

## **Размерный эффект при кристаллизации малых частиц висмута**

**Н.Т. Гладких, С.В. Дукаров, А.П. Крышталь, В.И. Ларин**

*Харьковский государственный университет 310077*

*Харьков, пл. Свободы, 4*

Электронно-микроскопически исследована размерная зависимость температуры кристаллизации малых частиц висмута, полученных конденсацией из паровой фазы на аморфные углеродные подложки. Установлено, что в интервале размеров частиц 2–10 нм температура кристаллизации понижается с уменьшением размеров частиц, а величина переохлаждения обращается в нуль для частиц размером 2–3 нм. Результаты проанализированы в рамках классической теории кристаллизации и показано, что для частиц минимальных размеров реализуется размерное явление: изменение характера фазового перехода жидкость – кристалл.

УДК 669.76:539.213:548.5

© 1998 г. Н.Т. Гладких, С.В. Дукаров, А.П. Кришталь, В.И. Ларин

## РАЗМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МАЛЫХ ЧАСТИЦ ВИСМУТА

*Харьковский государственный университет 310077  
Харьков, пл. Свободы, 4*

Электронно-микроскопически исследована размерная зависимость температуры кристаллизации малых частиц висмута, полученных конденсацией из паровой фазы на аморфные углеродные подложки. Установлено, что в интервале размеров частиц  $2-10^2$  нм температура кристаллизации понижается с уменьшением размеров частиц, а величина переохлаждения обращается в нуль для частиц размером 2–3 нм. Результаты проанализированы в рамках классической теории кристаллизации и показано, что для частиц минимальных размеров реализуется размерное явление: изменение характера фазового перехода жидкость  $\leftrightarrow$  кристалл.

### ВВЕДЕНИЕ

Фазовый переход жидкость  $\leftrightarrow$  кристалл является переходом первого рода, и поэтому в точке перехода при температуре  $T_s$  оба состояния энергетически одинаково выгодны, что выражено равенством химических потенциалов кристалла и расплава. При этом скачкообразно изменяются первые производные термодинамического потенциала – энтропия и объем. С изменением энтропии в точке перехода связана теплота перехода  $\lambda = T_s \Delta S$ . Этим энергетическим барьером обусловлено то, что температуры плавления и кристаллизации могут не совпадать, то есть фазовый переход первого рода жидкость  $\leftrightarrow$  кристалл является дискретным. Представляет интерес анализ характеристики фазового перехода жидкость  $\leftrightarrow$  кристалл в образцах малых размеров, для которых термодинамические параметры зависят от размера. К таким параметрам в первую очередь следует отнести химический потенциал, поверхностную и межфазную энергии, а также температуру фазового перехода.

Анализ многочисленных экспериментальных данных по кристаллизации металлических расплавов затруднен и не поддается общей систематике ввиду сильной чувствительности кинетики кристаллизации к примесям. Имеющиеся данные, однако, указывают на некоторую корреляцию между объемом расплава и величинами переохлаждения  $\Delta T$ , достигаемыми при кристаллизации. Например, согласно [1] образцы массой сотни граммов удается переохладить до  $\Delta T \approx 0.17T_s$ , десятки граммов – до  $(0.2-0.25)T_s$ , микрокапли диаметром до  $10^3$  мкм – до  $(0.2-0.3)T_s$ , а для более дисперсных образцов (до  $10^3$  нм) достигнуты переохлаждения  $(0.3-0.4)T_s$ . Однако, как показывает анализ этих результатов, наблюдаемая тенденция возрастания величины переохлаждения расплава при переходе к более дисперсным образцам является лишь следствием уменьшения вероятности попадания примесей-катализаторов в микрокапли. Такой вывод подтверждается в частности результатами по кристаллизации

**Переохлаждение при кристаллизации микрокапель  
различного объема, по данным [1]**

Металл	$T_s, K$	$\Delta T (\Delta T/T_s)$	
		Микрокапли до $10^2$ мкм	Пленки с размерами островков до $10^2$ нм
Bi	544	90, (0.17)	147 (0.27)
		115, (0.21)	165, (0.3)
		146, (0.27)	200, (0.37)
		227 (0.41)	221, (0.4)
Pb	601	80, (0.13)	158, (0.26)
		84, (0.14)	188, (0.31)
		153, (0.25)	240, (0.39)

микрокапель висмута и свинца по данным различных авторов (см. таблицу). Существенный разброс результатов в пределах размерных интервалов свидетельствует в пользу вышесказанного. Аналогичная ситуация наблюдается и для других металлов (например: In, Sn, Ag, Au, Cu и др.).

В работе [2] показано, что использование конденсируемых в вакууме островковых пленок позволяет контролировать основные параметры процесса кристаллизации переохлажденных островков на подложке и получать воспроизводимые результаты. Так, согласно [2], для ряда металлов (In, Sn, Bi, Pb, Au, Fe, Co, Ni) относительное переохлаждение островков составляет  $(0,33-0,34T_s)$  и не зависит от их размеров в пределах от  $10^2$  мкм до (30–40) нм.

С другой стороны, анализ экспериментальных данных по плавлению малых частиц однозначно показывает, что температура плавления ( $T_R$ ) уменьшается с уменьшением их размера и, более того, вполне поддается количественной систематике для различных металлов. Доказательством этого может служить следующее. Согласно [3], использование термодинамической модели плавления малых частиц позволяет определить величину поверхностной энергии в твердой фазе  $\sigma_s$ , ее температурный коэффициент  $\partial\sigma_s/\partial T$ , а также оценить энергию активации моновакансий  $\epsilon_f$ . Выполненные расчеты для ряда металлов (In, Sn, Bi, Pb и Au) дают хорошее соответствие указанных величин с литературными данными, которые получены независимыми экспериментальными методами.

Совместный анализ результатов по кристаллизации островковых пленок и размерному эффекту при плавлении малых частиц показывает, что разница температур плавления  $T_R$  и кристаллизации  $T_g$ , представляющая величину температурного гистерезиса  $\Delta T_{Rg} = T_R - T_g$  при фазовом переходе жидкость  $\leftrightarrow$  кристалл, также зависит от размера частиц. Однако отсутствие данных по кристаллизации переохлажденных частиц размером менее (30–40) нм не позволяет детально проследить размерную зависимость величины температурного гистерезиса при фазовом переходе жидкость  $\leftrightarrow$  кристалл, на которые указывают выводы работ [4–6]. Поэтому очевидно необходимость исследований кристаллизации малых частиц в интервале размеров от нескольких единиц до нескольких десятков нанометров.

Для исследования кристаллизации малых частиц различного размера использовалась методика [2], основанная на электронно-микроскопическом изучении морфологии остров-

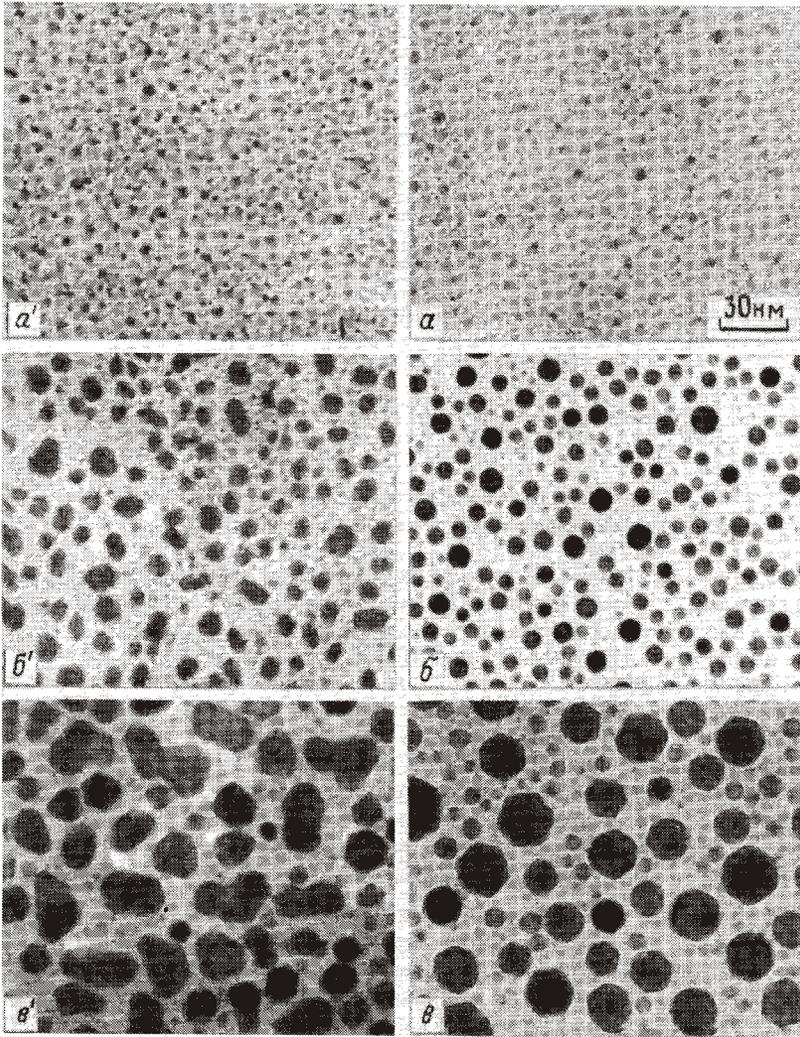


Рис. 1. Микроструктура островковых пленок висмута с различным средним размером частиц, конденсированных на углеродной подложке выше ( $a - v$ ) и ниже ( $a' - v'$ ) температуры  $T_g$ . Размеры частиц и температуры переходов:  $a - D = (3-6)$  нм,  $T_g = 327$  К;  $b - D = (10-13)$  нм,  $T_g = 362$  К;  $v - D = (26-33)$  нм,  $T_g = 353$  К.

ковых пленок, конденсированных в вакууме на подложку с градиентом температур. В этом случае температуре кристаллизации частиц  $T_g$  соответствует температура перехода от механизма конденсации пар  $\rightarrow$  кристалл к механизму пар  $\rightarrow$  жидкость при повышении температуры подложки. Граница перехода определяется по изменению морфологической структуры островковых пленок.

Эксперименты были выполнены для островковых пленок Bi, конденсированных в вакууме на аморфные углеродные подложки. Выбор висмута был обусловлен следующим. Во-первых, для него имеется достаточное количество данных по кристаллизации из переохлажденного состояния для частиц в различных размерных интервалах [1, 2, 9, 13]. Во-вторых, вследствие высокой анизотропии поверхностной энергии для висмута в кри-

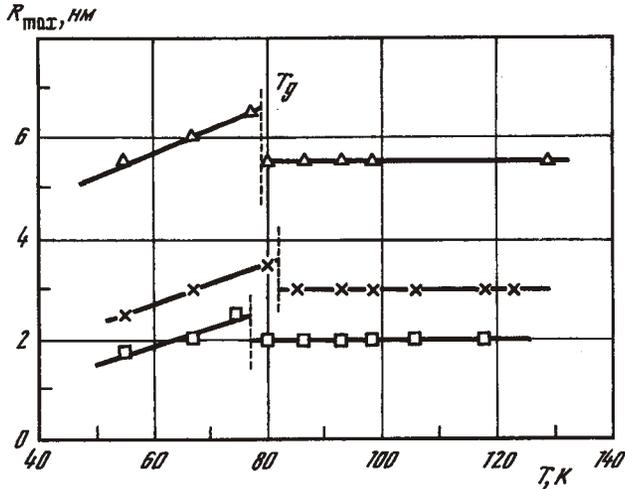


Рис. 2. Температурная зависимость наиболее вероятного размера островков для пленок висмута различной массовой толщины.

сталлическом состоянии даже на аморфных подложках явно выражена склонность к плоским формам роста и поэтому граница перехода кристалл – переохлажденная жидкость наиболее четко выявляется среди легкоплавких металлов, например In, Sn, Pb.

Образцы препарировались конденсацией Bi в вакууме  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  Па на подложку (слой углерода на сколах монокристаллов NaCl, вдоль которой поддерживался градиент температур в интервале 300–600 К. Конструкция подложки и передвижного щелевого экрана позволяла наносить в одном эксперименте, то есть в идентичных условиях, 5–6 пленок на различных дорожках, отличающихся массовой толщиной.

Температура кристаллизации пленок со средним размером островков  $R > 10$  нм определялась электронно-микроскопически по изменению формы островков (рис. 1). Для пленок меньшей массовой толщины различие в форме жидких и кристаллических островков, сформировавшихся в результате конденсации по механизму пар  $\rightarrow$  жидкость и пар  $\rightarrow$   $\rightarrow$  кристалл, обнаруживается не столь явно и поэтому достоверность определения  $T_g$  существенно уменьшается. Исходя из этого, для нахождения температуры смены механизма конденсации в островковых пленках со средним размером частиц менее 10 нм была разработана методика, основанная на изучении температурной эволюции распределения островков по размерам. Предварительными исследованиями было установлено, что характеристики функции распределения по размерам (положение главного максимума, плотность частиц) претерпевают скачок при переходе через температуру  $T_g$ . Так, для конденсатов Sn фиксированной массовой толщины при  $T = T_g$  наблюдается сдвиг максимума на зависимости распределения частиц по размерам от температуры [7–8]. С понижением массовой толщины величина этого сдвига уменьшается, и пленки со средним размером островков  $R < 5$  нм практически неотличимы как по форме островков по электронно-микроскопическим снимкам, так и по распределениям островков по размерам.

В пленках висмута на углеродной подложке различие в гистограммах наблюдается вплоть до размеров частиц  $\sim 3$  нм. Характерной особенностью распределения островков в указанной системе при малых толщинах является наличие одного максимума на гистограмме " $NR^3 - R$ ". С ростом температуры значительно снижается плотность островков. Так, для пленок с  $R_{max} \approx 5.5$  нм, конденсированных при температурах 330, 370 и 440 К, значения плотности составляют 10000, 5000 и 1200  $\mu\text{км}^{-2}$  соответственно. Изменение плотности при постоянной массовой толщине и соответственно среднего расстояния между отдельными островками должно отражаться на величине максимального размера островков. Полученные в работе зависимости  $R_{max}(T)$  для трех серий образцов различной массовой толщины приведены на рис. 2. При конденсации в жидкую фазу величина  $R_{max}$  несмотря на умень-

шение плотности с ростом температуры остается практически постоянной вследствие обратного испарения атомов. В зоне конденсации по механизму пар  $\rightarrow$  кристалл уменьшение плотности приводит к росту  $R_{\max}$  вплоть до температуры смены механизма конденсации, при которой происходит изменение формы островков. При этом видимые размеры плоских кристаллических частиц вблизи  $T_g$  оказываются большими, чем у сферических жидких. Вследствие этого, как можно видеть из рис. 2, на зависимости  $R_{\max}(T)$  наблюдается скачок, положение которого соответствует температуре смены механизма конденсации. Определение  $T_g$  по изменению  $R_{\max}$  и по форме частиц на электронно-микроскопических снимках дало совпадающие результаты, что позволило определять температуру кристаллизации пленок с частицами размером менее 10 нм с помощью описанной методики. Размер, к которому относились найденные значения  $T_g$ , определялся как  $R_{\max}$  на гистограмме " $NR^3 - R$ ", а за величину погрешности  $\Delta R$  принималась полуширина максимума на соответствующей гистограмме.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные результаты представлены на рис. 3 в виде зависимости температуры кристаллизации  $T_g$  от диаметра переохлажденных островков  $V_i$ . Видно, что температура кристаллизации переохлажденных островков уменьшается от 375 К для частиц диаметром более 40 нм до 325 К для частиц диаметром менее (4–5) нм. Погрешность определения температуры оценивалась  $\pm 5$  К. Так как диаметр частиц находился по полуширине максимумов на гистограммах, погрешность определения размера  $D$  для данной температуры кристаллизации оценивается как интервал соответствующих размеров частиц. Указанные интервалы составляли:  $\pm 2$  нм при  $D < 10$  нм,  $\pm 4$  нм по  $10 \text{ нм} < D < 40$  нм и  $\pm 2$  нм при  $D > 50$  нм. По существу приведенные интервалы соответствуют различным стадиям формирования островковых пленок, а именно зарождению, росту, коалесценции.

Величина  $T_g$  для частиц с  $D > 40$  нм согласуется с результатами по изучению морфологической структуры пленок  $V_i$  на подложке с градиентом температур [2]. Наблюдается согласие и с данными для частиц диаметром менее 10 нм, полученными по электронографической методике регистрации момента кристаллизации [9].

На рис. 3 приведены также результаты исследований зависимости температуры плавления малых частиц висуота от размера [10–12]. Как видно, они несколько различны в интервале размеров (10–30) нм. В работах [10–12] использованы различные методики регистрации плавления малых частиц: в [10] – темнопольная электронная микроскопия *in situ* в вакууме  $10^{-5}$  Па, в [11] – просвечивающая электронная микроскопия *in situ* в вакууме  $10^{-4}$  Па и в [12] – электронографическая методика измерения температурной зависимости интегральной интенсивности дифракционных максимумов в вакууме  $10^{-3}$  Па. Анализ использованных авторами [10–12] методик затруднен, однако некоторое предпочтение следует отдать методу темнопольной микроскопии [10], в котором регистрируется плавление отдельных частиц, а не их ансамбля в некотором интервале размеров при фиксированной температуре [10, 11].

Совместное рассмотрение данных по зависимости температур плавления и кристаллизации частиц  $V_i$  от их размера позволяет построить количественную диаграмму фазовых переходов жидкость  $\leftrightarrow$  кристалл для малых частиц в координатах температура – размер (см. рис. 3). На диаграмме выделены области существования равновесной жидкой фазы (левее и выше зависимости  $T_R(D)$ ), переохлажденной жидкой фазы (между  $T_R(D)$  и  $T_g(D)$ ) и кристаллической фазы (ниже зависимости  $T_g(D)$ ). Из диаграммы следует, что для частиц диаметром менее 50 нм величина температурного гистерезиса при плавлении и кристаллизации  $\Delta T_{Rg} = T_R - T_g$  зависит от размера. Максимальное значение  $\Delta T_{\max} \approx 0,33T_g$  соответствует частицам с  $D \geq 50$  нм и согласуется с данными [1, 13], а для частиц меньших размеров  $\Delta T_{Rg}$  уменьшается.

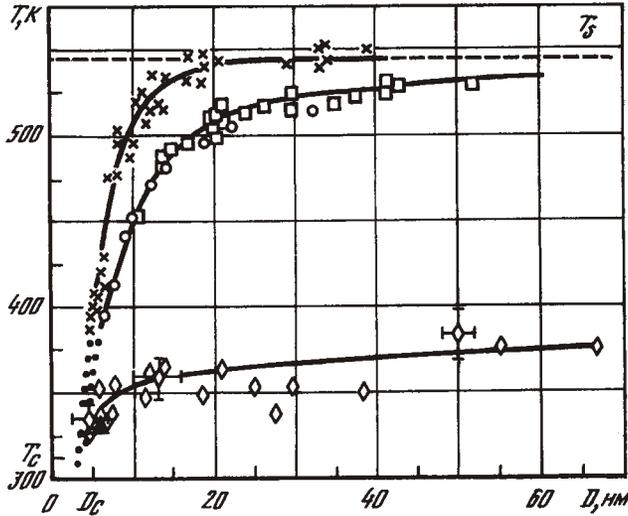


Рис. 3. Зависимость температуры кристаллизации  $T_g$  ( $\diamond$  – настоящая работа;  $\blacktriangle$  – [9]) и плавления  $T_R$  ( $\square$  – [10];  $\times$  – [11];  $\circ$  – [12]) от размера частиц  $Vi$ .

Экспериментально уменьшение разности температур плавления и кристаллизации наблюдалось ранее для  $Bi$  [1],  $In$  и  $Sn$  [15], но эти данные имеют лишь полуколичественный характер и не позволяют установить вид функции  $\Delta T(D)$  и определить критический размер частиц  $D_c$ . Из диаграммы на рис. 3 следует, что с учетом погрешностей эксперимента координаты критической точки ( $T_R \rightarrow T_g$ ), то есть точки обращения в нуль переохлаждения при кристаллизации, определяются как  $T_c \approx 310 \pm 5$  K и  $D_c \approx (2-3)$  нм. Обращение в нуль переохлаждения при кристаллизации указывает на изменение характера фазового перехода для малых частиц: переход жидкость  $\leftrightarrow$  кристалл для частиц  $D < D_c$  из дискретного становится непрерывным. Это нельзя объяснить в рамках классической теории кристаллизации, которая предполагает наличие энергетического барьера между твердым и жидким состоянием. В этой связи можно констатировать, что для частиц менее критического размера  $D_c$  энергетический барьер при кристаллизации отсутствует (либо минимален) и, соответственно, обращается в нуль скрытая теплота  $\lambda$ . Это свидетельствует о минимизации межфазной энергии границы кристалл – собственный расплав  $\sigma_{sl}$ .

Наблюдаемое уменьшение переохлаждения при уменьшении размеров частиц можно проанализировать в рамках классической капиллярной модели гомогенного зародышеобразования при кристаллизации из расплава. Согласно этой теории, работа образования кристаллического зародыша критического размера  $r^* = 2 \sigma_{sl}(T_g/\lambda\Delta T)$  равна

$$A^* = \frac{16\pi}{3} \sigma_{sl}^3 (T_g / \lambda \Delta T)^2 \tag{1}$$

В [2] показано, что для гомогенного зарождения, когда зародышем кристаллической фазы равновероятно может служить любой и  $N$  атомов системы, можно получить соотношение между величиной  $\Delta T$  и межфазной энергией кристалл – расплав  $\sigma_{sl}$  в виде

$$\left( \frac{\Delta T}{T_s} \right)^2 \frac{T_g}{T_s} = \frac{16\pi}{3 \ln N} \left( \frac{\sigma_{sl}}{\lambda} \right)^3 \frac{\lambda}{kT_s} \tag{2}$$

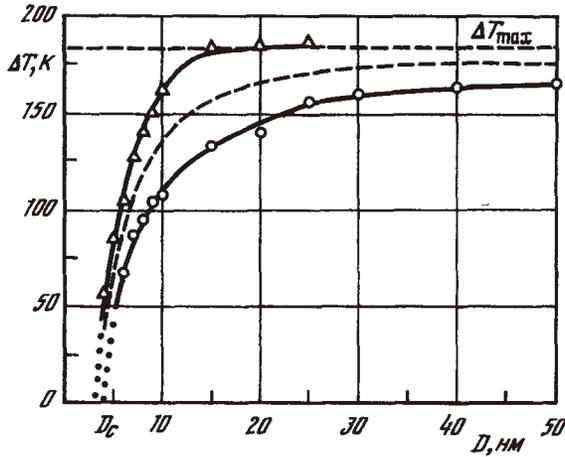


Рис. 4. Зависимость переохлаждения от размера частиц Bi ( $\Delta$  – с учетом данных [11];  $\circ$  – [10, 12]; пунктир – усреднение с учетом результатов [10–12]).

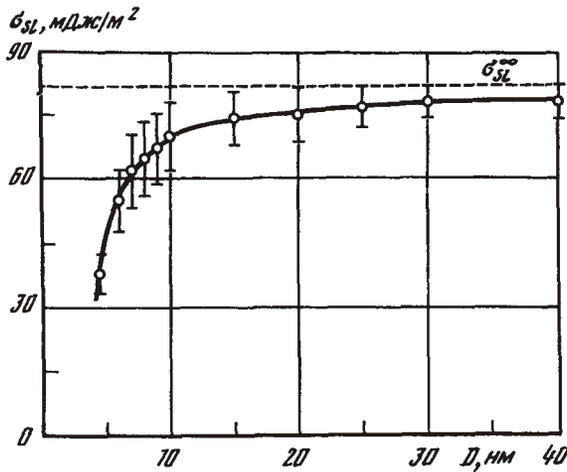


Рис. 5. Размерная зависимость межфазной энергии кристалл – расплав для Bi.

Из (2) следует, что, зная зависимости  $T_g(D)$  и, естественно,  $\Delta T(D)$ , из эксперимента можно оценить зависимость  $\sigma_{sl}(D)$  для малых частиц. Зависимость величины переохлаждения от размеров частиц висмута, рассчитанная из "T – D" диаграммы, приведена на рис. 4: верхняя кривая получена из данных по плавлению Bi согласно [11], нижняя соответствует результатам [10, 12], а пунктир – усредненное значение.

Как отмечалось выше, поскольку нет однозначных критериев оценки количественной достоверности результатов по исследованию плавления малых частиц различными методами, то в дальнейшем анализе использованы усредненные значения. Рассчитанная по (2) с использованием экспериментальных данных по  $T_g(D)$  (настоящая работа) и  $T_R(D)$  (усреднение по [10–12]) зависимость  $\sigma_{sl}(D)$  приведена на рис. 5. Величина  $\sigma_{sl}$  уменьшается с уменьшением размеров частиц, что свидетельствует об уменьшении энергетического барьера между жидкой и кристаллической фазой.

Полученную зависимость  $\sigma_{sl}(D)$  можно аппроксимировать выражением вида

$$\sigma_{sl} = \sigma_{sl}^{\infty}(1 - 2\delta/R) \quad (3)$$

при значениях параметров  $\sigma_{sl}^{\infty} = 80$  мДж/м<sup>2</sup> и  $\delta \approx 1,8$  нм ( $\delta$  имеет физический смысл ширины зоны перехода между кристаллической частицей и жидким расплавом). Согласно [14], измерения двугранных углов разориентировки зерен на границе твердое тело – расплав дают для Вi значения  $\sigma_{sl}^{\infty} = 82$  мДж/м<sup>2</sup>. Следует отметить, что уменьшение межфазной энергии  $\sigma_{sl}$  для малых частиц в виде (3) предсказывалось теоретически на основе статистической электронной теории поверхностной энергии металлов [16]. Оценка величины критического зародыша  $r^*$  для частиц размером, близким к критическому  $D_c$ , дает значение  $r^* \approx 1,1$  нм. Эти оценки показывают, что  $2(r^* + \delta) \approx D_c$ , то есть переохлаждение при кристаллизации обращается в нуль для островков, сравнимых по размерам с минимальными способными к росту зародышами.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренные экспериментальные данные показывают, что с уменьшением размера частицы исчезает различие между жидким и кристаллическим состояниями. Величина критического размера частицы близка к размеру области ближнего порядка в жидкой фазе. При меньших размерах частиц фазовое превращение жидкость  $\leftrightarrow$   $\leftrightarrow$  кристалл имеет непрерывный характер, в отличие от крупных частиц, для которых этот переход имеет дискретный характер.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Скрипов В.П., Коверда В.П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. – М.: Наука, 1984. – 290 с.
2. Гладких Н.Т., Чижик С.П., Ларин В.И. и др. Переохлаждение при кристаллизации островковых пленок. – Металлы, 1982, № 5, с. 196–212.
3. Гладких Н.Т., Дукаров С.В., Ларин В.И. Температурная зависимость поверхностной энергии твердых тел. – Функциональные материалы, 1994, 1, № 2, с. 50–54.
4. Чижик С.П., Гладких Н.Т., Григорьева Л.К. и др. Размерные явления при фазовом переходе жидкость – кристалл. – ЖЭТФ, 1985, 88, № 5, с. 1706–1717
5. Cheuysac P., Kofman R., Garrigos R. Solid-liquid phase transition optically investigated for distribution of metallic aggregates. Absence of hysteresis for the smallest sizes. – Phys. Scrp. 1988, 38, № 2, p. 164–168.
6. Ping Sheng, Cohen R.W., Schriffer J.K. Melting transition of small molecular clusters. – J. Phys. C.. Sol. State Phys. 1981 14, № 20, p. 565–569.
7. Gladkikh N.T., Dukarov S.V., Gabusu P.A. Island size distribution under different substrate temperatures and film mass thickness. – Functional materials, 1994, 1, № 1, p. 75–82.
8. Гладких Н.Т., Дукаров С.В., Сухов В.Н. Переохлаждение при кристаллизации металлов в островковых вакуумных конденсатах. – ФММ, 1994, 78, № 3, с. 87–93.
9. Коверда В.П., Скрипов В.Н., Скрипов В.П. Кристаллизация малых частиц в островковых пленках олова, свинца и висмута. – Кристаллография, 1982, 27 вып. 2, с. 358–362.
10. Allen G.L., Baybe R.A., Gile W.W., Jesser W.A. Small particle melting of pure metals. – Thin Solid Films, 1986, 144, № 2, p. 297–308.
11. Peppiat S.J. The melting of small particles. II. Bismuth. – Proc. Roy. Soc. Lond., 1975, A345, p. 401–412.
12. Скрипов В.П., Коверда В.П., Скоков В.Н. Size effect on melting of small particles. – Phys. State Sol. 1981 (A) 66, p. 109–118.
13. Комник Ю.Ф. Физика металлических пленок. – М.: Атомиздат, 1979, 263 с.

14. G l i c s m a n M.E., V o l d C.L. Establishment of error limits on the solid-liquid interfacial free energies. – Scripta Met., 1971 № 5, p. 493.

15. Ж д а н о в Гл. С. Кинетика плавления и кристаллизации островковых металлических пленок. – Изв. АН СССР сер. Физика, 1977 41. – 1004 с.

16. Х о к о н о в Х.Б., З а д у м к и н С.Н. Зависимость межфазной энергии металлов на границе кристалл – расплав от размера частиц. – Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. – Нальчик, 1965.

Поступила в редакцию

16 июля 1997 г.