Вісник ХНУ, № 865, серія «Фізика», вип. 12, 2009. с. 77 - 80

УДК 538.975
PACS 68.55.-a

Особенности плавления металлических пленок на несмачиваемых поверхностях

С.В. Дукаров, В.Н. Сухов, И.Г. Чурилов

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина,
Украина, 61077, Харьков, пл. Свободы, 4

Исследовано плавление пленок олова и висмута, полученных путем вакуумной конденсации на углеродной подложке. Показано, что если материал пленки не смачивает поверхность подложки, то сплошная пленка еще до плавления распадается на отдельные островки, что в дальнейшем, после плавления, препятствует их жидкофазному слиянию и обеспечивает образование на подложке набора частиц в нешироком интервале размеров. С уменьшением толщины пленки температура начала ее распада понижается.

Ключевые слова: тонкие пленки, плавление, морфология

Досліджено плавлення плівок олова і вісмуту, отриманих шляхом вакуумної конденсації на вуглецевій підкладці. Показано, що якщо матеріал плівки не змочує поверхню підкладки, то суцільна плівка ще до плавлення розпадається на окремі острівці, що надалі, після плавлення, перешкоджає їх рідкофазному злиттю і забезпечує утворення на підкладці набору частинок у нешироком інтервалі розмірів. Зі зменшенням товщини плівки температура початку її розпаду знижується.

Ключові слова: тонкі плівки, плавлення, морфологія

Melting behavior of the vacuum deposited Sn and Bi films on carbon substrate studied. It has been demonstrated that if melt does not wet the substrate, film segregate to islands before melting, that lead to forming particles of the narrow range of size after melting. The temperature of the segregation start increasingly depressed as the film thickness is reduced.

Key words: thin films, melting, morphology

Исследования плавления низкоразмерных систем, таких как тонкие пленки, малые частицы, наноструктуры и др., представляют значительный интерес для фундаментального понимания природы размерных эффектов и для практических применений этих объектов в современных технологиях. Многочисленными экспериментальными исследованиями с помощью различных методов установлено понижение температуры плавления нанообъектов с уменьшением их характерных размеров, обусловленное возрастанием вклада поверхностной энергии в общую энергию системы [1–4]. В то же время фазовые переходы в конденсированных пленках благодаря несовершенству их структуры, обилию межфазных и межзеренных границ даже при характерных размерах, значительно превышающих те, при которых наблюдаются размерные эффекты, могут иметь специфические особенности, отличающие их от массивных материалов. В настоящее время наблюдение плавления пленок широко применяется при исследовании фазовых состояний в металлах и сплавах с помощью методов, восходящих к методу Векшинского, а именно, для визуализации границ фазовых равновесий на подложке с градиентом температур [5, 6]. При этом используется свойство пленок изменять свою морфологию при фазовом переходе кристалл-жидкость: кристаллические пленки обычно сплошные или состоят из уплощенных ограненных частиц, а жидкие пленки или такие, которые ранее находились в жидком состоянии, сформированы из островков правильной сферической формы. Это обуславливает различную отражательную способность пленок и отчетливо проявляется в виде границы на подложке с градиентом температур. В дифференциальном варианте метода на подложку наносится несколько пленок, одна из которых может быть эталонной, и разность температур по отношению к температуре плавления эталона измеряется с высокой точностью. Однако было обнаружено, что в металлических пленках на подложке с градиентом температур возможно возникновение двойных границ, связанное со структурными и морфологическими изменениями в предплавильной области [7, 8]. И поэтому для обоснованного применения данного метода необходимы детальные исследования процессов, происходящих при плавлении конденсированных пленок.

Для объяснения размерной зависимости

© С.В. Дукаров, В.Н. Сухов, И.Г. Чурилов, 2009

температуры плавления низкоразмерных объектов разработан ряд теоретических моделей, рассмотрение которых выходит за рамки данной статьи. Следует только отметить, что получаемые при помощи различных подходов выражения, как правило, содержат коэффициент формы, имеющий различные значения для сферической частицы, тонкой цилиндрической нити и пленки с плоскопараллельными границами. Однако если подобные выражения достаточно хорошо описывают плавление малых частиц, находящихся на подложке или в матрице из другого материала, их прямое применение к тонким пленкам является весьма ограниченным, так как свободная пленка, а в большинстве случаев и пленка на подложке, благодаря стремлению поверхностной энергии к минимуму, разбивается при плавлении на отдельные капли, что сопровождается неконтролируемым изменением поверхностной энергии такой системы. Пленка жидкости (исключая метастабильные состояния, типа мыльных пузырей, возможные для жидкостей с очень низкой поверхностной энергией) в стабильном состоянии может существовать только на хорошо смачиваемой ею поверхности. В противном случае энергетически выгодным оказывается распад сплошной пленки на отдельные островки.

Как показывают наблюдения, на практике осуществляются принципиально различные варианты поведения плавящейся пленки на подложке. При хорошем смачивании, как отмечалось выше, при плавлении возможно образование сплошного жидкого слоя, покрывающего подложку. В других случаях на подложке образуются редко расположенные капли существенно различных размеров, при этом размер отдельных капель может в сотни раз превышать толщину исходной пленки, что свидетельствует о переносе значительных объемов вещества на большие расстояния, которое представляется возможным только по механизму жидкого течения. Кроме того, в определенных условиях наблюдаются и эффекты кинетического характера, как, например, увлечение капель фронтом плавления при нагреве подложки с градиентом температур [5, 6, 8].

В определенных условиях, например, для контактных систем типа металл – углерод, при плавлении сплошных пленок различной толщины на подложке наблюдается образование набора отдельных частиц в нешироком интервале размеров, примерно равномерно заполняющих поверхность подложки. Обычно форма образующихся частиц представляет сферический сегмент, распределение их по размерам характеризуется одним максимумом, а характерный размер оказывается больше толщины исходной пленки примерно на порядок. Подобные системы, то есть, ансамбли примерно одинаковых малых частиц на подложке, представляют интерес как для фундаментальных исследований, так и для технологических приложений, и поэтому оправдано дальнейшее их исследование.

Методика эксперимента

В качестве объектов исследований были выбраны пленки олова и висмута, которые в массивном состоянии и в виде островковых пленок не смачивают аморфный углерод [6, 9, 10], используемый в качестве подложки.

Образцы препарировались в вакууме 10^{-3} – 10^{-5} Па путем термического испарения на протяженную металлическую или стеклянную подложку, находящуюся при комнатной температуре. Толщины пленок контролировались в процессе осаждения металлов при помощи кварцевого резонатора и находились в пределах 50–1000 нм. После выполнения микроскопических исследований массовая толщина островковых пленок уточнялась, исходя из распределения частиц по размерам. Между подложкой и испарителем металла находились специальные подвижные экраны, что позволяло в одном эксперименте, то есть в идентичных условиях, получать на одной металлической подложке несколько пленок различной толщины, а на стеклянной – пленку с плавным градиентом толщины. После завершения конденсации на подложке создавался градиент температуры с помощью нагревателя, размещенного на одном ее конце. Для измерения температуры использовались хромель-алюмелевые термопары, прикрепленные через равные расстояния к обратной стороне подложки. В области границы плавления градиент температуры составлял 2,2 К/мм на металлической подложке и 10 К/мм на стеклянной. Нагрев осуществлялся примерно в течение 30 минут до установления постоянного распределения температур вдоль подложки. Далее, после охлаждения до комнатной температуры полученные образцы извлекались из вакуумной камеры и исследовались в растровом электронном микроскопе JEOL JSM-840 и при помощи металлографического микроскопа МИМ-8м для выяснения изменений в морфологической структуре пленок в зависимости от их толщины и температуры, до которой они были нагреты.

Результаты и их обсуждение

Вследствие нагрева подложки с пленкой на ней в зависимости от температуры формируются области с различной микроструктурой и, следовательно, обладающие различным светорассеянием. В настоящем исследовании для пленок олова и висмута различной толщины в окрестности температуры плавления металла обнаружено существование трех таких областей и, соответственно, наличие двух границ, их разделяющих. На рис. 1 приведен фотоснимок участка металлической подложки с пленками олова

различной толщины вблизи температуры плавления Sn. Как можно видеть из рисунка, при нагреве на подложке для пленок различной массовой толщины (t_m) отчетливо наблюдаются две границы, расстояние между которыми, а, соответственно, и температурный интервал, изменяется с толщиной. При этом высокотемпературная граница (T_s) является четкой и ее положение не зависит от t_m, в то время как вторая граница (T_d), находящаяся при меньшей температуре, размыта и с уменьшением массовой толщины смещается в область более низких температур.

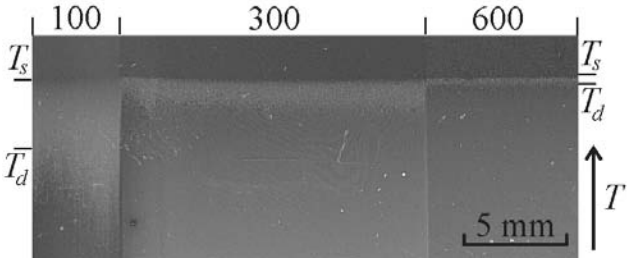

Рис. 1. Фотография пленок олова на подложке с градиентом температур. Массовые толщины пленок (в нм) указаны сверху напротив соответствующих областей. Обозначены границы плавления T_s и распада пленки T_d.

В результате микроскопических исследований пленок в указанных областях обнаружены существенные различия в их микроструктуре. Микроснимки пленок олова с массовой толщиной 600 нм, соответствующие различным температурам подложки, приведены на рис. 2. Как видно из рисунка, со стороны границы, соответствующей более низкой температуре, т.е. при $T < T_d$, пленка является сплошной (рис. 2а), что характерно для кристаллической структуры. Со стороны более высокотемпературной границы, т.е. выше T_s , пленка состоит из островков, имеющих округлую форму, характерную для жидкого состояния (рис. 2г). В промежутке между этими границами наблюдаются различные стадии распада исходной сплошной пленки, который осуществляется сначала как разрывы, затем в виде лабиринтной структуры с постепенным переходом в островковую пленку, состоящую из округлых, преимущественно плоских частиц неправильной формы (рис. 2б, в). Видимая на подложке граница со стороны более низкой температуры T_d соответствует началу этого распада.

Наглядно изменения микроструктуры вблизи температуры плавления пленки и последовательные стадии ее распада хорошо прослеживаются на стеклянной подложке с пленкой олова, толщина которой меняется в направлении, перпендикулярном температурному градиенту, т.е. в условиях, когда различные толщины и различные фазовые состояния могут одновременно рассматриваться в поле зрения микроскопа. На приведенном на рис. 3 растровом электронно-микроскопическом снимке видно, как исходная сплошная пленка (внизу) начинает распадаться на островки (выше T_d), которые затем, проходя через температуру T_s приобретают округлую форму, характерную для жидкого состояния. На снимке отчетливо прослеживаются обе границы, T_s и T_d (отмечены по краям снимка). Граница T_s, соответствующая более высокой температуре, располагается перпендикулярно вектору температурного градиента и ее положение при толщинах $t_m > 50$ нм постоянно. Вторая граница (T_d), с понижением толщины смещается в сторону меньших температур.

Следовательно, микроскопические исследования указывают на то, что именно граница T_s соответствует плавлению пленок исследованных толщин. Расположенная в области более низких температур размытая граница T_d обозначает начало диффузионного распада сплошной пленки, ее положение определяется толщиной, а также условиями конденсации, последующего нагрева и отжига [7]. Для пленок, полученных в одном эксперименте, разность температур между границей плавления и границей разрушения пленок в первом приближении обратно

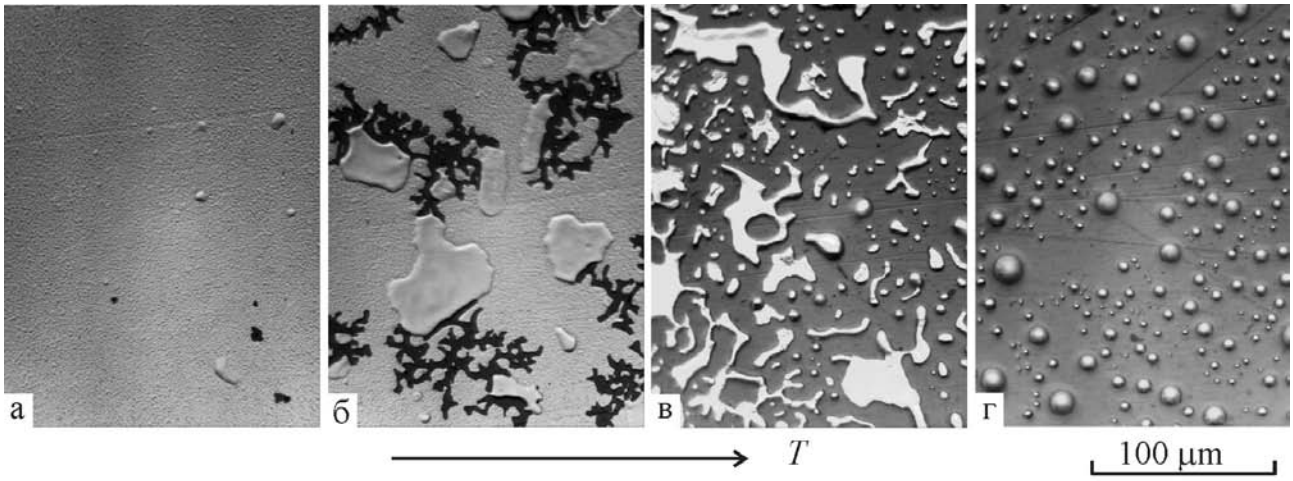

Рис. 2. Микроснимки пленок олова толщиной 600 нм при различных температурах: а) 228°С, сплошная поликристаллическая пленка; б) 230°С, в) 231°С – последовательные стадии распада пленки; г) 232°С – расплавленная пленка.

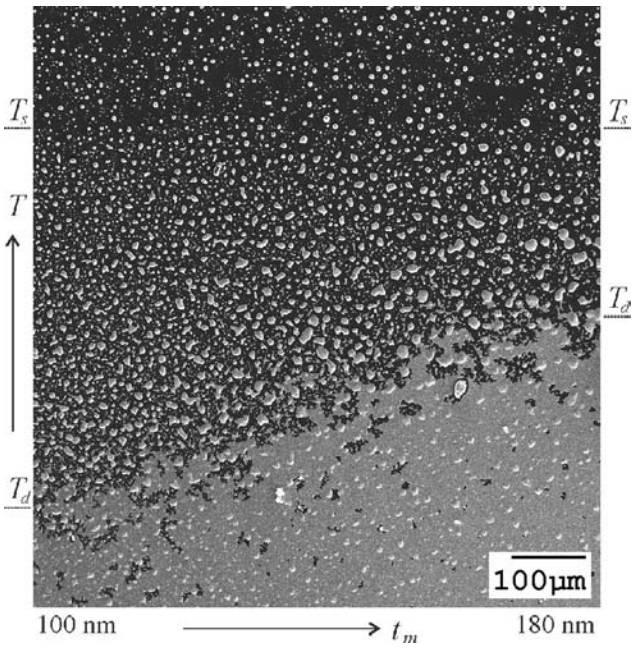

Рис. 3. Электронно-микроскопический снимок пленки олова переменной толщины на углеродной подложке с градиентом температур.

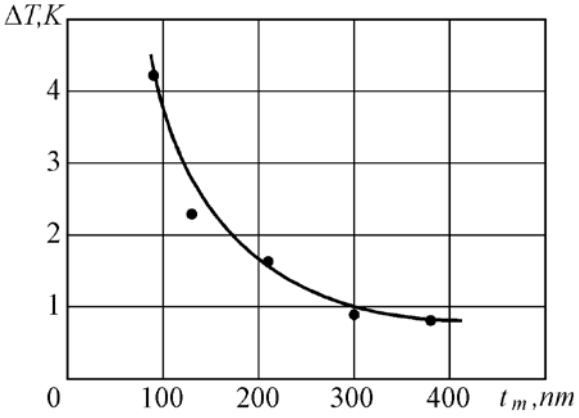

Рис. 4. Зависимость смещения температуры распада пленки относительно температуры ее плавления $\Delta T = T_s - T_d$ от массовой толщины пленки олова на углеродной подложке.

пропорциональна их массовой толщине (рис. 4).

В пленках висмута при их плавлении на углеродной подложке с градиентом температур также наблюдается образование двойных границ. Как показывают микроскопические исследования, распад сплошных пленок висмута толщиной 200 и 400 нм на отдельные островки начинается ниже температуры плавления на 8 K и 4 K соответственно.

Таким образом, выполненные исследования показывают, что основной причиной возникновения большого количества частиц при плавлении металлических пленок на подложке с градиентом температур при достаточно медленном нагреве является то, что они разбиваются на отдельные островки еще в твердом состоянии, что, по-видимому, и препятствует их дальнейшему слиянию. Если же разбиение пленки до плавления не происходит, на подложке в зоне плавления образуется сплошной жидкий слой и становится возможным собирание материала пленки в очень большие капли или увлечение капель расплава движущимся фронтом плавления во время нагрева. На основании полученных результатов также можно указать, что при плавном нагреве пленок, которые не смачивают подложку, их плавление следует, вероятно, рассматривать как плавление отдельных частиц, формирующихся в результате разрушения пленки как плоскопараллельного образования фактически задолго до появления жидкой фазы.

В заключение авторы выражают благодарность профессору Н.Т. Гладких за обсуждение полученных результатов.

1. Takagi M. Electron-diffraction study of liquid-solid transition of thin metal films // J. Phys. Soc. Japan.- 1954.- Vol.9.- P.359-363.
2. Палатник Л.С., Комник Ю.Ф. Исследование температуры плавления тонких конденсированных слоев Sn и Bi // Физика металлов и металловедение. - 1960.- Т.9.- С.374-378.
3. Lai S.L., Guo J.Y., Petrova V., Ramanath G., Allen L.H. Size-dependent melting properties of small tin particles: Nanocalorimetric measurements // Phys. Rev. Letters. – 1996.– V.77.– P. 99–102.
4. Minote M. In-situ observation of melting of fine lead particles by high-resolution electron microscopy. Surface Science.– 1999.– v. 442. P.953–958.
5. Гладких Н.Т., Кунченко А.В., Лазарев В.И., Самсоник А.Л., Сухов В.Н. Исследование диаграмм плавкости с использованием двухслойных пленок // Металлофизика и новейшие технологии. - 1995. - Т. 17, № 3. - С. 54-60.
6. 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 пленках (монография). Харьков, ХНУ им. В.Н.Каразина, 2004, 276 с.
7. Чепурная Л. Н., Крышталь А.П., Богатыренко С.И., Колендовский М.М., Гладких Н.Т. Морфологическая структура пленок Bi/C вблизи температуры плавления // Физическая инженерия поверхности. – 2007, том 5, №1-2. – С.79-83.
8. Сухов В.Н., Чурилов И.Г. Внутренний размерный эффект плавления в слоистых пленочных системах эвтектического типа // Адгезия расплавов и пайка материалов. – 2008. – № 41.
9. Чижик С.П., Гладких Н.Т., Ларин В.И., Григорьева Л.К., Дукаров С.В. Размерные эффекты при смачивании в ультрадисперсных системах // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1985. – № 12. – С. 111–121.
10. Найдич Ю.В. Контактные явления в металлических расплавах. – Киев: Наук. думка, 1972. – 196 с.