

Волны экзотермических реакций в многослойных нанопленках

А.С.Рогачев

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения

Российской академии наук

142432 Черноголовка Московской области, ул. Институтская, 8, факс (495) 962–8025

Проанализированы экспериментальные и теоретические работы по исследованию волн гетерогенных экзотермических реакций в многослойных нанопленках. Описаны математические модели распространения реакционных волн. Рассмотрена динамика фазовых и структурных превращений при протекании гетерогенных реакций в наносистемах. Показаны перспективы исследований волн реакций для изучения механизмов процессов в наносистемах и для разнообразных практических применений (в частности, для создания новых технологий сварки и спайки).

Библиография — 113 ссылок.

Оглавление

I. Введение	22
II. Методы получения и структура реакционных многослойных нанопленок	23
III. Закономерности распространения реакционных волн в нанопленках	25
IV. Математические модели распространения реакционных волн в нанопленках	29
V. Динамика фазовых и структурных превращений при протекании гетерогенных реакций в наносистемах	33
VI. Практическое применение	36
VII. Заключение	36

I. Введение

Открытие явления самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), сделанное 40 лет назад,^{1,2} инициировало развитие многих новых научных и технологических направлений в химии, химической физике и материаловедении. Одно из таких направлений, зародившееся в середине 1990-х годов, связано с исследованием самоподдерживающихся волн реакций в тонких пленках, состоящих из сотен или тысяч чередующихся слоев реагентов, причем толщина каждого слоя находится в диапазоне от нескольких нанометров до микрометров. Попытки осуществить СВС-процесс в слоевых системах (например, в скрученных рулоном фольгах) предпринимали и ранее,^{3,4} однако лишь с развитием методов осаждения очень тонких чередующихся слоев появилась возможность создания наноструктурированных многослойных систем, в которых экзотермическая реакция стала распространяться самостоятельно (без внешнего воздействия) за счет выделяющегося тепла. Пионерской публикацией в этой области была работа⁵, в которой впервые сообщалось о самоподдерживающейся реакции в многослойной никель-алюминиевой нанопленке (общей толщиной до 300 нм), отделенной от подложки из инертного материала.

А.С.Рогачев. Доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией динамики микрогетерогенных процессов ИСМАН. Телефон: (495) 962–8034, e-mail: rogachev@ism.ac.ru
Область научных интересов: высокотемпературный синтез неорганических материалов, механизмы горения, формирование структуры продуктов гетерогенных реакций в микро- и наносистемах.

Дата поступления 20 августа 2007 г.

Исключительно важную роль в развитии рассматриваемого направления исследований сыграл патент⁶, в котором одновременно защищались открытие метода получения наноструктурированных многослойных пленок и волновых реакционных процессов в них. В последнее десятилетие в разных странах число научных публикаций, посвященных изучению и практическому применению таких пленок, постоянно увеличивается. Поскольку данная область исследований находится на стыке химической физики процессов горения, химии и материаловедения, публикации появляются в периодических изданиях разного профиля. Многие сведения опубликованы в физических журналах, другие — в материаловедческих. Однако, поскольку в основе рассматриваемых процессов лежат химические реакции, такие материалы представляют интерес и для химиков.

При подготовке данного обзора автор стремился собрать и критически проанализировать результаты десятилетнего развития этой области знаний, выявить тенденции ее дальнейших исследований и разработок. В обзоре рассмотрены только те экзотермические многослойные системы, которые могут реагировать в самоподдерживающемся режиме (волна горения или тепловой взрыв). Большое число других реакций в тонких пленках, в том числе и в нанослоях, в процессе которых не выделяется достаточного количества тепла для реализации самоподдерживающегося режима, не обсуждаются. Этим реакциям посвящено довольно много публикаций (в том числе монография⁷), и заинтересованный читатель может к ним обратиться. В то же время для понимания механизмов и стадийности реакций очень важны результаты экспериментальных исследований, в которых пленки подвергались сравнительно медленному нагреву, с привлечением таких методов, как дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) или динамический рентгеноструктурный ана-



Рис. 1. Схема реализации реакционной волны в нанопленке (a) и видеокадр реакционной волны⁸ в пленке Ti/3Al (b).

лиз с использованием синхротронного излучения. Экспериментальные работы рассмотрены в обзоре в той мере, в какой они важны для анализа самоподдерживающихся реакций.

Схематично реакция в многослойной нанопленке Ni/3Al (см.[†]) показана на рис. 1. Здесь же приведен видеокадр светящейся волны реакции.⁸ Реакционные волны в нанопленках характеризуются необычно высокими (до десятков метров в секунду!) скоростями распространения и аномально низкой температурой инициирования твердофазной реакции (400–600 K). Такие параметры не укладываются в рамки существующих представлений о кинетике твердофазных гетерогенных реакций, процессах диффузии и механизмах твердопламенного горения. В обзоре проведен критический анализ работ, в которых предложены новые теоретические обоснования наблюдаемых явлений.

Несмотря на то что реакционные нанопленки начали исследовать сравнительно недавно, их практическое использование уже осуществляется на коммерческой основе. Обзор практических задач, для решения которых используют реакционные нанопленки, и возможных областей их применения в ближайшем будущем также представлен в данной работе.

[†] В соответствии с терминологией, которая начала устанавливаться в данной области исследований, реакционными нанопленками мы будем называть пленки, состоящие из разнородных слоев наноразмерной толщины, способных к экзотермической реакции (несмотря на это, общая толщина пленки может достигать десятков микрометров). Для обозначения химического состава образцов будем использовать следующие общепринятые обозначения: «система А–В» относится ко всем пленкам, содержащим слои компонентов (реактивов) А и В, независимо от их количественного соотношения; выражение «пленка А/В» означает, что соотношение веществ А и В в двух соседних слоях отвечает эквимольному среднему составу пленки (соответственно А/3В — два прилегающие друг к другу слоя пленки, содержащей один моль компонента А на три моля компонента В, и т.д.).

II. Методы получения и структура реакционных многослойных нанопленок

1. Послойное магнетронное напыление

Используя метод магнетронного напыления, можно осаждать слои однородного состава в течение длительного времени с постоянной скоростью роста слоя. Это очень важно при осаждении большого числа (сотен и тысяч) чередующихся слоев. В принципе метод осаждения многослойных реакционных нанопленок^{6,9} аналогичен разработанному ранее^{10,11} методу осаждения многослойных покрытий. Схема метода представлена на рис. 2. Распыление реагентов происходит из двух (или более) одновременно работающих источников (магнетронных мишеней), подложки закреплены на вращающемся держателе и поочередно «экспонируются» потоком осаждаемого вещества то от одной, то от другой мишени. Число слоев равно числу оборотов держателя, а толщина каждого слоя определяется временем экспозиции (скоростью вращения), мощностью источника и расстоянием от источника до подложки.

Как правило, процесс осуществляют в среде особо чистого разреженного аргона при давлении до нескольких десятков паскалей (предварительно камеру напыления откачивают до высокого вакуума). Необходимым условием является поддержание низкой температуры подложки, чтобы избежать реакции между слоями и подавить взаимную диффузию на стадии осаждения. Обычно температура подложки близка к комнатной в течение всего времени осаждения пленки. Микроструктура реакционной пленки, состоящей из слоев разной толщины, представлена на рис. 3. Видно, что слои остаются плоскими и не теряют непрерывности с уменьшением их толщины.

Многослойная реакционная система обладает избытком химической энергии, энергии упругого напряжения слоев и свободной энергии межфазных границ.¹³ Этот избыток создает термодинамическую движущую силу, которая может разрушить слои, привести к их перемешиванию или разрыву (образованию вместо непрерывного слоя отдельных островков). Кроме того, каждый слой является поликристаллическим, т.е. состоит из мозаики плоских зерен, границы между которыми направлены перпендикулярно к границе между слоями. Анализ стабильности многослойных пленок с учетом избыточной энергии границ раздела показал,¹³ что слои получаются более плоскими, если удельная (на единицу площади) энергия границы между зернами намного меньше,

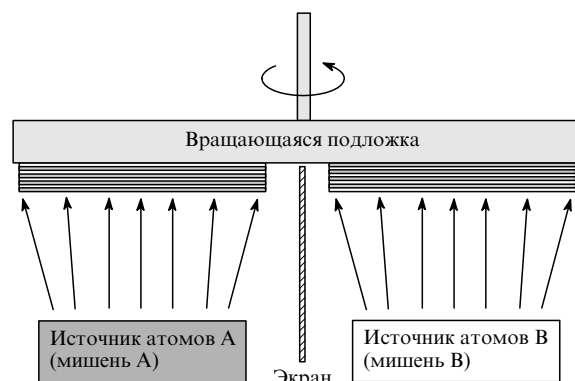


Рис. 2. Схема, иллюстрирующая метод получения многослойных пленок путем напыления.

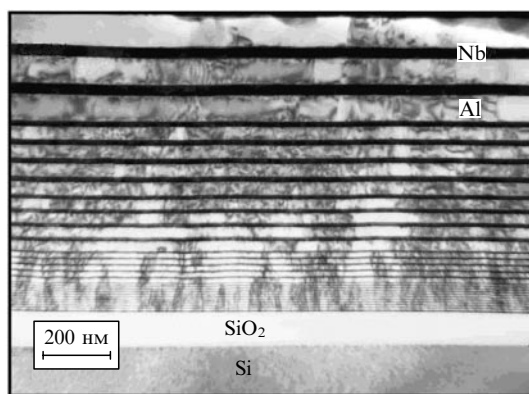


Рис. 3. Поперечное сечение пленки Nb/Al с переменной толщиной слоев, осажденной на подложку кремния, покрытого слоем оксида кремния.¹² Изображение получено с использованием просвечивающего электронного микроскопа.

чем удельная энергия границы между слоями. При обратном соотношении на пересечении межзеренных и межслоевых границ появляются характерные желобки, которые могут привести к разрыву слоев.

Наличие неровностей слоев, вызванных межзеренными границами, хорошо видно на микрофотографии поверхности пленки, полученной с использованием сканирующего туннельного микроскопа (рис. 4,а). Избыток энергии по грани-

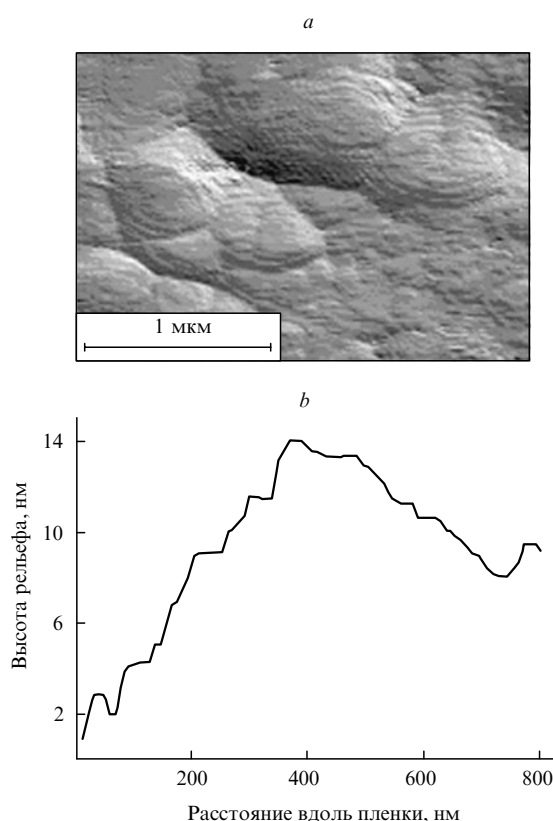


Рис. 4. Микрофотография поверхности (а) и профиль поверхности (b) пленки Ti/Al (толщина слоев 60 нм).¹⁴ Изображение получено с использованием сканирующего туннельного микроскопа.

цам зерен приводит к тому, что центр зерна растет быстрее его периферии, в результате поверхность зерна становится куполообразной. Высота купола в среднем составляет 5–10 нм при диаметре зерна ~500 нм (рис. 4,б). Шероховатость слоев меняется в зависимости от системы, толщины слоя, свойств подложки и других параметров. Точно предсказать микроструктуру слоя вряд ли возможно, ее необходимо определять экспериментально для каждой системы.

Особенностью многослойных пленок, полученных методом магнетронного напыления, является наличие текстуры. Она выражена в том, что в кристаллической структуре разных зерен, из которых состоит поликристаллическая пленка, вдоль слоев ориентированы преимущественно одни и те же атомные плоскости. Это явление хорошо известно из практики получения тонких пленок.⁷

Таким образом, несмотря на кажущееся простое строение многослойных пленок, они обладают сложной микроструктурой, а с учетом размеров слоев можно сказать — сложной наноструктурой. Важнейшими характеристиками наноструктуры, которые приведены практически во всех работах в данной области, являются ее период, т.е. суммарная толщина двух прилегающих слоев (d),[‡] и общая толщина пленки (H). Влияние данной наноструктуры на механизм реакций обсуждено ниже.

К настоящему времени методом магнетронного напыления получены и исследованы реакционные пленки в системах Ni—Al,^{15, 16} Ti—Al,^{8, 14, 17–22} Nb—Al,^{12, 23, 24} Ta—Al,²⁴ Cu—Al,²⁴ Nb—Si,^{6, 25} CuO—Al^{26, 27} и др. Можно констатировать, что этот метод является основным при синтезе нанопленок для изучения самоподдерживающихся реакций в них. Другие методы осаждения (такие как химическое газофазное осаждение или гальванические методы) пока не нашли применения в данной области, вероятно, вследствие технических трудностей формирования большого числа чередующихся слоев. Методом магнетронного напыления синтезированы пленки с непрерывными чередующимися слоями толщиной от 3–4 нм, число слоев в пленке может превышать 5000 (см.²¹).

2. Вакуумное осаждение

Методом осаждения паров в высоком вакууме можно получать очень тонкие (вплоть до нескольких ангстрем) слои заданного состава. Однако при его использовании трудно добиться постоянной скорости испарения в течение длительного времени, необходимого для осаждения сотен или тысяч слоев. Поэтому данный метод пока нашел применение для получения пленок с относительно небольшим числом слоев. Авторы работ^{28, 29} исследовали распространение волн реакций в двухслойных пленках Al/Ni, Al/Fe, Al/Co при толщине каждого слоя в пределах 30–100 нм, толщина всей пленки не превышала 200 нм. Слои наносили методом испарения — осаждения в вакууме (10^{-4} Па). В ранней работе⁵ по исследованию горения многослойных (до нескольких десятков слоев) пленок системы Ni—Al пленки синтезировали методами электронно-лучевого испарения и осаждения в вакууме (10^{-6} Па), общая толщина пленки, как правило, составляла 300 мкм. Методом вакуумного осаждения получены и многослойные пленки системы Pt—Co,³⁰ содержащие от 60 до 90 пар слоев при толщине слоя кобальта 0.40–0.44 нм и слоя платины 0.51–0.55 нм. Метод электронно-лучевого испарения в высоком вакууме (10^{-6} Па) также использовали для

[‡] Период многослойной структуры иногда называют толщиной двойного слоя. Эта величина равна сумме толщин двух сопряженных слоев разнородных реагентов (например, толщина одного слоя Ni + толщина одного слоя Al).

получения многослойных реакционных пленок системы Ti—Si³¹ с толщиной слоя титана 14–18 нм и слоя кремния 16–42 нм, число слоев при этом, как правило, составляло 10 (по 5 слоев каждого реагента). Зачастую слои, осажденные в вакууме, имели аморфную атомную структуру.

3. Механические методы получения многослойных реакционных пленок

Основными недостатками методов вакуумного осаждения и магнетронного напыления являются их малая производительность и высокая стоимость. Поэтому в настоящее время активно ведутся разработки более производительных и дешевых методов получения многослойных нанопленок, среди которых наибольший интерес вызывает многократная прокатка. Например, в системе Ag—Ni удалось получить пленки с толщиной двойного слоя 2.6 нм и общим содержанием слоев > 5000 следующим методом.³² Тонкие фольги серебра (9 мкм) и никеля (14 мкм) были сложены в чередующемся порядке (250 фольг), спрессованы и подвергнуты отжигу при температуре 1073 К в течение часа. Получившийся многослойный образец прокатали до толщины 0.2 мм. Затем сложили стопку из 21 прокатанного образца, и вновь подвергли горячему прессованию и прокатке. В некоторых случаях процедуру повторяли еще раз. Был сделан вывод, что данным методом можно получать слоистые наноконпозиции.³²

Схожий метод использован для получения реакционных многослойных пленок в системе Ni—Al.³³ при этом проводили до 70 циклов прокатки. В результате была получена пленка со слоями никеля и алюминия толщиной < 100 нм (рис. 5,а). Более регулярную слоистую наноструктуру удалось получить при прокатке фольг платины и алюминия (рис. 5,б).³⁴ Как видно из рисунков, при большой степени утоньшения фольг в процессе прокатки многие слои становятся волнистыми, часто происходят разрывы менее пластичных слоев.

Сложной, а порой неразрешимой, задачей является совместная прокатка фольг из металлов с сильно различающимися механическими свойствами (пределом текучести, модулем упругости, коэффициентом Пуассона). Чтобы преодолеть эти трудности предложено^{35, 36} использовать для прокатки композитные многослойные частицы, полученные методом механоактивации. Смесь порошков реагентов с помощью мелющих тел (шаров) подвергают интенсивной обработке в планетарных мельницах.^{37, 38} При этом происходят слипание и многократное расплющивание частиц пластичных компонентов (реагентов), а также измельчение хрупких компонентов (реагентов) под действием высокоскоростных ударов мелющих тел. В результате

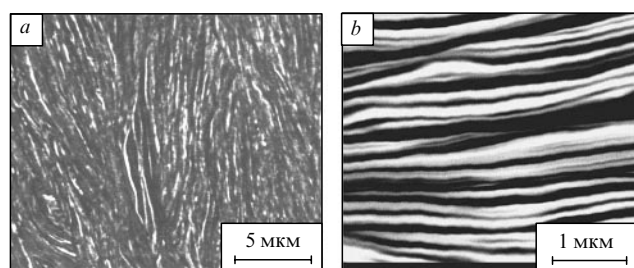


Рис. 5. Микроструктуры многослойных пленок, полученных из чередующихся фольг.

а — слои никеля (светлые) и алюминия (темные) после 70 циклов прокатки;³³ б — слои платины (светлые) и алюминия (темные).³⁴ Изображение получено с использованием растрового электронного микроскопа (отраженные электроны).

можно получить многослойные композитные частицы с толщиной слоев 100–200 нм и менее. С помощью холодной прокатки из таких частиц легче приготовить многослойную нанопленку, чем из фольг или частиц отдельных реагентов.

Следует отметить также интересный подход, примененный авторами работы³⁹: они получили многослойные нанопленки системы Nb—Al методом магнетронного осаждения, а затем подвергли прокатке. Исследование было предпринято с целью изучения механических свойств многослойных нанопленок, но не исключено, что такой «гибридный» метод может быть эффективен для производства некоторых типов пленок.

Обзор методов получения многослойных нанопленок показал, что в этой области остается большой простор для исследований и разработок. С одной стороны, необходимо повысить производительность и снизить стоимость методов магнетронного и вакуумного осаждения, с другой — усовершенствовать механические методы, чтобы получать пленки с более регулярной и совершенной структурой. Судя по анализу литературы, методы химического и электрохимического осаждения еще не привлекли внимания исследователей в области синтеза многослойных нанопленок, хотя работы по электроосаждению наноконпозиций зернистой структуры проводятся.^{40–42} На наш взгляд, перспективным могло бы стать объединение послойного химического (электрохимического) осаждения и последующей прокатки. По-видимому, в ближайшем будущем можно ожидать быстрого развития методов производства реакционных нанопленок.

III. Закономерности распространения реакционных волн в нанопленках

1. Инициирование реакции

Для того чтобы инициировать самораспространяющуюся волну реакции, необходимо локально нагреть небольшой участок пленки до некоторой температуры. Из теории горения известно,⁴³ что температура зажигания является не константой, а кинетической величиной, т.е. зависит не только от состава данной смеси, но и от скорости нагрева, скорости тепловыделения реакции и уровня теплопотерь в окружающую среду. В порошковых смесях температура зажигания рассматриваемых систем часто близка к температуре фазового перехода, например к температуре плавления легкоплавкого реагента (при такой температуре происходит резкое ускорение реакции).

Наиболее точное значение температуры инициирования реакции при медленном нагреве дает метод ДСК.⁴⁴ Данные, полученные для систем Ti—Al, Ni—Al, Nb—Al, показали, что в нанопленках экзотермическая реакция начинается при температуре на 300–400 градусов ниже температуры плавления алюминия (933 К). Так, при скорости нагрева 40 К·мин^{–1} в пленке Ni/3Al реакция иницируется в интервале 480–540 К,^{15, 16, 44} а в пленках Nb/Al, Nb/3Al, 2Nb/Al — в интервале 600–650 К.^{23, 44} В пленках Ti/Al и Ti/3Al интенсивное тепловыделение начинается при 600–700 К.^{20, 21} Отмечено также, что температура инициирования реакции зависит от толщины пленки

В экспериментах по горению показано, что пленки Ti/Al и Ti/3Al самовоспламеняются в области температур 600–650 К.⁴⁵ Это намного ниже интервала 900–1000 К, в котором находятся температуры воспламенения (теплого взрыва) смесей порошков аналогичного состава.⁴⁶

С практической точки зрения с учетом отмеченной сравнительно низкой температуры воспламенения иницирование реакции в нанопленке не представляет сложности. Применяют разные, достаточно надежные методы — зажи-

гание нагретой проволокой, искрой, лучистым потоком, импульсом лазерного излучения. Тем не менее в некоторых случаях важно знать точное дозирование энергии зажигания, например когда многослойные пленки используют для сварки тонких слоев в микроэлектронике. Различные методы контроля энергии зажигания многослойных фольг рассмотрены в публикации⁴⁷. Интересный способ лазерного зажигания описан в работах^{48,49}. Фольги Al/Pt поджигали, воздействуя фемтосекундным импульсом лазерного излучения; найденная критическая плотность лучистой энергии, необходимой для запуска самораспространяющегося процесса, составляла $0.9\text{--}22 \text{ Дж}\cdot\text{см}^{-2}$, причем для пленок с более тонкими слоями требовалось меньше энергии.

После локального инициирования волна реакции распространяется по всей пленке в самоподдерживающемся режиме, и подвода тепла извне больше не требуется (см. рис. 1). Ниже рассмотрены известные к настоящему времени закономерности распространения таких волн.

2. Системы металл – алюминий

Благодаря химическому саморазогреву зона реакции в многослойных пленках светится оранжевым (иногда желтым) светом, поэтому распространение волны реакции можно зарегистрировать с помощью фотодатчиков или скоростной видеосъемки.

Среди пленок со слоями алюминия наибольшей теплотой реакции обладает пленка системы Ni – Al, для которой были отмечены и наибольшие скорости распространения реакции.^{50–54} Уже в ранней работе⁵ указано, что скорость фронта реакции составляет $\sim 4 \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$, а общая толщина пленки не превышала 300 нм. В дальнейшем была изучена зависимость скорости распространения от периода многослойной структуры d .

Данные о скоростях распространения реакционных волн в нанопленках металл – алюминий, полученные разными авторами, представлены на рис. 6. Как видно, скорость распространения быстро падает с увеличением d , так как увеличивается диффузионный путь реагентов и уменьшается скорость гетерогенной реакции.⁵⁰ Зависимость скорости распространения реакционной волны от толщины слоев в системах металл – алюминий достигает максимума при $d = 25\text{--}30 \text{ нм}$. Снижение скорости для более тонких слоев обусловлено тем, что уже в процессе напыления вдоль границы раздела Ni/Al образуется очень тонкий слой прореагировавшего вещества, толщина которого постоянна (порядка $0.1\text{--}1 \text{ нм}$) и не зависит от толщины реакционных слоев.⁵⁰ Когда толщина реакционных слоев относительно велика, массовая доля прореагировавшего вещества пренебрежимо мала, но по мере уменьшения периода многослойной структуры эта доля возрастает, что приводит к снижению температуры и замедлению реакции. О том, что именно слой прореагировавшего вещества замедляет горение, свидетельствует и факт уменьшения скорости процесса после отжига образцов (см. кривые 3–6 на рис. 6): при отжиге толщина данного слоя возрастает.

Уменьшение скорости распространения реакционной волны с увеличением толщины слоев для пленок Ni/Al и 3Ni/Al отмечено в работе⁵¹, в которой также были определены интервалы эффективных энергий активации процесса: от 127.9 до $149.8 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ для Ni/Al и от 133.8 до $146.3 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ для 3Ni/Al. На вопрос о предельных толщинах слоев, реагентов при которых возможны самоподдерживающиеся реакции, пока нет точного ответа. Так как получение относительно широких (свыше микрометра) слоев методами напыления затруднительно, исследования проводят с использованием сложенных в стопку или скрученных фольг. Протекание экзотермической реакции в фольгах

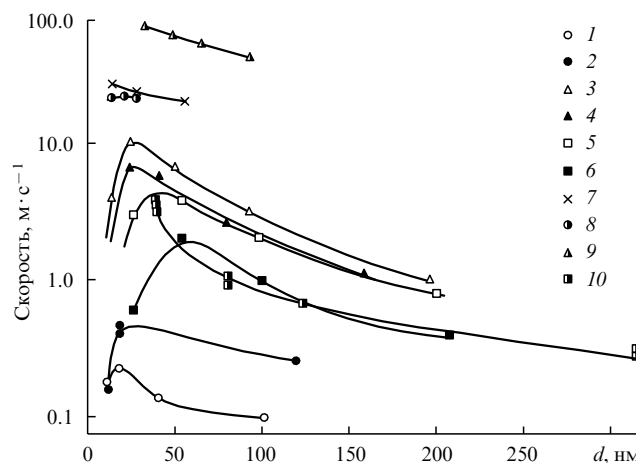


Рис. 6. Зависимости скорости распространения реакционной волны от периода многослойной структуры для разных пленок.

1 — пленка Ti/Al, начальная температура 473 К , зажигание искрой;⁴⁵ 2 — то же, зажигание нагретой вольфрамовой нитью;⁴⁵ 3 — пленка Ni/Al после напыления, начальная температура 298 К ;⁵⁰ 4 — то же, после отжига при 423 К в течение 90 мин ;⁵⁰ 5 — то же, после отжига при 423 К в течение 6 ч ;⁵⁰ 6 — то же, после отжига при 423 К в течение 24 ч ;⁵⁰ 7 — пленка 2Ni/Si общей толщиной 1.62 мкм , начальная температура 298 К , зажигание импульсом лазерного излучения;⁵⁵ 8 — пленка 2Ni/Si общей толщиной 0.73 мкм , начальная температура 298 К , зажигание импульсом лазерного излучения;⁵⁵ 9 — пленка Pt/Al, начальная температура 298 К , зажигание импульсом лазерного излучения;⁴⁸ 10 — пленка Nb/Si, начальная температура 298 К .²⁵

толщиной $\sim 50 \text{ мкм}$ отмечено в работах^{52,53}, но при этом был использован дополнительный подогрев путем пропуска электрического тока через образец. В настоящее время такие исследования продолжаются с применением методов прокатки.

В работе⁵⁴ многослойная пленка Ni/Al была получена путем многократной холодной прокатки (об этом методе см. раздел II), общая толщина пленки $\sim 200 \text{ мкм}$, а толщина слоев, согласно приведенным данным о микроструктуре, $\sim 1\text{--}10 \text{ мкм}$. Причем слои не были сплошными, скорее, можно говорить об анизотропной, а не о многослойной микроструктуре. После нагрева пленки в пламени в течение нескольких секунд наблюдалось сравнительно медленное распространение первого «реакционного фронта», при этом поверхность пленки темнела. Затем очень быстро по всей пленке распространялся второй реакционный фронт, светящийся красным светом. К сожалению, количественного описания наблюдаемых реакционных волн в работе⁵⁴ не приведено.

Реакции в пленках системы Ti – Al характеризуются меньшим тепловыделением по сравнению с реакциями пленок системы Ni – Al. Например, адиабатическая (в отсутствие теплопотерь) температура горения состава Ni + Al равна 1912 К , а состава Ti + Al только 1519 К . Поэтому неудивительно, что скорость распространения реакционной волны также оказывается ниже для титано-алюминиевых нанопленок. Зависимость этой скорости от толщины слоев⁴⁵ по форме схожа с аналогичной зависимостью для пленок системы Ni – Al (максимум находится в области 20 нм). Интересно, что скорость горения зависит от способа инициирования реакции (см. рис. 6). Одинаковые образцы, зажженные искрой и горячей проволокой, горят с разными скоростями, хотя их заметного прогрева на стадии инициирования не было зарегистрировано. С точки зрения физико-химии процессов горения это может быть проявлением

нескольких режимов распространения реакционной волны. Было отмечено также, что внешний вид образцов, зажженных нагретой нитью, в процессе горения практически не изменяется, их поверхность остается гладкой. Образцы, зажженные искрой, слегка коробятся, их поверхность после сгорания становится шероховатой. В то же время результаты исследования с помощью рентгенофазового анализа показали, что фазовый состав продуктов одинаков при всех способах инициирования. Данный эффект требует дальнейшего изучения.

Очень высокие скорости горения были зарегистрированы в пленках системы Pt–Al.⁴⁸ Приведенные в работе⁴⁸ значения скорости, превышающие $70 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$, дают основание предположить какую-то ошибку в измерениях или в представлении данных, тем не менее эти результаты приведены на рис. 6. Скорость распространения реакционной волны здесь также постепенно уменьшается с утолщением слоев. В статье⁴⁹ подтверждены рекордно высокие скорости распространения волны реакции в нанопленках Pt/Al: измеренные значения составили от 20 до 90 (!) $\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$ в зависимости от толщины двойного слоя и общей толщины пленки. При этом пленки поджигали прямо на подложке (Si/SiO₂) при комнатной температуре коротким импульсом лазерного излучения.

Для многослойных пленок Ti/Al были определены зависимости скорости горения (в вакууме) от начальной температуры (рис. 7). Стационарное горение реализуется в диапазоне начальных температур 400–600 К. Ниже 400 К в данных пленках не удается инициировать стационарное распространение реакционной волны, а при достижении начальной температуры $\sim 600 \text{ К}$ пленки самовоспламеняются. С помощью высокоскоростной видеосъемки показано, что в стационарном режиме зависимости координаты фронта от времени близки к линейным;⁵⁷ некоторые примеры приведены на рис. 8.

Измерение температуры пленки при протекании реакции — непростая экспериментальная задача. Термодатчики вносят слишком сильные искажения в процесс, а оптические

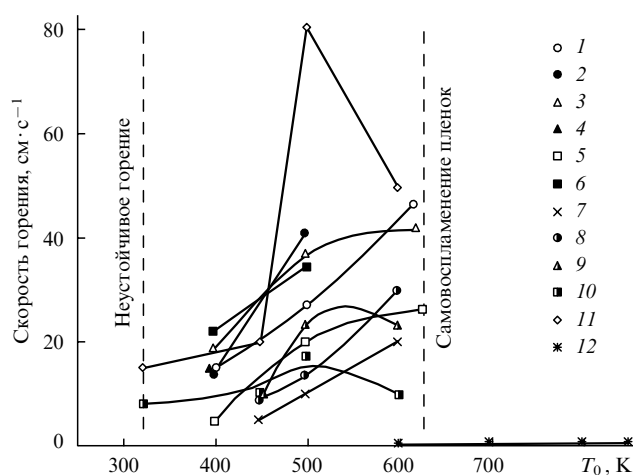


Рис. 7. Зависимости скорости горения многослойных фольг от начальной температуры.⁴⁶

Кривые: 1–6 — зажигание горячей вольфрамовой нитью, 7–11 — зажигание искрой, 12 — сравнительные литературные данные для порошковой смеси Ti+Al.⁵⁶ Состав Ti+Al: 1 — 2200 слоев, $d = 18 \text{ нм}$; 2 — 2200 слоев, $d = 28 \text{ нм}$; 3 и 9 — 1350 слоев, $d = 18 \text{ нм}$; 4 — 1350 слоев, $d = 28 \text{ нм}$; 5 — 300 слоев, $d = 140 \text{ нм}$; 6 и 10 — 4700 слоев, $d = 12 \text{ нм}$; 7 — 300 слоев, $d = 100 \text{ нм}$; 8 — 1000 слоев, $d = 40 \text{ нм}$. Состав Ti+3Al: 11 — 300 слоев, $d = 120 \text{ нм}$.

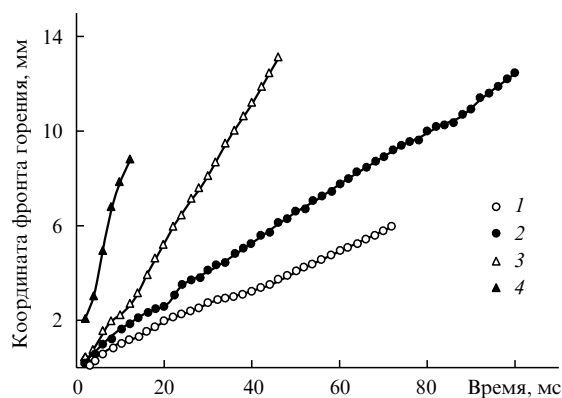


Рис. 8. Зависимости координаты фронта реакционной волны от времени.⁵⁷

Фольга: 1 — Ti/Al, 46 слоев толщиной по 400 нм, $T_0 = 700 \text{ К}$; 2 — Ti/Al, 190 слоев толщиной по 100 нм, $T_0 = 500 \text{ К}$; 3 — Ti/Al, 190 слоев толщиной по 100 нм, $T_0 = 600 \text{ К}$; 4 — Ti/3Al, 400 слоев толщиной по 50 нм, $T_0 = 300 \text{ К}$.

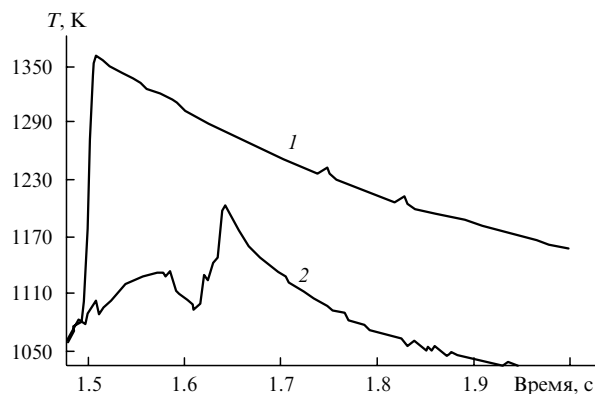


Рис. 9. Температурные профили при горении пленок Ti/Al в стационарном (1) и пульсирующем (2) режимах.⁴⁵

методы неточны из-за отсутствия данных о коэффициенте излучения пленки во время реакции. Тем не менее в работе⁴⁵ измерены температурные профили волны реакции с использованием фотодатчика, прокалиброванного на той же пленке (для калибровки пленку нагревали, пропуская электрический ток). Полученные профили представлены на рис. 9. Точность измерения, по-видимому, приближается к точности измерения с помощью яркостного пирометра.

3. Системы металл–кремний

Данные о скорости распространения реакционных волн в пленках системы Ni–Si были получены с помощью высокоскоростной видеосъемки⁵⁵ (см. кривые 7, 8 на рис. 6) при частоте съемки 6000 кадров в секунду. Судя по приведенным в этой работе видеокдрам, ширина светящейся зоны составляла $\sim 3\text{--}4 \text{ мм}$ при скорости распространения фронта волны $23 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$; следовательно, время свечения зоны реакции равнялось 0.13–0.17 мс. Однако анализ данных высокоскоростных пирометрических измерений показал, что время существования максимальной температуры (1565 К) намного короче. Результаты пирометрических измерений⁵⁵ приведены на рис. 10. Калибровку пирометра проводили по точке плавления фазы Ni₂Si (1565 К). Следует отметить, что представленные на рис. 10 данные по измерению темпера-

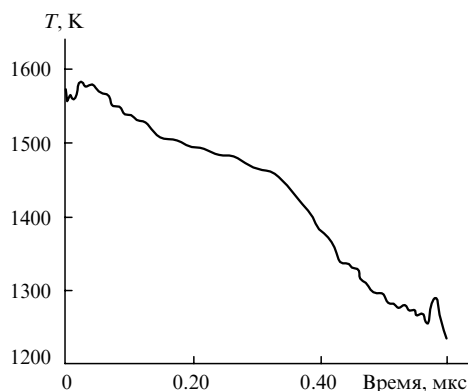


Рис. 10. Температурный профиль волны взрывного силицирования в многослойной пленке 2Ni/Si ($d = 20.8$ нм, общая толщина фольги 730 нм).⁵⁵

туры являются лишь фрагментом температурного профиля процесса, так как отсутствуют измерения во фронте волны и не доведены до конца измерения в зоне остывания.

Скорость горения многослойных пленок системы Nb—Si измеряли с помощью «линейки» оптических волокон, расположенных в ряд вдоль направления распространения реакционной волны, при этом другие концы волокон были выведены на фотодиод.²⁵ При прохождении светящегося фронта мимо очередного волокна на осциллограф подавался электрический сигнал от фотодиода. Из данных, представленных на рис. 6 (кривая 10), видно, что скорость распространения реакционной волны в таких пленках ниже, чем в пленках системы Ni—Si, несмотря на то что адиабатическая температура горения пленок системы Nb—Si должна быть намного выше.

4. Другие системы

Многослойные нанопленки были получены и в «традиционной» для исследований в области СВС системе Ti—Si, но данные о характеристиках самораспространяющегося процесса весьма приблизительны. Установлено, что реакция распространяется на сантиметровое расстояние за долю секунды.³¹

Аналогичная ситуация наблюдается в случае пленок еще нескольких систем, например Ni—Ti. Порошковые смеси Ni и Ti хорошо известны в теории и практике СВС,⁵⁶ их используют для синтеза никелида титана — интерметаллида с эффектом памяти формы. Новый метод получения этого соединения — из тонких многослойных пленок (до 100 чередующихся слоев Ni и Ti) — предложен в работе⁵⁸, однако в ней ничего не сказано о возможности протекания самоподдерживающихся реакций в этих пленках.

Реакции в системах термитного типа $\text{CuO}_x\text{—Al}$ характеризуются высоким тепловыделением (например, для состава $3\text{CuO} + 2\text{Al}$ адиабатическая температура горения равна 2840 К). Многослойные пленки, полученные в этой системе методом магнетронного напыления,²⁶ имели $d = 1000$ нм. Скорость распространения реакционной волны в пленках, подожженных спичкой при комнатной температуре, составила $1 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$.

Можно упомянуть также работы по исследованию горения относительно тонких (~ 100 мкм) слоев порошковой смеси Ti + В (см.⁵⁹) и пористых пленок Ti + 2В толщиной 230 мкм, полученных методом прокатки из порошков.^{60,61} Скорости горения этих объектов оказались сопоставимы со скоростями горения обычных порошковых образцов того же

состава ($\sim 0.1 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$), а микроstructures исходных пленок и продуктов ближе к микроstructures традиционных порошковых составов, чем к микроstructures многослойных пленок, рассматриваемых в данном обзоре.

5. Реакционные волны в очень тонких пленках

В отдельную группу можно выделить исследования реакционных волн в очень тонких пленках, находящихся на подложке. Авторы этих работ относят наблюдаемые эффекты к реакционным волнам типа СВС. Особенности таких пленок являются их малая суммарная толщина (до 200–300 нм), небольшое число слоев (часто всего два слоя) и то, что пленки не отделяются от подложки, как в ранее рассмотренных примерах, а нагреваются вместе с ней. При этом во многих случаях вдоль пленки наблюдается распространение волн, видимых невооруженным глазом; сначала появились сообщения о волнах поверхностного окисления пленок на воздухе,^{62,63} затем — о волнах твердофазных реакций.^{28–30} Например, при нагреве двуслойных пленок Ni/Al, Fe/Al, Co/Al с толщиной каждого слоя 30–100 нм в вакууме на подложках из стекла и слюды наблюдали²⁹ распространение реакционного фронта со скоростью $\sim 0.01 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$. Зеркальная поверхность пленки перед фронтом становилась матовой за фронтом. Естественно, что очень малая толщина пленки, ее контакт с подложкой и низкая скорость распространения фронта волны вызывают сомнение в самоподдерживающемся характере процесса. Скорее, можно предположить, что видимый фронт представляет собой изотермическую линию на поверхности нагреваемой пленки, такую, что температура вдоль этой линии совпадает с температурой какого-нибудь фазового перехода или реакции. Об этом свидетельствует факт угасания реакции при понижении температуры подложки после начала распространения волны.²⁹

Вместе с тем, в соответствии с результатами измерений с использованием термопар,^{28,29} температура пленки существенно превышала температуру подложки. Для измерения температуры пленки на подложку осаждали слой Pd, затем слой Fe и Al (каждый слой толщиной по 50 нм), при этом слой Pd и Fe использовали в качестве термопары. Образец нагревали со скоростью $10 \text{ К} \cdot \text{с}^{-1}$ до 770 К, после чего нагреватель выключали (температуру нагревателя контролировали хромель-копелевой термопарой). До 660 К показания обеих термопар совпадали, но выше этой точки температура пленки резко возрастала до 1330 К. Распространение «фронта СВС» наблюдалось³⁰ в двухслойных пленках Pt/Co на стеклянной подложке, нагретой до 770–840 К, количественных данных о скорости распространения не приведено. В пленках, осажденных на подложки MgO и содержащих до 90 пар слоев Pt и Co, волновых процессов не было обнаружено.

В последние годы опубликован цикл работ, в которых объявлялось о существовании волн СВС в очень тонких слоях разных составов.^{64–70} (Мы вернемся к ним при обсуждении возможных механизмов наногетерогенных реакций.) Однако в этих работах отсутствуют данные о закономерностях распространения наблюдаемых волновых процессов, поэтому вопрос о том, являются ли наблюдаемые в них явления волнами самораспространяющихся реакций, остается без ответа. Сомнения в химической природе некоторых из описанных «волн» вызывают и такие результаты, как «множественный СВС»,^{71,72} когда некая видимая граница движется в ту или иную сторону по поверхности пленки в зависимости от нагрева или охлаждения подложки. Известно, что в результате СВС резко уменьшаются свободная энергия и энтальпия системы (это является движущей силой процесса и приводит к саморазогреву реагирующей среды), а энтропия возрастает. В большинстве случаев такие реакции необратимы. Допуще-

ние о том, что при охлаждении реакция пойдет в обратном направлении и смешавшиеся на атомарном уровне реагенты вновь разделятся на слои, противоречит фундаментальным принципам термодинамики и основным законам физики и химии. Учитывая это, можно предположить, что не все наблюдаемые волны в сверхтонких пленках имеют химическую природу.

Резюмируя данные по закономерностям распространения реакционных волн в нанопленках, можно сделать следующие выводы. Число исследованных систем во много раз меньше числа известных СВС-систем, которые могли бы быть реализованы в тонкопленочном варианте. Условия проведения эксперимента, влияющие на достоверность результатов, установленные при исследовании процессов горения (выход на стационарный режим, точное измерение скорости распространения и температурного профиля, исключение прогрева всего образца при зажигании), часто не выполняются, а иногда просто игнорируются в работах по тонким пленкам. Это можно объяснить тем, что процессы в многослойных пленках изучают в основном специалисты по физике твердого тела и материаловеды, далекие от проблем физикохимии горения. Поэтому очевидна необходимость разработки надежной методики и методологии изучения реакционных волн в нанопленках.

По-видимому, упомянутые выше явления в сверхтонких пленках обусловлены не одной, а несколькими разными реакционными волнами, о чем свидетельствует огромное (на 4 порядка) различие наблюдаемых скоростей распространения фронта волны. Для более определенного вывода необходимо рассмотреть механизмы распространения разных волн.

IV. Математические модели распространения реакционных волн в нанопленках

Слоевые модели (рис. 11) давно используют в теории горения, в том числе и для описания гетерогенных систем, образующих конденсированные продукты.^{73, 74} Предполагается, что исходная среда состоит из чередующихся слоев твердых реагентов. На границе раздела реагентов образуется слой твердого продукта, толщина которого увеличивается со временем благодаря диффузии. Процесс распространения волны описывается уравнением теплопроводности с источником

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla(\lambda \nabla T) + \Phi(T, C) \quad (1)$$

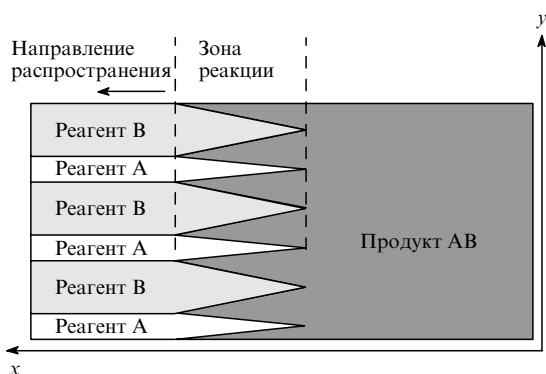


Рис. 11. Слоевая модель горения.

и уравнением диффузии

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \nabla(D \nabla C), \quad (2)$$

где c , ρ и λ — средняя удельная теплоемкость, плотность и теплопроводность среды; T — температура; t — время; Φ — мощность теплового источника (функция реакционного тепловыделения); C — концентрация реагента (обычно используют безразмерную концентрацию или глубину превращения); D — коэффициент диффузии для ведущей стадии гетерогенной диффузионно-контролируемой реакции. Оператор ∇ задает градиент в двумерном пространстве (рассматривается двумерная модель, см. рис. 11)

$$\nabla = \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y}.$$

Если принять, что тепло выделяется только в результате диффузионно-контролируемой реакции, и пренебречь тепловыми потерями, то функцию теплового источника можно записать так:

$$\Phi(T, C) = Q \frac{\partial C}{\partial t} = Q \nabla(D \nabla C), \quad (3)$$

где Q — теплота реакции. Уравнение (3) связывает уравнения теплопроводности и диффузии.

С учетом того, что по абсолютной величине коэффициент температуропроводности

$$a = \frac{\lambda}{c\rho}$$

в твердых телах намного больше, чем коэффициент диффузии, были сделаны следующие выводы: распределение температуры в направлении поперек реакционных слоев можно считать однородным, так как она выравнивается гораздо быстрее, чем концентрации; распространение тепла вдоль слоев происходит намного быстрее, чем диффузия реагентов, поэтому ширина прогретой зоны перед фронтом волны реакции намного превосходит ширину одного слоя реагента.

Приближенно можно принять, что передача тепла (считается, что теплопроводность во время реакции не изменяется) происходит только в направлении вдоль слоев (ось x на рис. 11), а диффузия — поперек слоев (ось y). В этом случае из системы уравнений (1)–(3) получается

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{1}{H} \int_0^H \Phi(T, C) dy, \quad (4)$$

$$\Phi(T, C) = Q \frac{\partial}{\partial y} \left(D \frac{\partial C}{\partial y} \right). \quad (5)$$

Здесь H — суммарная толщина многослойной пленки. Мощность теплового источника в уравнении (4) равномерно распределена вдоль оси y (на основании предположения о быстром выравнивании температуры по толщине пленки). Можно ввести усредненную мощность тепловыделения

$$F(T, C) = Q D \frac{dC}{dy} \quad (6)$$

и подставить ее как функцию теплового источника в уравнение (4). Заметим, что постоянство температуры вдоль оси y позволило перейти от частных производных к обычным в

уравнении (6). Наконец, полагая, что волна реакции стационарно распространяется вдоль оси x с постоянной скоростью U , уравнение (4) можно преобразовать к обыкновенному дифференциальному уравнению

$$\lambda \frac{d^2 T}{dx^2} - c\rho U \frac{dT}{dx} + F(T, C) = 0. \quad (7)$$

Граничные условия задаются следующим образом:

$$x = -\infty \text{ при } T = T_0 = \text{const},$$

$$x = +\infty \text{ при } T = T_c = T_0 + \frac{Q}{c\rho} = \text{const}. \quad (8)$$

(T_c — температура горения).

Система уравнений (7), (6) с граничными условиями (8) описывает типичную задачу о распространении волны горения в одномерном приближении. Видно, что все особенности, связанные с многослойной микроструктурой среды, оказались сосредоточены только в функции источника (6), а распространение тепла происходит так, как если бы среда была однородной. Поэтому и формула для скорости стационарного распространения волны в слоевой модели оказалась принципиально такой же, как при однородном горении⁷⁵

$$U \approx \frac{1}{c(T_c - T_0)} \left(2Q \int_{T_0}^{T_c} \lambda F(T, C) dT \right)^{1/2}. \quad (9)$$

Для случая зависимости функции тепловыделения от температуры по закону Аррениуса

$$F(T, C) \sim \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

было показано,⁷⁵ что

$$U \sim \exp\left(-\frac{E}{2RT_c}\right). \quad (10)$$

Здесь E — энергия активации ведущей стадии процесса, R — универсальная газовая постоянная. Анализ слоевой модели горения для диффузионно-контролируемой гетерогенной реакции^{76–78} показал, что скорость распространения волны обратно пропорциональна суммарной толщине двух смежных слоев реагентов (d). Полученное выражение для скорости горения можно записать в следующем виде:

$$U = \frac{4\lambda T_c}{d} \left(\frac{3k_0 R}{E(T_c - T_0)} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{E}{2RT_c}\right), \quad (11)$$

где k_0 — предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса. Подчеркнем еще раз, что слоевую модель вначале использовали для упрощенного описания гетерогенных смесей с нерегулярной микроструктурой.

При разработке теоретических основ горения многослойных нанопленок слоевую модель применяли в новом качестве, поскольку геометрия модели стала совпадать с реальной микроструктурой реагирующей среды. Чтобы адаптировать слоевую модель для исследования сверхтонких слоев, в нее был включен частично перемешанный слой, существующий в исходном образце вдоль границ раздела реагентов.⁷⁹ Предполагалось, что в пределах этого слоя ненулевой толщины до начала реакции произошло перемешивание реагентов и появились некоторые градиенты концентраций. Существование первичного перемешанного слоя было экспери-

ментально подтверждено с помощью методов просвечивающей электронной микроскопии^{79,80} и ДСК (было установлено резкое снижение тепловыделения реакции при толщине реакционных слоев < 20 нм).⁷⁹ Если толщина перемешанного слоя мала по сравнению с периодом слоевой структуры, скорость распространения волны описывается формулой (11), причем в качестве величин E и k_0 следует подставить энергию активации и предэкспоненциальный множитель в уравнении для объемной диффузии. Когда период структуры становится меньше 10–20 нм, под влиянием перемешанных слоев происходит резкое падение скорости распространения волны реакции. Результаты расчетов^{50,79} совпадают с экспериментальными данными для пленок системы Ni–Al (см. рис. 6). Однако слоевая модель⁷⁹ содержит ряд параметров, которые можно задать произвольно или в относительно широких пределах, например толщину перемешанного слоя и профили концентраций внутри него (линейные, экспоненциальные и т.д.), энергию активации диффузии и предэкспоненциальный множитель.

При исследовании устойчивости распространения горения в многослойной нанопленке по отношению к различным параметрам было показано,⁸¹ что увеличение относительной толщины перемешанного слоя приводит к потере устойчивости и переходу горения в автоколебательный режим. При повышении температуры окружающей среды (т.е. снижении теплотеря) уменьшается амплитуда колебаний и стабилизируется горение. Шероховатость реакционных слоев и неоднородность их состава приводят к увеличению амплитуды колебаний. Существование колебательного режима горения в нанопленках Ti/Al было показано экспериментально с помощью скоростной микровидеосъемки.⁴⁵ Следы автоколебаний в микроструктуре продукта горения были изучены в пленках Zr/Al/(CuNi) (см.⁸²) и Ti/Al.⁵⁷

Тепловые потери в окружающую среду могут иметь большое значение при исследовании тонких фольг. Авторы работы⁸³ теоретически рассмотрели влияние радиационных и кондуктивных теплотеря на скорость горения многослойных фольг. В рамках принятой ими модели увеличение теплотеря приводит к уменьшению амплитуды колебаний скорости, при этом период колебаний возрастает. В диапазоне параметров, характерных для системы Ni–Al, было показано, что теплотеря за счет излучения гораздо меньше влияют на скорость горения, чем кондуктивные теплотеря. В этой работе был учтен также эффект плавления тонкого дополнительного слоя (Ni, Cu или Sn) на поверхности фольги, который может как гасить колебания, так и увеличивать их. Плавление одного из реагентов или продуктов синтеза, согласно данной модели, приводит к уменьшению средней скорости горения.⁸⁴

Таким образом, результаты, полученные с применением слоевой модели горения, на первый взгляд, хорошо согласуются с экспериментальными данными. Остаются два вопроса: 1) соответствуют ли упомянутые выше допущения реальным структурам реагирующей среды и продуктов; 2) можно ли с помощью слоевой модели объяснить необычайно высокие скорости распространения реакционных волн в нанопленках? Первый вопрос будет рассмотрен в следующем разделе, а для ответа на второй вопрос можно сделать простые оценки максимальной скорости, основываясь на теории горения.

Ширина прогретой зоны перед фронтом волны горения равна отношению температуропроводности к скорости распространения a/U , соответственно, время пребывания вещества в этой зоне будет

$$\tau_1 = \frac{a}{U^2}.$$

Как правило, реакция сосредоточена в узкой зоне вблизи максимальной температуры, но для оценки скорости горения сверху будем считать, что реакционная диффузия происходит с максимальной скоростью в течение всего времени τ_1 . Время, необходимое реагентам для взаимного диффузионного проникновения, согласно слоевой модели (см. рис. 11), оценивается по отношению

$$\tau_2 = \frac{d^2}{16D},$$

где

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

— коэффициент диффузии, D_0 — предэкспоненциальный множитель.

Чтобы волна реакции распространялась со скоростью U , необходимо выполнение условия $\tau_1 \geq \tau_2$. С учетом этого получаем формулу для максимально возможной скорости горения

$$U_{\max} = \frac{4}{d}(aD)^{1/2}. \quad (12)$$

Следовательно, в рамках сделанных предположений максимальное значение скорости определяется температуропроводностью и коэффициентом диффузии. Температуропроводность в рассматриваемых системах находится в диапазоне 0.1 – $1.0 \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$; например, для Al она составляет $0.96 \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, для Ni — $0.22 \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, для Ti — $0.09 \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ (можно предположить, что температуропроводность нанослоев и массивного материала различна и, очевидно, у нанослоев она меньше). Максимальная скорость распространения наблюдается (см. рис. 6) при $d = 25$ – 30 нм . Для оценки сверху возьмем наибольшее значение $a = 1 \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ и наименьшее $d = 25 \text{ нм}$; подставив их в уравнение (12), получим

$$U_{\max} = 16 \cdot 10^5 D^{1/2}, \quad (13)$$

где скорость имеет размерность $\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$, а коэффициент диффузии — $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Легко подсчитать, что скорость распространения волны реакции, равная $72 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$, возможна при условии, что коэффициент диффузии не меньше $2 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, скорость $10 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ — при $D \geq 4 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, а скорость $0.45 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ — при $D \geq 8 \cdot 10^{-14} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Согласуются ли эти значения с известными коэффициентами диффузии в соответствующих системах?

В системе Ti—Al коэффициент диффузии алюминия в α -Ti вблизи температуры перехода α -Ti $\rightarrow$ β -Ti (1155 К) равен $\sim 5 \cdot 10^{-18} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, а коэффициент диффузии алюминия в β -Ti составляет $\sim 3 \cdot 10^{-14} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ при этой же температуре.⁸⁵ Коэффициенты диффузии атомов Al и Ti в интерметаллической фазе TiAl также имеют порядок $10^{-14} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Этого почти достаточно для объяснения наблюдаемых в данной системе скоростей горения до $0.45 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ (см. рис. 6).

В системе Ni—Al наиболее тугоплавкой является фаза NiAl, которая обладает при повышенной температуре широкой областью гомогенности. Коэффициенты диффузии Al и Ni через слой NiAl зависят от состава этой фазы в пределах области гомогенности.⁸⁶ Например, для состава NiAl_{1.17} экспериментально получены значения параметров взаимной диффузии:⁸⁷ $D_0 = 4.8 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ и $E = 115.9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; а для состава NiAl_{0.61} — $10^{-4} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ и $222 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ соответственно.⁸⁸ При экстраполяции этих данных на адиабатическую температуру горения 1912 К получаем коэффициенты взаимной диффузии — $3.3 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ для NiAl_{1.17} и $8.6 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ для NiAl_{0.61}. Эти значения также доста-

точны для объяснения скорости горения порядка $10 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ в нанопленках Ni/Al. Заметим, что в работах^{50,79} соответствие расчетных и экспериментально измеренных скоростей распространения реакционных волн получено для значений коэффициента диффузии $(5-7) \cdot 10^{-10} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ при температуре 1919 К . Приведенные оценки, несмотря на ряд допущений, завышающих скорость горения (т.е. занижающих необходимое значение коэффициента диффузии), показали, что диффузионно-контролируемые реакции в принципе могут обеспечить скорости распространения реакционных волн в многослойных наносистемах порядка $1-10 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$. Согласие расчетных и экспериментальных данных станет лучше, если допустить, что коэффициенты диффузии в нанослоях примерно на порядок выше, чем в объемных материалах.

Гораздо сложнее объяснить значения скорости распространения реакционных волн от 30 до $90 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$. Для системы Pt—Al температура горения и коэффициенты диффузии при этой температуре неизвестны, поэтому приходится ограничиваться приблизительными оценками. Исходя из теплоты образования PtAl, равной $\sim 100 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ (см.⁴⁸), можно предположить, что адиабатическая температура горения $\sim 1500 \text{ К}$, а реальная температура на холодной подложке должна быть ниже. Нам удалось найти коэффициент диффузии Al в Al₂Pt лишь до температуры 623 К .⁸⁹ При экстраполяции этих данных к 1500 К получено значение $D \sim 2 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Это на 2 порядка меньше требуемой величины, несмотря на все сделанные допущения. Аналогичная ситуация наблюдается для системы Ni—Si. Адиабатическая температура горения эквимолярного состава равна 1265 К (совпадает с температурой плавления NiSi), а методом скоростной пирометрии для пленки 2Ni/Si получено⁵⁵ значение 1565 К . При экстраполяции в эту область значений коэффициентов диффузии, установленных для низкотемпературного диапазона (до 600 К), найдено⁹⁰ $D \sim 3 \cdot 10^{-12} - 4 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. В работе⁹¹ сообщается, что при 1273 К коэффициент диффузии Ni в тонкой пленке NiSi₂ равен $2.4 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, а коэффициент диффузии Al в этой фазе при 1223 К равен $6.5 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Таким образом, в рамках слоевой модели горения, основанной на диффузионно-контролируемой гетерогенной реакции, вряд ли можно объяснить значения наблюдаемых скоростей горения свыше $30 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$.

Авторы некоторых работ называют экзотермические волны с необычно высокими скоростями распространения «взрывной реакцией» (например, взрывным силицированием^{55,31}) и соотносят этот процесс с известным явлением взрывной кристаллизации метастабильных аморфных пленок. Несмотря на то что впервые взрывная кристаллизация была описана более 150 лет назад,⁹² ее механизм до конца не ясен. В настоящее время этот механизм — предмет интенсивных исследований. Анализ экспериментальных и теоретических работ по взрывной кристаллизации аморфных веществ с позиций макрокинетики можно найти, например, в обзоре⁹³. Подробное рассмотрение этого процесса выходит за рамки нашей работы, поэтому ограничимся лишь краткой констатацией его основных признаков.

Взрывная кристаллизация наблюдается в аморфных, переохлажденных ниже температуры кристаллизации пленках, находящихся в метастабильном состоянии. В процессе равновесной кристаллизации из расплава за счет тепла, выделяющегося при фазовом переходе, температура повышается до точки плавления и препятствует дальнейшей кристаллизации; в метастабильной системе за счет теплоты кристаллизации температура также повышается, при этом увеличивается подвижность атомов, а температура системы остается ниже точки плавления кристаллической фазы. Атомы, «замороженные» в аморфном состоянии, став под-

вижными, перестраиваются в равновесную кристаллическую фазу, выделяющееся при этом тепло ускоряет кристаллизацию следующей порции вещества и так далее. Процесс становится автокаталитическим, так как кристаллизация части вещества приводит к ускорению кристаллизации оставшейся аморфной фазы, и может распространяться в виде волны со скоростью, достигающей десятков метров в секунду.

Среди существующих моделей взрывной кристаллизации, наблюдаемые высокие скорости распространения объясняют только модели с плавлением аморфной фазы.^{94,95} Схема такого процесса представлена на рис. 12. При температуре $T_{\text{ма}}$ происходит плавление аморфной фазы (при этом тепло поглощается) и образуется метастабильный расплав, переохлажденный по отношению к точке плавления кристаллической фазы $T_{\text{са}}$, который сразу же кристаллизуется с образованием моно- или поликристаллической фазы (при этом тепло выделяется). Передача тепла от границы кристаллизации к границе плавления описывается уравнением теплопроводности (с учетом отвода тепла в подложку), аналогичным уравнению в рассмотренной выше задаче о волне горения. Отличие в том, что функция источника тепловыделения здесь не ограничена требованием диффузионного перемешивания реагентов. В силу того, что процессы плавления и кристаллизации являются бездиффузионными фазовыми переходами, они зависят только от скорости подвода и отвода тепла к границе твердой фазы и расплава. Теплота плавления аморфной фазы составляет 35 кДж·моль⁻¹ для кремния⁹⁴ и 23 кДж·моль⁻¹ для германия,⁹⁵ теплота кристаллизации из расплава — 46 кДж·моль⁻¹ для кремния⁹⁴ и 37 кДж·моль⁻¹ для германия.⁹⁵ Эти величины в несколько раз меньше, чем теплота реакции (например, при взаимодействии Ti и Si выделяется 164 кДж·моль⁻¹), а разность теплот плавления аморфной фазы и кристаллизации расплава, которая определяет суммарную мощность теплового источника, в десятки раз меньше теплоты химической реакции. Согласно рассматриваемым моделям, взрывная кристаллизация может быть реализована в узком температурном интервале, причем с повышением начальной температуры подложки увеличивается толщина слоя расплава (см. рис. 12), что приводит к снижению скорости горения. Эта зависимость противоположна ожидаемой и наблюдаемой (см. рис. 7) зависимости скорости горения многослойных пленок от начальной температуры.⁴⁵

Итак, с помощью модели взрывной кристаллизации можно объяснить значения скоростей распространения волны, достигающих десятков метров в секунду, но нельзя объяснить, почему после прохождения волны образуются новые химические соединения, поскольку химическая реак-

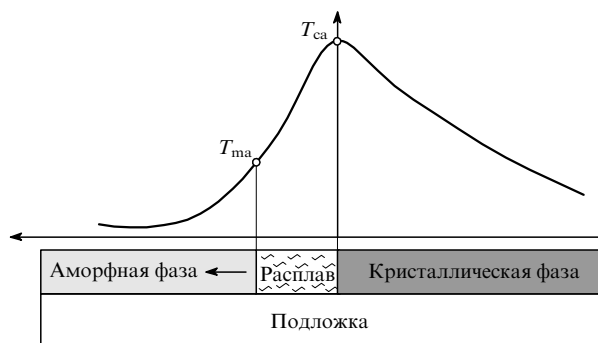


Рис. 12. Схема процесса взрывной кристаллизации в тонкой пленке при наличии расплава.⁹⁴

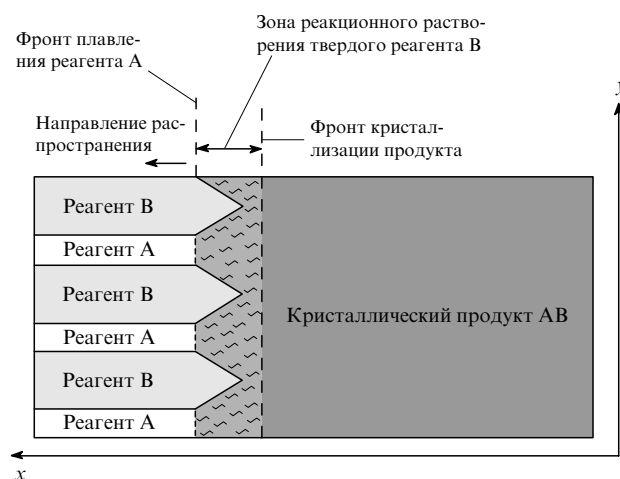


Рис. 13. Схема модели взрывной химической кристаллизации в многослойных нанопленках.

ция в данной модели отсутствует. Представляется целесообразной разработка новой модели, объединяющей особенности слоевой модели горения и модели взрывной кристаллизации. Идею такой модели иллюстрирует рис. 13. По слою легкоплавкого реагента А распространяется волна плавления. Температура на фронте плавления может быть равна равновесной температуре плавления вещества А либо быть ниже этой температуры (по аналогии с взрывной кристаллизацией). Исходный слой А не обязательно должен быть аморфным, так как понижение температуры плавления относительно равновесного значения присуще многим веществам в наноразмерной области (как наночастицам, так и тонким пленкам). При появлении расплава резко ускоряется химическое взаимодействие за счет растворения тугоплавкого реагента В в метастабильной жидкости, интенсификации диффузии (типичные значения коэффициента диффузии в расплавах $\sim 10^{-9} - 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$), смачивания и проникновения расплава по границам зерен. Ключевым моментом в данном гипотетическом механизме, как и в механизме взрывной кристаллизации, является выполнение необходимого условия — образовавшийся расплав должен очень быстро кристаллизоваться с выделением тепла. В механизме «классической» взрывной кристаллизации данное условие выполняется благодаря тому, что температура плавления аморфной фазы ниже температуры плавления кристаллической фазы (см. выше).

В многослойных нанопленках быстрая кристаллизация расплава может быть обусловлена двумя причинами. Во-первых, плавление нанокристаллических зерен в тонком слое может происходить ниже равновесной точки плавления, при этом расплав будет метастабильным, как и в случае взрывной кристаллизации. Появление устойчивых зародышей кристаллической фазы в таком расплаве приводит к быстрому распространению фронта кристаллизации. Во-вторых, при растворении более тугоплавкого реагента В изменяется состав расплава, резко повышается температура его кристаллизации и расплав становится метастабильным (пересыщенным). На наш взгляд, этот механизм в наибольшей степени соответствует экспериментальным данным. В этом случае кристаллизуется не чистое вещество А, а продукт AB_x . Тепло выделяется как при растворении реагента В в расплаве А, так и при кристаллизации продукта AB_x (промежуточного или конечного). Поскольку теплота реакции намного превышает теплоту плавления, для распространения данной волны достаточно, чтобы прореагировала небольшая доля ве-

щества. После кристаллизации расплава реакция продолжается в режиме твердофазной диффузии.

Используя гипотетическую модель взрывной химической кристаллизации, можно объяснить многие экспериментальные закономерности горения, в том числе высокие скорости распространения волн, но необходимо ее дальнейшее развитие и экспериментальная проверка (в частности, нужен детальный анализ структурных и фазовых превращений при распространении волны экзотермической реакции в многослойных нанопленках).

V. Динамика фазовых и структурных превращений при протекании гетерогенных реакций в наносистемах

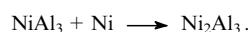
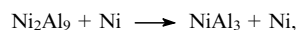
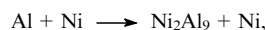
Эволюция фазового состава и структуры рассматриваемых тонкопленочных систем довольно хорошо изучена в условиях медленного нагрева (методами ДСК, динамической рентгенографии и др.), но лишь для некоторых систем получены отрывочные сведения об изменении этих характеристик в условиях волны горения. В результате обобщения экспериментальных данных предложен двухстадийный механизм появления и роста фазы продукта,^{44,96} схематично изображенный на рис. 14. На первой стадии вдоль границы раздела реагентов зарождаются зерна новой фазы, которые растут до тех пор, пока не образуют сплошной слой. На второй стадии происходит развитие этого слоя в перпендикулярном к границе направлении за счет объемной диффузии реагентов через продукт. Вопрос о фазовом составе зародышей и сплошного слоя, а также о том, в какой мере реальные микроструктуры соответствуют упрощенной схеме (см. рис. 14), необходимо рассмотреть отдельно для каждой системы.

Система Ni—Al. При нагреве пленок Ni/3Al, полученных методом вакуумного осаждения ($d = 20–300$ нм) со скоростью $5–20$ К·мин^{−1}, вначале образовывался твердый раствор, из которого затем кристаллизовалась фаза NiAl₃.⁸⁰ Рост интерметаллидной фазы происходил по описанному выше двухстадийному механизму (см. рис. 14), причем по мере уменьшения d роль первой стадии возрастала, а ее температура смещалась в область более низких значений (от 525 К для $d = 150$ нм до 480 К для $d = 10$ нм).

При нагреве со скоростью 40 К·мин^{−1} пленок с содержанием от 48 до 88 ат.% Al ($d = 10$ и 20 нм), полученных магнетронным напылением, реакция также протекала по двухстадийному механизму, на первой стадии формировалась фаза NiAl со структурой типа B2 (состав этой фазы

Ni₃₇Al₆₃).¹⁴ Если пленки содержали более 63 ат.% алюминия, вслед за первой начинала образовываться вторая фаза — NiAl₃.

При нагреве со скоростью $5–100$ К·мин^{−1} пленок 2Ni/3Al ($d = 12.5, 25, 50, 100$ и 200 нм), полученных методом магнетронного осаждения, первой при $d \geq 25$ нм образовалась метастабильная фаза Ni₂Al₉, а при $d = 12.5$ нм появилась стабильная фаза NiAl₃.¹⁵ На основе анализа кривых ДСК предложен следующий маршрут реакции:



Интересна микроструктура первой фазы¹⁶ (рис. 15, а). В отличие от модельных представлений, она вовсе не распределена ровным слоем по границе раздела, а состоит из округлых зерен и длинных «пальцев», образовавшихся, возможно, вдоль границ зерен алюминия.

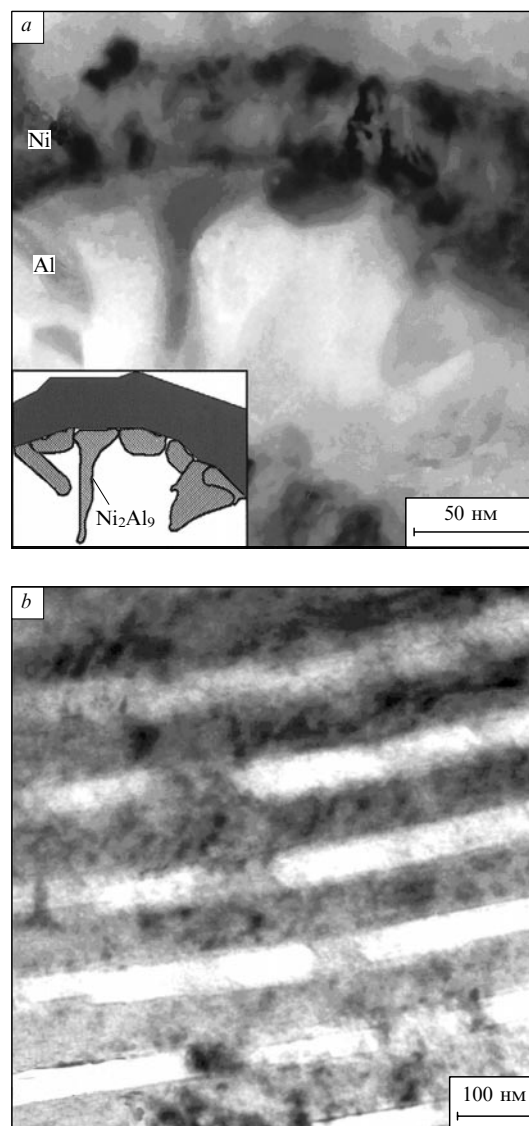


Рис. 15. Микроструктуры многослойных нанопленок на стадии протекания реакции.

a — образец Ni/Al после нагрева до 553 К (фаза Ni₂Al₉ растет вдоль границ зерен в слое Al),¹⁶ b — образец Ti/Al после нагрева до 1100 К (мостики продукта образуются вдоль границ зерен).²¹

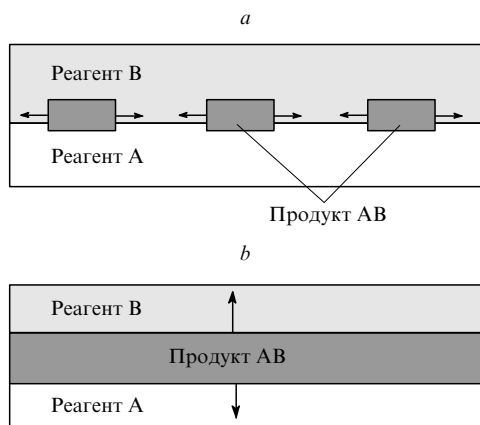


Рис. 14. Схема двухстадийного механизма взаимодействия слоев.^{44,96}

a — образование зародышей и рост вдоль границы раздела, b — рост слоя продукта перпендикулярно к границе раздела.

При сравнении результатов, полученных в режимах медленного нагрева ($20 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$) и горения ($4 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$) пленок системы Ni–Al ($d = 15\text{--}300 \text{ нм}$, вакуумное осаждение) показано, что продуктом реакции для пленок 3Ni/Al является Ni_3Al независимо от способа реагирования, однако для пленок Ni/3Al фазовый состав продукта сильно зависит от условий протекания реакции.⁵ При медленном отжиге единственной фазой, образование которой начинается при 500 К, является NiAl_3 , тогда как продукт горения является многофазным: $\text{NiAl}_3 + \text{Ni}_2\text{Al}_3 + \text{Al}$.

Исследования многослойных фольг, полученных методом прокатки, позволяют более полно выявить роль толщин слоев реагентов в протекании реакции. Для очень толстых слоев (порядка десятков микрометров) характерно образование нескольких слоев продукта по границе раздела Ni/Al.^{97,98} Обычно они включают в себя фазы NiAl и Ni_3Al . Для более тонких слоев (порядка микрометра) сообщается⁵⁴ о двухстадийном механизме взаимодействия слоев с образованием первичной фазы NiAl_3 , аналогичном механизму реакции в нанопленках.

Система Ti–Al. Большинство исследователей считают, что при медленном нагреве первой образуется фаза TiAl_3 , причем это справедливо как для массивных образцов,⁹⁹ так и для тонкопленочных,^{19,100} а также для тонкого слоя алюминия, напыленного на подложку из титана.¹⁰¹ Правда, в пленках Ti/Al, напыленных на стальную подложку,¹⁶ первой в интервале температур 800–850 К появляется разупорядоченная фаза TiAl, а затем в диапазоне 875–950 К — равновесная интерметаллидная фаза TiAl (нагрев со скоростью $30 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$). Исследование методом ДСК пленок Ti/Al толщиной 5 мкм с разным периодом структуры также показало, что при $d = 4\text{--}20 \text{ нм}$ образуется фаза TiAl, затем Ti_3Al и лишь при $d = 200 \text{ нм}$ первым продуктом реакции является фаза TiAl_3 , вслед за которой формируются TiAl и Ti_3Al .²⁰

Наиболее полную информацию о динамике изменения фазового состава и структуры непосредственно в процессе реакции дает дифракция рентгеновского или синхротронного излучения. Дифракционный анализ синхротронного излучения *in situ* при нагреве пленок Ti/3Al (10 и 72 нм, $40 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$) выявил довольно сложный механизм структурообразования, включающий формирование тетрагональной и кубической модификаций TiAl_3 в качестве первой и основной фазы.¹⁸ Реакция в пленках Ti/Al с периодом слоев от 8 до 1000 нм исследована с использованием дифракции синхротронного излучения *in situ* при нагреве со скоростью $12 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$ от комнатной температуры до 1000 К.^{22,35} Некоторые результаты представлены на рис. 16. Видно, что в пленках с относительно толстыми слоями реагентов первой образуется фаза TiAl_3 , а затем конечный продукт TiAl (в наиболее толстых слоях появляется также пик Ti_3Al или твердого раствора на основе Ti). В пленках с $d = 8 \text{ нм}$ реакция происходит в одну стадию, т.е. фаза $\alpha\text{-Ti}$ за несколько секунд превращается в TiAl, при этом наблюдается сначала резкое расширение, а затем сжатие кристаллической решетки.

При горении пленок Ti/Al ($d = 120 \text{ нм}$, суммарная толщина 20 мкм) в атмосфере гелия результаты дифрактометрии с использованием синхротронного излучения приводят к выводу об одностадийном механизме реакции.¹⁰² Как видно из рис. 17, дифракционная линия Ti(002) переходит в линию TiAl(111). Этот переход происходит за время $< 0.04 \text{ с}$ (временное разрешение метода). Результаты детального изучения изменения линии вблизи точки перехода указывают на быстрое расширение и последующее сжатие кристаллической решетки.

При исследовании текстуры поликристаллических многослойных пленок Ti/Al до и после горения обнаружено любопытное явление наследования кристаллографической ориентации атомных слоев продуктом горения.^{8,21} В усло-

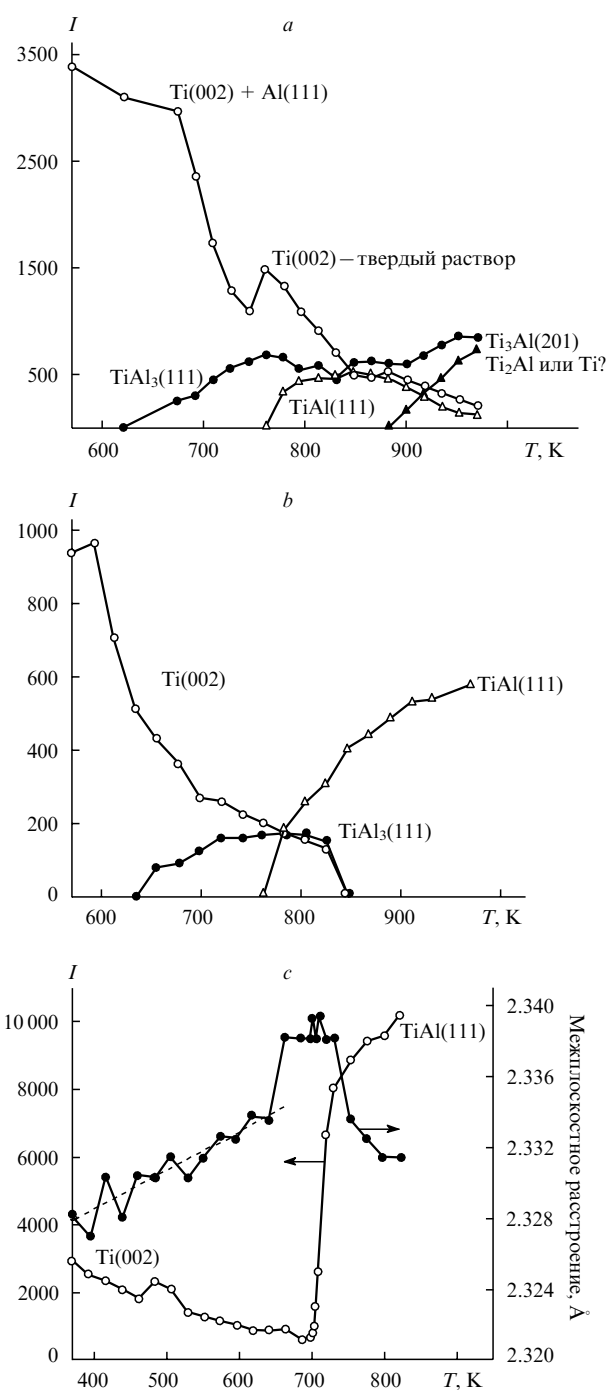


Рис. 16. Динамика фазообразования в пленках Ti/Al при нагреве со скоростью $12 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$ по данным динамического рентгеноструктурного анализа с использованием синхротронного излучения.^{22,35} Период слоев 780 (a), 50 (b) и 8 нм (c); I — интенсивность дифракционных пиков.

виях напыления или изотермического реагирования тонких пленок эпитаксиальный рост слоя продукта весьма распространен, но эпитаксиальная (по отношению к слоям исходных реагентов) структура продуктов горения была обнаружена впервые. Можно сделать вывод, что образец «помнит» об исходной ориентации атомных плоскостей даже в условиях быстрого нагрева в волне горения, когда один из реагентов плавится.

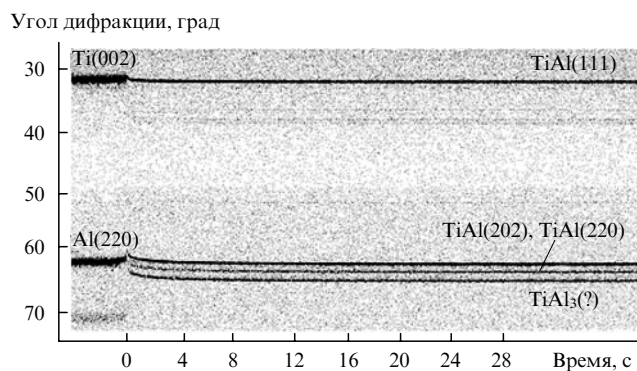


Рис. 17. Динамика структурных превращений при горении пленки Ti/3Al в автоволновом режиме по результатам исследований дифракции синхротронного излучения.¹⁰²

Микроструктура пленок Ti/Al на стадии протекания реакции, аналогично микроструктуре пленок Ni/Al, содержит включения продукта, ориентированные перпендикулярно слоям, вероятно, вдоль границ зерен (см. рис. 15, б). В работе²¹ обосновано предположение о том, что зарождение и рост таких включений в тонких пленках энергетически более выгоден, чем образование слоя продукта вдоль границы между реагентами.

Система Nb–Al. Именно эта система (наряду с Ni–Si) послужила основой для разработки двухстадийной модели реакции (см. рис. 14); при образовании однофазного продукта на термограммах (ДТА, ДСК) были обнаружены два пика тепловыделения.⁹⁶ Результаты исследования пленок Nb/3Al ($d = 72$ нм, нагрев $40 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$ до 973 K) методом дифрактометрии синхротронного излучения подтвердили двухстадийный механизм, при этом NbAl₃ был единственным продуктом гетерогенной реакции.²³ Концепция двухстадийного реагирования нашла прямое подтверждение при изучении эволюции микроструктуры пленок в ходе реакции.¹² Отдельные зерна зарождающейся фазы NbAl₃ (локализованные преимущественно вблизи границ зерен) и сплошные слои этой фазы видны на рис. 18. Данных о структурообразовании в режиме горения для данной системы пока нет.

Система Pt–Al. Согласно результатам, полученным методами ДСК, рентгеноструктурного анализа и просвечивающей электронной микроскопии, в тонких пленках с избытком алюминия при медленном нагреве первой образуется аморфная фаза PtAl₂, которая послойно растет, пока не прореагирует вся платина.¹⁰³ Затем эта фаза реагирует с

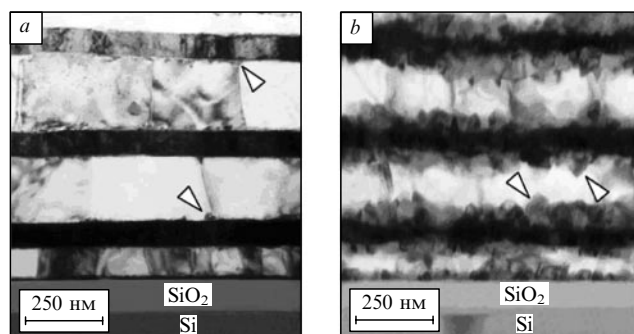


Рис. 18. Формирование продукта в пленках системы Nb–Al.¹² Темные слои — Nb, светлые — Al, стрелками указаны зерна первичного продукта (NbAl₃). Образцы нагревали со скоростью $40 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$ до 700 (а) и 900 K (б).

оставшимся алюминием с образованием частиц двух кристаллических фаз, близких по составу к PtAl₅, которые отсутствуют на равновесной диаграмме состояния. Этой ограниченной информации мало для понимания рекордно высоких скоростей распространения волны реакции в данной системе.

Система Co–Al. При медленном нагреве пленки 4Co/13Al ($d = 60$ нм, толщина пленки 300 нм) первой по упомянутому выше двухстадийному механизму образуется фаза Co₂Al₉, а затем формируется квазикристаллическая декагональная фаза Co₄Al₁₃.¹⁰³ Данная система интересна тем, что многослойная наноструктура может быть трансформирована в однофазную метастабильную квазикристаллическую пленку с декагональной атомной решеткой, стабильной в интервале температур от комнатной до 983 K . Режим СВС для пленок этой системы пока не изучали.

Система Ni–Si. При молярном составе пленки 2Ni/Si (толщины слоев Ni и Si одинаковы, $d = 14$ – 100 нм, толщина пленки 70 – 500 нм, скорость нагрева 1.25 – $20 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$) образуется единственная фаза Ni₂Si.¹⁰⁴ В отделенных от подложки фольгах с периодом слоевой структуры 25 нм (и менее) наблюдалась взрывная реакция, которая могла быть инициирована не только локальным нагревом, но и механическим ударом. Визуально реакция проявлялась как короткая световая вспышка желтого цвета; ее продуктом был Ni₂Si. В процессе взрывной реакции резко увеличивался размер кристаллических блоков микроструктуры (рис. 19, в исходной пленке слои кремния были аморфными). Более подробное изучение этой реакции показало, что Ni₂Si образуется как в аморфном, так и в кристаллическом состоянии, причем аморфная фаза предшествует появлению кристаллической.¹⁰⁵ Вслед за фазой Ni₂Si при медленном повышении температуры и достаточно большой толщине слоев должны образовываться фазы NiSi ($\sim 800 \text{ K}$) и NiSi₂ ($\sim 1000 \text{ K}$).

Система Nb–Si. После реакции пленки 11Nb/6Si (26 ат.% Si, $d = 39$ – 312 нм) в режиме горения продукт состоял из Nb₅Si₃ и Nb.²⁵

Система Ti–Si. В работе³¹ формирование аморфных силицидных слоев, по химическому составу близких к TiSi, при медленном нагреве противопоставлено образованию равновесных кристаллических силицидов, главным образом фазы Ti₅Si₃, в результате самораспространяющейся экзотермической реакции, для которой характерна высокая локальная температура. После реакции в режиме СВС поверхность пленки приобретает макроструктуру «кленового листа». При формировании силицидных фаз в процессе медленного отжига первыми образуются фазы с избытком металла M₅Si₃, MSi, и только после этого — MSi₂ (где M = Ti, Zr, V, Hf).¹⁰⁶

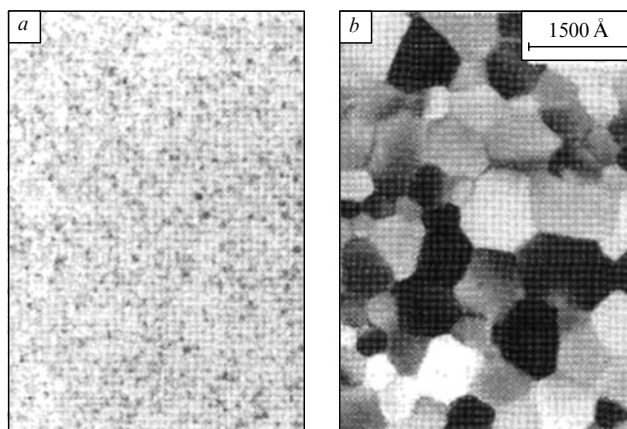


Рис. 19. Микроструктура многослойной пленки Ni/Si ($d = 14$ нм) в исходном состоянии (а) и после взрывного силицирования (б).¹⁰⁴

Система Ti—Ni. Путем отжига многослойных нанопленок этой системы в различных режимах удалось получить фазу TiNi, обладающую эффектом памяти формы.⁵⁸

Суммируя опубликованные данные по структуро- и фазообразованию при реакциях в нанопленках, можно сделать два вывода. Во-первых, механизм реакционного структурообразования сильно изменяется при переходе от макроскопических систем к наноразмерным системам. Во-вторых, даже для исследованных систем данные о структурообразовании неполны, а иногда противоречивы, не говоря уже о том, что подавляющее большинство систем для СВС еще не реализованы в тонкопленочном варианте.

VI. Практическое применение

Исследования реакционных волн в многослойных нанопленках начались сравнительно недавно, однако они уже реализованы в ряде промышленных технологий. Наиболее «продвинутой», очевидно, является технология сварки и пайки различных материалов и изделий в специальных условиях.

В работе¹⁰⁷ сообщается о том, что металлические стекла (аморфные металлические сплавы) состава $Zr_{57}Ti_{5}Cu_{20}Ni_{8}Al_{10}$ могут быть сварены с помощью многослойной фольги Ni/Al (точнее — Инконель 600/алюминий, так как слои на основе никеля содержали также железо и хром). Фольгу зажимали между двумя пластинами из аморфного сплава и в ней инициировали реакцию, пропуская электрический ток напряжением 30 В. Прочность на сдвиг полученного соединения достигала 480 МПа. Фольги Ni/Al нашли применение для соединения (спайки) деталей из титановых сплавов,¹⁰⁸ а также из нержавеющей стали и алюминия.¹⁰⁹ Схема технологии представлена на рис. 20. В качестве припоев используют легкоплавкие сплавы AuSn и AgSn,¹⁰⁹ более тугоплавкие медно-серебряные твердые припои¹⁰⁸ и аморфные припои.¹¹⁰

Преимущество данной технологии состоит в локальном, строго дозированном тепловом импульсе от реагирующей фольги, что позволяет свести к минимуму тепловое воздействие на соединяемые материалы и на их микроструктуру. Было исследовано влияние сжимающего давления¹⁰⁹ и теплофизических свойств компонентов¹¹¹ на прочность спайки и на структуру соединяемых деталей. Тепловое воздействие изучали с использованием инфракрасной камеры (тепловизора).¹¹² Результаты всех проведенных исследований показали, что эту технологию можно применять для соединения металлических стекол без нарушения их аморфной структуры, для соединения очень чувствительных элементов

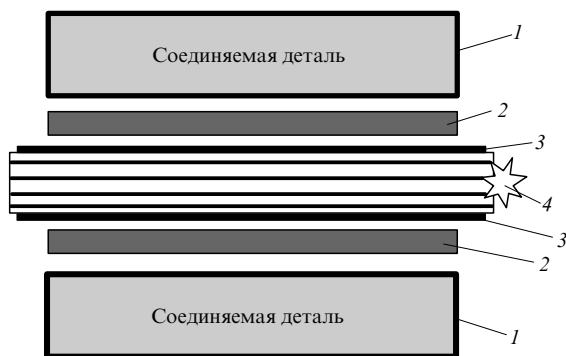


Рис. 20. Схема сварки различных материалов с помощью реакционных многослойных нанопленок.

1 — покрытие из Ni или Au, 2 — слой припоя (AuSn, AgSn), 3 — слой Инкусила, 4 — зажигание искрой многослойной нанопленки. Состав слоя Инкусила (твердого припоя), мас. %: Ag — 59, Cu — 27,25, In — 12,5, Ti — 1,25.

микроэлектронной техники и т.п.[†] в сложных условиях, когда другие способы трудно реализовать. На развитие данной технологии выделены правительственные гранты США (Национального научного фонда, Фонда поддержки малого бизнеса армии США) на сумму более 5 млн дол. США, она также отмечена премиями научно-технологических изданий *R&D Magazine* и *NASA Nanotech Briefs Magazine*. Коммерческое производство составляет до 270 м² нанопленок в месяц (в зависимости от толщины пленки и конкретных требований заказчика), причем этот показатель постоянно растет.

Вторая область применения основана на использовании таких особенностей нанопленок, как сравнительно легкое инициирование и большая скорость реакций, высокая температура горения. Компания «Reactive NanoTechnologies» сообщила о применении пленок для зажигания ракетных топлив, для вспышек и для запалов. Имеются данные о возможном использовании реакционных нанопленок в подушках безопасности автомобилей — для быстрого и надежного зажигания газогенерирующих составов. Однако конкретные данные в этой области пока опубликовано мало.

Синтезированные с помощью гетерогенных реакций нанопленки TiNi, обладающие эффектом памяти формы,⁵⁸ имеют хорошие перспективы для применения в так называемых микроэлектромеханических системах,¹¹³ в том числе и в наноприборах. Многие из исследованных реакций в нанопленках могут найти применение для создания защитных (химически стойких, износостойких и др.) покрытий на материалах. Можно предположить, что потенциал практического использования реакционных волн в многослойных нанопленках еще только начинают осваивать.

VII. Заключение

На основании критического анализа публикаций, посвященных волнам экзотермических реакций в многослойных нанопленках, можно предположить существование трех классов волновых процессов.

1. Самораспространяющиеся реакционные волны (тонкопленочный СВС) со скоростями в диапазоне от 0.1 до 10 м·с^{−1}. Как правило, такой процесс наблюдается в пленках, отделенных от инертной подложки. Он сопровождается ярким свечением и значительным тепловыделением, что позволяет использовать его в технологиях сварки материалов. Слоевая модель горения довольно хорошо описывает зависимости скорости горения от толщины слоев, хотя при этом для слоев приходится принимать более высокие коэффициенты диффузии, чем для объемных материалов.

2. Очень быстрые реакционные волны со скоростями 10–100 м·с^{−1}. Обычно их инициируют лазерным импульсом в пленках, находящихся на холодной подложке. Реакция сопровождается короткой световой вспышкой. Вероятно, механизм этого процесса включает взрывную кристаллизацию. Для объяснения столь высоких скоростей распростра-

[†] В 2001 г. в США была создана фирма «Reactive NanoTechnologies» (детальную информацию можно найти на сайте www.rntfoil.com), которая в настоящее время обладает монопольным правом на применение патентованной технологии соединения деталей с использованием реакционных многослойных нанопленок. В 2004 г. данная технология была включена в Стратегический план национальной нанотехнологической инициативы (National Nanotechnology Initiative Strategic Plan), разработанный Национальным советом по науке и технологии и Комитетом по технологиям США (National Science and Technology Council, Committee on Technology, Subcommittee on Nanoscale Science, Engineering, and Technology). В указанном документе отмечено, что в этом новом методе соединения заинтересован широкий круг пользователей — от изготовителей компьютерных чипов и печатных плат до производителей аэрокосмической техники (см. http://www.nano.gov/NNI_Strategic_Plan_2004.pdf).

нения волн в данной работе предложена модель взрывной химической кристаллизации.

3. Очень медленные волны в пленках, толщина которых меньше микрометра, нагреваемых вместе с подложкой. Сами волны не светятся, но видны в отраженном свете благодаря изменению отражательной способности поверхности пленки. Скорости их распространения $< 0.01 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$, иногда при охлаждении наблюдается движение волны в обратном направлении, а при повторном нагреве — повторная волна. По-видимому, большинство этих явлений связано с движением границы какого-то фазового или структурного перехода, обусловленного нагревом системы подложка/пленка.

Закономерности и механизм распространения реакционных волн в нанопленках пока мало изучены. Одной из наиболее актуальных экспериментальных задач представляется разработка методов диагностики процесса (определения локальной и глобальной скоростей распространения, температурного профиля волны и т.п.) с целью существенного расширения экспериментальных данных о закономерностях распространения реакционных волн в нанопленках различного состава и структуры. Для совершенствования теоретических моделей данного явления перспективным направлением является включение в модель реальных маршрутов, а также механизмов гетерогенных реакций в наносистемах, выявленных с помощью современных методов исследования (дифракции синхротронного излучения, электронной микроскопии высокого разрешения и др.), вместо идеализированного механизма реакционной диффузии. Очевидно, что исследования реакционных многослойных нанопленок помогут в изучении особенностей гетерогенных реакций в наносистемах, если удастся установить зависимости между механизмом реакции и макроскопическим поведением реакционной волны.

Рассмотренные явления уже нашли применение в ряде технологий, в частности в новом методе сварки материалов и для создания иницирующих устройств различного назначения. Вероятно, что в будущем круг практических применений будет быстро расширяться по мере получения новых фундаментальных знаний о процессе.

Обзор написан при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 07-03-00 753 и 06-03-22 000-НЦНИ), а также INTAS (проект № 4103). Автор благодарен Национальному центру научных исследований Франции (CNRS) и Институту Карно Бургундии (Дижон, Франция) за предоставленную возможность работы с базами научной литературы.

Литература

- А.Г.Мержанов, И.П.Боровинская. Докл. АН СССР, **204**, 366 (1972)
- А.Г.Мержанов. Успехи химии, **72**, 289 (2003)
- T.S.Dyer, Z.A.Munir, V.Ruth. Scr. Metall. Mater., **30**, 1281 (1994)
- U.Anselmi-Tamburini, Z.A.Munir. J. Appl. Phys., **66**, 5039 (1989)
- E.Ma, C.V.Tompson, L.A.Clevenger, K.N.Tu. Appl. Phys. Lett., **57**, 1262 (1990)
- Пат. 5538795 США (1996)
- Тонкие пленки. Взаимная диффузия и реакции. (Под ред. Дж.Поуга, К.Ту, Дж.Мейера). Мир, Москва, 1982
- А.Э.Григорян, Н.Г.Елистратов, Д.Ю.Ковалев, А.Г.Мержанов, А.Н.Носырев, В.И.Пономарев, А.С.Рогачев, В.И.Хвесюк, П.А.Цыганков. Докл. АН, **381**, 368 (2001)
- Н.Г.Елистратов, А.Н.Носырев, В.И.Хвесюк, П.А.Цыганков. Прикл. физика, **3**, 8 (2001)
- X.Chu, M.S.Wong, W.D.Spoul, S.L.Rohde, S.A.Barnett. J. Vac. Sci. Technol., A, **10**, 1604 (1992)
- P.C.Yashar, W.D.Sproul. Vacuum, **55**, 179 (1999)
- G.Lucadamo, K.Barmak, D.T.Carpenter, J.M.Rickman. Acta Mater., **49**, 2813 (2001)
- A.C.Lewis, D.Josell, T.P.Weih. Scr. Mater., **48**, 1079 (2003)
- А.Э.Григорян, Е.В.Илларионова, Б.А.Логинов, А.Н.Носырев, А.С.Рогачев, Н.В.Сачкова, П.А.Цыганков, И.Ю.Ягубова. Изв. вузов. Цветная металлургия, (5), 31 (2006)
- C.Michaelsen, G.Lucadamo, K.Barmak. J. Appl. Phys., **80**, 6689 (1996)
- K.J.Blobaum, D.Van Heerden, A.J.Gavens, T.P.Weih. Acta Mater., **51**, 3871 (2003)
- C.Coelho, A.S.Ramos, B.Trindade, M.T.Vieira, J.V.Fernandes, M.Vieira. Surf. Coat. Technol., **120–121**, 297 (1999)
- G.Lucadamo, K.Barmak, C.Lavoie, C.Cabral Jr., C.Michaelsen. J. Appl. Phys., **91**, 9575 (2002)
- A.S.Ramos, R.Calinas, M.T.Vieira. Surf. Coat. Technol., **200**, 6196 (2005)
- A.S.Ramos, M.T.Vieira. Surf. Coat. Technol., **200**, 326 (2005)
- J.-C.Gachon, A.S.Rogachev, H.E.Grigoryan, E.V.Illarionova, J.-J.Kuntz, D.Yu.Kovalev, A.N.Nosyrev, N.V.Sachkova, P.A.Tsygankov. Acta Mater., **53**, 1225 (2005)
- И.Ю.Ягубова, А.Э.Григорян, А.С.Рогачев, М.П.Шарафутдинов, Б.П.Толочко, П.А.Цыганков, А.Н.Носырев. Изв. АН. Сер. физ., **71**, 278 (2007)
- G.Lucadamo, K.Barmak, S.Hyun, C.Cabral Jr., C.Lavoie. Mater. Lett., **39**, 268 (1999)
- A.S.Rogachev, J.-C.Gachon, T.Weih. In SHS 2005 the VIII International Symposium on Self-Propagating High-temperature Synthesis. (Book of Abstracts). Quartu S.Elena, Italy, 2005. P. 92
- M.E.Reiss, C.M.Esber, D.Van Heerden, A.J.Gavens, M.E.Williams, T.P.Weih. Mater. Sci. Eng. A, **261**, 217 (1999)
- K.J.Blobaum, M.E.Reiss, J.M.Plitzko, T.P.Weih. J. Appl. Phys., **94**, 2915 (2003)
- K.J.Blobaum, A.J.Wagner, J.M.Plitzko, D.Van Heerden, D.H.Fairbrother, T.P.Weih. J. Appl. Phys., **94**, 2923 (2003)
- В.Г.Мягков, Л.Е.Быкова. Докл. АН, **354**, 777 (1997)
- В.Г.Мягков, В.С.Жигалов, Л.Е.Быкова, В.К.Мальцев. Журн. тех. физики, **68** (10), 58 (1998)
- В.Г.Мягков, Л.А.Ли, Л.Е.Быкова, И.А.Турпанов, П.Д.Ким, Г.В.Бондаренко. Физика тв. тела, **42**, 937 (2000)
- E.Ma. Mater. Sci. Eng. A, **398**, 60 (2005)
- S.Kikuchi, H.Kuwahara, N.Mazaki, S.Urai, H.Miyamura. Mater. Sci. Eng. A, **234–236**, 1114 (1997)
- H.Sieber, J.S.Park, J.Weissmuller, J.H.Perepezko. Acta Mater., **49**, 1139 (2001)
- R.J.Hebert, J.H.Perepezko. Scripta Mater., **50**, 807 (2004)
- A.S.Rogachev, J.-C.Gachon, H.E.Grigoryan, E.Illeková, N.F.Kochetov, F.N.Nosyrev, N.V.Sachkova, J.C.Schuster, M.R.Sharafutdinov, N.F.Shkodich, B.P.Tolochko, P.A.Tsygankov, I.Y.Yagubova. Nucl. Instrum. Meth. Phys. A, **575**, 126 (2007)
- Н.Ф.Шкодич, Н.А.Кочетов, А.С.Рогачев, Д.Ю.Ковалев, Н.В.Сачкова. Изв. вузов. Цветная металлургия, (5), 44 (2006)
- F.Bernard, E.Gaffet. Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth., **10** (2), 109 (2001)
- T.Grigorieva, M.Korchagin, N.Lyakhov. KONA Powder Part., **20**, 144 (2002)
- A.Mishra, J.P.Hirth, R.G.Hoagland, J.D.Embury, H.Kung. Acta Mater., **52**, 2387 (2004)
- R.Miyazaki, S.Kainuma, K.Hisatake, T.Watanabe, N.Fukumuro. Electrochim. Acta, **44**, 3713 (1999)
- H.Zamah, S.Ikeda, Y.Ueda. IEEE Trans. Magn., **33**, 3517 (1997)
- N.Fijita, M.Izaki, M.Inoue. J. Magn. Magn. Mater., **300**, e350 (2006)
- Я.Б.Зельдович, Д.А.Франк-Каменецкий. Журн. физ. химии, **12**, 100 (1938)
- C.Michaelsen, K.Barmak, T.P.Weih. J. Phys. D: Appl. Phys., **30**, 3167 (1997)
- А.С.Рогачев, А.Э.Григорян, Е.В.Илларионова, И.Г.Канель, А.Г.Мержанов, А.Н.Носырев, Н.В.Сачкова, В.И.Хвесюк, П.А.Цыганков. Физика горения и взрыва, **40** (2), 45 (2004)
- А.Г.Мержанов, Е.Б.Письменская, В.И.Пономарев, А.С.Рогачев. Докл. АН, **363**, 203 (1998)
- WO/2005/005092
- Y.N.Picard, D.P.Adams, J.A.Palmer, S.M.Yalisove. Appl. Phys. Lett., **88**, 144102 (2006)
- D.P.Adams, M.A.Rodrigues, C.P.Tigges, P.G.Kotula. J. Mater. Res., **21**, 3168 (2006)

50. A.J.Gavens, D.Van Heerden, A.B.Mann, M.E.Reiss, T.P.Weih. *J. Appl. Phys.*, **87**, 1255 (2000)
51. T.S.Dyer, Z.A.Munir. *Metall. Mater. Trans. B*, **26**, 603 (1995)
52. V.A.Shcherbakov, A.S.Shteinberg, Z.A.Munir. *Combust. Sci. Technol.*, **169**, 1 (2001)
53. В.А.Щербаков, А.С.Штейнберг, З.А.Мунир. *Докл. АН*, **364**, 647 (1999)
54. X.Qiu, J.Wang. *Scr. Mater.*, **56**, 1055 (2007)
55. L.A.Clevenger, C.V.Tompson, K.N.Tu. *J. Appl. Phys.*, **67**, 2894 (1990)
56. В.И.Итин, Ю.С.Найборошенко. *Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений*. ТГУ, Томск, 1989
57. A.S.Rogachev, N.A.Kochetov, I.Yu.Yagubova, H.E.Grigoryan, N.V.Sachkova, A.N.Nosyrev, P.A.Tsygankov. *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.*, **13**, 285 (2004)
58. T.Lehnert, S.Tixier, P.Böni, R.Gotthardt. *Mater. Sci. Eng. A*, **273–275**, 713 (1999)
59. М.А.Пономарев, В.А.Щербаков, А.С.Штейнберг. *Докл. АН*, **340**, 642 (1995)
60. С.Г.Вадченко, И.П.Боровинская, А.Г.Мержанов. *Докл. АН*, **408**, 123 (2006)
61. С.Г.Вадченко, И.П.Боровинская, А.Г.Мержанов. *Изв. вузов. Цветная металлургия*, (5), 36 (2006)
62. В.Г.Мягков, Н.В.Бакшеев. *Письма в ЖТФ*, **18** (6), 14 (1992)
63. V.G.Miyagkov, L.I.Kveglis, G.I.Frolov, V.S.Zhigalov. *J. Mater. Sci. Lett.*, **13**, 1284 (1994)
64. В.Г.Мягков, Л.Е.Быкова, Г.Н.Бондаренко. *Письма в ЖТФ*, **32** (19), 5 (2006)
65. В.Г.Мягков, Л.Е.Быкова, В.С.Жигалов, А.И.Польский, Г.Н.Бондаренко. *Докл. АН*, **371**, 763 (2000)
66. В.Г.Мягков, Л.Е.Быкова, Л.А.Ли, И.А.Турпанов, Г.Н.Бондаренко. *Докл. АН*, **382**, 463 (2001)
67. В.Г.Мягков, Л.Е.Быкова, Г.Н.Бондаренко. *Докл. АН*, **388**, 46 (2003)
68. В.Г.Мягков, Л.Е.Быкова, Г.Н.Бондаренко. *Докл. АН*, **390**, 35 (2003)
69. В.Г.Мягков. *Докл. АН*, **392**, 54 (2003)
70. В.Г.Мягков, Л.Е.Быкова. *Докл. АН*, **396**, 187 (2004)
71. В.Г.Мягков. *Докл. АН*, **364**, 330 (1999)
72. В.Г.Мягков, Л.Е.Быкова, Г.Н.Бондаренко. *Журн. эксперим. теорет. физики*, **88**, 963 (1999)
73. А.П.Алдушин, Б.И.Хайкин. *Физика горения и взрыва*, **10**, 313 (1974)
74. A.P.Hard, P.V.Phung. *Combust. Flame*, **21**, 77 (1973)
75. Д.А.Франк-Каменецкий. *Диффузия и теплопередача в химической кинетике*. Наука, Москва, 1967
76. R.Armstrong. *Combust. Sci. Technol.*, **71**, 155 (1990)
77. R.Armstrong, M.Koszykowski. In *Combustion and Plasma Synthesis of High-Temperature Materials*. (Eds Z.A.Munir, J.B.Holt). VCY, New York, 1990. P. 88
78. R.Armstrong. *Metall. Trans. A*, **23**, 2339 (1992)
79. A.B.Mann, A.J.Gavens, M.E.Reiss, D.Van Heerden, G.Bao, T.P.Weih. *J. Appl. Phys.*, **82**, 1178 (1997)
80. E.Ma, C.V.Thompson, L.A.Clevenger. *J. Appl. Phys.*, **69**, 2211 (1991)
81. S.Jayaraman, O.M.Knio, A.B.Mann, T.P.Weih. *J. Appl. Phys.*, **86**, 800 (1999)
82. J.C.Trenkle, J.Wang, T.P.Weih, T.C.Hufnagel. *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 153108 (2005)
83. S.Jayaraman, A.B.Mann, M.Reiss, T.P.Weih, O.M.Knio. *Combust. Flame*, **124**, 178 (2001)
84. E.Besnoin, S.Cerutti, O.M.Knio, T.P.Weih. *J. Appl. Phys.*, **92**, 5474 (2002)
85. Y.Mishin, C.Herzig. *Acta Mater.*, **48**, 589 (2000)
86. C.Herzig, S.Divinski. *Intermetallics*, **12**, 993 (2004)
87. H.Wei, X.Sun, Q.Zheng, H.Guan, Z.Hu. *Acta Mater.*, **52**, 2645 (2004)
88. T.Helander, J.Agren. *Acta Mater.*, **47**, 1141 (1999)
89. P.Gas, J.Labar, G.Glunget, A.Kovacs, C.Bergman, P.Barna. *J. Appl. Phys.*, **90**, 3899 (2001)
90. H.Takai, K.N.Tu. *Phys. Rev. B*, **38**, 8121 (1988)
91. С.И.Сидоренко, С.М.Волошко, Ю.М.Макогон, О.П.Павлова, С.О.Замулько, А.В.Могилаченко, Г.Беддис. *Металлофизика и новейшие технологии*, **27**, 1529 (2005)
92. G.Gore. *Philos. Mag.*, **9**, 73 (1855)
93. В.А.Шкловский, В.М.Кузьменко. *Успехи физ. наук*, **157**, 311 (1989)
94. H.-D.Geiler, E.Glaser, G.Götz, M.Wagner. *J. Appl. Phys.*, **59**, 3091 (1986)
95. C.Grigoropoulos, M.Rogers, S.H.Ko, F.F.Golovin, B.J.Matkowsky. *Phys. Rev. B*, **73**, 184125 (2006)
96. K.R.Coffey, L.A.Clevenger, K.Barmak, D.A.Rudman, C.V.Tompson. *Appl. Phys. Lett.*, **55**, 852 (1989)
97. H.Wang, J.Han, S.Du, D.O.Northwood. *Mater. Sci. Eng. A*, **445–446**, 517 (2007)
98. H.Wang, J.Han, S.Du, D.O.Northwood. *Metall. Mater. Trans. A*, **38**, 409 (2007)
99. F.J.J.van Loo, G.D.Rieck. *Acta Metall.*, **21**, 61 (1973)
100. R.W.Bower. *Appl. Phys. Lett.*, **23**, 99 (1973)
101. S.E.Romankov, B.N.Mukashiev, E.L.Ermakov, D.N.Muhamedshina. *Surf. Coat. Technol.*, **180–181**, 280 (2004)
102. A.S.Rogachev, J.-C.Gachon, H.E.Grigoryan, A.N.Nosyrev, P.A.Tsygankov, J.C.Schuster, D.Vrel. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A*, **543**, 175 (2005)
103. C.Bergman, P.Gas, D.Mangelinck. *J. Electroanal. Chem.*, **573**, 71 (2004)
104. L.A.Clevenger, C.V.Tompson, R.C.Cammarata, K.N.Tu. *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 795 (1988)
105. L.A.Clevenger, C.V.Tompson. *J. Appl. Phys.*, **67**, 1325 (1990)
106. O.Chaix-Pluchery, B.Chenevier, I.Matko, J.P.Sénateur, F.La Via. *J. Appl. Phys.*, **96**, 361 (2004)
107. A.J.Swiston, Hufnagel, T.P.Weih. *Scr. Mater.*, **48**, 1575 (2003)
108. A.Duckham, S.J.Spey, J.Wang, M.E.Reiss, T.P.Weih, E.Besnoin, O.M.Knio. *J. Appl. Phys.*, **96**, 2336 (2004)
109. J.Wang, E.Besnoin, O.M.Knio, T.P.Weih. *Acta Mater.*, **52**, 5265 (2004)
110. WO/2007/0023489
111. J.Wang, E.Besnoin, O.M.Knio, T.P.Weih. *J. Appl. Phys.*, **97**, 114307 (2005)
112. A.J.Swiston Jr., E.Besnoin, A.Duckham, O.M.Knio, T.P.Weih, T.Hufnagel. *Acta Mater.*, **53**, 3713 (2005)
113. Y.Fu, H.Du, W.Huang, M.Hu. *Sens. Actuators, A*, **112**, 395 (2004)

EXOTHERMIC REACTION WAVES IN MULTILAYER NANOFILMS

A.S.Rogachev

*Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science, Russian Academy of Sciences
142432 Chernogolovka, Moscow Region, Russia, Fax +7(495)962–8025*

The experimental and theoretical works dealing with heterogeneous exothermic reaction waves in multilayer nanofilms are analysed. Mathematical models of reaction wave propagation are described. The dynamics of phase and structural transitions during heterogeneous reactions in nanosystems is considered. The prospects of the studies of reaction waves for the investigation of the mechanisms of processes in nanosystems and for diverse practical applications (in particular, for the development of new welding and soldering techniques) are demonstrated.

Bibliography — 113 references.

Received 20th August 2007