

05;06;12

## Самораспространяющийся высокотемпературный синтез и твердофазные реакции в двухслойных тонких пленках

© В.Г. Мягков, В.С. Жигалов, Л.Е. Быкова, В.К. Мальцев

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

(Поступило в Редакцию 13 мая 1997 г.)

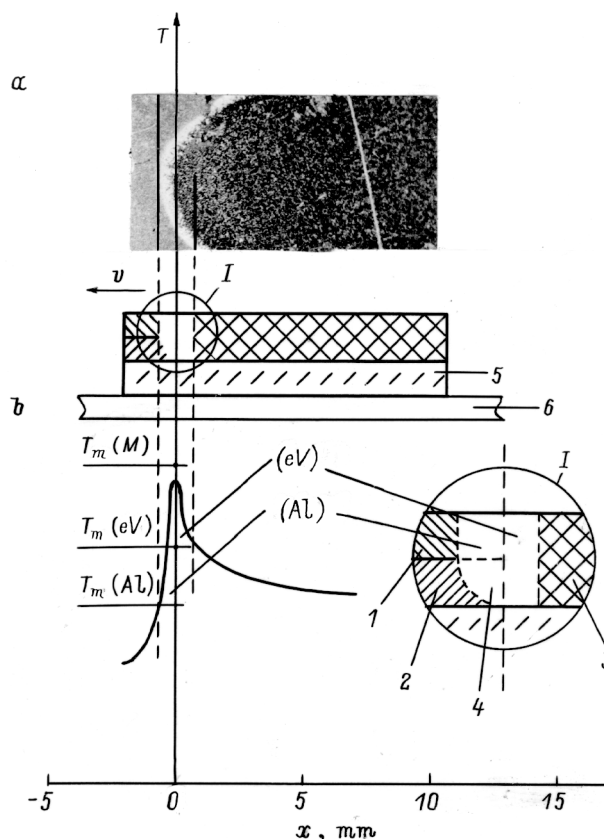
Проведено исследование самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в двухслойных тонких пленках Al/Ni, Al/Fe, Al/Co. Установлено, что СВС в тонких пленках реализуется при температурах инициирования на  $300\text{--}350^\circ$  ниже, чем на порошках. Механизм СВС в тонких пленках аналогичен процессу взрывной кристаллизации. Показано, что в начальной стадии твердофазные реакции, возникающие на контактной поверхности пленочных конденсатов, могут быть самораспространяющимся высокотемпературным синтезом. СВС может найти применение в различных технологиях получения пленочных элементов для микроэлектроники.

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) широко используется для получения множества различных соединений. Обычно реагенты, участвующие в СВС, находятся в порошковом виде или один из них в газообразном состоянии [1,2]. Реже СВС изучался на биметаллических системах [3] и фольгах [4]. В обоих случаях размер реагентов составлял несколько микрон. СВС в тонкопленочных образцах (толщиной до 200 nm) не исследовался вовсе.

Работа посвящена экспериментальному изучению особенностей СВС в тонких пленках и их отличию от СВС на порошках.

В качестве исходных материалов для синтеза были выбраны следующие пары: Ni–Al, Fe–Al, Co–Al. Термическим испарением последовательно осаждался слой одного из ферромагнитных металлов  $M = \text{Ni, Fe, Co}$  и сверху напылялся слой Al. Толщина каждого слоя была в пределах 30–100 nm. Для исследований брались пленки со слоями равной толщины, что соответствует содержанию  $\sim 40\%$  at. Al в образце. В качестве подложек использовалась слюда или стекло толщиной 0.1–0.2 mm и линейными размерами 5–10 mm. Полученную двухслойную систему помещали на фольфрамовый нагреватель и нагревали со скоростью порядка  $20^\circ$  в секунду (тепловой взрыв). Вакуум при напылении и нагреве составлял  $1 \cdot 10^{-4}$  Pa. При достижении температуры  $T_{1i}$  появлялся зародыш фазы продуктов реакции, который распространялся со скоростью  $V \sim 0.5 \cdot 10^{-2}$  m/s, пока не покрывал всю поверхность пленки. Морфология поверхности новой фазы изменялась, и отражение от поверхности пленки становилось матовым и резко отличалось от зеркальной поверхности исходного образца, поэтому движение новой фазы легко наблюдать визуально (рис. 1, a). Температура инициирования  $T_{1i}$  в экспериментах не была постоянной, а зависела от скорости нагрева и соотношения толщин каждого слоя и варьировалась в пределах  $250\text{--}400^\circ\text{C}$  для систем Co–Al и Fe–Al и  $200\text{--}300^\circ\text{C}$  для Ni–Al. Если  $t$  — характерное время реакции, то скорость фронта  $V \sim \sqrt{\chi/t}$ .

За это время диффузия пройдет на толщину пленки  $d \sim \sqrt{Dt}$ . Принимая средние экспериментальные значения  $V = 1 \cdot 10^{-2}$  m/s,  $d = 1 \cdot 10^{-7}$  m и коэффициент температуропроводности  $\chi = 10^{-5}\text{--}10^{-6}$  m<sup>2</sup>/s [5], получаем

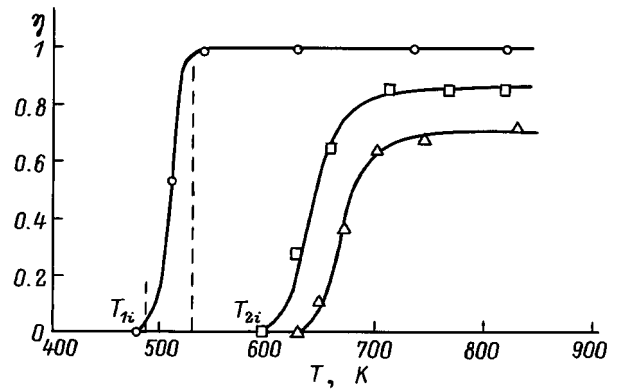


**Рис. 1.** Снимок, схематическая иллюстрация СВС с жидкой зоной алюминия на фронте, которая показана стрелкой (a), и температурный профиль, перпендикулярный фронту реакции, с жидкой зоной алюминия на фронте (b): 1 — пленка Al; 2 — пленка металла  $M = \text{Fe, Co, Ni}$ ; 3 — продукты реакции; 4 — жидкая зона на фронте СВС; 5 — подложка; 6 — нагреватель при температуре  $T > T_2$ .

оценку коэффициента диффузии  $D = 10^{-12} - 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$ . Такие значения  $D$  характерны для диффузии Al в Fe, Co или Ni при температуре 1200–1400 К [6]. Эта температура совпадает с результатами прямых измерений температуры пленки Al/Fe, приведенной ниже. Отсюда следует, что при этих температурах Al на фронте находится в жидком состоянии, в то время как нижние слои Fe, Co или Ni находятся в твердой фазе. Фронт реакции имеет выпуклую форму (рис. 1, а) из-за того, что теплопотери на краю пленки больше, чем в центре. Они уменьшают температуру фронта  $T_f$  и его скорость от центра к краю. С другой стороны, температура фронта превышает температуру плавления алюминия  $T_m$  (Al). На рис. 1, а стрелкой показана жидкая зона алюминия, окаймляющая фронт реакции и имеющая большой коэффициент отражения, поэтому она отличается от исходной и прореагировавшей частей пленки. Если после инициирования температуру подложки сделать меньше температуры  $T_{1i}$ , то это ведет к угасанию реакции.

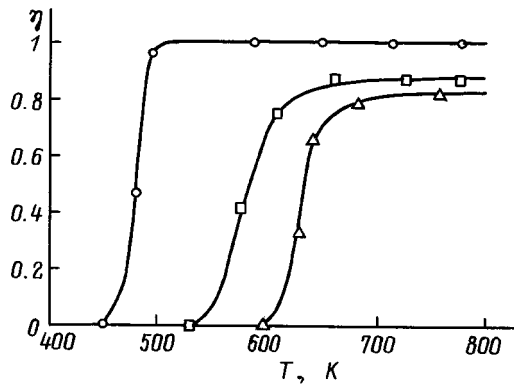
Самоподдерживающийся характер распространения зародыша определен тем, что зона реакции совпадает с границей раздела исходной пленки и продуктов реакции. Интенсивное тепловыделение на фронте значительно повышает температуру на нем. В результате аррениусовской зависимости коэффициента диффузии от температуры процесс горения идет исключительно на фронте. Предложенный механизм СВС в тонких пленках аналогичен процессу автоволнового окисления металлов [7,8] и процессу взрывной кристаллизации [9,10]. Основные характеристики процессов схожи в следующих случаях: существование температуры инициирования реакции  $T_{1i}$ , самоподдерживающееся распространение фронта новой фазы, высокая температура фронта, идентичные зависимости скорости распространения фронта от температуры, возможность существования жидкой зоны на фронте. С теоретической точки зрения процесс взрывной кристаллизации хорошо изучен, поэтому он может быть применен к анализу явлений, возникающих при СВС в тонких пленках и автоволновом окислении металлов. На рис. 1, б схематично показан температурный профиль на фронте реакции, который в предположении отсутствия фазовых превращений имеет экспоненциальный вид [11]. Температура фронта  $T_f$  лежит в интервале  $T_m(M) > T_f > T$  (Al), поэтому на фронте существует жидкая фаза алюминия. При этом алюминий диффундирует в нижний слой металла ( $M = \text{Ni, Fe, Co}$ ), находящийся в твердой фазе. Если наименьшая эвтектическая температура продуктов реакции  $T_m$  (Эв) меньше температуры фронта  $T_f > T_m$  (Эв), то жидкая зона должна включать кроме жидкого алюминия Ж (Al) жидкие продукты реакции Ж (Эв). Ширина жидкой зоны зависит от температурного профиля фронта реакции (рис. 1, б).

В экспериментах измерялся магнитный момент образца  $M(T_i)$ , который пропорционален объему ферромагнитной части пленки, в зависимости от температуры подложки. В предположении, что все интерметаллические фазы Al с Ni, Co и Fe немагнитны, определялась



**Рис. 2.** Зависимости степени превращения двухслойных систем от температуры подложки: о — Al/Ni, □ — Al/Fe, △ — Al/Co; толщина слоев: Al ~ 60 нм, M ~ 50 нм.

степень превращения  $\eta(T_i) = (M(0) - M(T_i))/M(0)$ , где  $M(0)$  — магнитный момент исходного образца при комнатной температуре, а  $M(T_i)$  — значение магнитного момента после нагрева подложки до температуры  $T_i$  и выдержки в течение 10 с — времени, необходимого для прохождения волны горения по пленке. На рис. 2 представлена зависимость  $\eta(T_i)$  для систем Ni–Al, Co–Al, Fe–Al. Из зависимости  $M(T_i)$  следует существование температуры начала синтеза  $T_{1i}$  и температуры  $T_{2i}$ , при которой степень превращения имеет максимальное значение. На рис. 2 температуры  $T_{1i}$  и  $T_{2i}$  отмечены только для Al/Ni пленок. Так, при температурах  $T > T_{2i}$  никель с алюминием реагирует полностью, а 0–30% кобальта и 0–20% железа не успевают прореагировать. Анализ морфологии поверхности дает возможность предположить, что в интервале температур  $T_{2i} > T > T_{1i}$  синтез идет не на всю глубину, а захватывает толщину, равную  $d$ , на границе раздела пленок. Толщина  $d$  быстро увеличивается с увеличением температуры подложки, и при температуре  $T_{2i}$  синтез идет на всю глубину. Большая доля поверхности соприкосновения реагентов значительно уменьшает температуру инициирования  $T_{1i}$ . Эта температура для системы Ni–Al на 300–350° ниже соответствующей температуры на порошках [11,12]. Во многих технологиях получения тонкопленочных покрытий процесс осаждения пленок идет при температурах подложки, больших, чем температура инициирования  $T_{1i}$ . Это дает основание предполагать, что при осаждении многослойных пленок, если температура подложки  $T_i$  превышает температуру инициирования  $T_{1i}$ , СВС может происходить и изменять ожидаемый фазовый состав и структуру образцов. Для подтверждения этого предположения на пленки Co, Ni, Fe (толщиной ~ 50 нм), напыленных на слюденные подложки, осаждался слой Al (толщиной ~ 50 нм) при различных температурах подложки. По выше приведенной методике определялась степень превращения  $\eta$  от температуры подложки  $T_i$ . На рис. 3 приведена зависимость  $\eta(T_i)$ , которая показывает, что процесс СВС инициируется при осаждении верхнего



**Рис. 3.** Зависимости степени превращения от температуры подложки после напыления слоя Al на пленки  $M = \text{Ni, Fe, Co}$ :  $\circ$  — Al/Ni,  $\square$  — Al/Fe,  $\triangle$  — Al/Co.

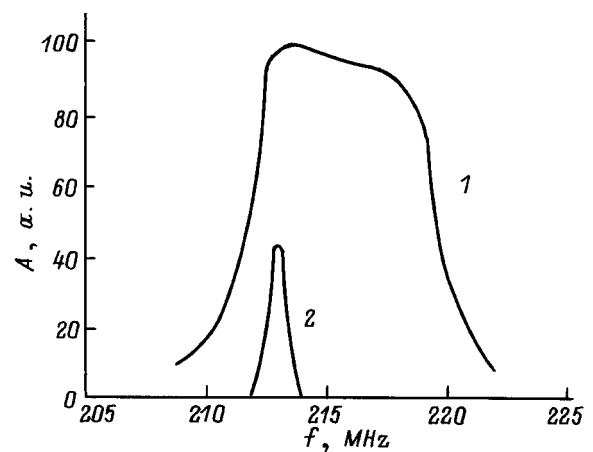
слоя алюминия. Причем температуры инициирования систем Ni–Al, Fe–Al, Co–Al, близки к соответствующим температурам при нагреве двухслойных пленок этих же систем (рис. 2).

Пленочные двухслойные системы Al/Co исследовали также методом ядерного магнитного резонанса. На рис. 4 приведены частотные спектры ядерного спинового эха (ЯСЭ) исходных пленок и этих же образцов после отжига, в котором СВС был реализован. Типичный спектр Al/Co исходных образцов характерен для поликристаллического Co и формируется двумя его аллотропическими модификациями: низкотемпературной гексагональной плотноупакованной (ГПУ)  $\alpha$ -Co фазой и высокотемпературной гранецентрированной кубической (ГЦК)  $\beta$ -Co фазой (температура  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  перехода  $\sim 700$  K) с центральной частотой 213 МГц. После прохождения волны СВС форма линии спектра значительно изменяется, оставляя сигнал только от ГЦК фазы. Продукты реакции испытывают большие скорости охлаждения, что приводит, в частности, к стабилизации высокотемпературной ГЦК фазы Co. Так, принимая подъем температуры в волне горения  $\Delta T \sim 1000$  K и характерное время реакции  $t = \chi/v^2 \sim 0.1-0.01$  s, получим оценку скорости охлаждения  $\sim 10^4-10^5$  K/s. Такие скорости охлаждения достаточны не только для фиксации высокотемпературных фаз, но и для получения аморфного состояния в сплавах. Отсутствие в низкочастотной области спектра сателлитных линий говорит о том, что после прохождения волны СВС образуется не твердый раствор алюминия в кобальте, а происходит образование интерметаллических соединений. Площадь под кривой частотного спектра определяет количество кобальта, находящегося в образце. Степени превращения, определенные по отношению площадей спектров до и после реакции и из магнитных измерений, хорошо согласуются друг с другом.

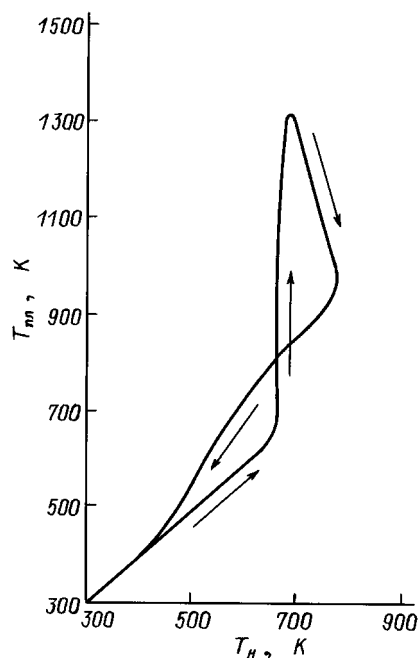
Фазовый состав образцов после прохождения волны СВС исследовался методами рентгеноструктурного анализа. Исследуемые образцы имели равные толщины

слоев по  $\sim 100$  nm. Дифрактограммы образцов системы Al/Ni, где СВС реализовался в результате отжига при температуре  $T > T_{2i}$ , и дифрактограммы образцов, где СВС реализовался при напылении пленки алюминия на пленку никеля при температуре  $T > T_{2i}$ , совершенно идентичны. Расшифровка дифрактограмм показывает присутствие основной фазы  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  с небольшим количеством NiAl фазы и указывает на отсутствие остаточного алюминия и никеля, что согласуется с данными представленными на рис. 2 и 3. Для пленок Al/Fe, где СВС реализовался в результате отжига, дифрактограммы показывают рефлексы от остаточного  $\alpha$ -Fe, а также высокотемпературную фазу  $\gamma$ -Fe и интерметаллические соединения  $\text{FeAl}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ . Стабилизация высокотемпературной фазы  $\gamma$ -Fe осуществляется так же, как и  $\beta$ -Co в результате больших скоростей охлаждения, возникающих на фронте горения. Аналогичные дифрактограммы образцов Al/Co так же, как и их магнитные измерения и спектры ЯМР, подтверждают присутствие остаточного  $\beta$ -Co. Кроме того, в образце присутствуют другие фазы, которые можно идентифицировать как  $\text{Al}_5\text{Co}_2$  и AlCo.

На системе Al/Fe проводилось измерение температуры пленки во время прохождения волны СВС. С этой целью на подложку напылялся слой Pd (толщиной 50 nm), а на него последовательно осаждались слои Fe и Al (каждый слой толщиной 50 nm). Слои Pd и Fe использовались в качестве термопары. Образец помещался на нагреватель, температура которого определялась стандартной хромель-копелевой термопарой и нагревался со скоростью 10 K/s и при температуре 770 K, которая больше температуры инициирования  $T_{1i}$ , нагреватель выключался. На рис. 5 приведена зависимость температуры образца, измеренной пленочной термопарой, от температуры нагревателя. До достижения температуры  $T_{1i}$  обе термопары показывали одинаковую температуру. Это означало, что температура нагревателя совпадала с температурой пленки. Однако выше температуры  $T_{1i} = 660$  K в результате экзотермической реакции



**Рис. 4.** Частотные спектры ядерного спинового эха двухслойной пленочной системы Al/Co: 1 — исходный образец, 2 — после прохождения волны СВС по образцу.



**Рис. 5.** Зависимость температуры двухслойного пленочного образца Al/Fe от температуры нагревателя. Стрелками показан ход температуры при нагреве образца до 770 K и последующего охлаждения.

температура пленки резко возрастала до температуры порядка 1330 K. Это значение хорошо согласуется с температурной оценкой фронта, сделанной ранее. После прохождения волны СВС температура, которую показывала пленочная термопара, падала. Однако обратный ход температуры пленки не совпадал с прямым и был выше температуры нагревателя, что указывает на продолжение экзотермической реакции. Только при температурах 300–350 K реакция заканчивается, и происходит совпадение температур пленки и нагревателя.

Для определения полного времени реакции измерялось электросопротивление образцов во время прохождения реакции при температуре  $T_{1i}$ . Увеличение температуры от комнатной до температуры  $T_{1i}$  сопровождается плавным увеличением электросопротивления, которое является типичным для температурной зависимости сопротивления металлов. При достижении температуры начала инициирования  $T_{1i}$  электросопротивление образца резко увеличивается и растет для систем Al/Co в течение 20 min и для пленочных систем Al/Ni, Al/Fe в течение 10 min. Эксперименты по определению температуры образцов и их электросопротивления показывают, что после прохождения волны СВС по пленке (для данных образцов не более 10 s) дальнейшее тепловыделение в ней связано с процессом догорания. Процессы догорания были отмечены в ранних работах по СВС [2]. Из этого следует, что процесс реакции делится на две стадии. В первой стадии реализуется быстрый автоволновой процесс горения, результатом

которого являются значительное перемешивание слоев реагентов и образование продуктов реакции. Вторая стадия более медленная, в ней происходит догорание исходных продуктов, не прореагировавших в первой стадии. Эта стадия может сопровождаться рекристаллизацией и образованием новых фаз. Во второй стадии процесс горения не является волновым, а продукты реакции формируются процессом зарождения и роста, кинетический закон которого описывается уравнением Колмогорова–Аврами–Джонгсона–Мала [13].

Низкие температуры инициирования СВС в двухслойных пленочных системах дают основания предположить, что многие твердофазные реакции в начальной стадии на границе раздела пленочных конденсатов являются самораспространяющимся высокотемпературным синтезом. Так, в работе [14] твердофазные реакции исследовали в Ni/Al мультислойных пленках. Аналогично настоящей работе твердофазные реакции Ni/Al в мультислоях реализуются как в результате отжига, так и в течение совместного осаждения пленок никеля и алюминия. Совпадение температур инициирования реакций  $T_{1i} \sim 500$  K в нашей работе и работе [14] дают основание полагать, что в упомянутой работе также наблюдался СВС в мультислойных пленках. Поэтому следует ожидать, что и другие твердофазные реакции, возникающие на контактной поверхности пленочных конденсатов, могут быть в начальной стадии самораспространяющимся высокотемпературным синтезом. Это определяет поиск твердофазных реакций, которые могут быть реализованы в двухслойных пленочных образцах. Они должны происходить в системах, где СВС получен [1]. С другой стороны, для пленок, на границе которых возникают твердофазные реакции (см., например, [15]), следует ожидать СВС в соответствующих порошках.

На основании начальных экспериментов по исследованию СВС в тонких пленках можно сделать следующие выводы: 1) СВС в тонких пленках реализуется при температурах инициирования на 300–350° ниже, чем в порошках; 2) механизм СВС в тонких пленках аналогичен процессу взрывной кристаллизации; 3) СВС в тонких пленках может реализовываться и на поверхности порошков, если второй реагент находится в жидкой фазе; 4) возможность инициирования СВС нужно учитывать в существующих технологиях получения тонкопленочных покрытий; 5) различные твердофазные реакции, наблюдаемые на границе раздела двухслойных и мультислойных пленок и возникающие при низких температурах термообработки, могут в начальной стадии быть самораспространяющимся высокотемпературным синтезом; 6) большие скорости охлаждения после прохождения волны СВС в двухслойных пленочных образцах могут приводить к стабилизации высокотемпературных и метастабильных фаз; 7) СВС может найти применение в различных технологиях получения пленочных элементов для микроэлектроники.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 96-32327а/410.

## Список литературы

- [1] Мержанов А.Г. // Физическая химия / Под ред. Колотыркина. М.: Химия, 1983. С. 6–45.
- [2] Мержанов А.Г., Боровинская И.П. // ДАН СССР. 1972. Т. 204. № 2. С. 366.
- [3] Вадченко С.Г., Булаев А.М., Гальченко Ю.А., Мержанов А.Г. // ФГВ. 1987. № 6. С. 46–56.
- [4] Anselmi-Tamburini U., Munir Z.A. // J. Appl. Phys. 1989. Vol. 66. N 10. P. 5039.
- [5] Физические величины / Под ред. И.С. Григорьевой, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
- [6] Лариков В.Н., Исайчев В.И. Структура и свойства металлов и сплавов. Диффузия в металлах и сплавах. Киев: Наукова думка, 1987. 511 с.
- [7] Miagkov V.G., Kveglis L.I., Frolov G.I., Zhigalov V.S. // J. Mater. Sci. Lett. 1994. Vol. 13. P.1284–1286.
- [8] Мягков В.Г., Бакшеев Н.В. // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. Вып. 6. С. 14–17.
- [9] Шкловский В.А., Кузьменко В.М. // УФН. 1989. Т. 157. № 2. С. 311–338.
- [10] Gilmer G.H., Leamy H.J. // Laser and Electron-Beam Processing of Materials. New York: Academic Press. 1980. P. 227–232.
- [11] Philpoh K.A., Munir Z.A., Holt J.B. // J. Mater. Sci. 1987. Vol. 22. P. 159–169.
- [12] Michaelsen C., Lucadamo G., Barmak K. // J. Appl. Phys. 1996. Vol. 80. N 12. P. 6689.
- [13] Физическое металловедение / Под ред. Р. Кана. Вып. 2. М.: Мир, 1968. 490 с.
- [14] Coldan E.O., Cabral C., Kotecki Jr. et al. // J. Appl. Phys. 1995. Vol. 77. N 2. P. 614–619.
- [15] Persson L., Bouanani M.E.I., Hult M. et al. // J. Appl. Phys. 1996. Vol. 80. N 6. P. 3347–3354.