

УДК: 538.975

PACS: 68.55.-a, 68.37.-d, 68.55.J-

Понижение температуры эвтектики в наноразмерной слоистой пленочной системе Au-Ge

Р.В. Сухов, А.А. Миненков, А.П. Крышталь

*Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина,
Харьков 61077, пл. Свободы, 4*

Приводятся результаты электронномикроскопических исследований морфологии наноразмерных слоистых пленочных систем Ge–Au эвтектического состава, препарированных путем последовательной конденсации компонентов в вакууме и впоследствии расплавленных.

Показано, что при уменьшении общей толщины пленочной системы Ge–Au эвтектического состава температура эвтектики понижается. Экспериментально построена зависимость температуры эвтектики от толщины пленочной системы (4 – 60 нм) эвтектического состава.

Ключевые слова: Ключевые слова: эвтектическая система, Ge, Au, плавление.

Наведено результати електронномікроскопічних досліджень морфології нанорозмірних шаруватих плівкових систем Ge–Au евтектичного складу, що препарувалася шляхом послідовної конденсації компонентів у вакуумі та були розплавлені.

Показано, що при зменшенні загальної товщини плівкової системи Ge–Au евтектичного складу температура евтектики знижується. Експериментально побудовано залежність температури евтектики від товщини плівкової системи (4 – 60 нм) евтектичного складу.

Ключові слова: евтектична система, Ge, Au, плавлення.

The results of TEM morphology studies of layered film system Au–Ge of eutectic composition formed by means of successive condensation of components in vacuum and then melted are presented.

It is shown that the eutectic temperature becomes lower as the total thickness of Au–Ge film of eutectic composition is reduced. The dependence of eutectic temperature on the thickness (4 – 60 nm) of film system of eutectic composition is built experimentally.

Keywords: eutectic system, Ge, Au, melting.

К настоящему времени накоплен значительный объем теоретических и экспериментальных данных по фазовым переходам плавление–кристаллизация в однокомпонентных высокодисперсных материалах [1]. Для многокомпонентных систем, и для бинарных систем эвтектического типа в частности, данных о закономерностях плавления и кристаллизации в литературе значительно меньше. Это связано, прежде всего, с экспериментальными трудностями исследований процессов плавления и кристаллизации дисперсных сплавов, а также со сложностью теоретического анализа процессов зарождения новой фазы в многокомпонентных системах.

Экспериментально проследить за понижением температуры эвтектики при уменьшении характерного размера удалось лишь для отдельных бинарных систем эвтектического типа [1, 2]. В то же время, как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения необходимы дальнейшие исследования эвтектического плавления.

Поэтому представлялось целесообразным исследование эвтектического плавления в наноразмерных

пленочных системах, компоненты которых образуют фазовые диаграммы типа «простая эвтектика». В качестве объекта исследования были выбраны слоистая пленочная система Ge–Au. Данная система удобна для исследования эвтектического плавления в силу следующих причин. Во-первых, при достаточно высоких температурах плавления компонентов (Au – 1064,43°C и Ge – 938,3°C) они образуют эвтектику с примерно в три раза меньшей температурой плавления. Это в методическом плане существенно облегчает эксперименты по определению температуры плавления в таких системах. Во-вторых, в процессе конденсации на аморфную углеродную подложку пленка германия формируется сплошной при сравнительно малых толщинах (начиная с нескольких монослоев), что заведомо обеспечивает контакт на атомарном уровне с далее конденсируемой пленкой золота. Кроме того, количественных данных о размерной зависимости температуры эвтектики в данной системе в литературе обнаружить не удалось.

Для определения размерной зависимости температуры эвтектики в системе Ge–Au была проведена следующая серия экспериментов.

Пленочные системы Ge-Au препарировались в оригинальной высоковакуумной установке на основе магнеторазрядного насоса. На круговой подложке из нержавеющей стали закреплялись свежесколотые монокристаллы KCl. Перед препаратированием пленочных систем подложка с кристаллами KCl нагревалась до температуры $\sim 200^\circ\text{C}$ и выдерживалась при ней не менее трех часов, что совместно с обезгаживанием испарителей позволяло достичь остаточного вакуума $\sim 2 \times 10^{-6}$ Па. После остывания до комнатной температуры на кристаллы KCl во избежание их ориентационного воздействия на исследуемые системы из дуги наносился слой аморфного углерода толщиной 10 – 20 нм. Далее путем термического испарения из независимых источников последовательно наносились пленки Ge и Au. Скорость конденсации вещества варьировалась в интервале 0,2 – 1 нм/с. Вакуум во время конденсации пленочных систем составлял не менее 10^{-5} Па. Геометрия расположения подложки и испарителей обеспечивала одинаковую толщину пленочной системы и эвтектическое соотношение масс компонентов по всей длине подложки. Затем вдоль подложки создавался

градиент температуры. После охлаждения до комнатной температуры пленочные системы в дистиллированной воде отделялись от монокристаллов KCl, вылавливались на медные микроскопические сеточки и исследовались в просвечивающем электронном микроскопе ПЭМ-125К.

Типичные снимки таких систем приведены на рис. 1. Видно, что при температурах выше температуры эвтектики (рис. 1 А) пленочные системы состоят из изолированных островков с формой, близкой к сферической. Это говорит о том, что в системе Ge-Au происходило эвтектическое плавление и все вещество, находясь в жидком агрегатном состоянии и не смачивая подложку аморфного углерода, собиралось в отдельные капли.

При температурах ниже эвтектической (рис. 1 Б) морфология пленочных систем иная. На снимках также присутствуют отдельные островки, но их форма заметно отличается от сферической.

В результате проведенных исследований построен график размерной зависимости температуры эвтектики Ge-Au (рис. 2).

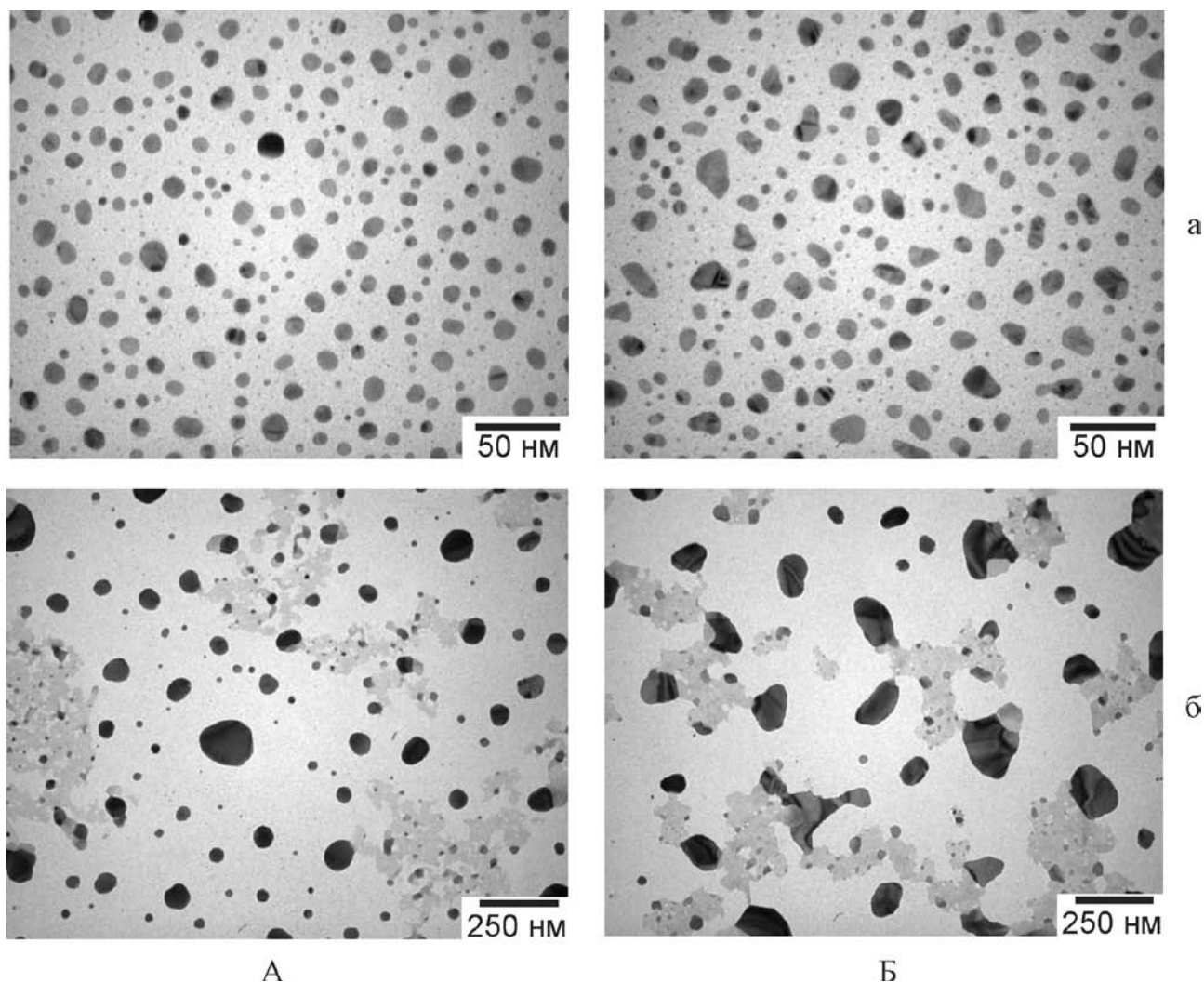


Рис. 1. Микроснимки пленочных систем Ge-Au практически эвтектического состава, нагретых до температуры на несколько градусов выше (А) и ниже (Б) эвтектической температуры. Толщины пленок Ge/Au а) 1,4/2,8 нм, б) 2,5/5 нм.

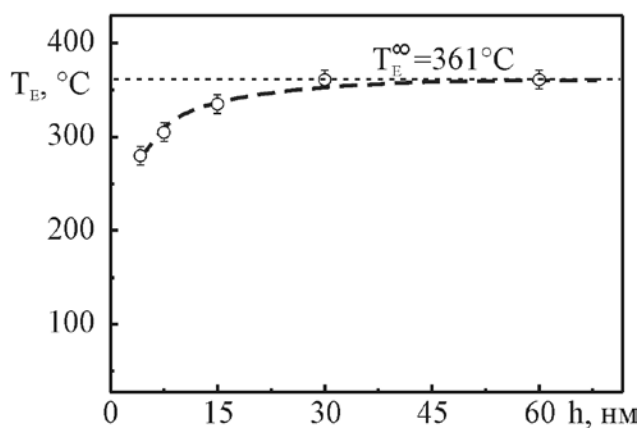


Рис. 2. Зависимость температуры эвтектики T_E в системе Ge-Au от толщины пленочной системы эвтектического состава (T_E^∞ – температура эвтектики для массивных образцов [3]).

Необходимо отметить, что, используя морфологический критерий, надежно зафиксировать с использованием электронной микроскопии изменение морфологии в системах с массовой толщиной менее 4 нм не удастся.

Качественное обоснование понижения температуры эвтектики дано в работе [4], в которой, основываясь на возрастании вклада поверхностной энергии в свободную энергию системы при уменьшении характерного размера, показано, что фазовая диаграмма смещается в область более низких температур по сравнению с диаграммой для массивных образцов (рис. 3).

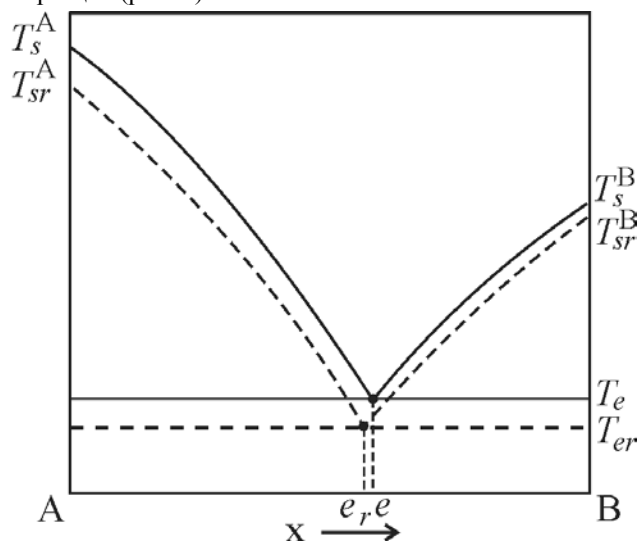


Рис. 3. Эволюция фазовой диаграммы типа простая эвтектика при полной нерастворимости компонент в твердом состоянии с уменьшением характерного размера (сплошные линии соответствуют фазовой диаграмме для массивных образцов, пунктирные – для малой частицы радиуса r , индексы А и В относятся к соответствующим компонентам системы, T_s и T_E – температуры плавления чистого компонента и эвтектики соответственно, e – эвтектический состав).

Таким образом, в результате выполненных экспериментальных исследований построена зависимость температуры эвтектики в системе Ge-Au от толщины пленочной системы эвтектического состава в области толщин 4 – 60 нм.

1. Q.S. Mei, K. Lu. Melting and superheating of crystalline solids: From bulk to nanocrystals // Progress in Materials Science. – 2007. – V. 52. – P. 1175–1262.
2. N.T. Gladkikh, S.I. Bogatyrenko, A.P. Kryshchal et al. Melting point lowering of thin metal films (Me = In, Sn, Bi, Pb) in Al/Me/Al film system // Applied Surface Science. – 2003. – V. 219, № 3–4. – P. 338–346.
3. H. Okamoto. Phase diagrams for binary alloys. – USA: ASM International, 2000. – 828 p.
4. Н.Т. Гладких, С.П. Чижик, В.И. Ларин и др. Диаграммы состояния бинарных сплавов в конденсированных пленках // ДАН СССР. – 1988. – Т. 300, №3. – С. 588–592.