождения волны СВС впервые отмечено в работе [15]. Первый фронт СВС имеет резкую границу, так как есть разница в отражении от зеркальной поверхности исходной

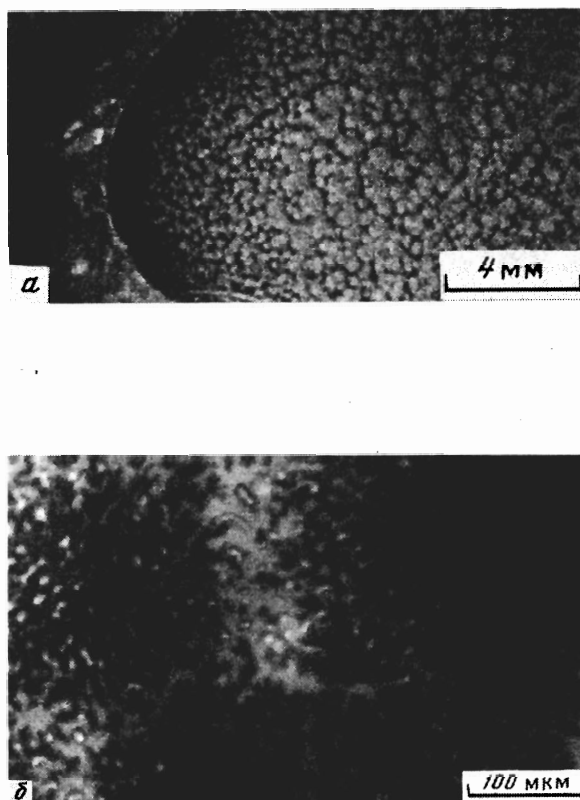


Рис. 1. а) Снимок фронта СВС и ПВМ-кластеров в продуктах реакции образца Al(100 нм)/Ge(100 нм). б) Микроструктура двухслойного пленочного образца Al(100 нм)/Ge(100 нм), содержащая ПВМ-кластеры

пленки и от поверхности прореагировавшего образца, создающей диффузное рассеяние. Следующие фронты СВС имеют менее резкую границу и при многократном инициировании СВС становятся слабо заметными. Визуальные наблюдения показывают, что фронты СВС, которые возникают после многократного инициирования, начинаются всегда в одной и той же точке и повторяют морфологические особенности движения первого фронта СВС. Фазовый состав пленок Al/Ge не зависит от n — числа циклов СВС (рис. 3а), а зависит от соотношения толщин слоев реагентов и скорости фронта фазового разложения. При скоростях $v_{ph} \approx 1 \cdot 10^{-3}$ м/с и различных n образуются в основном твердые растворы алюминия и германия и при этом существует лишь незначительное количество метастабильных фаз (рис. 3а). Однако при $n = 1$, $v_{ph} \approx 1 \cdot 10^{-1}$ м/с происходит стабилизация метастабильных фаз: для пленок Al (100 нм)/Ge(100 нм) возникает

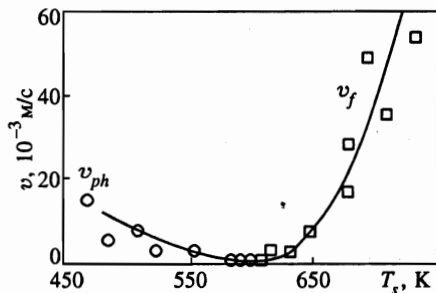


Рис. 2

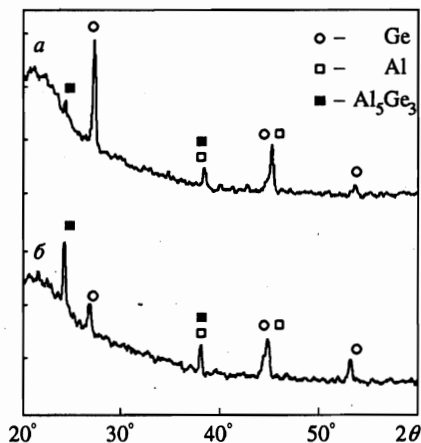


Рис. 3

Рис. 2. Зависимости скорости фронта СВС, $v_f(T_s)$, и скорости фронта фазового разложения, $v_{ph}(T_s)$, от температуры подложки T_s .

Рис. 3. Дифрактограммы тонкопленочных образцов Al(100 нм)/Ge(100 нм): а — $n = 1$, $v_{ph} = 1 \cdot 10^{-3}$ м/с; $n = 300$, $v_{ph} = 1 \cdot 10^{-3}$ м/с; б — $n = 1$, $v_{ph} = 1 \cdot 10^{-1}$ м/с

фаза Al_5Ge_3 (рис. 3б), а в образцах Al(100 нм)/Ge(120 нм) — фаза AlGe [15].

Исследования показывают, что температура T_{ph} появления фронта фазового разложения совпадает с температурой иницирования T_0 , что на 100–150 К ниже температуры эвтектики T_E . На массивных образцах фазовое расслоение происходит после эвтектического затвердевания. Следует ожидать, что для пленок Al/Ge температура иницирования T_0 соответствует температуре T_E для массивного сплава системы Al–Ge. Так как скорость теплоотвода от тонких пленок выше, чем в случае массивных образцов, то величина T_0 должна быть меньше T_E . Температура иницирования T_0 не зависит от соотношения толщин слоев реагентов, так же как температура эвтектики T_E не зависит от состава сплава.

Сказанное выше предполагает, что СВС второго вида должен происходить в двухслойных пленочных системах, для которых равновесная фазовая диаграмма состояния имеет эвтектический вид. Это предположение проверялось для системы Pb–Sn, имеющей простую фазовую диаграмму эвтектического типа с температурой эвтектики $T_E = 456$ К. СВС на двухслойной пленочной системе Pb/Sn многократно иницируется при температуре $T_0 = 440–450$ К. Более сильным доказательством является иницирование множественного СВС в однородных пленках, полученных осаждением сплавов Pb_xSn_{1-x} , Al_xGe_{1-x} ($0.4 < x < 0.7$). При этом температуры иницирования не зависели от x и совпадали с соответствующими температурами для двухслойных пленок Pb/Sn и Al/Ge. Так как температура фазового разложения $T_{ph} = T_0$ в тонких пленках не совпадает с температурой эвтектики T_E , то следовало ожидать, что температура плавления пленки должна совпадать или с температурой T_0 , или с температурой T_E .

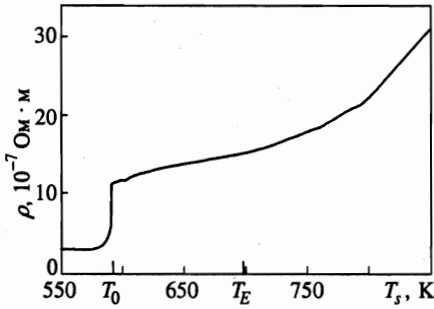


Рис. 4

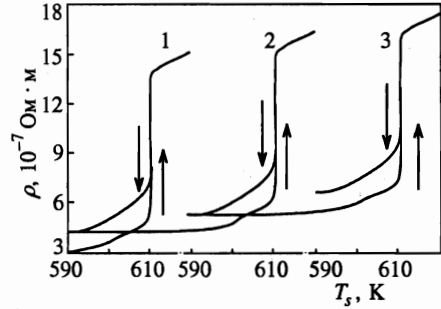


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость удельного сопротивления ρ Al(100 нм)/Ge(100 нм) двухслойной пленки от температуры подложки T_s .

Рис. 5. Зависимость удельного сопротивления ρ пленочного образца Al(100 нм)/Ge(100 нм) от температуры подложки T_s вблизи температуры инициирования T_0 для трех циклов СВС. Стрелками показан ход изменения сопротивления

На рис. 4 представлена зависимость удельного сопротивления $\rho(T_s)$ пленочного образца Al(100 нм)/Ge(100 нм) от температуры подложки T_s . Из зависимости $\rho(T_s)$ следует, что образец Al(100 нм)/Ge(100 нм) не испытывает выше температуры T_0 никаких фазовых превращений. Данный результат проверялся непосредственно. Образец Al(100 нм)/Ge(100 нм) получали осаждением на скол NaCl и затем пересаживали на стеклянную подложку. Микроскопические и визуальные наблюдения явно подтверждают отсутствие плавления до температур $T_0 = 850 \text{ K} > T_0$. Этот факт является неожиданным, так как фазовое расслоение в массивных образцах является результатом эвтектического затвердевания. Тем не менее множественный СВС в тонких пленках проходит в твердой фазе и аналогичен многократному переходу через температуру эвтектики в массивных образцах.

Присутствие фазового расслоения подтверждается также измерением удельного сопротивления пленочного образца в зависимости от температуры подложки T_s и от числа циклов СВС. На рис. 5 представлена зависимость удельного сопротивления ρ пленки Al(100 нм)/Ge(100 нм) от температуры T_s для трех циклов СВС. После инициирования СВС при $T_s > T_0$ сопротивление образца возрастает. При $T_s < T_0$ сопротивление образца возвращается к первоначальному значению. Равенство удельных сопротивлений образца до и после СВС и совпадение их с удельным сопротивлением алюминиевого слоя подтверждает, что после фазового расслоения алюминий образует в пленке перколяционный кластер. Многократное инициирование СВС несколько повышает первоначальное сопротивление, что связано с возможным окислением образца остаточным кислородом. Множественный СВС наблюдался также на пленочных системах Al/Si ($T_0 \approx 700 \text{ K}$), Al/S ($T_0 \approx 750 \text{ K}$), Al/Zn ($T_0 \approx 770 \text{ K}$), Au/Ge ($T_0 \approx 600 \text{ K}$), Al/Ti ($T_0 \approx 770 \text{ K}$).

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Совпадение температуры инициирования T_0 с температурой T_{ph} появления фронта фазового разложения дает основание рассматривать фронт СВС и фронт фазового разложения как одну волну фазового превращения. Так как сопротивление во время множественного СВС изменяется обратимо и идет в твердой фазе, то СВС второго вида является обратимым структурным фазовым переходом и схож с фазовым переходом металл-диэлектрик. Микроструктура этих образцов обладает большим многообразием, но в основном состоит из кластеров, имеющих плотноветвистую морфологию (ПВМ-кластеры [15]). Микроструктура пленок системы Al-Ge изучалась в связи с появлением в них фрактальных образований [16], а также ПВМ-кластеров [17]. Интенсивное изучение ПВМ-кластеров, имеющих фрактальную размерность $d_f = 2$, связано с тем, что они возникают во многих физико-химических и биологических системах. ПВМ-кластеры в пленках Al-Ge представляют собой ядро поликристаллического германия, имеющее дендритную структуру, и монокристаллического алюминия, расположенного между ветвями дендрида.

Механизм фазового разделения в пленках Al-Ge, приводящий к образованию ПВМ-кластеров, изучался в работах [17]. Считается, что формирование ПВМ-кластеров идет из аморфной фазы. Это согласуется с работой [18], где показано, что в пленочных системах Al-Ge при различных концентрациях существует аморфная фаза, которая переходит в стабильные фазы алюминия и германия через промежуточные метастабильные фазы. Микроструктура, образующаяся в пленках Al/Ge, зависит от n (числа циклов СВС) и v_{ph} — скорости фронта фазового разложения. После прохождения первого фронта СВС и при движении фронта фазового разложения по поверхности образца перед ним возникают зародыши, имеющие круглую форму, которые потом сливаются с фронтом фазового разложения. Микроскопические исследования показывают, что эти зародыши являются ПВМ-кластерами (см. рис. 1б), которые могут быть в диаметре от десяти микрон до нескольких миллиметров (рис. 1а). ПВМ-кластеры таких же размеров наблюдались при отжиге в мультислоях Bi/Al/Mn/SiO [19]. При малых скоростях фронта ($v_{ph} \approx 1 \cdot 10^{-3}$ м/с) образуется ламинарная микроструктура, перпендикулярная фронту фазового разложения, которая аналогична ячеистой структуре, возникающей при направленной кристаллизации [20].

Исследования поверхности образцов со стороны подложки показывают, что СВС идет на всю толщину пленки даже при толщинах каждого слоя ≈ 1.5 мкм. По-видимому, общая толщина 3–4 мкм является максимальной для СВС в двухслойных тонких пленках. Последующие циклы СВС не изменяют первоначальную микроструктуру, это подтверждает, что множественный СВС идет в твердой фазе.

При длительном инициировании СВС ($n \approx 300$) ветви ПВМ-кластеров дробятся и микроструктура пленки становится однородной. Если при первом цикле СВС интенсивный перенос массы между слоями идет перпендикулярно пленочной поверхности, то при последующих циклах как СВС, так и фазовое расслоение происходят вдоль поверхности на межфазной границе между ветвями ПВМ-кластеров, содержащих германий, и расположенным между ними монокристаллическим алюминием. Поэтому при длительном инициировании СВС ПВМ-кластеры разрушаются и размеры фазовых расслоений измельчаются.

Предполагая, что диффузия между слоями идет на глубину, равную толщине слоя реагента, $d = 2 \cdot 10^{-6}$ м, и ее скорость равна скорости фронта фазового разложения $v_{ph} =$

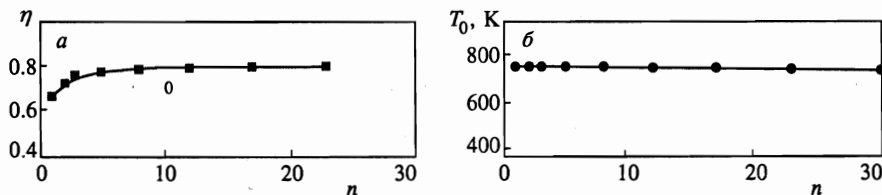


Рис. 6. Зависимости степени превращения η (а) и температуры инициирования СВС T_0 (б) пленочного образца $\text{Al}(100 \text{ нм})/\text{Fe}_2\text{O}_3(200 \text{ нм})$ от числа n циклов СВС

$= 0.2 \cdot 10^{-1}$ м/с, получим оценку коэффициента диффузии во время СВС в тонких слоях: $D \simeq dv_{ph} = 0.4 \cdot 10^{-7}$ м²/с. Полученное значение коэффициента диффузии на 9–10 порядков выше коэффициента диффузии по границам зерен [1] и на 1–2 порядка выше коэффициента диффузии в жидкой фазе. Реальное значение коэффициента диффузии во время СВС может быть еще выше, поэтому СВС в тонких пленках надо отнести к взрывным химическим реакциям.

Взрывные химические реакции в твердых телах, возникающие в результате одновременного действия одноосной деформации и деформации сдвига, описаны в работах [21, 22]. Оценка коэффициента диффузии в таких реакциях в 10^{10} – 10^{15} раз больше, чем обычно наблюдается в твердой фазе. Предполагаемый механизм заключается в том, что в момент релаксации упругих напряжений происходит лавинообразное появление структурных дефектов. В этом состоянии твердое тело находится в особом состоянии, отличном от твердого, жидкого и газообразного. В этот момент оно становится проницаемым, и взрывные реакции успевают произойти [21, 22]. Взрывная реакция в твердой фазе происходит между Al и Fe_2O_3 [22]. Металлотермическая реакция между Al и Fe_2O_3 изучена достаточно полно и имеет температуру инициирования $T_0 = 1400$ – 1500 К и температуру фронта $\simeq 2300$ К.

В данной работе исследовался СВС в двухслойных пленках $\text{Al}/\text{Fe}_2\text{O}_3$, относящийся ко второму виду с температурой инициирования $T_0 = 750$ – 770 К. Объемное содержание в образце железа, образовавшегося после реакции, и степень превращения η определялись методом крутящих моментов [6, 7]. На рис. 6а приведена зависимость степени превращения η от числа n циклов СВС. Из зависимости $\eta(n)$ видно, что содержание Fe в образце растет до $n = 5$, что связано с процессом догорания. При $n > 5$ степень превращения не зависит от n . Это подтверждает, что множественный СВС не определяется экзотермическим характером реакции между Al и Fe_2O_3 .

Температура инициирования T_0 не зависит от числа n циклов СВС (рис. 6б). Такие же зависимости $T_0(n)$ наблюдаются для всех двухслойных пленочных систем, на которых множественный СВС был реализован. Из этого результата следует, что T_0 в пленках $\text{Al}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ аналогична температуре эвтектики массивных образцов $\text{Al}-\text{Fe}_2\text{O}_3$. При эвтектическом затвердевании и эвтектоидном распаде фазовое расслоение часто идет с образованием структур пластинчатого вида, где толщины пластин могут достигать нескольких микрон. Мультислои (в том числе и двухслойные пленки) представляют собой искусственные аналоги таких пластинчатых микроструктур. Поэтому кинетика и механизм множественного СВС в тонких пленках должны быть такими же, как в случае образования и распада структур пластинчатого типа при переходах вблизи температуры эвтектики или температуры эвтектоидного распада массивных образцов.

Приведенные выше экспериментальные данные дают основание предположить сле-

дующий механизм множественного СВС в тонких пленках. После прохождения первого фронта СВС происходит твердофазная аморфизация образцов. Ниже температуры $T_0 = T_{ph}$ аморфная фаза разлагается в зависимости от скорости фронта фазового разложения и соотношения толщин. Для эвтектических систем существует соответствие между диаграммой фазового равновесия продуктов реакции массивных образцов и характеристиками СВС. Температура эвтектики T_E и процентное содержание продуктов реакции определяют соответственно температуру иницирования T_0 и отношение толщин, а жидкая эвтектика соответствует аморфной фазе. При $n > 2$ СВС не охватывает весь объем образца, а идет только на границе фаз на толщину 3–4 мкм. На межфазной границе перед фронтами СВС и фазового разложения создаются значительные напряжения, приводящие к образованию зоны структурных дефектов. Диффузия в эти зоны значительно облегчается, и создаются условия для взрывных реакций [21, 22]. Метастабильные фазы, возможно, играют существенную роль при иницировании множественного СВС, так как могут обладать большой энтальпией образования.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение отметим, что твердофазные реакции в тонких пленках, которые являются реакциями СВС, происходят только при температуре T_0 . Интенсивный перенос массы и диффузионное перемешивание на атомном уровне происходят только при прохождении фронтов СВС и фазового разложения. После прохождения фронта фазового разложения диффузия в пленочном образце вновь становится незначительной. Это предполагает, что слоевое перемешивание, часто наблюдаемое при термообработках и тепловых воздействиях в мультислойных (двухслойных) пленках [1, 5–8, 20], происходит после СВС второго вида в этих образцах. Множественный СВС является обратимым структурным фазовым переходом, аналогичным фазовому переходу металл–диэлектрик, и может быть использован в устройствах микроэлектроники. Множественный СВС соответствует переходу через температуру эвтектики в массивных образцах. На данный момент нет ясного полного понимания механизмов СВС и твердофазных реакций в тонких пленках. Однако явление множественного СВС явно указывают на связь этих механизмов с механизмами фазовых расслоений, наблюдаемых при эвтектическом затвердевании и эвтектоидном распаде. Вызывает удивление то обстоятельство, что при интенсивном исследовании твердофазных реакций в последние годы различными методами остались незамеченными СВС и множественный СВС в тонких пленках, которые для своего наблюдения не требуют сложной экспериментальной техники и могут наблюдаться без вакуума при атмосферном давлении.

Литература

1. *Тонкие пленки. Взаимная диффузия и реакции*, сб. под ред. Дж. Поуга, К. Ту, Дж. Мейера, Мир, Москва (1982).
2. L. A. Clevenger, B. Arcot, W. Ziegler et al., *J. Appl. Phys.* **83**, 9099 (1998).
3. J. S. Huang, S. S. Huang, K. N. Tu et al., *J. Appl. Phys.* **82**, 644 (1997).
4. L. Balazs, V. Freury, F. Duclos, and V. Van Herpen, *Phys. Rev. E* **54**, 599 (1996).
5. A. F. Jankovski, L. R. Schrawyer, and M. A. Wall, *J. Appl. Phys.* **68**, 5162 (1990).

6. H.-J. Voorma, E. Louis, N. B. Koster, and F. Biykerk, *J. Appl. Phys.* **83**, 4700 (1998).
7. D. A. Lilienfeld, M. Nastasi, H. H. Johnson et al., *Phys. Rev. Lett.* **55**, 1587 (1985); J. A. Knapp, D. M. Follstaedt, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 1591 (1985).
8. D. G. Deppe and N. Holonyak, Jr., *J. Appl. Phys.* **64**, R93 (1988).
9. А. Г. Мержанов, в сб. *Физическая химия*, под ред. Кологтыркина, Химия, Москва (1983), с. 6.
10. Z. A. Munir and U. Anselmi-Tamburini, *Mater. Sci. Rep.* **3**, 277 (1989).
11. В. Г. Мягков, Л. Е. Быкова, Докл. РАН **354**, 777 (1997).
12. В. Г. Мягков, В. С. Жигалов, Л. Е. Быкова, В. К. Мальцев, ЖТФ **10**, 58 (1998).
13. T. S. Dyer, Z. A. Munir, and V. Ruth, *Scr. Metall. Mater.* **30**, 1281 (1994).
14. E. Ma, C. V. Thompson, L. A. Clevenger, and K. N. Tu, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1262 (1990).
15. В. Г. Мягков, Л. Е. Быкова, Письма в ЖЭТФ **67**, 317 (1998).
16. J. G. Hou and Z. Q. Wu, *Phys. Rev. B* **42**, 3271 (1990); B. Q. Li, B. Zheng, and Z. Q. Wu, *Phys. Rev. B* **47**, 3638 (1993).
17. E. Ben. Yakov, G. Deutscher, P. Garek et al., *Phys. Rev. Lett.* **57**, 1903 (1986); S. Alexander, R. Bruinsma, R. Hilfer et al., *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1514 (1988); G. Deutscher and Y. Lereah, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1510 (1988); Y. Lereah, G. Deutscher, and E. Grunbaum, *Phys. Rev. A* **44**, 8316 (1991); Y. Lereah, I. Zarudi, E. Grunbaum et al., *Phys. Rev. E* **49**, 649 (1994).
18. U. Koster, *Acta Metall.* **20**, 1361 (1972).
19. J. S. Langer, *Rev. Mod. Phys.* **52**, 1 (1980).
20. C. H. Shang, *Phys. Rev. B* **53**, 13759 (1996).
21. Н. С. Ениколопян, А. А. Мхитарян, А. С. Карагезян, ДАН СССР **294**, 912 (1987).
22. Н. С. Ениколопян, Журн. физ. химии **63**, 2289 (1989).