

## ПЛАВЛЕНИЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЁНОК СВИНЦА И ВИСМУТА НА АМОРФНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ПОДЛОЖКАХ

В.Н. Сухов, С.В. Дукаров, И.Г. Чурилов, С.И. Петрушенко, А.В. Павлов

*Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина*

*Украина*

Поступила в редакцию 06.11.2012

Приводятся результаты исследования плавления сплошных поликристаллических плёнок свинца и висмута, напыленных на аморфную углеродную подложку. Установлено, что плавление поликристаллических плёнок различных металлов, размеры кристаллитов которых распределены в широком интервале значений, осуществляется в некотором интервале температур. На основании данных о размерах кристаллитов и ширине температурного интервала плавления оценена средняя энергия межзёренных границ в плёнках свинца.

**Ключевые слова:** плавление, кристаллизация, поликристаллические плёнки.

У роботі наведено результати дослідження плавлення полікристалічних плівок свинцю та вісмуту на аморфних вуглецевих підкладках. Встановлено, що плавлення полікристалічних плівок металів, розміри кристалітів яких розподілені у широкому інтервалі значень, відбувається у деякому інтервалі температур. На підставі даних щодо розмірів кристалітів та значення температурної ширини інтервалу плавлення було оцінено середню енергію міжзеренних границь кристалітів у плівках свинцю.

**Ключові слова:** плавлення, кристалізація, полікристалічні плівки.

The paper represents study results of melting continuous polycrystalline lead films and bismuth deposited on an amorphous carbon substrate. The research yields a conclusion that melting of polycrystalline films of different metals, the crystalline size of which ranges widely, is carried out within a certain temperature range. The average energy of grain boundaries in lead films is estimated according to the data on crystallite size and melting temperature range.

**Keywords:** melting, crystallization, polycrystalline films.

### ВВЕДЕНИЕ

Исследование процессов, происходящих при отжиге и плавлении поликристаллических плёнок, имеет многолетнюю историю [1 – 5]. При этом, поведение мелкодисперсных плёнок, вследствие размерной зависимости многих физических свойств существенно отличается от поведения массивных поликристаллических объектов. Весьма информативными являются исследования свойств конденсированных плёнок на подложках с градиентом температур. В этом случае в разных точках подложки, в одном эксперименте, можно наблюдать состояния образца, соответствующие различным температурам. Ранее в подобных экспериментах было установлено, что плавление достаточно толстых сплошных поликристаллических плёнок металлов и бинарных сплавов может происходить в некотором интервале температур [6 – 8].

Как правило, отличие в поведении мелкодисперсных объектов от массивных образцов объясняются вкладом атомов приповерхностного слоя, относительное число которых воз-

растает с уменьшением характерного размера. При этом зачастую не рассматривают внутреннюю структуру материала. Однако, в случае когда образец состоит из нанодисперсных поликристаллов на его поведение оказывает существенное влияние межкристаллитная энергия, т.е. энергия, приходящаяся на единицу поверхности раздела кристаллитов. Несмотря на большое количество разработанных экспериментальных и теоретических методов определения межкристаллитной энергии, их результаты часто неоднозначны и противоречивы [9 – 11].

В настоящей работе выполнены исследования плавления сплошных поликристаллических плёнок свинца и висмута различной толщины, на аморфных углеродных подложках.

### МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объектов исследования были выбраны плёнки свинца и висмута, толщиной 200 – 2000 нм, которые конден-

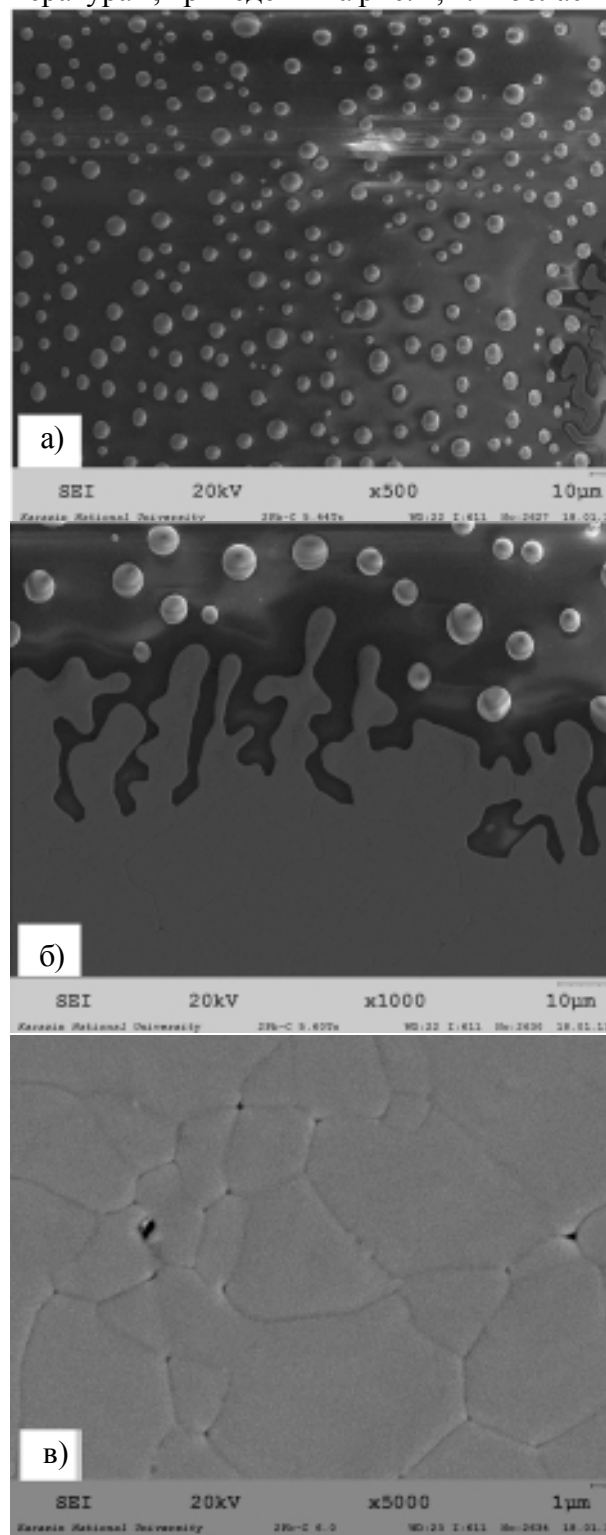
сировались на аморфные углеродные плёнки толщиной 20 нм, при комнатной температуре. Аморфный углерод плохо смачивается расплавами выбранных металлов [5], благодаря чему существенно снижается взаимодействие металлической плёнки с материалом подложки, а изучаемые плёнки в известной степени могут рассматриваться как свободные. Толщина углеродной подложки в 20 нм выбиралась для того, чтобы предотвратить взаимодействие металла с материалом подложкодержателя.

Эксперименты проводились в вакууме  $10^{-5}$  –  $10^{-6}$  мм.рт.ст. следующим образом. На прямоугольный стеклянный подложкодержатель методом дугового испарения предварительно конденсировалась углеродная плёнка-подложка, на которую из молибденового испарителя напылялась плёнка свинца или висмута требуемой толщины. Толщина плёнок контролировалась в процессе их получения с помощью кварцевого резонатора. После прекращения конденсации один конец подложкодержателя нагревался до температуры, превышающей температуру плавления исследуемого металла, а другой поддерживался при комнатной температуре, в результате чего вдоль подложки устанавливался градиент температур, величина которого рассчитывалась на основании показаний хромель-алюмелевых термопар прикрепленных к тыльной стороне подложки. Таким образом, на подложке в одном эксперименте в одинаковых условиях был реализован набор состояний плёнки, соответствующих различным температурам. Полученные плёнки охлаждались в вакууме до комнатной температуры, извлекались из вакуумной установки, и затем исследовались в растровом электронном микроскопе Jeol JSM-840.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что микроструктура и свойства конденсированных в вакууме плёнок существенно зависят от температуры подложки во время конденсации [12]. В настоящей работе осаждение плёнок выполнялось при комнатной температуре, что по отношению к температурам плавления исследуемых веществ ( $T_s(\text{Pb}) = 600.65 \text{ K}$ ,  $T_s(\text{Bi}) = 544.5 \text{ K}$ ) соответ-

ствует образованию столбчатой и крупнокристаллической структуры [12]. Электронно-микроскопические исследования показали, что так же как и для других ранее исследованных подобных систем [5 – 8], полученные образцы после нагрева и плавления в различных частях подложки имеют различную морфологию. Микроснимки плёнок свинца и висмута, соответствующие различным температурам, приведены на рис. 1, 2. В области



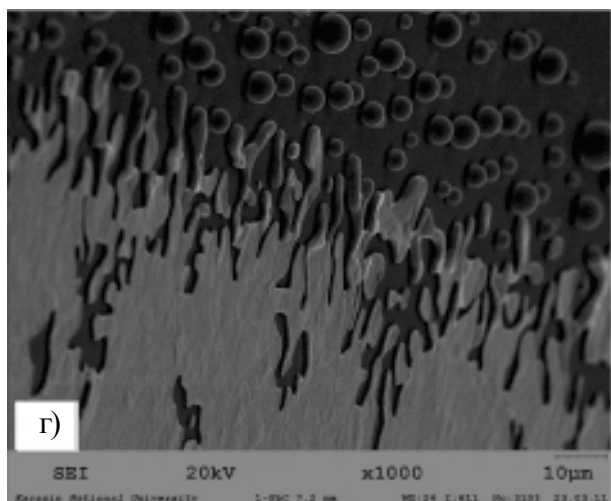


Рис. 1. Электронно-микроскопические фотографии различных областей плёнок свинца толщиной 1 мкм а) 603 К, б) 600 К, в) 585 К, г) 600 К, наклонная съёмка (под углом = 60°).

подложки, температура которой превышала температуру плавления массивных образцов металла, плёнка состоит исключительно из отдельных сферических закристаллизовавшихся капель, что очевидно указывает на её плавление (рис. 1а). Ниже температуры плавления массивных образцов пленка остается сплошной поликристаллической (рис. 1в). В этой области в результате процессов конденсации и диффузии образовывались сквозные поры, размер и площадь которых определяется температурой и продолжительностью отжига. Между указанными областями располагается переходная зона, в которой на электронно-микроскопических снимках в разрывах сплошной плёнки наблюдаются частицы сферической формы (рис. 1б, г и рис. 2).

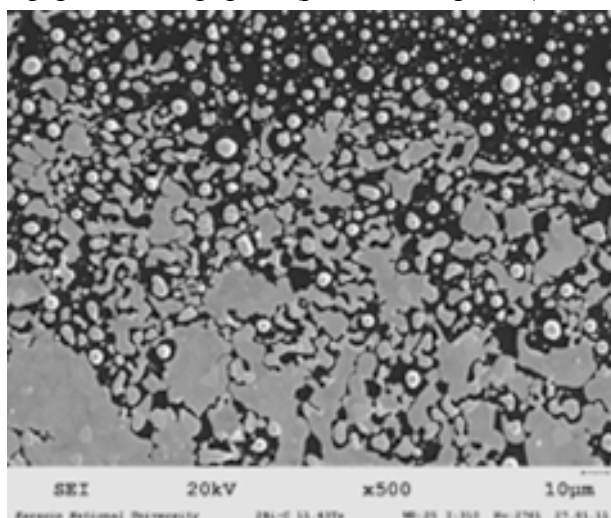


Рис. 2. Электронно-микроскопический снимок плёнки висмута толщиной 0.8 мкм. Чётко видны сферические частицы, свидетельствующие о частичном плавлении плёнки в переходной области.

Для количественного изучения электронно-микроскопических изображений полученных образцов была создана компьютерная программа, позволяющая определять степень заполнения подложки плёнкой, размеры кристаллитов и их распределение по размерам. Определение степени заполнения выполнялось с шагом в 1 пиксель, что для типичных электронно-микроскопических снимков, в зависимости от микроскопического увеличения и температурного градиента, соответствует изменению температуры на 0.005 – 0.01 К. Зависимости коэффициента заполнения от температуры для плёнок свинца различной толщины представлены рис. 3.

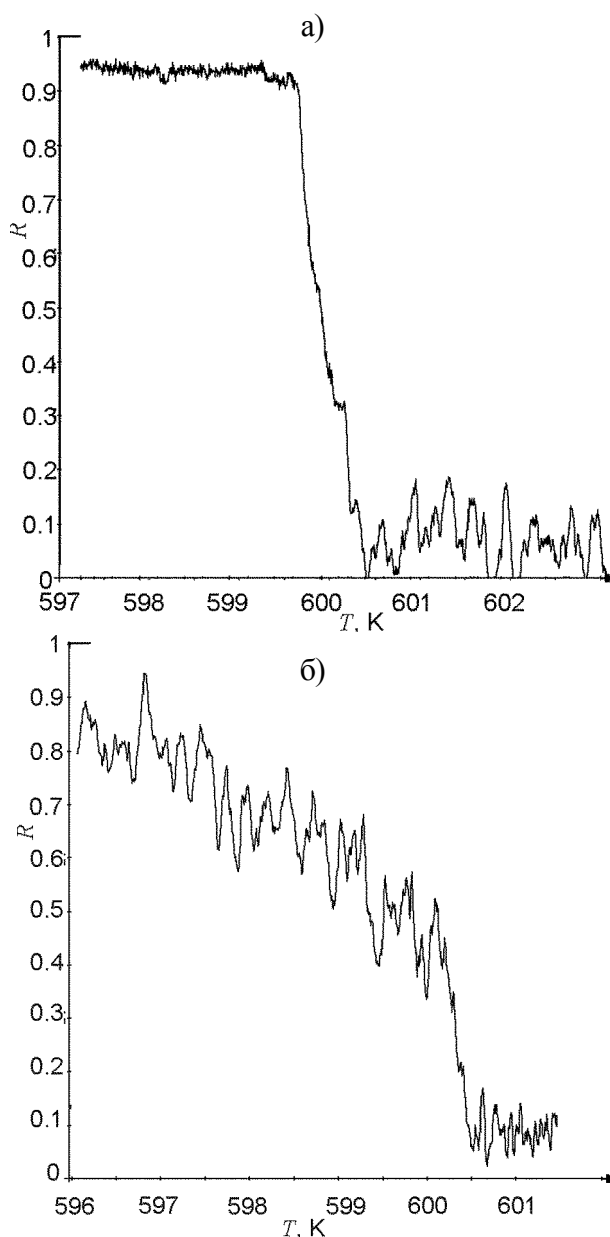


Рис. 3. Зависимость степени заполнения от температуры для плёнки свинца толщиной а) 1100 нм и б) 750 нм.

Как видно из рис. 3, графики можно разделить на несколько областей, отличающихся поведением коэффициента заполнения. В области температур  $T > T_s$  отсутствует зависимость коэффициента заполнения от температуры. Эта область соответствует полностью расплавленному участку плёнки, о плавлении которого свидетельствует его морфология (см. выше). При движении в сторону низких температур на графиках наблюдается быстрое увеличение коэффициента заполнения, происходящее примерно по линейному закону. Эта зона является переходной между полностью расплавленной и сплошной плёнкой. Структура переходной зоны для плёнок свинца представлена на рисунках 1б, г, а для плёнок висмута на рис. 2. Далее с уменьшением температуры на графике находится область диффузионной пористости. Здесь в процессе нагрева плёнка остаётся сплошной кристаллической, при этом в ней наблюдаются отдельные поры, размер которых с уменьшением температуры уменьшается по экспоненциальному закону, а коэффициент заполнения подложки плёнкой возрастает, стремясь к 1 [13].

Переходная зона отчётливо проявляется на достаточно толстых плёнках (при толщине плёнок около 1000 нм). С уменьшением толщины плёнки переходная зона становится плохо заметной на фоне диффузионной пористости, которая обусловлена диффузионными процессами, активно проходящими в плёнках меньшей толщины. Ширина переходной зоны для исследованных плёнок свинца составляет около 1 К.

В качестве объяснения линейного характера температурной зависимости коэффициента заполнения в переходной области было выдвинуто предположение о том, что плёнка в этом температурном интервале испытывает локальное плавление. Подтверждением локального плавления плёнок в переходной зоне служат также приведённые на рис. 1г и рис. 2 микрофотографии пленок свинца и висмута, на которых в переходной области чётко видны частицы, имеющие сферическую, либо близкую к ней форму. При наклонной съёмке образцов (рис. 1г) чётко видно, что наблюдаемые в переходной зоне частицы представляют собой сферические капли с углом смачивания около  $120^\circ$ . Сферическая форма частиц

висмута свидетельствует об их полном плавлении. Близкая к сферической форма частиц свинца, по-видимому, свидетельствует о том, что эти частицы были частично расплавлены, и тут же закристаллизовались, так как находились в контакте с собственными кристаллами.

Плавление и диспергирование сплошных плёнок меди при их длительном отжиге при предплавительных температурах рассматривалось в работе [14]. Авторами [14] было установлено, что плёнки меди теряют сплошность и разрушаются при температурах на 100 – 150 К ниже температуры плавления массивной меди, что было интерпретировано как локальное плавление. Снижение температуры отжига приводит к тому, что процесс полного плавления плёнки занимает большее время. Так уменьшение температуры отжига на 50 градусов, для плёнки меди толщиной 100 нм увеличивало время её полного плавления примерно на порядок. Для объяснения наблюдаемого явления авторы работы [14] предложили модель, согласно которой плавление кристалла начинается с его поверхностей и фронты расплава движутся навстречу друг другу. Возможность локального плавления плёнки при температуре ниже равновесной температуры плавления авторы объясняют различными флуктуациями энергии. Если толщина плёнки оказывается, ниже некоторого, зависящего от температуры, критического значения, плёнка плавится по всей глубине и разбивается на отдельные островки. Здесь следует отметить, что при длительном отжиге подобное поведение плёнки может быть объяснено исключительно диффузионными процессами без участия жидкой фазы. Кроме того, авторами работы [14] не рассматривалось влияние микроструктуры пленок, в то время как исследованные в настоящей работе плёнки формировались по островковому механизму и поэтому состоят из огромного числа хаотически ориентированных монокристаллических зёрен. В такой нанодисперсной системе число границ чрезвычайно велико, и, следовательно, вклад межграницной энергии является существенным [6]. В литературе отмечается влияние границы кристаллитов на кинематические характерис-

тики плавления и кристаллизации. Так, например, в работе [15] обнаружено влияние энергии межкристаллических границ на скорость роста эвтектоидных кристаллов из расплава. Очевидно, что при плавлении кристаллитов чистых веществ исчезают разделяющие их поверхности и высвобождается межграничная энергия, которая стимулирует дальнейшее плавление образца и делает его возможным ниже равновесной температуры плавления. При этом, поскольку вклад межграничной энергии возрастает с уменьшением размера кристаллита, кристаллиты различных размеров будут испытывать плавление при различных температурах. Следовательно, процесс плавления однокомпонентного поликристалла, состоящего из кристаллитов различных размеров, будет совершаться не при одной конкретной температуре, а в некотором температурном интервале, величина которого очевидно определяется распределением кристаллитов по размерам и величиной межграничной энергии.

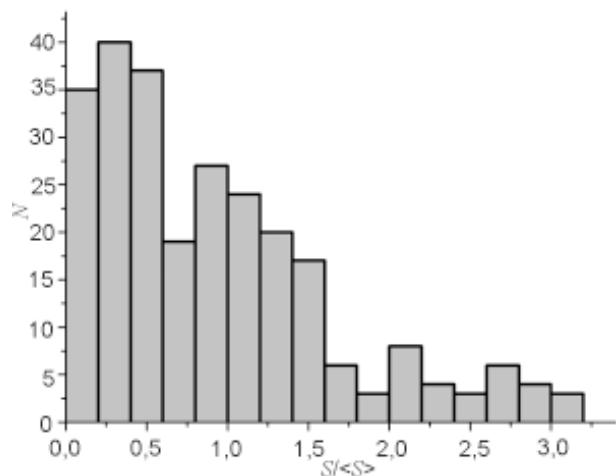


Рис. 4. Распределение кристаллитов по размерам в плёнках свинца толщиной 1 мкм.

Распределение кристаллитов по размерам в исследованных плёнках приведено на рис. 4, из которого видно, что в исследованных образцах кристаллиты сильно различаются по размерам (на графике  $S$  – площадь кристаллита,  $\langle S \rangle$  – средняя площадь кристаллитов на образце,  $N$  – количество кристаллитов, площадь которых находится в интервале  $S/\langle S \rangle \pm 0.1$ ). В частности, средний размер кристаллитов был в несколько раз меньше максимального, а величина среднестатистического отклонения площади кристаллита от

среднего размера составляет около 70%. Именно это приводит к тому, что в плёнках, плавящихся на подложках с градиентом температур, возникает переходная зона.

Для оценки энергии межзёренных границ можно воспользоваться известным в литературе [5] уравнением, описывающим изменение температуры плавления нанобъектов в модели тройной точки

$$\frac{\Delta T}{T_s} = \frac{1}{\lambda} \Delta \left( \frac{A\sigma}{V} \right), \quad (1)$$

где  $T_s$  – температура плавления массива,  $\Delta T$  – понижение температуры плавления,  $\lambda$  – удельная теплота плавления,  $\sigma$  – поверхностная энергия,  $V$  – объём,  $A$  – площадь поверхности объекта.

Предположим, что плёнка является монокристаллической по толщине. В качестве обоснования этого предположения, кроме многочисленных литературных данных, например, [16], согласно которым плёнки полученные методом термического напыления являются монокристаллическими по толщине, также могут быть сведения о среднем размере сечения кристаллитов, который значительно превышает толщину изучаемой плёнки. Средняя площадь кристаллитов составляет (18 – 30) мкм<sup>2</sup>, при этом длина их границы лежит в интервале 18 – 28 мкм. Соответственно средний характерный размер кристаллита в плоскости подложки составляет около 5 мкм. То есть, для всех плёнок характерный размер кристаллита в плоскости подложки превышает толщину плёнки в 5 – 10 раз. При этом отношение средней площади кристаллита к средней длине границы от образца к образцу практически не менялось и составляло примерно 1 мкм, что приводило к тому, что вклад энергии межкристаллической границы в поведение плёнки, от толщины образца практически не зависит.

Далее используя очевидные соотношения для объёма кристаллита  $V = hS$ , где  $S$  – площадь поверхности зерна,  $h$  – толщина плёнки, а также для площади межкристаллической границы  $A = hl$ , где  $l$  – длина границы кристаллита, из уравнения (1) получим

$$\sigma_{12} = \frac{2\Delta T \lambda h S}{Thl} = \frac{2\Delta T \lambda S}{Tl}. \quad (2)$$



Как видим, в уравнение для энергии межкристаллической границы не входит толщина плёнки. При записи выражения (2) учтено, что граница принадлежит одновременно двух кристаллитам, поэтому площадь межкристаллической границы, входящая в уравнение должна быть уменьшена в два раза.

Используя полученные экспериментальные данные о размерах кристаллитов, длинах их границ, и величине температурного значения существования переходной зоны, с использованием уравнения (2) оценено среднее значение энергии межкристаллических границ в поликристаллических плёнках свинца, которое составляет 230 мДж/м<sup>2</sup>. В соответствии с данными теоретических работ [9, 10] для металлов с ГЦК структурой значение энергии межкристаллической границы составляет примерно одну треть от поверхностной энергии для металла в твёрдом состоянии при температуре  $0.8T_s$ . Величина поверхностной энергии кристаллического свинца при температуре  $0.8T_s$  находится в пределах 530 – 580 мДж/м<sup>2</sup> [15, 17]. Полученное нами значение межкристаллической энергии, равное 230 мДж/м<sup>2</sup> и составляет около 40% от величины поверхностной энергии свинца в твёрдом состоянии, что хорошо согласуется с известными экспериментальными и теоретическими данными (например [10], [18]).

## ВЫВОДЫ

В работе проведено исследование плавления поликристаллических плёнок свинца и висмута на аморфных углеродных подложках. Установлено, что поликристаллические плёнки плавятся в некотором температурном интервале. Предложена модель этого процесса, при помощи которой оценена межкристаллитная энергия плёнок свинца.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Палатник Л.С., Фукс М.Я., Косевич В.М. Механизм образования и субструктура конденсированных плёнок. – М.: Наука, 1972. – 350 с.
2. Комник Ю.Ф. Физика металлических плёнок. – М.: Атомиздат, 1979. – 264 с.
3. Морохов И.Д., Трусов Л.И., Чижик С.П. Ультрадисперсные металлические среды. – М.: Атомиздат, 1977. – 263 с.

4. Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure//Acta Materialia. – 2000. – Vol. 48, No. 1. – P. 1-29.
5. Гладких Н.Т., Дукаров С.В., Крышталь А.П., Ларин В.И, Сухов В.Н., Богатыренко С.И. Поверхностные явления и фазовые превращения в конденсированных плёнках (монография). – Харьков: ХНУ имени В.Н. Каразина, 2004. – 276 с.
6. Сухов В.Н., Чурилов И.Г. Внутренний размерный эффект в слоистых плёночных системах эвтектического типа // Адгезия расплавов и пайка материалов. – 2008. – № 41. – С. 9-14.
7. Дукаров С.В., Сухов В.Н, Чурилов И.Г. Особенности плавления металлических плёнок на несмачиваемых поверхностях//Вестник Харьковского национального университета. – 2009. – Вып. 865. – С. 77-80.
8. Гладких Н.Т., Кунченко А.В., Лазарев В.И., Самсоник А.Л., Сухов В.Н. Исследование диаграмм плавкости с использованием двухслойных плёнок//Металлофизика и новейшие технологии. – 1995. – Т. 17, № 3. – С. 54-60.
9. Задумкин С.Н. Приближенный расчет поверхностного натяжения металлов//ДАН СССР. – 1957. – Т. 112, № 3. – С. 453-456.
10. Волович П.М., Барралье Л., Скворцова З.Н., Траски В.Ю. Перколяционные модели смачивания границ зерен//Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), – 2008. – Т. LII, № 1. – С. 13-20.
11. Александрова Ю.М., Александров Л.Н. О поверхностных явлениях при рекристаллизации металлов//Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. Нальчик: Каб.-Балк. книжн. изд-во. – 1965. – С. 100-107.
12. Pocuca M., Brankovic Z., Brankovic G., Vasiljevic-Radovic D. Influence of substrate orientation on the morphology and orientation of LaNiO [3] thin films//J. Microsc. – 2008. – Vol. 232, No. 3. – P. 585-588.
13. Сухов В.Н., Дукаров С.В., Чурилов И.Г., Петрушенко С.И., Павлов А.В. Исследование сквозной пористости в плёнках свинца и висмута на аморфной углеродной подложке// Вестник Харьковского национального университета. – 2011. – Вып. 965. – С. 69-73.
14. Громов Д.Г., Гаврилов С.А., Редичев Е.Н., Амосов Р.М. Кинетика процесса плавления-диспергирования тонких пленок меди//Физика твердого тела. – 2007. – Т. 49, Вып. 1. – С. 172-178.

15. Letellier Pierre, Mayaffre Alain, Turmine Murielle. Melting point depression of nanosolids: Nonextensive thermodynamics approach// Phys. Rev. B. – 2007. – Vol. 76, No. 4 – P. 045428/1-045428/8.
16. Brenner E.A., Hulter C., Pilipenko D., Temkin D. Velocity selection problem in the presence of the triple junction//Phys. Rev. Lett. – 2007. – Vol. 99, No. 10. – P. 105701/1-105701/4.
17. Гладких Н.Т., Ларин В.И., Дукаров С.В. Температурная зависимость энергии твердых тел //Функциональные материалы. – 1994. – Т. 1, № 2. – С. 50-54.
18. Глейтнер Г., Чалмес Б. Большеугловые границы зёрен/Пер. с англ. С.Н. Горина, В.М. Половова. – М.: Мир, 1975.
9. Zadumkin S.N. Priblizhennyj raschet poverhnostnogo natyazheniya metallov//DAN SSSR. – 1957. – Т. 112, № 3. – С. 453-456.
10. Volovich P.M., Barrale L., Skvorcova Z.N., Traski V.Yu. Perkolyacionnye modeli smachivaniya granic zeren//Ros. him. zh. (Zh. Ros. him. ob-va im. D.I. Mendeleeva). – 2008. – Т. LII, № 1. – С. 13-20.
11. Aleksandrova Yu.M., Aleksandrov L.N. O poverhnostnyh yavleniyah pri rekristallizacii metallov//Poverhnostnye yavleniya v rasplavah i vznikayuschih iz nih tverdyh fazah. Nalchik: Kab-Balk. knizhn. izd-vo. – 1965. – С. 100-107.
12. Pocuca M., Brankovic Z., Brankovic G., Vasiljevic-Radovic D. Influence of substrate orientation on the morphology and orientation of LaNiO [3] thin films//J. Microsc. – 2008. – Vol. 232, No. 3. – P. 585-588.
13. Suhov V.N., Dukarov S.V., Churilov I.G., Petrushenko S.I., Pavlov A.V. Issledovanie skvoznoj poristosti v plenках svinca i vismuta na amorfnoj uglerodnoj podlozhke//Vestnik Kharkovskogo nacionalnogo universiteta. – 2011. – Vyp. 965. – С. 69-73.
14. Gromov D.G., Gavrilo S.A., Redichev E.N., Amosov R.M. Kinetika processa plavleniya-dispergirovaniya tonkih plenok medi//Fizika tverdogo tela. – 2007. – Т. 49, Vyp. 1. – С. 172-178.
15. Letellier Pierre, Mayaffre Alain, Turmine Murielle. Melting point depression of nanosolids: Nonextensive thermodynamics approach// Phys. Rev. B. – 2007. – Vol. 76, No. 4 – P. 045428/1-045428/8.
16. Brenner E.A., Hulter C., Pilipenko D., Temkin D. Velocity selection problem in the presence of the triple junction//Phys. Rev. Lett. – 2007. – Vol. 99, No. 10. – P. 105701/1-105701/4.
17. Gladkih N.T., Larin V.I., Dukarov S.V. Temperaturная зависимость энергии твердых тел// Функциональные материалы. – 1994. – Т. 1, № 2. – С. 50-54.
18. Glejtner G., Chalmes B. Bol'sheuglovye granicy zeren/Per. s angl. S.N. Gorina, V.M. Polovova. – М.: Мир, 1975.

## LITERATURA

1. Palatnik L.S., Fuks M.Ya., Kosevich V.M. Mehanizm obrazovaniya i substruktura kondensirovannyh plenok. – М.: Nauka, 1972. – 350 s.
2. Komnik Yu.F. Fizika metallicheskih plenok. – М.: Atomizdat, 1979. – 264 s.
3. Morohov I.D., Trusov L.I., Chizhik S.P. Ultradispersnye metallicheskie sredy. – М.: Atomizdat, 1977. – 263 s.
4. Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure//Acta Materialia. – 2000. – Vol. 48, No. 1. – P. 1-29.
5. Gladkih N.T., Dukarov S.V., Kryshchal A.P., Larin V.I., Suhov V.N., Bogatyrenko S.I. Poverhnostnye yavleniya i fazovye prevrascheniya v kondensirovannyh plenках (monografiya). – Kharkov: KhNU imeni V.N. Karazina, 2004. – 276 s.
6. Suhov V.N., Churilov I.G. Vnutrennij razmernyj effekt v sloistyh plenochnyh sistemah evtekticheskogo tipa//Adgeziya rasplavov i pajka materialov. – 2008. – № 41. – С. 9-14.
7. Dukarov S.V., Suhov V.N., Churilov I.G. Osobennosti plavleniya metallicheskih plenok na nesmachivaemyh poverhnostyakh//Vestnik Kharkovskogo nacionalnogo universiteta. – 2009. – Vyp. 865. – С. 77-80.
8. Gladkih N.T., Kunchenko A.V., Lazarev V.I., Samsonik A.L., Suhov V.N. Issledovanie diagramm plavkosti s ispolzovaniem dvuh-slojnyh