

---

## ПЕРЕОХЛАЖДЕНИЕ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЭВТЕКТИКИ Ge-Au НА АМОРФНОЙ ГЕРМАНИЕВОЙ ПОДЛОЖКЕ

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

*Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина  
Украина*

Поступила в редакцию 10.09.2010

На основании электронно-микроскопических исследований слоистых пленочных систем эвтектического типа Ge-Au построена размерная зависимость температуры кристаллизации жидкой фазы эвтектического состава в контакте с аморфной германиевой подложкой. Измеренный угол смачивания и величина переохлаждения жидкой фазы в системе хорошо коррелируют с эмпирической зависимостью величины переохлаждения при кристаллизации от степени взаимодействия с подложкой.

**Ключевые слова:** кристаллизация, эвтектика, германий, золото, пленка.

В результаті електронно-мікроскопічних досліджень шаруватих плівкових систем евтектичного типу Ge-Au побудована розмірна залежність температури кристалізації рідкої фази евтектичного складу у контакті з аморфною германією підкладкою. Вимірний кут змочування та величина переохолодження рідкої фази в системі добре узгоджуються з емпіричною залежністю величини переохолодження при кристалізації від рівня взаємодії з підкладкою.

**Ключові слова:** кристалізація, евтектика, германий, золото, плівка.

Size dependence of the crystallization temperature of Ge-Au eutectic in contact with amorphous Ge substrate has been determined on the basis of electron microscopy studies of Ge-Au layered film systems. The values of supercooling upon crystallization and wetting angle of liquid phase in Ge-Au system have been evaluated and compared with empirical dependence available in literature.

**Keywords:** crystallization, eutectic, germanium, gold, film.

К настоящему времени накоплен значительный объем теоретических и экспериментальных данных по фазовым переходам плавление  $\leftrightarrow$  кристаллизация в однокомпонентных высокодисперсных материалах. Для многокомпонентных наноразмерных систем, и для бинарных систем эвтектического типа, в частности, данных, особенно экспериментальных, о закономерностях плавления и кристаллизации в литературе значительно меньше. Это связано, прежде всего, с экспериментальными трудностями исследований процессов плавления и кристаллизации в таких системах, а также со сложностью теоретического анализа процесса зарождения кристаллов в дисперсном расплаве. Необходимо также отметить, что изучение переохлаждения при кристаллизации важно не только с теоретической точки зрения для понимания явлений зародышеобразования при фазовых переходах жидкость-кристалл, но и с практической – для выяснения влияния кинетики затвердевания на микроструктуру и, следовательно, свойства металлов и сплавов, выращаемых из расплавов.

Поэтому, представлялись целесообразными исследования закономерностей образования, температурной и размерной устойчивости переохлажденной жидкой фазы в бинарных системах эвтектического типа, особенно для наноразмерных пленочных систем.

Весьма эффективным методом определения величины переохлаждения жидкой фазы при кристаллизации является метод, основанный на регистрации смены механизма конденсации пар-кристалл/пар-жидкость при осаждении пленок в вакууме [1]. При этом известно, что температура смены механизма конденсации соответствует предельному переохлаждению жидкой фазы на данной подложке при данных условиях эксперимента [2]. Также, установлено, что величина переохлаждения жидкой фазы при кристаллизации зависит от степени взаимодействия с подложкой, мерой которой является угол смачивания расплавом поверхности подложки [3].

В качестве объекта исследований была выбрана наноразмерная слоистая пленочная система Ge-Au, компоненты которой обра-

зуют фазовую диаграмму простого эвтектического типа с неограниченной растворимостью компонентов в жидком состоянии (рис. 1). Эвтектическая точка лежит при 12%вес. Ge и температуре 361 °С. Растворимость германия в золоте в твердом состоянии при эвтектической температуре составляет 1,17%вес., а при комнатной – менее 0,1%; растворимость золота в твердом германии ничтожна [4].

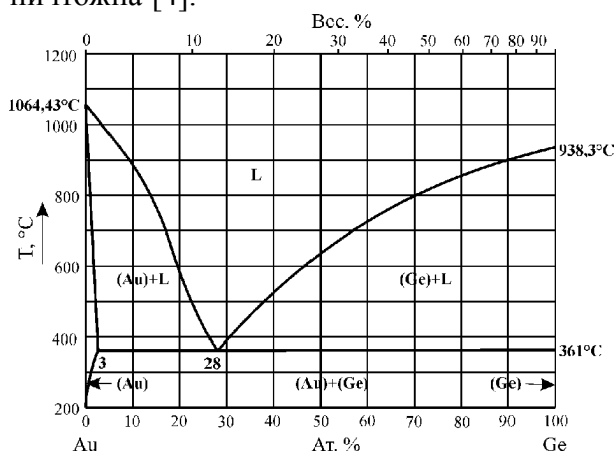


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы Ge-Au [4].

Выбор системы Ge-Au обусловлен следующим. Во-первых, при достаточно высоких температурах плавления компонентов (Au – 1064,43 °С и Ge – 938,3 °С) они образуют эвтектику с примерно в три раза меньшей температурой плавления, что существенно облегчает эксперименты по изучению фазовых переходов в методическом плане. Во-вторых, как отмечено в [5 – 7], пленки германия, получаемые в вакууме путем термического испарения и конденсации на подложке при комнатной температуре, являются аморфными и формируются сплошными начиная с толщины в несколько монослоев, что заведомо обеспечивает контакт на атомарном уровне с далее конденсируемой пленкой золота. Необходимо также отметить, что пленки золота, осаждаемые на аморфные германиевые или углеродные подложки, растут по механизму Фольмера-Вебера, и при комнатной температуре подложки конденсация золота происходит в кристаллическую фазу [8, 9].

Эксперименты по препарированию образцов проводились в оригинальной вакуумной установке с безмасляной системой откачки на основе магниторазрядного насоса НОРД-250.

Для определения температуры смены механизма конденсации пар-жидкость/пар-кристалл при конденсации золота на пленку аморфного германия была проведена следующая серия экспериментов. На круговую подложку из нержавеющей стали с помощью специальной маски крепились свежие сколы монокристаллов KCl. Затем последовательно конденсировали пленку углерода толщиной 10 – 20 нм из вольтовой дуги, и пленку германия необходимой толщины. Далее вдоль подложки создавался градиент температуры в интервале 300 – 100 °С и конденсировалась пленка Au. Использовались металлы чистотой 99,99% термически испаряемые из независимых источников, причем толщины золота и германия выбирались таким образом, что соотношение их масс соответствовало эвтектическому составу. Геометрия эксперимента обеспечивала одинаковую толщину пленочной системы и эвтектическое соотношение масс компонентов во всех точках подложки. Вакуум во время конденсации пленочных систем составлял не менее  $1 \cdot 10^{-5}$  Па. Толщина контролировалась по изменению резонансной частоты кварцевого резонатора, а температура измерялась с помощью термопар К-типа. После охлаждения до комнатной температуры пленочные системы исследовались в просвечивающем ПЭМ-125К или растровом Jeol JSM-840 электронных микроскопах.

Типичные электронно-микроскопические снимки таких систем приведены на рис. 2. В интервале температур подложки, при которых происходила конденсация по механизму пар-жидкость (рис. 2А), на снимках присутствуют лишь изолированные островки близкой к сферической формы. Это указывает на образование в системе Ge Au жидкой фазы, которая, не смачивая углеродный подслоя, собиралась в отдельные сферические капли. Морфология пленочных систем, находившихся на подложке при температурах ниже температуры смены механизма конденсации, резко отличается (рис. 2Б): островки имеют неправильную форму, далекую от сферической.

Соотношение толщин компонентов при проведении экспериментов выдерживалось эвтектическим со следующей целью. Дело в том, что эвтектика Ge Au смачивает аморф-

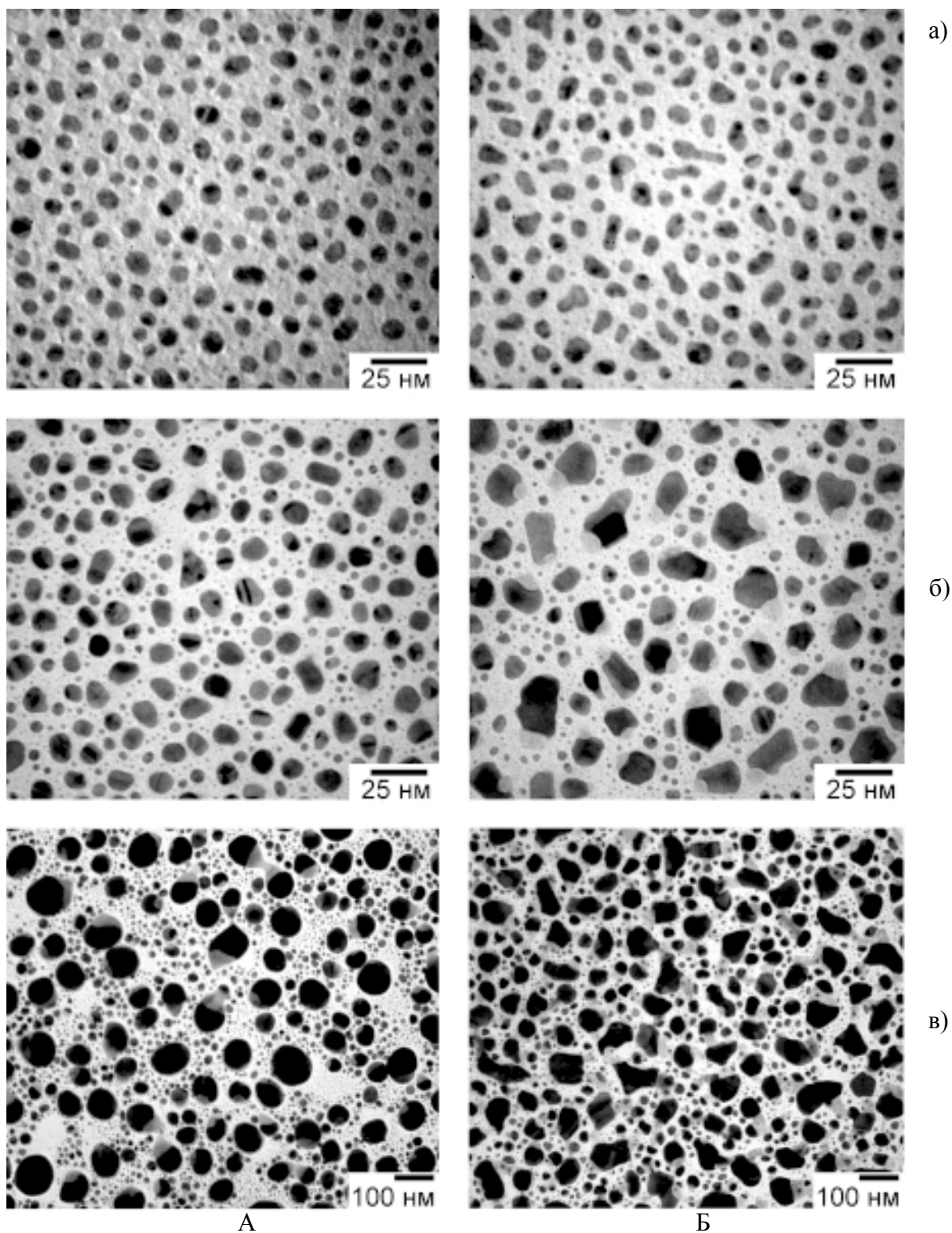


Рис. 2. Микроснимки пленочных систем Ge-Au эвтектического состава различной массовой толщины при конденсации по механизму пар-жидкость (А) и пар-кристалл (Б). Толщины пленок Ge/Au а) – 1,25/2,5 нм, б) – 2,5/5 нм, в) – 15/30 нм.

ную германиевую подложку. При этом проекция капель переохлажденной жидкости при наблюдении в электронном микроскопе (вид сверху) слабо отличается от проекции частиц, сформированных на германиевой подложке по механизму пар-кристалл. Поэтому, используя морфологический критерий

определить границу смены механизма конденсации не удастся. При эвтектическом же соотношении толщин конденсируемых пленок в области температур подложки, в которой реализуется механизм конденсации пар-жидкость, все вещество пленки в итоге переходит в жидкое состояние и собирается

в сферические капли на несмачиваемом углеродном подслое. При этом в начальный момент конденсации золота переохлажденная эвтектика образуется именно на поверхности пленки германия, т.е. величина переохлаждения эвтектики определяется степенью взаимодействия между эвтектикой и германиевой подложкой, мерой которой является краевой угол смачивания.

Таким образом, в результате проведенных экспериментов определена зависимость температуры кристаллизации эвтектики Ge-Au в контакте с аморфной германиевой пленкой при изменении толщины пленочной системы в диапазоне 2 – 60 нм (рис. 3).

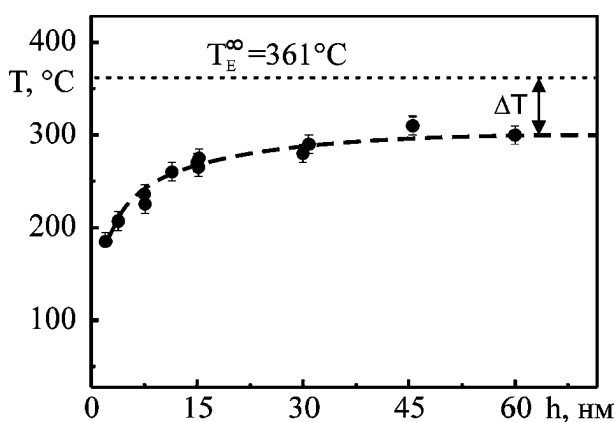


Рис. 3. Зависимость температуры смены механизма конденсации пар-жидкость/пар-кристалл при конденсации Au на слой аморфного Ge  $T_g$  (•) от толщины пленочной системы эвтектического состава ( $T_E^\infty$  – эвтектическая температура для массивных образцов [4],  $\Delta T$  – величина переохлаждения).

При общей толщине пленочной системы менее 2 нм, используя морфологический критерий, не удастся определить границу смены механизма конденсации, так как пленочные системы, сконденсированные как по механизму пар-жидкость, так и по механизму пар-кристалл, имеют практически одинаковую морфологию.

Обсуждая полученные результаты нельзя не отметить (рис. 3) достаточно сильную зависимость температуры кристаллизации  $T_g$  от толщины пленочной системы в области малых размеров, хотя для однокомпонентных систем установлено, что температура кристаллизации практически не зависит от размера [10]. Это, вероятно, связано с особенностями плавления-кристаллизации в бинарных системах эвтектического типа. Так, в

работе [11] показано, что уже при толщине  $\sim 0,2$  нм в системе Ge-Au происходит образование жидкой фазы. Следовательно, при конденсации золота на очень тонкую пленку германия при формировании жидкой фазы оголяется углеродный подслоя, и устойчивость жидкой фазы при дальнейшей конденсации золота определяется уже характером ее взаимодействия с аморфной углеродной пленкой. При увеличении толщины системы постепенно происходит переход от случая формирования эвтектики на несмачиваемой поверхности аморфного углерода к случаю формирования переохлажденной жидкой фазы на поверхности германия.

В пользу этого также свидетельствуют величины переохлаждения наблюдаемые в системе. Так, при больших (более 20 нм) массовых толщинах пленочной системы величина переохлаждения при кристаллизации жидкой фазы  $\Delta T = T_E^\infty - T_g \approx 60^\circ$ . По мере уменьшения толщины величина  $\Delta T$  увеличивается и при толщине системы  $\sim 3$  нм составляет  $\Delta T \approx 0,29 \cdot T_E^\infty$ . Если принять, что эвтектика практически не смачивает аморфную углеродную подложку, то величина переохлаждения должна стремиться к максимально возможному для всех систем значению  $\Delta T \approx 0,4 \cdot T_E^\infty$  [12], что и наблюдается экспериментально.

Для описания величины переохлаждения в системе эвтектика-аморфный германий необходимы данные о величине краевого угла смачивания. Для его определения на пленку германия толщиной  $\sim 100$  нм конденсировались пленочные системы Ge Au эвтектического состава, после чего образцы нагревались до температуры, несколько превышающей эвтектическую, и выдерживались при ней  $\sim 10$  мин. После охлаждения до комнатной температуры пленочные системы исследовались в растровом электронном микроскопе JEOL JSM-840. Типичные микроснимки капель закристаллизовавшейся на поверхности германия эвтектики приведены на рис. 4.

Угол смачивания определялся по методу наклонного наблюдения [12]. Усредненное по более, чем десяти каплям, значение угла сма-

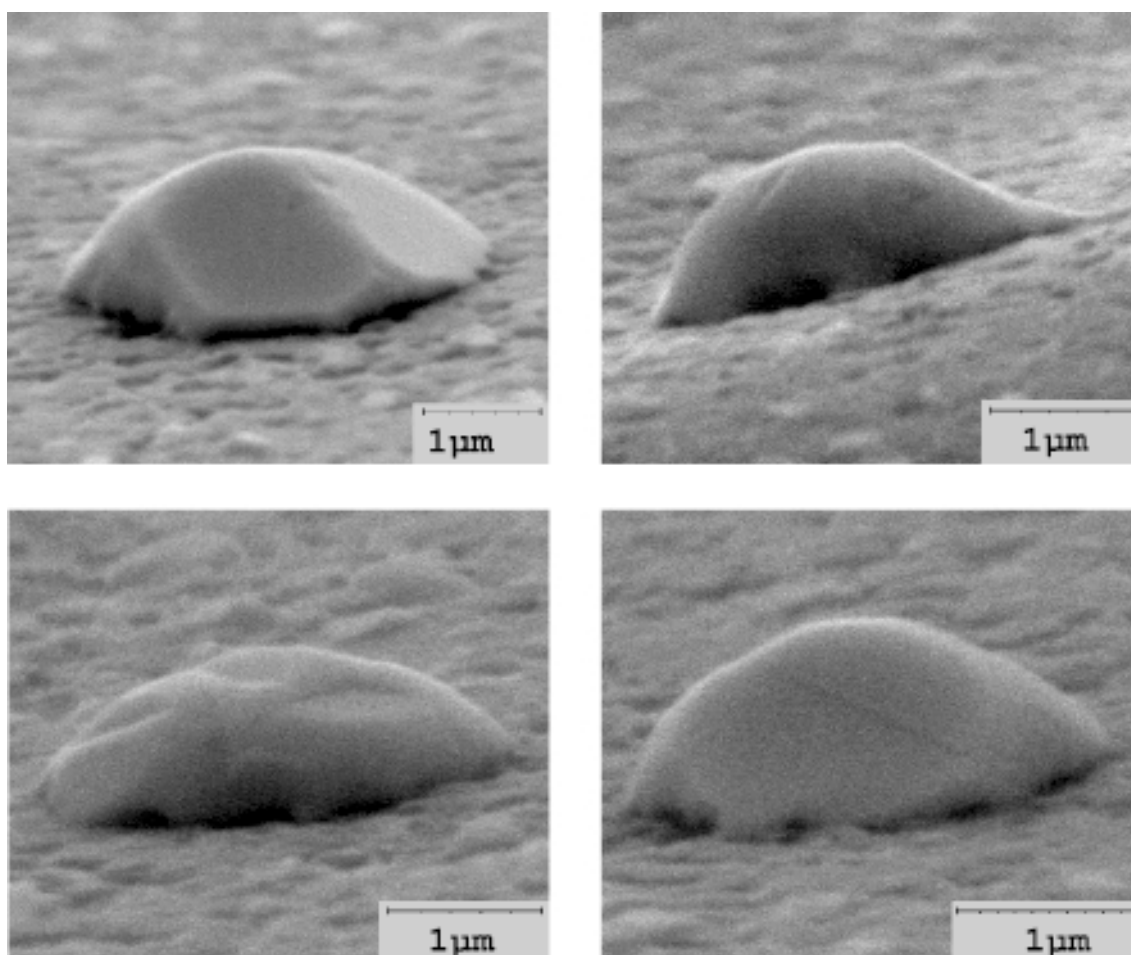


Рис. 4. Микроснимки капель эвтектики Ge-Au на подложке аморфного германия под углом  $75^\circ$  к оптической оси микроскопа.

чивания эвтектикой Ge-Au поверхности аморфного германия составило 57, что в сочетании с измеренной величиной переохлаждения  $\Delta T/T_E = 61/634,15 \approx 0,1T_E$  согласуется с известной эмпирической зависимостью величины относительного переохлаждения жидкой фазы при кристаллизации от степени взаимодействия с подложкой [3].

Таким образом, в результате выполненных исследований экспериментально построена размерная зависимость температуры кристаллизации эвтектики Ge-Au в контакте с аморфной германиевой подложкой. Измерен краевой угол смачивания эвтектикой Ge-Au поверхности аморфного германия. Результаты измерений хорошо согласуются с известной эмпирической зависимостью величины переохлаждения от степени взаимодействия переохлажденной жидкости с подложкой.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Палатник Л.С., Комник Ю.Ф. О критической температуре конденсации Bi, Pb и Sn//Физика металлов и металловедение. – 1960. – Т. 10. – С. 632-636.
2. Гладких Н.Т., Ларин В.И., Северин В.М. Влияние условий препарирования на образование жидкой фазы при конденсации//Кристаллография.– 1974. – Т. 19, № 2. – С. 414-417.
3. Gladkich N.T., Dukarov S.V., Sukhov V.N. Supercooling during metal crystallization under conditions close to weightlessness using island vacuum condensates//Zeitschrift für Metallkunde. – 1996. – Vol. 87, № 3. – P. 233-239.
4. Okamoto H. Phase diagrams for binary alloys. – USA: ASM International, 2000. – 828 p.
5. Палатник Л.С., Папилов И.И. Ориентированная кристаллография. – М.: Металлургия, 1964. – 408 с.
6. Крышталь А.П., Гладких Н.Т., Сухов Р.В. и др. Переохлаждение при кристаллизации пленок висмута на германиевой подложке//

- Адгезия расплавов и пайка материалов. – 2007. – Вып. 40. – С. 55-62.
7. Бардамид А.Ф. Структура пленок аморфного германия. Дисс. канд. физ.-мат. наук: 01.04.10. – К.:, 1984. – 149 с.
  8. Комник Ю.Ф. Физика металлических пленок. – М.: Атомиздат, 1979. – 264 с.
  9. Li Z.Y., Young N.P., Di Vece M. et. al. Three-dimensional atomic-scale structure of size-selected gold nanoclusters//Nature. – 2008. – Vol. 451, № 3. – P. 46-49.
  10. Gladkikh N.T., Larin V.I., Maiboroda S.A.. Influence of size on the supercooling in the crystallization of small particles in Bismuth island films//Cryst. Res. Technol. – 1994. – Vol. 29. – P. 51-59.
  11. Крышталь А.П., Сухов Р.В., Гладких Н.Т. Размерный эффект контактного плавления в слоистой пленочной системе Ge/Au//Материалы 9-ой Международной конференции “Физические явления в твердых телах”. – Харьков: ХНУ им. В.Н. Каразина. – 2009. – С. 116.
  12. Гладких Н.Т., Дукаров С.В., Крышталь А.П и др. Поверхностные явления и фазовые превращения в конденсированных пленках/Под ред. проф. Н.Т. Гладких. – Харьков: ХНУ им. В.Н. Каразина, 2004. – 276 с.