

К 200-летию
Харьковского национального
университета имени В. Н. Каразина

Поверхностные явления и фазовые превращения в конденсированных пленках

*Под редакцией профессора
Н. Т. Гладких*

Харьков 2004

УДК [536.42+532.64]:539.216.2

ББК 22.37

Г52

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** / Под ред. проф. Н. Т. Гладких.– Харьков: ХНУ имени В. Н. Каразина, 2004.– 276 с.
ISBN 966-623-243-X

Обобщаются исследования поверхностных явлений и фазовых превращений в конденсированных пленках. Подробно рассмотрены особенности проявления размерного эффекта при формировании и в уже сформировавшихся островковых пленках, связанные с образованием, температурной и размерной устойчивостью жидкой, аморфной и различных кристаллических фаз. Приводятся обширные результаты по размерной и температурной зависимости поверхностной энергии; смачиванию малыми частицами поверхности твердых тел, свободных тонких пленок и пленок на подложках при различном характере физико-химического взаимодействия. Рассматриваются исследования ряда бинарных фазовых диаграмм при помощи нового метода, позволяющего впервые визуализировать всю или необходимую часть диаграммы на одном образце и проследить за ее эволюцией с изменением характерного размера. Обсуждаются особенности структурного состояния малых частиц.

Для специалистов в области физики твердого тела, физики пленок, поверхностных явлений и фазовых превращений, а также студентов старших курсов физических и физико-технических специальностей.

Рецензент: академик НАН Украины Н. Г. Находкин

Рекомендовано к печати Ученым советом Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина 26 марта 2004 г., протокол № 4

ISBN 966-623-243-X

© Харьковский национальный университет
имени В. Н. Каразина, 2004

© Н. Т. Гладких, С. В. Дукаров, А. П. Крышталь,
В. И. Ларин, В. Н. Сухов, С. И. Богатыренко, 2004

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	4
Глава 1. Фазовый размерный эффект	7
1.1. Условия фазового равновесия в нанодисперсных системах.....	8
1.2. Простейшие типы фазовых диаграмм для образцов малых размеров чистых компонентов.....	11
1.3. Размерные и примесные эффекты при фазовых превращениях в конденсированных пленках	16
Выводы.....	56
Глава 2. Поверхностная энергия наночастиц	57
2.1. Размерная зависимость поверхностной энергии наночастиц.....	58
2.2. Экспериментальные основания определения поверхностной энергии наночастиц.....	64
Выводы.....	84
Глава 3. Смачивание в конденсированных пленках	85
3.1. Размерный эффект при смачивании.....	88
3.2. Смачивание в системах островковый конденсат – тонкая пленка – подложка.....	103
3.3. Смачивание тонких свободных пленок	108
3.4. Смачивание в переохлажденных островковых конденсатах	116
Выводы.....	127
Глава 4. Образование и переохлаждение при кристаллизации жидкой фазы в островковых конденсатах	128
4.1. Механизм конденсации при формировании островковых пленок.....	130
4.2. О физической природе граничной температуры смены механизма конденсации	132
4.3. Предельное переохлаждение при кристаллизации жидкой фазы.....	139
4.4. Особенности фазового превращения жидкость – кристалл в островковых пленках.....	152
Выводы.....	164
Глава 5. Фазовые диаграммы и переохлаждение при кристаллизации в двухкомпонентных пленках	165
5.1. Исследование бинарных фазовых диаграмм с использованием конденсированных пленок.....	165
5.2. Переохлаждение при кристаллизации в двухкомпонентных пленках.....	192
5.3. Понижение температуры плавления и переохлаждения при кристаллизации в слоистых пленочных системах.....	206
Выводы.....	221
Глава 6. Особенности структурного состояния малых частиц.....	223
6.1. Изменение параметра решетки и поверхностное давление в нанобъектах.....	224
6.2. Эффект «отрицательного» давления	232
6.3. Вакансионный размерный эффект	236
6.4. Диффузионная активность в наночастицах	253
Выводы.....	256
Заключение	257
Литература.....	259

ПРЕДИСЛОВИЕ

Конденсированные в вакууме пленки в силу самой своей природы, связанной с малостью характерного размера и чрезвычайной чувствительностью к физико-технологическим условиям получения, позволяют изменять свои свойства в таких широких пределах и наблюдать такие процессы и явления, которых традиционными методами на макроскопических образцах нельзя достичь или которые в принципе для них не могут быть реализованы. Это и обуславливает большой интерес исследователей и технологов к использованию пленок в научных разработках и применение их в новейших быстро развивающихся технологиях. В то же время именно с этими особенностями и связаны большие трудности воспроизводимости состояний и свойств таких объектов, обеспечения стабильности материалов, устройств и приборов, создаваемых на их основе. Следствием этого является то, что большой экспериментальный материал, накопленный исследователями за последние 20–30 лет, содержит ряд противоречий и неточностей и зачастую не дает однозначного ответа на важные вопросы, что и приводит к соответствующим трудностям при их практическом использовании.

И если до 80-х годов двадцатого века появлялись работы [1–4], в которых предпринимались попытки систематизировать и с единых позиций рассмотреть огромный накопленный материал по изучению конденсированных пленок, то в последние десятилетия из-за бурного расширения и углубления специализации в силу огромного объема разнообразной информации это представляется практически не реальным. Поэтому предпринимались попытки обобщения по отдельным определенным быстро развивающимся направлениям [4–15].

Данная работа относится к работам указанного типа. В ней рассматриваются поверхностные явления и фазовые превращения в конденсированных пленках (главным образом металлов и бинарных сплавов), формирующихся по островковому механизму, а именно по механизму Фольмера – Вебера. При этом, когда речь идет о фазовом состоянии и поверхностных явлениях, то имеются в виду такие характерные размеры (радиус частиц или толщина в островковых и сплошных пленках соответственно), применительно к которым еще правомерно говорить о таких характеристиках фаз, как температура плавления, температура полиморфного превращения, поверхностная энергия, параметр решетки и т. д., которые используются при описании макроскопических фаз, но естественно уже с учетом их размерной зависимости. Строго говоря, область размеров, соответствующая малым частицам, до сих пор точно не определена.

Причем наибольшие дискуссии вызывает вопрос о границе или размере соответствующем переходу между малыми частицами и кластерами. В настоящей работе согласно [14–17] принято, что малым частицам соответствуют частицы, содержащие более 10^3 атомов, что соответствует размерам 1,5–2 нм. Таким образом, область рассмотрения исследований конденсированных пленок ограничена как по механизму их формирования, так и по характерному размеру. Однако следует отметить, что в работе также обсуждаются данные, относящиеся и к сплошным пленкам, сформировавшимся по островковому механизму.

Анализируемые в работе исследования конденсированных пленок обсуждаются с двух сторон. С одной стороны, рассматриваются исследования, направленные на выделение роли размерного эффекта среди других факторов, связанных с физико-технологическими условиями препарирования при таких процессах, как плавление – кристаллизация, при полиморфных превращениях, при образовании аморфной фазы (глава 1); при смачивании в островковых пленках с учетом различного характера физико-химического взаимодействия с подложкой (глава 3); при формировании и температурной устойчивости жидкой фазы ряда веществ на различных подложках (глава 4); при изменении параметра решетки в малых частицах в островковых пленках (глава 6).

С другой стороны, обсуждаются работы, в которых исследование роли размерного фактора при фазовых превращениях и поверхностных явлениях используются для получения новой информации, важной для физики поверхности и поверхностных явлений, для теории и практики кристаллизации. Так, в главе 2 анализируются полученные сведения и их обобщение о поверхностной энергии в твердой фазе, о ее температурной и размерной зависимости, а в главе 4 – применение островковых вакуумных конденсатов для определения предельного переохлаждения при гомогенной кристаллизации.

В то же время в главе 5 такой двухсторонний подход базируется на новом методе изучения бинарных фазовых диаграмм, основанном на использовании конденсированных пленок переменного состава и переменного состояния и позволяющем впервые визуализировать фазовые диаграммы.

Завершает обсуждение и анализ исследований поверхностных явлений и фазовых превращений в островковых пленках глава 6, где на базе накопленных экспериментальных данных рассматриваются работы, в которых предпринимаются попытки использования вакансионного механизма, основанного на увеличенной по сравнению с макроскопическими образцами концентрации вакансий в наноразмерных образцах, для описания особенностей струк-

турного состояния и некоторых свойств наночастиц и материалов на их основе.

По обсуждаемым вопросам, связанным с поверхностными явлениями и фазовыми превращениями в конденсированных пленках, накоплен обширный материал, и эти исследования интенсивно развиваются. Авторы не претендуют на всеобъемлющий анализ и обсуждение имеющихся публикаций на эту тему, и естественно, что наиболее полно представлены составляющие основу работы результаты исследований авторов, выполнявшихся на протяжении достаточно длительного периода времени в лаборатории физики тонких пленок Харьковского университета.

Появление настоящей монографии было бы невозможно без постоянной поддержки исследований конденсированных пленок академиком Н. Г. Находкиным, по предложению которого и была начата работа над ней. Он также тщательно прорецензировал первоначальный и окончательный варианты рукописи и высказал ряд существенных замечаний, учтенных авторами. За все это авторы выражают ему свою искреннюю признательность.

ГЛАВА 1

ФАЗОВЫЙ РАЗМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ

В образцах малых размеров, к которым относятся получаемые различными методами островковые и сплошные пленки, дисперсные порошки и тончайшие нити, наблюдается изменение температур фазовых переходов (например, понижение температуры плавления, смещение температур полиморфных превращений) в зависимости от характерного размера (толщины – для сплошных пленок и радиуса – для островков, частиц порошков и нитей). При определенных условиях в указанных объектах происходит образование и стабилизация фаз, вообще не наблюдаемых в массивных образцах.

Отличия в фазовом состоянии малых образцов, получивших в последнее время название нанообъектов, по сравнению с массивными могут быть обусловлены различными причинами, т. е. иметь разную природу. Если, например, островковые или сплошные пленки и дисперсные порошки получаются путем конденсации при больших переохлаждениях и пересыщениях, то определяющими могут оказаться условия получения и в первую очередь именно кинетика процесса конденсации в силу недостаточной диффузионной подвижности конденсирующихся частиц. Если же конденсация осуществляется при достаточно высоких температурах, обеспечивающих необходимую для установления равновесия диффузионную подвижность, то определяющим будет именно малость характерного размера. При этих условиях конденсации в пленках устойчивой будет фаза, обладающая минимальной свободной энергией. Такие пленки могут быть либо сплошными, уже начиная с монослоя, либо состоять из отдельных изолированных частиц (островков). Характер конденсированной пленки (сплошная или островковая) определяется соотношением между величинами поверхностной энергии вещества пленки (σ_c), подложки (σ_u) и межфазной энергии границы пленка – подложка (σ_{cu}). При $\sigma_c + \sigma_{cu} < \sigma_u$ уже начиная с монослоя в процессе конденсации образуется сплошная пленка. Если $\sigma_c + \sigma_{cu} > \sigma_u$, то в начальный период образуются отдельные изолированные островки конденсированной фазы (жидкой или кристаллической) и в дальнейшем происходит их рост, т. е. формируется островковая пленка. Лишь по достижении определенной средней толщины (так называемая критическая толщина), зависящей от кинетики процесса конденсации, возникают контакты между отдельными островками и происходит переход к формированию сплошной пленки.

При конденсации в условиях достаточной диффузионной подвижности в начальный период возникает конденсированная фаза (жидкая или кристаллическая), равновесная при данной температуре и размерах. С увеличением характерного размера (например, толщи-

ны) она может переходить в другую (кристаллизация жидкой фазы, полиморфный переход), не обязательно равновесную в массивных образцах фазу. При данной температуре и размере устойчивой будет та фаза, из возможных для данного вещества, которая обладает минимальной свободной энергией. Следовательно, для предсказания последовательности фазовых переходов с увеличением размера необходимо знание свободной энергии возможных фаз. Это можно сделать путем соответствующих теоретических расчетов, исходя из первых принципов. И такие расчеты различными методами дают хорошее соответствие с экспериментальными результатами, например, для инертных газов. Однако для металлов при характерном размере образцов, превышающем несколько нанометров, такие расчеты весьма сложны и к настоящему времени ограничены.

В силу изложенного представляется оправданным применение для описания последовательности фазовых переходов с изменением характерного размера в малых образцах традиционного термодинамического подхода, основанного на учете вклада поверхности в общую свободную энергию таких объектов. Естественно, что указанный подход возможен при таких размерах нанообъектов, при которых еще имеет смысл разделение свободной энергии на объемное и поверхностное слагаемые с учетом их размерных зависимостей. Как известно, это возможно при характерном размере нанообъектов, обычно большем примерно 15 Å. Это тем более правомерно, поскольку, как будет видно из дальнейшего изложения, например, характер фазового перехода жидкость – кристалл изменяется лишь при уменьшении размеров до примерно такого значения. Именно такой подход, исходя из термодинамики Гиббса [1], впервые был использован в работе [2] для описания понижения температуры плавления и смещения температуры полиморфных превращений в образцах малых размеров, а в работе [3] – для объяснения понижения температуры плавления мелких кристалликов и в дальнейшем получил развитие в работах [4–16]. Отдельные результаты этих работ нашли отражение в ряде монографий [17–23].

1.1. Условия фазового равновесия в нанодисперсных системах

Для нанодисперсных систем, к которым относятся и конденсированные в вакууме пленки, свободная энергия в общем случае может быть представлена в виде суммы [8–10]

$$F = F_V + \Delta F_n + \Delta F_g + \Delta F_{np.} + \Delta F_{эм.}, \quad (1.1)$$

где F_V и ΔF_n – объемное и поверхностное слагаемые свободной энергии соответственно. При вычислении ΔF_n для мелкодисперсных поликристаллических пленок надо учитывать наряду с поверхностной

энергией свободных поверхностей также межзеренную поверхностную энергию, которая согласно [17] равна

$$\sum \omega_{ik} \sigma_{ik}$$

(здесь ω_{ik} – площадь поверхности контакта i -го и k -го зерен пленки, σ_{ik} – соответствующая межзеренная энергия), а для пленок на подложке – межфазную энергию границы пленка – подложка [9].

Процесс получения высокодисперсных систем может протекать при больших пересыщениях и значительных переохлаждениях, вызывающих возникновение различного типа неравновесных дефектов (вакансии, дислокации, дефекты упаковки), микродеформаций, приводящих к увеличению свободной энергии, что и учитывается слагаемым ΔF_g .

Поскольку процесс конденсации происходит обычно в вакууме или в соответствующей атмосфере, то в конденсаты попадают в большей или меньшей мере примеси. Источниками примесей могут быть также само испаряемое вещество, материал испарителя и подложки, на которой происходит конденсация. Вклад примесей в свободную энергию учитывается слагаемым ΔF_{np} .

Наличие электрических зарядов и магнитных полей приводит к дополнительному изменению свободной энергии, учитываемому слагаемым $\Delta F_{эм}$. Так, например, известно, что образование зародышей конденсированной фазы происходит прежде всего на активных центрах (дефектах) подложки, которые могут иметь электрический заряд. Наличие электрического заряда приводит к изменению свободной энергии частицы [24]. Так, если в центре капельки радиуса r находится частица (ион) радиусом a с электрическим зарядом e , то на расстоянии R от центра капли имеется электрическое поле $E = e/\varepsilon R^2$, где ε – диэлектрическая проницаемость капли. Вследствие поляризации, обусловленной электрическим полем, свободная энергия на единицу объема уменьшается на величину $(\varepsilon - 1)E^2/8\pi$. Полное изменение свободной энергии капли получается в результате интегрирования этого выражения по объему капли:

$$\Delta F_{эм} = -\int_{\alpha}^r \frac{\varepsilon - 1}{8\pi} \cdot \frac{e^2}{\varepsilon^2 R^4} 4\pi R^2 dR = -\frac{1}{2} e^2 \left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right) \cdot \left(\frac{1}{\alpha} - \frac{1}{r}\right) \cdot \frac{1}{\varepsilon} = e^2 \frac{1 - \frac{1}{\varepsilon}}{2r\varepsilon} + \text{const.}$$

Естественно, что приведенное представление свободной энергии высокодисперсных систем имеет несколько формальный характер. Достаточно указать, что та же поверхность представляет собой двумерный дефект. Аналогично примеси, особенно одноатомные, это точечные дефекты. В связи с последним необходимо обратить особое внимание на трудности, связанные с разделением вклада то-

чечных примесных дефектов и вакансий (как равновесных, так и неравновесных), поскольку само формирование пленок сопровождается конденсационно-стимулированной диффузией. Однако, как видно будет из дальнейшего, указанный подход оказывается очень удобным при анализе реальных систем. В частности, когда удастся свести к минимуму роль примесных дефектов, то возможно получить интересную информацию о роли и вкладе вакансий.

Строгую количественную оценку влияния всех слагаемых, фигурирующих в выражении (1.1), оказывающих влияние на фазовое состояние высокодисперсных систем и определяющих его отличие от массивных образцов, произвести сложно. Однако при полуколичественном термодинамическом рассмотрении можно оценить их роль.

Как видно из (1.1), переход к объектам малых размеров может сопровождаться изменением их свободной энергии по сравнению с массивными образцами и, соответственно, приводить к возможному изменению условий термодинамического равновесия, т. е. к смещению температур фазовых переходов или к появлению новых фаз, вообще не известных в массивных образцах.

Если ограничиться учетом влияния только малости размера образцов, т. е. размерного фактора, учитываемого слагаемым ΔF_n , то в простейших случаях можно предсказать фазовое состояние объекта при заданных параметрах (температура, размер). Так, например, если в массивных образцах при какой-то температуре устойчива фаза 1 (рис. 1.1а), т. е.

$$F_{V,1} < F_{V,2}, \quad (1.2)$$

то для малых образцов вследствие возрастания роли поверхностной энергии при выполнении неравенства

$$\left(\frac{A\sigma}{V}\right)_2 < \left(\frac{A\sigma}{V}\right)_1 \quad (1.3)$$

может оказаться, что при определенных размерах

$$F_{V11} + \left(\frac{A\sigma}{V}\right)_1 > F_{V12} + \left(\frac{A\sigma}{V}\right)_2, \quad (1.4)$$

т. е. вместо фазы 1 устойчивой будет фаза 2 (рис. 1.1б). Здесь σ и A – удельная поверхностная энергия на границе малого образца с вакуумом (или с собственным паром, или с какой-то средой) и площадь поверхности образца объемом V . При этом под σ в выражении (1.4) для случая кристаллического состояния подразумевается значение, усредненное по всем граням, ограничивающим малый образец, т. е. $\sigma = \sum A_i \sigma_i / \sum A_i$.

Из условия равновесия

$$F_{V_1,1} + \left(\frac{A\sigma}{V} \right)_1 = F_{V_1,2} + \left(\frac{A\sigma}{V} \right)_2 \quad (1.5)$$

может быть определен критический размер, по достижении которого происходит переход от равновесной в массиве фазы 1 к фазе 2, которая при дальнейшем уменьшении размера будет равновесной при данной температуре (рис. 1.1б).

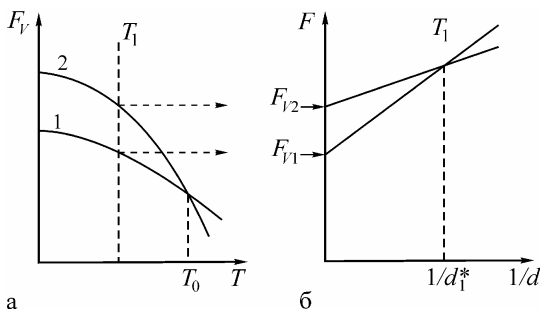


Рис. 1.1. Зависимость свободной энергии фаз 1 и 2 от температуры для массивных образцов (а) и от характерного размера для малых образцов (б) при фиксированной температуре

1.2. Простейшие типы фазовых диаграмм для образцов малых размеров чистых компонентов

Если воспользоваться тем, что при небольших отклонениях от равновесной температуры (T_0) фазового перехода первого рода между фазами 1 и 2 в массивных образцах

$$\Delta F_{V_1,2} = \frac{\Delta T}{T_0} \cdot \lambda, \quad (1.6)$$

то из условия равновесия (1.5) в виде

$$\Delta F_{V_1,2} = \Delta \left(\frac{A\sigma}{V} \right)_{12} \quad (1.7)$$

следует для относительного изменения температуры фазового перехода в образцах малых размеров выражение

$$\frac{\Delta T}{T_0} = \frac{1}{\lambda} \cdot \Delta \left(\frac{A\sigma}{V} \right)_{12}. \quad (1.8)$$

Для образцов с характерным размером d это выражение преобразуется к виду

$$\frac{\Delta T}{T_0} = \left(\frac{\Delta\Omega}{\lambda} \right)_{12} \frac{K}{d}. \quad (1.9)$$

Здесь $\Delta\Omega$ – разность поверхностных энергий фаз 1 и 2; λ – теплота перехода; $\Delta T = T_0 - T$, где T – температура фазового перехода в образцах малых размеров; K – коэффициент формы, равный 6, 4 и 2 для сферических частиц порошка и островков в пленке, тонкой цилиндрической нити и пленки с плоскопараллельными границами соответственно.

Из выражения (1.9) следует, что величина и знак $\Delta T/T_0$ определяются величиной $\Delta\Omega$, которая, в свою очередь, зависит от среды, окружающей образец малых размеров. При этом возможны два предельных случая, соответствующие малому образцу в вакууме и образцу в твердой матрице, которую он полностью «смачивает». При этом предполагается, что температура плавления матрицы значительно выше температуры плавления вещества образца.

Если образец малых размеров находится в вакууме, тогда при плавлении $\Delta\Omega = \sigma_s - \sigma_l > 0$, поскольку поверхностная энергия жидкой фазы (σ_l) всегда меньше поверхностной энергии кристаллической (σ_s). Следовательно, $\Delta T/T_0 > 0$, т. е. имеет место понижение температуры плавления с уменьшением характерного размера образца по сравнению с температурой плавления массивных образцов.

Если вещество образца полностью «смачивает» матрицу, тогда $\Delta\Omega = -(\sigma_s - \sigma_l)$ и выполняется соотношение $\Delta T/T_0 < 0$, т. е. с уменьшением размера температура плавления повышается. Необходимо отметить, что когда образцы малых размеров находятся в твердой матрице, то при их плавлении в отличие от островков на поверхности подложки вследствие изменения объема будет возникать давление, которое обуславливает в соответствии с уравнением Клаузиуса-Клапейрона дополнительное изменение температуры плавления, величина и знак которого зависят от того, сопровождается плавление увеличением или же уменьшением удельного объема и от соотношения соответствующих коэффициентов термического расширения. Однако оценки показывают, что это лишь незначительно скажется на численном значении изменения температуры плавления, знак и величина которого определяется в основном величиной $\Delta\Omega$.

Для полиморфных превращений из условия равновесия также следует, что с уменьшением размеров возможен переход к фазе, имеющей меньшую поверхностную энергию на границе с вакуумом или на границе с полностью «смачиваемой» матрицей.

Для упрощения рассмотрения ограничимся случаем образования лишь двух кристаллических модификаций, а именно α - с гцк-решеткой

и β -модификации с оцк-решеткой [8, 9, 11]. Хорошо известно, что простейшие грани гцк-структуры имеют меньшую поверхностную энергию, чем оцк-структуры этого же вещества, т. е. $\sigma_\alpha < \sigma_\beta$. Этого достаточно, чтобы указать, какая модификация будет существовать при данных температуре и характерном размере.

Рассмотрим сначала свободные, т. е. находящиеся в вакууме, малые частицы. Предположим, что в массивных образцах при низких температурах устойчива β -фаза, а при высоких α -фаза (рис. 1.2а).

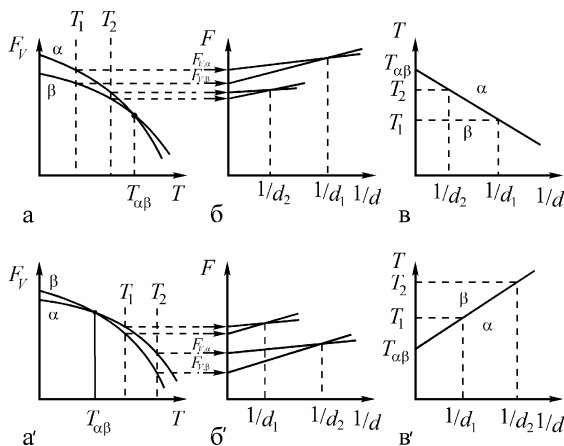


Рис. 1.2. Зависимости свободной энергии от температуры и от размера при фиксированной температуре для α - и β -фаз и температуры α - β перехода от размера частиц для случаев, когда в массивных образцах α -фаза устойчива при высоких (а, б, в) и при низких (а', б', в') температурах [8, 9]

В случае сферических частиц радиуса r отношение площади поверхности к объему $A/V = 3/r$ и полная свободная энергия единицы объема для них $F_V + 3\sigma/r$. С уменьшением радиуса частиц полная свободная энергия α -фазы возрастает медленнее, чем β -фазы, поскольку $\sigma_\alpha < \sigma_\beta$, и при каком-то размере, зависящем от температуры, произойдет переход к α -фазе при температуре $T < T_{\alpha\beta}$. Это наглядно видно из построения на рис. 1.2б, при помощи которого получена зависимость температуры перехода $T_{\alpha\beta}$ от размера, приведенная на рис. 1.2в. Если же α -фаза устойчива при низких, а β -фаза при высоких температурах, то, как видно из рис. 1.2 (а', б', в'), температура перехода $T_{\alpha\beta}$ будет повышаться с уменьшением радиуса частиц.

Если в массивных образцах во всем интервале температур вплоть до температуры плавления термодинамически равновесна β -

фаза, то при переходе к малым образцам возможно образование α -фазы. При этом температура $T_{\alpha\beta}$ -перехода в них может с уменьшением размера либо понижаться, либо повышаться при увеличении или уменьшении соответственно разности объемных слагаемых свободных энергий α - и β -фаз с понижением температуры. Это показано на рис. 1.3 для этих случаев.

Когда во всем температурном интервале в макроскопических образцах стабильна только α -фаза, то в малых образцах с уменьшением их размера вплоть до перехода к жидкой фазе, имеющей меньшую поверхностную энергию, образование β -фазы энергетически невыгодно.

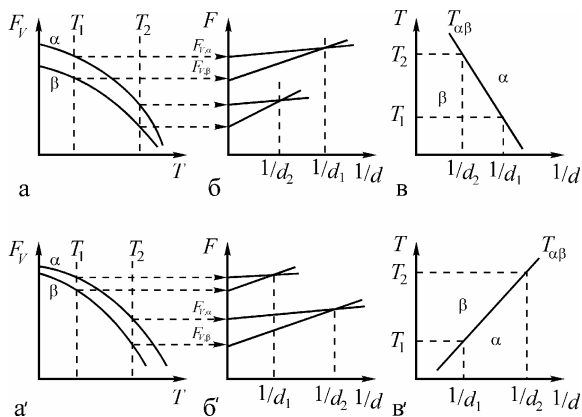


Рис. 1.3. Возможные температурные и размерные зависимости свободной энергии α - и β -фаз и изменения температуры α - β перехода с радиусом частиц при устойчивости в массивных образцах до плавления только β -фазы (а, б, в – соответствует увеличению разности объемных слагаемых свободных энергий α - и β - фаз с понижением температуры и а', б', в' – уменьшению)

Возможные варианты фазовых диаграмм [11] для рассмотренных случаев с учетом размерной зависимости температур плавления соответствующих фаз приведены на рис. 1.4А и рис. 1.5А. Следует отметить, что диаграмма с тройной точкой, изображенная на рис. 1.4А.б, реализуется лишь при $(\Delta\Omega/\lambda)_{\alpha\beta} < (\Delta\Omega/\lambda)_{\alpha\beta}$.

Для частиц, находящихся в полностью «смачиваемой» матрице, образование α - или β -фазы будет определяться поверхностной энергией на границе не с вакуумом, а со средой. При этом очевидно, что межфазная энергия границы β -фазы с полностью «смачиваемой» матрицей будет меньше, чем для границы α -фазы с матрицей. Поэтому, если в массивных образцах устойчива β -фаза, то для частиц,

находящихся в полностью «смачиваемой» матрице, с уменьшением размеров при постоянной температуре нельзя ожидать перехода к α -фазе. И, наоборот, если в массивных образцах устойчива α -фаза, то с уменьшением размера возможен переход к β -фазе. На рис. 1.4В и рис. 1.5В показаны возможные типы фазовых диаграмм для образцов малых размеров в полностью «смачиваемой» матрице при наличии и отсутствии полиморфизма в массивных образцах [11]. Общим для этих диаграмм является то, что знак изменения температуры плавления и полиморфных превращений противоположен соответствующим случаям для свободных образцов.

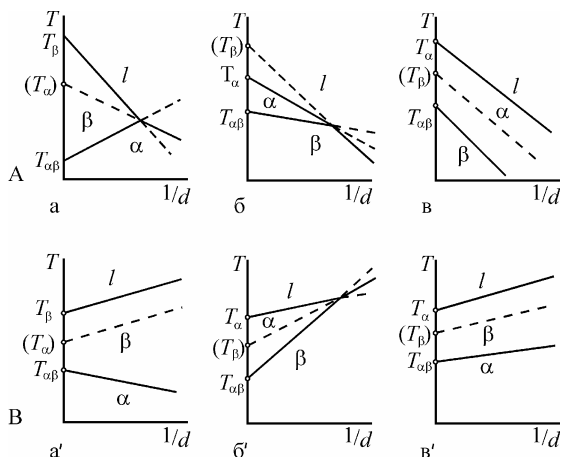


Рис. 1.4. Типы фазовых диаграмм для свободных (A) и находящихся в полностью «смачиваемой» матрице (B) образцов малых размеров при наличии полиморфизма в массивных образцах (T_{α} и T_{β} – температуры плавления α - и β -фаз соответственно, l – жидкая фаза) [11]

При помощи приведенных на рис. 1.4 и рис. 1.5 диаграмм, на которых указаны также размерные зависимости температуры плавления соответствующих фаз, можно описать фазовый состав свободных и находящихся в полностью «смачиваемой» матрице образцов в зависимости от температуры и их размеров при наличии и отсутствии полиморфизма в массивных образцах для рассмотренного простого случая образования лишь α - и β -модификаций. Рис. 1.6 наглядно иллюстрирует последовательность фазовых переходов при увеличении характерного размера образцов при постоянной температуре $T_l < T_{\alpha\beta}$, которые могут наблюдаться, например, в процессе конденсации с ростом островков или толщины в островковых или сплошных пленках соответственно. Следует отметить также, что эти переходы могут

тормозиться, например, последующей резкой закалкой. Однако полученные диаграммы позволяют указать направление протекания фазовых переходов и использованный подход может быть применен и для анализа более сложных случаев.

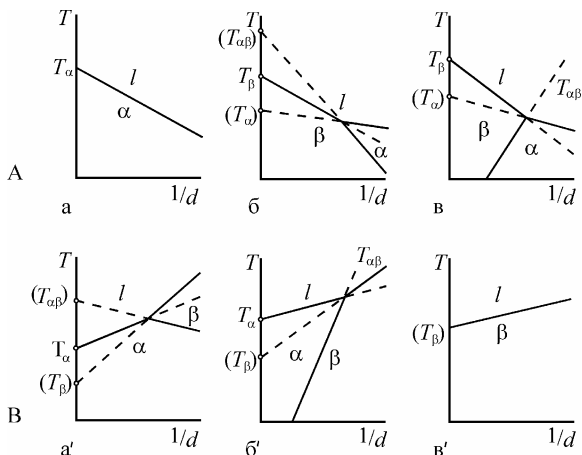


Рис. 1.5. Возможные типы фазовых диаграмм для свободных образцов малых размеров (А) и находящихся в полностью «смачиваемой» матрице (В) при отсутствии полиморфизма в массивных образцах [11]

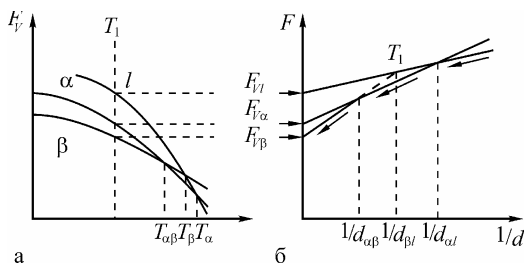


Рис. 1.6. Зависимость свободных энергий α -, β - и жидкой (l) фаз от температуры (а) для массивных образцов и от размера (б) для малых образцов

1.3. Размерные и примесные эффекты при фазовых превращениях в конденсированных пленках

Приведенное выше краткое рассмотрение существующих представлений о влиянии малости характерного размера на изменение

фазового состояния и температуры фазовых превращений, основанное на термодинамическом подходе с учетом возрастающего влияния поверхностной энергии, имеет многочисленные экспериментальные подтверждения, накопленные в результате многолетних исследований различными методами нанобъектов самой разнообразной природы (от отвердевших инертных газов до наиболее тугоплавких металлов и соединений). Указанный подход постоянно получает дальнейшие подтверждения и развитие как с использованием феноменологической термодинамики, так и различных микроскопических представлений.

Так, в работе [25] на основании теоретического анализа влияния размера микрочастиц или тонких пленок с учетом поверхностной энергии для зависимости температуры фазового превращения от размера частиц получено выражение, совпадающее с (1.9). При этом также показано, что температура фазового превращения может понижаться или повышаться в зависимости от знака разности поверхностных энергий соответствующих фаз ($\Delta\Omega$).

С изложенными результатами работ [11, 25] согласуются выводы работы [28], в которой рассмотрено фазообразование в тонком слое с несвободной поверхностью, а именно изучены особенности процесса образования фаз в тонком слое, формирующемся на поверхности подложки с существенно отличающимися параметрами кристаллической решетки. При этом показано, что учет упругой энергии, связанной с отличием параметров кристаллических решеток пленки и подложки, приводит к образованию фазы (аморфной или кристаллической), отличающейся от равновесной в массивных образцах. Если упругие константы новой фазы меньше соответствующих констант в массивном образце, то до некоторой критической толщины формируется новая фаза, а в более толстых пленках – характерная для массивных образцов фаза.

Методом молекулярно-динамического моделирования леннард-джонсовых систем с наружной оболочкой и различной интенсивностью взаимодействия показано [26], что частицы с такой оболочкой могут быть нагреты до температур, превышающих температуру плавления массивных образцов.

В работе [27] предложена статистическая модель простого вещества, атомы которого взаимодействуют посредством парного потенциала Леннарда-Джонса, учитывающая ограниченность системы и конечное число атомов в ней. На примере аргона рассчитаны размерные зависимости температуры плавления, скачка объема, скачка свободной энергии и скачка энтропии при плавлении, а также размерная зависимость параметров критической точки. На основе по-

лученных результатов показано изменение фазовой p - T -диаграммы при уменьшении числа атомов в системе (рис. 1.7).

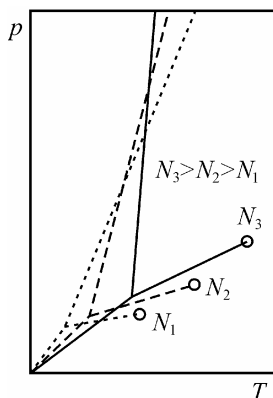


Рис. 1.7. Качественная картина зависимости фазовой p - T -диаграммы аргона от числа атомов в системе [27]

Накопленные результаты в значительной мере уже нашли отражение и соответствующую интерпретацию в имеющихся монографиях и обзорах. Тем не менее многие вопросы, связанные с особенностями фазового состояния и фазовых превращений в тех же конденсированных пленках ряда веществ, не имеют однозначного решения и, соответственно, адекватного объяснения. Достаточно указать на фигурирующее в некоторых монографиях утверждение о стабилизации в конденсированных пленках и малых частицах фаз высокого давления, которое непосредственно не следует из накопленных экспериментальных данных. При этом сказанное относится не только к пленкам веществ, имеющих в массивных образцах сложную кристаллическую структуру с образованием ряда кристаллических модификаций, но и зачастую к пленкам

сравнительно простых веществ с оцк, гцк и гпу-структурой, но являющихся достаточно химически активными.

Такое положение, как уже отмечалось, обусловлено тем, что структура пленок наряду с малостью характерного размера определяется также большим числом физико-технологических параметров, целый ряд из которых зачастую трудно или почти невозможно количественно учесть. Особенно отчетливо это обнаруживается при полиморфных превращения в конденсированных пленках, где и к настоящему времени нет в ряде случаев однозначного понимания природы образующихся фаз. Поэтому ниже рассматривается лишь сравнительно небольшое количество исследований в основном простых веществ, выполненных при достаточно полном контроле физико-технологических параметров, которые благодаря этому допускают более или менее однозначную интерпретацию наблюдаемого отличия в фазовом состоянии от массивных образцов, связанного с изменением температуры плавления, полиморфными превращениями и образованием аморфной фазы.

1.3.1. Изменение температуры плавления нанобъектов

Исследования понижения температуры плавления образцов малых размеров в виде сферических частиц и тонких пленок (экспериментальные и теоретические) имеют многолетнюю историю [2–8].

При этом теоретически указанная проблема была рассмотрена и решена примерно на 50 лет раньше, чем это было сделано экспериментально. Она решалась с использованием различных термодинамических моделей, а также предпринимались многочисленные попытки построения микроскопических теорий. Для сравнения и анализа данных эксперимента более успешным оказался термодинамический подход. Микроскопические теории содержат параметры, которые не всегда определяются экспериментально, что затрудняет их проверку и, соответственно, ограничивает их применение при интерпретации экспериментальных данных.

Впервые задача о температуре плавления малого образца в виде сферической частицы была решена Павловым [2], который из условия равенства химических потенциалов малых жидких и кристаллических сферических частиц радиусом r равной массы, находящихся в равновесии с собственным паром (модель тройной точки), получил

$$\frac{T_s - T_r}{T_s} = \frac{3}{\lambda r} \left(\sigma_s - \sigma_l \left(\frac{\rho_l}{\rho_s} \right)^{1/3} \right), \quad (1.10)$$

где T_s и T_r – температуры плавления массивного образца и частицы радиуса r соответственно, λ – теплота плавления и ρ – плотность кристаллической (s) и жидкой (l) фаз. Это выражение является частным случаем более общего соотношения (1.9).

Другой термодинамический подход, используемый для описания понижения температуры плавления малых частиц, основан на представлении о поверхностном плавлении (приближение скин-слоя). При таком подходе для температуры плавления малой частицы T_r из условия равновесия между кристаллическим ядром радиуса r_s и окружающей его жидкой оболочкой толщиной t_0 [29, 60] получается выражение

$$\frac{T_s - T_r}{T_s} = K \frac{V_s}{\lambda} \left\{ \frac{\sigma_{sl}}{r_l - t_0} + \frac{\sigma_l}{r_l} \left(1 - \frac{\rho_l}{\rho_s} \right) \right\}, \quad (1.11)$$

где $r_l = (r_s + t_0)$ – радиус расплавленной частицы, K – фактор формы, σ_{sl} – межфазная энергия границы кристалл – собственный расплав, V_s – молярный объем. Экспериментальная проверка соотношения (1.11) затруднена, поскольку оно содержит два трудно определяемых подгоночных параметра: t_0 и σ_{sl} . Тем не менее, эта модель используется рядом авторов, например [30–37], при обработке результатов по плавлению островковых пленок.

Альтернативной теорией плавления нанобъектов, в которой толщина жидкого скин-слоя имеет простой физический смысл, является учет влияния поверхностных гетерофазных флуктуаций на

термодинамическое равновесие в системе твердых и жидких частиц равной массы [38]. При таком рассмотрении процесс плавления имеет случайный характер, а наиболее вероятная температура плавления малых частиц определяется соотношением

$$\frac{T_s - T_r}{T_s} = \frac{2}{\lambda} \left\{ \frac{\alpha \sigma_{sl} V_s}{r - b \delta^*} - \frac{\sigma_l}{r} (V_s - V_l) \right\}. \quad (1.12)$$

Коэффициенты $\alpha > 1$ и $b > 1$ учитывают анизотропию поверхностной энергии микрокристаллов и неравновесность их огранки (для равновесной ограненной частицы $\alpha = b = 1$), δ^* – поправка, обусловленная термофлуктуационным механизмом преодоления энергетического барьера при плавлении.

Таким образом, из термодинамического рассмотрения при различных вариантах следует вывод о понижении температуры плавления малых образцов с уменьшением их размера. Из соотношений (1.10) – (1.12) видно, что по экспериментальной зависимости $T_r(r)$ могут быть определены величины поверхностной энергии таких объектов σ_s либо межфазной энергии кристалл – собственный расплав σ_{sl} .

Следует отметить, что существующие микроскопические модели плавления наночастиц также указывают на размерную зависимость $T_r(r)$. В монографии [39] проведен анализ микроскопических теорий размерного понижения температуры плавления, который сводится к выводу лишь о качественном согласии и об ограниченности и даже невозможности их применения для интерпретации экспериментальных результатов на современном этапе.

Экспериментально понижение температуры плавления было впервые обнаружено электронографически в работе [40], в которой сообщалось о снижении температуры плавления в пленках Pb, Sn и Bi толщиной ~5 нм на 41, 30 и 23 К соответственно. Количественно зависимость температуры плавления от размера островков впервые исследована авторами работы [41]. Точка плавления определялась по скачку оптической плотности пленок, а характерный размер островков в них оценивался расчетным путем по весовой толщине и поверхностной плотности частиц, которая находилась из данных о критической толщине. Результаты этой работы носили принципиальный характер, подтвердив гипотезы о зависимости температуры плавления малых образцов от их размера, несмотря на то, что давали скорее качественные, чем количественные, данные и вызвали впоследствии большую полемику [19, 42–44]. Потребовалось не менее 10 лет для появления принципиально нового цикла исследований этого явления, что было обусловлено развитием техники электронографии и электронной микроскопии. В последнее десятилетие интенсивно развиваются также другие методы, например, скани-

рующей нанокалориметрии [45, 46], измерения емкости [73], рентгеновской микроспектроскопии [47], которые позволили исследовать тепловые характеристики (в том числе плавление) островков, состоящих из 10^2 – 10^3 атомов.

Большой цикл экспериментальных исследований начался с работ [48, 49], где был использован электронографический метод *in situ* регистрации плавления тонких пленок Ag и Cu в вакууме $1 \cdot 10^{-9}$ мм рт. ст. В работах [30, 50–53] плавление островков (In, Sn, Pb) в конденсированных пленках регистрировалось по дифракционной картине, а размер и форма определялись электронно-микроскопически. Указанный метод в дальнейшем был усовершенствован в работах [54, 55], где была применена методика сканирующей электронографии, которая состояла в измерении температурной зависимости интегральной интенсивности выбранного дифракционного рефлекса. Были получены данные [32] о размерной зависимости температуры плавления ультрамалых островков золота (диаметр 1,5–2 нм). На рис. 1.8 в качестве примера приведены экспериментальные данные по плавлению островковых пленок Al [56], Au [32, 57, 58] и Pt [59].

Метод сканирующей электронографии впоследствии использовался авторами цикла работ [53, 55, 56, 61], в которых исследовано плавление островков как в пленках чистых металлов (In, Sn, Pb, Bi, Al), так и бинарных сплавов (Bi/Pb, Pb/In) [56]. В работе [61] впервые показано, что характер размерной зависимости температуры плавления островков в пленках сплавов в области составов, отвечающих твердым растворам, такой же, как и в случае чистых компонентов.

В электронографическом методе регистрации момента плавления малых частиц температура плавления соответствует некоторому интервалу их размеров, и поэтому нет однозначной связи между размером отдельной частицы и ее температурой плавления. Однако, несмотря на этот существенный недостаток, результаты работ различных авторов достаточно хорошо коррелируют между собой для целого ряда металлов [33–35, 51–56].

Дальнейший прогресс в изучении размерного эффекта плавления был достигнут благодаря применению различных методов электронной микроскопии, которые позволили наблюдать плавление отдельных наночастиц и, таким образом, однозначно установить связь «температура плавления – размер». В работах [34–36] плавление регистрировалось в светлопольном режиме по моменту превращения формы частиц Pb и Bi из ограненной в сферическую.

Авторами работ [37, 44, 62, 63] для определения момента плавления частиц использовался метод темнопольной электронной микроскопии, в котором изображение малого объекта наблюдения формируется электронами, отраженными от выбранного семейства кри-

сталлографических плоскостей последнего. В момент плавления изображение малой частицы исчезает, поскольку она выходит из отражающего берегового положения. Получены зависимости температур плавления от размеров частиц Bi, Pb [34, 35], Hg, In, Sn [44, 62], In, Sn, Pb, Bi [37], а также бинарных сплавов In-Pb [64].

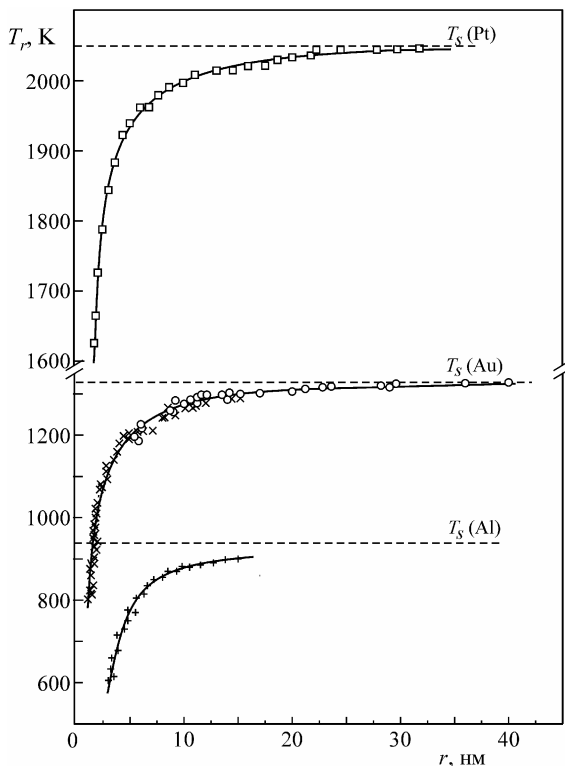


Рис. 1.8. Зависимости температуры плавления от радиуса микро-частиц в островковых пленках платины \square [81]; золота \circ [43, 44], \times [18] и алюминия $+$ [61]

Оригинальный метод был применен авторами работ [57, 58]. Момент плавления частиц Au и Pb в островковых пленках регистрировался по резкому изменению скорости их испарения при постоянной температуре в вакууме непосредственно в электронном микроскопе. Эти результаты хорошо согласуются с данными, полученными позднее электронографической методикой [32].

Анализ корреляции экспериментальных результатов с феноменологическими моделями плавления позволяет получить дополнительную информацию о поверхностной энергии твердых тел. Подробный анализ экспериментальных результатов по плавлению малых частиц, представляющих собой островки в конденсированных пленках различных веществ, в рамках модели тройной точки приведен в главе 2 и поэтому здесь не рассматривается.

На основе модели скин-слоя (уравнение 1.11) по экспериментальной зависимости $T_r(r)$ можно оценить величины межфазных энергий кристалл – собственный расплав для микрочастиц. К такому подходу склоняются авторы значительного количества работ, например [30–33]. Детальный анализ данных по величинам межфазных энергий σ_{sl} , выполненный в работе [65], показал следующее. Величины σ_{sl} , определенные для ряда металлов по (1.11), плохо коррелируют с соответствующими значениями σ_{sl} , полученными из других независимых опытов (например, по максимальному переохлаждению при кристаллизации малых капель либо по измерениям двухгранных углов разориентировки зерен [66, 67]). Толщины жидкого скин-слоя t_0 , найденные как подгоночные параметры из экспериментальных зависимостей $T_r(r)$ для Au [33], In и Sn [55, 56], а также Pb и Bi [34–36], составляют (2–3) нм, т. е. величину, вполне обнаружимую для современной электронной микроскопии. Однако непосредственные наблюдения дифракции медленных электронов на монокристаллах металлов показали отсутствие жидкого (или разупорядоченного) слоя для граней (100), (110) микрокристаллов Pb и граней (110) микрокристаллов Sn даже вблизи температуры плавления [68]. Не был обнаружен скин-слой у малых частиц Pb при $T \approx T_r$ также методом темнопольной микроскопии высокого разрешения [63].

Авторы [56–62] для проверки флуктуационного механизма плавления малых частиц, используя методику сканирующей электронографии, показали, что зависимости $T_r(r)$ для Sn, Pb [61] и Al [62] удовлетворительно описываются выражением (1.12) при значениях параметров: $\alpha = 1,3; b = 3; \sigma_{sl} = 60$ мДж/м² (Sn), $\alpha = 1,3; b = 2,0; \sigma_{sl} = 40$ мДж/м² (Pb), $\alpha = 1,5; b = 3; \sigma_{sl} = 60$ мДж/м² (Al). Поправка δ^* слабо зависит от размера и составляет (0,4–0,6) нм для кристаллов в интервале размеров (3–10) нм. В работе [56] отмечено, что отклонение огранки реальных кристаллических частиц от равновесной усиливает зависимость их температуры плавления от размера. Эффект влияния формы кристаллитов на температуру плавления наблюдался также в [35, 61] для Bi, но выводы авторов этих работ прямо противоположны: плоские пластинки обнаруживают почти обычные точки плавления.

Совершенствование техники высокоразрешающей темнопольной электронной микроскопии в сочетании с методикой *in situ* в ус-

ловиях сверхвысокого вакуума, а также применение новых методов исследования плавления наночастиц (оптические методы [69, 70], метод теневого ионного проектора [71], метод сканирующей нанокалориметрии в сочетании с растровой электронной микроскопией высокого разрешения [46, 72], а также применения сканирующей туннельной микроскопии [74]), позволили получить принципиально новые данные по плавлению малых частиц.

Так, в работе [71] для микрокристаллов свинца обнаружена зависимость их температуры плавления от ориентации граней, а именно, при постоянном размере частиц температура плавления несколько увеличивалась при переходе ориентации граней от (111) к (332), и далее к (221). Этот эффект связывается с разными значениями поверхностной энергии граней, которая обратно пропорциональна их ретикулярной плотности. В работах [69, 70] с использованием оптического метода высокого разрешения для регистрации плавления частиц свинца размером менее 10 нм получены результаты, которые свидетельствовали о наличии разупорядочения поверхностного слоя микрочастицы непосредственно перед моментом их плавления. В этих экспериментах определена зависимость толщины разупорядоченного слоя δ от температуры и размера частиц: δ увеличивается с увеличением температуры, и чем меньше размер частиц, тем при более низких температурах появляется разупорядочение на их поверхности. Авторы этой работы рассматривают наличие разупорядочения у частиц размером менее 10 нм и последующее их плавление как фазовый переход 2-го рода.

Авторы работы [72], используя сканирующую нанокалориметрию в сочетании с высокоразрешающей растровой электронной микроскопией, определили зависимость скрытой теплоты плавления λ от размера наночастиц Sn, получаемых конденсацией на инертную SiN подложку. Установлено, что для частиц Sn размером менее 5 нм величина λ составляет не более 20 % от значения для массивных образцов (рис. 1.9). По данным нанокалориметрических измерений толщина жидкого слоя $t_0 \approx 1,6$ нм, а по результатам электронномикроскопических наблюдений момента плавления наночастиц – 1,8 нм.

Уменьшение теплоты плавления для наночастиц олова наблюдалось с использованием микрокалориметрии в работе [168] при одновременном понижении их температуры плавления. В работе [169] понижение температуры плавления наночастиц олова регистрировалось при помощи дифракции рентгеновских лучей. При этом была также обнаружена анизотропия коэффициента термического расширения, которая связывается с тетрагональным типом решетки олова.

В более поздней работе [46] тем же методом измерена размерная зависимость скрытой теплоты плавления λ для наночастиц In (размер 1–10 нм), конденсированных на подложку SiN. Получено, что величина λ уменьшается от 30 Дж/г для частиц радиусом 10 нм до 10 Дж/г при размерах $\approx 1,5$ нм. Характерно, что зависимость $\lambda(r)$, равно как и зависимость $T_r(r)$, близка к линейной в координатах « $\lambda — 1/r$ ».

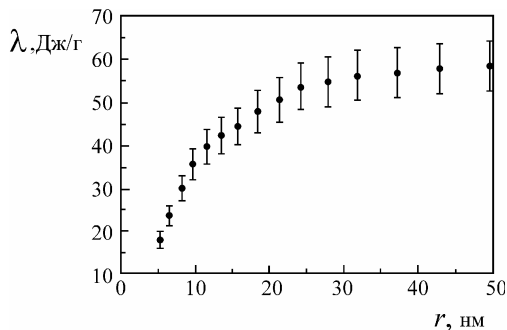


Рис. 1.9. Зависимость скрытой теплоты плавления от размера наночастицы олова по данным нанокалориметрических измерений [72]

В работе [74] прямым наблюдением плавления частиц Pb (область размеров 1–100 нм) в островковых пленках методом темнопольной просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (0,3 нм) с использованием температурной приставки с разрешением 0,1 К получены следующие данные. Показано, что моменту плавления частиц предшествует появление на их поверхности жидкого слоя, ширина которого δ зависит от локальной кривизны частицы, ориентации ее граней и температуры. Было показано также, что кристаллическое ядро вращается с частотой, возрастающей с увеличением температуры. На основании этих результатов развита новая феноменологическая модель поверхностного плавления [74], из которой следует, что толщина расплавленного слоя определяется соотношением

$$\delta = \xi \ln \left(\frac{(\sigma_{sv} - \sigma_{sl} - \sigma_{lv})T_s}{\rho \xi (T_s - T)} \right), \quad (1.13)$$

где ξ – характеристическая длина взаимодействия между граничащими с жидкостью слоями. Принимая изменение свободной поверхностной энергии при плавлении частицы, как разность поверхностных энергий кристаллической частицы и частицы, покрытой расплавленным слоем, авторы [74] получили соотношение между размером частицы r и температурой в виде

$$\frac{T_s - T}{T_s} = \frac{(2\sigma_{sl}/r)(1 - \delta/r)[1 - \exp(-\delta/\xi)] + \{[\sigma_{sv} - \sigma_{lv} - \sigma_{sl}(1 - \delta/r)^2]/\xi\} \exp(-\delta/\xi)}{\rho \lambda (1 - \delta/r)^2}. \quad (1.14)$$

Температура плавления как функция размера частицы определяется из соотношения (1.14) по минимуму разности ($T_s - T$) при заданном размере. В последнем условии состоит физическое различие этой модели и модели плавления в предстении скин-слоя. Т. е., согласно [74] плавление малых частиц представляется как процесс, которому предшествует появление расплавленного слоя на поверхности частицы, но она плавится практически мгновенно при вполне определенной температуре. По полученным данным переходы жидкость \leftrightarrow кристалл составляют рекордно малое время $t \approx 0,04$ с. Решение уравнения (1.14) представляет определенные трудности, но теоретический анализ, проведенный авторами [74], показал, что соотношение (1.14) точнее описывает экспериментальные результаты, чем уравнение Павлова (1.10).

В работе [75] также исследовано плавление и ему предшествующие состояния наночастиц Pb размерами менее 10 нм. Авторами использован метод темнопольной микроскопии высокого разрешения с возможностью фиксации состояния частиц по времени 1/30 с (видеокамера). Эксперименты выполнены по методике *in situ* в вакууме 10^{-9} мм рт. ст. на углеродных пленках. Наблюдали кинетику процесса плавления, а именно последовательность стадий микрокристалл \rightarrow появление разупорядочения (3/30 с) \rightarrow процесс плавления кристаллического ядра (8/30 с) \rightarrow жидкая частица. Было также установлено, что для частиц размером 5,5 нм разница между температурами плавления и кристаллизации составляет 100 К.

Приведенное выше рассмотрение относилось к малым изолированным частицам в островковых пленках на нейтральной несмачиваемой подложке. Эффект снижения температуры плавления наблюдается и для тонких пленок при уменьшении их толщины. Впервые влияние материала подложки на температуру плавления было обнаружено для тонких пленок хлористого серебра толщиной 5–100 Å на подложках в виде фольги из поликристаллических серебра и платины [76]. С использованием электронной микроскопии и анализа интенсивности линий на электронограммах показано понижение температуры плавления пленок с уменьшением их толщины и при этом обнаружено, что переход кристалл – расплав происходит в некотором температурном интервале, расширяющемся с уменьшением толщины. Выяснено, что положение и ширина интервала плавления дают информацию о величине энергии связи между подложкой и пленкой. Позже в работе [77] исследовалось плавление сплошных пленок висмута на стекле, сколах (001) кристаллов NaCl и на слюде методом электросопротивления с последующей электронной микроскопией. Показано, что если вещество пленки плохо смачивает подложку ($\theta > \pi/2$) и после расплавления собирается в отдельные изолирован-

ные сферические капли, то по измерению температуры плавления таких пленок может быть оценена энергия связи пленка – подложка.

Анализ экспериментальных результатов [77] показал, что размерные зависимости температуры плавления для сплошных пленок не могут быть описаны простыми соотношениями типа (1.9) или (1.10), поскольку величина $\Delta\Omega$ оказывается зависящей от толщины пленки. Поэтому в работе [21] предложено для количественной оценки понижения температуры плавления в выражении (1.8) использовать изменение общей поверхностной энергии при плавлении

$$\Delta\left(\frac{A\sigma}{V}\right) = \alpha^\circ \sigma_s / d + (\sigma_{su} - \sigma_u) / d - 3\sigma_l / r_{cp}. \quad (1.15)$$

где α° – отражает развитость поверхности пленки ($\alpha^\circ > 1$), σ_u – поверхностная энергия подложки, σ_{su} – энергия границы пленка – подложка, r_{cp} – средний размер образовавшихся капель. Из соотношения (1.15) следует, что при малых значениях σ_u и больших σ_{su} величина понижения температуры плавления пленки может быть существенной, что подтверждается результатами работы [48].

Таким образом исследованиями малых частиц в островковых пленках и сплошных тонких пленок (как свободных, так и на нейтральных аморфных подложках) к настоящему времени однозначно показано, что их температура плавления понижается с уменьшением характерного размера. При этом установлено, что температура плавления пленок зависит также и от материала подложки, т. е. от характера и природы сил взаимодействия вещества пленки с подложкой.

Значительно сложнее обстоит ситуация с изменением температуры плавления малых частиц в твердой матрице (обычно более тугоплавкой, чем вещество частиц). Вероятно, первыми являются исследования [22] по изучению плавления высокодисперсных частиц некоторых металлов (Al, Pb, Bi и др.) в различных матрицах, например, из собственных окислов. В этом случае, как свидетельствуют имеющиеся экспериментальные результаты [22], наблюдается как понижение, так и повышение температуры плавления с уменьшением размера частиц. Для объяснения результатов этих наблюдений наиболее широко используется термодинамический подход, восходящий к работе Павлова [2] и основанный на учете возрастающей роли поверхностной энергии для нанообъектов. При помощи такого подхода в работе [11] показано, что в общем случае для малых образцов с характерным размером d (диаметр частицы или тонкой нити, толщина пленки) относительное изменение температуры плавления определяется выражением (1.9).

Из (1.9) следует, как уже отмечалось в разделе 1.2, что величина и знак относительного изменения температуры плавления определяет-

ся величиной $\Delta\Omega$, которая, в свою очередь, зависит от среды, в которой находится образец малых размеров (например, вакуум, собственный пар, твердая или жидкая среда). При этом предполагается, что определяющим является характер смачивания веществом частицы матрицы.

В последние годы в связи с проблемами нанофизики и нанотехнологии значительно возрос интерес исследователей к поведению наночастиц в твердой матрице [78–80], получаемых различными методами (имплантация, вакуумная конденсация, механическое измельчение с перемешиванием и с последующим прессованием и спеканием). При этом параллельно развиваются и новые методы наблюдения тонких эффектов при плавлении наночастиц в матрице, например, измерение емкости наночастиц галлия в диэлектрической матрице [170, 171].

Однако при объяснении накопленных данных для таких систем рассмотренный подход сталкивается с противоречиями. Так, например, для частиц индия, внедренных в Al матрицу, в работе [82] наблюдается повышение их температуры плавления. А по данным работы [83], в которой исследовалось смачивание индием алюминия, смачивание в этой системе практически отсутствует (угол смачивания более 150°). Следовательно, для таких частиц, как и для свободных частиц индия, температура плавления должна понижаться.

В работе [167] с использованием модели плавления Линдемана показывается, что для наночастиц, внедренных в матрицу и имеющих с ней когерентные границы, температура плавления с уменьшением их размера должна повышаться.

С другой стороны, в работах [81, 84] при исследовании ультрадисперсных частиц ряда металлов (In, Sn, Bi, Pb, Cd) в Al матрице, получаемых путем механического измельчения и перемешивания соответствующих бинарных смесей порошков с последующим прессованием и спеканием, наблюдалось понижение температуры плавления соответственно для малых частиц этих металлов. При этом на основании этих результатов приводятся вычисленные значения углов смачивания указанными металлами Al матрицы, которые оказываются значительно меньше $\pi/2$.

Это указывает на то, что при объяснении изменения температуры плавления малых частиц в твердой матрице недостаточно учитывать только характер смачивания, т. е. недостаточно лишь критерия смачивания или несмачивания. Вероятно, при этом следует рассматривать более полно характер взаимодействия вещества частицы и матрицы, обобщенной мерой которого может служить соответствующая бинарная фазовая диаграмма. Поэтому указанные результаты по изменению температуры плавления нанообъектов в матрице будут детально рассмотрены в главе 5 при анализе фазовых диаграмм в конденсированных пленках.

1.3.2. Полиморфные превращения

Рассматривая полиморфные превращения в пленках и малых частицах, необходимо учитывать, что, кроме размерного фактора, весьма важным является и влияние ряда побочных факторов [3], вызывающих «субструктурные» эффекты, связанные со спецификой препарирования и исследования таких объектов (например, недостаточная чистота испаряемых материалов, низкий вакуум, влияние органических веществ, содержащихся в остаточных газах, фазовая, структурная и субструктурная неравновесность и т. п.). Эти факторы особенно сильно сказываются при изучении полиморфных превращений и зачастую настолько перекрывают роль размерного эффекта, что даже не представляется возможным без создания специальных условий выделить его в чистом виде при этих переходах. Именно это обстоятельство и привело к тому, что очень большой экспериментальный материал, накопленный за последние 30–40 лет и подробно представленный в отдельных обзорах и монографиях [19, 21], содержит ряд противоречий и неточностей и зачастую не дает однозначного ответа на многие важные вопросы проблемы полиморфных превращений в образцах наноразмеров.

Для изменения такого положения необходимы были систематические исследования фазовых переходов в объектах малых размеров при строгом контроле и учете влияния и роли различных параметров. Изложению сравнительно небольшого числа исследований такого рода и посвящен настоящий параграф. При этом представляется целесообразным разделить эти исследования на две группы. Одна относится к работам по изучению размерной зависимости температуры полиморфного превращения у веществ, для которых наблюдаются указанные переходы в массивных образцах. Вторая посвящена исследованию образования неизвестных модификаций у веществ, для которых в массивных образцах нет полиморфных превращений.

При этом сразу можно отметить, что имеющиеся экспериментальные и теоретические данные однозначно указывают на смещение, а точнее понижение, температуры полиморфных превращений для свободных нанообъектов чистых веществ в вакууме или в равновесии с собственными паром с уменьшением их размера, т. е. на образование высокотемпературных полиморфных фаз ниже температуры превращения. Ярким примером, имеющим подтверждение во многих работах, является наблюдение гцк-фазы в пленках и малых частицах кобальта [85] вместо устойчивой в массивных образцах при соответствующих температурах гпу-фазы. На рис. 1.10 приведена экспериментальная зависимость температуры гцк–гпу перехода от размера частиц кобальта на аморфной углеродной подложке, которая хорошо согласуется с расчетной зависимостью, вычисленной с

учетом размерного эффекта. Можно указать также на наблюдение в пленках бериллия малой толщины (до 100 Å) высокотемпературной модификации, а при конденсации марганца – высокотемпературной модификации β-Mn [21].

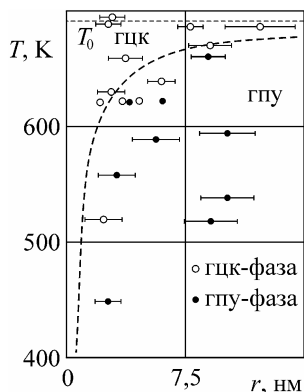


Рис. 1.10. Фазовая диаграмма для малых частиц кобальта в островковой пленке на углеродной подложке. Пунктирная линия – расчет для перехода (111) гцк(2) → (001) гпу(1) [15]

Подобные закономерности наблюдаются также для тонких пленок и малых частиц соединений, обладающих полиморфизмом в массивных образцах. Так, в работе [86] теоретически исследовано влияние размера частиц на равновесную фазовую диаграмму соединения VN. Показано, что при размерах частиц менее примерно 50 нм кривая равновесия между гексагональной модификацией и кубической формой смещается в сторону низких давлений: при размере частиц ~ 1,4 нм кубическая фаза становится термодинамически стабильной при атмосферном давлении вплоть до температуры 2000 К. При комнатной температуре кубическая фаза устойчива для частиц с размером менее ~ 3 нм.

Полиморфизм соединений CsBr, CsJ, TlCl и TlBr со структурой CsCl в тонких пленках, полученных конденсацией на аморфные подложки, наблюдался в работах [87, 88]. Оказалось, что при температуре меньше 120°C и при малой скорости конденсации (~ 10 Å/мин) соединения со структурой CsCl кристаллизуются в решетке NaCl. При этом в случае CsCl фаза со структурой типа NaCl наблюдается вплоть до комнатной температуры конденсации. В работах [89–92] показано, что внутренняя энергия кристаллов типа NaCl и CsCl приблизительно одинакова, поэтому величина работы, необходимой для протекания фазового перехода, относительно невелика. Поскольку структура типа CsCl плотнее структуры типа NaCl, то переход от второй к первой возможен при увеличении давления. Экспериментальные исследования [93–95] подтвердили это предположение. Соответствующие фазовые переходы наблюдались в ряде солей калия и рубидия. Соответственно, увеличение температуры может вызвать переход у веществ со структурой CsCl к структуре NaCl. Такой полиморфный переход наблюдался у CsCl при температуре 445°C.

Приведенные результаты, как экспериментальные, так и теоретические, показывают, что для веществ, у которых в массивных об-

разцах наблюдаются полиморфные превращения, для свободных малых образцов обычно температура перехода понижается с уменьшением характерного размера, т. е. наблюдается переход к высоко-температурной модификации, в то же время являющейся фазой низкого давления.

1.3.2.1. Примесные и размерные эффекты в пленках переходных металлов

Значительно сложнее проблема с выяснением природы образующихся в тонких пленках и малых частицах неизвестных фаз в случае веществ, для которых полиморфизм в массивных образцах не наблюдается. Наиболее детальные исследования подобного рода имеются для пленок и малых частиц тугоплавких переходных d-металлов. Рассмотрим кратко эти результаты и выводы, из них вытекающие.

Зависимость фазового состава пленок от состава молекулярного пучка

Как отмечалось в начале главы, на свободную энергию и соответственно фазовый состав конденсированных пленок наряду с размерным эффектом существенное влияние могут оказывать примеси, иногда даже незначительные, источником которых может быть, кроме остаточных газов и подложки, сам испаряемый материал. Так как примеси, содержащиеся в исходном материале, имеют различную упругость паров и ее температурную зависимость, то с изменением температуры испарения содержание их в молекулярном пучке будет меняться. Поэтому может оказаться, что при определенных условиях конденсированные пленки будут обогащены той или иной примесью. Указанные процессы могут играть существенную роль [9] особенно при препарировании тонких пленок тугоплавких металлов, имеющих низкую упругость паров даже при очень высоких температурах.

В работах [9, 98–103] исследовано влияние состава конденсируемого молекулярного пучка, а также частично остаточных газов и материала подложки на фазовый состав тонких пленок оцк-металлов V (V, Nb, Ta) и VI (Cr, Mo, W) групп. При этом основное внимание уделялось выяснению роли газовых примесей, главным образом в виде окислов, содержащихся в молекулярном пучке, который образуется при термическом испарении указанных металлов. В массивных образцах этих металлов нет полиморфных превращений, поэтому они являются удобными объектами для обнаружения модификаций, обусловленных размерным эффектом.

Пленки осаждались при одновременном контроле состава молекулярного пучка и остаточных газов в масс-спектрометре МИ-1201 при давлении остаточных газов 10^{-7} – 10^{-8} мм рт. ст. на подложках из стекла, металла, слюды, каменной соли и на углеродных пленках, температура которых варьировалась в различных экспериментах от 570 до 770 К; скорость конденсации составляла 0,1–5,0 Å/c [9, 98–103].

В молекулярных пучках наряду с атомами металла обнаружены [9, 98–103] ионы окислов (таблица 1.1). При испарении хрома в молекулярном пучке наблюдается также нитрид CrN. При испарении хрома из нитевидных кристаллов молекулярный пучок состоит, главным образом, из атомов хрома.

Таблица 1.1

Состав молекулярного пучка при конденсации переходных металлов [102]

Испаряемый металл	Состав конденсируемого молекулярного пучка
V	V^+ , VO^+
Nb	Nb^+ , NbO^+ , NbO_2^+
Ta	Ta^+ , TaO^+ , TaO_2^+
Cr	Cr^+ , CrO^+ , CrN^+
Mo	Mo^+ , MoO^+ , MoO_2^+ , MoO_3^+
W	W^+ , WO^+ , WO_2^+ , WO_3^+

Относительное содержание примесных частиц в молекулярном пучке изменяется в зависимости от времени отжига испаряемого вещества и его температуры (рис. 1.11, 1.12). С увеличением температуры интенсивности ионных токов окислов ванадия, ниобия и тантала сначала увеличиваются, достигая максимума, и затем снижаются практически до нуля. Это связано с тем, что с повышением температуры возрастает выход примесных частиц из неотожженного металла, а с увеличением времени испарения их содержание постепенно убывает. Для значительного или полного удаления кислорода из испаряемого металла необходим длительный отжиг при предплавильных температурах в вакууме $\sim 10^{-7}$ мм рт. ст. Окисные частицы молибдена и вольфрама удаляются за сравнительно короткое время на начальных стадиях испарения.

Эти данные о составе молекулярных пучков, образующихся при испарении ванадия, ниобия и тантала, согласуются с результатами исследования механизма обескислороживания указанных металлов методами гравиметрии [104–107] и масс-спектрометрии [108–110]. В этих работах было показано, что так как энергия активации испарения молекулярного кислорода значительно больше, чем энергия активации испарения окислов ванадия, ниобия и тантала, то дегазация происходит путем испарения летучих окислов VO, NbO, NbO₂, TaO и TaO₂ с поверхности металла, а не путем десорбции молекулярного кислорода.

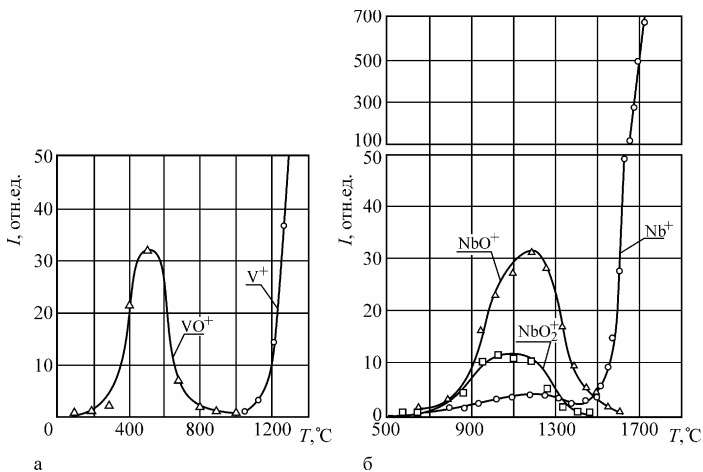


Рис. 1.11. Зависимость состава молекулярного пучка от температуры испарения для ванадия (а) и ниобия (б) [102]

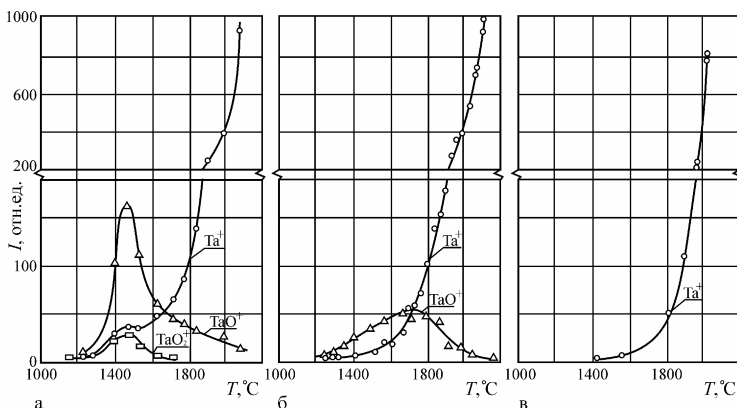


Рис. 1.12. Изменение состава молекулярного пучка с температурой испарения тантала без предварительного отжига в вакууме (а), после отжига в течение 60 (б) и 100 (в) часов [9]

Появление окисных частиц в молекулярном пучке при испарении вольфрама и молибдена обусловлено присутствием на поверхности металла окислов, которые, являясь легколетучими, удаляются при сравнительно невысоких температурах. Это подтверждается данными работы [111] по изучению процесса окисления вольфрама

методом импульсной масс-спектрометрии и работ [112, 113] по исследованию окисной пленки на поверхности молибдена методами вторичной ионно-ионной эмиссии. После удаления окислов молекулярный пучок состоит только из атомов металла и испарение стабильно во времени при нагревании и охлаждении.

Из приведенных результатов следует, что в молекулярном пучке, образующемся при термическом испарении тугоплавких металлов VA и VIA групп периодической системы, кроме атомов металла могут быть окислы, количество которых определяется режимом нагрева (температура и время). При этом в силу большой химической активности ванадия, ниобия и тантала по отношению к кислороду весьма велика вероятность того, что обычно при термическом испарении этих металлов для получения пленок удаление окислов происходит не полностью. Так как окислы, содержащиеся в молекулярном пучке, в зависимости от их количества влияют на фазовый состав образующихся при конденсации пленок, то, если это не учитывать, можно прийти к ошибочным выводам о причинах изменения фазового состава. Ясно, что если неконтролируемым образом изменяется в молекулярном пучке соотношение между количеством атомов металла и окислами, то и при препарировании пленок даже в сверхвысоком вакууме фазовый состав их может быть неконтролируемым и невоспроизводимым, а данные будут иметь противоречивый характер. Этим и обусловлено очень большое различие в результатах исследования фазового состава пленок ванадия, ниобия и тантала, изложенных в ряде работ [114–117]. В случае хрома, молибдена и вольфрама эти причины несколько менее существенны, однако также могут оказывать определяющими.

Применение масс-спектрометрии в сочетании со структурными методами позволило детально исследовать фазовый состав тонких пленок переходных металлов V и VI групп, образующихся при конденсации молекулярных пучков различного состава на разных подложках, и выяснить, когда отличие в фазовом составе пленок от массивных образцов обусловлено примесями, а когда толщиной, т. е. разделить влияние примесей, содержащихся в молекулярном пучке, и размерного эффекта [9, 98–103].

Так, в конденсированных пленках ниобия, тантала, молибдена и вольфрама, препарированных при осаждении молекулярного пучка без примесных частиц, при малой толщине наблюдается гцк-фаза (таблица 1.2), возникновение которой обусловлено размерным эффектом. При больших толщинах пленки имеют оцк-структуру массивных образцов.

Таблица 1.2 [102]

**Параметр решетки гцк-фазы для пленок
некоторых тугоплавких металлов**

Конденсированный металл	$a_{\text{гцк}}, \text{ \AA}$	$a_{\text{выч}}, \text{ \AA}$	Толщина пленки, \AA
Nb	4,28	4,27	100
Ta	4,28	4,28	90
Mo	4,11	4,08	40
W	4,15	4,11	40

При осаждении молекулярного пучка, содержащего только атомы ванадия или хрома, в исследованном интервале толщин пленок (20–600) \AA на подложках из слюды и каменной соли образуется только оцк-фаза [101]. Отсутствие гцк-фазы в тонких пленках ванадия и хрома связывается [101] с тем, что теплота полиморфного превращения оцк–гцк для них, вероятно, больше, чем для остальных исследованных металлов, и поэтому выигрыша в поверхностной энергии недостаточно для стабилизации гцк-фазы даже в самых тонких пленках.

При конденсации «чистого» молекулярного пучка на углеродных подложках при повышенных температурах в пленках наряду с металлическими фазами образуются карбиды. Карбиды NbC и TaC имеют гцк-структуру с параметрами решетки, близкими к значениям для гцк-фаз чистых металлов; карбиды Mo₂C и W₂C имеют гексагональную решетку.

Незначительное содержание в конденсируемом пучке молекул окислов ($I_{M^+}/I_{MO^+} \gg 1$, где I_{M^+} и I_{MO^+} – интенсивности ионных токов металла и его окисла соответственно) приводит к образованию в тончайших пленках металлов V группы фаз с увеличенным параметром кристаллической решетки: $a = 3,04 \text{ \AA}$ для оцк- и $a = 4,30\text{--}4,37 \text{ \AA}$ для гцк-Nb.

С увеличением в пучке относительного содержания молекул окислов в пленках наряду с металлическими обнаруживаются и окисные фазы. Так, в тонких (20–40 \AA) пленках ванадия образуется гцк-VO, а в более толстых – гцк-VO и оцк-V, при этом в зависимости от количества VO⁺ в молекулярном пучке параметр решетки гцк-VO изменяется от 4,04 до 4,12 \AA . При $I_{V^+}/I_{VO^+} < 1$ в пленках на каменной соли одновременно с гцк-VO наблюдается окисел V₂O₃, а на углеродных подложках образуется кислородсодержащий карбид γ -VC.

При осаждении молекулярного пучка, содержащего заметные количества ($I_{M^+}/I_{MO^+} \sim 10$) примесных частиц, в пленках тантала электронографически выявляются три фазы: гцк-TaO ($a = 4,41 \text{ \AA}$), оцк-Ta ($a = 3,31 \text{ \AA}$) и следы TaO₂ с тетрагональной решеткой ($a = 4,73 \text{ \AA}$ и $c = 3,08 \text{ \AA}$).

В результате конденсации молекулярного пучка со значительным количеством, кроме атомов Ta (или Nb), примесных частиц TaO⁺ и TaO₂⁺ (или NbO и NbO₂⁺) образующиеся пленки представляют собой смесь Ta₂O₅ и TaO (или Nb и NbO).

В пленках металлов VI группы, нанесенных при малых скоростях осаждения из молекулярного пучка, содержащего частицы металла и окислов, наряду с оцк-фазой металла наблюдаются окислы Mo₂O₃, MoO₃, W₂O₃ и WO₃. Окислы W₂O₃ и WO₃ имеющие кубическую структуру, получены впервые [100]. В случае хрома при конденсации молекулярного пучка с соотношением $I_{Cr^+}/I_{CrN^+} \ll 1$ пленки представляют собой гцк-CrN.

Следует отметить, что при толщине пленок 300 \AA и больше обычно наблюдается тетрагональная высокотемпературная модификация окисла WO₃ ($a = 5,25 \text{ \AA}$ и $c = 3,91 \text{ \AA}$). При толщине меньше 100 \AA пленки WO₃ имеют кубическую структуру типа ReO₃ (рис. 1.13) с параметром решетки $a = 3,84 \pm 0,01 \text{ \AA}$. Образование кубической модификации окисла WO₃ при малых толщинах пленок связано с размерным эффектом [10].

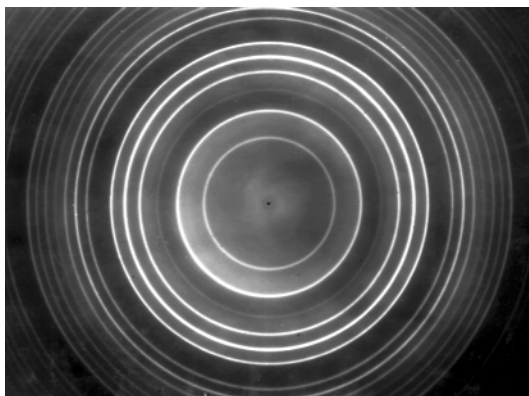


Рис. 1.13. Электронограмма кубической модификации WO₃ [10]

Необходимо отметить, что имеющиеся в литературе данные об образовании в пленках указанных металлов гцк-фазы с параметром решетки, превышающим расчетные значения, в соответствии с результатами [9, 98–103] связаны с влиянием примесей. Так, в работе [114] наблюдалась гцк-фаза с параметром $a = 4,21 \text{ \AA}$ в пленках вольфрама до $\sim 100 \text{ \AA}$, препарированных со скоростью $\sim 1 \text{ \AA/с}$ на LiF при температуре 620°C ; гцк-фаза ($a = 4,22\text{--}4,27 \text{ \AA}$) в пленках молибдена толщиной 40 \AA обнаружена в работе [115]. Учитывая высокую химическую активность ванадия, следует рассматривать гцк-фазу, наблюдаемую в пленках, конденсированных в вакууме $\sim 10^{-4}\text{--}10^{-5}$ мм рт. ст. [4], как примесную.

Уже отмечалось, что с увеличением содержания примесных частиц в молекулярном пучке при конденсации в пленках наряду с металлическими фазами образуются примесные фазы (VO, NbO, TaO, CrO, CrN) со структурой типа NaCl. Так как пленки тугоплавких металлов обычно высокодисперсные, то на основании лишь одних структурных исследований не всегда возможно надежно отделить гцк-модификации металлов от изоструктурных примесных фаз. Так, в работах [115, 116, 118, 119] гцк-фаза с параметром $a = 4,41 \text{ \AA}$, обнаруженная в пленках толщиной $40\text{--}600 \text{ \AA}$, рассматривается как новая модификация тантала. В пленках тантала, препарированных со скоростью конденсации меньше $0,2 \text{ \AA/с}$ в вакууме меньше $5 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст., гцк-фаза с параметром $a = 4,42 \text{ \AA}$ существует до толщин примерно 2 мкм [116, 118] и также отнесена к новой модификации тантала. Как следует из данных [9, 98–103], она ближе всего к окислу TaO с параметром $a = 4,42\text{--}4,44 \text{ \AA}$. Аналогично в пленках молибдена толщиной до 2 мкм , образующихся при катодном распылении [118], когда давление остаточных газов высокое и скорость конденсации мала, наблюдается гцк-фаза, которая не является модификацией молибдена, а в соответствии с изложенными данными [9, 98–103] и результатами [120] представляет нитрид $\gamma\text{-MO}_2\text{N}$.

Как следует из экспериментальных данных [9, 98–103], состав и содержание примесных фаз в пленках могут быть изменены также путем уменьшения скорости конденсации, когда количество атомов металла и наиболее активных составляющих остаточных газов, поступающих на подложку, становятся соизмеримыми. Так как в тонких пленках взаимодействие возможно при более низких температурах по сравнению с массивными образцами, то возможно также образование примесных фаз за счет взаимодействия с подложкой. Такая ситуация наблюдалась при осаждении молибдена, вольфрама, ванадия и др. на углеродные подложки при температурах выше 500°C , когда образовывались карбиды. Если примеси содержатся в молекулярном пучке и одновременно происходит также взаимо-

действие с подложкой, то возможно возникновение сложных фаз, например, образование оксикарибидов ванадия [102].

Отдельно следует остановиться на фазовых переходах с увеличением толщины в пленках триоксида вольфрама WO_3 . В соответствии с [121] при комнатной температуре WO_3 существует в виде ромбической модификации, переходящей при $740^\circ C$ в тетрагональную. Путем изучения температурного расширения для WO_3 обнаружен фазовый переход при $900^\circ C$, при котором, однако, не наблюдалось изменений в структуре. Так как WO_3 принадлежит к классу кислородно-октаэдрических сегнетоэлектриков, для которых при повышении температуры характерен переход от ромбической к тетрагональной, а затем к кубической модификации, то предполагается, что кубическая модификация WO_3 существует при температурах выше $900^\circ C$ [121].

Как было показано в [132], в пленках тоньше 100 \AA , препарированных при температуре подложки $300^\circ C$, образуется кубическая модификация WO_3 . Если воспользоваться этими результатами и принять, что температура перехода к кубической модификации в массивных образцах равна $900^\circ C$, тогда можно вычислить отношение разности поверхностных энергий тетрагональной и кубической модификаций к теплоте перехода, которое составляет $\Delta\Omega/\lambda \sim 5 \cdot 10^{-7}$ см. Если принять $\Delta\Omega \approx 10^2$ эрг/см², для теплоты перехода тетрагональной модификации в кубическую получается $\lambda \sim 0,1$ ккал/моль. Это значение λ согласуется с имеющимися в литературе данными о теплоте перехода тетрагональной модификации в кубическую для кислородно-октаэдрических сегнетоэлектриков [122]. Разумность полученных значений $\Delta\Omega/\lambda$ и λ указывает на то, что при высоких температурах (выше $900^\circ C$) в массивных образцах, вероятно, существует кубическая модификация WO_3 . Образование кубической модификации WO_3 в тонких пленках свидетельствует о том, что в данном случае фазовая диаграмма соответствует случаю, когда фаза с меньшей поверхностной энергией должна существовать при высоких температурах и с уменьшением толщины пленки температура перехода понижается.

Влияние остаточных газов на фазовый состав пленок

Структура и фазовый состав конденсированных пленок в значительной мере зависят от давления и состава остаточных газов, с которыми взаимодействуют пленки в процессе их препарирования [10]. При этом максимально возможное содержание примесей в пленке, обусловленных остаточными газами, определяется отношением числа молекул газа, попадающих на подложку в единицу времени, к числу атомов (молекул) испаряемого вещества, конденсирующихся на подложке в единицу времени. Обычно считается, что коэффициент конденсации газов 0,1 или меньше, поэтому количество газовых примесей значительно меньше, чем следует из указанно-

го отношения. Однако при учете влияния остаточных газов прежде всего следует принимать во внимание парциальное давление наиболее активных по отношению к испаряемому веществу составляющих, поскольку в этом случае коэффициент конденсации для них может быть близким к единице.

Поскольку практически для всех основных компонентов остаточных газов обычно температура подложки при препарировании пленок выше критической, т. е. они не конденсируются, но их молекулы на фронте осаждения металлической пленки могут захватываться тем или иным адсорбционным механизмом. Для описания происходящих при этом процессов результативной оказалась концепция многостадийности захвата газовых частиц растущим конденсатом [128]. В соответствии с этой концепцией первой стадией является физсорбция молекул газа на свободной поверхности растущего металлического слоя, вторая стадия – миграция слабосвязанных физсорбированных молекул до встречи с активными центрами, на которых они диссоциируют. Последующие стадии соответствуют хемосорбции и замуровыванию хемосорбированных газовых частиц очередным монослоем конденсируемого металла. При этом, как показано в работе [128], в зависимости от соотношения термодинамических параметров определяющими будут не только процессы на поверхности растущего слоя, но и процессы в межзеренном пространстве и, в частности, с участием уже замурованных частиц.

Роль остаточных газов особенно существенна при препарировании пленок химически активных веществ, имеющих малую упругость паров при высоких температурах. Для них трудно резко уменьшить влияние остаточных газов путем увеличения скорости конденсации даже в сверхвысоком вакууме. Это в большей мере справедливо для таких тугоплавких металлов, как молибден, вольфрам и особенно ниобий и тантал. И действительно, большинство исследований пленок указанных металлов [18] выполнено при скоростях конденсации, значительно меньших, чем $1 \text{ \AA}/\text{с}$; при этом обычно чем ниже было достигнутое давление остаточных газов, тем меньше была и скорость осаждения.

В связи с этим многие результаты, полученные для таких пленок, в частности результаты, относящиеся к их полиморфности, оставались неоднозначными.

Указанные причины в значительной мере и предопределили выбор металлов V (V, Nb, Ta) и VI (Cr, Mo, W) групп в работах [123–127] для изучения влияния остаточных газов на структуру и фазовый состав пленок, чтобы отделить полиморфизм, связанный с размерным эффектом, от «псевдополиморфизма», обусловленного примесями из остаточных газов. Так как влияние примесей, содержащихся в конденсируемом пучке, было изучено [9, 98–103] на пленках туго-

плавких оцк-металлов V и VI групп, то для них же представляется целесообразным детально рассмотреть и роль остаточных газов на основании имеющихся результатов [123–128].

Пленки тугоплавких металлов [9] препарировались со скоростью конденсации от сотых долей ангстрема в секунду до нескольких десятков и сотен ангстрем в секунду в вакууме 10^{-5} – 10^{-8} мм рт. ст. Испарение вольфрама, молибдена, ниобия и тантала осуществлялось из капли, образующейся в месте контакта двух проволок этих металлов при пропускании электрического тока. Такая методика при своей простоте обеспечивала высокую чистоту испаряемого металла и позволяла препарировать пленки при фиксированной скорости конденсации до $20 \text{ \AA}/\text{с}$.

При этом были получены обширные данные о влиянии соотношения между давлением остаточных газов и скоростью конденсации исследуемых металлов на фазовые состояния и структуру формирующихся пленок. Ниже кратко рассматриваются лишь основные, наиболее характерные результаты этих исследований [123–128].

Так, пленки ванадия, конденсированные со скоростью $\sim 1 \text{ \AA}/\text{с}$ в вакууме $\sim 10^5$ мм рт. ст. на подложку из каменной соли при комнатной температуре, до толщины 100 \AA являются аморфными. При больших толщинах наблюдается гцк-фаза с решеткой типа NaCl ($a = 4,11$ – $4,06 \text{ \AA}$), представляющая собой окисел VO.

В пленках, конденсированных со скоростью меньше $\sim 0,01 \text{ \AA}/\text{с}$ в вакууме $\sim 10^{-8}$ мм рт. ст., образуется гцк-фаза, близкая по своему составу к окислу VO. При больших скоростях конденсации пленки толщиной от нескольких ангстрем и выше имеют только оцк-структуру.

Фазовый состав пленок хрома [125, 128], препарированных в вакууме 10^{-5} мм рт. ст., как и пленок ванадия, существенно зависит от скорости конденсации. При скорости конденсации меньше $0,25 \text{ \AA}/\text{с}$ и температурах подложки 375 – 775 K в пленках образуется окисел CrO. При более низких температурах подложки пленки являются аморфными. Если скорость конденсации увеличивается до $0,5 \text{ \AA}/\text{с}$, то окисел CrO наблюдается до температуры 475 K , а выше пленки имеют оцк-структуры массивных образцов хрома. При распаде окисла CrO в пленках толщиной до 150 \AA обнаружено образование модификации окисла Cr_2O_3 с кубической решеткой типа шпинели ($a = 8,35 \text{ \AA}$) [125].

Аналогично в пленках ниобия и тантала, полученных при скорости конденсации меньше $1 \text{ \AA}/\text{с}$ и при $0,1$ – $0,2 \text{ \AA}/\text{с}$ соответственно на подложках из NaCl, в зависимости от толщины и температуры наблюдаются аморфная, гцк- или оцк-фазы. Формирующаяся при конденсации ниобия гцк-фаза имеет параметр решетки $a = 4,35 \text{ \AA}$ и относится к типу NaCl, она больше всего соответствует окислу NbO. В пленках тантала гцк-фаза с параметром решетки $a = 4,45 \text{ \AA}$ близка к TaO.

Увеличение скорости конденсации выше $5 \text{ \AA}/\text{с}$ приводит к образованию в пленках ниобия гцк-фазы с параметром решетки $a = 4,27 \text{ \AA}$, которая, как показано в работе [9], представляет модификацию ниобия, возникновение которой обусловлено размерным эффектом. Гцк-фаза с параметром решетки $a = 4,27 \text{ \AA}$ наблюдается также в пленках ниобия при толщинах до 160 \AA , препарированных со скоростью конденсации $1 \text{ \AA}/\text{с}$ на подложках при температуре 325 К в вакууме $5 \cdot 10^{-8} - 1 \cdot 10^{-7} \text{ мм рт. ст.}$, создаваемом при помощи системы безмасляной откачки.

Исследования пленок молибдена и вольфрама, препарированных в вакууме $5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-7} \text{ мм рт. ст.}$ при скорости конденсации до $20 \text{ \AA}/\text{с}$ на подложках из монокристаллов каменной соли при температурах $20 - 500^\circ\text{C}$, показали [9, 123, 125], что в зависимости от их толщины и температуры подложки наблюдаются аморфная фаза, оцк-фаза, известная для массивных образцов, и гцк-фаза, являющаяся модификацией этих металлов и возникновение которой обусловлено размерным эффектом (рис. 1.14). Параметр решетки для оцк-фазы в пленках молибдена, препарированных при температуре подложки 570 К и скорости конденсации $2 \text{ \AA}/\text{с}$, соответствует значению для массивных образцов. При больших скоростях конденсации и малых толщинах обнаруживается некоторое уменьшение параметра решетки, связанное с действием размерного эффекта. Это свидетельствует о том, что при препарировании пленок молибдена и вольфрама в указанных вакуумных условиях с большой скоростью конденсации ($8 - 20 \text{ \AA}/\text{с}$) влияние остаточных газов незначительно.

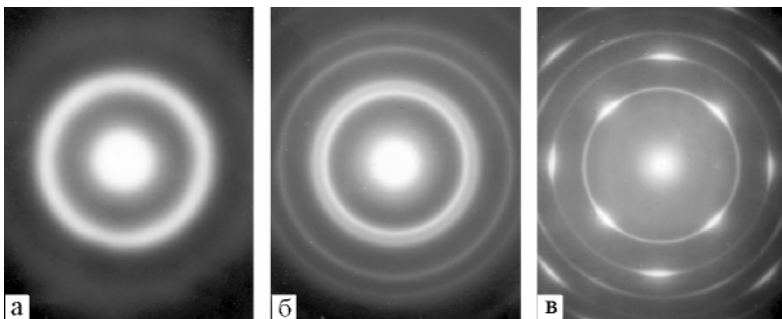


Рис. 1.14. Электронограммы аморфной (а), гцк- (б) и оцк- (в) фаз, образующихся в пленках молибдена [10]

Как для пленок молибдена, так и вольфрама, температуры, соответствующие переходом от аморфной к оцк-фазе ($T_{a \rightarrow \beta}$), от аморфной к гцк-фазе ($T_{a \rightarrow \alpha}$) и от гцк- к оцк-фазе, с увеличением толщины понижаются [3]. На основании экспериментальных данных построены диа-

граммы (рис. 1.15), которые описывают фазовый состав пленок молибдена и вольфрама в зависимости от их толщины и температуры и согласуются с полученными в [9, 11] диаграммами (T^* и $1/d^*$ соответствуют тройной точке). На основании этих диаграмм оценены разности поверхностных энергий наблюдаемых фаз и теплоты фазовых переходов (таблица 1.3), измерение которых на массивных образцах в силу отсутствия этих переходов вообще невозможно.

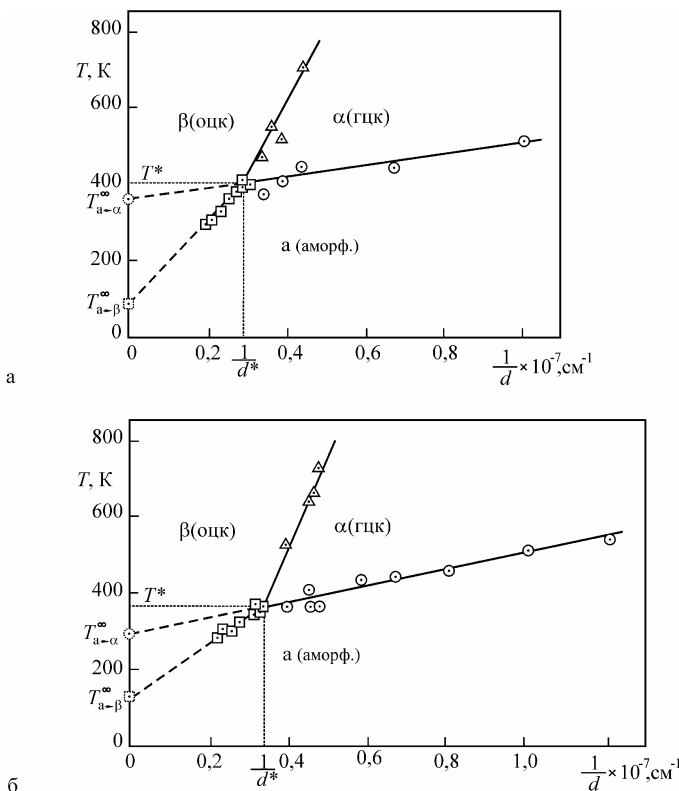


Рис. 1.15. Фазовые диаграммы для пленок молибдена (а) и вольфрама (б)

В тонких пленках хрома, молибдена и вольфрама при уменьшении скорости конденсации ниже определенного значения, зависящего от давления остаточных газов, наблюдается фаза со структурой типа β -W [126]. Так, в вакууме $(1-5) \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. в пленках хрома фаза типа β -W образуется при скорости конденсации меньше $17 \text{ \AA}/\text{с}$, а в вакууме $2 \cdot 10^{-8}$ мм рт. ст. – при $0,2 \text{ \AA}/\text{с}$ и меньше. В пленках вольфрама эта фаза

обнаруживается при скорости конденсации меньше $0,3 \text{ \AA}/\text{с}$ в вакууме $2 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. и при меньше $0,1 \text{ \AA}/\text{с}$ в вакууме $5 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст. При таких же примерно условиях, как и для вольфрама, фаза типа β -W впервые обнаружена в пленках молибдена [126].

Таблица 1.3 [123]

Значения $\Delta\Omega$ и λ для фазовых переходов в пленках W и Mo

Фазовый переход	$\Delta\Omega / \lambda$, см		$\Delta\Omega/2$, эрг/см ²		λ , кал/моль	
	W	Mo	W	Mo	W	Mo
$\alpha \rightarrow \alpha$	$7 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-8}$	$\sigma_\alpha - \sigma_a$		790	680
			110	70		
$\alpha \rightarrow \beta$	$5,6 \cdot 10^{-7}$	$9,6 \cdot 10^{-7}$	$\sigma_\beta - \sigma_a$		280	130
			350	290		
$\alpha \rightarrow \beta$	$5,6 \cdot 10^{-7}$	$9,5 \cdot 10^{-7}$	$\sigma_\beta - \sigma_\alpha$		210	50
			240	220		

При этом в пленках хрома и молибдена фаза типа β -W наблюдается всегда одновременно с окк-фазой металла и сохраняется лишь до определенной толщины пленки, зависящей от температуры подложки в процессе конденсации. При больших толщинах пленки являются однофазными и представляют окк-металл (рис. 1.16).

В пленках вольфрама β -W наблюдается при всех исследованных толщинах (до 300 \AA), зависимости фазового состава от их толщины не обнаружено. При этом в отличие от хрома и молибдена при конденсации со скоростью, меньшей $0,2 \text{ \AA}/\text{с}$, пленки вольфрама по электронографическим данным состоят только из фазы типа β -W [126].

В соответствии с электронографическими данными [126] в пленках хрома и молибдена фаза со структурой типа β -W неустойчива при комнатной температуре и со временем или при повышении температуры распадается по реакции $3M_3O = 7M + M_2O_3$. В случае вольфрама распад фазы типа β -W

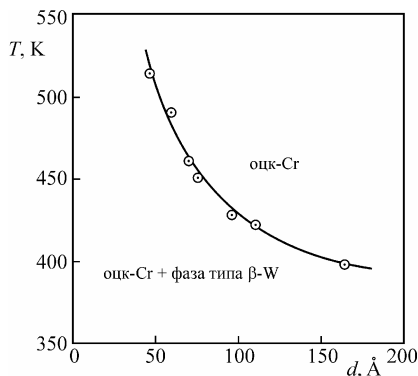


Рис. 1.16. Изменение температурного интервала образования фазы со структурой типа β -W с толщиной в пленках хрома, препарированных при скорости конденсации $2 \text{ \AA}/\text{с}$ в вакууме $1 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. [126]

происходит при нагреве пленок в электронографе в интервале температур 700–750°C.

В пленках сплавов молибден–вольфрам переменного состава [128], препарированных при малой скорости конденсации, также обнаружено образование фазы со структурой типа β -W, параметр решетки которой зависит от состава. Изучена зависимость параметра решетки типа β -W в сплавах молибден–вольфрам и температуры, до которой она устойчива, от концентрации.

На основании детальных экспериментальных исследований [126] и сопоставления их с другими имеющимися данными [130] показано, что фазы со структурой типа β -W, образующиеся в пленках хрома, молибдена и вольфрама, следует рассматривать не как чистые модификации этих металлов, возникновение которых обусловлено размерным эффектом, а как соответствующие окислы M_2O .

Изложенные результаты исследований [9, 98–103, 123] убедительно показывают, что фазовый состав пленок наряду с размерным эффектом определяется не абсолютным значением давления остаточных газов, а соотношением между числом поступающих на подложку атомов металла и наиболее активных примесей из остаточных газов, зависящем от скорости конденсации, температуры подложки и давления остаточных газов.

Позже в работах [131–133] были проведены комплексные исследования пленок тугоплавких переходных металлов с применением электронографии и электронной микроскопии, методом электросопротивления и масс-спектрометрии остаточной атмосферы и анализа элементного состава испаряемого материала и конденсированной пленки методом вторично-ионной масс-спектрометрии. Было получено, что при конденсации в вакууме $5 \cdot 10^{-5}$ – $5 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст., создаваемом при помощи диффузионных масляных насосов, ультратонких ($\sim 10 \text{ \AA}$) или тонких ($\sim 100 \text{ \AA}$) пленок наблюдается образование ряда аномальных фаз. При этом было показано, что образующие аномальные фазы являются не полиморфными модификациями, а примесными фазами внедрения или химическими соединениями, образующимися в результате взаимодействия с газами, находящимися в остаточной атмосфере или растворенными в испаряемом металле, а также с примесями, адсорбированными на подложке.

Исследования фазового и элементного состава и электрофизических свойств были дополнены также поиском аномальных фаз в ультратонких пленках, препарированных при давлении остаточных газов $1 \cdot 10^{-8}$ – $5 \cdot 10^{-9}$ мм рт. ст., создаваемом при помощи безмасляных средств откачки. В этих условиях наблюдались типичные для массивных образцов фазы и лишь при очень малых скоростях конденсации (10^{-1} – 10^{-2} $\text{\AA}/\text{с}$) фиксировались также аномальные фазы в пленках с эффективной толщиной порядка десятков ангстрем.

Результаты этих работ по существу согласуются с данными [9, 98–103], рассмотренными выше. Однако на основании этих исследований в [133] делается общий вывод о том, что аномальные фазы образуются в образцах малых размеров в результате взаимодействия с атомами остаточной атмосферы и подложки, т. е. делается принципиальный вывод о невозможности размерного полиморфизма.

Убедительной иллюстрацией влияния примесей, содержащихся в молекулярном пучке и поступающих из остаточных газов, одновременно с примесями, адсорбированными на подложке или поступающими из подложки, являются обстоятельные исследования особенностей структурного и фазового состояния пленок, образующихся при испарении и конденсации титана на различных подложках при изменении условий конденсации в широких пределах [134–140]. Основным итогом этих работ является наблюдение слоистой структуры пленок, обусловленной прежде всего высокой химической активностью и поступлением примесей, адсорбированных предварителью подложкой. При этом показано, что слоистость может проявляться как в изменении субструктуры с толщиной при неизменном фазовом составе, так и в изменении фазового состояния с толщиной. Эти данные наглядно показывают необходимость строгого учета физико-технологических параметров конденсации для однозначного выяснения отличия состояния и свойств пленок, (особенно химически активных веществ) от массивных образцов.

1.3.2.2. О фазовом составе пленок некоторых редкоземельных металлов

Рассмотренные выше достаточно подробно экспериментальные данные [9, 98–103] о влиянии размерного эффекта, а также состава молекулярного пучка, примесей из остаточных газов и взаимодействия с подложкой на фазовые переходы в конденсированных пленках относятся к металлам, имеющим в массивных образцах неплотную упакованную структуру.

Эти результаты показывают, что требование наименьшей суммарной поверхностной энергии малых частиц, из которых состоят пленки на начальных стадиях конденсации при малой средней толщине, лучше будет удовлетворяться при образовании частиц фаз, обладающих меньшей поверхностной энергией при меньшей анизотропии ее по сравнению с фазами, существующими в массивных образцах. Поэтому можно ожидать [10] и появления в результате действия размерного эффекта полиморфных превращений в конденсированных пленках металлов, имеющих в массивных образцах гексагональную структуру, так как частицы металлов с гексагональной решеткой не могут быть ограничены только плотноупакованными гранями с минимальной поверхностной энергией.

Экспериментальные данные [18, 115] относятся, главным образом, к химически активным тугоплавким гпу-металлам Zr, Hf, Re, Os, пленки которых препарировались в таких вакуумных условиях, когда велико влияние остаточных газов. Образование гцк-фазы в пленках титана наблюдалось при конденсации с большой скоростью в вакууме $\sim 10^{-9}$ мм рт. ст. [144]. Значения параметров решетки гцк-фазы, обнаруженной в пленках Zr, Hf, Re, Os [18], значительно превышают вычисленные, исходя из атомных диаметров этих металлов.

Для исследований размерного полиморфизма [142, 143] была выбрана группа редкоземельных металлов (Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm), имеющих при комнатной температуре гпу-решетку типа Mg ($c/a = 1,57-1,59$), а вблизи температуры плавления – оцк-структуру.

Для выяснения характера взаимодействия редкоземельных металлов с остаточными газами предварительно было проведено масс-спектрометрическое изучение состава конденсируемых молекулярных пучков и остаточных газов. Показано [142, 143], что в процессе конденсации редкоземельные металлы интенсивно поглощают кислород и воду. Наиболее активным элементом из исследуемого ряда является диспрозий. Молекулярные пучки всех указанных металлов состоят из одноатомных частиц. В области температур 800–1800 К в молекулярных пучках не обнаружены окислы, карбиды и нитриды редкоземельных металлов. В связи с высокой химической активностью редкоземельных металлов и их чувствительностью к составу остаточных газов при испарении и конденсации препарирование пленок проводилось в высоком вакууме ($3 \cdot 10^{-9}$ мм рт. ст.) при изменении скорости осаждения от 0,1 до 50 Å/с и температуре подложки 320 К. С целью предупреждения дальнейшего взаимодействия с окружающей атмосферой пленки на углеродных подложках после прекращения конденсации в ряде экспериментов сразу же покрывались тонким слоем хрома, который не взаимодействует с редкоземельными металлами.

Электроннографически установлено [142, 143], что в пленках редкоземельных металлов толщиной до 50–60 Å, конденсированных на монокристаллах каменной соли, образуется гцк-фаза, неизвестная в массивных образцах. При увеличении толщины пленок наряду с гцк-фазой появляется гпу-фаза, содержание которой с толщиной возрастает. Обе фазы, гцк и гпу, сосуществуют до толщины 300–400 Å.

С увеличением давления остаточных газов до $5 \cdot 10^{-8}$ – $5 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст. и уменьшением скорости конденсации до 0,2–0,1 Å/с параметр решетки гцк-фазы возрастает, причем тем больше, чем меньше скорость конденсации или чем больше давление остаточных газов.

В пленках диспрозия уже при скорости конденсации меньше 0,2 Å/с в вакууме $5 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст. четко обнаруживается окисел Dy_2O_3 . Полагая, что концентрация газовых примесей, растворенных в плен-

ке, в первом приближении обратно пропорциональна толщине, по зависимости параметра решетки от толщины (рис. 1.17) найдено значение параметра решетки чистой гцк-фазы. Полученный таким образом параметр решетки гцк-фазы совпадает со значением, определенным по пленкам, препарированным в вакууме $(2-3) \cdot 10^{-9}$ мм рт. ст. с применением защитных слоев из хрома [142].

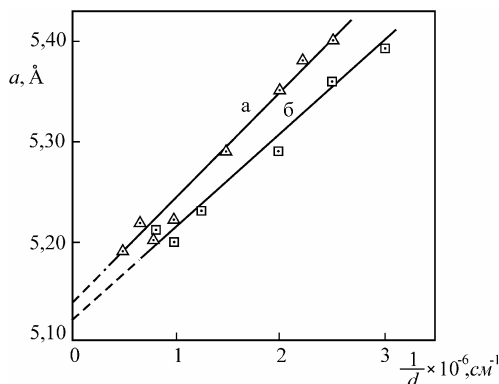


Рис. 1.17. Зависимость параметра решетки гцк-фазы от обратной толщины для пленок гадолиния (а) и тербия (б) [143]

Длительная выдержка пленок, имеющих гцк-решетку, на воздухе или прогрев их электронным пучком в электронографе в вакууме $\sim 5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. приводит к увеличению параметра с последующим образованием окисла M_2O_3 . Наибольшую склонность к окислению проявляют пленки диспрозия. Так, пленка диспрозия толщиной 80 Å, незащищенная слоем хрома, уже после выдержки на воздухе в течение двух часов полностью состоит из окисла Dy_2O_3 .

При использовании [142] в соответствии с рекомендациями [145] для защитных слоев алюминия в трехслойных пленках, например, Al/Dy/Al, общей толщиной до ~ 800 Å также наблюдается гцк-фаза со значительно увеличенным параметром кристаллической решетки (5,28–5,32 Å). Параметр решетки гцк-фазы для таких трехслойных пленок тем больше, чем тоньше пленка редкоземельного металла и чем выше температура в процессе конденсации. Прогрев трехслойных образцов Al/Dy/Al электронным пучком в электронографе приводит к образованию интерметаллического соединения $DyAl_2$ (рис. 1.18).

В пленках редкоземельных металлов, конденсированных в вакууме $(2-3) \cdot 10^{-9}$ мм рт. ст. на углеродных подложках с последующим нанесением слоев хрома, параметр решетки гцк-фазы значительно меньше и ближе к расчетному, а область сосуществования гцк- и гпу-

фаз смещается до толщины $\sim 150 \text{ \AA}$. Обнаружено также уменьшение параметра решетки гцк-фазы с уменьшением толщины, что связано с размерным эффектом.

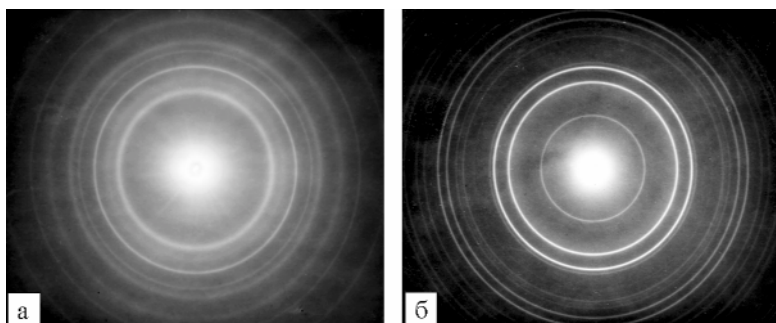


Рис. 1.18. Электронограммы трехслойных пленок $Al/Dy/Al$ в исходном состоянии (а – гцк-Dy и Al) и после прогрева электронным пучком (б – $DyAl_2$)

Экспериментально найденные значения параметра решетки гцк-фаз a_s (таблица 1.4) несколько больше расчетных a_o , что, по-видимому, может быть связано с изменением конфигурации атомов от эллипсоидной к сферической при переходе от гпу- к гцк-структуре.

Необходимо отметить, что прямыми электронографическими наблюдениями структуры пленок иттрия непосредственно в процессе конденсации в сверхвысоком вакууме (10^{-9} – 10^{-10} мм рт. ст.) установлено также образование гцк-модификации в тончайших пленках и увеличение параметра решетки с увеличением содержания кислорода [146].

Таблица 1.4 [143]

Параметр решетки гцк-фазы для пленок некоторых редкоземельных металлов

Металл	Y	Cd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm
$a_s, \text{ \AA}$	5,16	5,14	5,12	5,10	5,09	5,08	5,06
$a_o, \text{ \AA}$	5,12	5,10	5,04	5,02	5,00	4,97	4,94

Результаты измерения электросопротивления пленок редкоземельных металлов во время их конденсации на ситалловых подложках в вакууме $(2-3) \cdot 10^{-9}$ мм рт. ст. хорошо согласуются со структурными данными [143]. Например, в пленках гольмия по измерениям электросопротивления гцк-фаза существует до толщины

40–60 Å, а гпу-фаза – при толщинах больше 130–170 Å, что соответствует электронографическим исследованиям.

Эти результаты [143] указывают также, вероятно, на то, что толщина перехода гпу–гцк для исследованных пленок редкоземельных металлов увеличивается с повышением температуры, что согласуется с рассмотренными в начале главы фазовыми диаграммами.

Если воспользоваться данными работы [147], в которой для эрбия переход гпу–гцк предполагается при температуре ~ 1300 К, а для теплоты такого перехода принять среднее значение, характерное для металлов, у которых имеется такой переход [148], то получается, что разность поверхностных энергий гпу- и гцк-фаз для эрбия составляет ~ 20 эрг/см².

Изложенные экспериментальные исследования [142, 143] показывают, что в тонких пленках редкоземельных металлов (Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm) на начальных стадиях конденсации в условиях, когда сведено к минимуму влияние примесей, в результате действия размерного эффекта образуется неизвестная в массивных образцах гцк-модификация. Действительно, для кубических решеток габитус кристалла может определяться одной характеристической гранью (для гцк – (111) [149]). Грань (111) для гцк-кристаллов является наиболее плотноупакованной и обладает наименьшей поверхностной энергией. Согласно электронно-микроскопическим данным в островковых пленках малые частицы металлов с гцк-решеткой имеют форму, приближающуюся к сферической, и огранены плоскостями (111) [150–152]. Следовательно, для таких частиц вследствие минимума поверхности и удельной поверхностной энергии достигается наименьшая суммарная поверхностная энергия. Для кристаллов с гпу-решеткой базисные грани, обладающие минимальной поверхностной энергией, не дают замкнутой кристаллической формы [153], т. е. всегда будут присутствовать и неплотноупакованные грани. Это различие и приводит к тому, что суммарная поверхностная энергия для частицы гцк-фазы меньше, чем для такой же частицы гпу-фазы. Поэтому, если учесть, что теплота перехода гпу–гцк обычно мала, на начальных стадиях конденсации в островковых пленках оправдано образование в малых частицах гцк-фазы и в пленках металлов, имеющих в массивных образцах гпу-структуру.

Изложенные данные о наблюдении в тонких пленках и малых частицах неизвестных в массивных образцах фаз и об изменении температуры полиморфных превращений с изменением характерного размера и других физико-технологических параметров на примере, главным образом, переходных тугоплавких металлов, указывают на то, что при рассмотрении полиморфных превращений в конденсированных пленках необходимо учитывать, что при вакуумной кон-

денсации и других конденсационных методах основными примесями, которые могут содержаться в пленках, являются газовые примеси различной природы. Даже при очень малой растворимости газов в тех или иных металлах весьма существенным является то, что растворение всегда сопровождается уменьшением свободной энергии, при этом уменьшается как объемное слагаемое, так и поверхностная энергия. Особенно существенное уменьшение поверхностной энергии вызывают вещества, которые по отношению к данному материалу являются поверхностно активными. Если учесть, что с уменьшением размера частиц или толщин пленок предельная растворимость увеличивается, то это наряду с размерным эффектом (малостью характерного размера), обуславливающим образование фаз с минимальной поверхностной энергией и движущей силой которого является стремление к уменьшению поверхностной энергии, будет также способствовать стабилизации таких фаз, поскольку растворение примесей сопровождается уменьшением и объемного слагаемого свободной энергии. Это, вероятно, является одной из важнейших причин, затрудняющих однозначное в ряде случаев отделение размерного полиморфизма от примесного. Имеющиеся данные для тугоплавких переходных металлов показывают, что это особенно сложно, если примесные фазы, образованные основным элементом с газом-примесью, изоморфны с фазами, обусловленными размерным эффектом, и образуют с ними твердые растворы. Однако это не может служить основанием для принципиального исключения возможности размерного полиморфизма в нанобъектах, т. е. наблюдения образования в них неизвестных в массивных образцах фаз. В пользу этого свидетельствует выполненный в работе [172] анализ накопленных в последние годы экспериментальных и теоретических исследований, на основании которого делается вывод о формировании в малых частицах оцк-веществ, содержащих менее 10 тысяч атомов, гцк-модификации.

1.3.3. Образование аморфной фазы

В конденсированных пленках многих веществ при определенных условиях наблюдается образование аморфной фазы. Это не противоречит рассмотренным в начале главы фазовым диаграммам, согласно которым равновесное состояние малых образцов на начальной стадии их формирования является жидким, которое в принципе может служить основой для формирования аморфных слоев.

Имеющиеся монографии и обстоятельные обзоры [21, 141, 154, 155] достаточно полно освещают накопленные экспериментальные исследования аморфной фазы в конденсированных пленках. Из анализа этих работ следует, что при конденсации на подложках, имеющих температуру ниже некоторого определенного для каждого вещества значения $T_{a,\infty}$, аморфная фаза образуется в толстых пленках.

Переход аморфной фазы в кристаллическую сопровождается выделением теплоты кристаллизации ее (λ_a). При этом для кристаллизации аморфной фазы в толстых пленках необходим нагрев до более высокой температуры, чем температура подложки $T_{a,\infty}$, ниже которой она образуется в процессе конденсации.

Если температура подложки выше $T_{a,\infty}$, то аморфная фаза в пленках в процессе конденсации сохраняется лишь до определенной толщины, при которой она переходит в кристаллическую фазу и которая уменьшается с повышением температуры подложки. Тщательные исследования зависимости толщин перехода аморфной фазы в кристаллическую от температуры подложки выполнены в работах [21, 141, 154, 155] при низкотемпературной конденсации ряда металлов. Следует также отметить, что для пленок некоторых веществ (селен, кремний и др.) подобная зависимость не обнаружена.

Однако, несмотря на большое количество работ по наблюдению аморфной фазы в конденсированных пленках, они не лишены противоречий и нет единого подхода при анализе влияния размерного эффекта на образование и устойчивость аморфной фазы. Так, например, если в большинстве работ полученные разными исследователями для различных веществ данные указывают на монотонную зависимость температуры перехода аморфной фазы в кристаллическую от толщины пленки, то в работах [141, 156, 157] по низкотемпературной конденсации ряда металлов (Fe, Yb, Bi, Ga) наблюдался резкий обрыв указанной зависимости при определенной толщине, зависящей от металла, т. е. выше некоторой толщины при всех температурах подложки пленки в процессе конденсации переходят в кристаллическое состояние. Однако позже было показано [157], что этот эффект связан с условиями проведения экспериментов, а именно с разогревом конденсата под влиянием теплового воздействия испарителя вследствие плохой теплопроводности подложки и выделения теплоты конденсации.

Как следует из исследований работ [124–127], аморфная фаза в конденсированных пленках тугоплавких оцк-металлов (V, Nb, Ta, Cr, Mo, W) наблюдается при температурах подложки, близких к комнатной. При этом толщина, до которой сохраняется аморфная фаза, как и в случае других веществ, увеличивается с понижением температуры до некоторого значения $T_{a,\infty}$, [158]. На образование и стабильность аморфной фазы в пленках тугоплавких металлов значительно влияют примеси, главным образом остаточные газы, а именно они значительно повышают температуру $T_{a,\infty}$, соответствующую переходу от образования поликристаллической пленки к аморфной в процессе конденсации. Так, например, в пленках ванадия на основании измерения электросопротивления отчетливо наблюдается переход от аморфной к кристаллической фазе в процессе конденсации в вакууме

$\sim 1 \cdot 10^{-9}$ мм рт. ст. на подложке, находящейся при температуре жидкого азота, а в вакууме $\sim 1 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. – при комнатной температуре.

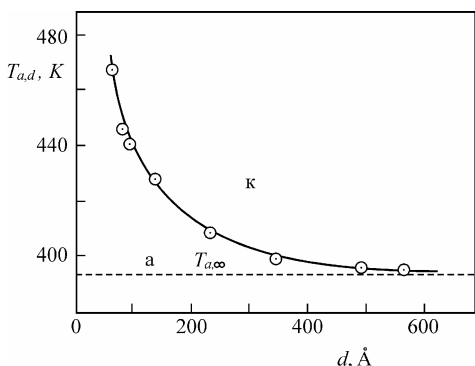


Рис. 1.19. Зависимость температуры перехода аморфной фазы (а) в кристаллическую (к) от толщины пленки для GeTe [159]

На рис. 1.19 приведена зависимость толщины перехода аморфной фазы в кристаллическую от температуры подложки для пленок соединения GeTe, которые слабо чувствительны к давлению остаточных газов, по данным работы [159]. Такая же зависимость при конденсации GeTe была получена и в работе [160], в которой калориметрически определена также теплота кристаллизации аморфных пленок GeTe, равная $\lambda_a = 1 \pm 0,2$ ккал/моль.

Поскольку при температурах подложки выше $T_{a,\infty}$ толщина, до которой сохраняется аморфная фаза, зависит от температуры, т. е. образование ее в предположении о меньшей величине поверхностной энергии аморфной фазы (σ_a) по сравнению с кристаллической обусловлено размерным эффектом, то для описания этой зависимости используется обычно выражение [21]

$$T_{a,d} = T_{a,\infty} \left(1 + \frac{\Delta\Omega_a}{\lambda} \cdot \frac{2}{d} \right), \quad (1.16)$$

где $\Delta\Omega_a = \sigma_s - \sigma_a$.

По данным, приведенным на рис. 1.19, при помощи выражения (1.16) вычислена зависимость величины $\Delta\Omega_a$ для пленок GeTe от температуры (рис. 1.20), графическим дифференцированием которой получена также зависимость температурного коэффициента $\frac{\partial(\Delta\Omega_a)}{\partial T}$ от температуры (рис. 1.21).

Из рис. 1.20 и 1.21 видно, что при приближении к температуре $T_{a,\infty}$ величина $\Delta\Omega_a$ значительно уменьшается, а ее температурный коэффициент $\frac{\partial(\Delta\Omega_a)}{\partial T}$ сильно возрастает. Такое изменение $\Delta\Omega_a$ и $\frac{\partial(\Delta\Omega_a)}{\partial T}$ с температурой объясняется [9] следующим образом.

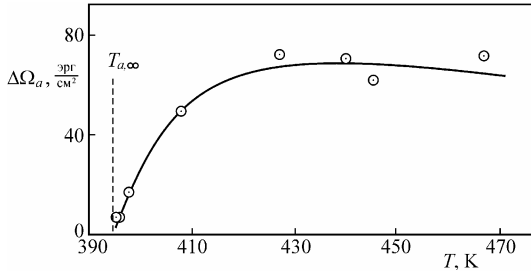


Рис. 1.20. Изменение разности поверхностных энергий кристаллической и аморфной фаз для пленок GeTe в зависимости от температуры [9]

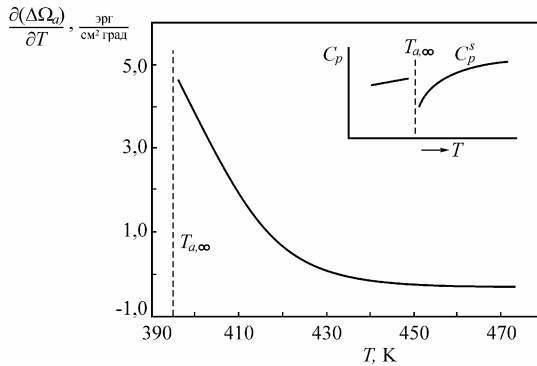


Рис. 1.21. Температурная зависимость величин $\frac{\partial(\Delta\Omega_a)}{\partial T}$ для пленок GeTe (справа сверху показан качественный характер зависимости теплоемкости пленок от температуры подложки) [9]

В соответствии с [17] можно получить, что

$$\frac{\partial\sigma_s}{\partial T} = -\alpha_s \cdot C_P^s; \quad \frac{\partial\sigma_a}{\partial T} = -\alpha_a \cdot C_P^a, \quad (1.17)$$

и, следовательно,

$$\frac{\partial(\Delta\Omega_a)}{\partial T} = -\alpha_s \cdot C_P^s + \alpha_a \cdot C_P^a. \quad (1.18)$$

Здесь C_P – теплоемкость при постоянном давлении, а α – постоянный коэффициент, зависящий от объемного и поверхностного координационных чисел и поверхностной плотности атомов соответственно для кристаллической (s) и аморфной (a) фаз. Из выражения (1.18), если предположить, что температурный коэффициент по-

верхностной энергии аморфной фазы $\frac{\partial \sigma_a}{\partial T}$, подобно жидкой фазе, постоянен, следует, что полученное изменение $\frac{\partial(\Delta\Omega_a)}{\partial T}$ обусловлено, в основном, уменьшением теплоемкости кристаллической фазы с понижением температуры при приближении к $T_{a,\infty}$. Такое изменение теплоемкости кристаллической фазы может быть вызвано, вероятно, увеличением содержания неравновесных дефектов [9], образующихся в пленке в процессе конденсации при понижении температуры подложки вследствие уменьшения подвижности частиц на подложке, что согласуется с экспериментом [155]. Уместно отметить, что вблизи температуры плавления T_s теплоемкость кристаллической фазы возрастает за счет увеличения концентрации вакансий [161–163]. Однако характер зависимости прироста $\Delta\left(\frac{\partial(\Delta\Omega_a)}{\partial T}\right)$ от температуры в предположении постоянства величины $\alpha_a \cdot C_p^a$ свидетельствует об изменении энергии образования дефектов с температурой конденсации, что согласуется с увеличением различного типа дефектов в конденсированных пленках при уменьшении температуры подложки. Это указывает, вероятно, на то, что формирование аморфной фазы при температурах подложки ниже $T_{a,\infty}$ связано не с размерным эффектом, а с кинетикой процесса конденсации.

Исходя из того, что аморфная фаза во всем интервале температур до температуры плавления в массивных образцах является термодинамически неравновесной, в работе [158] предполагается, что, по-видимому, зависимость толщин перехода аморфной фазы в кристаллическую от температуры, ограничивающая область устойчивости аморфной фазы за счет размерного эффекта, должна экстраполироваться к абсолютному нулю при увеличении толщин, а не к температуре $T_{a,\infty}$, как это обычно делается [21] при анализе экспериментальных данных. Например, на рис. 1.22 представлена зависимость температуры перехода аморфной фазы к кристаллической от обратной толщины для пленок галлия и висмута по данным [164, 165], которые из низкотемпературных исследований подобного типа наиболее полные. Эти результаты свидетельствуют в пользу высказанного предположения.

Поскольку при температурах подложки ниже $T_{a,\infty}$ в толстых пленках аморфная фаза является неравновесной, то, вероятно, можно говорить о перегретой аморфной фазе. Но так как при $T < T_{a,\infty}$ аморфная фаза сохраняется в толстых пленках вследствие недостаточности диффузионных процессов, то следовало бы, по-видимому, говорить об образовании неупорядоченного конденсата, т. е. конденсации по механизму пар – неупорядоченный конденсат. Следовательно, аморфная фаза, об-

разующаяся при температурах $T > T_{a,\infty}$ и при $T < T_{a,\infty}$, может иметь различное строение; при этом в толстых аморфных пленках, препарированных при $T < T_{a,\infty}$, со временем возможно изменение координационной структуры. Эти предположения подтвердили исследования координационной структуры пленок висмута, полученных при низкотемпературной конденсации [21].

Указанные факторы будут сказываться на величине поверхностной энергии аморфных пленок, сформировавшихся при $T < T_{a,\infty}$. В то же время, как следует из рис. 1.20, поверхностная энергия образующейся при $T > T_{a,\infty}$ аморфной фазы, как и кристаллической, слабо зависит от температуры.

Соображения о том, что не малая диффузионная подвижность атомов определяет формирование аморфных пленок при температурах подложки $T > T_{a,\infty}$, а именно то, что они представляют собой энергетически более выгодное состояние в силу того, что поверхностная энергия аморфной фазы меньше, чем кристаллической, подтверждаются также, например, следующими экспериментальными данными. При конденсации сурьмы на нейтральной аморфной подложке при комнатной температуре образуется аморфная фаза, а из электронно-микроскопических наблюдений за кинетикой формирования конденсата следует, что длина пробега атомов на поверхности подложки порядка 1000 \AA . Это подтверждают и данные о зависимости толщины перехода аморфной фазы в кристаллическую при постоянной температуре от материала подложки. Так, при конденсации на стекле и на меди при температуре жидкого гелия аморфная фаза в пленках висмута наблюдается до различных толщин, а на поликристаллической пленке висмута, т. е. на собственных кристаллах, аморфная фаза при низкотемпературной конденсации в тех же условиях не образуется [156–157].

Известно, что чем меньше координационное число для конденсируемого вещества в массивных образцах, тем выше температура $T_{a,\infty}$, т. е. с усложнением структуры температура $T_{a,\infty}$ повышается и может достичь даже граничной температуры T_g , до которой переохлаждается на данной подложке жидкая фаза, сформировавшаяся

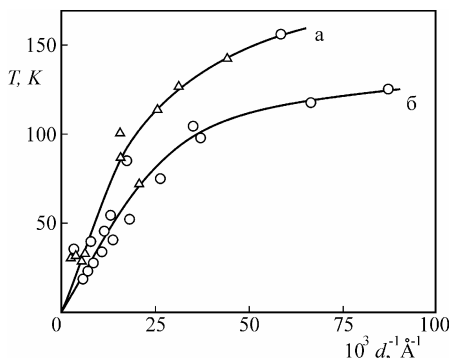


Рис. 1.22. Зависимость температуры перехода аморфной фазы в кристаллическую от обратной толщины для пленок висмута (а) и галлия (б) по данным [164, 165]

по механизму пар \rightarrow жидкость. Тогда не будет наблюдаться зависимость толщины перехода аморфной фазы в кристаллическую от температуры, что имеет место для пленок селена, теллура и др. [154]. Повышению $T_{a,\infty}$ способствуют также примеси и усложнение состава молекулярного пучка [158, 166].

Выводы

Обширные экспериментальные данные и их анализ с использованием термодинамического подхода показывают, что отличие в фазовом состоянии конденсированных пленок по сравнению с массивными образцами может быть обусловлено как различными факторами, связанными с физико-технологическими параметрами их препапарирования, так и малостью характерного размера. В первом случае возникающие в пленках новые фазы могут являться неравновесными, а во втором – стабильными при данных температуре и размере. Выделить в чистом виде роль характерного размера особенно трудно при фазовых превращениях в твердом состоянии, в котором при достаточно низких температурах диффузионные процессы обычно значительно затруднены.

Общим для результатов, накопленных при указанных исследованиях, является то, что в условиях, когда определяющую роль играет малость характерного размера, естественным является формирование фаз, обладающих минимальной поверхностной энергией при данных условиях (например, гцк-фазы в кристаллическом состоянии, или жидкой и аморфной фаз при достаточной подвижности конденсирующихся атомов). При этом экспериментальные фазовые диаграммы «температура – характерный размер» хорошо согласуются с полученными на основании термодинамического подхода с учетом вклада поверхности. Это относится к размерному понижению температуры плавления, к зависимости температуры полиморфных превращений от характерного размера для случаев наличия и отсутствия полиморфизма в макроскопических образцах, к размерной зависимости температуры перехода аморфной фазы в кристаллическую от толщины пленок, когда ее формирование обусловлено не кинетикой процесса конденсации, а тем, что она является энергетически более выгодной. Безусловно, что необходимо дальнейшее исследование формирования аморфной фазы, которые бы позволили достаточно надежно разделить, когда она обусловлена условиями конденсации, а когда меньшей поверхностной энергией по сравнению с кристаллической фазой.

ГЛАВА 2

ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ НАНОЧАСТИЦ

Как было показано в предыдущей главе, такие размерные эффекты, как изменение температуры плавления микрочастиц и тонких пленок (свободных и находящихся на подложке или в матрице), смещение температуры полиморфных превращений, появление неизвестных в макроскопических образцах модификаций, успешно объясняются с использованием термодинамического рассмотрения, восходящего к работам Гиббса и основанного на учете возрастающей роли поверхностной (или межфазной) энергии. При таком подходе поверхностная энергия является важнейшей характеристикой, знание которой необходимо для количественного описания поведения отдельных нанообъектов или их ансамблей. Следует учитывать, что когда характерный размер образцов соизмерим с радиусом сферы межмолекулярного взаимодействия, поверхностная энергия также зависит от размера. Естественно, что эта зависимость будет сказываться на физико-химических свойствах нанодисперсных систем. В тех же процессах и явлениях, когда поведение указанных систем определяется в основном поверхностной энергией (смачивание, адгезионное взаимодействие, образование зародышей конденсированной фазы в пересыщенном паре, переохлаждение при кристаллизации и др.), роль этой зависимости может оказаться весьма существенной.

Необходимо отметить, что сведения о поверхностной энергии сравнительно ограничены. При этом если для жидкой фазы при помощи имеющихся методов может быть достаточно надежно определена не только величина, но и температурная зависимость поверхностной энергии, то в случае твердой фазы (особенно для металлов) точность существующих методов не позволяет даже качественно проследить за характером ее температурной зависимости.

С учетом изложенного правомерен следующий подход, а именно: какую информацию можно получить о поверхностной энергии конденсированных тел на основании исследований различных свойств и процессов, происходящих в малых образцах, в зависимости от их характерного размера.

Поэтому в данной главе рассматриваются в основном те работы, в которых выясняются возможности получения данных о температурной и размерной зависимости поверхностной энергии конденсированных тел на основании исследований поверхностных явлений и фазовых превращений в нанодисперсных системах, главным образом в конденсированных пленках. Такая постановка представляется целесообразной, поскольку указанные сведения важны для описания широкого круга процессов и явлений, а имеющиеся данные разрознены и нередко неоднозначны или отсутствуют вообще.

2.1. Размерная зависимость поверхностной энергии наночастиц

2.1.1. Термодинамический анализ

В рамках термодинамики гетерофазных систем Гиббса размерная зависимость поверхностной энергии является следствием искривления поверхности раздела фаз. Развитие метода Гиббса применительно к поверхностям раздела малого радиуса кривизны впервые было выполнено Толменом [1], который получил уравнение, связывающее поверхностную энергию σ сферической частицы с ее радиусом r , в виде приближенного соотношения

$$\frac{1}{\sigma} \frac{d\sigma}{dr} = \frac{(2\delta/r)(1 + \delta/r + \delta^2/3r^2)}{1 + (2\delta/r)(1 + \delta/r + \delta^2/3r^3)}, \quad (2.1)$$

где $\delta = r_s - r_n$ – разность радиусов эквимолекулярной поверхности и поверхности натяжения. Эти разделяющие поверхности выбираются следующим образом: при $r = r_s$ обращается в нуль поверхностная плотность атомов, а $r = r_n$ соответствует минимальному значению σ по отношению к чисто математическому смещению положения поверхности раздела. Знак и величина параметра δ не могут быть получены из чисто термодинамических соображений. Так как зависимость $\delta = \delta(r)$ неизвестна, то при $\delta \ll r$ величину δ можно считать постоянной и равной значению для плоской границы, т. е. $\delta \approx \delta_\infty$. В этом предположении в [1] получено приближенное решение уравнения (2.1), известное в литературе как формула Толмена:

$$\sigma \approx \sigma_\infty \left(1 - 2\delta_\infty/r + (2\delta_\infty/r)^2 + \dots \right). \quad (2.2)$$

Для частиц с $r \gg \delta_\infty$ можно ограничиться первым членом разложения, т. е.

$$\sigma \approx \sigma_\infty (1 + 2\delta_\infty/r)^{-1}. \quad (2.2a)$$

Рядом авторов получены другие приближения зависимости $\sigma(r)$, например, $\sigma = \sigma_\infty \exp(-2\delta_\infty/r)$ [2], $\sigma(r) = \sigma_\infty(1 - \delta/r)^2$ [3], $\sigma(r) = \sigma_\infty(1 - 2\delta/r)$ [4]. Анализ показывает, что при $r \gg \delta$ эти соотношения фактически эквивалентны. В работе [5] для $\delta(r)$ предложено соотношение $\delta(r) = \delta_\infty r / (r + \alpha^*)$ и показано, что при различных значениях параметра α^* из уравнения (2.1) могут быть получены все представленные выше выражения. Однако эти выводы [5] в значительной мере являются формальными, так как введенный параметр α^* не имеет ясного физического смысла. Авторы работы [6] проанализировали различные выражения для зависимости поверхностной энергии от кривизны разделяющей поверхности $C = 1/r$, полученные из теории Гиббса – Толмена, и установили, что они не описывают приемлемым образом

зависимость $\sigma(C)$ во всем интервале значений кривизны $-\infty < C < +\infty$. Расхождения в предсказываемых теоретически вариантах поведения зависимости $\sigma(C)$ наблюдаются для пузырьков ($C < 0$) и для капель ($C > 0$) размером $r \leq 2\delta_\infty$. Это указывает на то, что значение $r = 2\delta_\infty$ следует считать пределом применимости термодинамических выражений типа (2.2) и (2.2а) к нанодисперсным системам.

Характер зависимости $\sigma(r)$ определяется знаком параметра δ_∞ . В случае, когда $\delta_\infty > 0$, для микрочастиц будет наблюдаться уменьшение поверхностной энергии, а при $\delta_\infty < 0$, наоборот, – увеличение σ с уменьшением r . Поскольку, как отмечалось, знак и величина параметра δ_∞ не могут быть получены на основании термодинамических предпосылок, то для определения характера зависимости $\sigma(r)$ необходимо использовать модельные представления о структуре переходного слоя для реальных систем или экспериментальные результаты. Вопрос о размерах и структуре зоны, разделяющей границы между фазами в гетерофазных системах, является одним из наиболее интересных и существенных в теории поверхностных явлений. Ответ на него важен для большого числа приложений в молекулярной физике, физике металлов, оптике и физической химии поверхностей в целом. В работе [7] эта задача решена для простой идеализированной жидкости методами коррелятивных функций и показано, что в такой системе переходной слой обладает слоистой структурой, соответствующей некоторой упорядоченности частиц в нем. Это является существенным для многих явлений физики поверхности.

Расчеты параметра δ_∞ для плоских поверхностей раздела жидкость – пар, выполненные статистическими методами [8, 9], показали, что величина $\delta_\infty > 0$ и имеет значение порядка нескольких десятых нанометра (например, согласно [8] для аргона при 90 К $\delta_\infty = 0,36$ нм). Дальнейшие исследования с применением методов машинного моделирования [10], электронной теории поверхностной энергии металлов [11, 12], теории функционала плотности [13] согласуются с результатами по характеру зависимости $\sigma(r)$.

В работе [13] предложен метод определения поправок на кривизну для основных энергетических характеристик жидкой металлической капли и найдены два первых члена разложения по $1/r$ для поверхностной энергии щелочных металлов в широком интервале температур (от температуры плавления до 1000 К). Зависимость $\sigma(r)$ авторами [13] получена в виде, эквивалентном соотношению Толмена (2.2а), но с характерным параметром $\alpha = 2\delta_\infty$, т. е.

$$\sigma(r) = \sigma_\infty (1 - \alpha/r). \quad (2.3)$$

В этом представлении и в соответствии с теорией Ван-дер-Ваальса о межфазных границах параметр α имеет конкретный фи-

зический смысл – как ширины соответствующей межфазной границы для любых конденсированных фаз. Вычисленные значения параметра α оказываются положительными, что свидетельствует об уменьшении поверхностной энергии металлических капель, и при $T = T_s$ не превышают межатомное расстояние. В этой работе найдено также, что α возрастает с температурой так, что $\alpha|_{T=1000K} \approx 10\alpha|_{T_s}$. Это качественно хорошо согласуется с общими представлениями теории поверхностных явлений в гетерофазных системах [14, 15].

В работе [10] методом численного моделирования определены условия сосуществования твердой и жидкой фаз и установлены зависимости поверхностной энергии и плотности микрокластеров от их размера. Получено, что поверхностная энергия является функцией количества атомов N , образующих фазу, и в первом приближении может быть представлена в виде $\sigma(N) = \sigma_\infty + DN^{-1/3}$. Отношение D/σ_∞ по данным [10] составляет $-1,5$, и тогда последнее соотношение оказывается эквивалентным выражению (2.3) с положительным параметром α порядка межатомного расстояния.

Расчет поверхностной энергии металлов [11, 12] показал, что σ малых частиц и тонких пленок понижается с уменьшением характерного размера b : $\sigma(b) = \sigma_\infty(1 - \alpha_1/b + \alpha_2/b^2)$ при $b > 1,5$ нм. Параметры α_1 и α_2 составляют $\alpha_1 \approx 0,3$ нм и $\alpha_2 \approx 10^{-2}$ нм² для частицы и для пленки $0,1$ нм и 10^{-3} нм² соответственно. Изменение поверхностной энергии пленки не может быть объяснено, как в случае частицы, искривлением ее поверхности. Размерные зависимости σ частиц и пленок обусловлены понижением энергии связи при уменьшении характерного размера вследствие уменьшения количества атомов, попадающих в сферу взаимодействия.

Рассматривая зависимость $\sigma(r)$, целесообразно обратить внимание на следующее обстоятельство. Большинство ранних работ посвящено термодинамическому анализу размерной зависимости поверхностной энергии. В более же поздних работах, в которых, в частности, используются методы машинного моделирования, зависимость $\sigma(r)$ связывается с изменением энергии связи на атом в частицах. В то же время в литературе по капиллярным явлениям не нашло отражения то, что с молекулярно-кинетической точки зрения, по сути, впервые эта проблема была проанализирована еще Я. И. Френкелем. В монографии [16] показано, что для малой сферической частицы и тонкой пленки вследствие наличия поверхности происходит уменьшение энергии связи на атом (молекулу) с уменьшением их радиуса или толщины. Это обстоятельство в первом приближении объясняется тем, что дальнее действие молекулярных сил фактически больше, чем расстояние между соседними молекулами в твердых

или жидких телах, поэтому энергия испарения, отнесенная к одной молекуле, в случае малой частицы или тонкой пленки меньше, чем для массивных образцов. Именно это приводит к размерной зависимости поверхностной энергии, поскольку она пропорциональна энергии связи, мерой которой является энергия испарения.

Качественно уменьшение поверхностной энергии малых частиц можно объяснить следующим образом. Для конденсированной фазы, находящейся в равновесии с собственным паром, поверхностная энергия границы раздела между ними в первом приближении пропорциональна разности числа атомов (молекул) в единице объема конденсированной и паровой фаз. С уменьшением размера частиц конденсированной фазы давление насыщенного пара увеличивается, а следовательно, увеличивается его плотность, вследствие чего поверхностная энергия границы раздела частица – насыщенный пар будет уменьшаться примерно обратно пропорционально радиусу частицы.

Таким образом, теоретические исследования в рамках феноменологических теорий указывают на существование размерной зависимости поверхностной энергии в нанодисперсных системах. В соответствии с оценками, выполненными различными методами, зависимости σ от размера для частиц и пленок проявляются как монотонное уменьшение с уменьшением размера, начиная с радиуса менее 20 нм для частиц и толщины < 5 нм для пленок.

В соответствии с выводами [17] феноменологический подход при рассмотрении поверхностных свойств малых частиц оправдан тем, что в частицах размером 10 нм (а именно для таких размеров применяется термин «малая частица») содержится не менее 10^4 атомов, а число поверхностных атомов меньше числа объемных примерно на порядок. При уменьшении размеров частиц доля поверхностных атомов возрастает примерно обратно пропорционально их размеру. Это приводит к тому, что такие частицы обладают свойствами кристалла или жидкости, а с другой стороны, эти свойства оказываются существенно измененными по сравнению со значениями для массивных образцов. Однако феноменологическая теория принципиально не в состоянии дать описание некоторых свойств наночастиц (например, структурных характеристик поверхностных слоев) и это требует применения микроскопических теорий [17]. В работах [18, 19] методом молекулярной динамики выполнен анализ энергетических характеристик кластеров, вырезанных из гцк, оцк и гпу кристаллических решеток около некоторого центра. Показано, что поверхностная энергия создается большей частью атомов кластера и ее величина нечувствительна к поверхностному рельефу – структуре его оболочек. Поэтому для поверхностной энергии кла-

стер, состоящий из десятков и сотен атомов, является макроскопической частицей. На этом основании для него оправдано такое понятие, как поверхностная энергия.

2.1.2. Микроскопическое рассмотрение

К настоящему времени известно много теоретических методов расчета поверхностной энергии металлов, в которых используются модельные представления о металле и его поверхности и различные методы счета [11, 12, 15, 16, 51, 57, 58, 69, 70]. Методики расчета поверхностной энергии металлов развиваются в двух различных направлениях. Первое из них основано на пропорциональности между поверхностной энергией и энергией испарения, а второе предполагает квантовомеханический расчет энергии ионной и электронной подсистем с учетом поверхности. Рассмотрение этих теорий показывает, что они применимы для массивных образцов и поэтому не могут дать сведения о размерной зависимости поверхностной энергии малых частиц. В работе [20] впервые на микроскопическом уровне учтен фактор размера образца, что позволило качественно определить причины размерной зависимости поверхностной энергии. Согласно [20] микроскопическое определение поверхностной энергии кристалла ограниченного объема предполагает, что ее величина определяется: 1) обрывом связей поверхностных атомов с соседями по другую сторону поверхности; 2) влиянием граничных условий на свободную энергию фононов и 3) влиянием граничных условий на энергетический спектр электронов проводимости. Рассматривается приближение, когда частица находится в вакууме, так как строгий учет взаимодействия поверхностных атомов с атомами паровой фазы не изменяет результат, но усложняет рассмотрение [17]. Первое слагаемое можно оценить в рамках простейшей модели кристалла, полагая, что элементарная ячейка кристалла – простая кубическая, а сам кристалл имеет форму куба, ограниченного плоскостями (100). Тогда с учетом взаимодействия между первыми по дальности соседями полная энергия кристалла определяется следующим образом:

$$E = -E_a N + E_a N_s / 6 + E_a N_r / 6 + \dots, \quad (2.4)$$

где E_a – энергия взаимодействия в расчете на один атом; N , N_s и N_r – число атомов в объеме частицы, на ее поверхности и на ребрах соответственно. Размерная зависимость поверхностной энергии определена тем, что атомы на ребрах имеют меньшее число ближайших соседей, чем остальные поверхностные атомы. В рамках этой модели слагаемое поверхностной энергии σ_b , обусловленное обрывом атомных связей с соседями, будет равно

$$\sigma_b(L) = \sigma_b(\infty)(1 + 2a/L), \quad \sigma_b(\infty) = E_a / 6a^2 \quad (2.5)$$

($a = a_0 + \delta^*$ – межатомное расстояние на поверхности, a_0 – межатомное расстояние в частице, δ^* – поправка, обусловленная поверхностной релаксацией). В общем случае межатомные расстояния в направлениях x и y различны: $a_x = a_0(1 + \delta_x^*)$, $a_y = a_0(1 + \delta_y^*)$, и поэтому учет анизотропии поверхностного параметра позволяет установить влияние на поверхностную энергию наночастицы не только ее размера, но и ее формы. Если аппроксимировать форму кристалла сферой радиуса r , то $L \sim r$. В изотропной модели кристалла слагаемое поверхностной энергии $\sigma_b(r)$ будет увеличиваться с уменьшением размера кристалла L , и этот результат определен исключительно приближением учета взаимодействия лишь ближайших соседей. Если выйти за его пределы, то он останется в силе при условии, что энергии взаимодействия поверхностных атомов с равными по дальности соседями будут одного знака, что, вообще говоря, не очевидно. В (2.5) не учтена возможная реконструкция структуры поверхности частицы, которая может быть вызвана обрывом связей поверхностных атомов, и это должно привести к изменению знака рассматриваемого слагаемого. Тенденция к понижению σ малой частицы может реализоваться также изменением ее кристаллической структуры по сравнению с массивными образцами. Известно, например, что поверхностная энергия минимальна для плотноупакованных структур, поскольку для них минимально относительное число связей на атом, оборванных поверхностью частицы. Поэтому для малых частиц оказываются предпочтительнее гцк-структуры, что наблюдается экспериментально. По этой причине частицы в процессе роста могут формироваться аморфными – эффект аморфизации, который также понижает поверхностную энергию. К этому следует добавить эффект поверхностной релаксации, состоящий в изменении расстояний между атомными плоскостями вблизи поверхности. Согласно оценкам [17], релаксация приповерхностных слоев вызывает поправки к поверхностной энергии порядка $1/r$. В микроскопической теории эффект поверхностной релаксации является следствием учета взаимодействия поверхностных атомов со вторыми и следующими по дальности соседями и поэтому его нельзя описать феноменологически. Таким образом, учет всех факторов показывает [20], что структурное слагаемое поверхностной энергии (обрыв связей, учет дальнего взаимодействия поверхностных атомов, эффект поверхностной релаксации и переход к более плотноупакованным структурам) в целом должно уменьшать поверхностную энергию микрочастиц. Для точного расчета вклада этих эффектов требуется микроскопический подход.

Сложнее вопрос о вкладе электронов проводимости в поверхностную энергию кристалла ограниченного объема. Из-за конечности объема частицы происходит пространственное квантование элект-

тронных уровней, которое особенно сильно выражено для сферических частиц, поскольку из-за высокой степени вырождения уровней расстояния между ними велики. Разделение энергии на объемную и поверхностную составляющие возможно в случае, когда можно ввести сглаженную плотность электронных уровней $g(E)$, зависящую от полной энергии E [21]. Решение задачи выполнено в работе [20] в квазиклассическом приближении ($k_F r \gg 1$, где k_F – импульс Ферми, r – характерный размер системы) и с использованием ранее полученных результатов [21–23] было показано, что относительный порядок поправки $\delta\sigma \sim 1/(k_F r)$, т. е. при $k_F \sim a^{-1}$ и $r \sim 10a$ (a – постоянная решетки) величина $\delta\sigma \geq 10\%$. Таким образом, электронная составляющая поверхностной энергии малой частицы уменьшает ее поверхностную энергию на величину, обратно пропорциональную характерному размеру.

Температурнозависимая часть поверхностной энергии малой частицы радиуса r определяется из учета вклада в свободную энергию нормальных колебаний. Расчет выполнен также в работе [20] в квазидебаевском приближении, когда частота нормальных колебаний ω связана с волновым вектором соотношением $\omega = kU$ (U – скорость звука). Собственные значения волнового вектора k находятся решением волнового уравнения $(\Delta + k^2)U = 0$ с граничным условием $\partial U/\partial n = 0$ (свободная поверхность). При этом дебаевский вектор k_D , который обрезает фононный спектр, задан условием равенства полного числа нормальных колебаний значению $4\pi r^3 \nu/V_a$ (ν – число атомов в элементарной ячейке, $V_a \sim a^3$ – ее объем), с точностью до членов $\sim (a/r)^2$. В итоге показано, что вклад фононов в поверхностную энергию частицы радиуса r определяется соотношением

$$\sigma_p = \sigma_{p0} - 0,12T \left(\frac{\nu}{V_a} \right)^{2/3} - 0,06 \frac{T}{r} \left(\frac{\nu}{V_a} \right)^{1/3}. \quad (2.6)$$

Из (2.6) следует, что полная поверхностная энергия $\sigma = \sigma_b + \sigma_e + \sigma_p$ уменьшается с повышением температуры, и это уменьшение, тем сильнее, чем меньше размер частицы. Результат согласуется с экспериментом.

2.2. Экспериментальные основания определения поверхностной энергии наночастиц

2.2.1. Кинетика испарения малых частиц и поверхностная энергия

В работе [24] впервые показано, что поверхностную энергию малых частиц можно определить по кинетике их испарения в вакууме при постоянной температуре. Метод основан на представлениях молекулярно-кинетической теории [25], в соответствии с которой

скорость испарения по массе с единицы свободной поверхности тела в вакууме определяется выражением

$$\frac{dM}{dt} = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} P(T), \quad (2.7)$$

где m – масса атома (молекулы), k – постоянная Больцмана, P – давление насыщенного пара при температуре T . Для частицы радиуса r давление насыщенного пара связано с давлением пара над плоской поверхностью $P_\infty(T)$ уравнением Кельвина

$$P(T, r) = P_\infty(T) \exp\left(\frac{2v_a \sigma}{kT r} \right) \quad (2.8)$$

(v_a – атомный объем). Соответственно, скорость испарения будет равна

$$\frac{dM}{dt} = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} P_\infty(T) \exp\left(\frac{2v_a \sigma}{kT r} \right). \quad (2.9)$$

Экспериментально для ансамбля частиц на подложке удобнее измерять не скорость испарения dM/dt , а зависимость радиуса частицы от времени испарения t ее в вакууме при постоянной температуре. Из зависимости r от t можно определить скорость изменения радиуса частицы dr/dt при различных r и, следовательно, найти σ . Действительно, из (2.9) следует

$$\left| \frac{dr}{dt} \right| = \frac{1}{\rho} \frac{dM}{dt} = \frac{1}{\rho} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} P_\infty \exp\left(\frac{2v_a \sigma}{kT r} \right) \text{ или } \ln \left| \frac{dr}{dt} \right| = \ln A + \frac{B\sigma}{r}, \quad (2.10)$$

$$\text{где } A = \frac{1}{\rho} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} P_\infty(T) \text{ и } B = \frac{2v_a}{kT}. \quad (2.11)$$

Для малых частиц в (2.10) необходимо учитывать зависимость поверхностной энергии от радиуса капли в виде (2.3). В соответствии с (2.10) и (2.11), зная температуру, скорость уменьшения размера частицы dr/dt и $P_\infty(T)$, можно определить величину σ . Для однокомпонентных кристаллических частиц с равновесной огранкой выражения для скорости испарения можно записать аналогично, но с учетом анизотропии поверхностной энергии граней и соотношения Вульфа для кристалла равновесной формы [26].

Экспериментальное исследование испарения малых металлических частиц, находящихся в вакууме при постоянной температуре, впервые выполнено в работе [26], в которой кинетика испарения жидких частиц Pb и кристаллических частиц Ag изучалась электронно-микроскопически. Показано, что выражения (2.11) удовлетвори-

тельно описывают кинетику испарения частиц при величинах σ , близких к имеющимся в литературе значениям при соответствующих температурах. В дальнейшем методика электронно-микроскопического исследования кинетики испарения частиц в вакууме была использована для регистрации температуры плавления малых кристаллических частиц Au по излому зависимостей $r(t)$ [27]. Этот эффект обусловлен тем, что скорости испарения из кристаллического и жидкого состояния различны. Результаты по размерному эффекту плавления, полученные для малых частиц Au из данных по кинетике их испарения [27], хорошо коррелируют с аналогичными результатами по плавлению малых частиц Au, установленными позже электрографически [44].

В работах [30, 31] использована электронно-микроскопическая методика исследования испарения малых металлических частиц как жидких (Au, Pb, Bi), так и кристаллических (Au), препарированных конденсацией в вакууме на аморфные C и Si подложки. Выполнен также анализ данных работ [26, 27], который позволил получить сведения о размерной зависимости поверхностной энергии для малых частиц Pb и Au [31, 38].

Методику проведения экспериментов и результаты работ [30, 31] необходимо рассмотреть подробнее. Предполагается, что объект наблюдения представляет собой набор сферических частиц различного размера, реальным приближением которого является конденсированная в вакууме по механизму пар – жидкость островковая пленка. Исследуемая пленка в электронном микроскопе нагревается электронным пучком до температур наблюдения испарения, при этом температура и, соответственно, скорость испарения частиц регулируются плотностью пучка. В этом случае скорость изменения радиуса частиц $\Delta r/\Delta t$ при испарении определяется из анализа серии последовательных электронно-микроскопических снимков, выполненных через фиксированные временные интервалы. Эти же данные позволяют установить температуру частиц, нагреваемых электронным пучком. Для этого выражение (2.11) при $r \rightarrow \infty$ следует представить в виде

$$\lg P_{\infty}(T) = \lg C + 1/2 \lg T, \quad (2.12)$$

где $C = \rho \left(\frac{2\pi k}{m} \right)^{1/2} (dr/dt)_{r \rightarrow \infty}$.

Для функции $P_{\infty}(T)$ имеются табличные данные, например [29], а величина $(dr/dt)_{r \rightarrow \infty}$ определяется экспериментально из результатов по изменению радиуса частиц в процессе их испарения, представленных в соответствии с (2.10) и (2.11) в координатах « $\ln |\Delta r/\Delta t|$ — $1/r$ ». Уравнение (2.12) можно решить графически относительно T и найти температуру объекта наблюдения.

В работах [30, 31] эта методика использована для определения поверхностной энергии малых частиц в островковых пленках Вi, Рb и Au, которые получались конденсацией металлов в вакууме $\sim 10^{-7}$ мм рт. ст. (система откачки безмасляная) на аморфные углеродные или кремниевые пленки толщиной 20–30 нм, помещенные на медные (либо никелевые) сеточки. Пленки-подложки также создавались путем вакуумной конденсации. Температура подложек при препарировании островковых пленок была такой, чтобы обеспечить механизм конденсации пар \rightarrow жидкость. Выбор пар частица – подложка (в работах [30, 31] исследовались системы Рb и Au – аморфный углерод, а также Вi – аморфный Si) был обусловлен в основном методическими соображениями, сводящимися к следующему. Во-первых, подложки должны быть химически инертны к частицам в исследуемых интервалах температур. Во-вторых, краевые углы смачивания θ для микрокапель на соответствующих подложках должны составлять не менее $(130\text{--}140)^\circ$ (согласно данным [32], частицы на таких подложках в достаточном приближении можно рассматривать как свободные). Для микрокапель Au выбор подложки обусловлен также тем, что углеродные пленки сохраняют достаточную прочность при температурах выше 1200 К.

Эксперименты по испарению частиц в островковых пленках выполнялись в электронных микроскопах ЭМ-200 и ЭМВ-100БР при ускоряющих напряжениях 150 и 100 кВ. Нагрев пленок для наблюдения их испарения осуществлялся электронным пучком, при этом температура и, соответственно, скорость испарения частиц регулировались изменением тока в первой и второй конденсорных линзах. На рис. 2.1а в качестве примера представлены серии последовательных микроснимков островковых пленок Вi, полученных в процессе их испарения с временным интервалом 15 с, а на рис. 2б, в – результаты исследования испарения островковых пленок Au.

Размер частиц на микроснимках определялся методом фотометрирования [33] с использованием регистрирующего микрофотометра ИФО-451. Зависимости $r(t)$ для микрочастиц Au различного начального размера приведены на рис. 2.1б. По этим данным находились величины Δr для частиц различного размера при фиксированных временных интервалах Δt . Полученные при этом зависимости для ансамбля частиц в островковых пленках Au (интервал размеров 10–50 нм) представлены на рис. 2.1в в координатах $\langle \ln |\Delta r/\Delta t| - 1/r \rangle$.

Поскольку указанные зависимости линейны, то в соответствии с (2.10) и (2.11) они позволяют определить σ и величины $(dr/dt)_{r \rightarrow \infty}$. Сочетание этих величин с табличными данными для $P_\infty(T)$ [29] дает возможность при помощи выражения (2.12) оценить температуру испарения частиц. Интервал размеров частиц в экспериментах [30, 31] составлял 10–150 нм.

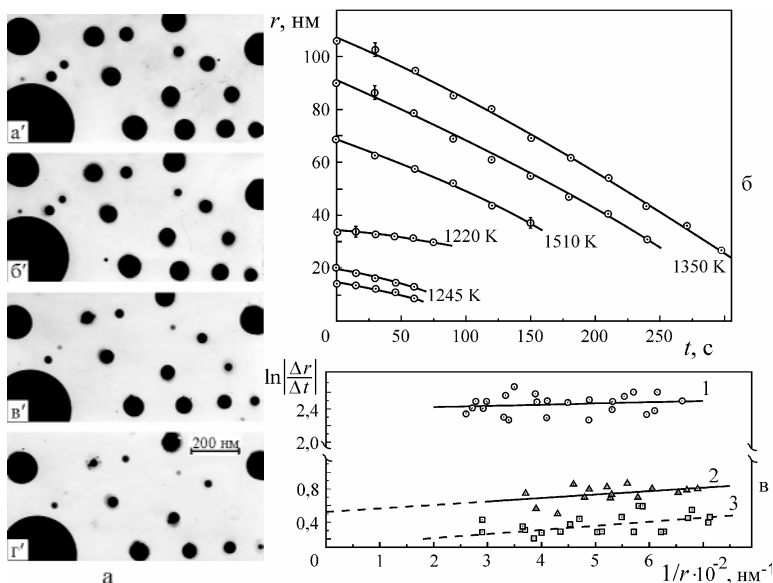


Рис. 2.1. Электронно-микроскопические снимки последовательных стадий испарения островковых пленок Vi на пленках аморфного Si (а); изменение размера частиц в процессе испарения (температуры приведены на графиках) (б) и зависимости скоростей испарения от обратного размера частиц для островковых пленок золота на углеродных подложках (в)

Для Pb и Vi температуры испарения частиц были выше температур плавления, а для островковых пленок Au получены данные о скоростях испарения как в жидком, так и в кристаллическом состояниях. Найденные в результате описанных экспериментов величины поверхностных энергий σ для Au , Pb и Vi [30, 31] представлены в таблице 2.1, где приведены также имеющиеся в литературе данные по σ при близких температурах. Сравнение величин σ , полученных по кинетике испарения малых частиц, с данными для массивных образцов, которые определены другими экспериментальными методами (метод большой капли [37], метод многофазного равновесия при высоких температурах [36], метод нулевой ползучести [34, 35]), показывает в целом их удовлетворительное согласие. Необходимо отметить, что среди известных экспериментальных методов определения поверхностной энергии твердых тел наибольшее применение получил метод высокотемпературной ползучести [34, 35], но он ограничен весьма узким интервалом предплавленных температур и имеет точность не более 10–20 %. Рассматриваемый метод, основанный на ис-

следовании кинетики испарения малых частиц в вакууме, применим в значительно более широком температурном интервале и, что очень существенно, позволяет находить σ малых частиц.

Таблица 2.1 [31]

Сравнение величин поверхностной энергии для Au, Pb и Bi

Me	Кинетика испарения [31, 32]		Литературные данные	
	T, К	σ , мДж/м ²	T, К	σ , мДж/м ²
Au	1245	1410±20	1250	1450±20 [34]
	1260	1430	1270	1354±50 [36]
	1310	1320±100	1297	1137 [28]
	1350	1230±100	1348	1135 [28]
	1510	1160	1350	1290±80 [35]
Pb	670	385	682	560 [36]
	720	484	735	438 [27]
	740	452	730	439 [27]
	750	450	748	436 [27]
	770	447		
Bi	650	386	482	500 [37]

2.2.2. Зависимость поверхностной энергии от размера частиц

Для оценок размерной зависимости поверхностной энергии малых частиц в [24] использованы результаты работ [26, 27] и обнаружено, что для частиц размером менее 10 нм их поверхностная энергия уменьшается. Анализ данных [24] показывает, что они имеют качественный характер.

Обработка результатов, приведенных в [26, 27], с целью получения данных о поверхностной энергии наночастиц была впервые выполнена в работах [31, 38]. На рис. 2.2а в качестве примера представлены зависимости $r(t)$ для частиц Pb при различных температурах, а на рис. 2.2б – вычисленные по этим данным зависимости скорости уменьшения размера частиц в координатах « $\ln|\Delta r/\Delta t| - 1/r$ ». При размерах частиц менее 10 нм наблюдается значительное отклонение указанной зависимости от линейной, что в соответствии с (2.10) свидетельствует об уменьшении σ . Вычисленные с использованием выражения (2.10) значения σ представлены на рис. 2.3 (кривая 2), где приведены также данные расчета зависимости $\sigma(r)$ для микрочастиц Pb по уравнению Толмена (2.3) с параметром $\alpha = 0,29$ нм, величина которого определяется из эмпирического соотношения $\alpha/2 = 0,916v_a^{1/3}$ [40] (кривая 1).

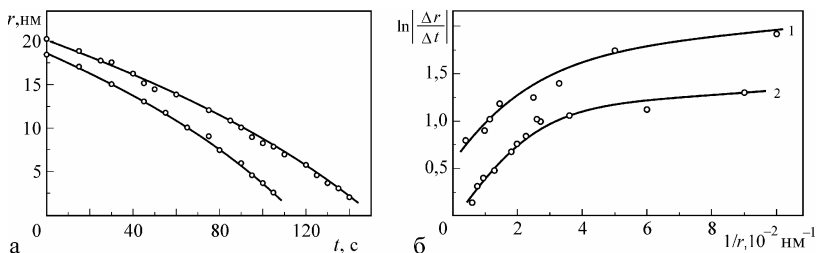


Рис. 2.2. Изменение радиуса частиц Pb в процессе испарения (а) и зависимость скорости их испарения от размера в координатах « $\ln |\Delta r/\Delta t| - 1/r$ » (б) (расчет по данным [27]). Кривые 1, 2 соответствуют частицам различного начального размера при $T=720$ К

Из сравнения этих зависимостей следует качественно одинаковый результат, т. е. поверхностная энергия малых частиц уменьшается с уменьшением их размеров, но эксперименты по испарению наночастиц указывают на более сильную зависимость $\sigma(r)$.

На рис. 2.4 приведены результаты расчетов величин поверхностной энергии наночастиц свинца и золота при различных температурах (кривые 2, 3, 5), которые получены в работе [38] из данных по исследованию кинетики испарения частиц, приведенных в [26, 27]. Если представить зависимости $\sigma(r)$ в координатах « $\sigma - 1/r$ », то получается, что они нелинейны, т. е. параметр α не является постоянной величиной.

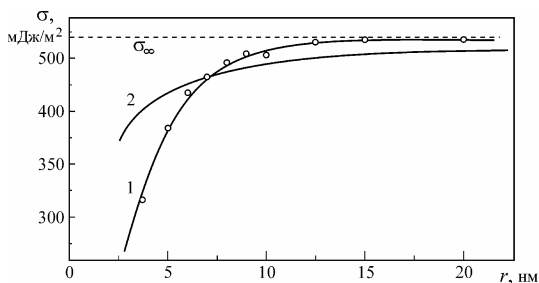


Рис. 2.3. Зависимость поверхностной энергии от размера частиц Pb (1 – по кинетике испарения, 2 – расчет по уравнению (2.3) при $\alpha = 0,29$ нм)

Зависимости $\sigma(r)$ формально можно аппроксимировать выражением (2.2) с учетом коэффициентов разложения в ряд по степеням $1/r$ второго порядка. В работе [38] показано, что физически более правильно использовать для этого соотношение (2.3), но с переменным значением параметра α . В этом случае можно вычислить величины α для частиц различного размера и получить зависимость $\alpha(r)$, которая приведена на рис. 2.5 (кривые 1, 2).

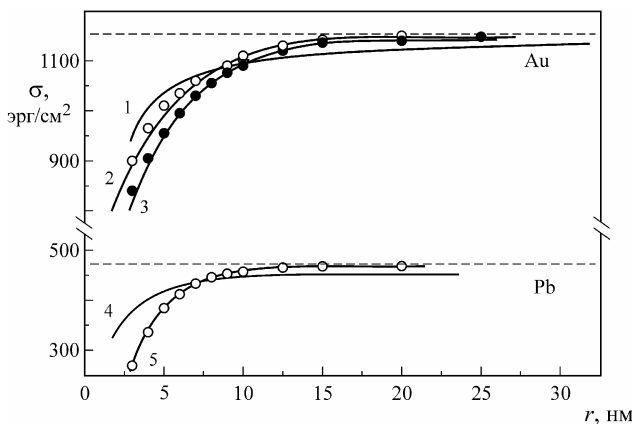


Рис. 2.4. Зависимость поверхностной энергии от размера микро-частиц: а – Au (1 – расчет по уравнению Толмена при $\alpha = 0,24$ нм, 2 и 3 – по данным испарения микро-частиц соответственно при $T = 1348$ К и $T = 1316$ К); б – Pb (4 – расчет по уравнению Толмена при $\alpha = 0,29$ нм, 5 – данные по испарению частиц при $T = 735$ К)

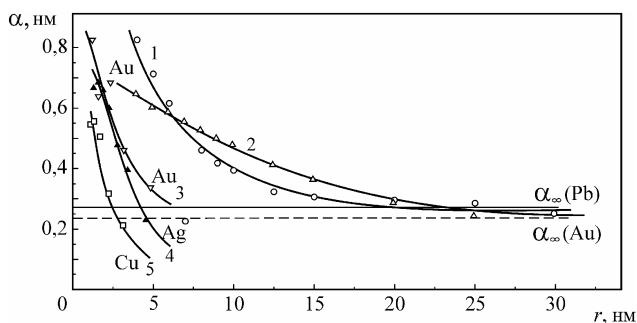


Рис. 2.5. Зависимость параметра α от размера микро-частиц Au (1) и Pb (2) (кривые 3–5 – оценки по изменению периода решетки)

Как следует из рис. 2.5, параметр α несколько возрастает с уменьшением размеров наночастиц и при $r \leq 4$ нм достигает значения $\alpha \approx 3\alpha_{\infty}$. С учетом физического смысла параметра α как ширины соответствующей межфазной границы это свидетельствует о том, что поверхностный слой наночастицы более «размыт» по сравнению с массивным образцом.

Этот вывод, характеризующий особенности структуры поверхности наночастиц, не следует из термодинамического описания их

поверхностных характеристик и указывает на то, что параметры, определяющие размерную зависимость поверхностной энергии, в свою очередь также могут зависеть от размера. Область размеров частиц, когда возможно проявление этих эффектов, такова, что размеры микрофаз становятся сравнимыми с шириной переходного слоя между ними. Использование результатов работ [18, 19] по исследованию физических свойств кластеров методами молекулярной динамики и сравнение их с данными работы [38] позволяет сделать некоторые обобщения о поверхностных свойствах микрочастиц.

Во-первых, согласно выводам автора работ [18, 19], для поверхностной энергии кластер является макроскопической системой, т. е. для него может быть использовано такое термодинамическое понятие, как поверхностная энергия, и этот вывод подтверждается результатами [38]. Во-вторых, динамика роста кластера при повышенных температурах такова, что последующий поверхностный слой начинает заполняться до того, как полностью закончится заполнение предыдущего. Это, в частности, должно приводить к тому, что концентрация вакансий в приповерхностном слое и на поверхности больше объемной, а значит, для таких частиц ширина межфазной переходной зоны «частица – собственный пар», которая характеризуется параметром α , должна быть больше. Именно на это указывают данные, полученные в работе [38].

Рассмотренные результаты качественно согласуются также с выводами работы [40], в которой в рамках теории двойного электростатического слоя вычислены величины поверхностной плотности для наночастиц электролитов и показано, что разность поверхностной и объемной плотностей увеличивается с уменьшением размеров наночастиц. Это прямо свидетельствует о размерной зависимости поверхностной плотности атомов и, соответственно, о размытии ширины межфазной границы микрочастица – собственный пар.

Параметр α может быть также оценен из данных по уменьшению периода решетки в наночастицах. В силу неприемлемости концепции давления Лапласа [17] одним из возможных механизмов для объяснения размерного уменьшения периода решетки в малых частицах представляется вакансионный механизм, основанный на учете увеличенной концентрации вакансий в них по сравнению со значением для массивных образцов. В работах [41, 42] показано, что изменение параметра решетки в малых частицах обусловлено преимущественно поверхностными и приповерхностными вакансиями с соответствующими энергиями образования, и выполнены оценки поверхностной энергии малых частиц Ag, Au и Cu из экспериментальных данных по уменьшению периода решетки [42]. При расчетах использовались значения энергии образования вакансий $E_V = 0,3$ эВ; 0,32 эВ; 0,26 эВ для

Ац, Ag, Cu соответственно. Результаты оценок параметра α [42] также приведены на рис. 2.5, из которого видно, что по данным изменения периода решетки параметр α также монотонно увеличивается с уменьшением размера частиц вплоть до размеров $\approx 1,5$ нм. Этот размер, как следует из результатов работ [41, 42], близок к критическому, и соответствует, вероятно, границе «малая частица – кластер», и ниже этого размера указанный подход неприменим.

2.2.3. Понижение температуры плавления малых частиц и поверхностная энергия

Как было показано в главе 1, температура плавления малой частицы зависит от ее размера и эта зависимость определяется разностью поверхностных энергий твердой и жидкой фаз. При термодинамическом рассмотрении существует несколько моделей для описания размерного эффекта понижения температуры плавления малых частиц, но как показывает количественный анализ экспериментальных данных, наиболее приемлимой оказывается модель тройной точки. В этой модели температура плавления малой частицы описывается уравнением Павлова (см. главу 1, соотношение (1.10)), из которого следует, что по экспериментальным данным зависимости $T_r(r)$ можно вычислить разность поверхностных энергий твердой и жидкой фаз, т. е. $\Delta\Omega = \sigma_s - \sigma_l (\rho_l/\rho_s)^{1/3}$, и затем при известной величине σ_l найти σ_s . Впервые такой анализ был предложен в работах [53, 54], где были рассмотрены возможности определения поверхностной энергии в твердой фазе и ее температурной зависимости по экспериментальным данным $T_r(r)$. Это возможно, поскольку разность $\Delta\Omega$ не является постоянной величиной, а изменяется в соответствии с температурным изменением σ_s и σ_l . С учетом этого выражение для температуры плавления малых частиц можно представить в виде [54]

$$\frac{T_s - T_r}{T_s} = \frac{3\Omega_0}{\lambda(r - \Delta r)}, \quad (2.13)$$

где $\Delta\Omega_0 = \sigma_s^0 - \sigma_l^0(1 + \delta_V/3)$ – изменение поверхностной энергии при плавлении при температуре T_s ; $\Delta r = 3T_s[\gamma_l(1 + \delta_V/3) - \gamma_s]/\lambda\rho_s$, $\gamma_l = \partial\sigma_l/\partial T$ – температурный коэффициент поверхностной энергии жидкой фазы; $\gamma_s = \partial\sigma_s/\partial T$ – температурный коэффициент поверхностной энергии твердой фазы, σ^0 – поверхностная энергия соответствующей фазы при температуре плавления массивного образца T_s , δ_V – относительное изменение объема при плавлении.

Из (2.13) следует, что по экспериментальной зависимости $T_r(r)$ можно вычислить $\Delta\Omega$ при различных температурах и, если известен характер температурной зависимости поверхностной энергии жидкой фазы $\sigma_l(T)$ ниже T_s , то найти и зависимость $\sigma_s(T)$. Такой подход

позволил авторам [53, 54] оценить зависимости $\Delta\Omega(T)$ и $\sigma_s(T)$ в широком температурном интервале, используя экспериментальные данные по $T_f(r)$ для Sn и In [45, 48].

Обоснование определения поверхностной энергии в твердой фазе по данным о понижении температуры плавления малых частиц приведено в работе [55]. Показано, что для частицы, имеющей форму шарового сегмента и образующей с подложкой угол θ , в предположении его неизменности при плавлении изменение температуры плавления также описывается выражением (2.13). Отличие заключается лишь в том, что объем плавящейся частицы в $\Phi(\theta)$ раз меньше объема свободной частицы того же радиуса ($\Phi(\theta) = (2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta)/4$ – так называемый геометрический фактор). Обычно для островковых металлических пленок на аморфных нейтральных подложках $\theta \approx (120-150)^\circ$ (пленки аморфного углерода, кремния, SiO, MoS₂ и др.) [33]. При таких значениях угла θ электронно-микроскопически определяется именно радиус частиц, входящий в выражение для понижения температуры плавления. На этом основании при анализе экспериментальных результатов по плавлению малых частиц в островковых пленках на несмачиваемых подложках можно пользоваться соотношением (2.13).

Для оценки погрешности при определении поверхностной энергии твердой фазы из данных по понижению температуры плавления малых частиц, связанной с отличием их поверхностной энергии σ_s от значения для массивных образцов $\sigma_{s,\infty}$, в [55] получено выражение

$$\frac{\Delta\sigma_s}{\sigma_{s,\infty}} = \frac{\Delta\Omega_\infty}{\sigma_{l,\infty}} \frac{1 - \Delta\Omega/\Delta\Omega_\infty}{1 + \Delta\Omega_\infty/\sigma_{l,\infty}}. \quad (2.14)$$

Принимая $\Delta\Omega_\infty/\sigma_{l,\infty} \approx 0,15$ [58] и учитывая, что для малых металлических частиц, например Pb, Ag, Au, размером 3–5 нм поверхностная энергия составляет $\sim (0,6-0,7)\sigma_{s,\infty}$, из (2.14) следует $\Delta\sigma_s/\sigma_s \leq 1,5\%$. Это значение находится в пределах погрешности существующих методов определения σ_s для массивных образцов, которая может достигать 10 % и более.

Правомерность использования линейной экстраполяции величин поверхностных энергий жидкой фазы σ_l в область значительных переохлаждений подтверждается следующим. Измерения поверхностной энергии жидких Bi, In, Sn, Pb и Ga методом большой капли в интервале температур, включающем область переохлажденного состояния $\Delta T = (T_s - T) \leq 50$ К, указывают, что линейная зависимость $\sigma_l(T)$ сохраняется и при $T < T_s$ [58]. Далее, в рамках локально-конфигурационного приближения с учетом вклада только поверхностного слоя поверхностная энергия жидкой фазы выражается через теплоту испарения λ_f в виде [57] соотношения

$$\sigma_l = \alpha_l^* \lambda_f = \alpha_l^* \left(\lambda_f^k + \int_T^{T_k} c_p^l dT \right) \quad (2.15)$$

(α_l^* – структурный коэффициент, зависящий от объемного и поверхностного координационных чисел и поверхностной плотности атомов, λ_f^k – теплота испарения при температуре кипения T_k , c_p^l – теплоемкость жидкой фазы при постоянном давлении). Согласно результатам работы [59], коэффициент α_l^* слабо зависит от температуры и поэтому из (2.15) следует

$$\partial \sigma_l / \partial T = -\alpha_l^* c_p^l, \quad (2.16)$$

т. е. температурный коэффициент поверхностной энергии жидкой фазы пропорционален ее теплоемкости, которая согласно экспериментальным данным [60, 61] для переохлажденных металлов (Hg, In, Sn Bi) в указанном температурном интервале практически не зависит от температуры. Это дает основания использовать для нахождения σ_l в температурном интервале $(0,6-1)T_s$ линейную экстраполяцию, т. е. $\sigma_l(T) = \sigma_l(T_s) - \partial \sigma_l / \partial T (T_s - T)$.

С учетом этого в работе [55] вычислены величины поверхностных энергий для ряда металлов (In, Sn, Bi, Pb, Al, Au) в кристаллическом состоянии в интервале температур $(0,6-1)T_s$. Полученные результаты представлены на рис. 2.6.

Величины σ_s , определенные по размерной зависимости температуры плавления $T_f(r)$ на основании исследований различных авторов, согласуются между собой и с имеющимися литературными данными по σ_s для массивных образцов, полученными независимыми методами.

2.2.4. Температурная зависимость поверхностной энергии в твердой фазе

В работе [55] было обнаружено, что для всех указанных металлов наблюдается общая тенденция, проявляющаяся в том, что величины σ_s имеют нелинейную температурную зависимость в области предплавления температур. При относительных температурах ниже $T/T_s \leq (0,85-0,9)$ температурный коэффициент для этих металлов становится примерно постоянным и составляет по модулю $(0,3-0,4)$ мДж/м²К (рис. 2.6).

Нелинейное уменьшение σ_s при $T \rightarrow T_s$, вероятно, для металлов имеет общий характер. В пользу этого дополнительно свидетельствуют результаты работы [62], где методом деформации твердой поверхности при смачивании, фиксируемой путем измерения гистерезиса смачивания металлографически, определена поверхностная энергия для

макроскопических образцов железа (карбонильное железо, очищенное зонной плавкой) в интервале температур (1580–1790) К (рис. 2.6).

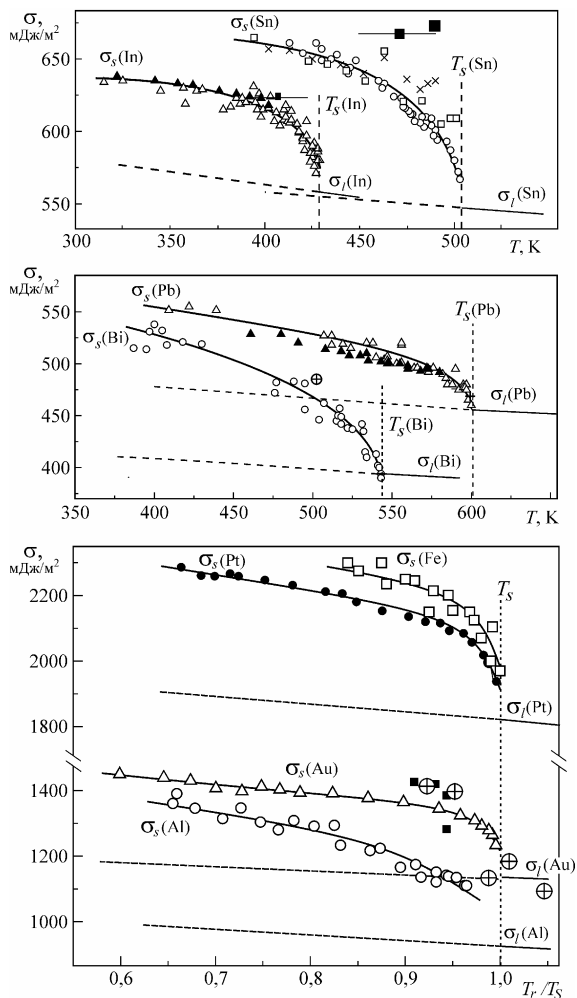


Рис. 2.6. Температурная зависимость поверхностной энергии для различных металлов по данным $T_s(r)$ [26, 27, 44–50] (пунктирные линии – экстраполяция зависимостей $\sigma_f(T)$ в область переохлажденного состояния) ■ – данные по крипу [61], ⊕ – по испарению малых частиц [27], □ – данные для Fe [62]

Эффект нелинейного прироста $|\partial\sigma_s/\partial T|$ при $T \rightarrow T_s$ впервые рассмотрен в работах [53, 54] для In и Sn и подтверждается на примере расчетов σ_s , выполненных для Bi, Pb, Al, Au [55, 56] на основе более поздних и подробных результатов по понижению температуры плавления малых частиц [28, 44-50].

В работе [55] проведен детальный анализ нелинейной зависимости температурного коэффициента $\partial\sigma_s/\partial T$ в предплавильной области температур, который приводится ниже. В соответствии с [54] поверхностная энергия твердой фазы равна

$$\sigma_s = \alpha_s^* \left(\lambda_f^k + \lambda + \int_{T_s}^{T_k} c_P^l dT + \int_{T_r}^{T_s} c_P^s dT \right). \quad (2.17)$$

Поскольку α_s^* (α_s^* – структурный коэффициент, который зависит от объемного и поверхностного координационных чисел и поверхностной плотности атомов) слабо зависит от температуры, то температурная зависимость поверхностной энергии $\partial\sigma_s/\partial T$ в основном определяется теплоемкостью в твердой фазе c_P^s , т. е.

$$\partial\sigma_s/\partial T = -\alpha_s^* c_P^s. \quad (2.18)$$

Известно, что теплоемкость металлов c_P^s в предплавильной области температур испытывает нелинейный прирост, обусловленный увеличением концентрации вакансий, так что [51]

$$\Delta c_P^s = C_V E_V^2 / kT^2 \quad (2.19)$$

(E_V – энергия образования вакансий, $C_V = A \exp(-E_V/kT)$ – их концентрация). Поэтому в соответствии с (2.18) и (2.19) прирост температурного коэффициента $\Delta|\partial\sigma_s/\partial T|$, а значит, и нелинейная зависимость $\sigma_s(T)$ при $T \rightarrow T_s$, вероятно, есть следствие увеличения концентрации вакансий в предплавильной области температур. Действительно, расчет коэффициента $\partial\sigma_s/\partial T$ для In, Sn, Pb и Au показывает, что его модуль изменяется при $T \rightarrow T_s$ примерно по такому же закону, как и теплоемкость c_P^s (рис. 2.7а).

Исходя из этого, в [55] оценена энергия образования вакансий с использованием данных по температурному коэффициенту поверхностной энергии, представленных в координатах « $\ln T^2 \Delta|\partial\sigma_s/\partial T| - 1/T$ » в соответствии с соотношениями (2.18) и (2.19) (рис. 2.7б). Выполненные расчеты дали величины энергий образования вакансий для In (0,65 эВ) [54], Sn (0,55 эВ), Pb (0,45 эВ) [55], которые хорошо согласуются с соответствующими литературными

ми данными [63], полученными различными методами (высокотемпературная калориметрия и прецизионные дилатометрические измерения).

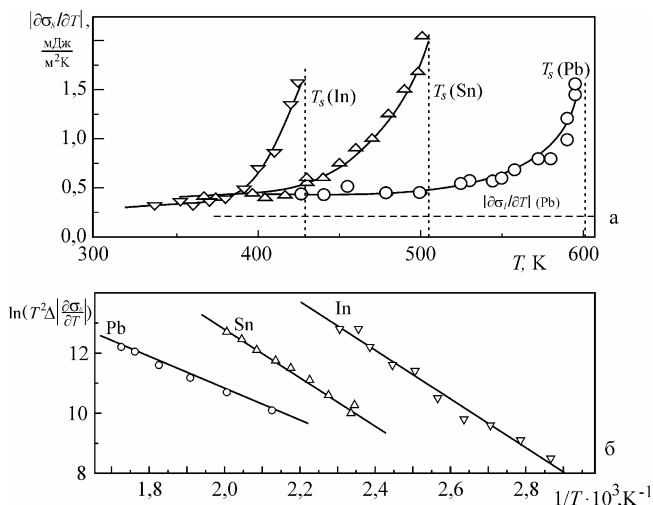


Рис. 2.7. Зависимость температурного коэффициента поверхностной энергии $|\partial\sigma_s/\partial T|$ (а) и величины $\ln(T^2\Delta|\partial\sigma_s/\partial T|)$ (б) от температуры для Pb(○), Sn(Δ) и In(▽)

Такой же вывод о вакансионном механизме нелинейной зависимости $\sigma_s(T)$ при $T \rightarrow T_s$ получен в [55] с использованием результатов работы [51], в которой в рамках электронной теории поверхностной энергии металлов показано, что уменьшение поверхностной энергии σ_s вблизи температуры плавления, обусловленное наличием вакансий, пропорционально их концентрации, т. е.

$$\Delta\sigma_s/\sigma_s \approx -(1 + \gamma - g\beta)C_v \quad (2.20)$$

(γ , g и β – зависящие от типа металла коэффициенты).

В работе [55] на основании анализа данных по $\sigma_s(T)$ в координатах « $\ln(\Delta\sigma/\sigma) - 1/T$ » в соответствии с выражением (2.26) также оценена энергия образования вакансий E_V и получены следующие значения: In – 0,5 эВ, Sn – 0,62 эВ и Pb – 0,6 эВ. Близкие значения величин E_V подтверждают правомерность сделанных предположений о вакансионном механизме нелинейной температурной зависимости поверхностной энергии твердой фазы в предплавленной области температур.

2.2.5. Некоторые закономерности в понижении температуры плавления малых частиц и в поверхностной энергии

Как отмечалось выше, температурная зависимость $\sigma_s(T)$ для всех указанных металлов имеет общие закономерности, а именно: она близка к линейной при относительных температурах ниже $T/T_s \sim (0,85-0,9)$ и нелинейно уменьшается в предплавильной области температур. Оценка температурного коэффициента $\partial\sigma_s/\partial T$ в интервале температур $(0,6-0,8)T_s$ дает значения (по модулю в мДж/м²К): 0,33 (In), 0,5 (Sn), 0,57 (Bi), 0,45 (Pb), $(0,25-0,35)$ Al, Au и Pt. Эти величины в 2–3 раза превышают соответствующие значения $\partial\sigma_f/\partial T$ для металлов в жидкой фазе. В предплавильной области температур $(0,9-1)T_s$ среднее значение коэффициента $\partial\sigma_s/\partial T$ также примерно одинаково для всех металлов и составляет по модулю $(1,5-2)$ мДж/м²К.

Анализ результатов по σ_s для различных металлов, которые приведены на рис. 2.6, указывает на наличие общих закономерностей, характерных для связи понижения температуры плавления малых частиц с изменением поверхностной энергии при плавлении. Так как этот процесс с макроскопической точки зрения определяется теплотой плавления λ и изменением поверхностной энергии частицы $\Delta\Omega$, то, вероятно, таким характерным параметром для всех металлов может быть отношение этих величин, т. е. $\Delta\Omega/\lambda$. Но поскольку металлы имеют различные структуры и параметры решеток, то частицы одинакового радиуса разных металлов будут соответственно содержать и различное количество атомов. Исходя из этого, для выяснения общей закономерности температуру следует измерять в единицах температуры плавления массивных образцов, радиус частицы – в единицах атомного радиуса r_a , а для поверхностной энергии воспользоваться представлением о молярной поверхностной энергии σ_a , т. е. энергии поверхности, содержащей количество атомов, равное числу Авогадро ($\sigma_a = \sigma v_a^{2/3} N_a^{1/3}$ [52]). Тогда, как показано в [37], выражение для понижения температуры плавления (1.10), преобразуется к виду

$$T_r/T_s = 1 - \frac{C}{r/r_a}, \quad (2.21)$$

где $C = (36\pi)^{1/3} \Delta\Omega_a/\lambda$. Изменение молярной поверхностной энергии при плавлении $\Delta\Omega_a = \sigma_s^a - \sigma_f^a$ определяется как $\Delta\Omega_a = \Delta\Omega v_a^{2/3} N_a^{1/3}$.

Впервые указанные координаты приведения для обобщения результатов по температурной зависимости поверхностной энергии металлов (In, Sn, Pb и Au) были использованы в работе [71], но появившиеся в последнее время новые данные по зависимости $T_r(r)$ для целого ряда других металлов (в том числе, и по плавлению частиц бинарных сплавов) позволили обобщить все имеющиеся результаты по температурной зависимости поверхностной энергии в твердой фазе.

Оказывается, что если в соответствии с изложенным представить все имеющиеся данные по температурной зависимости изменения поверхностных энергий при плавлении в координатах « $\Delta\Omega_a/\lambda - T_r/T_s$ » (рис. 2.8), то выявляются некоторые общие закономерности в поверхностных характеристиках малых частиц.

Как видно из рис. 2.8, отношение $\Delta\Omega_a/\lambda$ оказывается близким при одинаковых относительных температурах для группы гцк-металлов (Pb, Al, Au и Pt). Это, по-видимому, является проявлением закона соответственных состояний при плавлении малых частиц веществ с изоморфной кристаллической структурой. Вероятно, нет принципиальных возражений против распространения этого вывода на металлы, для которых к настоящему времени нет данных по плавлению малых частиц. Использование этого принципа позволяет оценивать величины $\Delta\Omega(T)$ и, соответственно, $\sigma_s(T)$ металлов, например тугоплавких, для которых исследования размерного понижения температуры плавления связано с большими экспериментальными трудностями. Применимость такого подхода будет рассмотрена ниже в соответствии с работой [32].

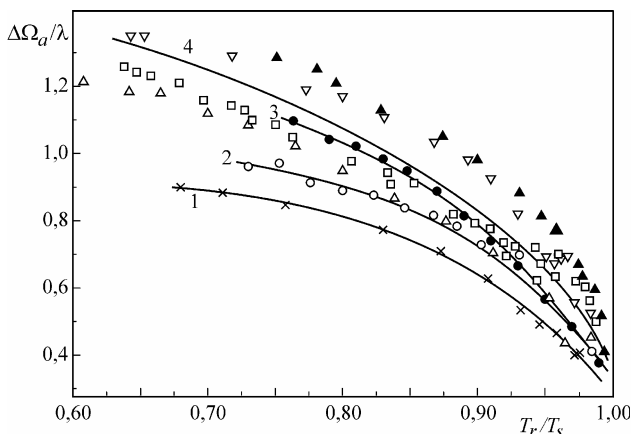


Рис. 2.8. Зависимость $\Delta\Omega_a/\lambda$ от относительной температуры плавления для: 1 – Bi, 2 – In, 3 – Sn, 4 – усреднение для гцк-металлов (▲ – Pt, ▽ – Al, □ – Pb, Δ – Au)

Вышеприведенные расчеты поверхностной энергии $\sigma_s(T)$ и ее температурного коэффициента $\partial\sigma_s/\partial T$ и следующие из них выводы были проанализированы на примере металлов, для которых имеются данные по $T_r(r)$, а также известны величины σ_l и $\partial\sigma_l/\partial T$. Однако необходимые данные о поверхностной энергии в жидкой фазе для

металлов (особенно тугоплавких) имеются не всегда. На основании обобщения экспериментальных результатов по поверхностной энергии σ_l для 25 металлов в работе [59] показано, что величины σ_l и $\partial\sigma_l/\partial T$ можно оценить с достаточной достоверностью, если известен структурный тип металла в твердой фазе. В локально-конфигурационном приближении [57] поверхностная энергия жидкой фазы σ_l и ее температурный коэффициент $\partial\sigma_l/\partial T$ пропорциональны теплоте испарения λ_f при соответствующей температуре (см. соотношения (2.15) и (2.16)). Причем структурный коэффициент α_l^* пропорционален поверхностной плотности атомов n и зависит от координационных чисел в объеме и на поверхности [57], т. е.

$$\alpha_l^* = n(Z_0 - Z_n)/2Z_0 \quad (2.22)$$

(Z_0 , Z_n – объемное и поверхностное координационные числа). Как следует из (2.15), величины σ_l могут быть определены, если известны $c_p^l(T)$, λ_f^k , T_k , а также $\alpha_l^*(T)$. Поскольку, кроме коэффициента α_l^* , в литературе для многих металлов хорошо известны остальные указанные величины, то в работе [59] с использованием соотношений (2.15) и (2.16) найден коэффициент α_l^* для соответствующих металлов. На рис. 2.9 полученные величины представлены в виде графика зависимости величины $\alpha_l^* \cdot D^2$ от $(T - T_s)/(T_{кр} - T_s)$ (D – атомный диаметр, $T_{кр}$ – критическая температура). Такая зависимость выбрана, чтобы исключить влияние размеров атомов и иметь возможность сравнивать величины α_l^* для металлов с различной структурой и при одинаковых относительных температурах. Выбор параметра $\alpha_l^* \cdot D^2$ становится ясен из выражения (2.22). Так как для веществ с одинаковым типом структуры отношение $(Z_0 - Z_n)/2Z_0$ постоянно и поскольку $n \sim 1/D^2$, то и произведение $\alpha_l^* \cdot D^2$ постоянно для металлов с одинаковым типом решетки. Действительно, как следует из рис. 2.9, для веществ с одинаковым типом решетки в твердой фазе, т. е. с близкими координационными числами в жидкой фазе, величины $\alpha_l^* \cdot D^2$ имеют приблизительно одинаковые значения.

Полученные данные разбиваются на группы по структурным типам: гпу, гцк, оцк и решетка типа алмаза. При этом параметр $\alpha_l^* \cdot D^2$ линейно зависит от температуры, т. е.

$$\alpha_l^* \cdot D^2 = (\alpha_l^* \cdot D^2)_s - K \frac{T - T_s}{T_{кр} - T_s}. \quad (2.23)$$

Здесь $(\alpha_l^* \cdot D^2)_s$ – значение параметра при $T = T_s$. Величины постоянных коэффициентов в выражении (2.23), усредненные методом наименьших квадратов, приведены в таблице 2.2.

Как следует из графика (рис. 2.9), а также таблицы 2.2, наибольший разброс значений коэффициентов наблюдается для оцк металлов, что, вероятно, объясняется тем, что к этой группе относятся химически активные (например, Na, Li и др.) и тугоплавкие (Ta, Mo, W и др.) металлы, измерение поверхностной энергии для которых является весьма трудной экспериментальной задачей. Согласно выполненным расчетам, в температурном интервале $0 < \frac{T - T_s}{T_{кр} - T_s} < 0,1$ зависимостью $\alpha_l \cdot D^2$ от температуры можно пренебречь, т. е. считать α_l^* постоянной величиной для данного металла.

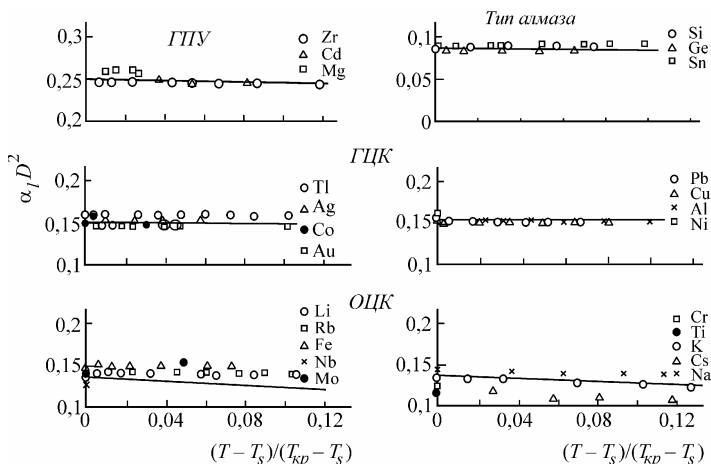


Рис. 2.9. Зависимости $\alpha_l \cdot D^2$ от $(T - T_s) / (T_{кр} - T_s)$ для жидких металлов

Таблица 2.2 [59]

Характеристики поверхности в жидком состоянии для элементов с различным типом кристаллической решетки

Коэффициенты	Структура			
	гпу	гцк	оцк	тип алмаза
$(\alpha_l \cdot D^2)_s$	$0,256 \pm 0,003$	$0,154 \pm 0,004$	$0,134 \pm 0,011$	$0,087 \pm 0,002$
K	$0,065 \pm 0,005$	$0,046 \pm 0,009$	$0,100 \pm 0,040$	$0,062 \pm 0,004$

Таким образом, зная тип решетки металла, можно найти структурный коэффициент α_l^* и при известных величинах $c_p^l(T)$, λ_f^k , T_k вы-

числить σ_l и $\partial\sigma_l/\partial T$. Расчет величин σ_l и $\partial\sigma_l/\partial T$, выполненный по указанной схеме в работе [71] для некоторых тугоплавких гцк, оцк, а также редкоземельных металлов, дает значения, хорошо согласующиеся с имеющимися в литературе данными (таблица 2.3). Из приведенных результатов следует, что по измерениям температуры плавления образцов малых размеров можно определить поверхностную энергию в твердой фазе и ее температурную зависимость как при измеренной, так и при неизвестной поверхностной энергии жидкой фазы.

Приведенные результаты и их обобщение показывают возможности оценок поверхностной энергии твердой и жидкой фаз и их температурных зависимостей без проведения экспериментальных исследований.

Таблица 2.3 [71]

Поверхностная энергия и ее температурный коэффициент для некоторых тугоплавких и редкоземельных металлов в жидкой фазе

Металл	Структура	Расчет*		Эксперимент [29, 67], $\sigma_l(T_s)$
		$\sigma_l(T_s)$, мДж/м ²	$\partial\sigma_l/\partial T$, мДж/м ² К	
Ti	оцк ($T > 1158$ К)	1410 ± 100	- 0,12	1390
Zr	оцк ($T > 1135$ К)	1480 ± 110	- 0,07	1400
Hf	оцк ($T > 2050$ К)	1680 ± 130	- 0,1	1460
V	оцк	1730 ± 130	- 0,16	1750
Ta	оцк	2280 ± 150	- 0,095	2400
Gd	оцк ($T > 1533$ К)	830 ± 60	- 0,075	650
Tb	оцк ($T > 1560$ К)	820 ± 60	- 0,08	650
Dy	оцк ($T > 1657$ К)	610 ± 40	- 0,08	640
Pt	гцк	1790 ± 50	- 0,12	1740
Ir	гцк	2640 ± 70	- 0,15	2400
Pd	гцк	1510 ± 40	- 0,12	1600

* При вычислениях использованы физические постоянные металлов из [29, 67–69].

Это иллюстрируют расчеты значений поверхностной энергии в твердой фазе для ряда тугоплавких оцк-металлов (Ta, Mo, Nb, W), выполненные в работе [32] с использованием соотношения (2.21) и рассмотренной выше оценки поверхностной энергии жидкой фазы.

Полученные величины приведены в таблице 2.4, где указаны также экспериментальные данные по σ_s , найденные по методике многофазного равновесия [68]. Учитывая трудности определения величин σ_l и σ_s для тугоплавких металлов, согласие вычисленных результатов с литературными является вполне удовлетворительным.

Таблица 2.4 [32]

Поверхностная энергия в твердой фазе для тугоплавких окс-металлов

Металл	$\sigma_i(T_s)$, мДж/м ²	Расчетные значения		Литературные данные [68] $\sigma_s _{T=1773 \text{ К}}$, мДж/м ²
		$\Delta\Omega$, мДж/м ²	$\sigma_s _{T=1773 \text{ К}}$, мДж/м ²	
Mo	2050	495±80	2680±300	2050±370
Nb	1930	600±100	2530±300	2550±550
Ta	2400	620±100	3150±350	2680±500
W	2300	850±130	3320±360	3830±470

Выводы

На основании обсуждения многочисленных данных о понижении температуры плавления малых частиц в предположении, что температура плавления соответствует температуре, при которой кристаллические и жидкие частицы одинаковой массы находятся в равновесии с собственным паром, обосновано определение поверхностной энергии в твердой фазе и ее температурной зависимости как при известной, так и при неизвестной температурной зависимости поверхностной энергии в жидкой фазе. Вычисленные на этой основе температурные зависимости поверхностной энергии ряда металлов ведут себя подобным образом, при этом общим является значительное уменьшение поверхностной энергии при приближении к температуре плавления. Такое поведение связывается с возрастанием концентрации вакансий. Однако, вероятно, оно нуждается в дальнейших исследованиях.

Анализ накопленных данных по зависимости отношения изменения поверхностной энергии при плавлении к теплоте плавления от относительного размера наночастиц показывает, что эти зависимости разбиваются на группы в соответствии со структурным типом, т. е. подчиняются закону соответственных состояний. Это является основой для определения поверхностной энергии в твердой фазе как при наличии данных о понижении температуры плавления, так и при их отсутствии.

Исследования кинетики испарения частиц в вакууме позволяют определить поверхностную энергию и ее размерную зависимость, что является особенно перспективным для жидких частиц. Однако эти результаты весьма ограничены и требуется дальнейшее накопление экспериментальных данных.

ГЛАВА 3

СМАЧИВАНИЕ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ ПЛЕНКАХ

Проблема смачивания в конденсированных пленках непосредственно связана с самим процессом их формирования и с общей проблемой образования жидкой фазы при конденсации пересыщенного пара на твердых поверхностях. Это обусловлено тем, что в существующих представлениях о конденсации пересыщенного пара, основанных на зародышевом механизме, в качестве определяющего параметра наряду с поверхностной энергией является краевой угол смачивания жидкой фазой твердой поверхности. Однако, несмотря на это, специальные исследования смачивания в островковых конденсатах не проводились, а при необходимости использовались имеющиеся данные о краевых углах смачивания для макроскопических систем, полученные с применением традиционных методов.

Необходимость исследования смачивания непосредственно на островковых конденсатах возникла в связи с потребностью в таких данных при выяснении физической природы образования и устойчивости жидкой фазы в островковых пленках ниже температуры плавления. При этом обнаружилось, что применение традиционных методов исследования смачивания для таких объектов ограничено или вообще невозможно. Поэтому одновременно с изучением переохлаждения при кристаллизации в островковых пленках совершенствовались существующие методы определения смачивания и разрабатывались новые. Параллельно с развитием новых методов, особенно основанных на использовании электронной микроскопии, появились экспериментальные возможности изучения более тонких эффектов, уже связанных с размерной зависимостью самой поверхностной энергии малых частиц и тонких пленок. Расширение исследований физико-химических свойств малых частиц и их ансамблей, а также различные применения нанодисперсных систем, в свою очередь, стимулировали изучение поверхностных явлений в островковых конденсатах, которые являются удобными объектами для моделирования таких систем. Представляется, что результаты исследований смачивания являются важными не только для физики островковых и сплошных пленок, но имеют и самостоятельное значение для физики и физико-химии поверхности и поверхностных явлений, особенно для нанодисперсных систем.

Важнейшим параметром, определяющим капиллярные свойства систем, является величина соответствующей поверхностной энергии (собственная поверхностная энергия для изолированных объектов либо межфазная энергия контактирующих фаз); сведения об этих величинах могут быть получены при исследовании смачивания в двух-

фазных системах типа твердое тело – жидкость. Анализ известных возможностей определения краевых углов смачивания θ показывает, что традиционные методы, подробный обзор которых приведен в работах [1–5], весьма ограниченно применимы для изучения смачивания в ультрадисперсных системах, поскольку большинство из них требуют значительных количеств жидкости, а метод капли на тонкой нити ограничен случаем $\theta < 90^\circ$. В связи с этим были разработаны новые методики [6–12], которые позволили исследовать смачивание в ультрадисперсных системах с различным типом контактного взаимодействия (т. е. применимые как при $\theta < 90^\circ$, так и для $\theta > 90^\circ$) при изменении характерных размеров фаз в пределах 3– 10^5 нм.

Образцы для исследований представляли собой островковые пленки различных металлов, конденсированные в вакууме по механизму пар \rightarrow жидкость на твердые подложки, которые, как правило, также препарировали методом вакуумной конденсации. Использование метода вакуумной конденсации для препарирования образцов позволило обеспечить высокую чистоту контактирующих поверхностей и минимизировать влияние на смачивание факторов физико-химического происхождения, таких, как образование адсорбционных слоев, оксидных пленок и т. д. Метод вакуумной конденсации дает возможность устранить влияние геометрических факторов (шероховатость и пористость подложки и т. д.), поскольку поверхность последней может быть гладкой и «чистой» на атомарном уровне, в случае применения вакуумных сколов и свеженанесенных в условиях сверхвысокого вакуума слоев. И, наконец, метод вакуумной конденсации позволяет контролируемым образом варьировать степень дисперсности системы капля – подложка и, таким образом, исследовать влияние размерного фактора на смачивание.

Для получения образцов [8, 9, 11] использовались вакуумные установки с безмасляной системой откачки, позволяющие препарировать пленки в вакууме 10^{-7} – 10^{-9} мм рт. ст. Методика препарирования образцов была следующей. На скол монокристалла NaCl (или KCl) в вакууме при температуре подложки, обеспечивающей конденсацию исследуемого металла в жидкую фазу, наносили слой вещества, выбранного в качестве подложки, а затем конденсировался исследуемый металл. Массовую толщину пленок определяли с помощью кварцевого датчика, а также по контрольным стеклам методом линий равного хроматического порядка или по оптической плотности образца. Полученные пленки охлаждали в вакууме до комнатной температуры и далее закристаллизовавшиеся частицы исследовали методами оптической, растровой и просвечивающей электронной микроскопии. В соответствии с оценками [12] и данными экспериментальных исследований [7, 8, 12] (рис. 3.1) погреш-

ность измерения краевого угла, обусловленная изменением объема капли при ее затвердевании на подложке, не превышает 2° .

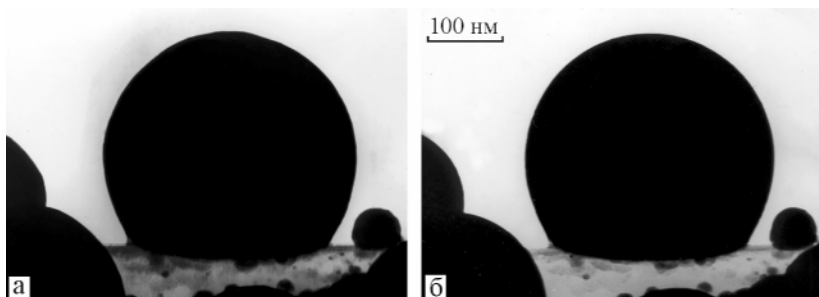


Рис. 3.1. Электронно-микроскопические снимки кристаллических (а) и жидких (б) частиц свинца на углеродной подложке

Таким образом, изменением угла при кристаллизации жидких капель можно пренебречь и относить величины θ , найденные для закристаллизовавшихся частиц, к величинам краевых углов жидких капель при температуре их образования.

В случае, когда можно пренебречь влиянием силы тяжести, форма малых капель представляет собой сферический сегмент (оценки показывают, что для металлов это заведомо справедливо при размерах частиц менее 10^5 нм). Для нахождения угла θ достаточно измерить любые две из трех величин, характеризующих каплю на подложке: радиус кривизны поверхности капли R , диаметр ее основания d ($d = 2r$) и высоту H (рис. 3.2).

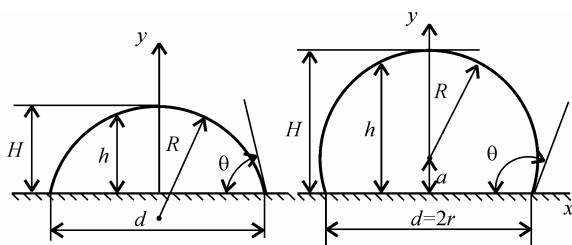


Рис. 3.2. Схематическое изображение жидкой капли на твердой подложке

Предложенные в [6–12] методы различаются способом измерения вышеуказанных геометрических параметров капель. Так, в методе фотометрирования [6, 11, 12, 14], который применим для самых малых

частиц ($3 < R < 70$ нм), форма капли определяется из анализа данных по почернению электронно-микроскопического изображения частиц; в методе зеркального отражения [12] поверхность капли рассматривается как сферическое зеркало, радиус кривизны которого находится оптическими методами; в методе наклонного наблюдения [9, 12] капли рассматриваются под произвольным углом к оптической оси микроскопа, что значительно расширяет диапазон используемых подложек.

Наиболее часто используемые методы скола [7, 8, 12] и свертки [6, 8, 12] основаны на измерении указанных параметров непосредственно при наблюдении профилей капель в оптическом или электронном микроскопе. В этом случае краевой угол определяется из соотношений

$$\theta = 2 \operatorname{arctg} \frac{2H}{d} = \arccos \left(1 - \frac{H}{R} \right) = \begin{cases} \arcsin \frac{d}{2R}, & \theta < 90^\circ, \\ 180^\circ - \arcsin \frac{d}{2R}, & \theta > 90^\circ. \end{cases} \quad (3.1)$$

Таким образом, разработанный комплекс экспериментальных методов [6–12] позволяет исследовать смачивание поверхностей твердых тел малыми каплями при изменении размеров последних в пределах $3\text{--}10^5$ нм.

3.1. Размерный эффект при смачивании

Смачивание в системе жидкость – твердое тело характеризуется величиной равновесного краевого угла θ , который связан с поверхностными энергиями контактирующих фаз уравнением Юнга

$$\cos \theta = (\sigma_u - \sigma_{ul}) / \sigma_l, \quad (3.2)$$

где индексы u и l относятся к твердой (подложке) и жидкой (частице) фазе соответственно. Можно ожидать, что размерная зависимость поверхностной энергии будет вызывать отличия закономерностей смачивания в нанодисперсных системах от известных для макроскопических объектов. При этом, в частности, возможно изменение краевого угла с увеличением степени дисперсности как жидкой, так и твердой фаз. Для описания таких явлений необходимо решить задачу о равновесной форме микрокапли и ее краевом угле, т. е. получить аналог уравнения Юнга (3.2) с учетом зависимости $\sigma(R)$.

3.1.1. Угол смачивания с учетом размерной зависимости поверхностной энергии

Рассмотрим, следуя [15], малую каплю жидкости, находящуюся на плоской твердой поверхности. Полная свободная энергия такой системы F состоит из гидростатической энергии pV (здесь

давление p можно рассматривать как неопределенный множитель Лагранжа, учитывающий постоянство объема капли V) и энергии поверхностных сил

$$F = -pV + \int_{S_l} \sigma_l dS + \int_{S_{ul}} (\sigma_{ul} - \sigma_u) dS, \quad (3.3)$$

где S – площадь соответствующей поверхности раздела.

Поверхностная энергия σ_b , в соответствии с существующими представлениями [15, 16], предполагается зависящей от средней кривизны поверхности C в данной точке

$$\sigma_l = \sigma_l^\infty (1 - \alpha C). \quad (3.4)$$

Для сферической поверхности ($C = 1/R$) зависимость (3.4) совпадает с выражением $\sigma_l = \sigma_l^\infty (1 - \alpha/R)$ [16], известным в литературе как формула Толмена.

При нахождении условий равновесия необходимо также учитывать размерную зависимость межфазной энергии границы капля – подложка σ_{ul} [8]. В работах [8, 11, 17] предполагалось, что эта зависимость описывается уравнением $\sigma_{ul} = \sigma_{ul}^\infty (1 - \beta/R)$, однако более естественно, как это сделано в [15, 18], принять зависимость межфазной энергии не от радиуса кривизны поверхности жидкости R , а от радиуса периметра смачивания r , т. е. воспользоваться для σ_{ul} зависимостью вида

$$\sigma_{ul} = \sigma_{ul}^\infty (1 - \beta/r). \quad (3.5)$$

Выражения (3.4) и (3.5) применимы при $1/C \gg \alpha$ и $r \gg \beta$. Отметим также, что при нахождении равновесных характеристик капли не делается никаких допущений о знаке и величине параметров α и β .

В связи с осевой симметрией задачи для ее решения [15] можно воспользоваться полярными координатами с началом в центре окружности периметра смачивания и вертикальной осью z , перпендикулярной плоскости подложки. Профиль свободной поверхности капли задается функцией $z(\rho)$. Без нарушения общности можно считать функцию $z(\rho)$ однозначной, т. е. рассмотреть случай $\theta < 90^\circ$ (можно показать, что полученные результаты будут справедливы во всем интервале углов θ , если выполнить более громоздкие преобразования, выбрав в качестве независимой переменной z и задав поверхность капли однозначной при любых θ функцией $\rho(z)$).

Равновесная форма капли находится минимизацией функционала (3.3), который с учетом соотношений для объема капли и площадей ограничивающих ее поверхностей записывается следующим образом:

$$F = 2\pi \int_0^r \left[-pz + \sigma_l(C) \left(1 + z'^2\right)^{1/2} + \sigma_{ul}(r) - \sigma_u \right] \rho d\rho, \quad (3.6)$$

$$C = -\frac{1}{2} \left\{ \frac{z''}{\left(1 + z'^2\right)^{3/2}} + \frac{z'}{\rho \left(1 + z'^2\right)^{1/2}} \right\}.$$

Слагаемое $(\sigma_{ul}(r) - \sigma_u)\rho$ в подынтегральном выражении не содержит $z(\rho)$ и ее производных, т. е. зависимость $\sigma_{ul}(r)$ определяет только граничные условия и не влияет на форму капли.

Варьирование функционала (3.6) по δz приводит к уравнению Эйлера, которое после почленного интегрирования принимает вид

$$-\frac{p\rho^2}{2} = \rho \left(1 + z'^2\right)^{1/2} \frac{d\sigma_l}{dC} \frac{\partial C}{\partial z'} + \frac{\sigma_l \rho z'}{\left(1 + z'^2\right)^{1/2}} - \frac{d}{d\rho} \left[\rho \left(1 + z'^2\right)^{1/2} \frac{d\sigma_l}{dC} \frac{\partial C}{\partial z''} \right]. \quad (3.7)$$

Постоянная интегрирования в (3.7) оказывается равной нулю из условия равенства нулю одного из неинтегральных слагаемых δF в точке $\rho = 0$. Сложность уравнения (3.7) делает маловероятным его общее решение, что вынуждает прибегнуть к конкретизации зависимости $\sigma_l(C)$ в виде (3.4). Подстановка в (3.7) соотношения (3.4) и выражений для производных $d\sigma_l/dC$, $\partial C/\partial z'$ и $\partial C/\partial z''$ приводит к нелинейному дифференциальному уравнению первого порядка

$$\left[z' \left(1 + z'^2\right)^{-1/2} \right]^2 + \frac{2\rho}{\alpha} \left[z' \left(1 + z'^2\right)^{-1/2} \right] + \frac{p\rho^2}{\alpha\sigma_l} = 0, \quad (3.8)$$

решение которого путем разделения переменных дает равновесную форму поверхности капли в виде сферы, усеченной плоскостью $z = 0$:

$$(z - z_0)^2 + \rho^2 = R^2. \quad (3.9)$$

Радиус сферы удовлетворяет соотношению

$$p = \frac{2\sigma_l^\infty}{R} \left(1 - \frac{\alpha}{2R} \right), \quad (3.10)$$

из которого видно, что неопределенный множитель Лагранжа p есть не что иное, как лапласово давление с поправкой на зависимость $\sigma(R)$. Постоянная интегрирования $z_0 = \pm\sqrt{R^2 - r^2}$ имеет смысл z -координаты центра сферы (3.9) и определяется из условия $z(r) = 0$.

Угол смачивания θ можно найти либо из граничных условий, либо, так как функция $z(\rho)$ определена, из условия минимума свободной энергии капли при постоянном объеме.

Прежде чем перейти к вычислениям, возвратимся к уравнению (3.7), полученному без каких-либо предположений о виде зависимости $\sigma_l(C)$. Легко убедиться, что функция $z(\rho)$ в виде (3.9) является его частным решением. При этом для p следует известное в литературе выражение $p = \frac{2\sigma_l}{R} + \frac{d\sigma_l}{dR}$ для лапласова давления с учетом влияния кривизны на поверхностную энергию [20]. Полученное соотношение (3.10) является его частным случаем для зависимости $\sigma_l(R)$ в виде (3.4). Отметим также, что сферическая форма капли при монотонной зависимости $\sigma_l(R)$ с точки зрения физики рассматриваемого явления выглядит наиболее естественной.

Приведенные рассуждения [15] не следует рассматривать как строгое доказательство, однако они дают право обоснованно предположить сферичность свободной поверхности капли и вернуться к решению задачи в общем виде, т. е. с произвольными $\sigma_l(R)$ и $\sigma_{ul}(R)$.

Для нахождения краевого угла как функции R необходимо выразить поверхностную энергию капли через R и θ

$$F_s = \pi R^2 \left\{ 2\sigma_l(R)(1 - \cos \theta) + [\sigma_{ul}(r) - \sigma_u] \sin^2 \theta \right\} \quad (3.11)$$

Приравнявая нулю производную dF_s/dR , можно получить уравнение, которое при учете постоянства объема приводит к условию равновесия микрокапли на подложке

$$\cos \theta = \frac{\sigma_u - \sigma_{ul} - R \frac{d\sigma_l}{dR} - \frac{r}{2} \frac{d\sigma_{ul}}{dr}}{\sigma_l + R \frac{d\sigma_l}{dR}}. \quad (3.12)$$

Уравнение (3.12), как и следовало ожидать, отличается от уравнения Юнга (3.2) наличием слагаемых, содержащих производные поверхностной энергии по размеру.

Используя выражения (3.4) и (3.5) для $\sigma_l(R)$ и $\sigma_{ul}(R)$, можно записать соотношение для краевого угла микрочастицы через параметры α и β , определяющие размерную зависимость соответствующих поверхностных энергий, следующим образом [15]:

$$\cos \theta = \cos \theta_\infty - \frac{\alpha}{R} + \frac{\beta}{2R} \frac{\sigma_{ul}^\infty}{\sigma_l^\infty} \frac{1}{\sin \theta}. \quad (3.13)$$

Естественно, что в предельном случае при $\sigma \rightarrow \sigma^\infty$ ($\alpha/R \rightarrow 0$, $\beta/R \rightarrow 0$) все полученные выражения переходят в известные соотношения теории капиллярности.

3.1.2. Размерные зависимости угла смачивания и энергии поверхности раздела твердое тело – жидкость

Первые экспериментальные данные об изменении краевого угла смачивания с уменьшением размеров жидких капель были получены в работе [19], в которой электронно-микроскопически исследовалось смачивание малыми каплями диффузионного вакуумного масла и гидроксихлорида титана тонких нитей асбеста и окиси ванадия (эти контактные системы соответствуют случаю $\theta < 90^\circ$). Было установлено, что угол θ зависит как от размера капли R , так и от радиуса нити r_u , причем улучшение смачивания происходит при уменьшении R или увеличении r_u . Это явление наблюдалось для исследованных контактных систем при размерах капель менее 1000 нм и нитей диаметром менее 200 нм. Полученные в работе [19] результаты указывают на размерную зависимость поверхностных энергий контактирующих фаз, однако, вследствие сложности рассматриваемой системы (наличие двух переменных параметров R и r_u), имеющихся данных недостаточно для количественного анализа.

Теоретически вопрос о смачивании малой каплей тонкой нити рассматривался в работах [5, 21], где из условий минимума свободной энергии системы с учетом размерных зависимостей поверхностной энергии капли $\sigma_f(R)$ и адгезионного натяжения $\sigma_u - \sigma_{ul} = f(r_u)$ было получено уравнение, связывающее равновесное значение краевого угла с радиусами капли и нити:

$$\frac{\cos \theta}{\cos \theta_\infty} = \frac{1 - \alpha/2r_u}{1 - 2\alpha/R}. \quad (3.14)$$

Здесь α – параметр, определяющий размерную зависимость поверхностной энергии жидкой фазы, а θ_∞ – значение угла смачивания при $R \rightarrow \infty$ и $r_u \rightarrow \infty$.

Анализ, проведенный авторами [5, 21], показывает, что при $\alpha > 0$ смачивание должно улучшаться как с уменьшением размера капли, так и при увеличении радиуса нити, т. е. соотношение (3.14) качественно верно описывает обнаруженное экспериментально в работе [19] изменение краевого угла. Совпадение экспериментальных данных [19] с теоретическими следствиями, полученными в предположении $\alpha > 0$ [5, 21], свидетельствует о понижении поверхностной энергии жидкой капли с уменьшением ее размера.

Экспериментальные работы, посвященные изучению зависимости $\theta(R)$ для микрокапель на плоской подложке, появились сравнительно недавно, когда были разработаны надежные электронно-микроскопические методы измерения краевых углов.

Впервые размерный эффект при смачивании малыми металлическими каплями поверхности плоской твердой подложки эксперимен-

тально был обнаружен для островковых вакуумных конденсатов олова и индия на аморфной углеродной подложке [8, 14]. Островковые пленки получались путем испарения и конденсации олова и индия по механизму пар \rightarrow жидкость на аморфных углеродных подложках в вакууме $1 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст., создаваемом при помощи сорбционных угольных насосов и гетероионного насоса типа «орбитрон». Сочетание методов оптической и электронной микроскопии [12] позволило определить краевые углы смачивания частиц радиусом ($1-10^4$) нм.

Согласно измерениям, выполненным с помощью методов оптической микроскопии [8], краевой угол в системе Sn/C для капель микронных размеров постоянен и равен $151^\circ \pm 2^\circ$, что согласуется с известными данными для системы олово – углерод [1]. Для измерения краевого угла смачивания у островков меньших размеров применялись электронно-микроскопические методы свертки и фотометрического анализа снимков [12].

Результаты измерений θ для олова на углеродной подложке приведены на рис. 3.3а, на котором видно, что для больших частиц ($R > 30$ нм) значения, полученные методом свертки и методом фотометрирования, хорошо согласуются между собой и близки к соответствующим величинам для капель микронных размеров. При уменьшении размеров частиц ($R < 30$ нм) наблюдается уменьшение краевого угла.

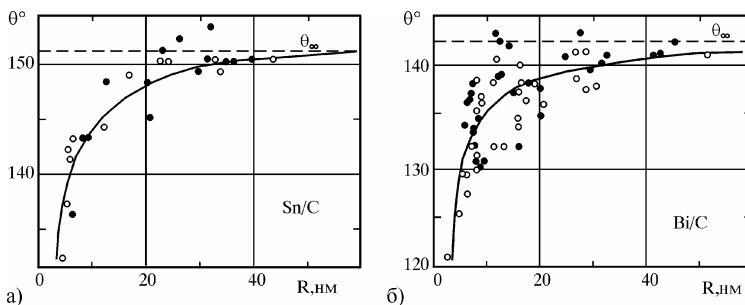


Рис. 3.3. Зависимости краевого угла смачивания от радиуса частиц олова (а) [8] и висмута (б) [11] на аморфной углеродной подложке, полученные методом свертки (○) и методом фотометрирования (●)

Позже в работах [11, 17, 22, 24, 25] были выполнены исследования смачивания в системах островковая пленка металла (Bi, Pb, Au) – аморфная пленка углерода и Pb – аморфная пленка кремния в зависимости от размера частиц. В указанных системах, как и в случае олова и индия на углеродной подложке, практически отсутствует растворимость в твердом и жидком состояниях, т. е. подложка по отношению к исследуемым металлам является изотропной и хими-

чески нейтральной. В различных экспериментах вакуум при препа- рировании пленок находился в пределах 10^{-7} – 10^{-9} мм рт. ст.

Для всех исследованных систем получено, что при размерах ча- стиц $R > 100$ нм и толщинах аморфных пленок углерода и кремния $t > 20$ нм краевые углы смачивания жидких капель в островковых пленках хорошо согласуются с данными для соответствующих кон- тактных систем в массивном состоянии [1]. При размерах частиц $R < 30$ нм величина θ уменьшается, так что $\Delta\theta = \theta_{\infty} - \theta \approx (20^{\circ} - 25^{\circ})$ при $R = (4-5)$ нм (рис. 3.3–3.4).

Следует отметить, что смачивание микрочастицами золота и се- ребра углеродных подложек исследовалось электронно-микроскопи- чески методом свертки в работе [27]. Образцы для исследований препа- рировались конденсацией в вакууме. Для уменьшения плотно- сти островков на подложке применялась электрокинетическая коа- лесценция в среде HCl и H_2SO_4 . Было установлено, что для частиц размером 5–100 нм величины θ не отличаются от соответствующих значений для массивных образцов. Анализ использованной в работе [27] методики получения и последующей обработки образцов пока- зывает [17], что этот результат, вероятно, обусловлен тем, что из- меренные углы смачивания не соответствуют своим равновесным значениям. Это связано с тем, что образование частиц происходило путем твердофазной коалесценции, о незавершенности которой свидетельствуют перешейки между частицами, наблюдаемые на приведенных в работе [27] электронно-микроскопических снимках.

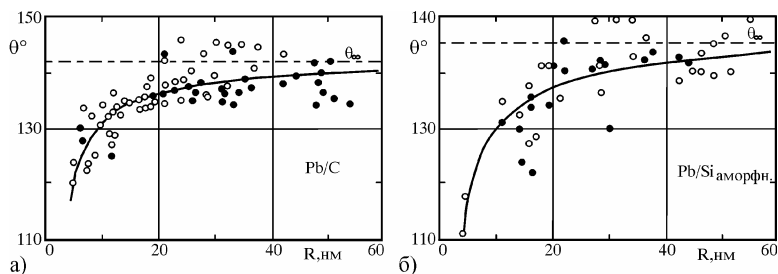


Рис. 3.4. Зависимость краевого угла смачивания от радиуса частиц для островковых конденсатов свинца на аморфных углеродной (а) [11] и кремниевой (б) [17] подложках (О – данные по методу свертки, ● – по фотометрированию электронно-микроскопических снимков)

Известно, что растворенные или адсорбированные на поверхно- сти примеси могут оказывать существенное воздействие на характер физико-химических процессов на границе раздела фаз [2, 3, 28]. Для высокодисперсных систем примесные эффекты должны проявляться

в большей мере, поскольку в них с уменьшением характерного размера наблюдается увеличение растворимости по сравнению с массивными образцами. Условия препарирования являются технологическим параметром, определяющим в значительной мере содержание примесей в конденсированных пленках. На эту тему, как уже неоднократно отмечалось, накоплен обширный фактический материал. Однако смачивание в высокодисперсных системах в этом плане практически не исследовалось, и поэтому представлялось важным [25] определить влияние условий препарирования образцов на краевые углы микрочастиц с целью выяснить, когда определяющим будет размерный эффект. Для решения этих задач в работе [25] были выполнены исследования смачивания углеродных пленок микрочастицами золота, конденсированными в существенно различных вакуумных условиях (10^{-3} мм рт. ст. и $3 \cdot 10^{-9}$ мм рт. ст.), создаваемых при помощи безмасляных средств откачки.

В вакууме образование на поверхности подложки монослоя остаточных газов при условии равенства коэффициента конденсации единице при давлении 10^{-3} мм рт. ст. (индекс l_o) и 10^{-9} мм рт. ст. (индекс h_i) происходит в течение $\tau_{l_o} = 10^{-3}$ с и $\tau_{h_i} = 10^3$ с соответственно. Время препарирования островковых пленок золота [17, 25] составляло $\tau \leq 5$ с, т. е. $\tau_{l_o} \ll \tau \ll \tau_{h_i}$. Как показывают оценки [25], при конденсации в вакууме 10^{-3} мм рт. ст. атомы золота и атомы примесей из остаточных газов поступают на подложку в отношении 1:100, а в вакууме 10^{-9} мм рт. ст. это отношение составляет 10^4 :1. Следовательно, островки золота, полученные в указанных условиях, должны содержать существенно различное количество растворенных газовых примесей (конденсация осуществлялась через жидкую фазу), при этом в вакууме 10^{-9} мм рт. ст. их общее количество в принципе не может превышать 0,01 ат.%. Поскольку островковые пленки золота [17, 25] препарировались при температуре углеродной подложки ~ 1350 К, при которой коэффициент конденсации для большинства остаточных газов очень мал, то реальное содержание примесей будет существенно меньше, чем 0,01 ат.%.

Результаты измерений [17, 25] краевых углов смачивания в системе Au/C приведены на рис. 3.5. Как в вакууме $3 \cdot 10^{-9}$ мм рт. ст. (θ^{h_i}), так и в вакууме 10^{-3} мм рт. ст. (θ^{l_o}) наблюдается размерный эффект смачивания, проявляющийся в понижении краевого угла смачивания с уменьшением радиуса капель при $R < 30$ нм, а при $R > 40$ нм зависимости $\theta^{h_i}(R)$ и $\theta^{l_o}(R)$ выходят на постоянное значение θ_∞ .

Из рис. 3.5 видно, что характер обеих зависимостей в основном такой же, как и для рассмотренных выше контактных систем. Однако полученные [25] данные указывают, что при фиксированном размере частиц значения краевых углов при конденсации в вакууме 10^{-3} мм рт. ст. несколько больше, чем в вакууме $3 \cdot 10^{-9}$ мм рт. ст.

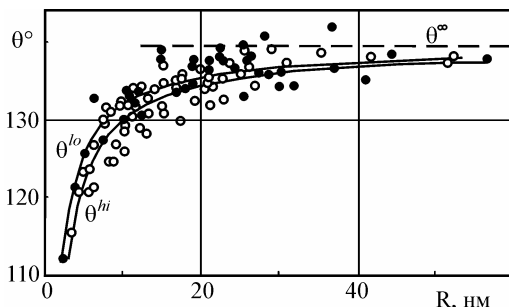


Рис. 3.5. Зависимость $\theta(R)$ для микрокапель золота, конденсированных в вакууме $3 \cdot 10^{-9}$ (○) и 10^{-3} (●) мм рт. ст. на углеродной подложке [12, 25]

Для анализа этих результатов в [25] было использовано условие равновесия малой капли на подложке (3.13), записанное в первом приближении в виде

$$\cos\theta = \cos\theta_{\infty} + \gamma/R. \quad (3.15)$$

Параметры θ_{∞} и γ были найдены путем обработки экспериментальных зависимостей $\theta^{hi}(R)$ и $\theta^{lo}(R)$ методом наименьших квадратов и составили при конденсации в вакууме 10^{-3} мм рт. ст. $\theta_{\infty} = 139,4^{\circ}$ и $\gamma = 0,88$ нм, а в вакууме $3 \cdot 10^{-9}$ мм рт. ст. $\theta_{\infty} = 139,7^{\circ}$ и $\gamma = 1,14$ нм. На рис. 3.5 представлены зависимости $\theta^{hi}(R)$ и $\theta^{lo}(R)$, аппроксимированные уравнением (3.15) с использованием соответствующих величин θ_{∞} и γ . Из сравнения этих зависимостей следует, что $\theta^{hi} > \theta^{lo}$ и разность $\Delta\theta = \theta^{lo} - \theta^{hi}$ также изменяется с размером частиц (рис. 3.6а).

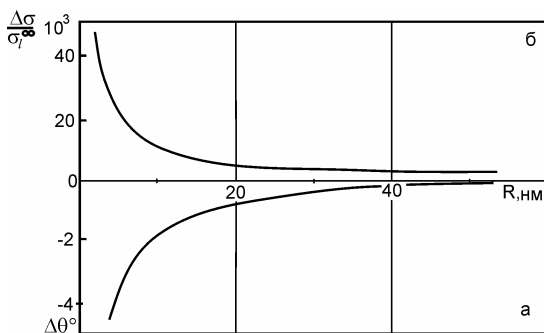


Рис. 3.6. Зависимость разности углов смачивания $\Delta\theta = \theta^{lo} - \theta^{hi}$ (а) и поверхностных энергий жидкой фазы $\Delta\sigma = \sigma_1^{lo} - \sigma_1^{hi}$ (б) от размеров частиц для островковой пленки золота на углеродной подложке [25]

Зависимость $\Delta\theta(R)$ объясняется [25] следующим образом. Если учесть, что островки золота конденсировались при высоких температурах подложки (~ 1350 К), то основное влияние должны оказывать растворенные газовые примеси (так как адсорбция газов при таких температурах пренебрежимо мала). Следовательно, воздействие остаточных газов на угол смачивания должно проявляться через величину σ_i . Это подтверждается полученными данными, так как величины θ_∞^{lo} и θ_∞^{hi} практически совпадают, в то время как параметры γ^{lo} и γ^{hi} оказываются различными. Таким образом, величина давления остаточных газов при препарировании островковых пленок золота незначительно сказывается на значениях поверхностных энергий, соответствующих массивному состоянию (золото, как известно, инертный к остаточным газовым примесям металл), но влияет на размерную зависимость поверхностной энергии.

С использованием экспериментальных зависимостей $\theta(R)$ и $\Delta\theta(R)$ в [25] было определено изменение поверхностной энергии σ_i , обусловленное растворенными газовыми примесями. Полученная [25] зависимость $\frac{\Delta\sigma}{\sigma_i}(R)$ представлена на рис. 3.6б, из которого следует,

что с уменьшением размеров частиц $\Delta\sigma = \sigma_i^{hi} - \sigma_i^{lo}$ возрастает. Поскольку поверхностная энергия металлов понижается с увеличением концентрации растворенных газовых примесей, полученные результаты [25] указывают на увеличение растворимости примесей из остаточных газов с уменьшением размера частиц золота.

Как показывают результаты исследований смачивания в системе Au/C, свойства островковых пленок даже такого слабо чувствительного к влиянию остаточных газов металла, как золото, зависят от условий их получения также и в тех случаях, когда изменение этих условий не сказывается на соответствующих характеристиках массивных объектов. Тем не менее даже при конденсации в низком вакууме сохраняется характер зависимости $\theta(R)$. Поэтому можно заключить, что приведенные на рис. 3.3–3.5 данные по смачиванию в различных системах, полученные в вакууме 10^{-7} – 10^{-9} мм рт. ст. при безмасляной откачке, свидетельствуют о размерном эффекте смачивания, а не являются следствием влияния примесей.

Результаты исследований смачивания, полученные в [8, 11, 14, 17] и приведенные на рис. 3.3–3.5, представляют самостоятельный интерес, в частности для некоторых практических приложений, но наряду с этим позволяют получить новую физическую информацию о свойствах микрочастиц. В соответствии с результатами разделов 2.1 и 2.2 по экспериментальным зависимостям $\theta(R)$ и $\sigma_i(R)$ можно определить размерную зависимость межфазной энергии границы микрочастица – подложка σ_{ul} .

Для анализа результатов по размерному эффекту смачивания в островковых пленках использовано [18] выражение (3.13), из которого по зависимости $\theta(R)$ при известных значениях параметра α и величине поверхностной энергии σ_u определены величина межфазной энергии границы жидкая микрочастица – подложка и ее размерная зависимость в соответствии с (3.5), т. е. параметр β . Параметр α может быть найден из данных по кинетике испарения малых частиц [50]. Его можно оценить также, воспользовавшись соотношением $\alpha \approx 0,91(v_a/N_a)$ (v_a – атомный объем, N_a – число Авогадро) [20]. Расчет α по этому соотношению дает значение $\alpha(\text{Pb}) = 0,58$ и $\alpha(\text{Au}) = 0,48$ нм, т. е. величины, близкие к найденным экспериментально в работе [50]. Это позволяет в первом приближении использовать указанное соотношение для оценок параметра α металлов, для которого нет экспериментальных данных по зависимости $\sigma_u(R)$. Величина поверхностной энергии углеродной пленки была определена в работе [53] из данных по смачиванию микрокаплями индия, олова и свинца свободных пленок различной толщины и составляет $\sigma_u = 120 \pm 30$ мДж/м².

Используя эти данные, в работе [18] были найдены величины σ_{ul} и параметр β , которые для исследованных систем металл – углеродная подложка приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1

**Результаты по размерному эффекту смачивания
в системах металл – углерод [18]**

Металл	σ_l^∞ , мДж/м ²	α , нм		σ_{ul}^∞ , мДж/м ²	β , нм	θ_∞°
		расчет	эксперимент [50]			
Au	1130	0,48	0,55	970	2,2	138,8
Sn	531	0,52	-	582	1,0	152,7
Pb	450	0,58	0,64	474	2,1	141,8
Bi	376	0,60	-	415	1,3	141,4

Параметры α и β являются положительными, что свидетельствует об уменьшении поверхностной энергии микрочастиц и межфазной энергии на границе с подложкой с уменьшением радиуса. Значения α примерно соответствуют толщине переходного слоя на границе жидкой фазы с вакуумом. Величина β , характеризующая ширину переходной зоны между жидкой частицей и подложкой и зависящая от природы контактирующих фаз, в 2–4 раза больше α .

Размерные эффекты при смачивании могут наблюдаться и в случае, когда высокодисперсной является твердая фаза, например, в сис-

темах типа жидкий металл – тонкая пленка – массивная подложка. Для систем с отсутствием химического взаимодействия, изменяя толщину промежуточной пленки от минимальной, обеспечивающей ее сплошность, до такой, когда пленку можно рассматривать как массивный материал, можно исследовать размерный эффект, связанный с изменением поверхностной энергии пленки с уменьшением ее толщины. Такие исследования были выполнены в работах [17, 26].

Для экспериментов [17, 26] была выбрана система островковый жидкий конденсат олова – углеродная пленка – монокристалл KCl, в которой толщину углеродной пленки изменяли в пределах $2 < t < 30$ нм. Образцы препарировались путем испарения и конденсации углерода и олова в вакууме $4 \cdot 10^{-8}$ мм рт. ст. на подложки из монокристаллов KCl при температуре 520 К. Геометрия взаимного расположения испарителей и подложки выбиралась такой, которая обеспечивала в одном эксперименте получение образцов с существенно различной толщиной пленок углерода. Измерения углов проводились на закристаллизовавшихся каплях размером более 40 нм, чтобы исключить зависимость $\theta(R)$.

Было установлено, что при малых толщинах пленок углерода величина θ стремится к значению, соответствующему смачиванию чистой монокристалльной подложки, т. е. $\theta(\text{Sn/C/KCl}) \rightarrow \theta(\text{Sn/KCl})$ при $t \rightarrow 0$, а при больших t угол соответствует смачиванию оловом материала пленки: т. е. $\theta(\text{Sn/C/KCl}) \rightarrow \theta(\text{Sn/C})$ (рис. 3.7а). Интервал толщин пленок углерода, в котором происходит изменение θ в указанных пределах, составляет $2,5 < t < 7$ нм. Электронно-микроскопические исследования чистых пленок углерода указывают на их сплошность при уменьшении толщины вплоть до 1,5–2 нм.

Проведенные исследования [17, 26] позволили предположить, что зависимость $\theta(t)$ в соответствии с выражением (3.2) обусловлена изменением поверхностной энергии углеродных пленок с уменьшением их толщины. Так как при уменьшении t изменяется не только поверхностная энергия пленки σ_u , но и межфазная энергия границы раздела пленка – частица σ_{ul} , то зависимость $\theta(t)$ в системе Sn/C/KCl, строго говоря, отражает изменение адгезионного натяжения $\sigma_u - \sigma_{ul}$ при уменьшении толщины углеродной пленки, находящейся на поверхности кристалла KCl. На рис. 3.7б приведена зависимость адгезионного натяжения от толщины пленок углерода для системы Sn/C/KCl, рассчитанная по данным $\theta(t)$. Увеличение адгезионного натяжения при уменьшении толщины углеродной пленки свидетельствует об уменьшении ее поверхностной энергии в предположении, что межфазная энергия границы тонкая пленка – капля уменьшается при уменьшении толщины, как это имеет место для границы подложка – микрочастица с уменьшением радиуса частицы.

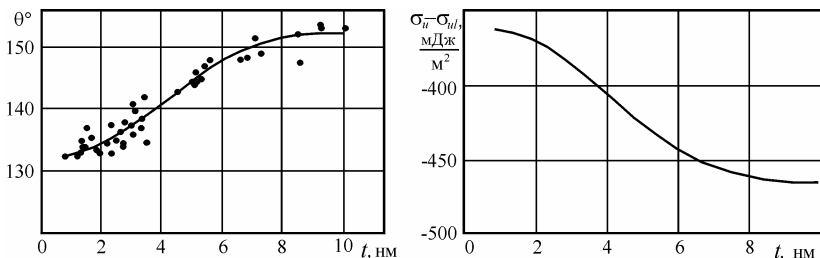


Рис. 3.7. Зависимость краевого угла смачивания (а) и адгезионного натяжения (б) от толщины углеродной пленки для системы Sn/C/KCl [17, 26]

3.1.3. Гистерезис смачивания у конденсированных микрокапель

Наблюдаемое уменьшение краевого угла θ с уменьшением радиуса капли объясняется размерной зависимостью σ_l и σ_{sl} , вызванной возрастанием относительного вклада граничных областей, свойства вещества в которых существенно отличаются от объемных. Однако на параметры смачивания также оказывает влияние упругая деформация подложки силами поверхностного натяжения жидкости, которая не учитывалась выше при получении уравнений (3.12) и (3.13). Влияние деформации на угол θ в случае, когда подложкой является тонкая пленка, подробно рассмотрено в работе [54], а для упругого полупространства – в [29], но в силу использованного приближения полученные в работе [29] результаты неприменимы для капель размером менее 20–50 нм, т. е. когда наблюдается размерный эффект смачивания. В работе [30] решена задача об определении значения равновесного угла смачивания θ для микрокапли радиусом менее 50 нм с учетом упругой деформации подложки. В предположении, что сила поверхностного натяжения жидкости на периметре смачивания равномерно распределена по кольцу с конечной шириной, показано, что влияние упругой деформации незначительно (1–2° для рассмотренных выше систем), и, соответственно, уменьшение краевого угла в основном определяется размерной зависимостью удельных энергий поверхностей раздела. Однако для подложек с низким значением модуля Юнга ($E \sim 10^9$ Н/м²) дополнительное отклонение краевого угла смачивания для малых капель может достигать 5–6°.

В то же время, вследствие малости размера капель и возрастания коэффициентов диффузии в нанодисперсных системах, на периметре смачивания под действием сил поверхностного натяжения возможны и необратимые изменения, которые могут быть обнаружены электронно-микроскопически как кольцевые следы на подложке на месте

испарившихся капель. При этом на зависимости радиуса испаряющейся капли от времени при постоянной температуре, как правило, присутствуют периодические отклонения экспериментальных точек от плавной зависимости. В работах по непосредственному измерению краевого угла смачивания также наблюдаются колебания $\Delta\theta \sim 10\text{--}15^\circ$, в то время как точность применяемых методов свертки и фотометрирования составляет $3\text{--}5^\circ$ [12]. И в том, и в другом случае причиной таких отклонений может быть гистерезис смачивания. Суть этого явления состоит в фиксации периметра смачивания, что в некоторых условиях, например при испарении, существенно меняет поведение жидкой капли. В работе [31] рассматриваются причины, обуславливающие этот эффект для микрокапель, и выполнена оценка влияния гистерезиса смачивания на параметры системы капля – подложка.

Изучению гистерезиса смачивания посвящен ряд работ [32, 33]; наиболее общими причинами этого эффекта считаются микронеровности и неоднородность подложки [33]. Однако многие допущения, положенные в основу этих работ, например высота микронеровностей ~ 1.25 мкм, неприменимы к микрокаплям. В некоторых системах [33] фиксация периметра смачивания достигается частичным взаимным растворением твердой и жидкой фаз. Тем не менее гистерезис может наблюдаться и для систем с пренебрежимо малой взаимной растворимостью, таких как Au/C. Некоторыми авторами [32] отмечалось, что при высоких температурах под действием сил поверхностного натяжения жидкости подложка может пластически деформироваться. При этом в зоне тройного контакта образуется выпуклый рант. Сравнение различных механизмов массопереноса на малых ($\sim 10^{-8}$ м) расстояниях [34] позволяет сделать вывод об определяющей роли поверхностной диффузии. Как следует из оценок, выполненных в работе [31] характерное время деформирования в системе Au/C составляет около 0,1 с. Поскольку время конденсации пленок порядка 10^2 с, в процессе роста капли рант успевает образовываться даже при довольно частых скачках периметра смачивания, то есть капля сама создает микронеровности подложки.

Значения краевых углов, соответствующих срыву периметра смачивания при изменении объема капли, получены [31] из условия минимума свободной энергии системы с учетом упругих деформаций подложки и их частичной релаксации в зоне тройного контакта путем поверхностной диффузии. Согласно [31] вклад релаксировавшей энергии упругой деформации достигает заметных значений, например, для системы Au/C гистерезис смачивания, т. е. разность между углами натекания θ_a и отекания θ_r , составляет около 3° .

Таким образом, при изменении объема капли, например, при испарении, ее периметр смачивания будет неподвижным до тех пор,

пока краевой угол не уменьшится до критического значения θ_r . Затем произойдет срыв периметра смачивания, и капля примет положение, соответствующее равновесному (юнговскому) значению θ_0 . Довольно быстро на этом положении периметра смачивания образуется новый рант, и процесс повторится. Можно заметить, что для достаточно больших капель (радиус основания которых значительно больше ширины ранта) величина углов θ_r и θ_a слабо зависит от размера. Так, для системы Au/C при увеличении радиуса капли от 20 до 1000 нм величина этих углов изменяется на 1° за счет увеличения вклада упругой энергии. Иллюстрирует гистерезис смачивания рис. 3.8, на котором показана кривая испарения капли Au, численно рассчитанная в работе [31] для испаряющейся частицы с учетом изменяющегося краевого угла и скачков периметра смачивания. Точками на рисунке отмечены экспериментальные данные [35].

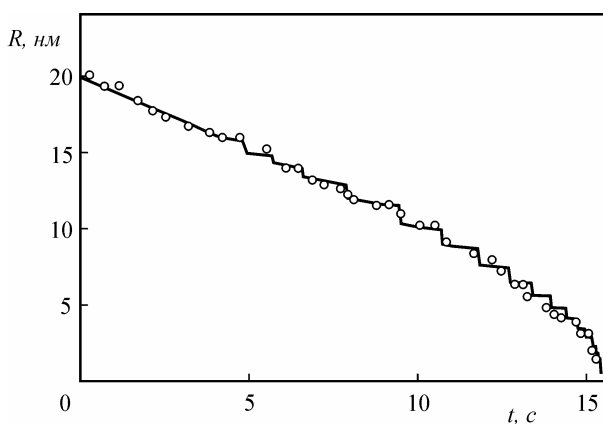


Рис. 3.8. Кривая испарения капли Au с учетом гистерезиса смачивания, точки – экспериментальные данные [35]

Значительная величина лапласова давления у очень малых (менее 10 нм) капель приводит к тому, что упругая деформация успеет релаксировать не только в области тройного контакта, но и непосредственно под каплей. В этом случае наряду с рантом на периметре смачивания возможно образование лунки под каплей, что приводит к увеличению величины гистерезиса, при этом разность $\theta_0 - \theta_r$ увеличится значительно сильнее, чем $\theta_a - \theta_0$, т. е. углы оттекания больше отличаются от равновесного значения, чем углы натекания. Принимая во внимание размерное уменьшение краевого угла, можно сделать вывод, что, например, для той же системы Au/C краевой угол малых ($\sim 2-5$ нм) капель может достигать $65-70^\circ$ при $\theta_0 = 138^\circ$.

3.2. Смачивание в системах островковый конденсат – тонкая пленка – подложка

Исследования смачивания в ультрадисперсных системах металл – металл в зависимости от степени дисперсности жидкой и твердой фаз представляют научный и практический интерес, поскольку дают возможность изучать влияние геометрических и физико-химических параметров на контактное взаимодействие и позволяют целенаправленно управлять смачиванием в различных системах при решении технологических задач.

Среди факторов, определяющих смачивание в дисперсных системах металл – металл, кроме размерных эффектов, связанных с зависимостью поверхностной и межфазной энергии от размеров фаз, можно выделить следующие [15, 17]: несплошность промежуточной пленки и связанная с ней гетерогенность подложки; растворимость компонентов друг в друге; образование химических соединений на границе твердой и жидкой фаз; окисление металлической пленки, степень которого будет определяться физико-технологическими параметрами процесса препарирования образцов. Для поликристаллических пленок следует ожидать зависимости смачивания от соотношения характерных размеров жидких капель и кристаллических зерен в пленке-подложке вследствие отличия поверхностной энергии для различных граней зерен и др. Таким образом, процессы смачивания в ультрадисперсных системах определяются целым рядом параметров, разделить которые достаточно сложно.

Примером исследования влияния дисперсности твердой фазы на краевой угол явились работы, выполненные коллективом авторов [36, 37, 38], в которых изучалось смачивание тонких пленок переменной толщины, нанесенных на массивную подложку. В работах [36, 37] было показано, что в системе расплав (Ag, Cu, Sn, Pb) – металлическая пленка (Mo, V, Fe) – неметаллическая подложка (сапфир, кварц, графит) краевой угол линейно изменяется с толщиной пленки в пределах значений, соответствующих смачиванию неметаллической подложки (при толщинах пленки $t \rightarrow 0$) и смачиванию вещества пленки в компактном состоянии (при $t > t_k$). Значения критических толщин t_k , ниже которых наблюдается изменение краевого угла, для исследованных систем находятся в пределах 20–50 нм.

В работе [38] исследовалось смачивание оловом неметаллических пленок, нанесенных на массивные металлические подложки. Экспериментальные данные показали, что смачивание германия, покрытого углеродом, резко ухудшается с ростом толщины пленок, а начиная с $t \geq 3$ нм остается неизменным и соответствует смачиванию компактного графита. Полученные результаты объясняются несплошностью пленок углерода при $t < 3$ нм. В системе

Sn/Al₂O₃/Mo, согласно данным работы [38], изменение краевого угла начинается при толщине пленок Al₂O₃ $t \approx 80$ нм, что, по мнению авторов, объясняется физико-химическим взаимодействием Al₂O₃ с молибденом при высоких температурах (1100 К).

Описанные эксперименты по смачиванию в трехкомпонентных системах [36, 37, 38] не позволили установить характер изменения поверхностной энергии пленки с ее толщиной ввиду сложности процессов взаимодействия расплава с дисперсной твердой фазой. Однако результаты этих исследований открывают пути к целенаправленному управлению смачиванием, что может быть использовано на практике.

В работах [17, 26, 39, 40, 41] проведены исследования смачивания в тройных системах Pb/Ni/[NaCl, Si, GaAs], Sn/[C, Al, Al₂O₃]/KCl, Bi/Fe/KCl в зависимости от толщины металлической пленки ($2 \text{ нм} < t < 200 \text{ нм}$) и размера жидких островков ($5 \text{ нм} < R < 10^4 \text{ нм}$). Выбор таких объектов и пределов изменения параметров t и R обусловлен тем, что указанные системы существенно различаются характером взаимодействия: Sn – C, Sn – Al₂O₃, Bi – Fe – полная нерастворимость в твердом и жидком состояниях, Sn–Al – растворимость 0,5 вес. % Al в Sn и Pb–Ni – растворимость до 4 вес. % Ni в Pb [42].

Образцы для исследований [17, 26, 39, 40, 41] препарировались следующим образом. На монокристалльные подложки (KCl, NaCl, Si, GaAs) в вакууме 10^{-6} – 10^{-8} мм рт. ст. конденсировалась промежуточная пленка переменной толщины (Al, Fe, Ni, C, Al₂O₃), на которую без нарушения вакуума по механизму пар → жидкость конденсировался исследуемый металл (Sn, Bi, Pb). Температура подложки во время конденсации была 653 К для Pb, 523 К для Sn и 560 К для Bi. Взаимное расположение испарителей и подложки позволяло в одном эксперименте получать серию образцов с различной толщиной промежуточной пленки. После охлаждения в вакууме пленки исследовались с помощью электронной и оптической микроскопии. Краевые углы смачивания (θ) измерялись на закристаллизовавшихся каплях с помощью специально разработанных методик [9, 11, 12]. При этом установлено, что угол смачивания зависит от толщины пленок, а в некоторых случаях и от размера островков при постоянной толщине (Sn/Al/KCl [17, 39]).

Во всех исследованных системах степень смачивания существенно зависит от толщины пленок, но интервал толщин, в котором происходит изменение θ , оказывается различным, при этом зависимость $\theta(t)$ для разных систем обусловлена различными механизмами. Общим для исследованных систем является то, что краевой угол в первом приближении определяется гетерогенностью смачиваемой поверхности и изменяется в крайних пределах, соответствующих смачиванию чистой подложки ($t \rightarrow 0$) и материала

пленки в массивном состоянии ($t > t_k$). Критическая толщина t_k , при которой наблюдается полное экранирование массивной подложки тонкой пленкой, зависит от характера взаимодействия компонентов системы и изменяется от единиц нанометров (взаимодействие отсутствует) до десятков и сотен (растворение пленки в расплаве, образование химических соединений).

В работе [49] выполнен анализ полученных результатов [17, 26, 39, 40, 41] совместно с данными [36, 37, 38] по смачиванию в тройных системах, который позволил выделить основные типы зависимостей $\theta(t)$ для смачивания расплавом тонкой пленки на поверхности массивной подложки (рис. 3.9):

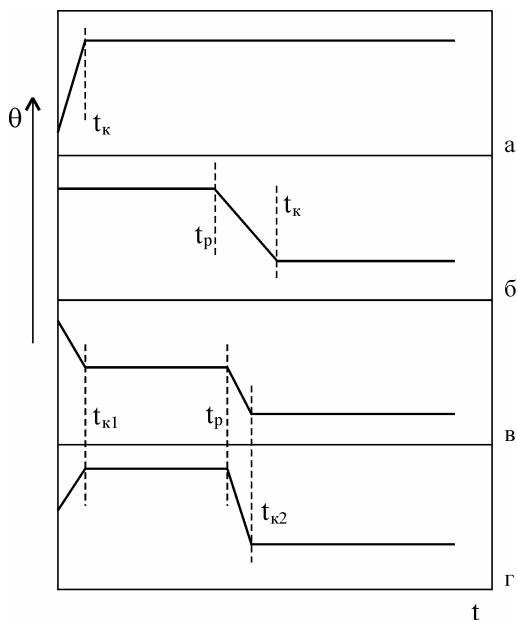


Рис. 3.9. Основные типы зависимостей $\theta(t)$ для систем расплав – пленка – подложка: а) не взаимодействующие системы; б) системы с растворением пленки в расплаве; в), г) системы с химическим взаимодействием на границе пленка – подложка

а) **не взаимодействующие системы** – рис. 3.9а. Значение t_k в таких системах определяется микроструктурой промежуточной пленки и в некоторых пределах может зависеть от технологических параметров ее получения (температура подложки, скорость конденсации и др.). Изменение краевого угла определяется переходом от не-

сплошной к сплошной пленке и зависимостью ее поверхностной энергии от толщины. Примерами таких систем могут быть Sn/C/KCl (рис. 3.7а), Sn/Al₂O₃/KCl, Sn/C/Ge [38]. Поскольку изменение смачивания в них наблюдается при толщинах пленок менее 10 нм, в данном случае, как отмечено выше (раздел 3.1.2), возможно также проявление эффектов, связанных с изменением поверхностной энергии пленки с уменьшением ее толщины. Так, в системе Sn/C/KCl изменение θ наблюдается в интервале $2 < t < 7$ нм. В то же время электронно-микроскопические исследования чистых пленок углерода указывают на их сплошность при уменьшении толщины вплоть до 1,5–2 нм. Это дает основания предположить, что зависимость $\theta(t)$ в системе Sn/C/KCl обусловлена кроме несплошности углеродных пленок еще и изменением их поверхностной энергии. Так как при уменьшении t изменяется не только поверхностная энергия пленки σ_u , но и межфазные энергии границ раздела пленка – частица σ_{lu} и пленка – массивная подложка, то указанная зависимость, строго говоря, отражает изменение адгезионного натяжения $\sigma_u - \sigma_{lu}$ при уменьшении толщины углеродной пленки, находящейся на поверхности макроскопического монокристалла KCl (рис. 3.7б).

б) системы с растворением пленки в жидком металле – рис. 3.9б. Наличие растворения материала промежуточной пленки в жидких каплях вызывает заметное смещение t_k в область больших значений толщины; примеры изменения краевого угла смачивания в таких системах приведены на рис. 3.10.

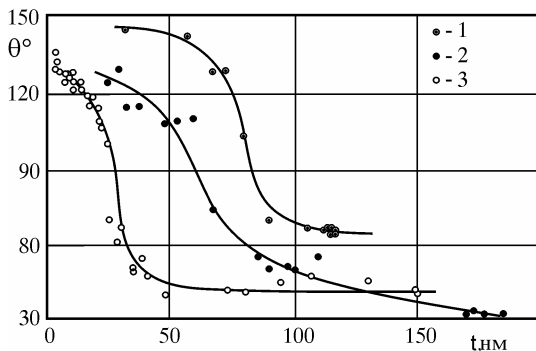


Рис. 3.10. Зависимость $\theta(t)$ для систем Bi/Fel/KCl (1), Sn/Al/KCl (2), Pb/Ni/NaCl (3) [17]

В этом случае на зависимости присутствует еще одна характерная толщина t_p , до которой промежуточная пленка полностью растворяется в расплаве. Значение t_p зависит от растворимости мате-

риала пленки в жидком металле при данной температуре. В интервале толщин $t_p < t < t_k$ имеет место частичное растворение пленки в жидком металле, которое приводит к ее несплошности, то есть подложка становится гетерогенной. Поскольку растворимость материала пленки в расплаве для исследованных систем ограничена, то степень гетерогенности подложки зависит от толщины пленки, что и обуславливает наблюдаемую зависимость $\theta(t)$. Зависимости такого типа наблюдаются в системах Pb/Ni/NaCl, Bi/Fe/KCl, Sn/Al/KCl (рис. 3.10) и для ряда систем, изученных в работах [36, 37, 38]: [Cu, Ag, Pb, Sn]/[Mo, V, Fe]/[кварц, сапфир, графит];

в) системы с химическим взаимодействием пленки с подложкой – рис. 3.9в, г (Pb/Ni/Si [40] и Pb/Ni/GaAs [41], рис. 3.11). Как можно видеть из рис. 3.11, в системе Pb/Ni/GaAs изменение смачивания происходит в два этапа. Сначала краевой угол уменьшается до промежуточного значения $\theta \approx 75^\circ$, затем в интервале толщин $6 < t < 14$ нм на зависимости $\theta(t)$ наблюдается плато, которое не обнаруживалось в ранее изученных аналогичных системах, и далее снова происходит изменение краевого угла до значения, соответствующего системе Pb/Ni.

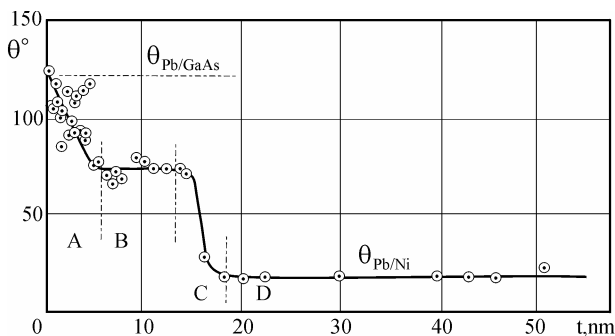


Рис. 3.11. Зависимость краевого угла смачивания от толщины пленки никеля в системе Pb/Ni/GaAs[41]

Такой ход зависимости $\theta(t)$ прямо указывает на существование по крайней мере двух механизмов изменения смачивания с толщиной пленки, один из которых реализуется в интервале $0 < t < 14$ нм, а другой при $t > 14$ нм. Соответственно, система такого типа может быть разделена на две подсистемы и в соответствии с этим характеризуется двумя значениями критической толщины. Вторая подсистема (области В, С, D на рис. 3.11) относится к типу а) или б). В первой подсистеме гетерогенность подложки на переходном участке $0 < t < t_{kl}$ (область А на рис. 3.11) является следствием роста островков новой

фазы – химического соединения пленки с подложкой (результаты фазового анализа двухслойных пленок Ni–GaAs, полученных в различных условиях, приведены в работах [43–48]), и величина t_{kl} , соответствующая образованию сплошной пленки соединения, определяется механизмом взаимодействия промежуточной пленки с подложкой. Если при взаимодействии происходит образование соединений, которые смачиваются металлом хуже, чем исходные вещества, то возможно появление немонокотных зависимостей $\theta(t)$ (рис. 3.9г).

Следует отметить, что приведенные на рис. 3.9 зависимости являются простейшими, и влияние других факторов, например взаимодействия с остаточной атмосферой (Sn/Al/KCl [17, 26, 39]), может привести к более сложному изменению краевого угла с толщиной промежуточной пленки.

3.3. Смачивание тонких свободных пленок

При интерпретации результатов по смачиванию в трехкомпонентных системах жидкость – тонкая пленка – массивная подложка трудно разделить эффекты, связанные собственно с толщиной пленки и влиянием массивной подложки. Поэтому представлялось целесообразным проведение исследований смачивания тонких свободных пленок в зависимости от их толщины [51–53]. Впервые исследование краевого угла смачивания микрокаплями индия, олова и свинца тонких свободных углеродных пленок с уменьшением их толщины от 30 до 4 нм были выполнены в работах [51, 52]. Полученные результаты, как отмечается в [53], не позволили обнаружить размерную зависимость поверхностной энергии тонких углеродных пленок. Однако, эти результаты представляют самостоятельный интерес, поскольку в высокодисперсных системах возможна также ситуация, когда жидкие частицы смачивают поверхность не массивных твердых тел, а свободных тонких пленок. И в этом случае наблюдаются специфические эффекты, связанные с деформацией пленки под жидкой частицей.

В работе [78] была построена теория смачивания упругого полупространства, в соответствии с результатами которой капля деформирует область вблизи линии контакта трех фаз с образованием ранта. В случае тонких пленок деформация может быть значительной, что позволяет обнаружить ее экспериментально и получить из сравнения с теорией важные для практических приложений параметры ультрадисперсных систем. Поэтому ниже кратко рассматривается теоретический анализ смачивания тонких свободных пленок в предположении постоянства поверхностных энергий σ_s , σ_u и σ_{ul} , выполненный в работе [54], и соответствующие экспериментальные результаты работ [51, 52, 53].

3.3.1. Смачивание малыми каплями свободной упругодеформируемой пленки

Согласно [15, 54], равновесные характеристики системы, состоящей из свободной упругодеформируемой пленки толщиной t и смачивающей ее капли (рис. 3.12), находятся так же, как и в рассмотренной в разделе 3.1.1 задаче, – из условия минимума свободной энергии, в выражении для которой появляется слагаемое, соответствующее упругой энергии пленки:

$$F = 2\pi \int_0^L \left\{ \left[-p(z - \zeta) + \sigma_l \sqrt{1 - z'^2} + (\sigma_{ul} - \sigma_u) \sqrt{1 + \zeta'^2} \right] \rho \Theta(r - \rho) + 2\sigma_u \rho \sqrt{1 + \zeta'^2} + \psi(\zeta', \zeta'', u, u', \rho) \right\} d\rho, \quad (3.16)$$

где L – радиус окружности закрепления пленки, функциями $\zeta(\rho)$ и $z(\rho)$ задан радиальный профиль поверхностей пленки и капли соответственно; $\Theta(x)$ – ступенчатая функция Хевисайда.

Функция ψ равна сумме вкладов упругих энергий чистого изгиба ψ_1 и продольного растяжения пленки ψ_2 , записываемых, согласно [79], при учете осевой симметрии в следующем виде:

$$\begin{aligned} \psi_1 &= \frac{1}{2} D \rho \left(\zeta'' + \frac{2\nu}{\rho} \zeta' \zeta' + \frac{1}{\rho^2} \zeta'^2 \right), \\ \psi_2 &= \frac{6}{t^2} D \rho \left(u'^2 + \frac{2\nu}{\rho} u' u + \frac{u^2}{\rho^2} + \frac{1}{4} \zeta'^4 + u' \zeta'^2 + \frac{\nu}{\rho} u \zeta'^2 \right), \end{aligned} \quad (3.17)$$

где ν – коэффициент Пуассона, u – радиальная компонента двумерного вектора смещения, а $D = Et^3 / [12(1 - \nu^2)]$ – коэффициент жесткости (E – модуль Юнга).

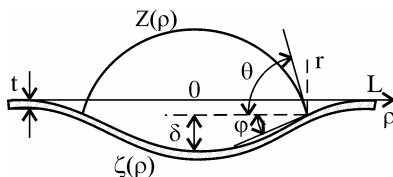


Рис. 3.12. Схематическое изображение жидкой капли на тонкой упругой пленке

Форма свободной поверхности жидкости находится варьированием функционала F по δz в области $0 \leq \rho \leq r$. Соответствующее уравнение Эйлера после двукратного интегрирования дает функцию $z(\rho)$ в виде сферы (3.9) радиусом $R = 2\sigma_l/\rho$.

Варьирование F по $\delta\xi$ и δu позволяет получить уравнения, определяющие деформацию пленки, которые после частичного интегрирования и подстановки функций ψ_1 и ψ_2 из (3.17) принимают вид

$$\zeta''' + \frac{1}{\rho}\zeta'' - \frac{1}{\rho^2}\zeta' - \frac{12}{t^2}\left(u' + \frac{\nu}{\rho}u + \frac{1}{2}\zeta'^2\right) - \frac{1}{D}[(\sigma_{ul} - \sigma_u)\Theta(r - \rho) + 2\sigma_u] \frac{\zeta'}{\sqrt{1 + \zeta'^2}} = -\frac{Pr}{2D}\Theta(r - \rho); \quad (3.18)$$

$$u'' + \frac{1}{\rho}u' - \frac{1}{\rho^2}u = -\zeta'\zeta'' - \frac{1 - \nu}{2\rho}\zeta'^2. \quad (3.19)$$

Граничные условия к уравнениям (3.18) и (3.19) вытекают из равенства нулю неинтегральных слагаемых вариации δF . Два из них были использованы при получении уравнений (3.18), (3.19), а остальные могут быть записаны следующим образом: $u(0) = 0$; $\xi'(0) = 0$; $\xi(L) = 0$; $\xi'(L) = 0$; $u(L) = 0$; кроме того, в точке $\rho = r$ следует потребовать непрерывность функций $\zeta(\rho)$, $\zeta'(\rho)$, $u(\rho)$, $\zeta''(\rho)$ и $u'(\rho)$.

Условие для равновесного значения краевого угла θ можно определить путем варьирования функционала (3.16) по δr . При этом получается выражение, являющееся уравнением Юнга, записанным вдоль оси, параллельной участку пленки в окрестности точки $\rho = r$:

$$\sigma_l \cos(\theta - \varphi) = \sigma_u - \sigma_{ul}, \quad (3.20)$$

где $\varphi = \arctg \zeta'(r)$ – угол наклона пленки в точке $\rho = r$. Такое же уравнение Юнга с поправкой на угол наклона упругой поверхности получено и в работе [78].

Еще одно соотношение, связывающее φ и θ , следует из уравнения (3.18) и граничных условий в точке $\rho = r$:

$$\sigma_l \cdot \sin \theta = (\sigma_{ul} - \sigma_u) \sin \varphi + D[\zeta'''(r+0) - \zeta'''(r-0)]. \quad (3.21)$$

Как видно из (3.18) и (3.21), краевой угол зависит от деформации пленки и определяется скачком третьей производной $\zeta(\rho)$ на линии трехфазного контакта.

Была выполнена [15, 54] оценка поведения системы для малых и больших прогибов пленки, т. е. когда преобладающими являются деформации изгиба и растяжения соответственно. В случае, когда максимальный прогиб пленки δ меньше ее толщины, уравнения (3.18) и (3.19) линеаризуются, и из их решения следует соотношение

$$\frac{E}{1 - \nu^2} = \frac{9\sigma_l \cdot \sin \theta_\infty}{8t^3} \left(\lim_{r \rightarrow 0} \frac{\delta}{r^3} \right)^{-1}, \quad \varphi \sim \frac{4}{3} \frac{\delta}{r}, \quad (3.22)$$

связывающее модуль Юнга с экспериментально измеряемыми параметрами. При больших изгибах пленки ($\delta > t$) могут быть получены приближенные решения уравнений (3.18) и (3.19), из которых следует оценка

$$\frac{\delta}{r} \sim (2\sigma_l \cdot \sin \theta_\infty / Et)^{1/3}. \quad (3.23)$$

В случае очень тонкой пленки $t \leq 10\sigma/E$ (это может иметь место для эластичных пленок с малым модулем упругости) ее форма под каплей стремится к сферической с радиусом $R_{ul} = r(\sigma_u + \sigma_{ul})/\sigma_l \sin \theta$, а вне капли остается плоской. Гладкий переход от одной формы к другой осуществляется в узком участке шириной порядка толщины пленки, а значение краевого угла $\theta = \lim_{t \rightarrow 0} \theta(t)$ определяется только поверхностными энергиями фаз в соответствии с уравнениями

$$\begin{aligned} \sigma_l \cos \theta_0 + (\sigma_u + \sigma_{ul}) \cos \varphi &= 2\sigma_u; \\ \sigma_l \sin \theta_0 &= (\sigma_u + \sigma_{ul}) \sin \varphi. \end{aligned} \quad (3.24)$$

3.3.2. Смачивание островковыми конденсатами свободных углеродных пленок

Как уже отмечалось, экспериментальные исследования смачивания островковыми вакуумными конденсатами средней дисперсности свободных аморфных углеродных пленок различной толщины с целью получения сведений о поверхностной энергии пленок были выполнены в работах [51–53]. Выбор объектов наряду с методическими соображениями обусловлен тем, что пленки углерода широко используются в тонкопленочной технологии, а углеродные волокна, пропитанные различными металлами и сплавами, являются основой многих композиционных материалов. Для исследований использовались металлы (In, Sn, Pb), химически инертные по отношению к углероду и образующие с углеродными пленками углы смачивания 140° – 150° .

Образцы для исследований препарировались путем испарения и конденсации углерода и металлов в вакууме 10^{-6} мм рт. ст. на углеродные пленки различной толщины, находящиеся на медных сеточках с размером ячеек 60 мкм. Для обеспечения конденсации исследуемого металла по механизму пар \rightarrow жидкость температура подложек во время эксперимента поддерживалась выше температуры плавления металла и составляла 520 К для олова, 470 К для индия и 620 К для свинца. Толщина пленок углерода изменялась в пределах 4–30 нм, а размер жидких металлических частиц составлял 30–500 нм и ограничивался, с одной стороны, необходимостью исключить размерный эффект, связанный с дисперсностью жидкой фазы,

а с другой – прочностью углеродных пленок. Краевые углы смачивания определялись электронно-микроскопически по методу свертки.

При электронно-микроскопических исследованиях профилей закристаллизовавшихся капель металла (рис. 3.13) было обнаружено существенное различие в форме межфазной границы капля – подложка для микрочастиц, конденсированных на свободных пленках и на пленках, находящихся на твердой поверхности [51, 52, 53].

Это различие заключается в том, что в случае, когда пленка достаточно тонкая, она деформируется каплей (рис. 3.13), в то время как у частиц, конденсированных на твердой поверхности, граница раздела жидкость – подложка остается плоской. Угол смачивания для капли на тонкой пленке определялся как угол между плоскостью пленки и касательной к жидкой поверхности в точке тройного контакта.

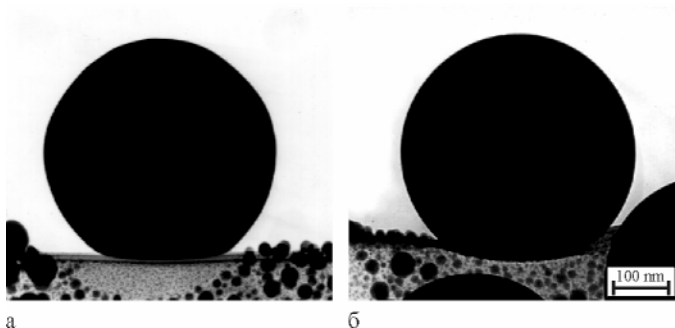


Рис. 3.13. Микроснимки капля олова на свободных углеродных пленках толщиной 20 (а) и 10 (б) нм [53]

Для исследованных систем было установлено [53], что при $t < 30$ нм краевой угол уменьшается с толщиной пленки (рис. 3.14). При $t > 30$ нм угол θ приближается к постоянному значению θ_∞ , соответствующему смачиванию массивного материала. Анализ профилей микрокапель на свободных пленках показал, что пленка деформируется каплей, при этом величина прогиба зависит от толщины и становится существенной при $t < 10$ нм.

Полученные результаты были интерпретированы [15, 54] в рамках теории смачивания упругодеформируемых пленок [54], основные положения которой изложены в разделе 3.3.1. Как следует из соотношений (3.22) и (3.23), при $t = \text{const}$ зависимость максимального прогиба δ пленки от радиуса основания капли r будет различной в случаях, когда преобладающими являются деформации изгиба ($\delta \sim r^3$ при $\delta < t$) и растяжения ($\delta \sim r$ при $\delta > t$).

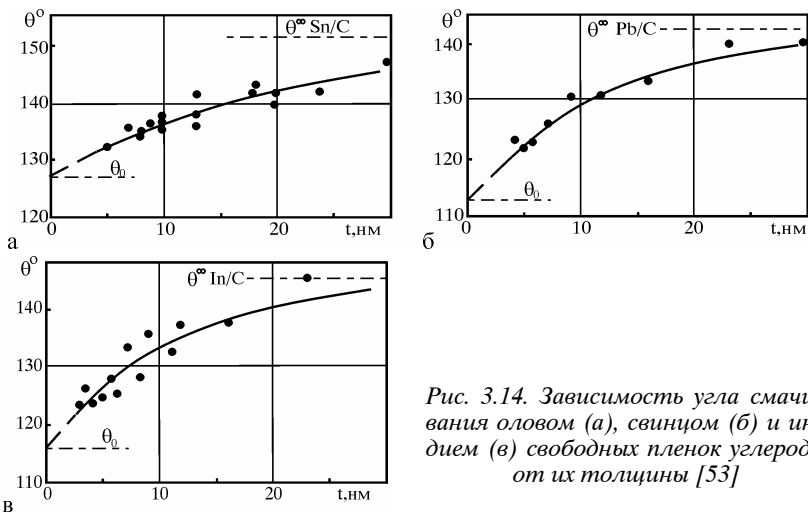


Рис. 3.14. Зависимость угла смачивания оловом (а), свинцом (б) и индием (в) свободных пленок углерода от их толщины [53]

Экспериментальные зависимости $\delta(r)$ для системы Sn/C при $t = 10$ нм (рис. 3.15) подтверждают этот вывод. Из приведенных графиков видно, что линейная зависимость $\delta(r)$ наблюдается при $\delta < t$ в координатах « $r^3 - \delta$ », а при $\delta > t$ – в координатах « $r - \delta$ ».

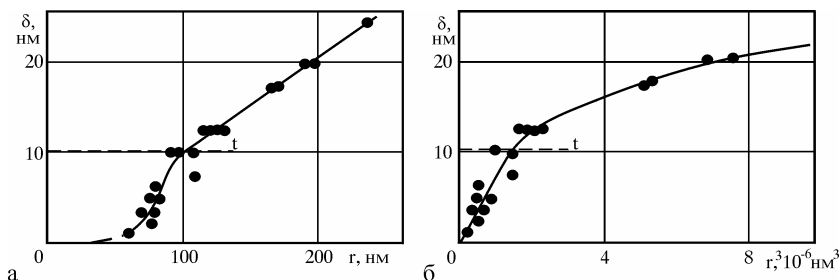


Рис. 3.15. Зависимость $\delta(r)$ в координатах « $r - \delta$ » (а) и « $r^3 - \delta$ » (б) для капель олова на свободной пленке углерода толщиной 10 нм [15, 53]

Из этих же графиков следует, что $\lim_{r \rightarrow 0} \delta/r \Big|_{\delta < t, \text{exp.}} = 7,5 \cdot 10^{-6} \text{ нм}^{-2}$ и $(\delta/r)_{\delta > t, \text{exp.}} = 0,11$. Поскольку коэффициент Пуассона обычно находится в пределах $1/4 < \nu < 1/2$, то из соотношения (3.22) можно

оценить модуль Юнга углеродной пленки, который оказывается равным $E \approx (3,4-4,2) \cdot 10^{10} \text{ Н/м}^2$. С учетом этого значения из (3.23) получается $(\delta/r)_{\delta > t, \text{ theor.}} \approx 0,10 \pm 0,01$, что хорошо согласуется с экспериментом. Теоретическая оценка краевого угла при $t = 10 \text{ нм}$ также дает значение $\theta_{\text{theor.}} = (140 \pm 1)^\circ$, близкое к экспериментальному $\theta_{\text{exp.}} \approx 138^\circ$.

Результаты теоретического рассмотрения для очень тонких пленок были использованы для оценки поверхностной энергии углеродных пленок [15]. Как следует из (3.24) и (3.2), в случае, когда энергией деформации по сравнению с поверхностной энергией можно пренебречь, значение σ_u определяется выражением

$$\sigma_u = \sigma_l \sin \theta_\infty / 4(\cos \theta_0 - \cos \theta_\infty). \quad (3.25)$$

Интервал толщин свободных пленок, в котором выполняется это соотношение, является экспериментально недостижимым ($t < 1 \text{ нм}$), однако угол θ_0 может быть найден экстраполяцией зависимости $\theta(t)$. Величины поверхностной энергии углеродной пленки, оцененные с помощью (3.25) из экспериментальных данных для систем In/C, Sn/C и Pb/C (таблица 3.2), составляют примерно $120 \pm 30 \text{ мДж/м}^2$ и согласуются как между собой, так и с имеющимися в литературе значениями.

Поскольку сведения о поверхностной энергии аморфных углеродных пленок отсутствуют, в работе [53] полученные значения σ_u сравниваются с имеющимися данными о поверхностной энергии различных модификаций углерода. Величины σ_u углерода, найденные различными авторами, оказываются в весьма широком интервале $34,6-2560 \text{ мДж/м}^2$.

Таблица 3.2

Результаты по смачиванию свободных тонких пленок углерода [53]

Система	$\theta_\infty, ^\circ$	$\theta_0, ^\circ$	$\sigma_l, \text{ мДж/м}^2$	$\sigma_u, \text{ мДж/м}^2$
Pb/C	142	113	450	113 ± 30
In/C	145	116	559	121 ± 30
Sn/C	151	127	540	118 ± 30

Ряд значений σ_u , рассчитанных ($\sigma_u \approx 170 \text{ мДж/м}^2$ [55, 56]) или определенных экспериментально с помощью различных методов

($\sigma_u = 110,6$ мДж/м² [57] – смачивание; 110–120 мДж/м² [2] – смачивание, адсорбция, теплота растворения; 119 мДж/м² [58] – теплота смачивания; 130 мДж/м² [59] – уширение дислокационных рядов; 110–160 мДж/м² [60] – кинетика графитизации сплавов), неплохо согласуются с результатами работы [53]. Величины $\sigma_u = 46$ мДж/м² [49] и $\sigma_u = 34,6$ мДж/м² [62], найденные из данных по смачиванию водой и органическими жидкостями различными типами графита и застеклованного углерода, вероятно, занижены вследствие адсорбции молекул жидкости на твердой поверхности [3].

Большие значения поверхностной энергии поликристаллического графита, полученные в работах [63, 64] методом «нейтральной капли», объясняются следующим образом. Вследствие сильной анизотропии кристаллической решетки графита значение σ_u для базисной (σ^b) плоскости и боковой грани призмы (σ^s) существенно различны. Отношение σ^b/σ^s , найденное в работе [65] из теоремы Вульфа, оказывается весьма значительным и составляет $\sigma^b/\sigma^s = 13$. Следовательно, величины $\sigma_u = 2500$ мДж/м² [63] и $\sigma_u = 2580$ мДж/м² [64] обусловлены наличием на поверхности образца поликристаллического графита зерен с различной ориентацией. В связи с этим отмечается также обнаруженное в работе [66] изменение поверхностной энергии пирографита от 2000 до 350 мДж/м² в зависимости от степени совершенства структуры образца и его предыстории (температуры и длительности отжига). Кроме того, величина $\sigma_u = 350$ мДж/м² [66], равно как и расчетное значение $\sigma_u = 506$ мДж/м² [67], вероятно, не могут быть приняты в качестве характеристик аморфной углеродной пленки, так как вычисление θ_0 при $\sigma_u = 350$ мДж/м² приводит к величинам ($\sim 130, 140$ и 135° соответственно для In, Sn и Pb), превышающим измеренные экспериментально.

Анализируя данные по смачиванию островковыми конденсатами индия, олова и свинца свободных углеродных пленок, необходимо отметить следующее. Как показывают количественные оценки этих результатов, изменение θ с толщиной свободных пленок вследствие предсказываемой теоретически размерной зависимости их поверхностной энергии примерно на порядок меньше изменения краевого угла из-за деформации. Поэтому проведенные исследования не позволили проследить зависимость $\theta(t)$ для свободных углеродных пленок, но они дали возможность определить значение поверхностной энергии для них, что невозможно сделать другими методами.

3.4. Смачивание в переохлажденных островковых конденсатах

Известно, что выше температуры плавления поверхностная энергия σ_l линейно уменьшается с повышением температуры. Однако существующие представления и экспериментальные данные о температурной зависимости поверхностной энергии жидкостей неоднозначны, о чем свидетельствуют приведенные в работе [68] результаты и их анализ. При этом в работе [68] высказывается предположение, что при значительных величинах переохлаждений можно ожидать инверсию температурной зависимости $\sigma_l(T)$ (т. е. переход к $d\sigma_l/dT > 0$), обусловленную различным изменением с температурой поверхностной и объемной энтропии.

Экспериментально температурная зависимость поверхностной энергии переохлажденных металлов (Ga, In, Sn, Bi, Pb) [69] изучена лишь в области небольших переохлаждений. При этом установлено, что зависимость $\sigma_l(T)$ линейна ($d\sigma_l/dT < 0$) и сохраняется при переходе в область переохлажденного состояния. В то же время в работе [69] указывается на незначительное отклонение от линейности $\sigma_l(T)$ ниже температуры плавления олова и висмута, для которых получены переохлаждения 42 и 59 К соответственно. Это, однако, оставляет открытым вопрос о существовании инверсии температурной зависимости поверхностной энергии переохлажденной жидкости, так как авторам [69] не удалось достичь больших переохлаждений. В то же время согласно [68] не исключено, что при достаточном переохлаждении у всех жидких металлов будет наблюдаться инверсия.

Измерения поверхностной энергии переохлажденных расплавов сложны, так как значительные переохлаждения достигаются обычно в микрообъемах, а при традиционных методах определения σ_l требуется большое количество расплава [1, 3]. Сведения о зависимости поверхностной энергии от температуры при $T < T_s$ можно получить, исследуя смачивание переохлажденным расплавом твердой подложки с применением вакуумных конденсатов. Это связано с тем, что для последних достаточно просто получить большие переохлаждения и, используя соответствующие методы [12], измерить краевые углы смачивания с достаточной точностью.

Такие эксперименты впервые были выполнены в работах [70–74], в которых исследовались контактные пары, представляющие собой островковые пленки олова, индия, висмута и меди на аморфных углеродных подложках и индия на алюминиевой подложке. Выбор систем обусловлен тем, что указанные металлы не образуют химических соединений с используемой подложкой и практически не растворяют ее. Кроме того, при конденсации в вакууме олова и индия на углеродных подложках достигаются большие переохлаждения

($\Delta T \geq T_g/3$). В то же время в [68] отмечается, что у олова инверсия отсутствует, а для индия, если бы его можно было достаточно сильно переохладить, можно было бы наблюдать инверсию.

3.4.1. Инверсия температурной зависимости смачивания в островковых пленках

Для изучения температурной зависимости смачивания использовалась специально разработанная методика [71, 73], позволяющая в одном эксперименте определять зависимость $\theta(T)$ в широком температурном интервале: от температуры максимального переохладения на выбранной подложке T_g до критической температуры конденсации T_k . Образцы для исследований препарировались конденсацией в вакууме $5 \cdot 10^{-6}$ – $2 \cdot 10^{-8}$ мм рт. ст. на круговую подложку, вдоль которой устанавливался градиент температур (200–900 К). В качестве подложки применялась пластина из нержавеющей стали с укрепленными на ней монокристаллами NaCl или полированными пластинками Al_2O_3 , на которые непосредственно перед конденсацией исследуемого металла наносилась углеродная пленка толщиной 20–30 нм. В результате на подложке в интервале температур $T_g < T < T_k$ в соответствии с диаграммой конденсации [75, 76] происходит конденсация в равновесную или переохлажденную жидкую фазу с образованием островков (микрокапель), являющихся подобными сферическими сегментами. Полученные образцы охлаждались в вакууме до комнатной температуры и затем измерялись краевые углы смачивания на закристаллизовавшихся каплях, сконденсированных при различных температурах подложки. Вследствие гистерезиса смачивания [31], который даже на абсолютно гладкой и однородной поверхности возникает благодаря деформации подложки в зоне тройного контакта [32], при изменении температуры радиус основания капель оказывается постоянным. Это подтверждается исследованиями, выполненными непосредственно в электронном микроскопе: при нагреве капель вплоть до температур, при которых начинается их испарение, и при их охлаждении до комнатной температуры не наблюдается срыва периметра смачивания. Поскольку радиус основания капли остается неизменным и капля сохраняет сферическую форму, изменение наблюдаемого значения краевого угла при охлаждении возможно только вследствие изменения ее объема. Оценка возможного изменения θ из-за температурного сжатия металла и скачка объема при кристаллизации дает значение $\leq 2^\circ$ при охлаждении от 700 К до комнатной температуры [12], что меньше погрешности измерений $\pm 3^\circ$. Поэтому величины θ , измеренные на закристаллизовавшихся каплях, правомерно относить к температурам их образования в процессе конденсации. Краевые углы измерялись методом сверт-

ки на электронно-микроскопических снимках профилей частиц (рис. 3.16) и усреднялись для 10–20 частиц, конденсированных при фиксированной температуре. Поскольку конденсация осуществляется на подложку с градиентом температуры, то зависимость $\theta(T)$ может быть измерена в одном эксперименте, т. е. в идентичных условиях получения капель в широком интервале температур и со сколь угодно малым температурным шагом.



Рис. 3.16. Электронно-микроскопические снимки частиц олова, конденсированных в вакууме $5 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. на углеродной подложке при температурах 400 К (а), 570 К (б) и 730 К (в) [71]

Результаты измерений краевых углов смачивания в системах Sn/C и In/C [71] приведены на рис. 3.17. Полученные зависимости характеризуются максимумом при температурах 550 и 500 К для олова и индия соответственно. Ниже T_s угол смачивания плавно уменьшается с понижением температуры. Уменьшение θ для исследованных систем составляет примерно 25° при максимальных достигнутых переохлаждениях $\Delta T_{Sn} = 160$ К и $\Delta T_{In} = 100$ К. Зависимость $\theta(T)$ для индия несколько смещена относительно кривой $\theta(T)$ для олова в область более низких температур, что представляется естественным следствием различных температур плавления этих металлов. Улучшение смачивания наблюдается также и выше T_s при возрастании температуры, причем для индия и олова θ уменьшается в одном и том же температурном интервале: $550 < T < 650$ К. Выше 700 К краевой угол в системе Sn/C обнаруживает поведение, типичное для невзаимодействующих систем, заключающееся в слабом уменьшении θ с ростом температуры [1]. При этом зависимость $\theta(T)$ близка к линейной с коэффициентом наклона $d(\cos\theta)/dT \approx 0,0001 \text{ K}^{-1}$.

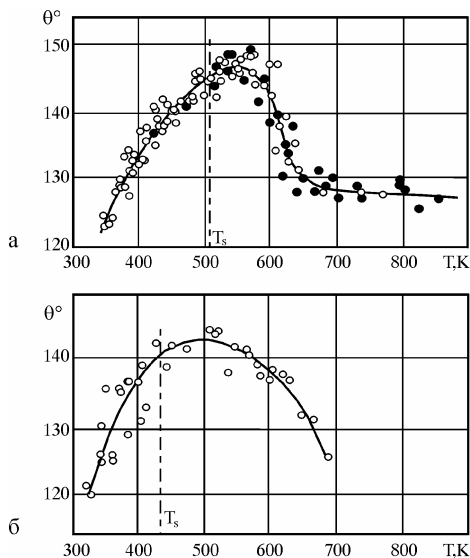


Рис. 3.17. Температурные зависимости угла смачивания островковыми конденсатами олова (а) и индия (б) углеродных пленок (подложка-основание: \circ – NaCl ; \bullet – Al_2O_3 ; вакуум $5 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст.) [71]

В системе Bi/C [72] температурная зависимость смачивания, как и в рассмотренных выше системах In/C и Sn/C [71, 73], является немонотонной и характеризуется значительным понижением краевого угла при приближении к температуре максимального переохлаждения (рис. 3.18а). Однако максимальное значение θ для висмута достигается при $T = 430$ К, т. е. в переохлажденном состоянии, в отличие от олова и индия, для которых максимум зависимости $\theta(T)$ находится выше температуры плавления. Этот факт, а также то, что в данных экспериментах для висмута получены меньшие относительные переохлаждения ($\Delta T/T_s \approx 0,27$), чем для олова ($\Delta T/T_s \approx 0,38$), приводят к тому, что интервал уменьшения краевого угла смачивания с понижением температуры оказывается достаточно узким: $400 < T < 420$ К. В этом интервале происходит уменьшение θ на 25° , что отвечает уменьшению адгезионного натяжения на 50 %, т. е. от 280 до 140 $\text{мДж}/\text{м}^2$ (для поверхностной энергии висмута принято значение $\sigma_l = 385$ $\text{мДж}/\text{м}^2$, полученная экстраполяцией данных [69] до температуры 400 К).

Система In/Al также характеризуется немонотонной зависимостью краевого угла от температуры (рис. 3.18б), которая подобна зависимости $\theta(T)$ в системе Sn/C [71, 73], однако почти полностью находится выше температуры плавления индия. Для In/Al получены небольшие относительные переохлаждения ($\Delta T/T_s \approx 0,05$), что вообще

характерно для конденсатов металлов на металлических подложках [75, 76]. Начиная с температуры $T = 420$ К ($\theta = 60^\circ$), краевой угол увеличивается с ростом температуры и при $T = 490$ К принимает максимальное значение $\theta = 143^\circ$. Далее следует быстрое уменьшение θ , и при $T > 500$ К краевой угол имеет постоянное значение $\theta = 120^\circ$. Характерно, что при температуре плавления и ниже ее, в переохлажденном состоянии, индий смачивает алюминиевую подложку. Переход от смачивания к несмачиванию, т. е. изменение знака адгезионного натяжения, в системе In/Al наблюдается при $T = 440$ К.

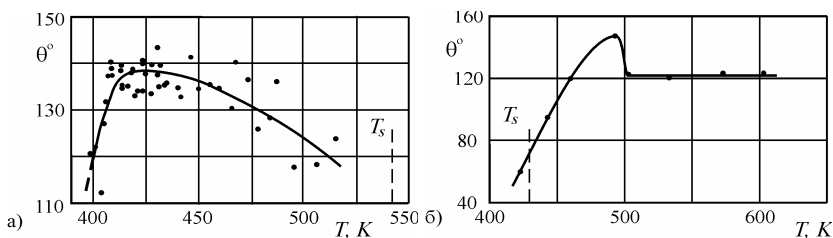


Рис. 3.18. Температурные зависимости смачивания для переохлажденных островковых конденсатов металлов на различных подложках. Системы Bi/C (а), In/Al (б) [72]

Для системы Cu/C температурная зависимость смачивания не имеет каких-либо особенностей: в интервале температур $1200 < T < 1300$ К наблюдается уменьшение краевого угла с ростом температуры ($d(\cos\theta)/dT \approx 0,001$ К⁻¹). Это, с одной стороны, подобно поведению $\theta(T)$ для системы Bi/C при тех же величинах относительных переохлаждений, а с другой – линейная зависимость $\theta(T)$ является типичной для контактных систем с не взаимодействующими компонентами [1, 3].

Наблюдаемые изменения краевого угла в области переохлажденного состояния металла, как отмечается в работе [74], вероятно обусловлены аномальным поведением либо поверхностной энергии жидкого металла, либо межфазной энергии границы металл – углерод. Если предположить σ_{ul} неизменной или возрастающей с понижением температуры, то в соответствии с уравнением Юнга экспериментальные данные по $\theta(T)$ свидетельствуют о резком увеличении поверхностной энергии жидкого металла. Так, для олова при $T \leq 400$ К величина σ_{ν} , найденная в предположении постоянства адгезионного натяжения, превышает соответствующее значение для твердого металла. Следовательно, кристаллизация олова при $T < 400$ К будет сопровождаться уменьшением поверхностной энергии, что не согласуется с существующими теоретическими представлениями и экспериментальными данными. Таким образом, предпо-

положение о постоянстве и тем более о возрастании σ_{ul} с увеличением переохлаждения приводит к противоречию. Поэтому в работе [74] считается, что из данных по смачиванию в переохлажденном состоянии наиболее вероятно следует значительное уменьшение межфазной энергии границы переохлажденная капля – подложка при понижении температуры. Зависимости $\sigma_{ul}(T)$, рассчитанные с использованием линейной экстраполяции в область больших переохлаждений данных по температурной зависимости поверхностной энергии олова и индия [69], приведены на рис. 3.19.

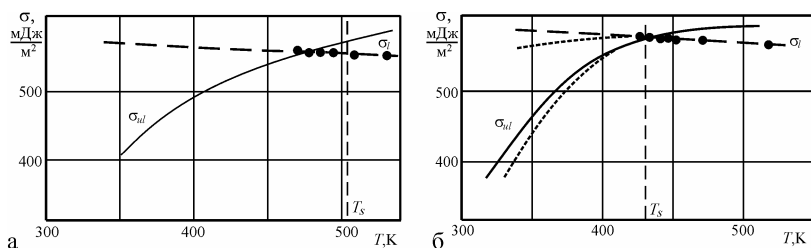


Рис. 3.19. Зависимости поверхностной энергии жидкой фазы [69] и межфазной энергии границы капля - подложка от температуры для Sn/C (а) и In/C (б). Пунктирные линии на графике (б) соответствуют возможному изменению σ_l и σ_{ul} с температурой за счет адсорбции остаточных газов.

Среди причин, вызывающих столь значительное уменьшение межфазной энергии, в работе [74] указывается на адсорбцию газовых примесей, величина которой возрастает с понижением температуры, инверсию поверхностной энергии металла в переохлажденном состоянии и на уменьшение различия между твердой и жидкой фазами при увеличении переохлаждения. Однако, учитывая то обстоятельство, что для ряда исследованных металлов (In, Sn, Bi) инверсия температурной зависимости смачивания наблюдается примерно в одном и том же температурном интервале, а в системе Cu/C при высоких температурах не обнаружена вовсе, вероятно, определяющей следует признать [74] возрастающую при таких температурах адсорбцию примесей из остаточных газов, приводящую к уменьшению поверхностной энергии металла и межфазной энергии на границе с углеродной подложкой при увеличении переохлаждения (пунктир на рис. 3.19б), а следовательно, и к экспериментально наблюдаемому улучшению смачивания. С повышением температуры подложки выше 500–600 К происходит увеличение σ_u углеродной пленки вследствие резкого уменьшения адсорбции газов на ее поверхности, что улучшает смачивание.

3.4.2. Влияние давления остаточных газов на смачивание оловом углеродных подложек

Наблюдаемые экспериментально зависимости $\theta(T)$ (рис. 3.17, 3.18) не могут быть объяснены линейным изменением поверхностных энергий контактирующих фаз [1]. Кроме того, одним из возможных объяснений немонотонного хода $\theta(T)$ является влияние адсорбированных газовых примесей. Поэтому в работах [74, 77] были исследованы температурные зависимости краевых углов смачивания для островковых пленок олова на углеродных подложках, конденсированных при контролируемом составе остаточной атмосферы в условиях, когда существенно уменьшается влияние адсорбированных примесей на поверхностную энергию как углеродных пленок, так и капель металла и границы их раздела.

Препарирование образцов осуществлялось с применением изложенной выше методики [71–74] в прогреваемой вакуумной установке с металлическими уплотнениями при давлении остаточных газов 10^{-7} – 10^{-9} мм рт. ст. Для контроля остаточной атмосферы использовался радиочастотный масс-спектрометр, а ее состав изменялся путем напуска требуемого газа в установку, откачанную до давления 10^{-9} мм рт. ст. Краевые углы смачивания измерялись по электронно-микроскопическим снимкам профилей частиц на свернувшихся (рис. 3.20) или наклонных (рис. 3.21) участках углеродной пленки (методы свертки и наклонного наблюдения [12]); значение θ для фиксированной температуры находилось усреднением с учетом погрешностей значений краевых углов для 10–20 микрочастиц.

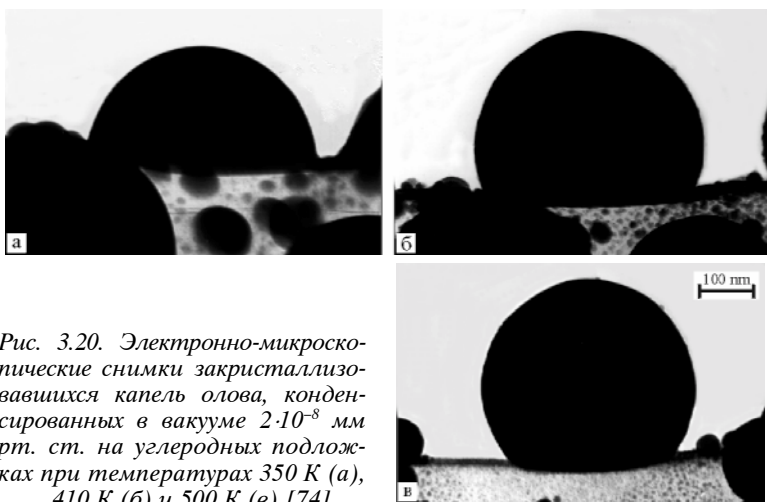


Рис. 3.20. Электронно-микроскопические снимки закристаллизовавшихся капель олова, конденсированных в вакууме $2 \cdot 10^{-8}$ мм рт. ст. на углеродных подложках при температурах 350 К (а), 410 К (б) и 500 К (в) [74]

Результаты измерений $\theta(T)$ для капель олова, полученных в различном вакууме, приведены на рис. 3.22. Сравнение экспериментальных данных по смачиванию в пленках олова, препарированных в вакууме 10^{-6} и 10^{-8} мм рт. ст., показывает, что их отличие заключается, во-первых, в отсутствии максимума на зависимости $\theta(T)$ (давление 10^{-8} мм рт. ст.) и, во-вторых, указанная зависимость при улучшении вакуума смещается в область меньших значений углов смачивания в температурном интервале переохлажденного состояния капель олова 500–350 К (для давления 10^{-8} мм рт. ст. это смещение составляет 20–30°).

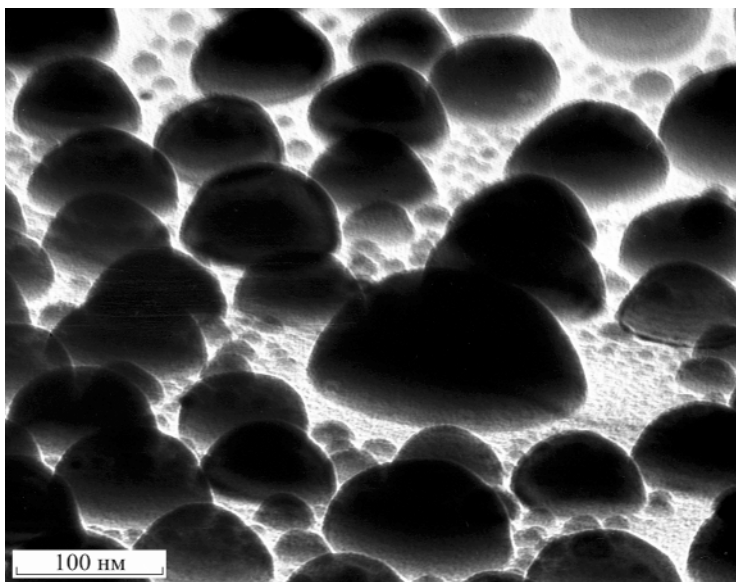


Рис. 3.21. Электронно-микроскопический снимок островковой пленки олова, конденсированной в вакууме $2 \cdot 10^{-8}$ мм рт. ст. на углеродной подложке при температуре 315 К ($\theta=82^\circ$) [77]

При температурах подложки $T > 500$ К для пленок, препарированных в вакууме 10^{-8} мм рт. ст., зависимость $\theta(T)$ выходит на постоянное значение, и углы смачивания оказываются приблизительно равными углам θ для пленок, полученных при $p = 10^{-5}$ мм рт. ст., но при температурах выше 650 К. Это указывает на то, что максимум на температурной зависимости смачивания для островковых конденсатов олова, индия и висмута, полученных в вакууме 10^{-5} – 10^{-6} мм рт. ст. [71, 73], обусловлен влиянием адсорбированных газовых примесей из остаточной атмосферы, которые соответствующим обра-

зом изменяют поверхностные энергии контактирующих фаз. При конденсации же в вакууме 10^{-6} мм рт. ст. при температурах выше 650 К происходит десорбция газовых примесей с поверхности подложки, а для пленок, полученных в вакууме 10^{-8} мм рт. ст., эти примеси отсутствуют и при более низких температурах, и в результате значения углов смачивания в обоих случаях практически совпадают. Характерно, что зависимость $\theta(T)$ для пленок, конденсированных в вакууме 10^{-7} мм рт. ст., занимает промежуточное положение между данными для образцов, полученных при $p = 10^{-6}$ и 10^{-8} мм рт. ст.

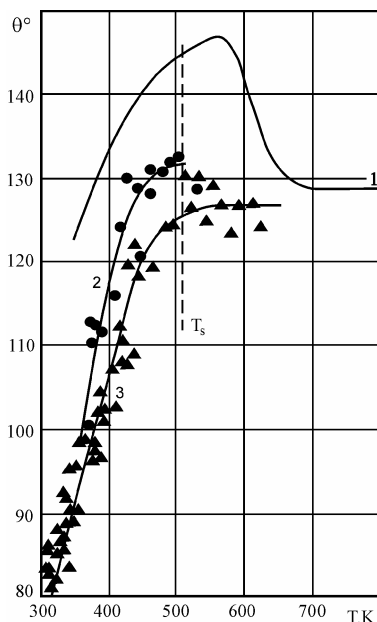


Рис. 3.22. Температурная зависимость краевого угла смачивания углеродных подложек островковыми конденсатами олова, препарированными при различных давлениях остаточных газов: 1 – $5 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. [71], 2 – $3 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст. и 3 – $2 \cdot 10^{-8}$ мм рт. ст. [74]

Необходимо отметить, что для переохлажденного состояния олова снижение температуры во всех случаях приводит к уменьшению краевых углов. При давлении остаточных газов 10^{-8} мм рт. ст. улучшение смачивания оказывается весьма значительным и составляет $\Delta\theta \sim 50^\circ$. Изменение смачивания с температурой хорошо иллюстрируется электронно-микроскопическими снимками профилей частиц (рис. 3.20) и наклонных участков пленки вблизи температуры макси-

мального переохлаждения (рис. 3.21). При этом, как можно видеть из графика (рис. 3.22, кривая 3) и микроснимков (рис. 3.20, 3.21), в области глубоких переохлаждений (при $T < 350$ К) наблюдается переход от несмачивания ($\theta > 90^\circ$, межфазная энергия границы капля – подложка σ_{ul} превышает поверхностную энергию подложки σ_u , т. е. $\sigma_{ul} > \sigma_u$) к смачиванию ($\theta < 90^\circ$, $\sigma_{ul} < \sigma_u$). Наличие такого перехода, а по существу – изменения знака адгезионного натяжения $\sigma_u - \sigma_{ul}$, прямо подтверждает вывод о значительном уменьшении с температурой межфазной энергии границы переохлажденная капля – подложка, определяющим фактором которого, как отмечается в [74], является возрастающая при понижении температуры адсорбция примесей из остаточных газов. Результаты работы [77] дают основания предположить, что немонотонная зависимость смачивания в системе Sn/C связана с воздействием газов метановой группы, которые образуются в процессе работы гетеро-ионной откачивающей системы.

Анализ результатов [70–74, 77] позволяет предположить, что собственно переохлажденное состояние металла не является основной причиной резкого улучшения смачивания с понижением температуры для легкоплавких металлов. На это указывает также то, что инверсия температурной зависимости смачивания наблюдается как вблизи температуры плавления (Sn/C, In/C), так и выше (In/Al) и ниже (Bi/C) ее, а для системы Cu/C [72] отсутствует вообще. Однако этот вывод нельзя считать окончательным, поскольку для системы Cu/C зависимость $\theta(T)$ исследована при небольших относительных переохлаждениях ($\Delta T/T_s \approx 0,12$), и, возможно, поэтому не обнаружена инверсия смачивания. Таким образом, имеющиеся к настоящему времени данные указывают на общность явления инверсии смачивания, однако еще не позволяют дать однозначный ответ на вопрос о ее механизме.

3.4.3. Размерный эффект при смачивании в переохлажденных конденсатах

Ранее (см. раздел 3.1.2) на примере ряда контактных систем (Sn/C, In/C, Bi/C, Pb/C, Au/C, Pb/Si) было показано, что смачивание аморфных нейтральных подложек жидкими металлами улучшается при уменьшении размеров микрокапель [17, 18]. Этот эффект является следствием уменьшения поверхностной энергии собственно капля металла σ_l и межфазной энергии границы капля – подложка [17, 18] и исследован только для температур, превышающих температуру плавления металла. В то же время известно, что кристаллизация малых частиц и, в частности, вакуумных конденсатов происходит при значительных переохлаждениях [75, 76], и для описания этого процесса необходимо знание как абсолютных значений краевых углов при соответствующих температурах, так и их размерной зависимости.

Такие исследования для островковых пленок олова на аморфной углеродной подложке выполнены в работе [73]. Результаты измерений краевых углов смачивания в системе Sn/C при $T = 400$ К приведены на рис. 3.23, из которого видно, что для переохлажденных капелек, так же как и для равновесных [75, 76], наблюдается уменьшение краевого угла с уменьшением размеров капелек. Однако численные значения краевых углов для капелек одинаковых размеров оказываются другими, и зависимость $\theta(R)$ (R – радиус капли) для переохлажденных капелек смещена в область меньших значений θ на величину $\Delta\theta \approx 15^\circ$.

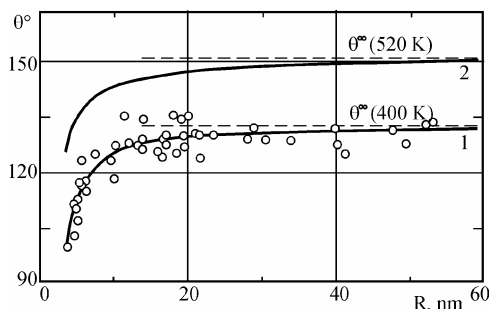


Рис. 3.23. Зависимость угла смачивания от радиуса переохлажденных (1 – $T = 400$ К [73]) и равновесных (2 – $T = 520$ К [17]) микрокапель олова

Сравнение с известными результатами по размерному эффекту смачивания при $T > T_s$ [17, 18] дает основания предполагать, что механизм эффекта для метастабильных капелек (при $T < T_s$) такой же, как и для равновесных, т. е. обусловлен зависимостью от размера поверхностной энергии собственно капли и межфазной энергии границы капля – подложка [17, 18].

В рамках этого предположения обработка результатов в работе [73] проведена по методике, изложенной в разделе 3.1.2 с использованием соотношения (3.13), которое описывает равновесие микрокапли на твердой подложке.

Необходимо отметить, что численная обработка результатов эксперимента затруднена из-за отсутствия данных по поверхностной энергии металлов при больших переохлаждениях. Однако, согласно измерениям поверхностного натяжения ряда переохлажденных металлов [69], при переходе через точку плавления на зависимости $\sigma_l(T)$ не наблюдается каких-либо особенностей. Поэтому для определения σ_l при $T < T_s$ в работе [73] использована линейная экстраполяция имеющихся литературных данных, относящихся к более высоким температурам [69]. Используя найденное таким образом значение $\sigma_l = 560$ мДж/м² при $T = 400$ К и предполагая, что характер размерной

зависимости $\theta(R)$ сохраняется и в переохлажденном состоянии, т. е. принимая для параметра α значение, соответствующее равновесным каплям ($\alpha = 0,25$ нм [17, 18]), из анализа экспериментальных данных с помощью выражения (3.13) в работе [73] были получены величины $\beta = 1,6$ нм, $\theta^\circ = 134^\circ$ и $\sigma_{ul}^\infty = 500$ мДж/м². Для равновесных капель соответствующие параметры зависимости $\theta(R)$ оказываются несколько другими: $\beta = 1,0$ нм, $\theta^\circ = 152,7^\circ$ и $\sigma_{ul}^\infty = 592$ мДж/м² [17, 18].

Таким образом, при исследовании размерного эффекта при смачивании в переохлажденных вакуумных конденсатах обнаружено, что зависимость $\theta(R)$ при $T > T_s$ подчиняется известным закономерностям, но величины параметров β , θ° и σ_{ul}^∞ выше и ниже T_s оказываются различными.

Выводы

Изложенные экспериментальные данные и их анализ показывают, что использование островковых вакуумных конденсатов для исследования смачивания позволило получить ряд оригинальных общего характера результатов, имеющих принципиальное значение для физики поверхности и физико-химии поверхностных явлений. Эти результаты важны и для теории и практики фазовых превращений, особенно для описания и управления процессом конденсации пересыщенного пара.

В первую очередь это относится к обнаружению, детальному исследованию и теоретическому описанию размерного эффекта при смачивании малыми жидкими частицами поверхности твердых тел, заключающемуся в уменьшении угла смачивания при уменьшении размеров частиц. На этой основе впервые получены данные о размерной зависимости межфазной энергии границы раздела малая капля – твердая подложка. Важными представляются также данные по исследованию смачивания свободных пленок и развитые теоретические представления, позволившие определить поверхностную энергию свободных тонких пленок углерода.

Исследования в системах островковый конденсат – тонкая пленка убедительно показывают, что в таких системах наряду с размерными эффектами существенную роль играет также характер физико-химического взаимодействия компонентов.

Экспериментальные методы исследования смачивания, разработанные для изучения островковых конденсатов, естественно найдут применение и при изучении других объектов.

В то же время обнаруженная инверсия смачивания в островковых конденсатах, заключающаяся в переходе от несмачивания к смачиванию при понижении температуры переохлажденного состояния, нуждается в дальнейших исследованиях.

ГЛАВА 4

ОБРАЗОВАНИЕ И ПЕРЕОХЛАЖДЕНИЕ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЖИДКОЙ ФАЗЫ В ОСТРОВКОВЫХ КОНДЕНСАТАХ

Известно, что конденсация молекулярного пучка на нейтральной подложке происходит только при условии, что ее температура ниже некоторого значения T_k , носящего название критической температуры конденсации. При этом в зависимости от плотности молекулярного пучка, т. е. от скорости конденсации, температура T_k может быть как больше, так и меньше температуры плавления массивных образцов T_s .

Количественная связь между T_k и плотностью молекулярного пучка была объяснена Френкелем и Семеновым, получившими сходные выражения. При этом Френкель [1] исходил из того, что в результате миграции адсорбированных атомов на подложке и их столкновений образуются двойники, служащие основой для зарождающихся кристаллов. Семенов [2] же в своей теории конденсации исходил из того, что адсорбированные на поверхности подложки атомы представляют собой двумерный газ. При достаточном увеличении поверхностного давления плоская газообразная фаза переходит в плоскую жидкость, служащую основой для дальнейшего роста конденсата.

В соответствии со сложившимися на основе экспериментальных и теоретических исследований представлениями о конденсации пара в основном рассматриваются следующие механизмы роста тонких пленок, которые кратко излагаются ниже, следуя работе [3].

Весьма распространенному случаю роста для большого числа систем пленка – подложка соответствует механизм Фольмера – Вебера, когда рост пленок происходит через островковую стадию. Островки конденсированной фазы возникают и растут по толщине уже при степенях заполнения поверхности подложки осаждаемым веществом значительно меньших, чем соответствующие образованию монослоя. Пленки, формирующиеся по этому механизму, становятся сплошными лишь при определенной толщине, зависящей от многих факторов, и имеют зернистую структуру.

Для гетероэпитаксиального роста на монокристаллической подложке пленок веществ с небольшой разницей их параметров кристаллических решеток и подложки характерен послойный рост, который называется ростом по механизму Франка – Ван дер Мерве. При таком росте на подложке по мере заполнения ее поверхности конденсируемым веществом образуется сначала полностью заверченный монослой, на котором вырастает второй заверченный монослой, затем образуется третий слой и т. д.

Наложением двух указанных механизмов является рост пленок по Странскому – Крастанову, когда на подложке образуется полностью завершённый первый монослой, на котором последующее формирование пленки происходит через островковую стадию.

Если пленка растет по мере случайного заполнения отдельных малых участков поверхности подложки в соответствии со статистикой Пуассона, то говорят о статистическом осаждении. Такой механизм реализуется в случае конденсации металлического пара при очень низких температурах, когда подвижность осаждающихся атомов на подложке недостаточна для подстройки их друг к другу для образования монослоя или островков. В случае полупроводников и диэлектриков указанный рост реализуется при комнатной и более высоких температурах. Как следствие при таком росте пленки являются аморфными или имеют структуру близкую к аморфной.

При исследовании металлических конденсированных пленок на нейтральных аморфных подложках различными авторами установлено, что эти пленки в начале процесса их формирования состоят из отдельных изолированных островков. Следовательно, они формируются путем образования и роста зародышей конденсированной фазы, т. е. их рост происходит через островковую стадию. Обсуждаемые в данной главе исследования относятся в основном к островковым пленкам, формирующимся на начальных стадиях конденсации по механизму Фольмера-Вебера. Как следует из рассмотренных в первой главе фазовых диаграмм для образцов малых размеров, образовавшиеся на начальной стадии зародыши в силу малости размера должны находиться в жидком состоянии, т. е. конденсация должна происходить в жидкую фазу по механизму пар \rightarrow жидкость ($p \rightarrow ж$).

Экспериментальные же исследования показывают, что эти отдельные изолированные частицы могут быть как отдельными микрорекристалликами, так и жидкими каплями, которые уже закристаллизовались. Таким образом, возможны следующие два пути механизма конденсации при росте островковых пленок:

1. Образование островков кристаллической фазы происходит непосредственно из пара (механизм пар \rightarrow кристалл).
2. Пар конденсируется сначала с возникновением островков жидкой фазы, которая позже может кристаллизоваться (пар \rightarrow жидкость).

Вопрос состоит в том, при каких условиях конденсация с формированием островков, т. е. по механизму Фольмера – Вебера, происходит в кристаллическую, а при каких – в жидкую фазу при температуре подложки ниже температуры плавления массивных образцов исследуемого вещества. Это относится к веществам с низким положением тройной точки на P - T -диаграмме (обладающих весьма малой упругостью пара). В то время как для веществ, обладающих повышенной упругостью пара (с высоким положением тройной точки, например, Zn, Cd, Mg), естественно реализуется механизм $p \rightarrow к$.

4.1. Механизм конденсации при формировании островковых пленок

Многочисленные экспериментальные наблюдения образования зародышей при конденсации различных веществ на различных подложках давали подтверждения реализации механизмов $p \rightarrow k$ и $p \rightarrow ж$. Позже в серии экспериментальных работ Л. С. Палатника с сотрудниками [4, 5] было показано, что конденсация металлов по механизму $p \rightarrow k$ или $p \rightarrow ж$ определяется условиями конденсации и, прежде всего, температурой и материалом подложки.

В соответствии с результатами этих исследований, конденсация на нейтральной аморфной подложке при температуре $T_g < T < T_k$ на начальных стадиях может осуществляться путем возникновения частиц жидкой фазы (механизм $p \rightarrow ж$), а при $T < T_g$ путем образования частиц кристаллической фазы (механизм $p \rightarrow k$). Таким образом, существует граничная температура T_g ($T_g < T_s$), соответствующая переходу от механизма конденсации $p \rightarrow ж$ к механизму $p \rightarrow k$.

Электроннографически образование жидкой фазы наблюдалось в процессе конденсации Sn, Pb, In и Bi на аморфных лаковых подложках при температурах $T_g < T < T_s$ [6, 7] (граничная температура $T_g \approx 0,68T_s$ для Bi и $T_g \approx 0,69T_s$ для Sn и Pb). При этом жидкая фаза сохраняется до тех больших размеров частиц, чем выше температура подложки. Если конденсация прекращалась до наступления кристаллизации, то жидкая фаза существовала тем дольше, чем меньше средняя толщина конденсированного металла или выше температура подложки. Кристаллизация жидкой фазы происходила также при охлаждении ее ниже температуры T_g . Из исследованных в работе [6] металлов кристаллизация жидкой фазы в случае свинца наблюдалась по истечении значительного меньшего, чем для остальных металлов, промежутка времени после прекращения конденсации.

Образование жидкой фазы в процессе конденсации при температурах подложки $T_g < T < T_s$ в работе [8] связывается с тем, что при $T > T_g$ равновесным состоянием частиц критического размера, возникающих на начальной стадии, является жидкое, а не кристаллическое, а при $T < T_g$ возникающие зародыши сразу являются кристаллическими. Это обусловлено понижением температуры плавления с уменьшением радиуса частицы и увеличением размеров критического зародыша с повышением температуры. Исходя из этого, в работе [8] обосновывается постоянство температуры T_g . В соответствии с этим граничная температура не должна зависеть от материала подложки и условий конденсации.

В то же время в работе [9] было показано, что температура T_g зависит от материала подложки и для висмута на железной поликристаллической подложке составляет 383 К, а на грани (001) NaCl – 423 К [5].

При электроннографическом и электронно-микроскопическом исследовании пленок ртути на охлаждаемых до температуры жидкого

азота углеродных подложках [10] обнаружено, что жидкие частицы существуют выше и ниже T_g , что указывает на осуществление механизма $p \rightarrow ж$ при всех температурах. Отличие состоит в том, что при температурах выше T_g жидкими являются и большие частицы, а ниже T_g жидкими остаются только самые маленькие, а крупные кристаллизуются. На этом основании высказывается предположение, что температура T_g является температурой кристаллизации в островковых конденсатах [10].

Объяснений [8] и [10] недостаточно для понимания зависимости температуры T_g от материала подложки. Не ясно также, почему в пленках одних металлов жидкая фаза, образующаяся при $T_g < T < T_s$, сохраняется длительное время после прекращения конденсации, а в пленках других, например свинца [6], при прочих одинаковых условиях кристаллизуется через значительно меньший промежуток времени. Так как указанные исследования выполнены лишь на металлах In, Sn, Вi и Рb в вакууме 10^{-4} – 10^{-5} мм рт. ст. при масляной откачке, когда велика роль примесей из остаточных газов, поэтому они недостаточны для объяснения влияния размерного эффекта на механизм конденсации и выяснения физической природы T_g , т. е. для объяснения формирования и устойчивости жидкой фазы в островковых пленках и в конечном счете в малых частицах в зависимости от их размера.

Для обнаружения жидкой фазы, образующейся при вакуумной конденсации, в работах [11–13] использовался электронографический метод, позволяющий непосредственно в процессе осаждения наблюдать за структурой образующейся пленки. Указанные исследования проводились в прогреваемом стеклянном электронографе с энергией электронов 40 кэВ в вакууме лучше $1 \cdot 10^{-9}$ мм рт. ст., при этом для определения количества конденсируемого металла был применен метод кварцевого осциллятора [13].

Электронографически была исследована структура пленок серебра и меди в процессе конденсации при различных температурах углеродной подложки. Эти исследования показали, что в зависимости от температуры подложки в начальный период конденсации наблюдается или жидкая, или кристаллическая фаза. Так, при температуре подложки 873 К до начала конденсации серебра на экране видна только дифракционная картина от аморфной углеродной пленки. В процессе осаждения на экране появляются диффузные кольца, соответствующие жидкому серебру. Детальные исследования [11, 12] показали, что жидкая фаза наблюдается при значительных толщинах. Для доказательства присутствия на электронограммах диффузных колец от жидкой фазы проводилось фотометрирование электронограмм от чистой углеродной подложки и электронограмм, полученных на различных стадиях конденсации. Предполагалось также, что в начальный момент конденсации дифракционная картина от пленки вуалируется дифракцией от углеродной пленки. Чтобы исключить это, например, при той же температуре

873 К конденсировалась пленка серебра, затем конденсация прекращалась и подложка охлаждалась. При этом охлаждение ниже 823 К приводило к появлению на дифракционной картине отчетливых линий кристаллического серебра. Следовательно, при температуре подложки 873 К в процессе конденсации действительно образовывалась жидкая фаза.

Если температура ниже 823 К, например, температура подложки равна 773 К, то уже при малой массовой толщине (5–10 Å) обнаруживается дифракционная картина, характерная для поликристаллического серебра.

Систематические исследования при скорости конденсации от 8 до 22 Å/мин показали [11, 12], что жидкая фаза образуется при температуре подложки выше 823 К, а ниже этой температуры наблюдается кристаллическая фаза. При этом при охлаждении жидкой фазы в пленках различной массовой толщины ниже 823 К она всегда кристаллизуется. Следовательно, температура подложки 823 К представляет для серебра температуру T_g , соответствующую переходу от механизма конденсации $\text{п} \rightarrow \text{ж}$ к механизму $\text{п} \rightarrow \text{к}$.

Если температура подложки была выше 973 К, то при применявшихся скоростях конденсации образование пленки вообще не наблюдалось, т. е. эта температура является критической температурой конденсации T_k для серебра на углеродной подложке.

На основании подобных исследований [11, 12] было установлено, что при конденсации меди на углеродной подложке выше 923 К образуется жидкая фаза, а ниже – кристаллическая. Следовательно, температура перехода от механизма конденсации $\text{п} \rightarrow \text{ж}$ к механизму $\text{п} \rightarrow \text{к}$ для меди на углеродной подложке $T_g = 923$ К.

Общим для всех рассмотренных работ является то, что характер механизма конденсации ($\text{п} \rightarrow \text{ж}$ или $\text{п} \rightarrow \text{к}$) при формировании островковых пленок при повышенных температурах на химически нейтральных подложках определяется в основном их температурой. При этом образующаяся при $T > T_g$ жидкая фаза наблюдается при значительно больших размерах островков, чем это следует из размерной зависимости температуры плавления, и ее устойчивость определяется условиями конденсации (давление остаточных газов, скорость конденсации, материал подложки).

4.2. О физической природе граничной температуры смены механизма конденсации

Интерпретация физической природы граничной температуры, как следует из рассмотренных выше работ, неоднозначна. Так, согласно [8], существование механизма $\text{п} \rightarrow \text{ж}$ при $T_g < T < T_s$ связывается с тем, что при $T > T_g$ равновесным состоянием частиц конденсата критического размера в силу размерной зависимости температуры плавления являет-

сы жидкое, а ниже – кристаллическое. В работе [14] различия в морфологической структуре пленок при $T < T_g$ и $T > T_g$ интерпретируются как результат поверхностного плавления. В работах [10, 15, 16] температура T_g определяется как температура, при которой изменяется характер кристаллизации жидких частиц в островковых пленках: ниже T_g кристаллизация носит гомогенный характер, а выше – гетерогенный.

Учитывая это, а также важность понимания процессов зарождения и кристаллизации островковых пленок, в работах [17–28] были проведены детальные исследования образования жидкой фазы и ее кристаллизации в островковых конденсатах ряда металлов при изменении в широких пределах условий препарирования. При этом в этих работах в основу были положены следующие соображения. На начальных стадиях в силу размерной зависимости температуры плавления образующиеся зародыши конденсированной фазы являются жидкими. По мере их увеличения при температурах подложки $T < T_g$ они кристаллизуются при размерах, определяемых зависимостью температуры плавления от размера. При $T > T_g$ в процессе роста частиц жидкой фазы они сохраняются в переохлажденном состоянии, т. е. температура T_g соответствует переохлаждению при кристаллизации на подложке и, естественно, должна зависеть от материала подложки.

Указанные соображения вытекают из приведенного в главе 1 термодинамического рассмотрения и существующих теорий конденсации и кристаллизации. И ответ на вопрос о природе граничной температуры непосредственно связан с возникновением зародышей конденсированной фазы при конденсации пересыщенного пара на твердой поверхности, с размерной зависимостью температуры плавления малых частиц и кристаллизацией переохлажденной жидкости на твердых поверхностях.

Известно [36], что при конденсации из паровой фазы работа образования на подложке критического зародыша конденсированной фазы в виде шарового сегмента с контактным углом θ равна

$$\Delta G_c^* = \frac{16}{3} \pi \cdot \frac{\sigma_{cv}^3}{\Delta G_v^2} \cdot \Phi(\theta), \quad (4.1)$$

а его радиус

$$r^* = \frac{2\sigma_{cv}}{\Delta G_v}. \quad (4.1a)$$

Здесь $\Phi(\theta) = \frac{1}{4}(2 - \cos\theta + \cos^3\theta)$, σ_{cv} – свободная энергия поверхности раздела конденсат – пар. Изменение удельной по объему свободной энергии при конденсации $\Delta G_v = \left(\frac{kT}{v_a} \right) \cdot \ln\left(\frac{P}{P_\infty} \right)$, где v_a –

атомный (молекулярный) объем, P – давление пересыщенного пара и P_∞ – равновесное давления пара.

Из (4.1) следует, что $\Delta G_v^* = 0$ при $\theta = 0$, т. е. активационный барьер образования зародышей отсутствует, а при $\theta = 180^\circ$ (полное несмачивание) $\Phi(\theta) = 1$ и подложка никакой активности в процессе образования зародышей не проявляет, т. е. формирующиеся островки конденсированной фазы имеют практически точечный контакт с подложкой.

Для образующихся островковых конденсатов на начальных стадиях при малых размерах островков весьма существенен вклад поверхностного слагаемого в свободную энергию, что приводит к понижению их температуры плавления. Соответственно при температуре ниже температуры плавления массивных образцов частицы будут находиться в жидком состоянии до размера

$$r = \frac{3\Delta\Omega}{\lambda} \cdot \frac{T_s - T}{T_s} . \quad (4.2)$$

Для островка в форме шарового сегмента радиуса r , находящегося на подложке и образующего с ней краевой угол θ , в предположении неизменности при плавлении величины этого угла температура плавления определяется тем же выражением, что и для свободной частицы радиуса r . Однако при этом объем плавящегося островка в $\Phi(\theta)$ раз меньше объема свободной частицы того же радиуса. При $\theta \rightarrow 180^\circ$ объем плавящихся на подложке островков стремится к объему свободных частиц соответствующего радиуса.

Известно [37], что в рамках капиллярной модели зарождения при конденсации из пара значения радиуса критического зародыша близки к атомным размерам. Из экспериментов по плавлению малых частиц [38–41] следует, что при температурах $T \approx T_g$ плавятся частицы радиусом 20–30 Å.

Сравнительный анализ выражений (4.1а) и (4.2) также показывает, что в силу малости размера первоначально образовавшиеся зародыши конденсированной фазы являются жидкими [42]. В дальнейшем в соответствии с теорией кристаллизации по мере роста в процессе конденсации они будут находиться при $T < T_s$ в переохлажденном состоянии если переохлаждение ΔT меньше необходимого для кристаллизации на данной подложке. При увеличении размера островков при температурах $T_g < T < T_s$ они сохраняются в переохлажденном состоянии и происходит формирование пленки, состоящей из островков переохлажденной жидкости, по механизму пар \rightarrow переохлажденная жидкость (п \rightarrow пж). При этом граничная температура T_g и соответствующее переохлаждение $\Delta T = T_s - T_g$ зависят от вакуумных условий препарирования и материала подложки. Ниже температуры T_g после

достижения островками размера, определяемого размерной зависимостью температуры плавления, они кристаллизуются, и в дальнейшем конденсация происходит в кристаллическую фазу (механизм $p \rightarrow k$). Вследствие этого с ростом массовой толщины сравнительно быстро наблюдается переход к формированию сплошных поликристаллических пленок. Все это позволяет достаточно просто и надежно определять температурный интервал существования переохлажденной жидкости, используя конденсаты, препарированные на подложке с градиентом температур в широком интервале (от $0,5T_s$ до T_s).

Эксперименты [17–28] проводились в вакууме до $2 \cdot 10^{-10}$ мм рт. ст. при одновременном масс-спектрометрическом контроле состава остаточных газов; для его изменения использовалась специальная система напуска.

Исследования были проведены для ряда металлов (Cu, Ag, Au, In, Bi, Pb, Sn, Fe, Co, Ni), значительно отличающихся по температуре плавления и химической активности по отношению к остаточным газам в вакуумной камере в процессе конденсации [29].

В качестве подложек использовались сколы щелочно-галоидных кристаллов NaCl и KCl, полированные пластины из поликристаллического Al_2O_3 . Применялись также углеродные пленки и пленки окислов (Al_2O_3 , ZrO_2 , MgO, SiO), а также некоторых металлов (W, Ni, Cu), которые препарировались в вакууме непосредственно перед конденсацией исследуемого металла.

Были выполнены детальные исследования влияния массовой толщины, давления и состава остаточных газов, скорости конденсации и материала подложки на границу метастабильности переохлажденной жидкой фазы в конденсатах указанных металлов, т. е. на температуру, соответствующую границе смены механизмов конденсации $p \rightarrow пж$ и $p \rightarrow k$.

Проведенные исследования показали, что для всех указанных металлов при температурах ниже T_s в процессе конденсации на подложке наблюдается появление четкой границы, которая сохраняется и после прекращения конденсации и охлаждения до комнатной температуры. При этом если на начальных стадиях конденсации эта граница не обнаруживается, то с увеличением массовой толщины степень ее четкости возрастает. Для островковых пленок In, Sn, Bi, Pb и Au, конденсированных в вакууме $2 \cdot 10^{-8}$ мм рт. ст. на аморфных углеродных подложках, граница T_g наблюдается при температуре, равной 285, 336, 361, 408 и 891 К, соответственно [22]. Ниже и выше этой границы конденсаты резко отличаются по светорассеянию. Электронно-микроскопически выше T_g пленки при любых средних толщинах имеют четко выраженную островковую структуру, при этом форма частиц близка к сферической. Ниже T_g достаточно толстые (≥ 100 нм) пленки являются сплошными поликристаллическими.

В соответствии с прямыми электронографическими исследованиями это является следствием того, что выше T_g частицы были жидкими и находились в переохлажденном состоянии.

При очень малых массовых толщинах электронно-микроскопические различия в структуре пленок выше и ниже T_g практически не обнаруживаются (рис. 4.1).

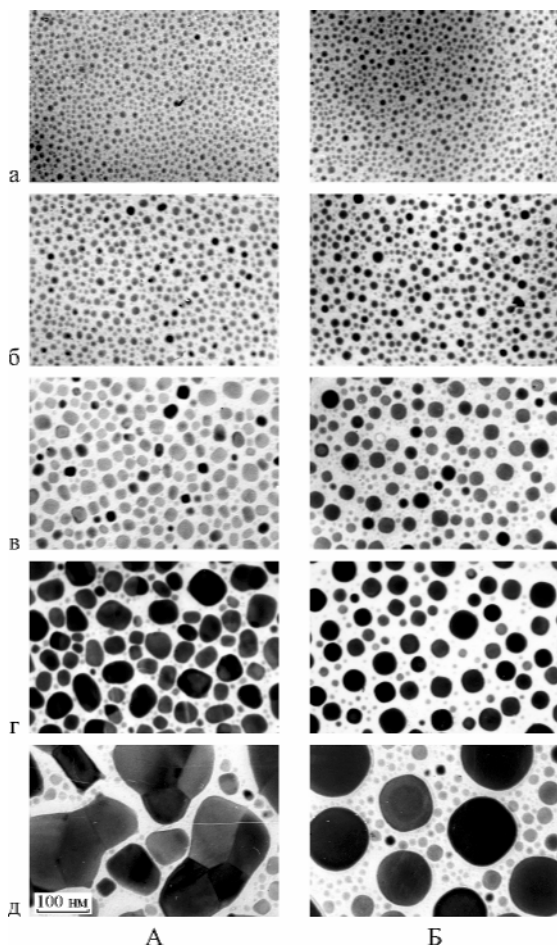


Рис. 4.1. Электронно-микроскопические снимки пленок олова различной массовой толщины на углеродных подложках, конденсированные при температуре 313 К (А – механизм $n \rightarrow k$) и 363 К (Б – механизм $n \rightarrow ж$): а – 20 Å; б – 37 Å; в – 47 Å; г – 125 Å; д – 300 Å [24]

С увеличением массовой толщины, хотя пленки являются еще островковыми и ниже T_g , различие хорошо проявляется по сдвигу максимума на зависимости кривых распределения частиц по размерам от температуры при фиксированной массовой толщине (рис. 4.2). При этом с увеличением массовой толщины это различие усиливается, о чем свидетельствуют приведенные на рис. 4.3 зависимости от температуры размера островков, на который приходится наибольший объем вещества пленки при различных массовых толщинах.

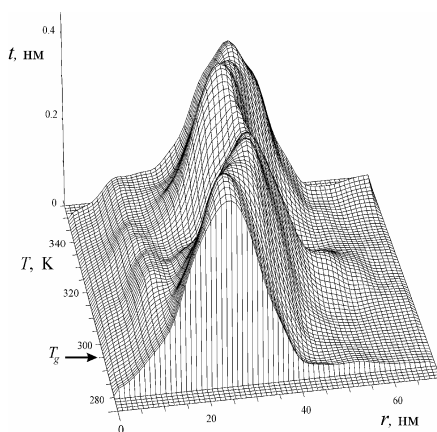


Рис. 4.2. Распределение частиц по размерам в зависимости от температуры углеродной подложки в процессе конденсации для островковых пленок олова с массовой толщиной 15 нм ($t\Delta r$ соответствует массовой толщине пленки, образуемой частицами, размеры которых находятся в интервале $(r, r + \Delta r)$)

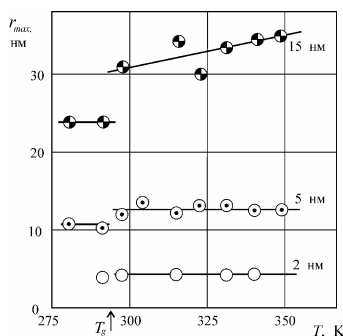


Рис. 4.3. Зависимость размера островков, соответствующего наибольшему объему вещества пленки, от температуры подложки для конденсатов олова с массовой толщиной 2, 5 и 15 нм (3)

Различие в структуре тонких пленок выше и ниже температуры T_g особенно четко выявляется электронно-микроскопически по изменению профиля частиц в процессе роста. Ниже T_g частицы имеют плоскую форму, а выше T_g их форма близка к сферической (рис. 4.4).

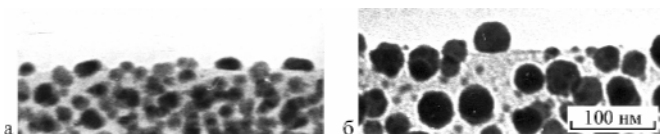


Рис. 4.4. Микроснимки профилей частиц висмута, сконденсированных на углеродной подложке ниже (а) и выше (б) температуры смены механизма конденсации

Необходимо отметить, что при достаточно медленном охлаждении частицы, образовавшиеся в результате кристаллизации переохлажденной жидкой фазы, в основном являются монокристаллическими и приобретают характерную для данного металла огранку. Это иллюстрируют приведенные на рис. 4.5 электронно-микроскопические снимки частиц кобальта выше и ниже T_g . При достаточно быстром охлаждении частица сохраняет сферическую форму. Для таких металлов, как индий и свинец, уже в результате выдержки при комнатной температуре частицы приобретают огранку.

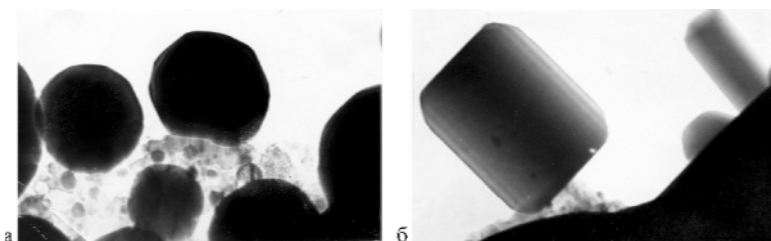


Рис. 4.5. Электронно-микроскопические снимки профиля частиц кобальта на Al_2O_3 -подложке, сформировавшихся по механизму $n \rightarrow n$ с последующей кристаллизацией выше (а) и по механизму $n \rightarrow c$ ниже (б) граничной температуры T_g

Эксперименты, выполненные в работах [18, 20–24], по определению температуры смены механизма конденсации на различных подложках при одновременном измерении краевых углов смачивания θ жидкими островками подложки показали, что обнаруживается связь между температурой T_g и измеренными краевыми углами θ для соответствующих подложек. Полученные при этом данные рассматриваются ниже.

4.3. Предельное переохлаждение при кристаллизации жидкой фазы

Поскольку граничная температура T_g , определяющая нижнюю температурную границу устойчивости переохлажденной жидкой фазы в островковых вакуумных конденсатах при размерах частиц больше 100 нм, задается в основном материалом подложки, то, исследуя формирование жидкой фазы на различных подложках, вероятно, можно приблизиться к ее предельному значению, соответствующему гомогенному зародышеобразованию при кристаллизации.

Необходимо отметить, что изучение переохлаждения при кристаллизации важно не только для понимания явлений зародышеобразования при фазовых переходах жидкость – кристалл, но и для выяснения его влияния на решение практических задач, связанных с затвердеванием и определяющих улучшение микроструктуры и свойств стабильных или метастабильных фаз. При этом для углубленного понимания природы процесса зародышеобразования необходимо прежде всего продвижение к предельному переохлаждению путем максимального исключения гетерогенного зародышеобразования.

Для достижения больших переохлаждений используются две принципиально разные группы методов [30]. К первой относятся различные методы с использованием очень больших скоростей охлаждения, приводящих к подавлению гетерогенного зародышеобразования. Ко второй группе относятся методы, основанные на удалении потенциальных центров кристаллизации. Одним из основных в этой группе является примененный Тернбаллом [31] метод микрообъемов, заключающийся в разбиении расплава на мелкие капли. Позже этот метод был объединен с методом создания аморфного окружения путем измельчения расплава в жидкой эмульсии [32]. Весьма эффективным способом увеличения достижимых переохлаждений является бесконтейнерное проведение процессов в расплавах в ультрачистой среде. Подобные условия обеспечиваются при свободном падении капли в сооружениях для сбрасывания образцов, а также при удержании расплава во взвешенном состоянии при помощи различных бесконтактных воздействий (например, акустического или электромагнитного) в условиях невесомости в космосе [30].

Одним из перспективных направлений определения переохлаждения при кристаллизации, как показано в работах [64, 65], является использование островковых вакуумных конденсатов, формирующих по механизму $p \rightarrow ж$ на различных подложках.

Действительно, если зародыш кристаллической фазы в форме шарового сегмента образуется на границе раздела переохлажденная жидкость – подложка, то его контактный угол с подложкой (ψ) опре-

деляется, как видно из рис. 4.6, условием $\sigma_{lu} = \sigma_{su} + \sigma_{sl} \cos \psi$. Это приводит при сохранении радиуса критического зародыша $r^* = 2 \sigma_{sl} T_s / (\lambda \Delta T)$ (σ_{sl} – энергия границы раздела кристалл – собственный расплав) к уменьшению его объема в $\Phi(\psi)$ раз, и, соответственно, во столько же раз уменьшается работа его образования, т. е.

$$\Delta G_{get}^* = \Delta G^* \Phi(\psi). \quad (4.3)$$

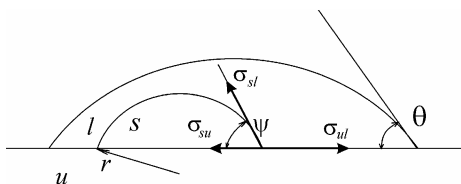


Рис. 4.6. Схема образования зародыша кристаллической фазы в жидкости на подложке

В силу этого уменьшается переохлаждение, необходимое при кристаллизации жидкости на подложке. Здесь ΔG^* – работа образования критического зародыша при гомогенной кристаллизации, определяемая выражением

$$\Delta G^* = \left(\frac{16}{3} \right) \cdot \pi \cdot \frac{\sigma_{sl}^3 T_s^2}{(\lambda \Delta T)^2}. \quad (4.4)$$

Естественно, что приведенное феноменологическое рассмотрение влияния подложки на кристаллизацию с использованием угла ψ применимо более всего к аморфным подложкам. Кроме того, измерения угла ψ не представляются возможными, по крайней мере для металлов, и вследствие этого экспериментально не может быть определена зависимость переохлаждения от угла ψ . Несмотря на это, важным выводом такого рассмотрения является то, что с увеличением угла ψ влияние подложки уменьшается, как уменьшается и ее влияние на процесс конденсации с возрастанием угла θ . Исходя из этого, можно ожидать, что при $\theta \rightarrow 180^\circ$ подложка практически не будет оказывать влияния и на процесс кристаллизации. Поэтому, исследуя переохлаждение на различных подложках и выбрав в качестве параметра, определяющего влияние подложки на ΔT , угол смачивания θ , можно при $\theta \rightarrow 180^\circ$ приблизиться к предельному переохлаждению при гомогенной кристаллизации свободных капель жидкости.

Рассматривая гетерогенную кристаллизацию, необходимо отметить, что активными нерастворимыми примесями, способствующими зародышеобразованию, являются обычно нерастворимые туго-

плавкие частицы. Такую же активность проявляют по отношению ко многим расплавленным металлам (например, Pb, Bi) их собственные окислы. Это полностью согласуется с приведенными ниже на рис. 4.7 данными о влиянии собственных окислов на величину переохлаждения в островковых конденсатах свинца.

При использовании островковых вакуумных конденсатов для определения переохлаждения роль нерастворимых примесей практически полностью исключается, единственной контролируемой нерастворимой примесью в этом случае является подложка. Проведение экспериментов в достаточно чистых вакуумных условиях предотвращает также влияние на кристаллизацию собственных окислов.

Наряду с нерастворимыми примесями на переохлаждение при кристаллизации влияют также растворимые примеси, вызывая изменение поверхностного натяжения расплавленного вещества по отношению к его кристаллам. При этом поверхностно-активные растворимые примеси, т. е. те, которые снижают поверхностное натяжение, концентрируются у поверхности раздела и адсорбируются ею. Соответственно, они уменьшают работу образования зародышей критических размеров и приближают границу метастабильности переохлажденного расплава к температуре плавления. В то же время растворимые примеси, повышающие поверхностное натяжение, не только не концентрируются у поверхностей возникающих кристаллов, но и стремятся удалиться от этих поверхностей. Вследствие этого их влияние на кристаллизацию должно быть весьма незначительным.

Проведенные исследования при неизменном материале подложки показали, что изменение давления и состава остаточных газов и скорости конденсации по-разному влияют на переохлаждение, т. е. на температуру T_g , для различных металлов.

Так, для островковых конденсатов золота на углеродных пленках увеличение давления остаточных газов P от $1 \cdot 10^{-9}$ до $1 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. не сказывается на увеличении температуры T_g . В то же время для островковых пленок висмута и свинца на углеродных подложках четко обнаруживается зависимость T_g (переохлаждения ΔT) от давления остаточных газов при фиксированной скорости конденсации (рис. 4.7). При некотором критическом давлении P_k наблюдается резкое возрастание температуры T_g от значения 361 К для висмута и 408 К для свинца до 430 и 518 К соответственно. При этом, как следует из рис. 4.7, критическое давление P_k зависит от скорости конденсации. На этом же рисунке (кривая 2) приведены также данные по зависимости T_g от P для свинца на подложке из SiO [14, 30]. Из рис. 4.7 видно, что верхнее значение T_g (т. е. значение T_g при $P > P_k$) не зависит от материала подложки и соответствует переохлаждению ΔT^* , полученному для капель свинца в опытах Тернбалла [31].

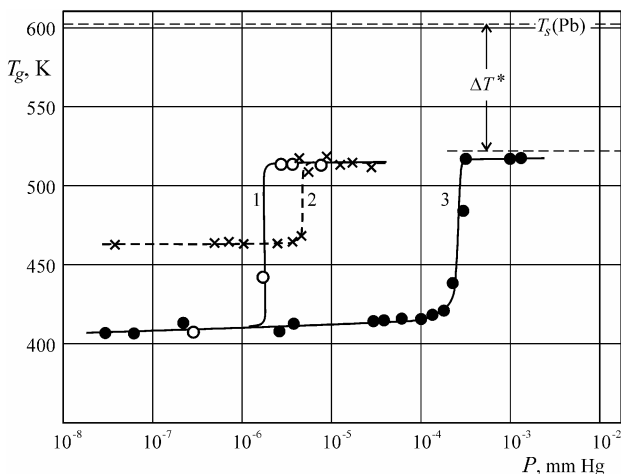


Рис. 4.7. Зависимость граничной температуры T_g от давления остаточных газов для свинца на углеродной подложке при скорости конденсации $0,2 \text{ \AA}/\text{с}$ (1) и $5 \text{ \AA}/\text{с}$ (3) и на подложке SiO_2 (2 – по данным [14])

Необходимо отметить, что выявленная очень слабая зависимость температуры T_g от давления остаточных газов в процессе конденсации при $P < P_k$, как отмечается в [35], по-видимому, обусловлена увеличением содержания растворенных газовых примесей с возрастанием давления остаточных газов, вызывающих уменьшение поверхностной энергии, а следовательно, и переохлаждения.

Электроннографически в островковых пленках свинца и висмута, конденсированных при давлении остаточных газов, большем P_k , наряду с дифракционными картинками металла наблюдаются линии соответствующих окислов (например, $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$) [22]. Для островковых пленок висмута на подложке из оксида Bi_2O_3 значение температуры T_g совпадает со значением на углеродной подложке при $P > P_k$. Это указывает на то, что причиной возрастания T_g при $P > P_k$ является образование окисла.

Приведенные данные свидетельствуют также, что в работах [32, 33] наблюдалась гетерогенная, а не гомогенная кристаллизация, как считалось ранее [34].

Для островковых пленок олова при давлении остаточных газов $P \geq 10^{-4}$ мм рт. ст. также происходит повышение температуры T_g (уменьшение переохлаждения) от 335 К до 400 К, хотя такой четкой однозначной связи между P_k , скоростью конденсации и температурой T_g не наблюдается. Электроннографически при возрастании T_g в пленках обнаруживаются линии окисла SnO_2 .

Поскольку определяющим при получении пленок является не абсолютное значение давления остаточных газов и скорости конденсации, а отношение числа молекул конденсируемого металла (n_m) к числу молекул остаточных газов, попадающих на подложку в единицу времени (n_0), были проведены эксперименты по изучению влияния этого отношения (n_m/n_0) на температуру T_g для олова на углеродной подложке при контролируемом изменении состава остаточной атмосферы. Эксперименты проводились при изменении давления от $3 \cdot 10^{-9}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. и скорости конденсации от 0,01 до 10 нм/с. Полученные зависимости температуры T_g от n_m/n_0 представлены на рис. 4.8 в предположении, что коэффициент прилипания газов равен единице. Видно, что наибольшее переохлаждение при кристаллизации олова на аморфной углеродной подложке достигается в остаточной атмосфере, обогащенной инертными газами. Если учесть, что коэффициент прилипания газов, вероятно, 0,1 или меньше, то содержание примесей, определяемое отношением n_m/n_0 , в действительности значительно меньше, чем указано на рис. 4.8.

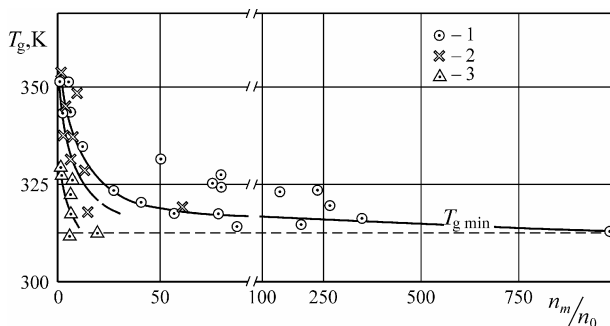


Рис. 4.8. Зависимость граничной температуры T_g от n_m/n_0 для островковых пленок олова, конденсированных на углеродной подложке в исходной остаточной атмосфере (1) и обогащенной кислородом (2) и инертными газами (3)

Как следует из этих результатов, для однозначного определения T_g для изучаемых металлов достаточно проведение экспериментов в вакууме $5 \cdot 10^{-9}$ – $5 \cdot 10^{-8}$ мм рт. ст. при скорости конденсации в несколько нанометров в секунду.

Исходя из этого, эксперименты по определению переохлаждения на различных подложках проводились в указанных условиях при одновременном электрографическом исследовании пленок. Следы окислов при этом не наблюдались. В качестве параметра, определяющего влияние материала подложки на переохлаждение при

кристаллизации жидкой фазы, был выбран краевой угол смачивания θ жидким островком конденсируемого металла подложки.

Полученные данные о зависимости переохлаждения при кристаллизации жидкой фазы на подложке от угла смачивания для исследованных металлов представлены на рис. 4.9. Видно, что при малых краевых углах переохлаждение мало и возрастает с их увеличением. Так, для Co на оксидных подложках (Al_2O_3 , ZrO_2) $\theta = 140\text{--}145^\circ$. Для Fe и Ni на Al_2O_3 – подложках θ составляет $135\text{--}140^\circ$. Полученные переохлаждения равны 670, 595 и 598 К для Fe, Ni и Co соответственно и значительно больше установленных ранее другими методами. В то же время для Co на танталовой подложке величина переохлаждения уменьшается и составляет 450 К. Общим является то, что при ухудшении смачивания, а именно при возрастании θ , переохлаждение увеличивается и при $\theta \rightarrow 180^\circ$ стремится к постоянному для всех изученных металлов значению, составляющему примерно 0,4 температуры плавления ($\Delta T \sim 0,4T_s$).

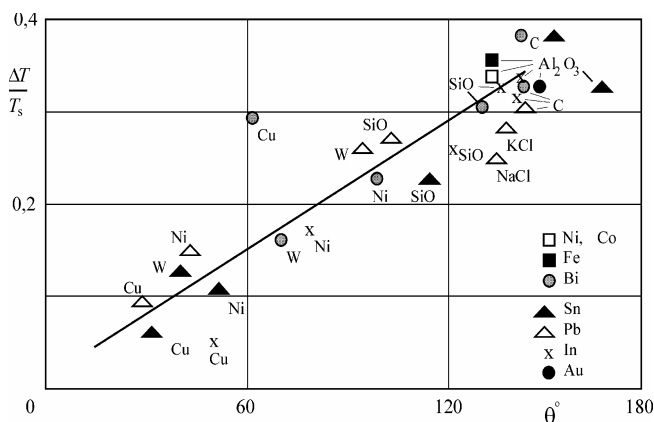


Рис. 4.9. Зависимость величины относительного переохлаждения при кристаллизации от краевого угла смачивания металлом подложки. Материал подложки указан возле экспериментальных точек

Приведенные на рис. 4.9 экспериментальные данные о зависимости относительного переохлаждения от величины краевого угла смачивания жидким металлом подложки качественно хорошо согласуются с существующими представлениями о влиянии подложки на конденсацию и переохлаждение при кристаллизации. Как отмечалось выше, при $\theta > 130^\circ$ подложка уже практически не влияет на процесс конденсации. Влияние же подложки на переохлаждение жидкости при кристаллизации определяется углом контакта ψ зародыша

кристаллической фазы с подложкой, и при $\psi > 130^\circ$ роль подложки также ничтожно мала. Для применения линейной экстраполяции для определения $\Delta T/T_s$ при $\theta = 180^\circ$ нет достаточных оснований. Однако можно, вероятно, принять, что при $\theta > 130^\circ$ подложка уже практически не влияет на зародышеобразование при кристаллизации и полученное для исследованных металлов при углах $\theta > 130^\circ$ значение относительно переохлаждения достаточно близко к предельному при гомогенном зародышеобразовании.

Если система находится в состоянии гомогенного образования зародышей, то каждый атом жидкости может служить центром кристаллизации. Число критических зародышей в жидкости, содержащей N атомов, может быть вычислено по формуле

$$n^* = N \exp(-\Delta G^*/kT). \quad (4.5)$$

Для начала кристаллизации необходимо образование в жидкости хотя бы одного зародыша. Поэтому из (4.5) при $n^* = 1$ следует, что работа образования зародыша ΔG^* не может быть больше $kT \ln N$. Соответственно, кристаллизация при гомогенном образовании зародышей происходит, когда ΔG^* при увеличении переохлаждения уменьшается до этого значения. Сочетание этого условия с выражением (4.4) для работы образования сферического критического зародыша при $n^* = 1$ приводит к соотношению

$$\left(\frac{\Delta T}{T_s}\right)^2 \cdot \frac{T}{T_s} = \frac{16\pi}{3k \cdot \ln N} \cdot \left(\frac{\sigma_{sl}}{\lambda}\right)^3 \cdot \left(\frac{\lambda}{T_s}\right). \quad (4.6)$$

Примерное постоянство экспериментально наблюдаемых предельных переохлаждений для исследованных металлов при независимости от размера островков в изученном интервале ($10-10^4$ нм), как следует из (4.6), вытекает из закона соответственных состояний, если учесть, что отношение σ_{sl}/λ и λ/T_s для металлов с одинаковым типом кристаллической структуры являются постоянными. Для разных же типов структур они изменяются таким образом, что их произведение сохраняется.

В работе [65] показано, что использование островковых вакуумных конденсатов позволяет без проведения сложных экспериментов в невесомости в космосе существенно продвинуться к достижению предельных переохлаждений при кристаллизации металлов.

4.3.1. Межфазная энергия кристалл – собственный расплав

В работах [17–23] было показано, и это следует также из приведенного выше рассмотрения этих результатов, что исследования механизма конденсации островковых пленок позволяют установить температуру максимального переохлаждения при гомогенной кристаллизации

металлов. Эти данные могут быть использованы для нахождения поверхностной энергии межфазной границы кристалл – собственный расплав σ_{sl} , которую весьма трудно определить другими методами.

Обычно σ_{sl} вычисляется либо из экспериментов по кристаллизации переохлажденных расплавов [31, 34, 71–73] в предположении гомогенного зародышеобразования, либо из данных по плавлению малых частиц в рамках модели поверхностного плавления [75, 76], которая не бесспорна; либо различными вариациями метода измерения двугранных углов разориентировки зерен [77–81]. При этом имеющиеся в литературе данные о величинах σ_{sl} , полученные различными методами, в том числе и при помощи теоретических расчетов [82, 83], не однозначны [71].

По величинам максимального переохлаждения (рис. 4.9), найденным при исследовании островковых пленок ряда металлов на различных подложках, используя соотношение (4.6), определены значения σ_{sl} для этих металлов. При вычислениях в соответствии с результатами [65] принято для $\Delta T = 0,4T_s$ и $T_g = T = 0,6T_s$. В выражении (4.6) для одного моля N соответствует числу Авогадро.

Значения σ_{sl} для Au, In, Sn, Pb, Bi, Fe, Co, Ni приведены в таблице 4.1, в которой указаны также результаты, полученные в работе [66] по кристаллизации малых капель.

Таблица 4.1

Сопоставление значений σ_{sl}

Металл	λ , Дж/моль [84]	σ_{sl} , эрг/см ²		
		по соотношению (4.6), [66]	по переохлаждению [31]	по двугранным углам
Au	12371,99	200	132	-
In	3265,70	43,5	-	-
Sn	7201,30	73	59	-
Pb	4777,14	55	33,3	76 [79]
Bi	10885,68	85	54,4	82 [77]; 61,3 [78]
Fe	15365,56	330	204	-
Co	15239,95	342	234	-
Ni	17626,43	378	255	-

Видно, что значения [31] существенно меньше вычисленных в данной работе, поскольку полученные в [31] значения переохлаждения ΔT для большинства исследованных металлов составляет $\sim 0,2T_s$. Значения σ_{sl} , найденные по измерениям двугранных углов, образован-

ных границами зерен с небольшой разориентацией и границей раздела твердое тело – расплав, стабилизированной градиентом температуры, для висмута и свинца [77–79] согласуются с вычисленными по соотношению (4.6). Имеющиеся в литературе многочисленные данные других работ по переохлаждению здесь не рассматриваются, поскольку полученные в них значения переохлаждения ниже $0,4T_s$ и, соответственно, не отвечают гомогенному зародышеобразованию.

4.3.2. Температурный гистерезис плавление – кристаллизация

Для интерпретации результатов измерений различных термодинамических характеристик металлов при фазовом превращении кристалл – расплав применяются различные модели, в том числе успешно используется вакансионная модель плавления, предложенная Френкелем [43]. На основе этой модели в ряде работ [44–50] были установлены корреляционные соотношения между параметрами вакансий, температурой, скрытой теплотой, изменением объема при плавлении, которые хорошо описывают имеющиеся для большого числа металлов экспериментальные результаты. Однако эта модель не позволяет объяснить наблюдаемый гистерезис при плавлении–кристаллизации.

Попытка последовательного описания плавления в рамках модели взаимодействующих вакансий была предпринята в работе [52]. Феноменологический учет вклада в свободную энергию кристалла парных взаимодействий вакансий позволил получить самосогласованное выражение для температуры плавления и концентрации вакансий. Однако позже в работах [44, 49] было показано, что с точкой плавления связаны две концентрации вакансий, примерно одинаковые для всех металлов. Одна соответствует началу плавления кристаллического состояния, а другая – жидкому состоянию в точке плавления. В работе [53] плавление рассматривается в духе теории протекания, позволяющей найти критерии потери устойчивости кристаллического состояния с вакансиями.

В работе [51] предпринята попытка обобщения вакансионной модели [52], которая позволяет интерпретировать гистерезис плавления – кристаллизации, рассчитать значение температур максимального переохлаждения и перегрева кристаллического состояния.

В работе [52] состояние кристалла в окрестности точки плавления характеризуется потенциалом Гиббса G , являющимся функцией температуры T и концентрации вакансий C . При этом учитывается парное взаимодействие между вакансиями путем включения в потенциал G члена, пропорционального квадрату концентрации (BC^2). В работе [51] показано, что аналогичное добавление в потенциал G члена γC^3 (феноменологическое рассмотрение тройного взаимодействия вакансий) позволяет значительно расширить рамки работы [52] и получить новые результаты.

На рис. 4.10 изображен потенциал Гиббса G рассматриваемой системы как функция температуры и концентрации вакансий. Равновесная концентрация вакансий при заданной температуре определяется из условия минимума, имеющего вид следующего уравнения:

$$\frac{\partial G}{\partial C} = \varepsilon - \beta C + \gamma C^2 + kT \ln C = 0, \quad (4.7)$$

где $\varepsilon > 0$, $\beta > 0$, $\gamma > 0$ (ε – энергия образования вакансии, β , γ – константы, характеризующие парное и тройное взаимодействие).

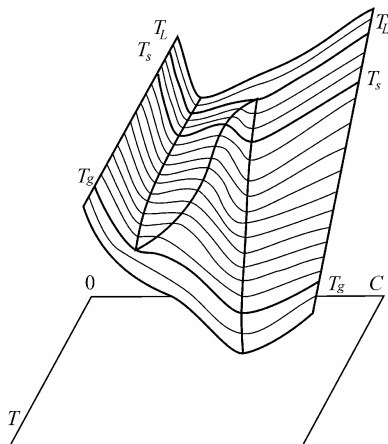


Рис. 4.10. Потенциал Гиббса как функция концентрации вакансий и температуры [51]. Выделены профили G , соответствующие неустойчивым состояниям кристалла (T_L), жидкости (T_g) и равновесного состояния (T_s)

Окрестность точки плавления определяется многозначными решениями уравнения (4.7). Пределы этой области ограничиваются точками бифуркации, которые могут быть найдены как решение системы, составленной из уравнения (4.7) и

$$\frac{\partial^2 G}{\partial C^2} = -\beta + 2\gamma C + \frac{kT}{C} = 0. \quad (4.8)$$

Обращение в нуль первых двух производных потенциала Гиббса определяет множество неустойчивых состояний – кубические корни G . Совместное решение уравнений (4.7) и (4.8) позволяет найти значения температур, ограничивающих область сосуществования твердого и жидкого состояний.

Уравнение (4.7) определяет зависимость концентрации вакансий от температуры. Его, однако, удобнее переписать в виде

$$kT = -\frac{1}{\ln C} (\varepsilon - \beta C + \gamma C^2). \quad (4.9)$$

На рис. 4.11 представлена функция $T(C)$. Она имеет в общем случае немонотонный характер с максимумом и минимумом при концентрациях C_1 и C_2 . Исследование на экстремум функции $T(C)$ приводит к уравнению (4.8), откуда следует, что точки бифуркации уравнения (4.7) совпадают с максимумом и минимумом функции $T(C)$. Отсюда следует также и физическая интерпретация полученного результата. Максимум $T(C_1) = T_L$, очевидно, соответствует температуре начала плавления, так как производная dC/dT в этой точке обращается в бесконечность. Это означает, что T_L представляет собой предельную температуру перегрева кристаллического состояния. Подобное условие закладывалось в теории Френкеля для определения точки плавления [43, 52]. В предлагаемой в [51] теории оно является следствием естественных условий (4.7), (4.8). Значение $T(C_2) = T_g$ определяет температуру неустойчивого состояния переохлажденной жидкости. Таким образом, значение C_1 можно интерпретировать как концентрацию вакансий в кристалле в предплавленном состоянии. Второе значение C_1' , соответствующее той же температуре T_L , определяет концентрацию вакансий в жидкости. Аналогично при температуре T_g значение C_2 – концентрация вакансий в неустойчивом состоянии жидкости, C_2' – в устойчивом кристаллическом состоянии.

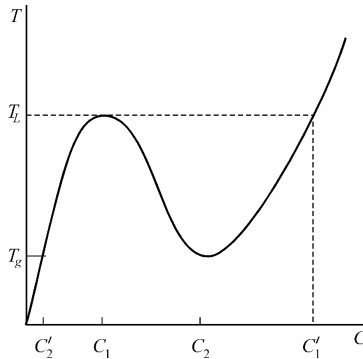


Рис. 4.11. График функции $T(C)$ [51]

При достаточно низких температурах ($T < T_g$) решение уравнения (4.7) определяется известным выражением для равновесной концентрации вакансий в кристалле $C \approx \exp(-\varepsilon/kT)$.

Решение уравнения (4.8) имеет вид

$$C_{1,2} = \frac{\beta}{4\gamma} \mp \sqrt{\left(\frac{\beta}{4\gamma}\right)^2 - \frac{kT}{2\gamma}}. \quad (4.10)$$

Однако физический смысл имеют решения, сильно различающиеся по величине, причем наибольший корень должен быть много меньше единицы. Такие решения существуют при условии малости параметра $8\frac{kT\gamma}{\beta^2} \ll 1$. Тогда концентрации C_1 и C_2 равны следующим значениям:

$$C_1 \approx \frac{kT}{\beta}, \quad (4.11)$$

$$C_2 \approx \frac{\beta}{2\gamma} - \frac{kT}{\beta}. \quad (4.12)$$

Подстановка C_1, C_2 в (4.7) приводит к уравнениям, определяющим границы области существования жидкой фазы T_L, T_g .

Подстановка формулы (4.11) в (4.7) дает уравнение

$$1 - X + \left(\frac{\beta^2}{\gamma\varepsilon}\right)^{-1} \cdot X^2 + X \ln X \frac{\varepsilon}{\beta} = 0, \quad (4.13)$$

где $X = \frac{kT_L}{\varepsilon}$. В представляющей интерес области значений квадратичный по X член мал; вид уравнения (4.13) упрощается:

$$X^{-1}[1 - X(1 - \ln X)] = \ln \frac{\beta}{\varepsilon}. \quad (4.14)$$

Аналогичная процедура с корнем C_2 (4.12) приводит к уравнению

$$1 - \frac{1}{4} \frac{\beta^2}{\gamma\varepsilon} - \left(\frac{\beta^2}{\gamma\varepsilon}\right)^{-1} Y^2 + Y \ln \frac{\beta}{2\gamma} = 0; \quad Y = \frac{kT_g}{\varepsilon}, \quad (4.15)$$

решение которого имеет следующий вид:

$$kT_g \approx \frac{\varepsilon}{-\ln \frac{\beta}{2\gamma}} \left(1 - \frac{\beta^2}{4\gamma\varepsilon}\right). \quad (4.16)$$

Точка плавления соответствует значению температуры T_s , при которой минимумы потенциалов Гиббса кристаллической и жидкой фаз совпадают:

$$G(C_1, T_s) = G(C_3, T_s), \quad (4.17)$$

где C_1, C_3 – решение уравнения (4.7); C_1, C_3 – концентрации вакансий в кристаллическом и жидком состоянии. Уравнение (4.17) определяет значение T_s .

Полученные соотношения (4.11), (4.12), (4.13), (4.16) позволяют описать состояние металлов в окрестности точки плавления, используя три параметра ε, β и γ . Энергии ε образования вакансий для многих металлов измерены [44]. Значения параметров β и γ могут быть определены по имеющимся экспериментальным данным, характеризующим процесс плавления.

Подстановка значений параметров $\beta/\varepsilon, \beta/\gamma$ в формулу (4.16) позволяет определить величину температуры T_g и оценить затем величину T_L/T_g . Проведенные оценки дают значение отношения T_L/T_g , лежащее в интервале 1,2–2,5. Полученные значения близки к экспериментально установленной величине отношения температуры переохлаждения и плавления (экспериментальные значения T_L/T_g близки 5/3 [22, 24]).

В работе [51] с использованием выражения (4.17) также оценено абсолютное значение перегрева кристаллического состояния $\delta T = T_L - T_s$. При этом получено, что $\delta T \approx 0,1$ К, т. е. температура перегрева кристалла много меньше температуры переохлаждения жидкости. Это различие объясняется [51] особенностями рельефа функции G в переменных C и T (рис. 4.10), конфигурация которого определяется параметрами взаимодействия вакансий β и γ , а также асимметрией физических условий в системе при температурах T_L и T_g . Барьер, препятствующий превращению при отклонении по переменной T от равновесного значения T_s , при перегреве кристалла исчезает очень быстро в силу малости $\delta T/T_s = 10^{-4}$, а при переохлаждении жидкости существенно медленнее, так как $\delta T/T_s = 0,4$.

В работе [51] также проводится сопоставление предлагаемой обобщенной вакансионной модели плавления и кристаллизации с теорией фазового превращения первого рода [55], основанной на обобщении теории Ландау [54]. Термодинамический потенциал в этой теории отсчитывается от дна первой долины функций $G(C, T)$ (рис. 4.10), а параметром порядка является корень квадратный из отклонения концентрации вакансий от равновесного значения.

Предложенная в работе [51] и рассматриваемая здесь обобщенная вакансионная модель проявляет важную роль взаимодействия вакансий не только парных, но и тройных при плавлении твердых тел и кристаллизации расплавов, которое дает возможность объяснить явления гистерезиса плавления – кристаллизации и количественно рассчитать термодинамические параметры T_L, T_s и T_g .

Вакансионная модель плавления в последнее время успешно используется в теоретических работах для объяснения ряда явлений, наблюдаемых в современных технологических процессах. При этом

показано [56], что плавление в соответствии с моделью Френкеля можно рассматривать как переход кристалла из состояния неустойчивого термодинамического равновесия с малой концентрацией вакансий к устойчивому состоянию с большой концентрацией вакансий. Такой подход позволил теоретически объяснить, например, аморфизацию из расплава при лазерном воздействии [56], перегрев твердых тел при плавлении [57], изменение вязкости при плавлении твердых тел [58]. Эти исследования относятся к фазовым переходам в деформированном вакансиями кристалле неограниченных размеров.

В то же время в работе [59] вакансионный механизм использован для описания возникновения пор при нагреве тонких пленок лазерным излучением и для объяснения распада эпитаксиальных пленок на блоки.

А в работе [60] указанный подход наряду с учетом взаимодействия вакансий не только между собой, но и с поверхностью кристалла позволил теоретически количественно описать размерный фазовый переход аморфного серебра в кристаллическое и показать, что с уменьшением размера кристалликов концентрация вакансий в них увеличивается. Выполненные в [60] оценки показывают, что, например, для серебра увеличение концентраций вакансий должно быть заметным при $r \sim 2,5 \cdot 10^{-6}$ см. Это подтверждает выводы работ [61, 62], в которых на основании анализа экспериментальных данных по понижению температуры плавления малых частиц показано, что малые частицы обладают повышенной по сравнению с массивными образцами концентрацией вакансий, увеличивающейся с уменьшением их размера.

4.4. Особенности фазового превращения жидкость – кристалл в островковых пленках

В рассмотренных в предыдущих разделах исследованиях было показано, что температура плавления малых частиц понижается с уменьшением их размера. Это приводит к тому, что при образовании из пара зародышей конденсированной фазы ниже температуры плавления T_s их равновесным состоянием является жидкое. При конденсации на подложке жидкая фаза в островковых пленках выше температуры T_g , зависящей от рода подложки, сохраняется при больших размерах в переохлажденном состоянии. В пределе на полностью несмачиваемых нейтральных подложках, т. е. по существу для свободных частиц, температура T_g соответствует предельному переохлаждению при гомогенном зародышеобразовании и практически, согласно экспериментальным данным, не зависит от размера жидких частиц. Сочетание совокупности этих данных позволяет проследить за последовательностью фазовых переходов жидкость – кристалл в зависимости от их размера и температуры как в процессе роста свободных частиц конденсированной фазы, так и на различных

подложках и в уже сформировавшихся частицах или островковых пленках при изменении температуры или при уменьшении их размера, например, в процессе испарения при постоянной температуре.

4.4.1. Диаграмма фазовых превращений жидкость – кристалл

Анализ результатов исследований по зависимости температуры плавления малых частиц от их размеров и по образованию и температурной устойчивости жидкой фазы в островковых пленках в сочетании с существующими теоретическими представлениями, основанными на термодинамическом подходе с учетом размерного эффекта, позволяют указать области существования жидкой, переохлажденной жидкой и кристаллической фаз.

На рис. 4.12 приведена диаграмма фазовых переходов жидкость – кристалл в координатах «температура – размер частиц», впервые построенная в работе [19].

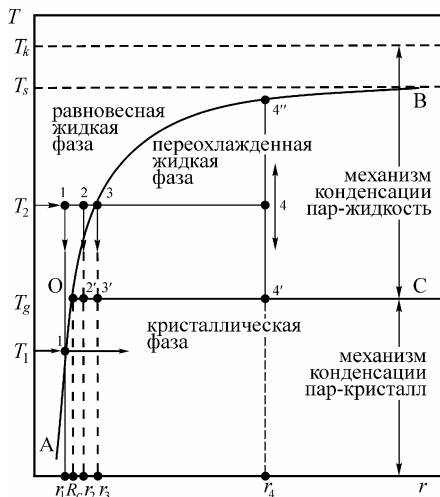


Рис. 4.12. Диаграмма фазовых переходов жидкость – кристалл для конденсированных островковых пленок и малых частиц [19]

Диаграмма построена следующим образом: приведена зависимость температуры плавления частиц от их размера $T_i(r)$, а также нанесены температуры T_s и T_g . На диаграмме выделяются три области: кривая АОВ, соответствующая размерной зависимости температуры плавления малых частиц, ограничивает область существования термодинамически равновесной жидкой фазы; температура T_g есть температура кристаллизации переохлажденной жидкой фазы,

и поэтому область между линиями ОС и ОВ является областью существования переохлажденной жидкости; соответственно, ниже ОС и правее линии АО фазовое состояние конденсата кристаллическое.

Полученная диаграмма позволяет предсказать состояние частиц в островковых пленках как в процессе конденсации, так и в уже сформированных пленках при изменении размера частиц и температуры. В качестве примера на диаграмме указаны последовательности переходов, происходящих при температурах T_1 и T_2 в зависимости от размера частиц и температуры, а также для частицы определенного размера (r_1) при изменении температуры (нагрев и охлаждение).

Из диаграммы следует, что если размер $r > R_c$, то плавление и кристаллизация их будут происходить при различных температурах, т. е. наблюдается размерный эффект температурного гистерезиса при плавлении и кристаллизации. Величина гистерезиса ($T_r - T_g$) изменяется в пределах $0 < (T_r - T_g) < (T_s - T_g)$ в зависимости от размера частиц. При $r < R_c$ температуры плавления и кристаллизации совпадают.

В работе [22] температурный гистерезис при плавлении и кристаллизации островковых пленок висмута наблюдался по измерению их электросопротивления в процессе непрерывной конденсации на подложке с периодически изменяющейся температурой от $T < T_g$ до $T > T_s$. Методика экспериментов была основана на следующем. При конденсации по механизму $p \rightarrow ж$ пленка на несмачиваемой подложке ($\theta > 90^\circ$) имеет островковую структуру при всех толщинах и, следовательно, ее электросопротивление бесконечно велико (близко к сопротивлению материала подложки). При конденсации по механизму $p \rightarrow к$ электросопротивление пленки имеет конечное значение уже при толщинах примерно 10 нм. Плавление сплошной пленки на несмачиваемой подложке сопровождается собиранием ее вещества в жидкие сферические частицы и, соответственно, резким возрастанием электросопротивления. На основании анализа зависимости электросопротивления пленок висмута на ситалловой подложке от времени конденсации при периодическом изменении температуры от $T < T_g$ до $T > T_s$ были определены температуры плавления и кристаллизации пленок как функция их толщины и температуры подложки и построена диаграмма фазовых переходов жидкость – кристалл [22].

Зависимость величины температурного гистерезиса при плавлении и кристаллизации малых частиц от их размеров также наблюдалась методом темнопольной электронной микроскопии *in situ* в островковых пленках In, Hg и Sn [15, 16]. Эти данные согласуются с результатами работы [22] для олова. При этом в работе [22] отмечается, что вывод [15] о гетерогенной кристаллизации частиц индия на углеродной подложке, вероятно, обусловлен влиянием примесей в условиях низко-

го вакуума 10^{-5} мм рт. ст. в электронном микроскопе. Отметим, что в работе [22] для островковых пленок индия, полученных в вакууме $2 \cdot 10^{-8}$ мм рт. ст., наблюдалось значительно большее переохлаждение.

Имеющиеся данные позволили построить [22] диаграмму фазовых переходов жидкость – кристалл для островковых пленок на различных подложках и проследить, как изменяются температурные интервалы устойчивости жидкой и кристаллической фаз в островковых пленках при переходе от несмачиваемых ($\theta > 90^\circ$) к смачиваемым подложкам ($\theta < 90^\circ$).

Такие диаграммы для островковых пленок Pb и Sn на различных подложках показаны на рис. 4.13, при построении которых учтено, что радиус кривизны сферического сегмента (r), образующего с подложкой угол θ , и эффективный радиус сферической частицы (r_s) равного объема связаны соотношением $r_s^3 = r^3 \Phi(\theta)$. Краевые углы в соответствующих системах составляют: $\theta_{\text{Pb/C}} = 138^\circ$, $\theta_{\text{Sn/C}} = 151^\circ$, $\theta_{\text{Pb/Ni}} = 45^\circ$, $\theta_{\text{Sn/Ni}} = 48^\circ$. Видно, что с увеличением степени смачивания области существования как равновесной, так и переохлажденной жидкой фазы уменьшаются и в пределе при полном смачивании полностью исчезают.

Анализ имеющихся данных по зависимости температуры плавления от размера частиц для различных металлов [38–41, 67–70] и постоянная предельной относительной граничной температуры T_g [63–65] позволили построить обобщенную диаграмму фазовых переходов жидкость – кристалл для малых частиц [22, 24], которая представлена на рис. 4.14 в координатах « T_r/T_s — r/r_a » (r_a – радиус атома).

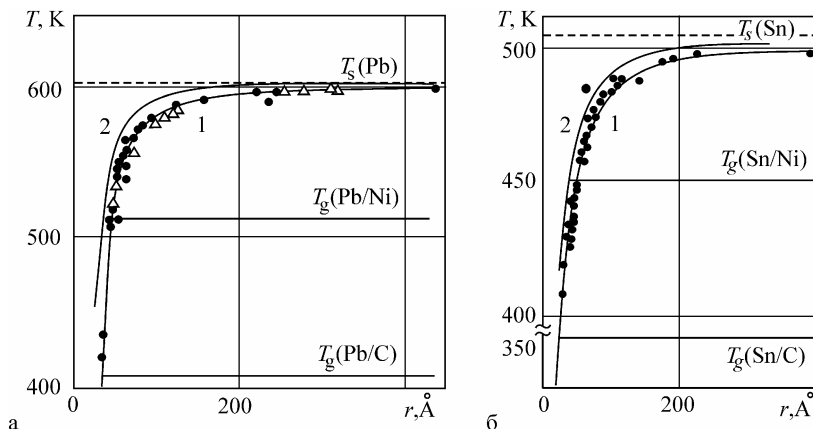


Рис. 4.13. Диаграммы фазовых переходов жидкость – кристалл для островковых пленок свинца (а) и олова (б) на углеродных (1) и никелевых (2) подложках [22]

Полученная обобщенная диаграмма (рис. 4.14) представляет собой аналог закона соответственных состояний в указанных координатах приведения « $T_r/T_s - r/r_a$ ».

В соответствии с данными, представленными на рис. 4.14, существует критический размер частицы $r = R_c$, при котором $T_r = T_g$ и переохлаждение при кристаллизации жидкости обращается в нуль. Величина $(T_r - T_g)/T_s$ представляет собой относительное переохлаждение при кристаллизации частиц. Его предельное значение в массивной среде равно $\sim 0,4$, с уменьшением размера частиц величина $(T_r - T_g)/T_s$ убывает и в точке R_c обращается в нуль. Ниже R_c величина T_r убывает по тому же закону, но переход происходит уже без переохлаждения, а, следовательно, становится непрерывным. При этом в соответствии с экспериментальными данными по плавлению и кристаллизации малых частиц In, Sn, Pb, Au [22, 24] величина R_c составляет 20–30 Å.

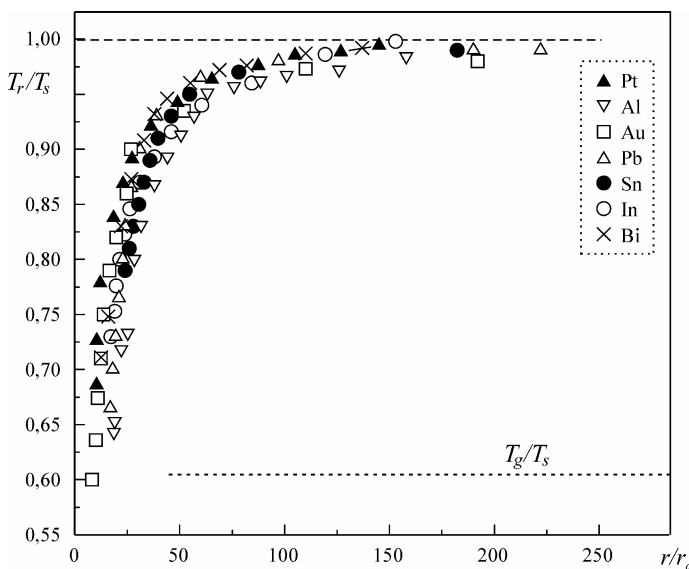


Рис. 4.14. Обобщенная диаграмма фазовых переходов жидкость – кристалл для малых частиц

Следует отметить, что указанные значения R_c получены путем экстраполяции граничной температуры T_g до ее пересечения с кривой плавления. При этом предполагалось, что температура T_g и для таких малых островков не зависит от их размера, хотя экспериментально она детально исследована при радиусах частиц более примерно 100 Å, и при таких размерах не наблюдалось ее размерной за-

висимости. Поэтому в работе [28] были выполнены исследования граничной температуры в пленках висмута, конденсированных на аморфных углеродных подложках при изменении размера островков в пределах 2–100 нм.

Эксперименты проводились в вакууме $1 \cdot 10^{-7}$ – $1 \cdot 10^{-8}$ мм рт. ст., создаваемом безмасляной системой откачки. Островковые пленки preparировались путем термического испарения и конденсации висмута на подложке с градиентом температур в интервале 300–600 К. При этом геометрия экспериментов наряду с изменением температуры вдоль подложки обеспечивала в одном эксперименте получение пленок различной массовой толщины по ширине подложки. Граничная температура T_g определялась электронно-микроскопически.

Полученные результаты представлены на рис. 4.15 в виде зависимости температуры кристаллизации малых частиц от их размера. Наблюдается уменьшение температуры T_g от 380 К для частиц диаметром 50 нм до 330 К для частиц диаметром 4–5 нм. На том же рисунке приведены имеющиеся данные по зависимости температуры плавления от размера частиц висмута. В результате получена диаграмма фазовых переходов жидкость – кристалл в координатах «температура – размер». Из диаграммы следует, что максимальное значение переохлаждения наблюдается для частиц размером более 40 нм, а для частиц меньших размеров величина ΔT уменьшается и обращается в нуль при $R_c = 2$ –3 нм. Следовательно, ниже R_c переход жидкость – кристалл происходит без переохлаждения, т. е. становится непрерывным.

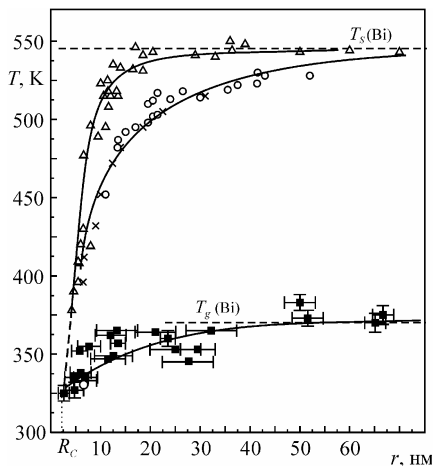


Рис. 4.15. Диаграмма фазовых переходов жидкость – кристалл для малых частиц висмута [28]

Изменение характера фазового перехода жидкость – кристалл в сверхмалых частицах нельзя объяснить в рамках классической теории зародышеобразования. Но, как отмечается в работе [28], в соответствии с этой теорией, экспериментально наблюдаемая зависимость величины переохлаждения от размера частиц может быть обусловлена размерной зависимостью межфазной энергии кристалл – собственный расплав σ_{sl} . На рис. 4.16 приведена вычисленная в работе [28] зависимость $\sigma_{sl}(r)$, которая указывает на убывание межфазной энергии кристалл – расплав с уменьшением радиуса частиц, т. е. энергетический барьер между жидкой и кристаллической фазой понижается.

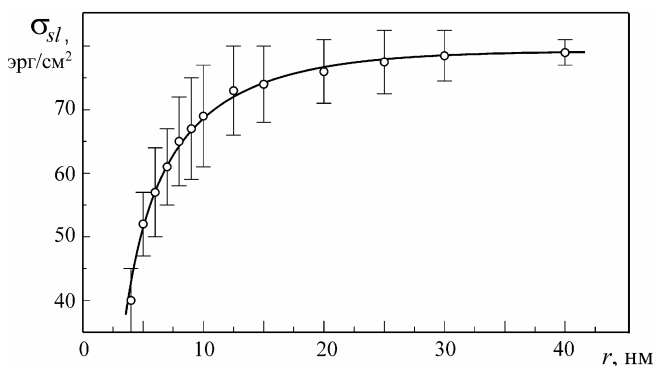


Рис. 4.16. Размерная зависимость межфазной энергии кристалл – собственный расплав для висмута [28]

На основе статистической электронной теории поверхностной энергии металлов в работе [82] было показано, что величина σ_{sl} убывает с уменьшением радиуса кристаллического зародыша в расплаве в соответствии с выражением $\sigma_{sl} = \sigma_{sl}^{\infty} (1 - \delta / r)$ (здесь δ – параметр, имеющий смысл ширины межфазной границы). Согласно полученным данным [28], зависимость $\sigma_{sl}(r)$ для висмута может быть аппроксимирована этим выражением (рис. 4.16) при значениях параметров $\sigma_{sl}^{\infty} = 82$ эрг/см² и $\delta = 1,8$ нм. Оценка величины радиуса критического зародыша для частиц висмута размером 3–5 нм дает значение $r^* \approx 1,1$ нм, что представляется разумным и согласуется с оценками работы [42].

С рассмотренными данными для висмута согласуются результаты работы [90], в которой для наночастиц свинца с использованием классической теории зародышеобразования и существующих моделей плавления проанализированы размерные зависимости температуры плавления и кристаллизации. Показано также, что межфазная энергия

границы кристалл – собственный расплав уменьшается с уменьшением размера частиц. При некотором критическом размере плавление и кристаллизация частиц происходят при одной и той же температуре.

На существование критического размера указывают [91, 92] также прямые электронно-микроскопические исследования частиц золота размером 20 Å и теоретические вычисления методом молекулярной динамики.

Рассмотренные выше экспериментальные данные показывают, что с уменьшением размера частицы исчезает различие между жидким и кристаллическим ее состояниями. Величина радиуса критической частицы близка к размеру области ближнего порядка в жидкой фазе, поэтому возможна следующая интерпретация [24] наблюдаемого явления – изменения характера фазового перехода в зависимости от размера частиц. Достаточно крупные частицы ($r \gg R_c$) вблизи точки плавления обладают двумя термодинамически устойчивыми состояниями с различной степенью упорядочения – жидким и кристаллическим – и поэтому подобны неограниченной среде. Малые частицы ($r \leq R_c$) имеют лишь одно устойчивое состояние с упорядоченностью, соответствующей ближнему порядку в жидкой фазе. Поэтому фазовое превращение в достаточно крупных частицах протекает как переход первого рода, а в малых имеет непрерывный характер. Совокупность приведенных в работах [19, 22, 24] экспериментальных результатов представляет термодинамическое доказательство существования вполне определенного размера области корреляции (упорядочения) распределения атомов в малой системе.

4.4.2. Размерные явления при фазовом переходе жидкость – кристалл

На существование изменения типа фазового превращения жидкость – кристалл при определенном критическом размере частиц конденсированной фазы указывают две серии работ, проведенные независимо и на разных системах. Одну серию работ представляют рассмотренные выше исследования понижения температуры плавления и переохлаждения при кристаллизации жидких металлов в островковых пленках, другую – исследования аномальной зависимости удельной теплоемкости от температуры кластеров ряда веществ, например аргона, азота и воды [85, 86]. Обе серии экспериментов вместе позволяют понять с разных сторон (первые – со стороны больших размеров, вторые – со стороны малых) сущность размерного критического явления: изменения типа фазового превращения – дискретного в непрерывный.

Так, в работе [85] максимум на зависимости теплоемкости от температуры ниже точки плавления массивного образца для воды, адсорбированной в пористом Al_2O_3 , и N_2 и Ar – в TiO_2 , а также исчез-

новение максимума и плавное изменение теплоемкости с температурой по мере уменьшения количества адсорбата объясняется в рамках теории разупорядоченного плавления. При теоретических расчетах [85] за основу принята известная теория плавления Леннарда – Джонса – Девоншира с учетом некоторых дополнительных допущений при вычислении приходящегося на одну частицу слагаемого свободной энергии, связанного с переходом порядок – беспорядок.

Было показано, что наблюдаемые экспериментально аномалии согласуются с расчетным поведением плавления малых молекулярных групп. На рис. 4.17 сравниваются расчетные значения удельной теплоемкости с экспериментальными результатами для адсорбированной в Al_2O_3 воды. Видно, что путем изменения только одного параметра (число молекул в кластерах) теоретические результаты не только воспроизводят все характерные «аномалии», но также дают правильный порядок расположения и величины максимума удельной теплоемкости.

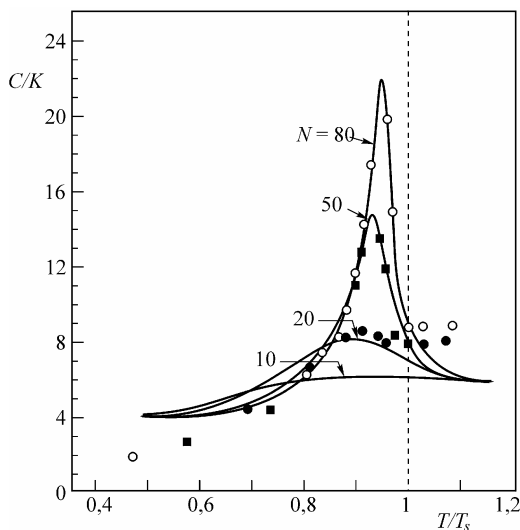


Рис. 4.17. Зависимость теоретической и экспериментальной удельной теплоемкости от температуры [85]. Результирующие кривые рассчитаны теоретически для указанных значений N . Точки – экспериментальные данные для адсорбционной системы H_2O/Al_2O_3 в rH_2O/rAl_2O_3 (● – 0,18; ■ – 0,24; ○ – 0,32)

Кроме того, в работе [85] оценен характерный размер молекулярных групп, начиная с которого их плавление происходит как фазовый переход первого рода. Это хорошо иллюстрируют приведенные на рис.

4.18 расчетные зависимости энтропии от температуры для различных молекулярных групп. Видно, что при $N > 200$ имеет место скачок энтропии. При этом авторы работы [85] отмечают, что полученное численное значение $N > 200$ является результатом принятого потенциала взаимодействия 6–12, который обычно используется для инертных газов, и других допущений при вычислении свободной энергии. Теоретические расчеты работы [85] убедительно показывают, что когда островки уменьшаются ниже некоторого размера, разница энтропии между двумя состояниями исчезает и переход становится непрерывным.

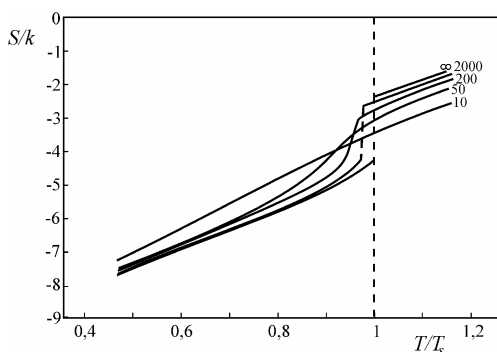


Рис. 4.18. Расчетные зависимости энтропии от температуры для кластеров с различным числом частиц [85]. (Величина энтропии вычислена с точностью до аддитивной постоянной)

Совокупность экспериментальных данных по размерной зависимости фазового превращения жидкость – кристалл и, в том числе, изменение характера этого превращения в малых частицах, как показано в работе [87], могут быть описаны феноменологически в рамках теории катастроф [88], изучающей особенности аналитического поведения функций, зависящих от параметров. Рассмотрим кратко это описание, следуя [87].

Используя классификационную теорему Тома и сравнивая приведенные в данной главе термодинамические свойства малых частиц с основными признаками (флагами [89]) катастроф, в работе [87] установлено, что характер изменения рассматриваемого фазового превращения с размером частицы описывается катастрофой сборки [88, 89] – особенностью, присущей семейству многочленов четвертого порядка, содержащих два параметра.

Экспериментальные закономерности, рассмотренные выше и представленные в виде диаграммы, описывающей области существования жидкой, переохлажденной жидкой и кристаллической фаз

в зависимости от температуры и радиуса частиц, имеют вид функций, зависящих от термодинамического параметра T и размера частицы r . Наличие фазового превращения первого рода в рассматриваемой системе означает существование двух термодинамически устойчивых состояний, неустойчивого состояния при определенном значении параметра T , скачкообразного изменения состояния системы при малом изменении параметров. Указанные признаки, а также гистерезис превращения, исчезающий при изменении одного из параметров – размера r частицы, как указывается в [87], являются необходимыми и достаточными признаками катастрофы сборки. Однако T и r не полностью характеризуют состояние системы, в частности, не описывают ее многозначности.

Тепловые эффекты при фазовом превращении наиболее естественно выражаются через термодинамическую функцию состояния – энтропию S . Поэтому систему оказывается более удобным характеризовать с помощью этой функции. Между T и S имеется функциональная связь – уравнение состояния, явный вид которого нетрудно установить из простых физических соображений. Энтропия в отличие от однозначного параметра T является многозначной в окрестности точки фазового превращения, так как существует два устойчивых состояния с различными значениями S_1, S_2 . Наличие двух устойчивых состояний, гистерезиса (проявляющегося в переохлаждении при кристаллизации) означает, что зависимость температуры от энтропии в окрестности точки фазового превращения может быть выражена в виде многочлена третьей степени по S . Точное выражение этой функции (значение коэффициентов при степенях S) получено в [87] с использованием экспериментальных зависимостей.

Согласно теории катастроф [88], уравнение, получающееся приравниванием нулю кубического многочлена, представляет стандартный вид условия существования множества равновесных состояний катастрофы сборки. Таким образом, возможность представления температуры как функции энтропии в виде кубического многочлена по степеням обосновывается как естественными физическими соображениями, так и формальным аппаратом теории катастроф.

Авторами [87] исследованы зависимости энтропии от температуры для микрочастиц различных размеров и показано, что при их размерах больше критического R_c энтропия описывается немонотонной функцией, что и является физической основой дискретности фазового перехода и как следствие – явления гистерезиса плавления – кристаллизации. При размерах $r \leq R_c$ зависимости энтропии от температуры монотонны, в силу чего фазовый переход становится непрерывным.

Предложенная в работе [87] модель превращения жидкость – кристалл в малых частицах позволяет описать особенности дискрет-

ных фазовых переходов в конечных системах, наблюдаемые экспериментально, следующим образом.

Пока частицы достаточно велики ($r > R_c$), переход в них совершается, как и в массивной фазе. С уменьшением размера убывает величина скрытой теплоты перехода. В малой частице критического размера и ниже фазовое превращение приобретает характер непрерывного перехода. В точке непрерывного фазового перехода первоначальное состояние становится абсолютно неустойчивым, поэтому превращение не требует скрытой теплоты. О том, что в системе происходит непрерывное превращение, свидетельствует аномальное увеличение теплоемкости при переходе, которая, тем не менее, остается аналитической функцией температуры. Из-за конечности числа состояний в статистической сумме малой частицы ее свободная энергия является аналитической функцией термодинамических параметров, а ее производные не имеют особенностей.

В интервале температур $T_g < T < T_r$ энтропия системы принимает одно из двух возможных ее значений, соответствующих устойчивым состояниям в зависимости от предыстории системы (охлаждение жидкой капли или нагревание кристаллической частицы).

Следовательно, в конечной системе становится возможным запрещенное в бесконечной системе [54] превращение кристаллического состояния в жидкое без скрытой теплоты. При этом размер играет роль необходимого дополнительного параметра, делающего возможным это превращение. Тем самым в малых частицах установлен размерный эффект: изменения вида фазового перехода – превращение первого рода жидкость – кристалл в малых частицах становится непрерывным.

Необходимо добавить также, что, как отмечалось в главе 1 (см. рис 1.9), в последние годы с использованием сканирующей нанокалориметрии было показано, что теплота плавления наночастиц олова и индия убывает с уменьшением их размера примерно как $\sim 1/r$ и при критическом размере ($r = R_c$) обращается в нуль.

Здесь уместно отметить, что в ряде работ по малым частицам обычно делается противопоставление малых частиц и кластеров, хотя и не сформулировано признаков, разграничивающих эти понятия. Представляется [24], что рассмотренные результаты исследований вносят некоторую ясность в этот вопрос. Критический радиус R_c , по-видимому, и определяет границу между частицами и кластерами. В частицах рассмотренное выше фазовое превращение жидкость – кристалл сохраняет черты дискретного перехода массивного материала, в кластерах оно имеет непрерывный характер.

Выводы

В островковых пленках, формирующихся по механизму Фольмера – Вебера, возникающие в начальный период зародыши конденсированной фазы в силу размерной зависимости температуры плавления находятся в жидком состоянии. В процессе роста в ходе дальнейшей конденсации при температурах подложки $T > T_g$ они сохраняются в переохлажденном жидком состоянии и конденсация происходит в переохлажденную жидкую фазу. Ниже граничной температуры T_g , т. е. при температуре подложки $T < T_g$, первоначально сформировавшиеся островки в процессе роста по достижении размера, определяемого размерной зависимостью температуры плавления, кристаллизуются и дальнейшая конденсация осуществляется в кристаллическую фазу. Граничная температура T_g перехода от механизма конденсации пар \rightarrow переохлажденная жидкость при $T_g < T < T_s$ к механизму пар \rightarrow кристалл при $T < T_g$, соответствует предельному переохлаждению при кристаллизации жидкой фазы на подложке и определяется ее природой. На нейтральных аморфных подложках, для которых угол смачивания жидкими островками $\theta \rightarrow 180^\circ$, температура T_g стремится к минимальному значению, а, соответственно, переохлаждение при кристаллизации к максимальному, которое составляет $\sim 0,4T_s$ и, вероятно, отвечает гомогенному зародышеобразованию.

На основании анализа совокупности имеющихся данных о размерной зависимости температуры плавления и граничной температуры построена обобщенная фазовая диаграмма «температура – размер», описывающая образование и температурную устойчивость жидкой фазы как в процессе конденсации при формировании островковых пленок, так и в уже сформированных пленках при изменении температуры и размера островков.

Исследования плавления и кристаллизации в островковых пленках однозначно свидетельствуют о размерном эффекте температурного гистерезиса плавление – кристаллизация, заключающегося в уменьшении переохлаждения при кристаллизации с уменьшением размера частиц. Ниже определенного критического размера кристаллизация происходит без переохлаждения, т. е. изменяется характер фазового перехода жидкость – кристалл, а именно из дискретного он становится непрерывным.

Поскольку переохлаждение при кристаллизации жидкости на подложке определяется непосредственно не углом смачивания, а контактным углом образующегося в ней кристаллического зародыша с подложкой, то представляется целесообразным дальнейшее изучение возможностей получения количественной связи между величиной переохлаждения и этим углом.

ГЛАВА 5

ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ И ПЕРЕОХЛАЖДЕНИЕ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ ПЛЕНКАХ

Накопленные к настоящему времени экспериментальные результаты и их анализ убедительно показывают важность знания особенностей фазовых и кинетических диаграмм в конденсированных пленках чистых веществ для целенаправленного управления механизмом их формирования, структурой и свойствами. Именно эти особенности и определяют в конечном счете области применения и интерес исследователей к конденсированным пленкам.

Сказанное не в меньшей мере актуально и применительно к пленкам сплавов, для которых без фазовых диаграмм (равновесных и метастабильных) невозможно их эффективное использование. Поэтому исследователями постоянно предпринимаются попытки по совершенствованию уже существующих и разработке новых методов исследования фазовых диаграмм. При этом обычно ведутся исследования двух типов. Одни исследования направлены на выяснение общего характера фазовой диаграммы, включая число, расположение и конкретную природу фаз, а другие – на определение температуры и состава по всем граничным линиям (поверхностям), разделяющим различные фазовые области. И зачастую исследования с использованием новых или усовершенствованных методов приводят не только к уточнению, а даже к качественному пересмотру диаграмм.

5.1. Исследование бинарных фазовых диаграмм с использованием конденсированных пленок

По исследованию пленок двухкомпонентных и более сложных материалов в литературе имеются обширные данные. Однако здесь рассматриваются лишь те экспериментальные методы и полученные с их помощью результаты, которые связаны с изучением фазовых диаграмм. При этом основное внимание уделяется тем методам, которые позволяют с использованием конденсированных пленок получать дополнительную информацию о фазовых диаграммах, построенных для массивных образцов, а также информацию о фазовых диаграммах для пленок, препарированных при определенных условиях как с учетом роли размерного эффекта, так и кинетических параметров процесса конденсации, что приобретает особое значение в связи с развитием нанопластики и нанотехнологии.

5.1.1. Метод пленок переменного состава

Среди работ по изучению пленок двухкомпонентных сплавов работа [1] занимает особое положение. В ней впервые для изучения двухкомпонентных сплавов было предложено использовать пленки пере-

менного состава, получаемые путем испарения компонентов из отдельных источников и последующей конденсации образующихся молекулярных пучков на подходящей подложке. В этих условиях на подложке формируется двухкомпонентная пленка, состав которой непрерывно изменяется от точки к точке и определяется количеством испаренных компонентов и геометрией расположения источников и подложки.

Указанный метод имеет ряд преимуществ по сравнению с методом образцов постоянного состава. Прежде всего это сокращение затрат на изготовление образцов исследуемой системы, так как в одном эксперименте на подложке получается широкий интервал концентраций данных сплавов при незначительном расходе компонентов. Метод отличается также высокой разрешающей способностью, при которой можно получать непрерывный набор сплавов, мало отличающихся по составу в соседних точках. Существенным достоинством является полное единообразие условий эксперимента для всего исследуемого интервала концентраций сплавов, исключая влияние неизбежной при исследовании образцов постоянного состава различной «предыстории» отдельных образцов как в отношении неповторимости по содержанию основных компонентов и, особенно, примесей, так и по термодинамическим и кинетическим условиям препарирования.

Метод образцов переменного состава позволяет, изменяя температуру подложки в процессе конденсации, препарировать сплавы в настолько неравновесных состояниях, которые обычными методами недоступимы, и изучать пути их приближения к равновесному состоянию.

Прежде чем перейти к рассмотрению некоторых основных результатов, полученных с использованием этого метода, а также обсуждению его последующего развития, необходимо отметить, что еще в сентябре 1944 г. до выхода книги С. А. Векшинского «Новый метод металлографического исследования сплавов» П. Л. Капица в заключении о том, следует ли секретить эту книгу или не стоит, дал следующую оценку предложенного метода [2]: «Векшинский в своей книге дает новый интересный метод исследования сплавов. Этот метод может быть применен для решения самых разнообразных задач современной металлургии. На основании этого метода можно ждать быстрого нахождения сплавов с новыми свойствами. Если мы не будем дураками, то, имея весь опыт, используем его для производственных целей ранее других. Но метод Векшинского надо рассматривать как достижение в развитии большой техники. Незачем его секретить – мы можем гордиться, что внесли этот вклад в мировую культуру». (*Примечание:* В 1946 г. за разработку нового метода получения и исследования сплавов С. А. Векшинскому была присуждена Сталинская премия.)

Этот метод получил широкое распространение в работах [3–13] для изучения двухкомпонентных и трехкомпонентных сплавов и особенно в работах школы Л. С. Палатника. При этом было получено мно-

го новых данных о влиянии кинетических параметров конденсации на формирование метастабильных состояний в пленках сплавов.

Так, в работах [3, 4] наблюдались почти «аморфные» структуры в пленках сплавов никель – железо, никель – медь, никель – марганец, алюминий – бериллий при конденсации на холодную подложку. На электронограммах от этих сплавов обнаруживаются либо диффузные ореолы, либо сплошной фон. Если же конденсация производилась на горячую подложку, то пленки этих сплавов имели типичную кристаллическую структуру, хотя и в этом случае также могут наблюдаться отклонения в фазовом составе от равновесной диаграммы. Так, в пленках систем железо – никель и железо – марганец [3], полученных при температурах 1070 К и 770 К соответственно, фазовый состав сплавов не отвечает равновесному.

В работе [5] наблюдалось стеклообразное состояние в пленках сплавов олово – селен, цинк – селен, кадмий – селен и серебро – селен, богатых селеном, а также образование метастабильных кристаллических модификаций $\alpha\text{Ag}_2\text{Se}$ и CdSe в соответствующих бинарных сплавах. При изучении пленок переменного состава бинарных систем серы с медью, серебром, кадмием, цинком, индием, свинцом, оловом, германием, висмутом и сурьмой также было обнаружено [6] стеклообразное состояние в богатых серой пленках. По рентгенографическим данным [6] были построены метастабильные диаграммы сплавов систем олово – сера и медь – сера.

При исследовании сплавов сурьма – цинк переменного состава было обнаружено [7], что чем ниже температура подложки при конденсации, тем более высокотемпературные формы фиксируются в пленках в виде метастабильных фаз. Последующий отжиг при 570 К и медленное охлаждение приводят в состояние равновесия все участки пленок цинк – сурьма переменного состава.

Образование метастабильных соединений и отклонение от фазового состава имеют место и в случае трехкомпонентных сплавов. Так, при конденсации на подложку при комнатной температуре сплавов алюминий – медь – магний [8] наблюдалось образование метастабильных соединений Al_xCuMg_2 и Al_xCuMg , распадающихся при последующем отжиге. В работах [8, 9] показано, что приведение пленок сплавов переменного состава в состояние, близкое к равновесному, может быть достигнуто либо отжигом образцов, либо конденсацией металлов на горячую подложку.

Рассмотренные результаты относятся в основном к пленкам с толщиной более 1000 Å, когда фазовый размерный эффект уже не проявляется и наблюдаемые отклонения в фазовом состоянии обусловлены в основном кинетикой процесса конденсации, т. е. являются неравновесными.

При исследовании конденсированных пленок ряда сплавов получены также многочисленные экспериментальные данные об образовании метастабильных пересыщенных растворов. Обычно степень пересыщения увеличивается с понижением температуры подложки в процессе конденсации и с увеличением скорости осаждения, что свидетельствует о кинетической природе этого явления. Так, зависимость максимальной растворимости серы в кадмии от скорости конденсации, полученная [10] при исследовании пленок сплавов Cd – S переменного состава толщиной до 100 мкм, препарированных на стеклянной подложке при температуре 290 К, указывает на то, что при больших скоростях конденсации предельная растворимость достигает ~ 18 ат. % S при практически полной нерастворимости в массивных образцах.

Подобные результаты были получены и на пленках переменного состава систем Zn – S, Zn – Se, Cd – Se, Sb – Se и других [10, 11]. Такие пересыщенные растворы являются сильно неравновесными, поэтому наблюдается их распад в процессе выдержки при комнатной температуре после завершения конденсации. При этом в тех случаях, когда процесс распада сопровождается увеличением объема, т. е. возникновением снимающих напряжений, в определенных концентрационных интервалах наблюдается рост нитевидных и конусообразных кристаллов металла, на основе которого формируется пересыщенный раствор. Так, в работах [11, 12] обнаружен и был детально исследован рост нитевидных кристаллов кадмия в системах Cd – S и Cd – Se, а также рост нитевидных кристаллов сурьмы в конденсатах Sb – Se после старения в течение 2–5 лет при комнатной температуре.

Наряду с формированием метастабильных пересыщенных растворов в толстых конденсатах имеются исследования, в которых показано, что с уменьшением толщины для сплошных и размера островков для островковых конденсатов наблюдается увеличение растворимости, обусловленное размерным эффектом. Одной из первых работ такого типа является [13], в которой электронографически исследованы изотермические сечения фазовой диаграммы Al – Cu в пленках различной толщины. При этом было показано, что уменьшение толщины пленок приводит к понижению температур фазовых превращений и к увеличению предельной растворимости меди в алюминии. Так, для пленок толщиной 25 нм температура эвтектики оказывается на 28 К ниже, чем для массивных образцов, а предельная растворимость меди в алюминии увеличивается до 18 масс. % по сравнению с 5,7 масс. % в массивных образцах (рис. 5.1). В работах [14, 15] на основании измерений параметра решетки было показано, что концентрация кислорода, растворенного в тонких пленках ванадия, препарированных в вакууме 10^{-5} – 10^{-8} мм рт. ст., растет с уменьшением их толщины и достигает ~ 20 ат. % при минимальных тол-

пинах 10–20 Å. В массивных образцах максимальная растворимость кислорода в ванадии достигает лишь 3,2 ат. % при 1270 К.

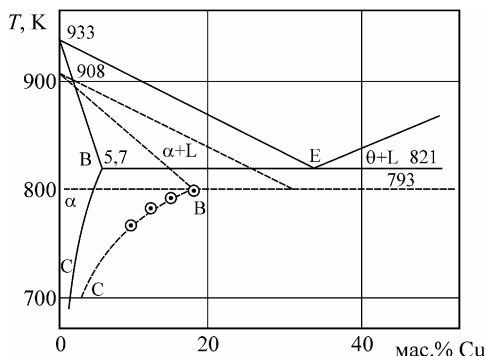


Рис. 5.1. Часть фазовой диаграммы системы Al – Cu. Сплошные линии – для массивных образцов [22], штриховые – для пленок толщиной 25 нм [13]

В пленках сплавов Ag – Ga и In – Au [16] электронографическим методом также было обнаружено увеличение растворимости по сравнению с массивными образцами. Так, в пленках сплавов Ag – Ga растворимость серебра в галлии втрое превышает известные значения, а растворимость золота в индии составляет ~10 мас. % при отсутствии растворимости в массивных образцах.

В работе [17] проведено исследование растворимости в тонких пленках Ag – Cu переменного состава, препарированных в вакууме при давлении остаточных газов 10^{-7} – 10^{-9} мм рт. ст. при безмасляной откачке. Серебро и медь (очистка 99,99 %) испарялись одновременно из молибденовых испарителей и конденсировались на углеродной пленке, которая наносилась на сколы монокристаллов KCl непосредственно перед конденсацией металла. На полученные пленки Ag – Cu переменного состава дополнительно конденсировалась тонкая углеродная пленка для предотвращения возможного окисления при выносе их на воздух. В результате проведенных электрографических исследований было получено, что для пленок сплавов толщиной 270 Å предельная растворимость меди в серебре составляет ~6 ат. %, а для пленок толщиной 70 Å – 15–17 ат. %, в то время как для массивных сплавов она равна лишь 0,35 ат. % Cu при 290 К.

Метод образцов переменного состава применялся и применяется не только для изучения резко неравновесных состояний, но и для исследования равновесных состояний сплавов. Впервые этот метод был применен для построения диаграммы состояния индий –

свинец в работе [18] и распространен на получение пленок трехкомпонентных систем.

В работе [9] этот метод использовался для построения топологической структуры фазовых диаграмм трехкомпонентных сплавов свинец – висмут – медь, свинец – висмут – серебро и свинец – висмут – сурьма (рис. 5.2). Сплавы получались путем конденсации на подложке при 370–390 К. По рентгеновским данным была установлена структура изотермических сечений фазовых диаграмм этих сплавов (рис. 5.2) и показано, что для сплавов, близких по составу к бинарным, обнаруживается хорошее соответствие известным в литературе диаграммам равновесия. Кроме того не были обнаружены отклонения от правила фаз Гиббса и от правила о соприкасающихся областях разделения фаз. Определение топологической структуры изотермических сечений диаграмм состояния производилось и в случае более сложных систем [19].

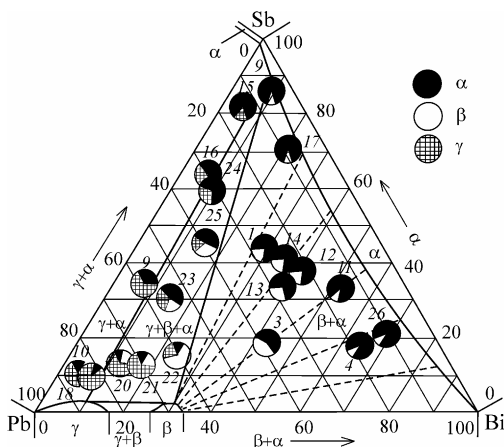


Рис. 5.2. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Pb – Bi – Sb [9]

При использовании метода образцов переменного состава необходимо учитывать, что в вакуумных конденсатах возможно образование нехарактерных для массивных образцов состояний. При этом следует различать состояния, связанные с фазовым размерным эффектом, которые являются термодинамически равновесными при данном характерном размере, и состояния, обусловленные кинетикой конденсации и роста пленок в неравновесных условиях. К недостаткам метода следует отнести также то, что он позволяет в одном эксперименте получать только изотермическое сечение фазовой диаграммы или ее части.

5.1.2. Применение пленок переменного состава и переменного состояния для изучения бинарных фазовых диаграмм

Исходя из изложенного, очевидна была разработка методов исследования фазовых диаграмм в конденсированных пленках, которые позволяли бы по возможности реализовать фазовую диаграмму исследуемой системы на одном образце и проследить за ее изменением с уменьшением толщины пленок. Этим требованиям в значительной мере удовлетворяет метод, основанный на изучении конденсированных пленок переменного состава и переменного состояния и представляющий дальнейшее развитие метода Векшинского [1]. Указанный метод реализован путем использования пленок бинарных сплавов, получаемых как одновременной, так и последовательной конденсацией компонентов.

5.1.2.a. Метод одновременной конденсации компонентов

Идея метода состоит в следующем [20] (рис. 5.3). Если вести испарение компонентов из двух независимых линейчатых источников, расположенных параллельно подложке по ее длине и между собой, то при конденсации молекулярных пучков на прямоугольной плоской подложке будет формироваться пленка, состав которой непрерывно изменяется от точки к точке. При этом линии равной концентрации располагаются по длине подложки параллельно проекциям испарителей. Если после прекращения конденсации вдоль подложки с пленкой создать градиент температур в необходимом интервале, то это даст возможность получить, наряду с непрерывно изменяющимся набором составов сплавов по ширине подложки, набор состояний этих сплавов по ее длине, т. е. на одной подложке сразу получить непрерывный набор состояний сплавов, соответствующих заданному интервалу концентраций и температур.

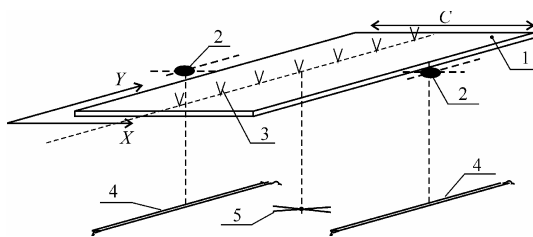


Рис. 5.3. Схема приготовления пленок переменного состава и переменного состояния [20] (1 – подложка, 2 – датчики толщины, 3 – термомпары, 4 – испарители компонентов, 5 – испаритель углерода)

Выбирая надлежащим образом количество испаренных компонентов и геометрию взаимного расположения испарителей и подложки, а интервал температур между концами подложки от комнатной до

температуры плавления более тугоплавкого компонента, можно получить на одном образце непрерывный набор состояний сплавов, отвечающий практически всей или заданной области диаграммы.

Впервые указанный метод экспериментально был реализован [20] на примере бинарной системы висмут – олово. В дальнейшем были исследованы и другие системы [21].

При этом первоначально для исследований с использованием конденсированных пленок переменного состава и переменного состояния в работах [20, 21] были выбраны простейшие и хорошо изученные на массивных образцах бинарные системы с различными типами диаграмм состояния: висмут – сурьма (диаграмма типа сигары), висмут – олово (диаграмма эвтектического типа) и висмут – свинец (диаграмма с эвтектикой и перитектикой).

Пленки сплавов переменного состава получали одновременной конденсацией чистых компонентов на подложке при температуре $T = 300$ К в вакууме $10^{-7} - 10^{-8}$ мм рт. ст., создаваемом системой безмасляной откачки. Компоненты испарялись из независимых линейчатых источников в виде лодочек из тантала, расположенных параллельно друг другу и подложке по ее длине. Подложкой служила полированная пластина из нержавеющей стали размером $3 \times 60 \times 200$ мм, на которую конденсировалась химически инертная к компонентам сплавов аморфная пленка углерода толщиной 20–30 нм. Количество конденсированных компонентов определялись при помощи двух кварцевых датчиков. После прекращения конденсации без нарушения вакуума вдоль подложки создавался градиент температур в интервале 300–700 К, и в таком состоянии пленки выдерживались для установления локального термодинамического равновесия по их толщине.

Оценки необходимого времени выдержки для моно- и поликристаллических пленок различной толщины и с различным размером зерен показали, что выдержка пленок сплавов переменного состава толщиной $10^2 - 10^4$ нм в течение 1–2 часов достаточна для установления термодинамического равновесия по толщине [47].

В исходном состоянии после прекращения конденсации при $T = 300$ К пленки внешне являются однородными по всей поверхности подложки, а после установления вдоль последней градиента температур и выдержки в этом состоянии в вакууме в пределах указанного времени на ней обнаруживаются области, разделенные четкими границами. Установлено, что положение границ сохраняется после охлаждения подложки до комнатной температуры и извлечения ее на воздух, воспроизводимо при изменении толщины в пределах $10^2 - 10^4$ нм и определяется только концентрациями компонентов и температурой во время выдержки. На рисунках 5.4 и 5.5 показаны снимки подложки с пленками переменного состава и переменного состояния систем Bi – Sb, Bi – Sn, Bi – Pb.

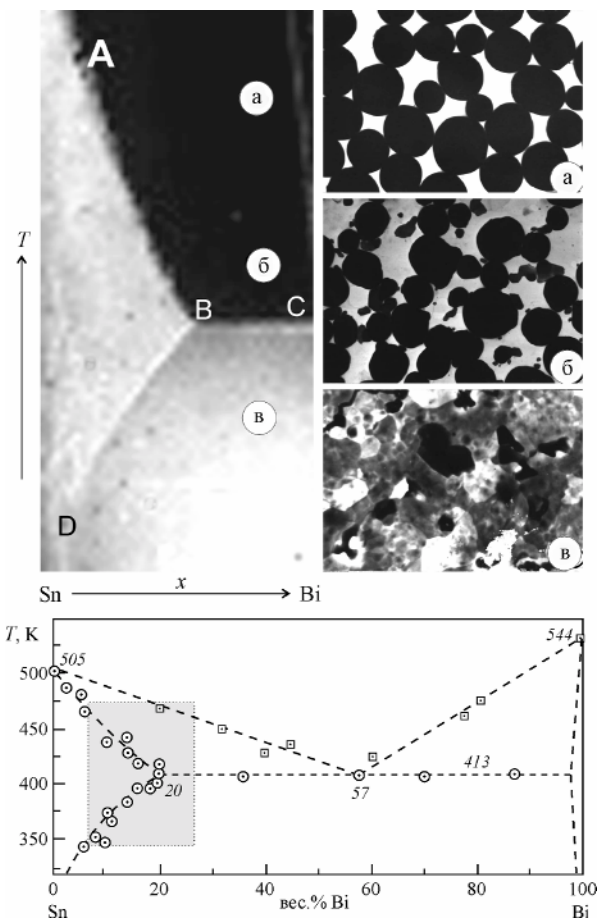


Рис. 5.4. Фотография ($\times 1$) подложки с пленкой переменного состава и переменного состояния, электронно-микроскопические снимки с отмеченных участков (а, б, в) ($\times 20000$) и фазовая диаграмма системы Sn – Bi [20] для пленок толщиной 10^2 – 10^5 нм (\circ – метод электронно-зондового микроанализа, \square – расчетный метод, пунктирные линии – данные для массивных образцов). Фотография подложки соответствует выделенному участку диаграммы

Микроскопическими исследованиями структуры пленок сплавов установлено, что в пределах областей, разделенных границами, пленки имеют различную микроструктуру, соответствующую состоянию сплава (рис. 5.4 а, б, в). Границы между областями с раз-

личной микроструктурой наблюдаются именно благодаря отличиям в светорассеянии соответствующих участков пленки с разным поверхностным рельефом.

Микроскопические и рентгеновские исследования структуры пленок сплавов переменного состава и состояния в различных областях позволили идентифицировать эти области и границы между ними в соответствии с диаграммами состояния изученных систем.

Система Sn – Bi (рис. 5.4). Линия BC – эвтектическая температура, AB – линия солидуса сплавов Bi – Sn, богатых Sn; а DB отвечает переходу от твердого раствора на основе олова к двухфазной области.

Система Bi – Sb (рис. 5.5). Границы AB и AC отвечают линиям солидуса и ликвидуса в пленках сплавов. Поскольку при приближении к температуре ликвидуса количество кристаллической фазы плавно уменьшается, а жидкой – увеличивается и различия в микроструктуре пленок выше и ниже этой температуры незначительны, то положение границы раздела однофазной (жидкой) и двухфазной (кристаллической и жидкой) областей визуально не обнаруживается и определяется лишь по данным микроскопии (пунктир AC на рис. 5.5).

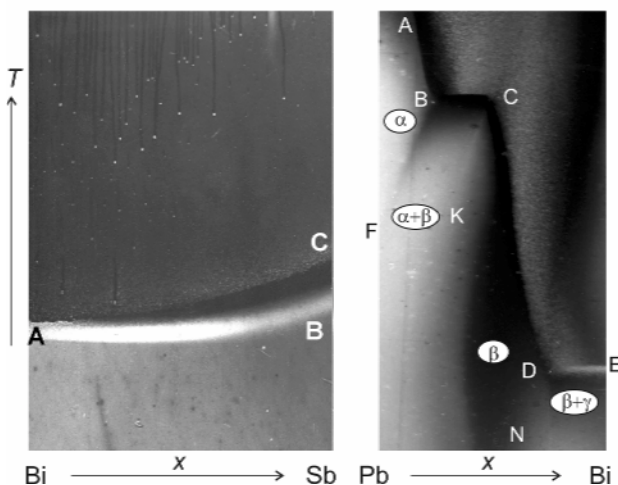


Рис. 5.5. Фотография ($\times 1$) подложек с пленками сплавов переменного состава и переменного состояния систем Bi – Sb (а) и Pb – Bi (б) [21]

Система Pb – Bi (рис. 5.5). Границы BC и DE – перитектическая и эвтектическая температуры соответственно. Область левее ABF – твердый раствор на основе свинца (α -фаза). BF и СК ограничивают двухфазную область из α - и β -фаз (β -фаза Pb_3Bi); между СК и CDN –

β -фаза, а правее DN – двухфазная область $\gamma + \beta$ (γ -фаза – твердый раствор на основе висмута).

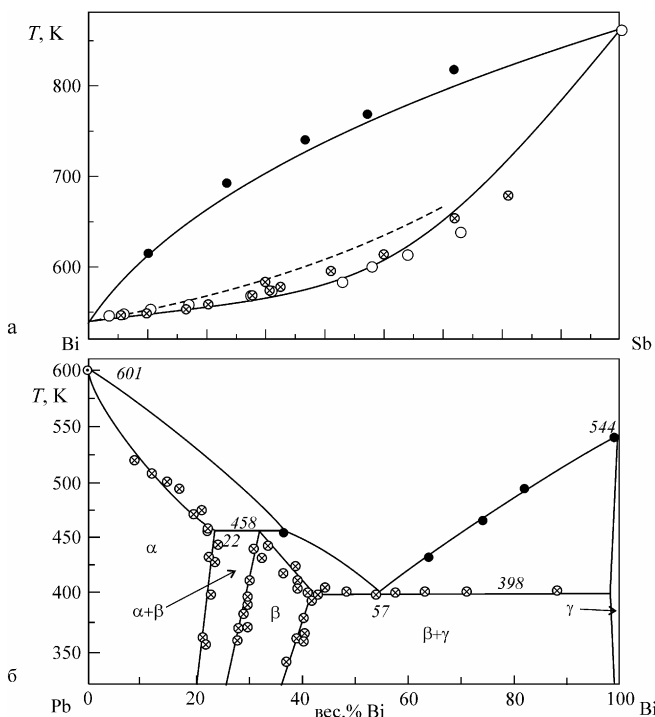


Рис. 5.6. Фазовые диаграммы систем Bi – Sb (а) и Pb – Bi (б) в пленках толщиной 10^2 – 10^4 нм (● – расчетный метод; ○ – рентгеновский микроанализ, ⊗ – рентгеновская дифрактометрия; сплошные линии – данные для массивных образцов)

Таким образом, использование пленок переменного состава и состояния позволяет в одном эксперименте получить практически всю диаграмму состояния в двухкомпонентной системе или ее часть в необходимом для дальнейших исследований масштабе. Для построения фазовой диаграммы этим методом, кроме измерения температуры в заданных точках пленок на подложке и их фазового анализа, необходимы знания концентрации компонентов по границам раздела наблюдаемых областей. Для этого использовались расчетный метод, основанный на определении состава в заданной точке подложки по количеству сконденсированных чистых компонентов в сочетании с функциями распределения последних на подложке, метод рентгеновского

спектрального и рентгенорадиометрического энергодисперсионного микроанализа, а также метод, основанный на определении зависимости периода кристаллической решетки сплава от концентрации.

На рис. 5.4 и 5.6 приведены полученные в [20, 21] по описанной методике фазовые диаграммы конденсированных пленок систем Sn – Bi, Bi – Sb и Pb – Bi, сравнение которых с данными [21] показывает, что для пленок сплавов толщиной 10^2 – 10^4 нм фазовые диаграммы соответствуют аналогичным диаграммам для массивных образцов.

5.1.2.б. Метод последовательной конденсации компонентов

В рассмотренном методе исследования фазовых диаграмм с использованием конденсированных пленок переменного состава и переменного состояния, получаемых путем одновременной конденсации компонентов, налагаются строгие ограничения на постоянство скорости конденсации компонентов для обеспечения неизменности состава пленок в каждой точке на подложке в процессе их получения. Кроме того, вследствие резкой закалки в процессе конденсации пленок сплавов при фиксированной температуре подложки возможно формирование промежуточных метастабильных фаз, которые в дальнейшем могут претерпевать превращения и затруднять интерпретацию наблюдаемого распределения фаз при установившемся изменении температуры вдоль подложки.

Исходя из этого, в работах [23–25] был предложен иной способ реализации указанного метода, основанный на использовании пленок переменного состава, получаемых путем последовательной, а не одновременной, конденсации чистых компонентов с последующим созданием вдоль подложки градиента температур.

Принцип метода заключается в следующем. Если на прямоугольную плоскую подложку конденсировать пленку одного компонента таким образом, чтобы толщина непрерывно изменялась по ширине подложки и линии равной толщины были параллельны ее длине, а затем на нее без нарушения вакуума сразу конденсировать пленку второго компонента подобной геометрии также с применением линейчатого испарителя, то соотношение компонентов в такой двухслойной пленке будет меняться по ширине подложки непрерывно в соответствии с изменением их толщины при параллельности линий равной концентрации длине подложки. Если после прекращения конденсации вдоль подложки создать градиент температур в необходимом интервале путем нагрева одного ее конца и охлаждения другого, то в такой двухслойной пленке со временем произойдет гомогенизация состава по толщине без заметного выравнивания состава в плоскости подложки. В результате на подложке получается набор состояний сплавов при непрерывном изменении их состава и температуры по ширине и длине ее соответственно.

Для реализации указанных соображений были выбраны системы свинец – олово и индий – висмут. Такой выбор обусловлен следующими обстоятельствами. Свинец и олово образуют простейшую диаграмму состояния эвтектического типа при ограниченной растворимости в твердом состоянии. Эвтектика наблюдается при 61,9 масс. % олова и имеет температуру плавления 458,3 К [22]. Диаграмма состояния индий – висмут характеризуется тремя соединениями: In_2Bi , In_3Bi_2 , InBi , из которых InBi и In_3Bi_2 образуются по перитектическим реакциям, соединение InBi плавится конгруэнтно.

Двухслойные образцы свинец – олово и индий – висмут препарировались в вакууме $5 \cdot 10^{-7}$ – $5 \cdot 10^{-8}$ мм рт. ст, создаваемом при помощи безмасляной системы откачки. Для испарения использовались олово, свинец, индий и висмут чистотой 99,99 %. Геометрия экспериментов, а именно взаимное расположение испарителей и подложек, была такой, как и при препарировании бинарных пленок путем одновременной конденсации компонентов. Между испарителями и подложкой находились подвижные экраны, позволяющие наносить двухслойные пленки соответствующих металлов путем последовательной конденсации. Были препарированы двухслойные пленки свинец – олово, для которых в каждой точке подложки соотношение толщин соответствовало эвтектическому составу (61,9 масс. % и 38,1 масс. % Pb), а также пленки заэвтектического состава, т. е. с содержанием олова более 62 масс. %.

В случае двухслойных пленок индий – висмут геометрия эксперимента и количества испаренных металлов выбирались так, чтобы обеспечить изменение концентрации по ширине подложки в интервале 40–70 масс. % висмута, т. е. в интервале существования соединений In_2Bi , In_3Bi_2 , InBi . Для исключения проявления фазового размерного эффекта препарировались пленки толщиной более 100 нм.

После прекращения конденсации без нарушения вакуума один конец подложки с нанесенной на нее двухслойной пленкой нагревался до 500–550 К, а другой поддерживался при комнатной температуре. После установления стационарного распределения температуры вдоль подложки нагрев выключался, и она охлаждалась до комнатной температуры. При этом на образцах двухслойных пленок свинец – олово эвтектического состава визуально отчетливо наблюдается по всей ширине подложки перпендикулярно ее длине граница, выше которой произошло плавление пленки (рис. 5.7а).

Выше этой температуры микроскопически наблюдаются изолированные сферические частицы, а ниже пленка является сплошной поликристаллической. Значение температуры этой границы соответствует эвтектической температуре T_e в системе свинец – олово. Видно также, что в процессе нагрева подложки до установления стационар-

ного распределения температуры эта граница смещалась, увлекая за собой капли образующегося расплава. Так как в двухслойных пленках плавление начинается в зоне их контакта [23], то при сравнительно быстром нагреве таких пленок свинец – олово обнаруживается остановка отдельных капель расплава, увлекаемых движущейся границей плавления при температуре плавления олова (рис. 5.7).

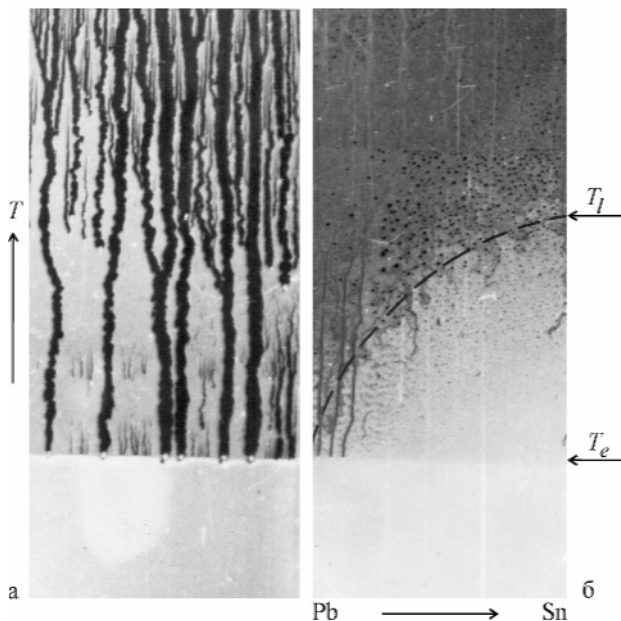


Рис. 5.7. Фотографии ($\times 1$) двухслойной пленки свинец – олово постоянного (эвтектического) (а) и переменного (заэвтектического) (б) составов на подложке с градиентом температур [25]

Для того, чтобы убедиться, что наблюдаемая граница плавления в двухслойных пленках соответствует эвтектической температуре в системе свинец – олово, были проведены следующие эксперименты. С использованием системы разделительных экранов в одном эксперименте на одну половину подложки по ее длине были конденсированы последовательно пленки свинца и олова с соотношением толщин, отвечающих эвтектическому составу, а на другую – пленка эвтектического сплава путем одновременной конденсации свинца и олова. После установления стационарного распределения температуры вдоль подложки, границы, разделяющие жидкое и кристаллическое состояния на обоих типах пленок, являются продолжением

друг друга, т. е. полностью совпадают и равны эвтектической температуре $T_e = 456$ К.

В двухслойных пленках свинец – олово заэвтектического состава (рис. 5.7б) наряду с границей, соответствующей эвтектической температуре, видна несколько размытая граница, разделяющая области жидкой фазы и двухфазной области сосуществования жидкой фазы и кристаллов на основе олова. Эта граница, как показали микроскопические исследования, соответствует линии ликвидуса T_l заэвтектических сплавов, богатых оловом.

Приведенные данные показывают, что исследование двухслойных пленок, полученных путем последовательной конденсации компонентов, образующих простейшую диаграмму состояния эвтектического типа, дает информацию не только об эвтектической температуре, но и позволяет визуализировать на одном образце необходимую часть диаграммы плавкости. Использование таких пленок, вероятно, может оказаться достаточно информативным в случае наличия нескольких эвтектических или перитектических температур на диаграммах плавкости, т. е. для более сложных диаграмм состояния.

Указанные возможности наглядно проявляются в случае двухслойных пленок индий – висмут. На образцах двухслойных пленок после установления стационарного распределения температур (рис. 5.8а) наблюдаются четыре границы, расположенные перпендикулярно длине подложки, а именно АВ (344), CD (362), EF (366) и НК (382 К), между которыми располагаются еще три границы (СВ, ED, GHF), идущие вдоль линий равных концентраций. Расчет и экспериментальное определение концентраций при помощи рентгеноспектрального анализа показали, что линия равной концентрации СВ соответствует составу In_2Bi , ED – In_3Bi_2 , GHF – InBi . Наблюдаемое на образцах (рис. 5.8а) некоторое отклонение линий равных концентраций от прямых, параллельных длине подложки, связано с конечным размером испарителей.

Микроскопические исследования показали, что ниже линии ABCDEFHK пленки являются сплошными поликристаллическими. В областях ABC, CDE, EFG пленки являются двухфазными, они состоят из сферических частиц жидкой фазы и частиц кристаллической фазы, резко отличающихся в этих областях по своей огранке. Левее и выше линии ACEG пленки состоят только из сферических частиц жидкой фазы. Рентгенодифрактометрически после плавления и охлаждения до комнатной температуры в соответствующих областях обнаружены соединения In_2Bi , In_3Bi_2 , InBi .

На рис. 5.8б для сравнения приведена фотография пленок сплавов индий – висмут переменного состава и переменного состояния, полученных путем одновременной конденсации индия и висмута на подложке с последующим созданием вдоль нее необходимого распределе-

ния температур. На этих образцах (рис. 5.8б) также видны при соответствующих температурах и концентрациях четыре четкие температурные границы (AB, CD, EF, HK), перпендикулярные длине подложки.

Проведенные исследования и их анализ показывают, что границы, наблюдаемые на образцах двухслойных пленок переменного состава после выдержки их на подложке с заданным распределением температур, отвечают эвтектическим (AB и HK) и перитектическим (CD и EF) температурам фазовой диаграммы индий – висмут (рис. 5.8в). Это свидетельствует о том, что использование двухслойных конденсированных пленок позволяет визуализировать основные контуры бинарной диаграммы плавкости.

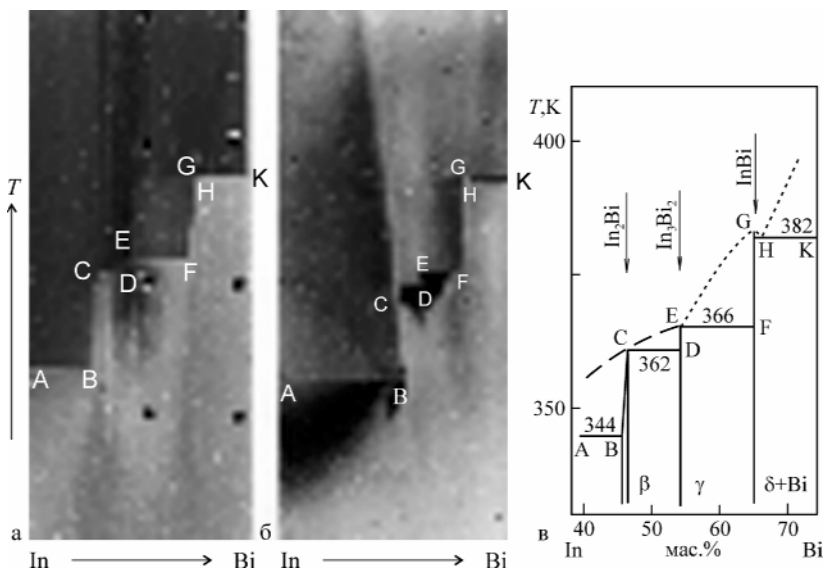


Рис. 5.8. Фотографии ($\times 1$) пленок переменного состава и состояния, полученных путем последовательной (а) и одновременной (б) конденсации компонентов, и соответствующая часть фазовой диаграммы индий – висмут (в) [25]

Обсуждая возможности применения двухслойных пленок для изучения диаграмм плавкости необходимо отметить следующее обстоятельство. В процессе нагрева двухслойных пленок и последующей выдержки их при установившемся распределении температуры вдоль подложки происходят диффузионные процессы, приводящие к гомогенизации в направлении, перпендикулярном подложке, и в плоскости подложки. Для оценки этих процессов можно вос-

пользоваться соотношением $x^2 \approx 2Dt$, в котором x – характерное расстояние (размер области гомогенизации), D – коэффициент взаимной диффузии в рассматриваемой системе и τ – время.

Так, при $\tau = 3 \cdot 10^2$ с для системы индий – висмут при $D = 2 \cdot 10^{-5}$ см²/с при 350 К размер области в жидком состоянии, в пределах которой должна произойти гомогенизация, составит $x \approx 1,1 \cdot 10^{-1}$ см (при градиенте концентрации по ширине подложки $dc/dx \approx 0,5$ %/мм). Однако в результате плавления в силу того, что расплав не смачивает углеродный подслоя, нанесенный предварительно на подложку, пленка разбивается на отдельные изолированные капли, примерно в три раза по размерам превышающие толщину пленки. В этом случае уже гомогенизация будет определяться наиболее медленным процессом – диффузией атомов индия и висмута по поверхности углеродной подложки. Если принять для коэффициента поверхностной гетеродиффузии $D_s \approx 10^{-10}$ см²/с, то при том же времени характерное расстояние $x \approx 2,5 \cdot 10^{-4}$ см. Следовательно, это заметно не скажется на положении границ плавления и перераспределении компонентов по подложке. Диффузионные процессы будут протекать и ниже температуры плавления. Так, несколько ниже температуры плавления эвтектики индий – In_2Bi при том же времени и $D_s \approx 3 \cdot 10^{-12}$ см²/с характерное расстояние $x \approx 5 \cdot 10^{-5}$ см, что не существенно. Эти оценки показывают, что в пределах разумно выбранного времени выдержки при установленном распределении температур в двухслойных пленках толщиной (10^{-3} – 10^{-5}) см существенного изменения наблюдаемых основных контуров диаграммы плавкости не произойдет.

Таким образом, из приведенных результатов и их анализа следует, что использование двухслойных конденсированных пленок, полученных путем последовательной конденсации чистых компонент, позволяет не только определять эвтектическую температуру в случае эвтектических диаграмм простейшего типа, но и визуализировать основные контуры диаграммы плавкости и для более сложных бинарных фазовых диаграмм.

5.1.2.в. Фазовые диаграммы для пленок двухкомпонентных сплавов

Дальнейшее развитие метод образцов переменного состава и переменного состояния, основанный на использовании пленок переменного состава, препарированных как путем одновременной, так и путем последовательной конденсации соответствующих компонентов при испарении их из независимых источников, получил в работах [26–28]. В качестве объектов исследования были выбраны двухкомпонентные системы свинец – индий, золото – олово и золото – свинец, имеющие фазовые диаграммы различного типа, в том числе и достаточно сложные с несколькими химическими соединениями.

Диаграмма состояния индий – свинец [22, 29] характеризуется двумя перитектическими реакциями, в результате которых образуется при 432 К и 12 ат. % свинца α -In – твердый раствор свинца в индии и при 446 К и 25 ат. % свинца – α_1 -фаза с гцк-структурой и α -Pb – твердый раствор индия в свинце. Фазовая диаграмма золото – свинец [22, 30] характеризуется существованием трех химических соединений: Au_2Pb , $AuPb_2$ и $AuPb_3$, которые образуются в результате перитектических реакций при сравнительно невысоких температурах. Однако для соединения $AuPb_3$ значение перитектической температуры окончательно не определено. Отмечается лишь, что эта температура близка к эвтектической для $AuPb_3 + Pb$. В системе золото – олово [22] при содержании олова более 40 ат. % существуют также три химических соединения. Соединение $AuSn$ плавится конгруэнтно, а $AuSn_2$ и $AuSn_4$ образуются в результате перитектических реакций. В литературе [31] указывается также на возможность образования метастабильных фаз в этих системах, например, соединения $AuPb$ в тонких пленках.

Такой выбор объектов, как отмечается в [27, 28], обусловлен как методическими соображениями, так и стремлением получить дополнительную информацию по фазовому составу для систем с имеющимися неоднозначностями и выяснением возможностей метода.

Исследования двухслойных пленок индий – свинец показало, что на образцах этой системы в двухслойных пленках после выдержки в поле с температурным градиентом линии солидуса и ликвидуса визуально наблюдаются значительно слабее, чем в пленках системы висмут – индий, и практически не проявляются фазовые границы в твердом состоянии. Это, вероятно, связано с незначительным отличием в рассеянии света образующимися в этой системе фазами. Однако данные рентгенодифрактометрических исследований показали полное соответствие наблюдаемого фазового состояния известной диаграмме и позволили получить более полные данные о концентрационной зависимости параметров решетки для этой системы при комнатной температуре (рис. 5.9).

В пленках золото – олово, как полученных путем последовательной, так и путем одновременной конденсации, отчетливо наблюдаются концентрационные и температурные интервалы существования соединений $AuSn_4$, $AuSn_2$ и $AuSn$. Однако в отличие от известной диаграммы (рис. 5.10а) соединение $AuSn_4$ образуется не по перитектической реакции при 525 К, а плавится конгруэнтно при 530 К, образуя эвтектики с оловом и соединением $AuSn_2$ с температурами 490 и 525 К соответственно (рис. 5.10б).

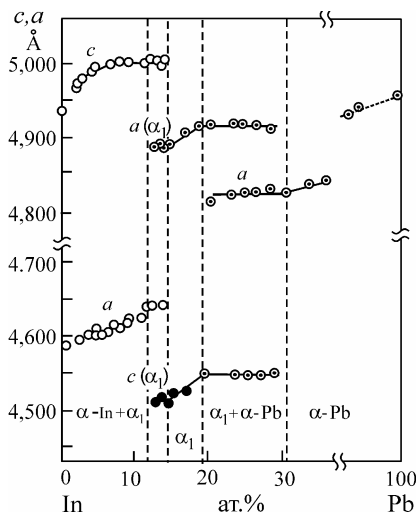


Рис. 5.9. Концентрационная зависимость параметров решеток фаз, образующихся в системе индий – свинец [24]

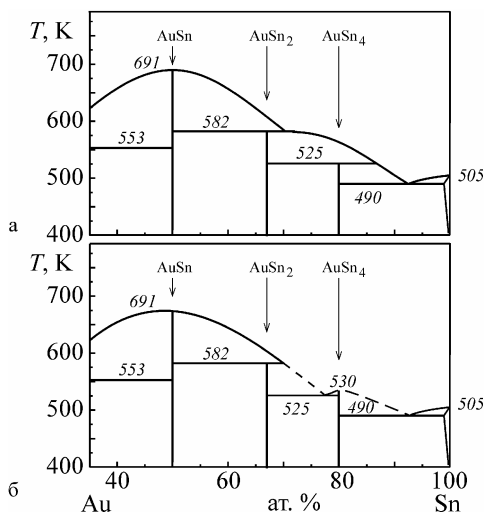


Рис. 5.10. Часть известной фазовой диаграммы системы золото – олово для массивных образцов (а) [22] и полученной с использованием пленок переменного состава и переменного состояния (б) [24]

Аналогично в пленках золото – свинец хорошо выявляется существование соединений Au_2Pb , $AuPb_2$ и $AuPb_3$. Выполненные исследования показывают, что соединение $AuPb_2$ образуется не по перитектической реакции при 527 К, а плавится конгруэнтно при 529 К и образует эвтектики Au_2Pb и $AuPb_3$ с температурами 527 и 496 К. Соединение $AuPb_3$, на образование которого указывается в [30], плавится конгруэнтно при 504 К.

Анализ приведенных данных показывает, что использование двухслойных пленок, полученных путем последовательной конденсации компонент, позволяет в сочетании с пленками переменного состава и состояния, препарируемыми путем одновременной конденсации компонент, визуализировать и достаточно просто выявить основные контуры бинарных фазовых диаграмм. Особенно информативным и наглядным рассматриваемый метод является для изучения диаграмм плавкости.

5.1.3. Размерный эффект в бинарных фазовых диаграммах

Использование конденсированных пленок переменного состава и переменного состояния бинарных сплавов позволяет не только визуализировать фазовую диаграмму, но и исследовать фазовые превращения при малых толщинах, при которых возможно проявление фазового размерного эффекта. Для повышения точности измерений и исключения влияния случайных факторов в работе [32] был использован дифференциальный метод, позволяющий определять положение границ фазовых превращений в тонких пленках (толщиной менее 100 нм) относительно соответствующих границ для толстых пленок (более 10^3 нм). Для этого на подложку, разделенную системой экранов, одновременно конденсировались толстые слои переменного состава (на одну половину) и тонкие (на другую половину) необходимой толщины. В результате после создания вдоль подложки перепада температур и необходимой выдержки можно было визуально наблюдать смещение соответствующей температуры, например эвтектической (T_e), и определять величину сдвига ΔT_e по отношению к значениям для толстых пленок.

Аналогичные изменения с уменьшением толщины пленок наблюдаются для перитектической температуры T_p , а также для температуры, соответствующих линиям ликвидуса и солидуса. Зависимости температур T_e и T_p от толщины пленок сплавов $Bi - Sn$ и $Bi - Pb$ приведены на рис. 5.11, сравнение которых с данными по плавлению малых частиц соответствующих чистых металлов показывает, что для пленок сплавов величины ΔT_e оказываются примерно такими же, как и значения ΔT_s чистых металлов при соответствующих толщинах пленок (размерах частиц). Сдвиг перитектической температуры ΔT_p оказывается существенно больше значений ΔT_e и ΔT_s , и эта

разность увеличивается с уменьшением толщины пленок. Так, для массивных образцов сплавов Bi – Pb разность между температурами эвтектики и перитектики $\Delta T_{pe} = T_p - T_e$ составляет 60 К, для пленок толщиной 50 нм – 54 К, 25 нм – 42 К и 10 нм – 35 К. Несмотря на качественный характер такого сравнения (сравниваются результаты различных экспериментов: для чистых металлов величины T_s отнесены к размерам частиц, а для пленок сплавов – к толщинам пленок), оно тем не менее указывает на возможность перехода от диаграммы перитектического типа к эвтектической диаграмме при толщинах пленок менее 10 нм.

Для количественного анализа зависимостей $T_e(h)$ и $T_p(h)$ использовано выражение (1.9) для понижения температуры плавления образцов малых размеров [36], в соответствии с которым для пленки толщиной h коэффициент формы $K = 2$.

Из экспериментальных данных (рис. 5.11) с учетом (1.9) следует, что как для эвтектики, так и для перитектики величина изменения поверхностной энергии при плавлении $\Delta\Omega$ зависит от толщины пленки и значительно превышает значение для чистых компонентов: например, для пленок Bi – Sn толщиной 10 нм $\Delta\Omega = 300$ эрг/см², а для чистых Bi и Sn при плавлении $\Delta\Omega \approx 80$ эрг/см² [34].

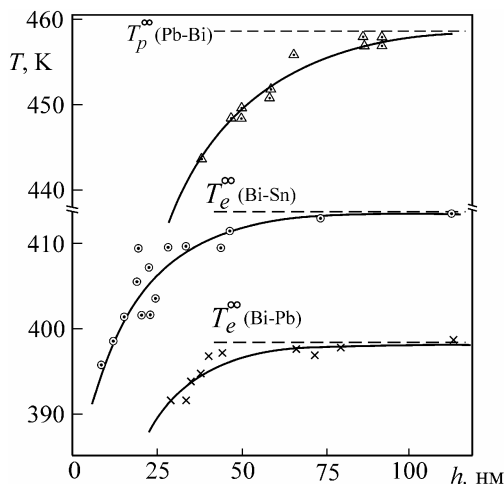


Рис. 5.11. Зависимости эвтектической и перитектической температур от толщины для пленок систем Bi – Sn и Pb – Bi [21]

Такое различие, вероятно, как и в случае плавления сплошных пленок чистых металлов на подложке [35], обусловлено тем, что от-

ношение площади поверхности к объему пленки A/V благодаря развитости поверхности больше, чем $2/h$, а величина σ_s представляет собой усредненное значение для двух поверхностей – для свободной (σ_s) и граничащей с подложкой (σ_{sl}). Поэтому вместо $\Delta(\sigma AV)$ следует принять [36] выражение (1.15).

В величине изменения поверхностной энергии $\Delta(\sigma AV)$ при плавлении эвтектики нужно учитывать также слагаемое $\frac{\sum \omega_{ik} \sigma_{ik}}{h}$ (ω_{ik} – поверхность контакта i -го и k -го зерен; σ_{ik} – соответствующая межфазная энергия), отвечающее межфазной поверхностной энергии кристалликов внутри пленки и которое, вероятно, вносит основной вклад в увеличение $\Delta\Omega$ по сравнению со значениями для чистых компонентов.

При перитектическом превращении при определении $\Delta\Omega$ необходимо учитывать соответствующие поверхностные энергии твердой и жидкой фаз и межфазную энергию на их границе.

Таким образом, очевидно, что указанные причины приводят к зависимости $\Delta\Omega$ от толщины пленок и не позволяют описать количественно простым выражением, подобным (1.9), экспериментальные результаты по размерной зависимости T_e и T_p для сплошных пленок.

Выполненные исследования [28, 32, 33] фазовых диаграмм Bi – Sn и Bi – Pb в пленках показали, что при уменьшении их толщины значения эвтектической и перитектической температур понижаются, и это обусловлено увеличением вклада поверхностных энергий соответствующих фаз в общую свободную энергию двухкомпонентной системы.

Совокупность экспериментальных данных по зависимости характерных температур на фазовых диаграммах (эвтектической температуры, температур ликвидуса и солидуса) от толщины пленок в сочетании с имеющимися результатами по размерной зависимости температуры плавления чистых компонентов позволяет проследить за эволюцией фазовой диаграммы с уменьшением толщины. На рис. 5.12 представлена фазовая диаграмма системы Sn – Bi для массивных образцов (сплошные линии) и для пленок толщиной $\sim 90 \text{ \AA}$ (пунктирные линии), построенная на основании экспериментальных данных по исследованию пленок переменного состава и переменного состояния.

Из приведенного рисунка видно, что с уменьшением толщины пленок линии солидуса, эвтектики и ликвидуса фазовой диаграммы смещаются в область более низких температур при одновременном изменении положения линий растворимости в твердом состоянии и эвтектической концентрации. Таким образом, при уменьшении толщины пленок вся фазовая диаграмма смещается в область более низких температур с одновременным увеличением растворимости компонентов друг в друге. Проследить за дальнейшим смещением фазовой диаграммы с уменьшением толщины, как отмечается в [32],

не удается, поскольку при меньших толщинах пленки уже не являются сплошными. Это, в свою очередь, приводит к размытию фазовых границ между различными областями.

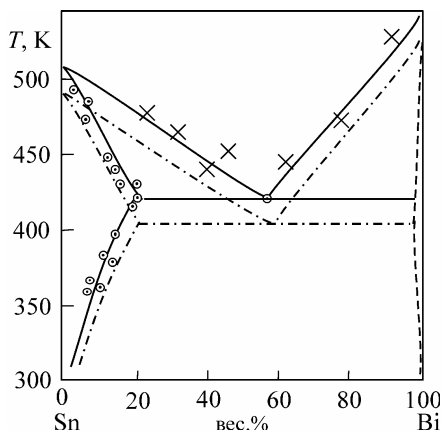


Рис. 5.12. Фазовая диаграмма системы Sn – Bi для массивных образцов (сплошные линии) и конденсированных пленок толщиной 9 нм (штрих-пунктирные линии) [27]

Уже отмечалось, что впервые попытка построить часть фазовой диаграммы для тонких пленок сплавов была предпринята в работе [13]. Полученная в работе [13] часть фазовой диаграммы Al – Si для пленок толщиной 25 нм показана пунктиром на рис. 5.1.

Смещение фазовой диаграммы в область более низких температур при уменьшении толщины пленок наблюдалось также с использованием конденсированных пленок переменного состава и переменного состояния системы индий – висмут в исследованной в [27] области образования химических соединений. Параллельно предпринимались попытки аналитически описать эволюцию фазовых диаграмм при переходе к нанообъектам.

В приближении регулярных растворов с учетом поверхностной энергии в работах [38, 39] было рассчитано изменение положения линий фазового равновесия для отдельных двухкомпонентных эвтектических систем, в которых один из компонентов находится в высокодисперсном состоянии. При этом для эвтектической системы алюминий – кремний, если дисперсным компонентом является кремний, было получено, что при размере частиц 5 нм точке эвтектики соответствует $X_e = 0,16$ и $T_e = 750$ К. В массивных образцах эвтектика наблюдается при $X_e = 0,11$ и $T_e = 860$ К. Оценки, выполненные для этой же

системы для случая, когда дисперсным является алюминий, показали возможность перехода к перитектическому виду фазовой диаграммы, т. е. возможно качественное изменение типа диаграммы по сравнению с фазовой диаграммой для массивных образцов.

Для описания эволюции фазовых диаграмм двухкомпонентных сплавов в образцах малых размеров, к которым относятся конденсированные островковые и сплошные пленки сплавов, обычно используется термодинамический подход при различных приближениях в вычислении температурной и концентрационной зависимости свободной энергии.

Так, в работе [40] в рамках модели регулярных растворов для двухкомпонентных пленочных систем с учетом вклада поверхности в свободную энергию фаз получены уравнения линий ликвидуса и солидуса. Из выполненного анализа полученных уравнений следует, что так как всегда поверхностная энергия жидкой фазы меньше, чем для кристаллической, то температура плавления чистых компонентов для пленочной фазы ниже соответствующей температуры для объемной фазы. Показано также, что переход к пленочным системам может сопровождаться как понижением температур плавления и смещением точки минимума концентраций без изменения типа диаграммы, так и изменением типа диаграммы.

Следовательно, предложенный в работе [40] подход позволяет проследить эволюцию фазовых диаграмм при переходе к тонким пленкам и изменении их толщины. Однако поскольку количественные данные о концентрационной и температурной зависимости поверхностной энергии жидких сплавов получены лишь для нескольких, в основном, легкоплавких систем, а для твердой фазы имеются только отдельные разрозненные сведения, то для этого более удобен метод геометрической термодинамики.

При этом используются следующие известные положения [41, 42]. В системах, представляющих собой сплавы металлов, обычно исследуются твердые и жидкие фазы при атмосферном давлении, поэтому условию термодинамического равновесия соответствует минимальная свободная энергия. Для сплавов величина свободной энергии зависит не только от температуры, но и от их состава, так что при данной температуре можно построить кривую зависимости свободной энергии от состава сплавов. При этом структуры, действительно устойчивые при различных составах, должны зависеть при данной температуре от относительных величин свободной энергии всех возможных фаз, которые могут находиться в данной системе. Между этими фазами достигается равновесие, когда общая свободная энергия является минимальной. Поскольку эти относительные значения свободной энергии изменяются с температурой, равновес-

ное состояние системы будет в общем случае различным для данного состава при разных температурах.

Сравнивая положения кривых свободной энергии при различных температурах, можно определить предельные составы стабильных фаз при этих температурах и объединить затем эти результаты в диаграмму состояния [41, 42]. Для получения диаграммы равновесия необходимо исследовать относительные положения кривых свободной энергии для жидкого и твердого состояния при различных температурах. При этом для построения простейших диаграмм (например, эвтектического типа) необходимо учесть, что свободная энергия сплава, представляющего смесь чистых компонентов, аддитивна по концентрации и изображается прямой (рис. 5.13). В случае полной растворимости компонентов (образование твердых или жидких растворов) зависимость $F(x)$ раствора изображается непрерывной кривой, для которой $\partial^2 F / \partial x^2 > 0$ при всех x , и касающейся осей координат. Если на зависимости $F(x)$ имеется область, в которой $\partial^2 F / \partial x^2 < 0$, то в некотором интервале составов в равновесии будет находиться двухфазная смесь. В этом случае на кривой $F(x)$ имеется два минимума, общая касательная к которым дает составы растворов x_α и x_β на основе компонентов А и В соответственно, находящиеся в равновесии. Все другие сплавы, для которых $x_\alpha < x < x_\beta$, также существуют в равновесии как смесь двух фаз составов x_α и x_β , представляющих твердые растворы на основе компонентов А и В соответственно, причем относительное содержание фаз определяется общей концентрацией.

Пределы растворимости, или линии растворимости x_α , x_β , определяются условием

$$\left(\frac{\partial F_\alpha}{\partial x} \right)_{x_\alpha} = \left(\frac{\partial F_\beta}{\partial x} \right)_{x_\beta}. \quad (5.1)$$

На основании изложенного выполнено построение фазовой диаграммы для случая простой эвтектики (рис. 5.13а) и диаграммы эвтектического типа с ограниченной растворимостью в твердом состоянии, уменьшающейся с понижением температуры (рис. 5.13б).

При переходе к образцам малых размеров необходимо, как уже отмечалось, учитывать поверхностное слагаемое свободной энергии, которое можно рассматривать как дополнительный вклад в свободную энергию. Это приведет к смещению кривых свободной энергии, например, для частицы радиуса r в положение $F_r(T, x) = F(T, x) + \frac{3\sigma(x)}{r}$ (пунктирные линии на рис. 5.13). Поскольку поверхностная энергия жидкой фазы меньше, чем для кристалличе-

ской, то с учетом этого в результате построений, изображенных пунктиром на рис. 5.13, при фиксированном размере частиц или толщине пленки, получается фазовая диаграмма, смещенная в область более низких температур по сравнению с диаграммой для массивных образцов [32]. При этом чем меньше характерный размер, тем больше будет смещение фазовой диаграммы.

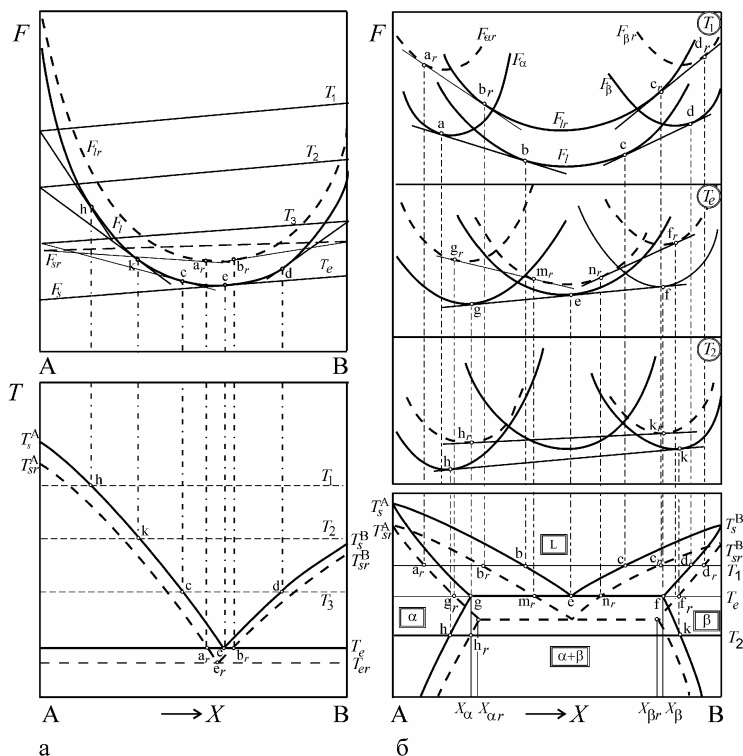


Рис. 5.13. Построение фазовых диаграмм для простой эвтектики (а) и эвтектической системы с ограниченной растворимостью в твердом состоянии (б). Сплошные линии – массивные образцы, штриховые – малые частицы [32]

Пределы растворимости в двойных системах, определенные из условия (5.1), строго применимы только для плоских поверхностей массивных образцов. В работе [41] показано, что поскольку поверхностная энергия положительна, то переход к малым частицам всегда сопровождается увеличением растворимости, и это согласуется

с имеющимися экспериментальными данными. Естественно, что в случае малых частиц равновесные составы растворов определяются точками контакта общей касательной и кривых свободной энергии $F_{\alpha}(x)$ $F_{\beta}(x)$ (рис. 5.13 б).

С использованием метода геометрической термодинамики аналогичным образом может быть проанализирована эволюция фазовых диаграмм других типов с уменьшением размера частиц или толщины пленки.

Так, например, если оба компонента имеют одинаковую кристаллическую структуру, то при очень малых характерных размерах диаграмма эвтектического типа с ограниченной растворимостью в твердом состоянии может трансформироваться в диаграмму типа «сигара» с минимумом и с наличием двухфазной области в твердом состоянии при низких температурах. При помощи аналогичных построений показано также [32, 33], что диаграмма перитектического типа при малых характерных размерах (и соответствующих величинах поверхностных энергий фаз) может трансформироваться в диаграмму типа «сигара» также с двухфазной областью в твердом состоянии при низких температурах. Указанные выводы согласуются с результатами работы [40] по трансформации фазовых диаграмм при переходе к тонким пленкам.

Необходимо отметить, что значительно позже в работе [43] для размерной зависимости температуры фазового превращения микрочастиц также было получено выражение, совпадающее с (1.9). В качестве примера было вычислено, что температуры плавления в системе Cd – Te с нанометровыми размерами частиц составляют $T_s(\text{Cd}) = 435$ К, $T_s(\text{Te}) = 423$ К и $T_s(\text{CdTe}) = 682$ К, в то время как для массивных образцов они равны 594,1 К, 722,7 К и 1365 К соответственно.

В работе [68] в приближении регулярных растворов с учетом вклада поверхностной энергии рассмотрена термодинамическая оценка эволюции бинарных фазовых диаграмм простейшего типа (сигара, эвтектика и система с практически полной нерастворимостью в твердом состоянии и с областью расслоения в жидком состоянии) при переходе от массивных образцов к наночастицам (численные оценки выполнены для частиц сплавов размером 5 нм). Показано, что с уменьшением размера частиц область существования жидкой фазы расширяется, т. е. фазовая диаграмма смещается в область более низких температур, с одновременным увеличением растворимости в твердом состоянии. Эти оценки повторяют результаты работ [32, 34, 39, 40] (рис. 5.13).

Когда конденсированные пленки или малые частицы (высокодисперсные системы) содержат более двух компонентов, то для описания их фазового состояния и фазовых превращений также пред-

ставляется целесообразным использование термодинамического подхода, разработанного для многокомпонентных систем, с учетом вклада поверхностной и соответствующих межфазных энергий.

5.2. Переохлаждение при кристаллизации в двухкомпонентных пленках

Исследования фазовых диаграмм бинарных сплавов в конденсированных пленках и данные по кристаллизации в островковых пленках металлов показывают, что для изучения переохлаждения при их кристаллизации можно воспользоваться методикой, разработанной для чистых веществ и основанной на наблюдении механизма конденсации в вакууме. Суть указанного метода, как уже отмечалось, заключается в следующем [34].

При формировании островковых пленок на подложке в силу зависимости температуры плавления малых частиц от их размера образующиеся зародыши конденсированной фазы являются жидкими при температурах, значительно ниже температуры плавления массивных образцов. В дальнейшем в процессе конденсации при увеличении размеров островков при температурах подложки $T_g < T < T_s$, они находятся в переохлажденном состоянии. Ниже граничной температуры T_g первоначально образовавшиеся жидкие частицы при размерах, определяемых зависимостью их температуры плавления от размера, кристаллизуются, и последующая конденсация происходит в кристаллическую фазу. При этом граничная температура T_g , а следовательно, и величина переохлаждения ΔT , определяется материалом подложки. Если в качестве параметра, характеризующего влияние подложки на величину переохлаждения, выбрать краевой угол смачивания ее жидким островком (конденсируемым веществом), то при увеличении угла смачивания переохлаждение растет и при приближении угла к 180° относительное переохлаждение стремится к предельному, соответствующему, вероятно, гомогенному зародышеобразованию при кристаллизации свободных капель металла [37, 44].

5.2.1. Механизм конденсации двухкомпонентных пленок

Для пленок сплавов определение величины переохлаждения по изучению механизма конденсации усложняется следующими обстоятельствами. При препарировании пленок путем испарения сплава и конденсации молекулярного пучка на подложке вследствие различия упругости паров компонентов при температуре испарения происходит фракционирование сплава, что приводит к зависимости состава конденсата от времени и скорости испарения и в итоге к отличию состава пленки от состава исходного сплава. Поскольку работа образования и размер критического зародыша при кристаллизации зависят от сос-

тава расплава, то величина переохлаждения в островковых пленках двухкомпонентного расплава также будет зависеть от его состава.

Указанные соображения были учтены при определении переохлаждения сплавов в работе [45]. При этом первоначально из методических соображений был выбран двухкомпонентный сплав эвтектического состава, характеризующийся вполне определенным значением температуры плавления, подобно чистым компонентам. При экспериментах по испарению и конденсации сплавов, как отмечалось выше, важно соответствие состава конденсируемого молекулярного пучка составу исходного сплава. Это проще всего достигается при условии, когда упругости паров компонентов сплава при температуре испарения одинаковы. Обычно такое условие практически не реализуемо. Однако неизменность состава можно также обеспечить путем взрывного испарения сплава.

С учетом изложенного эксперименты в работе [45] проводились следующим образом.

В качестве объекта исследований были выбраны сплавы висмут – свинец, которые образуют при содержании 56,5 ат. % Вi эвтектику с температурой плавления $T_e = 398$ К [22]. Образцы сплавов эвтектического состава были приготовлены путем сплавления Вi и Рb чистотой 99,99 % в кварцевых ампулах в вакууме. Выбор этого сплава обусловлен тем, что, хотя давления насыщенных паров висмута и свинца [49] несколько различаются (например, давление $1 \cdot 10^{-2}$ мм. рт. ст. достигается для висмута при 760 К, а для свинца – при 995 К), температуры кипения сравнительно невысокие, а именно: 1427 К для Вi и 1744 для Рb. Поэтому если небольшое количество сплава мгновенно нагреть, например, до температуры 2200 К, то произойдет его испарение без изменения состава.

Испарение и конденсацию сплавов проводили в вакууме 10^{-7} – 10^{-8} мм рт. ст. Сплав испарялся из вольфрамовой ленты, мгновенно нагреваемой пропусканием электрического тока до температуры ~ 2200 К, на которую помещали небольшое количество сплава (от $1 \cdot 10^{-2}$ до $5 \cdot 10^{-2}$ г). Сплав конденсировался на аморфной пленке углерода толщиной $(2-5) \cdot 10^{-6}$ см, предварительно нанесенной путем испарения без нарушения вакуума на прямоугольную полированную подложку из нержавеющей стали с установившимся вдоль нее распределением температуры в интервале 200–600 К. Толщина конденсированных пленок сплава висмут – свинец изменялась в различных экспериментах, но не превышала $1 \cdot 10^{-5}$ см.

В результате конденсации на подложке образуется пленка сплава, на которой при температуре 268 К визуально отчетливо наблюдается граница, ниже и выше которой пленки резко различаются по рассеянию света.

Выполненные электронно-микроскопические исследования показали, что ниже этой границы пленки сплава являются сплошными мелкодисперсными, а выше состоят из отдельных изолированных частиц, форма которых близка к сферической. Подобную структуру, как было установлено ранее [34, 44], имеют вакуумные конденсаты чистых висмута и свинца, осажденные на углеродные подложки с градиентом температур.

Все это указывает на то, что четкая граница на пленках сплавов висмут – свинец при 268 К соответствует граничной температуре T_g^e , до которой переохлаждается в островковых конденсатах сплав эвтектического состава. Поскольку, согласно электронно-микроскопическим исследованиям, угол смачивания жидкой эвтектикой висмут – свинец углеродных подложек составляет $135 \pm 5^\circ$, а при дальнейшем увеличении угла, как было ранее показано для чистых металлов [34], переохлаждение изменяется незначительно, то, вероятно, наблюдаемое значение граничной температуры $T_g^e = 268$ К близко к предельному. Соответственно, полученное относительное переохлаждение эвтектики висмут – свинец $\Delta T/T_e = (T_e - T_g^e)/T_e = 0,33$, совпадающее со значением для чистых свинца и висмута [34], приближается к максимальному переохлаждению при гомогенном зародышеобразовании при кристаллизации эвтектики. Отметим, что на массивных образцах для эвтектического сплава висмут – свинец было достигнуто лишь переохлаждение на 30 К, т. е. до температуры 368 К.

Необходимо отметить, что полученное значение граничной температуры $T_g^e = 268$ К хорошо воспроизводится при мгновенном испарении небольшого количества сплава. Если испарение вести достаточно медленно, например при температурах, когда упругость паров составляет 10^{-3} – 10^{-2} мм рт. ст., то граничная температура повышается и при очень медленном испарении приближается к 363 К, т. е. к значению для чистого висмута [34]. Это обусловлено тем, что висмут имеет несколько большую упругость паров и в начальный момент молекулярный пучок состоит преимущественно из атомов висмута. Аналогичные результаты получаются, если увеличивать исходное количество испаряемого сплава при резком включении испарителя. Вследствие тепловой инерции граничная температура также смещается в сторону более высоких температур из-за обогащения в начальный момент молекулярного пучка висмутом. Эти результаты свидетельствуют о том, насколько важно при определении переохлаждения в вакуумных конденсатах сплавов соответствие состава конденсируемого сплава составу исходного, испаряемого.

В [45] также были проведены эксперименты, фактически обеспечивающие взрывное испарение сплава, при котором состав не из-

меняется. Для этого на центральную часть вольфрамового испарителя в виде ленты конденсировалась пленка эвтектического сплава путем полного испарения соответствующих количеств висмута и свинца из двух расположенных рядом источников. После гомогенизирующего отжига полученной пленки, которая имеет хороший тепловой контакт с вольфрамовым испарителем, она мгновенно испарялась при пропускании тока через испаритель, обеспечивающий нагрев до ~ 2800 К. При конденсации такого молекулярного пучка также получено значение граничной температуры $T_g^e = 268$ К.

Таким образом, применение островковых вакуумных конденсатов, препарированных в условиях, когда сведено к минимуму влияние нерастворимых и растворимых примесей, позволило в работе [45] получить переохлаждение при кристаллизации эвтектического сплава висмут – свинец на аморфной углеродной подложке значительно большее, чем наблюдаемое на массивных образцах, и относительная величина его примерно такая же, как и при кристаллизации чистых металлов в этих же условиях.

В дальнейшем детальные исследования переохлаждения при кристаллизации бинарных сплавов в конденсированных пленках были выполнены в работах [45–48]. При этом пленки бинарных сплавов для исследования их механизма конденсации получали как методом образцов постоянного состава – испарения и конденсации на подложку с градиентом температур заранее приготовленных сплавов фиксированного состава [45], так и методом образцов переменного состава – испарение компонентов сплава из пространственно разделенных независимых источников [46].

Для исследований были выбраны системы Bi – Sb и Bi – Pb. Для системы Bi – Pb использовались сплавы через 10 мас. % во всем интервале составов, а для Bi – Sb – через 5 мас. % до 40 мас. % Sb. Фазовый состав приготовленных образцов контролировался рентгенографически.

Схема экспериментов по препарированию пленок переменного состава сплавов для изучения их механизма конденсации была подобна описанной [20] для случая пленок переменного состава и состояния с тем отличием, что конденсация осуществлялась на подложку с заранее установленным вдоль нее распределением температур в необходимом интервале. В методе препарирования пленок постоянного состава испарялись образцы сплавов заданной концентрации из танталового испарителя со скоростями, близкими к взрывному испарению [45], а в методе образцов переменного состава конденсация компонентов осуществлялась из отдельных источников, что позволяло получать пленки переменной концентрации по ширине подложки [46].

Подобно пленкам чистых металлов, на пленках бинарных сплавов как фиксированного, так и переменного состава в направлении возрастания температуры отчетливо наблюдается граница, разделяющая пленку на области, отличающиеся по рассеянию света. При температурах подложки ниже указанной границы (обозначена как T_g^l) пленки сплавов независимо от метода приготовления имеют мелкодисперсную кристаллическую структуру, а при $T > T_g^l$ состоят из частиц сферической формы (рис. 5.14).

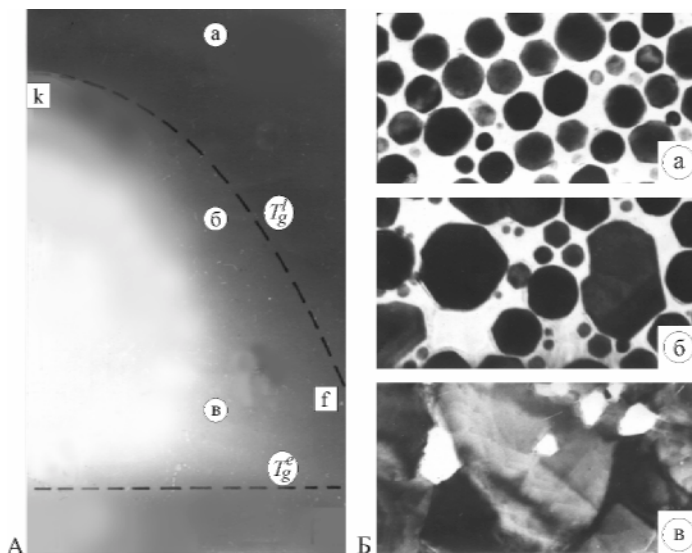


Рис. 5.14. Фотография ($\times 1$) пленки Bi – Pb переменного состава на подложке с градиентом температур (А) и электронно-микроскопические снимки различных участков ее (Б) [48]

Сравнение микроструктуры пленок сплавов Bi – Sb и Bi – Pb в зависимости от температуры подложки с результатами для чистых Pb и Bi [34] однозначно указывает на то, что наблюдаемая при температуре T_g^l соответствует переходу от механизма конденсации пар \rightarrow кристаллы (ПК) к механизму пар \rightarrow переохлажденная жидкость (ППЖ). Поэтому граничная температура T_g^l представляет температуру, до которой переохлаждается сплав на подложке, а величина переохлаждения равна разности температур ликвидуса T_l и граничной T_g^l , т. е. $\Delta T = T_l - T_g^l$. Это позволяет, исследуя механизм конденсации

пленок сплавов различных концентраций, установить зависимость T_g^l и ΔT от состава. В методе пленок переменного состава такая зависимость может быть получена практически в одном эксперименте. Рисунок 5.14А иллюстрирует зависимость граничной температуры T_g^l от состава сплава (линия kf) в пленках переменного состава системы Bi – Pb при изменении состава по ширине подложки от практически чистого Bi ($T_g \approx 360$ К) до эвтектики ($T_g^l = 268$ К) [45].

При исследовании механизма конденсации пленок сплавов метод фиксированных составов имеет ограничения, обусловленные трудностями обеспечения соответствия составов получаемых пленок исходному сплаву, если его компоненты отличаются по упругости паров. Это накладывает ограничения на выбор систем для исследований и усложняет методику экспериментов, требуя независимого контроля состава пленок. Следует учитывать также, что даже незначительное фракционирование сплава в процессе конденсации, как было показано в работе [45], будет приводить к размытию границы перехода ПК – ППЖ и к соответствующим неоднозначностям в определении величин ΔT . В методе пленок переменного состава снимаются указанные ограничения, но необходим контроль постоянства скоростей испарения компонентов в процессе препарирования пленок.

Размытие границы перехода возможно также вследствие процессов диффузионной гомогенизации. Оценки, основанные на данных [47], показывают, что в случае диффузионного контакта двух жидкофазных пленок системы Bi – Pb различного состава при 300 К произойдет гомогенизация в зоне шириной $\approx 5 \cdot 10^3$ нм за 10 с. Для островковых пленок на углеродных подложках при тех же условиях гомогенизация в пределах указанной зоны произойдет за время $\approx 10^5$ с. С учетом этого время конденсации пленок фиксированных составов составляло 1–2 с [45], а в методе образцов переменного состава не превышало 10^2 с [46].

5.2.2. Зависимость переохлаждения двухкомпонентных пленок от состава и материала подложки

Согласно данным [34], влияние примесей на температуру кристаллизации в островковых пленках чистых металлов минимально, если конденсация осуществляется на аморфные подложки (углеродные или Al_2O_3 пленки) в вакууме 10^{-8} мм рт. ст. и со скоростями более 0,5 нм/с. В этих условиях при кристаллизации островковых пленок целого ряда металлов достигается переохлаждение, составляющее $\Delta T \approx 1/3 T_g$.

Исходя из этого, эксперименты по кристаллизации пленок сплавов [47, 48] выполнялись в вакууме 10^{-8} – 10^{-7} мм рт. ст., а в качестве подложек использовались нейтральные к данным сплавам пленки углерода и Al_2O_3 .

Установлено, что для пленок Bi – Sb и Bi – Pb температура T_g^l не зависит от их толщины в пределах $10^2 - 10^4$ нм, а определяется концентрацией компонентов и материалом подложки. Так, для пленок Bi – Sb на углеродных подложках температура T_g^l монотонно возрастает с увеличением содержания Sb от 370 К для чистого Bi до 520 К при 40 мас. % Sb. Для системы Bi – Pb на Al_2O_3 подложках величина T_g^l плавно уменьшается от $T_g^l(\text{Bi}) = 370$ К до $T_g^l = 270$ К для эвтектического сплава, а затем возрастает до 410 К, что соответствует T_g^l для Pb. На углеродных подложках температуры T_g^l сплавов Bi–Pb на ~ 20 К выше во всем интервале концентраций. Для обеих систем зависимость $T_g^l(x)$ примерно повторяет ход линии ликвидуса $T_l(x)$, но смещена относительно нее на величину переохлаждения ΔT , определяемого составом сплава (рис. 5.15). Для пленок Bi – Pb наблюдается хорошее согласие результатов, полученных методами образцов постоянного и переменного составов. Несколько больший разброс значений T_g^l для системы Bi – Sb, вероятно, связан с тем, что у Bi и Sb различие давлений паров больше [49] и возможно частичное фракционирование сплава в процессе конденсации.

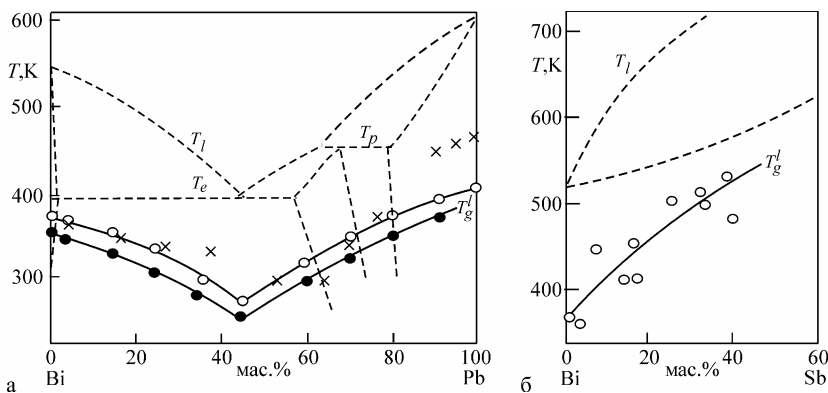


Рис. 5.15. Зависимость граничной температуры T_g^l от состава пленок Bi – Pb (а) и Bi – Sb (б) на углеродной (O) и Al_2O_3 (●) подложках [48] (× – данные [50]; пунктир – «Т-С» диаграммы для массивных образцов [22])

На рис. 5.16а приведены зависимости величин переохлаждений от состава в пленках Bi – Pb и Bi – Sb, из которых следует, что абсолютные величины ΔT по-разному изменяются с концентрацией для

систем с различным типом диаграмм состояния. Так, для системы Вi – Sb (диаграмма типа «сигара») величина ΔT монотонно возрастает с увеличением содержания Sb, а в случае системы Вi – Pb (эвтектическая диаграмма) значения ΔT максимальны для чистых компонентов и минимальны при эвтектическом составе пленок. Однако общим является то, что относительные величины переохлаждений $\Delta T/T_l$ постоянны во всем интервале концентраций и равны 0,33 для Вi – Sb на углероде и Вi – Pb на Al_2O_3 (рис. 5.16б), а для пленок Вi – Pb на углеродной подложке – 0,29. Эти значения относительных переохлаждений хорошо согласуются с данными для островковых пленок чистых Вi и Pb.

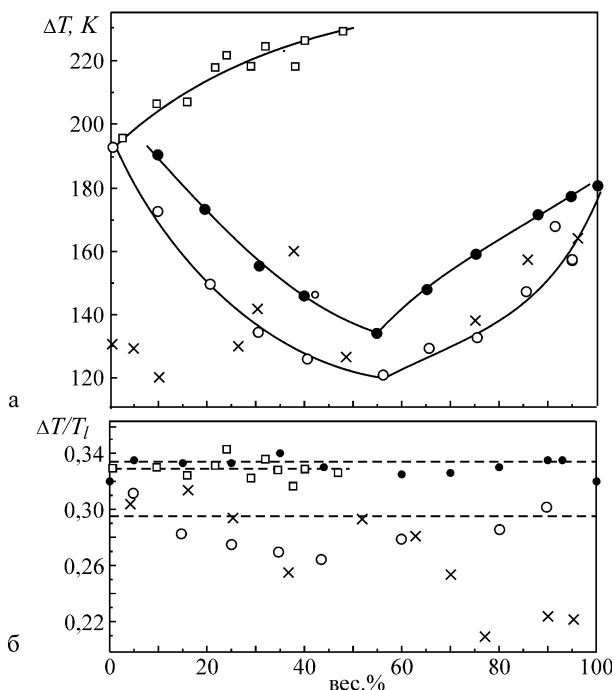


Рис. 5.16. Зависимости абсолютной (а) и относительной (б) величины переохлаждения при кристаллизации от состава пленок Вi – Pb (●, ○) и Вi – Sb (□) (● – Al_2O_3 , ○ и □ – аморфный углерод), × – данные [50]

Здесь уместно отметить, что в работе [52] с помощью высокотемпературной микроскопии изучалось затвердевание капелек (диаметром $\sim 0,05$ мм) переохлажденного сплава Ag – Au (концен-

трация Au изменялась от 0 до 100 %). Показано, что отношение $\Delta T/T_l = 0,170 - 0,183$ и слабо зависит от состава.

На рис. 5.16 для сравнения приведены данные работ [50, 51] по электронографическому исследованию *in situ* кристаллизации микрокапель сплавов Bi – Pb размером 40–60 нм. Микрокапли получали конденсацией в жидкую фазу на углеродные пленки – подложки непосредственно в колонне электронографа в вакууме 10^{-5} мм рт. ст., а кристаллизация их регистрировалась в процессе охлаждения по появлению дифракционных отражений от кристаллической фазы. Для капель сплавов, богатых висмутом, наблюдается согласие с результатами работы [50], которое нарушается при увеличении содержания свинца: $\Delta T/T_l$ по данным [50] достигает значений 0,22. Это объясняется тем, что, в соответствии с данными [34], при конденсации пленок Pb при давлениях $P \geq 10^{-6}$ мм рт. ст. со скоростями 0,5–1 нм/с возможно образование оксидов, которые уменьшают переохлаждение.

Для определения максимальных переохлаждений, соответствующих гомогенной кристаллизации в пленках двойных сплавов, были выполнены исследования механизма конденсации пленок сплавов Bi – 10 мас. % Pb и эвтектического состава на различных подложках. В качестве подложек использовались пленки C, Al₂O₃, MgO, SiO, Ni, Cu и сколы монокристаллов KCl (001). Для пленок сплавов фиксированных составов, как и в случае островковых пленок чистых металлов [34], определялись температуры смены механизма конденсации T_g^l на различных подложках и одновременно проводились измерения краевых углов смачивания θ жидкими островками материала подложки [47, 48].

Результаты как по переохлаждению пленок сплавов и их чистых компонентов, так и по смачиванию согласуются между собой. Значения ΔT для пленок сплавов обоих составов увеличиваются при возрастании углов смачивания и при $\theta \approx 140^\circ$ достигают значений, равных $\Delta T/T_l \approx 1/3$ (рис. 5.17). Если принять линейную экстраполяцию, то при $\theta \rightarrow 180^\circ$ переохлаждение стремится к 0,4, что согласуется со значениями предельных переохлаждений для чистых металлов [44].

Таким образом, при кристаллизации пленок сплавов в условиях, когда сведено к минимуму влияние подложки ($\theta \approx 140^\circ$) и примесей из остаточных газов (давление 10^{-8} – 10^{-7} мм рт. ст.), величины переохлаждений близки к предельным и не зависят от состава сплава. Эти результаты согласуются с критериями, характеризующими кристаллизацию островковых пленок чистых металлов, и показывают, что чистые металлы и их сплавы при кристаллизации из переохлажденного состояния ведут себя подобным образом. Это дает основание предположить, что реализуемые в экспериментах для пленок сплавов на нейтральных аморфных подложках величины переохлажде-

ний близки к максимальному переохлаждению при гомогенном зародышеобразовании при кристаллизации сплава.

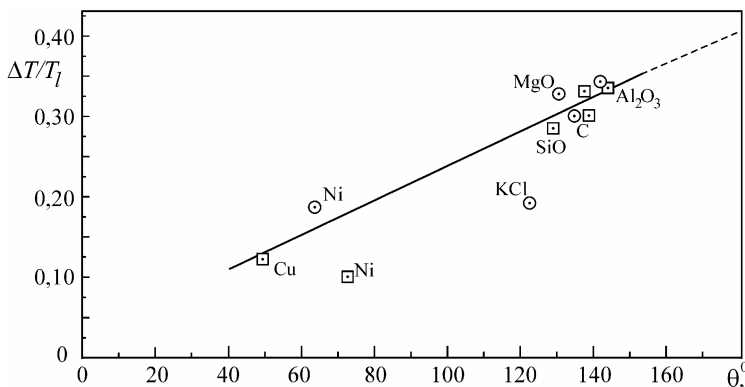


Рис. 5.17. Зависимость величины относительного переохлаждения при кристаллизации пленок *Bi – Pb* эвтектического состава (⊙) и с 10 % масс. *Pb* (□) от краевого угла смачивания (материал подложек указан на графике) [48]

5.2.3. Диаграмма фазовых переходов жидкость – кристалл для пленок двухкомпонентных систем

Как и в случае островковых пленок чистых металлов [34], для пленок двойных сплавов можно построить диаграмму температура – размер, позволяющую описать процессы конденсации и фазовые переходы жидкость – кристалл при изменении дисперсности пленок, их состава и температуры [47, 48]. Для этого следует воспользоваться результатами по механизму конденсации, плавлению и кристаллизации пленок и малых частиц чистых металлов [34] и сплавов на их основе [21].

Полученная на основании анализа указанных данных $T - r$ – диаграмма [48] приведена на рис. 5.18, где кривые 1, 2, 3 представляют зависимости от размера частиц температуры плавления чистого компонента (T_s), температуры ликвидуса сплава доэвтектического состава (T_l), температуры плавления эвтектики (T_e), а линии T_g , T_g^l и T_g^e – граничные температуры смены механизмов конденсации ПК – ППЖ (или температуры кристаллизации) для чистого компонента, доэвтектического сплава и эвтектики соответственно.

Рассмотрим процесс конденсации двойного сплава *Bi – Pb* переменного состава в интервале изменения его концентраций *Bi* – (*Bi – Pb*)_{эвт.} [48]. При конденсации чистого висмута при температурах под-

ложки $T < T_g$ на начальных стадиях зарождения и роста пленки образуются жидкие частицы, которые кристаллизуются по достижении размеров в соответствии с зависимостью $T_s(r)$, и в дальнейшем конденсация происходит по механизму ПК. Аналогично осуществляется конденсация пленок эвтектического сплава, который ведет себя подобно чистому компоненту: при $T < T_g^e$ частицы сплава являются жидкими при размерах левее зависимости $T_e(r)$, а при дальнейшем росте кристаллизуются и реализуется механизм ПК. При температурах подложки $T_g < T < T_s$ и $T_g^e < T < T_e$ для пленок чистого компонента и эвтектического сплава соответственно жидкая фаза сохраняется и при больших размерах частиц, являясь переохлажденной, при этом реализуется механизм конденсации ППЖ.

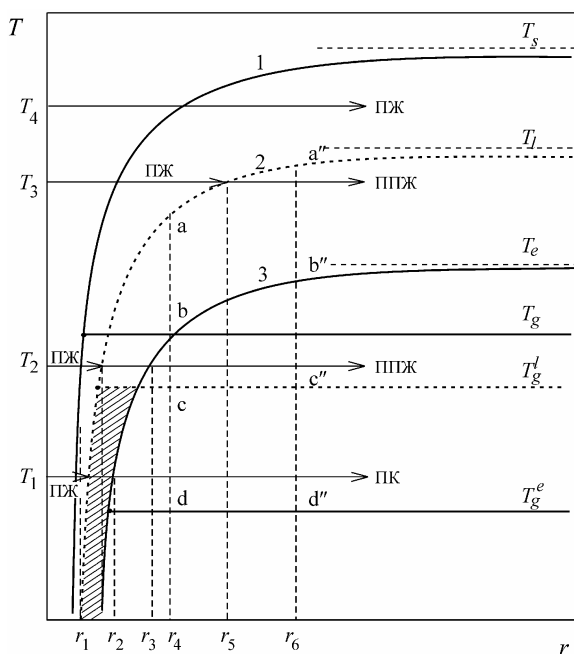


Рис. 5.18. Фазовая «Т-С» диаграмма для конденсированных пленок бинарных сплавов эвтектического типа [48]

Для пленок сплавов промежуточных составов, концентрация которых изменяется между твердым раствором на основе висмута и эвтектическим составом, плавление начинается при эвтектической температуре T_e (солидус) и заканчивается при температуре T_l (лик-

видус). При этом необходимо учесть, что для малых частиц температура T_l будет понижаться в соответствии с зависимостью $T_l(r)$, положение которой зависит от состава сплава: для сплавов с малым содержанием висмута она располагается ближе к кривой 1, а при увеличении его содержания смещается к кривой 3 и при эвтектическом составе совпадает с последней. Это приводит к тому, что для пленок сплавов, в отличие от чистых компонентов и эвтектики, существует область размеров и температур, ограниченных зависимостями $T_l(r)$, $T_e(r)$ и температурой T_g^l , в которой сосуществуют кристаллы твердого раствора и расплава. Это определяет кинетику образования и температурную устойчивость жидкой и кристаллической фаз в пленках сплавов.

Например, при температурах подложки $T_g^e < T_1 < T_g^l$ частицы являются жидкими до размера r_1 , затем начинают кристаллизоваться с выделением кристаллов на основе висмута, и их кристаллизация заканчивается при размерах r_2 , соответствующих кривой $T_e(r)$. Следовательно, при этих температурах и в интервале размеров $r_1 < r < r_2$ конденсация сплава осуществляется по смешанному механизму (ПЖ + ПК), а при $r > r_2$ – по механизму ПК.

При температурах подложки $T_g^l < T < T_1$, например T_2 или T_3 , первоначально образовавшиеся частицы жидкой фазы равновесны до размеров r_2 и r_4 соответственно, а при дальнейшем росте также могут оставаться жидкими, но в переохлажденном состоянии (механизм ППЖ), что и наблюдается экспериментально. В зависимости от состава сплава граничная температура T_g^l , до которой расплав может сохраняться в переохлажденном состоянии, изменяется от значения для чистого компонента T_g до значения для эвтектического сплава T_g^e . Пределы изменения температуры T_g^l наглядно иллюстрируются на пленках Bi – Pb переменного состава (кривая kf на рис. 5.14А).

Аналогично с помощью $T - r$ -диаграммы можно описать фазовые переходы жидкость – кристалл в уже сформированных островковых пленках сплавов или отдельных частицах при изменении их размера или температуры.

5.2.4. Постоянство предельных переохлаждений при кристаллизации двухкомпонентных пленок

Постоянство предельных наблюдаемых величин переохлаждений для двойных систем во всем интервале составов можно объяснить, используя теорию зарождения для двухкомпонентных расплавов [53, 54]. По аналогии с теорией зарождения однокомпонентных систем при изучении процесса кристаллизации в двухкомпонентных расплавах необходимо установить концентрацию, критический раз-

мер и работу образования кристаллических зародышей, возникающих в расплаве заданного состава. Эти параметры определяются из условий экстремума изменения свободной энергии системы при возникновении зародыша $\Delta F(x, T)$ так, что критический радиус соответствует максимуму ΔF при постоянной концентрации, а состав критического зародыша x_s^* соответствует минимуму ΔF при постоянном размере зародыша, т. е.

$$\left. \frac{\partial \Delta F}{\partial r} \right|_{x_s} = 0, \quad \left. \frac{\partial \Delta F}{\partial x_s} \right|_r = 0. \quad (5.2)$$

Работа образования A^* и размер критического зародыша r^* состава x_s , возникающего в расплаве состава x_l , описываются выражением [53]:

$$A^* = \frac{1}{3} \sigma_{sl} \cdot S_K + \frac{1}{2} \cdot \frac{V_K^2}{Nv^2} (x_l - x_s)^2 \cdot \frac{d^2 f_l}{dx_l^2}, \quad (5.3)$$

$$r^* = \frac{2\sigma_{sl} \cdot v}{f_l(x_l) - f_s(x_s) + (x_l - x_s) \cdot (df_l / dx_l)},$$

где $f(x)$ – свободная энергия соответствующей фазы на атом; V_k и S_k – объем и поверхность критического зародыша; v – объем, приходящий на атом; σ_{sl} – межфазная энергия границы кристалл – расплав. Из (5.3) следует, что величина A^* зависит от переохлаждения ΔT таким образом, что при малых ΔT определяющим будет второе слагаемое, связанное с изменением концентрации при зарождении, а при больших ΔT доминирует первое слагаемое, обусловленное возникновением поверхности раздела кристалл – расплав. То есть степень отклонения состава зародыша от состава расплава зависит от величины переохлаждения, так что при увеличении ΔT разность $(x_l - x_s)$ уменьшается.

Согласно приведенным данным, величины относительных предельных переохлаждений для сплавов не зависят от их состава и близки к соответствующим величинам для чистых компонентов. Это указывает на то, что при предельных наблюдаемых переохлаждениях для бинарных сплавов вклад второго слагаемого в работу A^* минимален, а, следовательно, концентрация зародыша x_s близка к составу расплава x_l , т. е. $x_s \approx x_l$. Это дает основание предполагать, что в этом случае для пленок сплавов реализуется механизм кристаллизации без изменения состава. Тогда выражения для величин A^* и r^* могут быть существенно упрощены и формально становятся подобными соответствующим выражениям в случае кристаллизации чистых компонентов.

При гомогенной кристаллизации центром зарождения может служить любой из атомов системы и число таких центров определяется

формулой Больцмана. Для начала кристаллизации необходимо образование хотя бы одного зародыша. Сочетание этого условия с выражением для работы образования критического зародыша дает соотношение

$$\left(\frac{T_l - T_g^l}{T_l} \right)^2 \cdot \frac{T_g^l}{T_l} = \frac{16\pi}{3k \ln N} \left\{ \left(\frac{\sigma_{sl}}{\lambda} \right)^3 \cdot \frac{\lambda}{T_l} \right\}. \quad (5.4)$$

Это соотношение совпадает по форме с аналогичным выражением для чистых металлов [34, 44] с тем отличием, что для сплавов величины T_g^l , T_l , σ_{sl} и λ зависят от концентрации. Для некоторых металлов σ_{sl} известны из независимых экспериментов (например, по измерению двугранных углов разориентировки зерен), и поэтому соотношение (5.4) можно использовать для сравнения экспериментальных и теоретических значений предельных переохлаждений при гомогенной кристаллизации. Анализ, приведенный в [34, 44], дает вполне удовлетворительное согласие теории и эксперимента для ряда металлов (например, Sn, Bi, Pb и Au).

Для сплавов подобный анализ выполнить не представляется возможным, так как неизвестна величина $\sigma_{sl}(x)$. Однако для сплавов системы Bi – Pb известна зависимость $\lambda(x)$ [56], а следовательно, и отношение λ/T_l , которое монотонно изменяется с концентрацией, имея минимум при составе 30 ат. % Bi. Поэтому для объяснения наблюдаемого экспериментального постоянства предельных относительных переохлаждений при кристаллизации сплавов в соответствии с (5.9) необходимо принять, что отношение σ_{sl}/λ также монотонно изменяется с концентрацией, но с максимумом при соответствующем составе, т. е. так, чтобы произведение $(\sigma_{sl}/\lambda)^3 \cdot \lambda/T_l$ оставалось постоянным во всем интервале составов.

Изложенное рассмотрение исследований двухкомпонентных фазовых диаграмм в конденсированных пленках с учетом представлений о фазовом размерном эффекте показывает, что использование пленок переменного состава и переменного состояния позволяет визуализировать на одном образце практически всю или заданную часть диаграммы и проследить за ее эволюцией с уменьшением характерного размера. Убедительной иллюстрацией возможностей метода для наблюдения фазового размерного эффекта в двухкомпонентных диаграммах является обнаружение смещения эвтектической и перитектической температур для исследованных систем. Указанный метод является особенно эффективным для выяснения общих контуров фазовых диаграмм и дает возможность выявлять такие тонкие эффекты на диаграммах плавления, которые обычными методами на образцах постоянного состава практически невозможно обнаружить.

Одновременно метод образцов переменного состава и переменного состояния позволяет определить переохлаждение при кристаллизации двухкомпонентных пленок и его концентрационную зависимость. При этом обнаружено, что предельное относительное переохлаждение не зависит от их состава и, как и в случае чистых металлов, составляет примерно 0,4. Подобного рода исследования ограничены лишь несколькими бинарными сплавами с простейшими фазовыми диаграммами. Для установления общих закономерностей представляется целесообразным проведение дальнейших исследований пленок сплавов с более сложными фазовыми диаграммами с определением не только абсолютных величин переохлаждений, но и кинетических характеристик процесса кристаллизации.

5.3. Понижение температуры плавления и переохлаждения при кристаллизации в слоистых пленочных системах

В главе 1 отмечалось, что в связи с проблемами нанофизики и нанотехнологии в последние годы значительно возрос интерес к изучению температуры плавления и переохлаждения при кристаллизации наночастиц в твердой матрице, получаемых различными методами (имплантация, вакуумная конденсация и др.). При этом наибольший интерес исследователи проявляют к системам, в которых компоненты, находящиеся в виде частиц и составляющие матрицу, образуют диаграмму с практически полным отсутствием растворимости в твердом состоянии при наличии значительной области расслоения в жидком состоянии. Это обусловлено тем, что системы с жидкофазной областью несмешиваемости представляют интерес как для фундаментальных исследований, так и для производства дисперсий на их основе в земных условиях для различных практических применений (упрочнение металлов путем диспергирования мелких частиц в матрице, материалы для самосмазывающихся подшипников, материалы для электрических контактов с высокой износостойкостью, дисперсии со сверхпроводящими свойствами), а в последнее время, в том числе, и для целей нанотехнологии.

При объяснении накопленных данных для таких систем с учетом в основном характера смачивания в них возникают противоречия. Так, например, для частиц индия, внедренных в Al матрицу, в работе [58] наблюдается повышение их температуры плавления. А по данным работы [59], в которой исследовалось смачивание индием алюминия, смачивание в этой системе практически отсутствует (угол смачивания более 150°). Следовательно, для таких частиц, как и для свободных частиц индия, температура плавления должна понижаться.

С другой стороны, в работах [60, 61] при исследовании ультрадисперсных частиц ряда металлов (In, Sn, Bi, Pb, Cd) в Al матрице, получаемых путем механического изменения и перемешивания бинарных смесей соответствующих порошков с последующим прессованием и спеканием, наблюдалось понижение температуры плавления для малых частиц этих металлов. При этом на основании этих результатов приводятся вычисленные значения углов смачивания указанными металлами Al матрицы, которые оказываются значительно меньше $\pi/2$ (так, например, для систем Al – In и Al – Bi угол смачивания алюминия индием и висмутом составляет 49° и 40° соответственно). Следует также обратить внимание, что для этих систем фазовые диаграммы в ряде случаев имеют принципиальные различия [27]. Так, если для Bi, In, Pb и Cd на фазовых диаграммах с Al имеется значительная область разделения в жидком состоянии, то олово образует с Al простую эвтектику при неограниченной растворимости в жидком состоянии и практически полной нерастворимости в твердом состоянии. В то же время, как было рассмотрено выше, исследованиями конденсированных пленок переменного состава систем Al – Cu, Sn – Bi, Pb – Bi и In – Bi [13, 33], получаемых различными методами, показано, что эвтектическая температура понижается с уменьшением толщины [13, 32].

Все это указывает на то, что при объяснении изменения температуры плавления нанобъектов в твердой матрице наряду со смачиванием следует, как уже отмечалось, рассматривать более полно взаимодействие компонентов нанобъектов и матрицы, обобщенной мерой которого является фазовая диаграмма. С учетом этих соображений и были проведены исследования понижения температуры плавления и величины переохлаждения при кристаллизации в слоистых пленочных системах [62–64].

5.3.1. Понижение температуры плавления

В работах [62–64] в качестве объектов исследований были выбраны тонкие пленки металлов In, Sn, Bi и Pb, находящиеся между двумя толстыми пленками Al, которые играют роль матрицы. Общим для бинарных фазовых диаграмм In, Sn, Bi и Pb с Al является практически полное отсутствие растворимости в твердом состоянии и образование эвтектик, близких по составу и температуре плавления к соответствующему легкоплавному компоненту. Однако, поскольку температура плавления эвтектики лишь незначительно отличается от температуры плавления легкоплавкого компонента, в литературе нет единого мнения относительно их абсолютных значений. В то же время на основании данных о размерном понижении эвтектической температуры [13, 32] можно ожидать, как отмечается в [64], что именно образование эвтектики в системе вещество плен-

ки – матрица может оказаться определяющим во влиянии на знак изменения температуры плавления пленок более легкоплавкого компонента в матрице из Al. Для исследований в [62–64] использовались слоистые пленки, получаемые в вакууме путем последовательной конденсации необходимых компонент на протяженной подложке при испарении их из независимых источников, т. е. геометрия экспериментов была подобна той, которая применялась при изучении диаграмм плавкости ряда бинарных систем [25, 28]. В работе [63] эта методика была модифицирована в дифференциальную, позволяющую надежно наблюдать незначительные ($< 0,1$ К) изменения температуры плавления пленок легкоплавкого компонента за счет изменения их толщины и влияния алюминия по отношению к температуре плавления чистого легкоплавкого компонента.

Использование специальной системы подвижных экранов позволяло получать на одной подложке, по ее ширине, в одном эксперименте несколько пленочных систем с различным чередованием слоев и их толщины. Для обеспечения дифференциальности метода всегда одна из пленочных систем на подложке представляла либо толстую пленку чистого легкоплавкого компонента, либо толстую слоистую систему алюминий – легкоплавкий компонент.

Эти эксперименты позволили определить с точностью не ниже 0,2 К отличие значения эвтектических температур от температур плавления легкоплавких компонентов. Усредненные по 5–6 экспериментам соответствующие значения эвтектических температур для исследованных систем представлены в таблице 5.1, где приведены также имеющиеся литературные данные.

Таблица 5.1

Температура плавления в слоистых пленочных системах [64]

Система	Тип фазовой диаграммы	Эвтектическая температура, T_e , °C		Металл в системе Al/Me/Al	Эксперимент		Для частиц в Al матрице [60]		$\Delta T_n, 3h/d$, К
		Эксперимент	Литературат. [22]		h , nm	ΔT_e , К	d , nm	ΔT_d , К	
Al–In	Эвтектическая, с областью несмешиваемости в жидком состоянии	155,6	156,4	In	25	3,5	15	16,9	17,5
Al–Bi	"-	269,1	270	Bi	20 25	5,0 3,8	22	14,6	13,6
Al–Pb	"-	325,1	327	Pb	30	3,0	13	20,5	20,7
Al–Sn	Простая эвтектика	229,8	228,3	Sn	20	3,0	17	12,1	10,6

Серия экспериментов, в которой препарировались слоистые пленочные системы из толстых пленок Al и легкоплавкого металла (Me/Al) и тонкие металлические пленки различной толщины между толстыми пленками Al (Al/Me/Al), однозначно показала, что температура плавления тонких пленок In, Sn, Bi и Pb в таких слоистых системах понижается с уменьшением их толщины (рис. 5.19, 5.20). Для фиксированных значений толщины пленок In, Sn, Bi и Pb полученные значения понижения температуры плавления приведены в таблице 5.1.

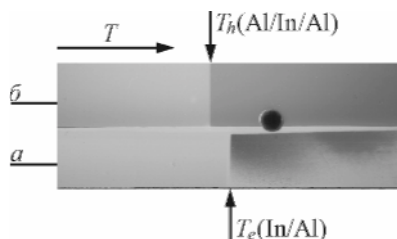


Рис. 5.19. Фотография ($\times 1$) слоистой системы Al/In из толстых пленок (a) и системы из пленки индия толщиной 250 \AA между толстыми пленками алюминия (Al/In/Al – б) на подложке с градиентом температур

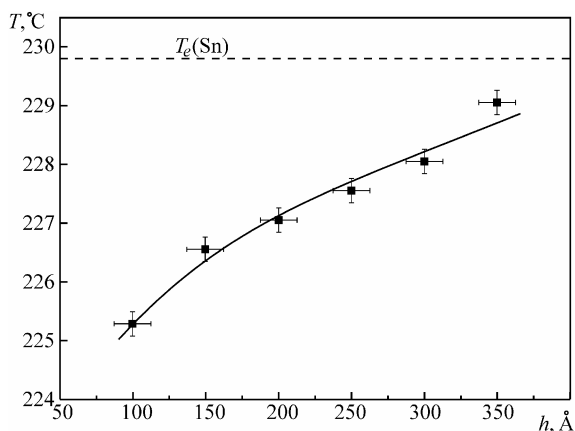


Рис. 5.20. Зависимость температуры плавления в слоистой системе Al/Sn/Al от толщины пленки олова

Для сопоставления результатов работ по понижению температуры плавления наночастиц In, Sn, Bi и Pb в алюминиевой матрице [60,

61] с результатами для тонких пленок этих же металлов между двумя толстыми пленками Al, т. е. в слоистой пленочной системе Al/Me/Al, в работе [65] использованы следующие соображения.

Таблица 5.2

Результаты анализа для слоистых пленочных систем [63]

Металл в системе Al/Me/Al	Данные для пленочных систем			Литературные данные для металлических частиц в Al матрице [60]			
	$\Delta\Omega$, эрг/см ²	$(\sigma_s - \sigma_l)$ [65], эрг/см ²	θ , град.	$\Delta\Omega$, эрг/см ²	$(\sigma_s - \sigma_l)$ [60], эрг/см ²	θ [63], град.	$\theta_{\text{выч.}}$, град.
In	21,2	40	122	20,4	50	49	114
Bi	47,1 45,0	70	132 130	50,4	100	40	120
Pb	19,5	25	141	19,4	34	35	125
Sn	26,6	30	151	30	50	58	127

В соответствии с выражением (1.9) для отношения понижения температуры плавления частицы диаметром d , находящейся в твердой матрице, ΔT_d к понижению температуры плавления пленки того же вещества толщиной h между двумя толстыми пленками из материала матрицы ΔT_h с учетом того, что коэффициент формы для сферической частицы и пленки равен, как отмечалось уже, соответственно, 6 и 2, можно записать выражение $\Delta T_d/\Delta T_h = 3h/d$ [57]. Вычисленные при помощи этого выражения по найденным значениям ΔT_h для тонких пленок Me (In, Sn, Bi, Pb) между толстыми пленками Al значения ΔT_d для частиц соответствующих металлов и размеров в Al матрице, исследованных в работе [60], указаны в таблице 5.1 (последний столбец). Видно хорошее согласие этих значений с результатами [60]. Об этом свидетельствуют также вычисленные в [64] при помощи выражения (1.9) по результатам исследования плавления частиц в Al значения $\Delta\Omega$, приведенные в таблице 5.2, в которой в колонке рядом указаны значения $(\sigma_s - \sigma_l)$ при соответствующих температурах, необходимые для оценки угла смачивания. Найденные таким путем углы смачивания для частиц в Al матрице, как видно из таблицы 5.2, оказываются больше $\pi/2$. Такой же результат получен, как это следует из таблицы 5.2, и для тонких пленок в пленочных система Al/Me/Al. Эти данные указывают на то, что угол $\theta > \pi/2$. В то же время в работе [60] приводятся значения углов $\theta < \pi/2$ (см. таблицу 5.2). Такие значения получены потому, что в [60] использована оценка изменения поверхностной энергии границы частица – матрица при плавлении частицы в предположении, которое может реализоваться лишь при условии, что кристалл не смачивается пол-

ностью собственным расплавом. Для металлов же, как известно [65], кристалл полностью смачивается собственным расплавом.

Выполненный в [63, 64] анализ показывает, что для объяснения наблюдаемых изменений температуры плавления недостаточно рассмотрения только процессов смачивания веществом нанобразца матрицы. Вероятно, в общем случае, как отмечалось во введении, необходимо учитывать тип соответствующей фазовой диаграммы и ее эволюцию при изменении характерного размера.

Для качественного объяснения зависимости наблюдаемого уменьшения температуры плавления от толщины тонких пленок между двумя толстыми пленками Al в связи с соответствующими фазовыми диаграммами в [63] применен метод геометрической термодинамики. Используемые в этом методе известные положения теории фазовых превращений [41] были рассмотрены в разделе 5.1.3. На рис. 5.21 представлены концентрационные зависимости свободной энергии для кристаллической и жидкой фаз в бинарной системе с неограниченной растворимостью компонентов в жидком состоянии и полной нерастворимостью в твердом и показано построение получающейся при этом фазовой диаграммы типа простой эвтектики. При помощи построений, указанных на рис. 5.21в, при фиксированном размере частиц (для частицы радиуса r в расчете на единицу объема свободная энергия смещается в положение $F_c = F + 3\sigma/r$) получается фазовая диаграмма, смещенная в область более низких температур по сравнению с диаграммой для массивных образцов.

На рис. 5.21б приведены подобные построения для случая, когда один компонент находится в массивном состоянии, а второй – в виде пленки фиксированной толщины (для пленки толщиной h свободная энергия смещается в положение $F_h = F + 3\sigma/h$). Видно, что наблюдается, соответственно, асимметричное смещение фазовой диаграммы в сторону более низких температур, которое в действительности для исследованных в [63, 64] систем больше, чем следует из этого рисунка. Это связано с тем, что в изученных системах эвтектика по составу и температуре плавления почти совпадает с более легкоплавким чистым компонентом. В силу этого для слоистой пленочной системы, состоящей из тонкой пленки алюминия между двумя толстыми пленками более легкоплавкого компонента, эвтектическая температура лишь немногим ниже по сравнению со значением для слоистой системы из толстых пленок Al и легкоплавкого металла.

При этом очевидно, что в обоих указанных случаях, когда лишь один из компонентов представляет нанобъект, смещение эвтектической температуры меньше, чем если оба компонента находятся в виде образцов малых размеров. Именно в силу этих соображений для иллю-

страции наглядности и представлены построения на рис. 5.21а, которые уже обсуждались в разделе 5.1.3. и изображены на рис. 5.13.

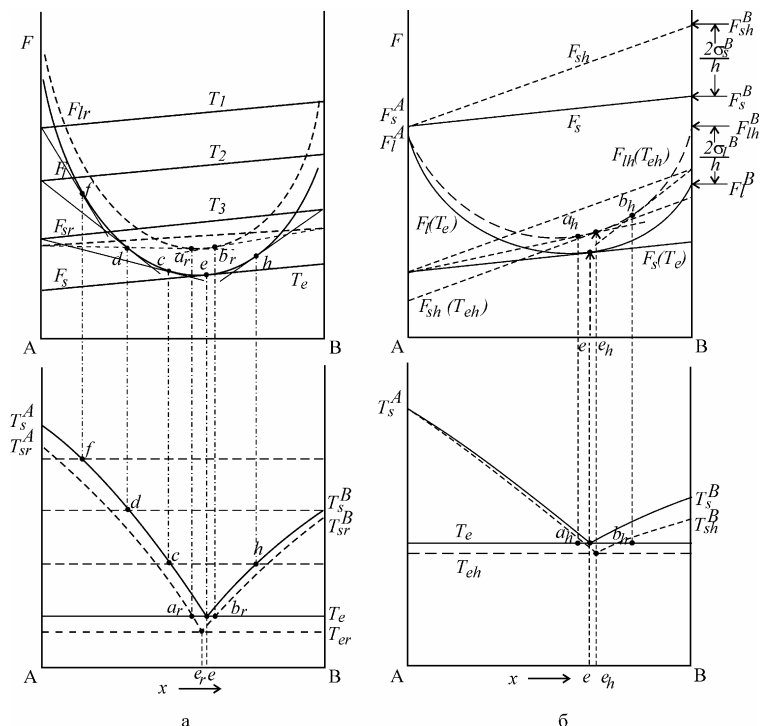


Рис. 5.21. Построение фазовой диаграммы типа простая эвтектика при полной нерастворимости компонентов в твердом состоянии для массивных образцов (сплошные линии); для компонентов, находящихся в виде частиц радиуса r (а – пунктирные линии), и для случая, когда один из компонентов (B) находится в виде тонкой пленки толщиной h (б – пунктирные линии)

В реальных системах в твердом состоянии существует, хотя и незначительная, растворимость вещества частицы в матрице, увеличивающаяся с уменьшением размера частиц [41]. Известно, что растворимость в малых частицах и тонких пленках увеличена по сравнению с массивными образцами [37]. Поэтому при уменьшении размеров нанобъекта, как следует из выполненного с использованием геометрической термодинамики анализа, матрица обогащается веществом нанобъекта, а нанобъект, соответственно, веществом матрицы.

Естественно, что указанные процессы сказываются на изменении свободной энергии системы (матрица + нанообъект) и, соответственно, на изменении температуры плавления нанообъектов.

5.3.2. Переохлаждение при кристаллизации в слоистых пленочных системах

Для определения переохлаждения при кристаллизации, как было показано в главе 4 и в разделе 5.2, весьма перспективным является использование островковых вакуумных конденсатов на различных подложках. При этом оказалось, что переохлаждение зависит от условий конденсации и материала подложки. Были проведены исследования переохлаждения при кристаллизации ряда металлов [37], как легкоплавких, так и тугоплавких, и отдельных бинарных систем [48] на различных подложках.

Необходимо отметить, что общим для этих исследований является то, что образование и температурная устойчивость жидкой фазы при конденсации, т. е. величина переохлаждения, весьма чувствительны к условиям препарирования (давление и состав остаточных газов, скорость конденсации) островковых конденсатов. Поэтому для получения однозначных результатов такие эксперименты проводились в сверхвысоком вакууме, создаваемом безмасляными средствами откачки, при больших скоростях конденсации. В этих условиях единственной твердой «примесью», определяющей величину переохлаждения, является подложка, мерой влияния которой, как отмечалось выше, служит угол смачивания ее жидкими островками. Однако представляется, что в качестве более полной обобщенной характеристики, определяющей переохлаждение островкового конденсата на подложке, вероятно, должна рассматриваться соответствующая фазовая диаграмма «островковый конденсат – подложка». Это, по-видимому, оправдано, если учесть, что часто имеет место взаимодействие конденсируемого материала с подложкой. При таком подходе вакуумные конденсаты могут оказаться удобными для исследования переохлаждения при кристаллизации бинарных сплавов, компоненты которых практически нерастворимы в твердом состоянии и имеют область несмешиваемости в жидком состоянии. При этом можно отметить, что по исследованию переохлаждений чистых металлов с использованием вакуумных конденсатов на различных нейтральных аморфных подложках, а также других методов накоплен к настоящему времени значительный материал. В то же время, несмотря на важность, по изучению переохлаждения при кристаллизации сплавов, например, эвтектики, находящейся в контакте с одним из твердых компонентов, имеется лишь небольшое количество данных. В последние годы плавление и кристаллизация в таких бинарных системах, в которых второй, легкоплавкий,

компонент распределен в матрице из более тугоплавкого компонента, как отмечалось выше, активно изучаются с использованием образцов этих систем, получаемых путем механического измельчения смесей порошков соответствующих компонентов с последующим прессованием или путем закалки из однофазного жидкого состояния от высоких температур [60, 61]. При приготовлении образцов путем механического измельчения возможно попадание нерастворимых твердых тугоплавких примесей в смесь высокочистых исходных порошков компонент [60, 61].

Очевидно, что при препарировании вакуумных конденсатов влияние этих факторов минимизируется. Действительно, как указывается в работе [67], в качестве подложки можно использовать более тугоплавкий компонент и исследовать формирование и устойчивость жидкой фазы при конденсации на такой подложке с градиентом температур второго, более легкоплавкого компонента. И таким путем можно получить информацию о переохлаждении сплава, богатого легкоплавким компонентом и находящегося в контакте с твердым, вторым компонентом.

Имеется и другая возможность, а именно представляется целесообразным для исследования плавления и кристаллизации в бинарных системах использовать слоистые пленочные системы, создаваемые путем последовательной конденсации чистых компонент при испарении их из независимых источников. В таких системах пленка легкоплавкого компонента может находиться, например, между пленками более тугоплавкого компонента. Изменяя соотношения толщин пленок, можно обеспечить необходимый общий состав системы.

Последующие после конденсации нагрев и охлаждение такой системы позволяют определить температуру плавления эвтектики на основе более легкоплавкого компонента и величину переохлаждения при ее кристаллизации. При этом практически полностью исключается влияние посторонних твердых нерастворимых примесей, а при проведении конденсации в условиях высокого вакуума с большими скоростями осаждения – влияние газовых растворимых примесей. В этом случае единственной твердой примесью, определяющей переохлаждение, является пленка из тугоплавкого компонента, играющая роль подложки.

Для реализации и проверки изложенных соображений в качестве объекта исследований в работе [67] была выбрана бинарная система Al – Bi, в которой эвтектика, формирующаяся на основе висмута, по составу и температуре плавления близка к чистому висмуту.

В соответствии с поставленной задачей проводились эксперименты различных типов. Граничная температура T_g , т. е. переохлаждение при конденсации Bi на Al подложке, определялось следующим

образом. На полированную пластину из нержавеющей стали, вдоль которой создавался перепад температур в интервале от комнатной до ~ 570 К, наносился в вакууме тонкий слой углерода и затем конденсировалась пленка Al толщиной примерно 1000–2000 Å. Сразу после прекращения нанесения алюминия конденсировался висмут. При этом обычно толщина пленок висмута не превышала 1000 Å. Алюминий и висмут чистотой 99,99% испарялись из независимых вольфрамовых источников.

Переохлаждение при кристаллизации сплавов, богатых висмутом и находящихся в контакте с твердым алюминием, определялось также с использованием измерения электросопротивления в слоистой пленочной системе Al/Bi/Al. Эксперименты проводились в вакуумной установке с безмасляной системой откачки при давлении остаточных газов ниже $1 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст.

На пленках, формирующихся при конденсации висмута на алюминиевой подложке с градиентом температур, граница, соответствующая переходу от механизма конденсации пар \rightarrow жидкость при $T > T_g$ к механизму пар \rightarrow кристалл при $T < T_g$ наблюдается при 453 К, т. е. $\Delta T = 91$ К. Выше граничной температуры ($T_g = 453$ К) пленки имеют островковую структуру, характерную при конденсации через жидкую фазу. Согласно электронно-микроскопическим данным угол смачивания островками алюминиевой подложки составляет ~ 120°. Эти значения угла смачивания и величины переохлаждения согласуются с имеющимися данными о зависимости переохлаждения от угла смачивания, полученными для ряда металлов (в том числе и для висмута) на различных подложках [37].

Измерения электросопротивления в слоистой пленочной системе Al/Bi/Al в процессе нагрева до температуры несколько выше температуры плавления эвтектики на основе висмута и последующего охлаждения показали, что оно весьма чувствительно к происходящим в исследуемой системе процессам как при нагреве, так и при охлаждении. При этом общим для всех зависимостей, полученных в цикле нагрев – охлаждение, является наличие температурного гистерезиса, связанного с переходом плавление – кристаллизация. Такие зависимости представлены на рис. 5.22 для слоистой пленочной системы Al/Bi/Al при толщинах слоев по ~ 1000 Å. Указанные зависимости получены как непосредственно после прекращения конденсации компонент, так и при последующих циклах нагрев – охлаждение, проведенных через различные промежутки времени. Необходимо отметить, что при каждом последующем цикле нагрев – охлаждение зависимости сопротивления от температуры смещаются примерно параллельно в сторону увеличения значения сопротивления, а температура, при которой происходит скачкообразное возрас-

тание сопротивления в очередном цикле охлаждения, сохраняется неизменной. Поскольку температура, соответствующая скачкообразному возрастанию сопротивления при охлаждении, для всех циклов одинакова, то на рис. 5.22, чтобы можно было более наглядно проследить ход сопротивления при следующих друг за другом циклах нагрев – охлаждение, кривые специально смещены по оси температур для циклов, проведенных через 9 и 10 дней (кривые 3 и 4) и для циклов через 14 (кривые 5–7) и через 16 дней (кр. 8, 9) после приготовления образцов по отношению к значению для цикла (кривая 2), проведенного через 8 дней после первоначального нагрева непосредственно после прекращения конденсации.

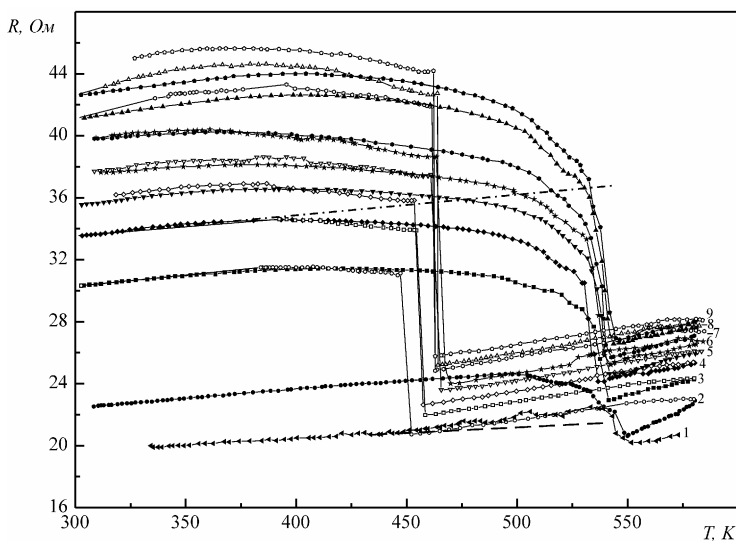


Рис. 5.22. Зависимость электросопротивления слоистой пленочной системы Al/Vi/Al (толщина каждой пленки Al и Vi по 1000 Å) от температуры нагрева непосредственно после прекращения конденсации (1) и в процессе последующих циклов нагрев – охлаждение, проведенных через 8 суток (2); 9(3); 10(4); 14(5, 6, 7) и 16 суток (8, 9) (зачерненные значки соответствуют нагреву, светлые – охлаждению в каждом цикле)

Изменение сопротивления в зависимости от числа циклов нагрев – охлаждение наглядно прослеживается на зависимости относительно прироста сопротивления, т. е. $(R_{n+1} - R_n)/R_n$ (n – номер цикла) при температуре 370 К от числа циклов (рис. 5.23). Видно, что наиболее существенное изменение сопротивления, а именно увеличи-

чение до $\sim 35\%$, происходит во время двух первых циклов нагрев – охлаждение, а затем наблюдается резкий спад прироста сопротивления с уменьшением его примерно после пятого цикла до нескольких процентов с дальнейшим медленным убыванием.

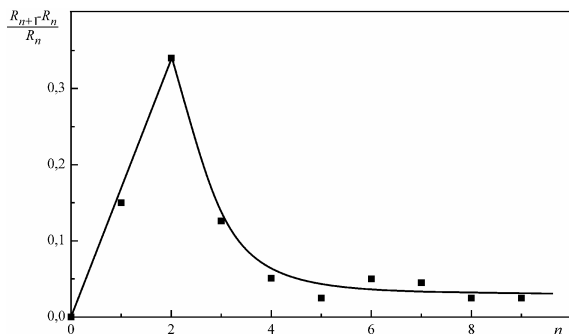


Рис. 5.23. Зависимость относительного прироста сопротивления от числа циклов для слоистой пленочной системы Al/Bi/Al (толщина каждой пленки Al и Bi $\sim 1000 \text{ \AA}$)

Необходимо отметить, что если прирост сопротивления вблизи температуры 370 К с увеличением числа циклов затухает, то отношение величины скачка сопротивления при охлаждении при температуре T_g к сопротивлению в исходном твердом состоянии при этой же температуре практически уже после второго цикла перестает зависеть от числа циклов нагрев – охлаждение (рис. 5.24).

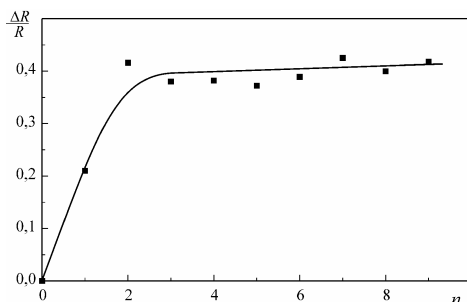


Рис. 5.24. Относительное изменение сопротивления при температуре кристаллизации в пленочной системе Al/Bi/Al в зависимости от числа циклов нагрев – охлаждение

Следует указать также, что убыль сопротивления при нагреве по отношению к линейной зависимости (штрих-пунктир на рис. 5.22) с повышением температуры в координатах " $\ln \Delta R/R - 1/T$ " имеет для всех последующих циклов нагрев – охлаждение, кроме непосредственного, после прекращения конденсации нагрева подобный характер. Это убедительно иллюстрирует рис. 5.25, на котором представлены указанные зависимости, построенные на основании данных рис. 5.22, для циклов 3–7 и 9. Как следует из рис. 5.25, полученные зависимости с повышением температуры фактически разбиваются на достаточно выраженный линейный участок ниже ~ 400 К, характеризующийся энергией активации 0,4 эВ, и на линейный участок в интервале 400–500 К с энергией активации 0,26 эВ. При более высоких температурах наблюдается увеличение энергии активации до 0,65 эВ, а при приближении к температуре плавления висмута до 1,3 эВ. Сопоставление полученных значений энергии активации соответствующим физическим процессам обсуждается в [67].

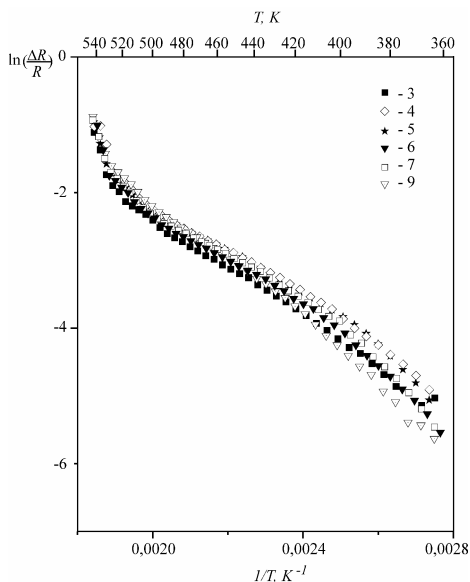


Рис. 5.25. Зависимость относительного уменьшения сопротивления от обратной температуры для системы Al/Bi/Al (для 3–7 и 9 циклов)

Такое поведение электросопротивления в слоистой пленочной системе Al/Bi/Al обусловлено следующим [67]. В результате после-

довательной конденсации компонентов формируется слоистая пленочная система, в которой лишь незначительное количество висмута содержится по границам зерен в пленках алюминия вследствие конденсационно-стимулированной диффузии [68, 69], т. е. такая система состоит из пленок практически чистых Al и Bi, имеющих атомарный контакт.

При первичном нагреве непосредственно после прекращения конденсации, т. е. после получения слоистой пленочной системы, представляющей термодинамически неравновесную систему, в результате повышения температуры интенсифицируются диффузионные процессы, приводящие в конечном счете к формированию сплава соответствующего фазового состава, который определяется фазовой диаграммой и соотношением толщин контактирующих пленок компонентов, т. е. концентрацией. Поскольку алюминий и висмут практически полностью нерастворимы друг в друге в твердом состоянии, то определяющими при первичном нагреве будут процессы межзеренной диффузии. Это и приводит к превышению возрастания сопротивления выше 440 К по сравнению с линейной зависимостью (пунктир на кривой 1 рис. 5.22).

При достижении температуры плавления эвтектики на основе висмута и чистого висмута вследствие плавления, которое происходит с уменьшением объема, наблюдается заметное падение сопротивления, сопровождающееся активизацией процессов растворения алюминия в жидкой фазе с образованием соответствующих растворов. При последующем охлаждении такой системы по достижении температуры, отвечающей переохлаждению при кристаллизации образовавшейся жидкой фазы в контакте с кристаллической фазой на основе алюминия, сопротивление скачкообразно возрастает, вероятно, как вследствие фиксации пересыщенных твердых растворов, образовавшихся при этом, и закалки вакансий, так и вследствие того, что в данном случае кристаллизация сопровождается увеличением объема, вызывающего появление внутренних напряжений, и как результат, приводящих к дальнейшему незначительному увеличению сопротивления при понижении температуры. Лишь ниже ~ 400 К происходит обычное уменьшение сопротивления с температурой.

При последующем нагреве в очередном цикле нагрев – охлаждение примерно с 370 К начинается уменьшение сопротивления, которое, вероятно, обусловлено миграцией вакансий, релаксацией внутренних напряжений и распадом пересыщенных растворов. Представляется, что наиболее вероятным путем релаксации внутренних напряжений является диффузия висмута по межзеренным границам в пленках алюминия.

Замедляющийся рост сопротивления при увеличении числа циклов нагрев – охлаждение указывает, вероятно, на завершение в основном процесса формирования квазиравновесного сплава по всей толщине слоистой системы, являющейся изначально неравновесной. Этим, по-видимому, обусловлено и замедление относительного роста сопротивления с увеличением числа циклов нагрев – охлаждение и выход на примерно постоянную величину при практическом совпадении зависимостей « $\ln \Delta R/R - 1/T$ » (рис. 5.25) для всех циклов нагрев – охлаждение после первоначального. Поскольку в уже сформированном квазиравновесном сплаве на основе слоистой пленочной системы при циклах нагрев – охлаждение физические процессы повторяются, то повторяются и соответствующие зависимости сопротивления.

При этом необходимо подчеркнуть, что общим для всех проведенных исследований является то, что температура, при которой происходит скачкообразное возрастание сопротивления при охлаждении, лежит в интервале 441–457 К, т. е. среднее значение ее составляет примерно 449 К.

Сопоставление этих результатов показывает, что значение температуры, при которой наблюдается скачкообразное возрастание сопротивления при охлаждении слоистой пленочной системы, совпадает со значением граничной температуры T_g , отвечающей нижней границе устойчивости переохлажденной жидкой фазы в конденсатах висмута на алюминиевой подложке.

При этом целесообразно подчеркнуть что, как было показано при исследовании конденсации висмута на аморфной углеродной подложке, граничная температура T_g весьма чувствительна к условиям препарирования и особенно к условиям при последующих циклах нагрев – охлаждение уже сформировавшихся конденсатов.

В исследованных слоистых системах, как следует из приведенных результатов, значение T_g сохраняется при многократных последующих нагревах и охлаждениях. Такое поведение представляется естественным, поскольку при получении слоистых пленочных систем путем последовательной конденсации исключается попадание нерастворимых твердых примесей и, соответственно, единственной естественной твердой примесью, определяющей образование зародышей и переохлаждение при кристаллизации, является пленка алюминия. Так как пленка висмута с двух сторон ограничена толстыми пленками алюминия, то это предохраняет от образования окислов в зоне формирования при кристаллизации переохлажденного расплава в результате взаимодействия с остаточными газами.

Полученные значения граничной температуры $T_g = 449$ К показывают, что переохлаждение при кристаллизации расплава на основе

висмута в контакте с твердым алюминием составляет $\Delta T = 95$ К. С учетом этих значений на основе существующей теории гетерогенной кристаллизации оценена величина контактного угла кристаллического зародыша эвтектики на основе висмута при кристаллизации ее на поверхности алюминиевой подложки, который составляет 75° .

Следует отметить, что в работе [60] для наночастиц висмута в алюминиевой матрице получено переохлаждение $\Delta T = 171$ К, что значительно превышает наблюдаемое переохлаждение в слоистой пленочной системе Al/Bi/Al. При этом в той же работе [60] приводится вычисленное по понижению температуры плавления частиц Bi и Al матрице значение угла смачивания жидким висмутом твердого алюминия, равное 45° . Такому значению угла смачивания в соответствии с имеющимися в литературе данными [3], должно отвечать переохлаждение ~ 70 К. Указанные большие переохлаждения (171 К) в [60], вероятно, связаны с тем, что исходный алюминиевый порошок покрыт тончайшим слоем окиси алюминия. При последующем измельчении, прессовании и спекании смеси порошков окисел алюминия, по видимому, концентрируется вокруг частиц висмута. И наблюдаемое переохлаждение относится практически к переохлаждению при кристаллизации висмута в контакте с оксидом алюминия. Близкие к этому переохлаждения ($\Delta T = 183$ К) были получены в [44] при кристаллизации висмута на подложке из Al_2O_3 при угле смачивания 146° .

Полученные результаты и их анализ показывают, что слоистые пленочные системы могут быть использованы для определения переохлаждения при кристаллизации бинарных сплавов, компоненты которых практически нерастворимы в твердом состоянии и образуют диаграмму эвтектического типа с наличием области расслоения в жидком состоянии, на стадии, когда расплав на основе легкоплавкого компонента кристаллизуется, находясь в контакте с твердой фазой на основе второго, более тугоплавкого компонента. При этом в таких слоистых пленочных системах наблюдается хорошая воспроизводимость величины переохлаждения при повторных циклах нагрев – охлаждение.

Выводы

Использование конденсированных пленок переменного состава и переменного состояния, получаемых как путем одновременной, так и последовательной конденсации компонент при испарении их из независимых источников с последующим созданием вдоль подложки перепада температур в соответствующем интервале, позволяет впервые в практике исследований визуализировать всю или необходимую часть фазовой диаграммы и проследить за ее эволюцией с изменением толщины. Указанным методом исследован ряд

бинарных фазовых диаграмм различного типа, при этом получены новые данные о фазовом составе и о размерной зависимости характерных температур на диаграммах. Показана особая перспективность этого метода для изучения тонких температурных эффектов на диаграммах плавкости. Представляется целесообразным применение указанного метода для изучения бинарных фазовых диаграмм на основе тугоплавких компонентов, особенно с образованием химических соединений.

На основании исследований формирования жидкой фазы в бинарных пленках переменного состава для некоторых систем с простым типом фазовых диаграмм показано, что величина относительного переохлаждения при кристаллизации в пленках сплавов не зависит от их состава и определяется лишь материалом подложки. Для доказательства общности этого физического результата необходимы дальнейшие исследования переохлаждения в пленках бинарных систем с различным типом фазовых диаграмм.

Исследования процессов плавления в слоистых пленочных системах, в которых тонкая пленка одного компонента находится между толстыми пленками второго компонента, позволяют проследить за несимметричным смещением фазовой диаграммы в сторону более низких температур при уменьшении толщин пленки первого компонента и наглядно интерпретировать это смещение при помощи метода геометрической термодинамики. Подобные исследования являются перспективными для решения проблемы стабильности в слоистых пленочных системах при незначительной растворимости компонентов в твердом состоянии. Именно такие пленочные системы в последнее время находят широкое применение в различных научных исследованиях и практических приложениях.

Показано, что использование двухкомпонентных слоистых пленочных систем, в которых компоненты практически нерастворимы в твердом состоянии, позволяет определять переохлаждение при кристаллизации эвтектики на основе более легкоплавкого компонента в контакте со вторым компонентом в твердом состоянии. При этом наблюдается высокая воспроизводимость величины температурного гистерезиса плавление – кристаллизация, что представляется важным не только для дальнейшей разработки теории кристаллизации сплавов при больших переохлаждениях, но и может найти практическое применение.

ГЛАВА 6

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ МАЛЫХ ЧАСТИЦ

Известно, что увеличение давления пара над маленькой жидкой каплей с точки зрения молекулярно-кинетической теории, как отмечает Френкель [1], является следствием уменьшения энергии испарения, которое обусловлено увеличением роли поверхностной энергии капли при уменьшении ее размеров. Поскольку капля жидкости радиуса r обладает еще до испарения поверхностной энергией $\sigma \cdot 4\pi r^2$, то полная энергия, необходимая для ее испарения, оказывается уменьшенной на эту величину.

Это же относится и к тонким пленкам. Так как дальность действия молекулярных сил, указывает Френкель, фактически больше, чем расстояние между соседними молекулами в твердых или жидких телах, то энергия испарения (отнесенная к одной молекуле) в случае тонкой пленки меньше, чем в случае толстой. Поэтому и для тонкой пленки, как и для малой частицы, давление пара оказывается повышенным по отношению к нормальному значению.

Увеличение давления насыщенного пара над малой частицей и тонкой пленкой свидетельствует об уменьшении по модулю энергии связи на атом при переходе от макроскопических объектов к образцам малых размеров и согласуется с результатами компьютерного моделирования.

Изложенные в предыдущих главах экспериментальные результаты по полиморфным превращениям, понижению температуры плавления, образованию аморфной фазы, размерному уменьшению поверхностной энергии и их анализ указывают на то, что с уменьшением характерного размера (радиуса для частиц или толщины для пленок) общим для образцов малых размеров является переход к фазовым и структурным состояниям, соответствующим пониженным давлениям или повышенным температурам. Все это является следствием уменьшения абсолютного значения энергии связи на атом в нанобъектах по сравнению с массивными образцами. Особенно убедительно об этом свидетельствует уменьшение поверхностной энергии, поскольку она определяется энергией связи, мерой которой является теплота испарения, уменьшающаяся, как уже отмечалось, с уменьшением размера частиц или толщины пленок.

Приведенные соображения указывают на то, что переход от массивных образцов к нанобъектам эквивалентен приложению эффективного давления растяжения. В то же время в некоторых монографиях [4] содержится не вытекающий из экспериментальных исследований вывод о том, что малые частицы находятся под повышенным по сравнению с массивными образцами поверхностным давлением, которое

может рассматриваться как приложение дополнительного внешнего давления. Этот вывод, как представляется, следует из формального применения подхода, основанного на разделении для нанообъектов свободной энергии и термодинамического потенциала на объемное и поверхностное слагаемое в предположении, что их объемное слагаемое не зависит от размера. При такой ситуации в соответствии с уравнением Клаузиуса – Клапейрона лишь для веществ, у которых плавление сопровождается уменьшением объема, должно наблюдаться понижение температуры плавления с уменьшением размера частиц, а для остальных – увеличение. Это не соответствует накопленным экспериментальным данным. В [3] это противоречие снимается тем, что размерная зависимость температуры плавления определяется из условия равенства свободных энергий кристаллической и жидкой фаз с учетом соответствующих поверхностных энергий. При этом для всех веществ независимо от знака изменения объема при плавлении из указанного условия следует понижение температуры плавления частиц и пленок с уменьшением их характерного размера.

Концепция же избыточного поверхностного давления с рассмотрением его как внешнего используется в основном для объяснения изменения (уменьшения) параметра решетки в малых частицах. Однако и здесь нет однозначностей и возникают противоречия. Поэтому ниже кратко рассматриваются лишь экспериментальные данные, накопленные в последние примерно 10 лет, возникшие противоречия и попытки их разрешения, поскольку более ранние исследования нашли достаточно полное отражение в имеющихся монографиях [2–5].

6.1. Изменение параметра решетки и поверхностное давление в нанообъектах

Исследования параметра решетки малых частиц имеют давнюю историю. Большое количество таких исследований выполнено на малых частицах в островковых пленках, в различных матрицах, а также металлических ультрадисперсных порошках, полученных разнообразными методами. Однако, несмотря на огромное количество работ, вопрос о характере и величине изменения параметра решетки нанообъектов нельзя считать до конца решенным даже для частиц гцк-металлов. Так, например, при исследовании размерной зависимости параметра решетки частиц палладия на подложках из MgO [8, 9, 10], слюды [11], аморфного углерода [12], щелочно-галлоидных соединений [13], TiO₂ [24] с использованием различных методик, включая электронную дифракцию, высокоразрешающую электронную микроскопию, рентгеновскую дифракцию и другие, наблюдалось его увеличение (рис. 6.1). В то же время для частиц палладия, внедренных в полимерную матрицу, наблюдалось уменьшение па-

параметра решетки при уменьшении их размера от 50 Å до 14 Å (рис. 6.1) [14]. Тот же результат был получен и в работе [19] путем моделирования размерной зависимости параметра решетки частиц Pd методом молекулярной динамики и показано, что такие частицы все еще имеют гцк-структуру. Для описания наблюдаемого уменьшения параметра решетки использовалась широко распространенная концепция поверхностного давления [25]. Увеличение параметра решетки в малых частицах палладия приписывается структурным изменениям [11], псевдоморфизму [9, 10] в случае эпитаксиального роста, диффузии кислорода [24], водорода [13, 19] или углерода [12].

Аналогичная ситуация наблюдается и с частицами других металлов. Так, в работе [87] было выполнено *in situ* электронографическое изучение процесса конденсации тонких пленок меди. Показано, что при большой скорости конденсации изменение параметра решетки более выражено, чем при малой, что объясняется изменением соотношения числа конденсирующихся атомов меди к числу адсорбированных газовых частиц [87]. Полученные зависимости авторы также описывают исходя из объемного сжатия зародышей под действием поверхностного давления.

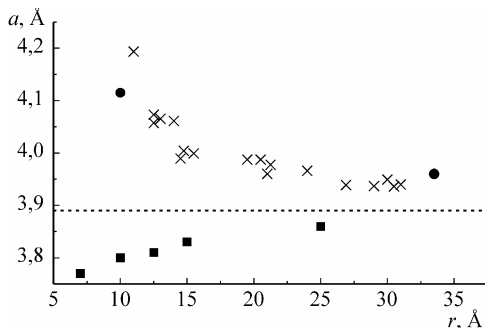


Рис. 6.1. Размерная зависимость параметра решетки малых частиц Pd (x, ●, ■ – данные [9, 10, 14] соответственно)

При исследовании размерной зависимости параметра решетки частиц Cu [20, 22] на углеродной подложке также наблюдалось уменьшение параметра решетки для частиц с размером менее 100 Å, что не согласуется с результатами работ [16], где с помощью рентгеновской дифракции обнаружено увеличение параметра решетки наночастиц меди с уменьшением характерного размера. В то же время при исследовании микрокластеров меди диаметром от 15 до 5 Å, замурованных в твердый аргон, с помощью EXAFS (спектрокопия тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения атомов) [23] показано что, параметр решетки лишь слегка уменьшается

($\approx 1,5\%$ для частиц диаметром 7 \AA). Тем не менее, кластеры даже такого малого размера, согласно [23], обладали гцк-структурой. При вычислении координационного числа оказалось, что полученные значения для различных координационных сфер ниже, чем в гцк-модели. Это уменьшение в координационном числе связывается с наличием вакансий в третьей сфере, причем показано, что именно 3-я координационная сфера более чувствительна к наличию поверхностных вакансий, чем 1-я и 2-я.

Интерес представляют результаты работы [33], в которой, кроме среднего сжатия частиц алюминия, удалось установить и координатную зависимость деформации. Оказалось, что параметр решетки на краю частицы алюминия меньше, чем в средней ее части, что объясняется тем, что первые несколько слоев деформированы сильнее, чем в остальном объеме. В то же время, согласно результатам [34], параметр решетки частиц алюминия практически не меняется вплоть до размера 30 \AA . Однако результаты последних работ указывают на еще более сложную природу изменения параметра решетки в малых частицах. Так, в работе [71] проведено электронно-микроскопическое исследование параметра решетки частиц золота размером $10\text{--}20 \text{ \AA}$. Обнаружено значительное изменение межатомного расстояния по сравнению со значением в массивных кристаллах, причем наблюдалось сжатие в одной части частицы и расширение в другой, что не может быть объяснено при помощи обычно используемого поверхностного давления. Следует отметить, что ни одна из исследованных частиц не обнаруживает расширения во всех направлениях. Величина наблюдаемого сжатия составляла максимум $4,8\%$, хотя в некоторых частях частицы наблюдалось расширение до 35% . Недавнее теоретическое исследование с использованием различных потенциалов [72] предсказывает изменение межатомного расстояния в частицах с гцк-структурой максимум до $4,5\%$, а для частиц со структурой икосаэдра до 7% , что согласуется с результатами [71].

В работе [16] зависимость параметра решетки в малых частицах от размера объясняется изменением внутрикристаллического давления, обусловленного объемными силами взаимодействия элементов зарядовой решетки кристалла. При этом знак и величина изменения параметра решетки определяется соотношением сил, действующих между элементами основной и ионно-электронной решеток. Этот подход в [16] использован для объяснения изменения параметра решетки в малых частицах гцк-металлов Cu, Ag, Au, Ni и Pt, полученных химическими методами. Однако однозначность такого объяснения оставляет неудовлетворение в силу следующих обстоятельств. Ранее для всех указанных металлов в островковых пленках, препарированных в достаточно чистых вакуумных условиях, наблюдалось уменьше-

ние параметра, при этом величина относительного уменьшения примерно одинакова для этих металлов при соответствующем размере частиц. В работе же [16] для золота получены значения такие, как и ранее для островковых пленок, для серебра – заметно меньшие изменения, а для меди – независимость параметра от размера частиц или точнее – тенденция к увеличению. Для никеля обнаружено увеличение параметра решетки с уменьшением размера частиц, хотя в работах [21] и [63] получено уменьшение параметра решетки малых частиц никеля. Такое разнообразие в поведении параметра решетки в малых частицах гцк-металлов ранее не наблюдалось и в [16] связывается с различием в размерах ионных остовов в зависимости от положения в периодической системе элементов. При этом полностью игнорируется влияние примесей, хотя на рентгенодифрактограммах исследованных высокодисперсных образцов наряду с линиями никеля наблюдаются и линии NiO. На примесный характер увеличения параметра решетки в малых частицах меди и никеля [16] указывают и результаты работы [17]. На основании анализа рентгеновских отражений от малых частиц Cu и Ag, покрытых тонкими оксидными слоями, обнаружена зависимость параметра решетки в ядре частицы от размеров частицы. В малых частицах Ag параметр решетки возрастает с уменьшением диаметра частицы менее 150 Å. Поэтому, вероятно, нет достаточных оснований, чтобы считать наблюдаемое увеличение параметра решетки связанным только с размером. Тем более, что в работе [18] для металлов Bi, Al, Sn, Cu, Ni в ультрадисперсном состоянии с помощью нейтроно- и рентгеноструктурного анализа установлено уменьшение периода решетки и увеличение среднеквадратичных смещений атомов. В пользу этого свидетельствуют и результаты работ [50, 51]. В [50] был предсказан переход атомов кислорода из хемосорбированного состояния на поверхности переходного металла в оксидное путем его «проваливания» под поверхностный слой атомов никеля при достижении определенной концентрации атомов кислорода в хемосорбированном состоянии. В [51] такой переход наблюдался экспериментально с помощью спектроскопии рассеяния ионов низкой энергии. На основании наблюдений при 300 К сделан вывод о переходе кислорода из хемосорбированного состояния в оксид путем «проваливания» под первый слой атомов никеля с одновременной перестройкой в оксидную структуру типа NaCl. Также сделан вывод о локализации «провалившихся» атомов кислорода в приповерхностном слое толщиной не более 5 Å. Дальнейшее проникновение кислорода в решетку никеля затруднено, вероятно, из-за увеличения числа связей у атомов никеля, удаленных от поверхности.

Если воспользоваться правилом Вегарда для изменения параметра решетки в системе Ni – NiO, то можно оценить содержание

кислорода, вызывающего увеличение параметра решетки $\Delta a/a_0 \approx 5 \cdot 10^{-3}$. Согласно [85], для никеля $a = 3,5241 \text{ \AA}$, и в соответствии с правилом Вегарда увеличение $\Delta a/a_0 \approx 5 \cdot 10^{-3}$ [16] обусловлено растворением в никеле $\approx 1,5 \%$ ат. кислорода, что разумно, учитывая существенное увеличение растворимости в малых частицах.

Для частиц Pt в [16] обнаружено уменьшение параметра решетки, а в [35] его увеличение. Следует отметить результаты работы [36], в которой проведено электронографическое и электронно-микроскопическое исследование частиц Pt размером от 12 до 30 \AA , полученных путем вакуумной конденсации в сверхвысоком вакууме на пленках Al_2O_3 , создаваемых путем окисления монокристалла NiAl. Система $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}$ была детально изучена в [53] и показано, что свойства пленки Al_2O_3 не зависят от влияния атмосферы и наличия подложки NiAl. После осаждения пленки с частицами платины исследовались в электронном микроскопе, что позволяло определить распределение частиц по размерам, их структуру и огранку. Оказалось, что хотя частицы Pt и соприкасались с атмосферой, ее влияние было минимально. Распределение частиц по размерам и их огранка были очень похожи или даже идентичны результатам исследований, проведенным в сверхвысоком вакууме с помощью сканирующей туннельной микроскопии [54]. Это показывает соответствие результатов, полученных в сверхвысоком вакууме с помощью сканирующей туннельной и просвечивающей электронной микроскопии, результатам для образцов, приготовленных в высоком вакууме и транспортировавшихся через атмосферу. Электронно-микроскопическое исследование частиц платины позволило определить среднее межплоскостное расстояние в частицах в предположении их кубической структуры. Вплоть до размера частицы в 20 \AA параметр решетки соответствовал значению в массивных образцах, а для частицы размером около 10 \AA получено уменьшение параметра решетки $\approx 10 \%$. Эти данные следуют из анализа полос муара, а также из результатов по рассеянию электронов. Однако предположение о наличии гцк-структуры у частиц Pt размером 10 \AA вызывает некоторые сомнения. На это также указывают и величина изменения параметра решетки в таких частицах, поскольку ранее такое значительное уменьшение межатомного расстояния в металлических частицах, имеющих гцк-структуру, не наблюдалось, и, согласно результатам работы [72], оно не может превышать 4,5 % для частиц с этой структурой. А полученное уменьшение примерно на 10 % разумно отнести к кластерам, имеющим икосаэдрическую структуру, наиболее вероятную для такого их размера [2, 3, 4, 64, 65, 67, 68].

В работе [26] проведено EXAFS исследование размерной зависимости межплоскостного расстояния малых частиц серебра, замурованных в твердом аргоне. Для частиц размером от 130 до

25 Å наблюдалось уменьшение расстояния между ближайшими соседями ($\approx 1,5\%$ для частиц диаметром 23 Å) при температуре 78 К. Указанное уменьшение межатомного расстояния также приписывается действию поверхностного давления. В работе [69] при исследовании частиц серебра, создаваемых с использованием аналогичной методики, показано, что параметр решетки практически не изменялся вплоть до размеров 20 Å, и их структура идентифицировалась как гцк. Для частиц же с размером в диапазоне от 9 до 16 Å обнаружено незначительное увеличение межплоскостного расстояния, что объясняется изменением типа кристаллической структуры у таких частиц.

В то же время систематические исследования размерной зависимости параметра решетки частиц золота, серебра, меди и никеля [90, 91] прямо указывают на то, что параметр решетки может как уменьшаться, так и увеличиваться при уменьшении их размера. Так, например, при изменении скорости конденсации или давления остаточных газов наблюдалось изменение знака размерной зависимости параметра решетки никеля (рис. 6.2) и меди. Однако в условиях, когда влияние газовых примесей сведено к минимуму, параметр решетки уменьшается при уменьшении размера частиц.

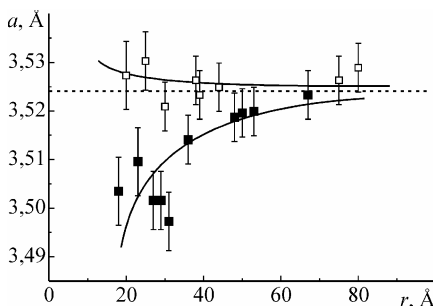


Рис. 6.2. Зависимость параметра решетки от размера частиц никеля при различной скорости конденсации (Å/с) (■ — 28 Å/с; □ — 4 Å/с)

Рассмотренные данные показывают, что уменьшение параметра решетки для частиц гцк-металлов обычно объясняется поверхностным давлением, приводящим к их сжатию с уменьшением размера, а увеличение связывается с влиянием примесей.

Поскольку поверхностное давление приводит к уменьшению объема частицы, определяемому выражением

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \gamma \frac{\chi \sigma}{r}, \quad (6.1)$$

то в случае изотропного сжатия частицы для относительного изменения параметра решетки получается выражение [3]

$$\frac{\Delta a}{a_0} = \frac{1}{3} \frac{\Delta V}{V_0} = \frac{1}{3} \gamma \frac{\chi \sigma}{r}, \quad (6.2)$$

где $\Delta a = a_0 - a$, a и a_0 – период решетки малой частицы и массивного образца соответственно, γ – коэффициент, зависящий от формы частицы, σ – поверхностная энергия, χ – изотермическая сжимаемость, r – радиус частицы.

Следует отметить, что это соотношение основано на предположении, что поверхностная энергия не зависит от размера частиц, а сжимаемость не зависит от давления. Полученные экспериментальные результаты для некоторых металлов показывают, что уменьшение параметра решетки удовлетворительно описывается выражением (6.2). Так, например, концепция поверхностного давления применялась для объяснения уменьшения параметра решетки Al [4], Pd [12], Ag [26], Cu [87], Ni [63]. Так как значение $\chi\sigma$, вычисленное из данных по уменьшению параметра решетки при помощи выражения (6.2), оказывалось постоянным и совпадало со значением $\chi\sigma$ для массивных образцов, то концепция поверхностного давления использовалась не только для объяснения уменьшения параметра решетки, но и для определения поверхностной энергии соответствующих металлов в твердой фазе и даже ее размерной зависимости.

Так, в работе [3] на основании данных по изменению параметра решетки в островковых пленках висмута был сделан вывод об увеличении поверхностной энергии с уменьшением размера частиц. В работе [14] из данных по уменьшению параметра решетки определялось и обосновывалось значение поверхностной энергии Pd, а в работе [26] – Ag. Эта концепция применялась также для вычисления поверхностной энергии различных граней для малых частиц металлов с гпу-решеткой [3]. Однако после экспериментального установления уменьшения поверхностной энергии с уменьшением размера частиц (рис. 6.3а) такой подход столкнулся с противоречиями [27].

Это связано с тем, что из экспериментальных данных по уменьшению параметра решетки с использованием поверхностного давления следовало из вычислений при помощи выражения (6.2), что с уменьшением размера частиц изотермическая сжимаемость возрастает (рис. 6.3б), т. е. чем меньше частица и, соответственно, больше лапласово давление, тем больше изотермическая сжимаемость. Согласно же экспериментальным данным, для массивных образцов [28] сжимаемость является убывающей функцией давления:

$$\chi = \chi_0(1 - bP), \quad (6.3)$$

где b – постоянный коэффициент, χ_0 – сжимаемость при $P = 0$. В случае малых частиц это выражение преобразуется к виду

$$\chi = \chi_0 \left(1 - b \frac{2\sigma}{r} \right). \quad (6.4)$$

Видно, что с уменьшением размера частиц сжимаемость должна слабо уменьшаться в силу малости коэффициента b .

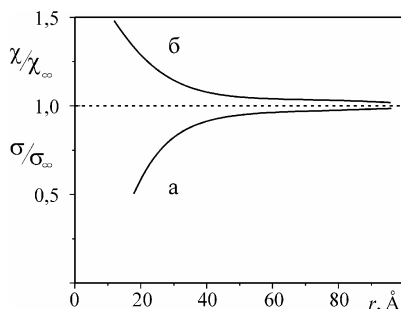


Рис. 6.3. Зависимость поверхностной энергии (а) и изотермической сжимаемости (б) от радиуса для частиц золота при $T=300$ К [27]

В работе [2] отмечается, что наблюдаемые размерные зависимости изменения межплоскостного расстояния для частиц, симметрия решетки которых отличается от кубической, вероятно, не связаны с действием поверхностного давления. В пользу этого свидетельствует то, что под действием возрастающего давления отношение параметров c/a в массивных кристаллах индия, имеющего тетрагональную решетку, плавно увеличивается, в то время как с уменьшением размера частиц индия оно уменьшается.

С уменьшением размера частиц, согласно этой концепции, поверхностное давление должно возрастать, что в соответствии с уравнением Клаузиуса – Клапейрона должно приводить для типичных металлов к повышению температуры плавления. Экспериментально же однозначно установлено уменьшение температуры плавления малых частиц ($\Delta T < 0$) независимо от знака изменения объема при плавлении [57].

Детально теоретически концепция лапласова давления для твердых тел в вакууме была проанализирована в работах [6, 7, 29]. Было показано, что давление Лапласа есть не реальная физическая сила, а формальная величина, позволяющая выразить химический потенциал образца конечных размеров через химический потенциал неограниченного образца. Но размерный сдвиг химпотенциала обнаруживают и тела с формой, при которой давление Лапласа равно нулю, например плоские пленки. Таким образом, делается вывод,

что, будучи чисто математическим понятием, давление Лапласа не может вызывать сжатия тел.

Следовательно, необходим поиск новых возможных механизмов для объяснения размерных эффектов в малых частицах и прежде всего изменения параметра решетки.

6.2. Эффект «отрицательного» давления

В работе [30] впервые было обращено внимание на аналогию в увеличении параметра решетки некоторых веществ в тонких пленках и поведении твердых тел при «отрицательных» давлениях. Позже в работе [31] на основании анализа размерной зависимости температуры плавления малых металлических частиц было показано, что переход к малым частицам формально эквивалентен приложению эффективного гидростатического давления растяжения.

Величину этого давления можно оценить следующим образом [31]. Переход от массивных образцов к малой частице сопровождается понижением температуры плавления на величину ΔT_r ($\Delta T_r = T_r - T_s$, T_s и T_r – температура плавления массивного образца и частицы радиуса r соответственно). Изменению температуры плавления ΔT на « $P - T$ » диаграмме можно сопоставить изменение давления ΔP . Величины ΔT и ΔP связаны очевидным соотношением

$$\Delta P = \frac{dP}{dT} \Delta T, \quad (6.5)$$

в котором dP/dT определяется известным уравнением Клаузиуса – Клапейрона:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda}{T_s \cdot \Delta V} \quad (6.6)$$

(здесь λ – теплота плавления и $\Delta V = V_l - V_s$ – изменение объема при плавлении, V_l и V_s – удельные объемы жидкой и кристаллической фаз соответственно). С учетом (6.6) выражение (6.5) для изменения давления принимает вид

$$\Delta P = \frac{T_r - T_s}{T_s} \cdot \frac{\lambda}{\Delta V}. \quad (6.7)$$

Из этого выражения видно, что поскольку обычно $\lambda > 0$ и $\Delta V > 0$, а $T_r - T_s < 0$, то, следовательно, эффективное давление $\Delta P < 0$.

Таким образом, переход от массивных образцов к малым частицам эквивалентен действию эффективного гидростатического давления растяжения. На рис. 6.4 представлена размерная зависимость этого давления для частиц золота [57] и индия [100], вычисленная на

основании экспериментальных данных по понижению их температуры плавления. Из рис. 6.4 видно, что эффективное изменение давления при переходе от массивных образцов к малым частицам в первом приближении обратно пропорционально их радиусу.

Величина этого давления в зависимости от размера частиц может быть также оценена на основании молекулярно-кинетических представлений следующим образом. Поскольку переход от массивных образцов к малым частицам эквивалентен приложению эффективного давления ΔP , то он должен сопровождаться изменением энергии образования вакансий в них E_r по сравнению с массивными образцами на величину

$$\Delta E_r = V_v \Delta P, \quad (6.8)$$

где V_v – объем вакансии.

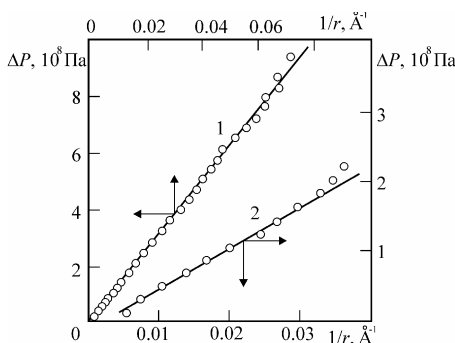


Рис. 6.4. Изменение давления от обратного радиуса для частиц золота (1) и индия (2)

А еще Френкелем [1] было показано, что в силу аналогии процессов испарения и образования вакансий энергия их образования близка к энергии испарения. Для малой сферической частицы радиуса r энергия испарения уменьшена вследствие возрастания роли поверхностной энергии при уменьшении ее размеров. Выше уже отмечалось, что так как частица обладает еще до испарения поверхностной энергией $\sigma \cdot 4\pi r^2$ (σ – удельная поверхностная энергия), то полная энергия, необходимая для испарения, оказывается уменьшенной на эту величину. Соответственно, энергия испарения на атом уменьшена на величину $3\sigma\Omega/r$ (Ω – атомный объем). Следовательно, для частицы радиуса r энергия образования вакансий по сравнению со значением для массивных образцов уменьшена, как и энергия испарения, на величину

$$\Delta E_r = -\frac{3\sigma\Omega}{r}. \quad (6.9)$$

Из равенства выражений (6.8) и (6.9) следует, что эффективное отрицательное давление равно

$$\Delta P = -\frac{3\sigma}{r} \cdot \frac{\Omega}{V_v}. \quad (6.10)$$

Значения эффективного давления, вычисленные при помощи этого выражения (6.10), хорошо согласуются со значениями, полученными на основании данных по понижению температуры плавления (6.7).

Следовательно, если воспользоваться экспериментальными данными по уменьшению температуры плавления малых частиц золота, т. е. сопоставить частице радиуса r температуру ее плавления, то можно построить зависимость температуры плавления от давления, которое в случае малых частиц будет «отрицательным». Такая зависимость приведена на рис. 6.5 (штрихпунктирная линия), где также приведена зависимость температуры плавления массивных кристаллов при повышенных давлениях согласно данным [28]. Подобная зависимость получается и для индия с учетом данных работ [103, 104]. Видно, что указанные зависимости являются продолжением друг друга в соответствующую область давлений, что еще раз подтверждает вывод о том, что переход к малым частицам можно рассматривать как приложение к массивным кристаллам гидростатического давления растяжения или «отрицательного» давления.

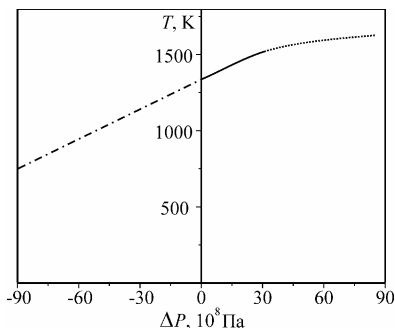


Рис. 6.5. Зависимость температуры плавления золота от давления. Сплошная линия – данные работы [28], штрихпунктирная линия построена согласно выражению (6.10) и данным работы [57]

На основании анализа обширных экспериментальных данных по температуре перехода в сверхпроводящее состояние в малых частицах и тонких пленках Ю. И. Веснин [52] показал, что малые частицы и тонкие пленки обладают уменьшенной плотностью по сравнению с массивными образцами.

Поскольку для малых образцов критическая температура T_c с уменьшением их размера повышается, а для массивных образцов $(\partial T_c / \partial p)_{p=0} < 0$, то повышение T_c при переходе от массивных образцов к образцам малых размеров в соответствии с соотношениями Эренфеста для перехода второго рода эквивалентно действию отрицательного давления.

Так как переход от массивных к малым образцам, как было показано выше, эквивалентен действию эффективного отрицательного давления, то размерная зависимость температуры сверхпроводящего перехода, вероятно, может быть сведена к зависимости от давления.

На основании изложенных выше представлений в качестве примера в [94] рассмотрена зависимость критической температуры T_c от толщины пленок алюминия, полученная в работе В. Еременко с сотрудниками [96], и от размера кристаллов в пленках алюминия, полученная в работе В. Абелес с сотрудниками [97].

Данные работы [96] выбраны потому, что в них изучены наиболее совершенные пленки и в значительной степени удалось избавиться от влияния дополнительных факторов, определяющих повышение T_c . По этим данным построена зависимость критической температуры T_c от величины изменения эффективного давления (рис. 6.6), вычисленного при помощи выражения

$$\Delta P_h = -\frac{2\sigma\Omega/V_v}{h} \quad (6.11)$$

для пленок соответствующей толщины h . Из рис. 6.6 видно, что при толщинах пленок $\geq 30 \text{ \AA}$ экспериментальные точки укладываются на прямую (штриховая линия), для которой $(\partial T_c / \partial P)_{p=0} \cdot 10^5 = -3,0 \text{ К/бар}$. Для массивных образцов $(\partial T_c / \partial P)_{p=0} \cdot 10^5 = -2,9 \text{ К/бар}$, т. е. наблюдается хорошее совпадение зависимостей.

При уменьшении толщины ниже $\sim 30 \text{ \AA}$ ($\Delta P \approx -25 \text{ К/бар}$) наблюдается значительное отклонение от линейной зависимости, и в дальнейшем T_c весьма слабо повышается с изменением давления. Это может быть связано как с тем, что величина $\partial T_c / \partial P$ зависит от давления, так и с нарушением сплошности пленки, т. е. при дальнейшем уменьшении толщины пленки вследствие нарушения её сплошности характерный размер меняется слабо. При таких толщинах отклонение от линейной зависимости может быть обусловлено также тем, что уже сама поверхностная энергия пленки уменьшается.

В работе В. Абелес также было обнаружено, что с уменьшением размера кристаллов наблюдается повышение T_c . Так, при размере кристаллов 1000, 800 и 45 \AA критическая температура T_c оказалась равной 1,26; 1,6 и 2,3 К соответственно. Принимая, что указанные

кристаллы являются равноосными, при помощи выражения (6.11) вычислены значения изменения ΔP , которые, соответственно, равны -1,82; -10,13 и -40,53 К/бар. Значения T_c для указанных размеров кристаллитов при соответствующих величинах ΔP показаны на рис. 6.6 треугольными точками, близки к результатам для пленок.

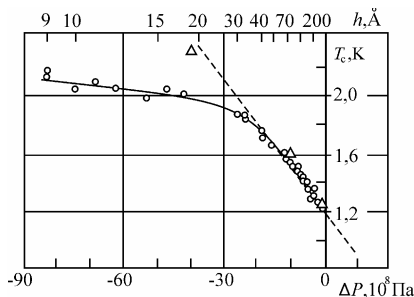


Рис. 6.6. Зависимость температуры сверхпроводящего перехода от давления для пленок и частиц алюминия (Δ – [97] ○ – [96])

Таким образом, из изложенного следует, что повышение критической температуры T_c сверхпроводящих малых образцов с уменьшением их размеров, если они препарированы в условиях, когда сведено к минимуму влияние неравновесных дефектов различного типа, может быть сведено к зависимости T_c от давления. Это, вероятно, позволит в сочетании с исследованиями зависимости температуры Дебая от размера образцов получить новые сведения, необходимые для понимания накопленных экспериментальных данных и для дальнейшего развития микроскопической теории и практики сверхпроводимости.

Необходимо также отметить следующее. Повышение T_c с увеличением дисперсности имеет место в материалах, в которых точка перехода в массивных образцах понижается с ростом внешнего давления. Поэтому при разработке новых сверхпроводящих композиционных материалов на основе ультрадисперсных систем перспективными могут оказаться именно такие, для которых в массивных образцах T_c понижается с увеличением внешнего давления.

6.3. Вакансионный размерный эффект

6.3.1. Объем и энергия образования вакансий

Среди дефектов кристаллического строения только вакансии являются термодинамически равновесными, так как их образование повышает энтропию кристалла. Поскольку вакансии возникают путем тепловых флуктуаций, то при каждой температуре существует некоторая равновесная концентрация их, отвечающая минимуму свободной энер-

гии кристалла. Так, согласно [1], для равновесной концентрации вакансий в макроскопическом кристалле C_0 справедливо выражение

$$C_0 = A \exp\left(-\frac{E_v}{kT}\right), \quad (6.12)$$

где $A = \exp(\Delta S/k)$ – множитель, связанный с изменением частоты колебаний окружающих атомов при образовании вакансии, а E_v – энергия образования вакансии.

При описании многих процессов и явлений, протекающих в твердых телах, роль вакансий является определяющей. Поэтому необходимо знание основных характеристик вакансий, а именно объема вакансии V_v и энергии их образования E_v . Для нахождения этих величин наряду с теоретическими вычислениями [37, 38] и экспериментальными методами [39, 40] используются и различные полуэмпирические соотношения между тепловыми и термодинамическими величинами [40]. Среди экспериментальных методов определения концентрации вакансий в металлах наибольшее распространение получили методы, основанные на измерении электропроводности и теплового расширения при высоких температурах, запасенной энергии закаленных образцов, изменения объема при отжиге закаленных образцов, добавочного сопротивления образцов после деформации, облучении или закалки, аннигиляции позитронов и измерения теплоемкости при высоких температурах.

Полученные значения концентрации вакансий в металлах при температуре плавления достигают величины порядка процента [43], а существовавшие ранее представления о малости равновесных концентраций вакансий были, вероятно, связаны с тем, что для ее определения использовались методы, дающие заниженные значения концентраций вакансий, при этом для ограниченного числа исследованных металлов (например, совершенно не было данных об энергиях образования и концентрациях вакансий в тугоплавких металлах). Кроме того, в работах [41, 43] показано, что большие значения предэкспоненциального множителя, приводящие к высоким концентрациям вакансий, находятся в согласии с экспериментальными данными по самодиффузии и испарению металлов и вполне объяснимы в рамках существующих теорий [37].

Авторы работы [40] обратили внимание на то, что энергия образования вакансий E_v для металлов с одинаковой структурой оказалась прямо пропорциональна температуре плавления T_s , т. е.

$$E_v = \gamma T_s, \quad (6.13)$$

γ – коэффициент пропорциональности, зависящий от типа структуры.

Теоретически на существование такой зависимости указывали еще Френкель [1] и Фридель [73]. В силу важности этого соотноше-

ния для развития теории плавления оно нуждалось в экспериментальной проверке для большого числа металлов, что и было сделано в работе [45]. На примере 28 металлов была показана справедливость соотношения (6.13) и установлено, что если построить зависимость энергии образования вакансий от температуры плавления, то экспериментальные точки хорошо укладываются на прямую (рис. 6.7), которая описывается приближенным соотношением

$$E_v/T_s = \text{const} = 8,33 \cdot 10^{-4} \text{ эВ/К.} \quad (6.14)$$

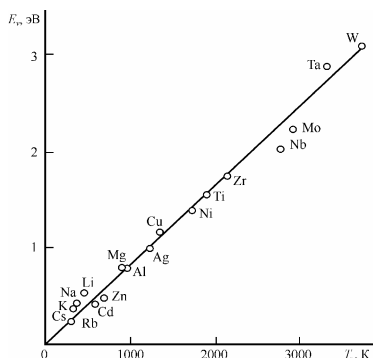


Рис. 6.7. Зависимость энергии образования вакансий от температуры плавления [45]

Наряду с экспериментальными методиками для определения энергии образования вакансий широко используются различные теоретические подходы и представления. В последние годы заметно возрос интерес к вычислению термических свойств веществ с помощью машинного моделирования. Наиболее общий и прямой путь – вычислить свободную энергию, из которой могут быть получены все равновесные термодинамические свойства. При этом используются различные непрямые методы и приближения [46, 47, 48]. Однако полного согласия с экспериментом в настоящее время достичь не удается; для одних металлов наблюдается хорошее согласие, в то время как для других имеет место заметное расхождение. Так, согласно результатам работы [47], для гцк-металлов вычисленные значения коррелируют с экспериментальными, а для металлов с оцк-структурой существенно отличаются. Например, для ванадия вычисленная энергия образования вакансий $E_v = 3,06$ эВ, в то время как эксперимент дает $E_v = 2,1$ эВ, т. е. в полтора раза ниже; для хрома получено $E_v = 2,86$ эВ, а экспериментально измеренное $E_v = 2$ эВ.

Для оценки указанных величин применяются также различные полуэмпирические подходы. Так, в работах [37, 49] предложен метод

для вычисления энтропии S_v , объема V_v и энергии E_v образования вакансии с использованием микроскопических и термодинамических параметров вещества. В работе [37] также вычислен объем и энергия образования вакансий в криокристаллах. При этом из полученных результатов обращает внимание на себя следующее обстоятельство. Если для типичных металлов объем вакансии всегда меньше объема атома, то в криокристаллах наблюдается другая ситуация: объем вакансии больше атомного объема. Пользуясь вычисленными значениями энергии и энтропии образования вакансии в работе [37] для криокристаллов можно с помощью (6.12) оценить концентрацию вакансий в них при температуре плавления, которая оказалась равной примерно 26 %. В то же время, согласно данным теоретической работы [59] в рамках модели связанной системы атомов с закрепленными узлами, суть которой состоит в том, что удаление атома из системы не изменяет положения атомов, граничащих с образовавшейся вакансией, получено, что одна вакансия жидкого инертного газа приходится на $5,6 \pm 0,2$ атомов. Это соответствует концентрации вакансий $\approx 18\%$ в точке плавления.

В работе [37] также указывается на возрастание величины V_v/Ω при повышении температуры, что согласуется с ранее предсказанным возрастанием объема вакансии в натрии [62]. Причем для температурной зависимости V_v/Ω получено выражение [62]

$$V_v/\Omega = 0,2733 + 2,235 \cdot 10^{-6} T^2, \quad (6.15)$$

справедливое в области температур от 90 до 300 К.

В то же время оказывается, что если проанализировать выражения для энергии образования вакансий в малых частицах [31], то на их основе можно оценить объем вакансии. При этом достаточно воспользоваться понижением температуры плавления малых частиц с уменьшением их размера [89].

Так, например, для нахождения энергии образования вакансии E_v используется пропорциональность ее температуре плавления T_s (6.13). При изменении температуры плавления на величину ΔT , например, при переходе от массивных образцов к малым частицам, соответственно изменится и энергия образования вакансии

$$\Delta E_r = \gamma \Delta T. \quad (6.16)$$

Из (6.16) с учетом (6.13) следует, что уменьшение энергии образования вакансий в малой частице пропорционально относительному понижению ее температуры плавления, а именно

$$\Delta E_r = E_v \cdot \frac{\Delta T}{T_s}. \quad (6.17)$$

С другой стороны, как было показано выше, переход от массивных образцов к малым частицам, сопровождающийся понижением температуры плавления на величину $\Delta T = T_r - T_s$, эквивалентен действию эффективного давления ΔP . Этому давлению соответствует изменение энергии образования вакансий, определяемое выражением (6.8). Выражение (6.8) для изменения энергии образования вакансий с учетом выражения (6.7) для эффективного давления преобразуется к виду

$$\Delta E_r = \frac{T_r - T_s}{T_s} \frac{\lambda}{\Omega \delta} V_v \quad (6.18)$$

(здесь $\Delta V/\Omega = \delta$ – относительное изменение объема при плавлении).

Из равенства значений ΔE_v , вычисленных с использованием выражений (6.17) и (6.18) следует соотношение для относительного объема вакансии

$$\frac{V_v}{\Omega} = \frac{E_v}{\lambda} \delta. \quad (6.19)$$

В это выражение входят хорошо известные для большинства веществ величины, а именно энергия образования вакансий, теплота плавления и относительное изменение объема при плавлении. В силу этого понятно, что оно позволяет оценить объем вакансии вблизи температуры плавления (таблица 6.1). Из таблицы видна корреляция вычисленных значений с имеющимися в литературе данными. Это указывает на правомерность использования выражения (6.19) для оценки объема вакансии.

Как уже отмечалось, в силу аналогии процессов испарения и образования вакансий, энергия образования вакансий для сферической частицы, как и энергия испарения, уменьшена на величину, определяемую выражением (6.9).

Из равенства величин уменьшения энергии образования вакансий ΔE_r , полученных при помощи выражений (6.17) и (6.9), т. е. из

$$E_v \cdot \frac{\Delta T}{T_s} = -\frac{3\sigma_s \Omega}{r}, \quad (6.20)$$

с учетом размерного понижения температуры плавления в модели тройной точки следует соотношение для энергии образования вакансий [89]

$$E_v = \frac{\lambda \Omega}{1 - \sigma_l(1 + \delta/3)/\sigma_s}. \quad (6.21)$$

Здесь σ_s и σ_l – удельные поверхностные энергии твердой и жидкой фаз соответственно при температуре плавления частицы T_r .

Следовательно, зная σ_l , σ_s и δ , можно оценить значение E_v . Заметим, что в (6.21) входит поверхностная энергия жидкой фазы ниже температуры плавления массивного образца, которая определена лишь для некоторых легкоплавких металлов при небольших переохлаждениях. Поэтому σ_l находилась путем экстраполяции, правомерность которой показана в [66]. Результаты оценок приведены в таблице 6.1. Некоторое различие возможно связано с тем, что в литературе имеются данные по σ_s , как правило, вблизи температуры плавления. В этой области температур, во-первых, зависимость $\sigma_s(T)$ уже не линейна, а во-вторых, точность величин, оцененных на основании выражения (6.21), существенно ниже. В принципе при наличии данных по температурной зависимости $\sigma_s(T)$ в области температур, где $\sigma_s(T)$ линейна (т. е. вдали от T_s), можно, вероятно, оценить не только значение E_v , но и ее температурную зависимость.

Таблица 6.1

Значения объема вакансии V_v/Ω , и энергии образования вакансий, вычисленные согласно выражениям (6.19) и (6.21), а также литературные данные [37, 40, 42, 45, 74, 83]

Элемент	E_v , эВ [45]	E_v , эВ вычисл. по (6.21)	V_v/Ω вычисл. по (6.19)	V_v/Ω , литер. данные	
				теорет. [45]	экспер. [40]
Ag	0,92	0,71	0,3	0,370	0,5
Au	1,08	0,8	0,43	0,315	0,5
Al	0,77 [74]	0,68	0,46	0,414	0,5
Cu	1,11 [74]	0,7	0,35	0,47 [62]	-
Pt	1,58	1,16	0,53	0,274	0,5
In	0,53	0,5	0,31	0,26	0,39
β -Sn	0,52	0,4	0,16	0,235	-
Pb	0,49	0,35	0,33	0,273	0,5
Fe	-	1,01	-	-	-
Bi	-	0,41	0,12	-	-
Zn	0,54	-	0,34	0,335	0,5
Ni	1,4 [45]	-	0,34 0,41	- 0,47 [62]	-
Cd	0,41	-	0,25	0,262	-
β -Na	0,42	-	0,38	0,508	0,25
K	0,25	-	0,26	0,304	0,25
Rb	0,22	-	0,24	0,252	0,25
Cs	0,21	-	0,25	0,252	0,25
Ar	0,0882 [83]	-	1,01	-	-
Kr	0,1104	-	-	1,546[37]	$1.5_{-1}^{+0.3}$ [37]
Xe	161,36	-	-	1,456[37]	1,02-1,04[37]

6.3.2. Размерная зависимость концентрации вакансий

Поскольку, как было показано выше (раздел 6.2), переход от массивных образцов к малым частицам, сопровождающийся понижением температуры плавления, эквивалентен действию эффективного отрицательного давления, он должен сопровождаться соответствующим увеличением концентрации вакансий в них.

Действительно, при отличии энергии образования вакансий в малой частице E_r от значения для массивных образцов E_v на величину ΔE_r , т. е.

$$E_r = E_v + \Delta E_r, \quad (6.22)$$

концентрация вакансий в частице C_r и в массивном образце C_0 связаны очевидным соотношением

$$C_r = C_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_r}{kT}\right). \quad (6.23)$$

Здесь величина уменьшения энергии образования вакансий может быть вычислена при помощи рассмотренных выше выражений (6.9), (6.17) и (6.18).

Если воспользоваться выражениями (6.17) и (6.18), то выражение (6.23) для соотношения концентраций вакансий в малой частице и в массивном образце через понижение температуры плавления может быть представлено в виде

$$C_r = C_0 \exp\left(\frac{T_s - T_r}{T_s} \frac{E_v}{kT}\right), \quad (6.24)$$

$$C_r = C_0 \exp\left(\frac{T_s - T_r}{T_s} \cdot \frac{\lambda}{\delta} \cdot \frac{V_v}{\Omega}\right). \quad (6.25)$$

С учетом выражения (6.9), определяющего изменение энергии образования вакансии через поверхностную энергию, концентрация вакансий в малой частице описывается соотношением

$$C_r = C_0 \exp\left(\frac{3\sigma\Omega}{rkT}\right). \quad (6.26)$$

Размерные зависимости концентрации вакансий для частиц золота при $T = 300$ К, вычисленные при использовании данных по размерной зависимости их температуры плавления [57] и $\sigma = 1600$ эрг/см², $\Omega = 17,96 \cdot 10^{-24}$ см³, $\lambda = 12,372$ кДж/моль, $E_v = 1,0$ эВ, $\delta = 5,1 \cdot 10^{-2}$ и $V_v/\Omega = 0,43$ при помощи выражений (6.24), (6.25) и (6.26) хорошо согласуются между собой (рис. 6.8).

При этом, например, при $T = 300$ К и $r = 2 \cdot 10^{-7}$ см вычисления при помощи выражения (6.26) дают $C_r/C_0 \approx 2 \cdot 10^4$. Эти оценки пока-

зывают, что равновесная концентрация вакансий в малых частицах существенно превышает значения для массивных образцов.

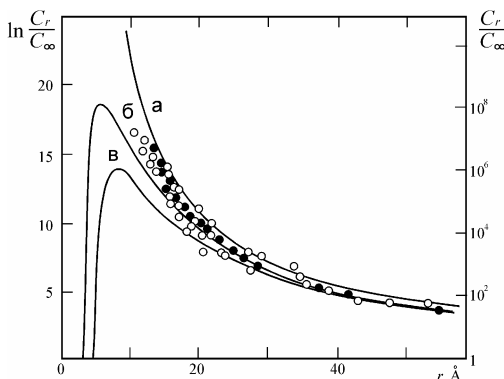


Рис. 6.8. Зависимость концентрации вакансий от размера частиц золота при 300 К [32], определенная по понижению температуры плавления с использованием соотношений (6.24) (черные точки) и (6.25) (светлые точки); а – расчет по (6.26), б и в – расчет по (6.29) при значениях параметра $\delta = 3 \text{ \AA}$ и $\delta = 4 \text{ \AA}$ соответственно

В работе [55] авторы в соответствии с существовавшими тогда представлениями полагали, что частица испытывает также действие лапласова давления, с учетом которого было получено выражение

$$C_r = C_0 \exp \left[\frac{\sigma}{r} \left(3 \frac{\Omega}{V_v} - 2 \right) \frac{V_v}{kT} \right], \quad (6.27)$$

дающее, естественно, несколько заниженные значения концентрации вакансий.

Рассматривая размерную зависимость концентрации вакансий, необходимо учитывать, что при очень малых размерах уже сама поверхностная энергия начинает зависеть от размера, и если принять в соответствии с экспериментальными результатами [56] и теоретическими представлениями [58] для нее выражение

$$\sigma = \sigma_0 \left(1 - \frac{\delta}{r} \right) \quad (6.28)$$

(δ – коэффициент, имеющий смысл ширины зоны перехода частица-вакуум), то выражение (6.26) преобразуется к виду

$$C_r = C_0 \exp \left[\frac{3\sigma_0 \left(1 - \frac{\delta}{r} \right) \Omega}{rkT} \right]. \quad (6.29)$$

На рис. 6.8 (б и в) показаны зависимости концентрации вакансий от размера частиц золота, вычисленные с использованием выражения (6.29) при $\delta = 3 \text{ \AA}$ и $\delta = 4 \text{ \AA}$. Видно, что значения, вычисленные по экспериментальным данным о понижении температуры плавления, располагаются между кривыми б и а.

Необходимо при этом отметить следующее. Приведенные оценки основываются на представлениях и закономерностях, относящихся к объемным вакансиям. В то же время известно, что для частиц размером меньше $\sim 100 \text{ \AA}$ доля поверхностных и приповерхностных атомов может достигать нескольких десятков процентов. Соответственно, велика роль поверхностных и приповерхностных вакансий, энергия образования которых значительно меньше энергии образования объемных вакансий.

Изложенные оценки указывают на существенное отличие состояния наночастиц от макроскопических образцов, которое для них экспериментально практически не осуществимо. Все это позволяет с единых позиций непротиворечивым образом объяснить многие особенности физико-химических свойств наночастиц, таких как изменение параметра решетки, диффузионную активность, релаксационную способность, увеличение коэффициента термического расширения, каталитическую активность, размерную зависимость температуры перехода в сверхпроводящее состояние, уменьшение поверхностной энергии и др.

Ниже на основе изложенных представлений будет кратко рассмотрено изменение параметра решетки и диффузионная активность в наночастицах.

6.3.3. Вакансии и изменение параметра решетки

Действительно, образование вакансии должно вызывать изменение объема кристалла. Во-первых, он возрастает на величину, примерно равную объему Ω , приходящемуся на узел решетки, из-за того, что изъятый атом помещается на поверхность. Во-вторых, если вокруг вакансии есть сжатие (расширение), возможно общее сжатие (расширение). Таким образом, согласно [74] если приходящееся на узел кристаллической решетки изменение объема при образовании вакансии составляет $\Delta V_v = \Omega - V_v$, то при концентрации вакансий в частице C_r относительное изменение параметра решетки будет определяться выражением

$$\frac{\Delta a}{a_0} = \frac{a_0 - a}{a_0} = \frac{1}{3} C_r \frac{\Delta V_v}{\Omega}. \quad (6.30)$$

Здесь a_0 и a соответствуют значениям параметра решетки для массивного образца и малой частицы. Поскольку для массивных образцов лишь при предплавленных температурах концентрация вакансий достигает значений, способных вызвать наблюдаемое дифракционными методами изменение параметра решетки, а при

комнатной температуре она составляет, например, для золота $\sim 10^{-18}$, то a_0 можно рассматривать как значение параметра для образца без вакансий. Для малых частиц, как видно будет из дальнейшего, концентрация вакансий может оказаться достаточной для описания наблюдаемого уменьшения параметра решетки.

Из выражения (6.30) видно, что если объем вакансии меньше объема атома ($\Delta V_v = \Omega - V_v > 0$), то параметр решетки уменьшается, а если он больше, чем объем атома (такая ситуация наблюдается для наночастиц отвердевших инертных газов), то параметр решетки увеличивается при уменьшении размера частиц.

Концентрация вакансий в малых частицах, как отмечалось выше, существенно превышает значение для массивных образцов. Однако естественен вопрос: достаточно ли этого увеличения концентрации вакансий для того, чтобы вызвать наблюдаемое изменение параметра решетки?

Если воспользоваться выражением (6.26) и учесть выражение для концентрации вакансий в массивном кристалле (6.12), то соотношение для относительного изменения параметра решетки (6.30) преобразуется к виду

$$\frac{\Delta a}{a_0} = \frac{1}{3} \frac{\Delta V_v}{\Omega} \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right) \exp\left(-\frac{E_v}{kT}\right) \exp\left(\frac{3\sigma\Omega}{rkT}\right). \quad (6.31)$$

Принимая в соответствии с [37, 41], например, для золота $A \approx 0,5$ и учитывая, что при $T = 300$ К значение $\exp(-E_v/kT) \sim \exp(-40)$ и для частицы с $r \sim 2 \cdot 10^{-7}$ см множитель $\exp(3\sigma\Omega/rkT) \sim \exp(10)$, очевидно, что имеющихся вакансий явно недостаточно для обеспечения измеряемого дифракционными методами уменьшения параметра решетки.

Это противоречие, как видно будет из дальнейшего, представляется кажущимся, поскольку для таких частиц определяющими являются прежде всего поверхностные и приповерхностные вакансии с соответствующей энергией образования.

Для анализа экспериментальных данных воспользуемся выражением (6.31), преобразовав его с учетом размерной зависимости поверхностной энергии (6.28) к виду

$$\ln\left(\frac{\Delta a}{a_0}\right) = \ln A - \frac{E_v}{kT} + \frac{3\sigma_0(1 - \alpha/r)\Omega}{rkT}, \quad (6.32)$$

где $A = \frac{1}{3} \frac{\Delta V_v}{\Omega} \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right)$.

Представим имеющиеся экспериментальные данные по уменьшению параметра решетки в малых частицах, например серебра и никеля, в координатах « $\ln\left(\frac{\Delta a}{a_0}\right) - \frac{1}{r}$ ».

Как видно из рис. 6.9, характер полученных зависимостей в области размеров от массивного кристалла до частицы радиусом примерно 30 Å близок к линейному. Следовательно, согласно выражению (6.32), в этой области вклад размерной зависимости поверхностной энергии еще мал, и по наклону этой кривой можно определить значение поверхностной энергии для сравнительно больших частиц, а по отклонению её от линейной – параметр α , определяющий ее размерную зависимость и имеющий смысл ширины зоны перехода малая частица – вакуум. Такие оценки показали, что полученные зависимости по изменению параметра решетки удовлетворительно описываются выражением (6.32) при значениях поверхностной энергии и параметра α , приведенных в таблице 6.2. Для теоретической оценки параметра α использовалось соотношение [70]

$$\alpha/2 = 0,916 \cdot \Omega^{1/3}. \quad (6.33)$$

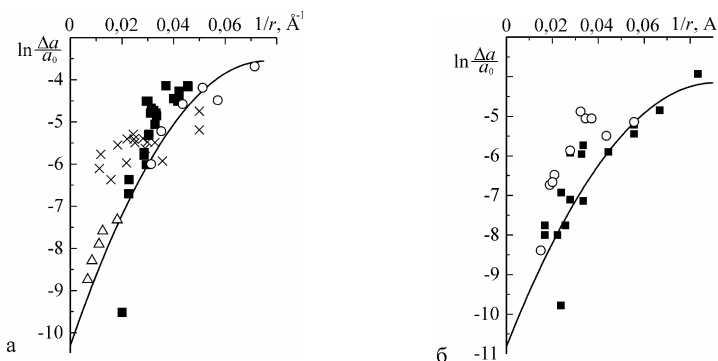


Рис. 6.9. Размерная зависимость параметра решетки в координатах « $\ln \left(\frac{\Delta \alpha}{\alpha_0} \right) - 1/r$ » для серебра (а) и никеля (б) (■, ○, ×, △ – данные [15, 16, 26, 69, 90, 91, 93])

Видно удовлетворительное согласие найденных значений поверхностной энергии и параметра α с литературными данными, что указывает на возможность определения указанных величин по данным о размерной зависимости параметра решетки в малых частицах.

Экстраполяция полученных зависимостей на рис. 6.9 до пересечения с осью ординат позволяет определить энергию образования вакансий E_v (см. таблицу 6.2), которая оказалась равной $\sim 0,3$ эВ, в то время как энергия образования объемных вакансий для массивных образцов этих металлов составляет примерно 1 эВ. Следуя работе [92], ниже рассматриваются возможные причины столь существенного различия и обсуждается размерная зависимость энергии образования вакансий.

Для оценки размерной зависимости энергии образования вакансий можно снова воспользоваться тем фактом, что энергия образования вакансий пропорциональна температуре плавления (6.13). Так как частица радиуса r плавится при более низкой температуре, то для нее энергия образования вакансий E_r при неизменности типа кристаллической структуры определяется выражением

$$E_r = E_v \frac{T_r}{T_s}. \quad (6.34)$$

Таблица 6.2

Значения энергии образования вакансий, поверхностной энергии и параметра α , вычисленные из экспериментальных данных по уменьшению параметра решетки в малых металлических частицах

Система	E_v , эВ	σ_0 , мДж/м ²		α , Å	
		вычисл.	лит. [75]	вычисл.	теорет. (6.33)
Au/C	0,31	1400	1450±80	5,5	4,7
Ag/C	0,32	1450	1140±90	6,6	4,72
Al/C	0,24	1150	1140±200	8,5	4,67
Cu/C	0,26	1500	1750±89	6,0	4,17
Ni/C	0,3	1860	1860±190	5,5	4,07

На рис. 6.10 представлена зависимость E_r от размера частиц в координатах « $E_r/E_v - 1/r$ », построенная по экспериментальным данным по понижению температуры плавления малых частиц золота [57] и которая, естественно, относится главным образом к объемным вакансиям. Такие же зависимости получаются и для Sn, Bi, Pb, In и Al, для частиц которых имеются количественные измерения температуры плавления.

Размерная зависимость энергии образования вакансий может быть оценена также исходя из молекулярно-кинетических представлений при помощи выражения (6.9). На рис. 6.10 указанная зависимость приведена для золота при $\sigma = 1500$ эрг/см² и $\Omega = 16,96 \cdot 10^{-24}$ см³ (сплошная линия). Видно, что она хорошо совпадает с данными, вычисленными по понижению температуры плавления малых частиц.

С другой стороны, если принять, что размерное уменьшение параметра решетки в малых частицах вызвано увеличенной концентрацией вакансий в них, то из экспериментальных данных по уменьшению параметра решетки малых частиц можно также оценить

размерную зависимость энергии образования вакансий. Зависимость E_r от r , вычисленная в [92] при помощи выражения

$$E_r = kT \ln \left[\frac{1}{3} \frac{\Delta V_v}{\Omega} \frac{a_0}{\Delta a} e^{s/k} \right], \quad (6.35)$$

приведена на рис. 6.10. Видно, что она расположена значительно ниже зависимости, рассчитанной по понижению температуры плавления.

Указанное различие, вероятно, обусловлено следующим. Для малых частиц размером менее 100 \AA , для которых электронографически наблюдается уменьшение параметра решетки, количество поверхностных и приповерхностных атомов может достигать нескольких десятков процентов. Поэтому для них определяющими будут поверхностные и приповерхностные вакансии с соответствующей энергией образования, на что указывают следующие оценки.

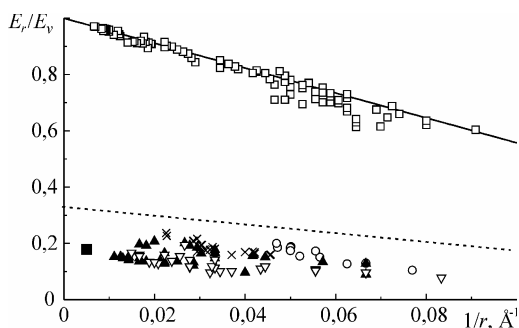


Рис. 6.10. Размерная зависимость энергии образования вакансий для малых частиц (□ — вычисления по понижению температуры плавления малых частиц золота [57], сплошная линия — соответствует выражению (6.9), штрихпунктир — расчет на основании данных по межзеренной диффузии [76], о, ▲, ×, ▽ — значения, вычисленные по уменьшению параметра решетки малых частиц золота, серебра, меди и никеля соответственно, ■ — экспериментально измеренное значение энергии активации миграции поверхностных вакансий никеля [78])

Для атомов на поверхности (111) массивных гцк-монокристаллов число разорванных связей составляет 3 (рис. 6.11). При образовании адсорбированного атома путем перевода его из поверхностного слоя, где он имеет 9 соседей, на поверхность с одновременным возникновением вакансии разрывается 6 связей, поскольку атом имеет 3 связи. Такому процессу соответствует энергия $\sim 0,7 \text{ эВ}$ при энергии образования объемных вакансий $\sim 1 \text{ эВ}$. Это согласуется с экспериментальными результатами для грани (111) монокри-

сталлов меди [81, 82]. Энергию образования поверхностных вакансий можно оценить как разность между энергией атома «в поверхности» и энергией в изломе, где атом имеет 6 соседей и куда необходимо поместить удаленный из поверхности атом для образования вакансии. При этом из 9 связей разрывается 3 и, соответственно, энергия образования поверхностных вакансий будет $\sim 0,33$ эВ.

При уменьшении размеров кристаллов число разорванных связей, как было показано в работе [77], для атомов на поверхности гцк-многогранника Вульфа для очень малых частиц увеличивается и достигает 6. При этом уменьшается и энергия образования поверхностных вакансий до $\sim 0,3$ эВ, поскольку для таких малых частиц при возникновении поверхностных вакансий разрывается 2–3 из имеющихся 6 связей.

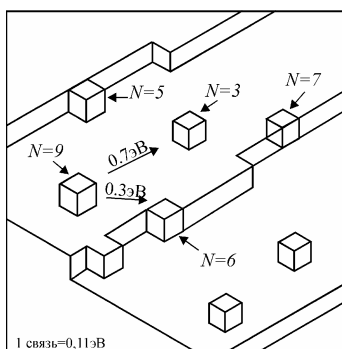


Рис. 6.11. Число ближайших соседей на поверхности (111) гцк-кристалла [101]

Приведенные оценки согласуются с имеющимися экспериментальными результатами. Так, например, в работе [78] на основании изучения дефектов на поверхности никеля в процессе ионной бомбардировки для энергии активации миграции поверхностных вакансий получено значение 0,25 эВ. Кроме того, согласно экспериментальным данным по межзеренной диффузии [76, 79], для межзеренных границ энергия образования и энергия перемещения вакансий уменьшаются по сравнению с их значением в объеме. При этом для металлов с гцк-решеткой отношение энергии активации диффузии по границам зерен к энергии активации объемной диффузии составляет 0,35–0,55. Если принять, что минимальное значение 0,35 справедливо и для отношения энергии образования поверхностных вакансий к энергии образования объемных вакансий для малых частиц, то на основании размерной зависимости энергии образования объемных вакансий, полученной по понижению температуры плавления

малых частиц, может быть вычислена размерная зависимость энергии образования поверхностных вакансий (штрихпунктирная линия на рис. 6.10). Видно, что эти значения энергии образования поверхностных вакансий лежат несколько выше значений, полученных из экспериментальных данных по уменьшению параметра решетки в малых частицах. Такое различие, вероятно, обусловлено не только рассмотренным выше изменением координации атомов с уменьшением размеров частиц, но, как было показано в многочисленных машинных экспериментах, и с уменьшением самой энергии связи на атом по модулю при уменьшении числа атомов в частице [2].

Если экстраполировать экспериментальные данные по изменению энергий образования объемных и поверхностных вакансий в сторону меньших размеров, то оказывается, что энергия образования объемных вакансий убывает быстрее и при некотором размере частиц она совпадает с энергией образования поверхностных вакансий, т. е. уже нельзя разделять вакансии на поверхностные и объемные. Этот размер составляет примерно 10 \AA , что согласуется с литературными данными [76], и соответствует, вероятно, ширине зоны перехода вакуум-частица. Об этом наглядно свидетельствует приведенная на рис. 6.12 зависимость отношения энергии образования поверхностных вакансий, вычисленная по уменьшению параметра решетки, к энергии образования объемных вакансий, рассчитанной по понижению температуры плавления.

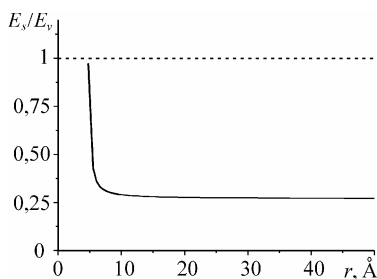


Рис. 6.12. Размерная зависимость отношения энергий образования поверхностных и объемных вакансий.

Здесь уместно отметить, что при исследовании малых кристаллов ионных соединений типа NaCl был обнаружен новый размерный эффект, состоящий в том, что с уменьшением размеров кристалликов объемные дефекты в них по своим характеристикам преобразуются в поверхностные [80]. В пользу этого свидетельствует также результаты анализа поверхностных свойств кластеров с плотной упаковкой в рамках различных моделей [64] и анализ плавления кластеров с пар-

ным взаимодействием атомов методами молекулярной динамики [59]. При этом показано [64], что при комнатной температуре вакансии в основном возникают на поверхности кластера, откуда атомы переходят на внешние незаполненные оболочки кластера. Это нарушает замкнутую структуру кластера, соответствующую нулевой температуре, когда последовательно заполняется одна из оболочек кластера и после ее заполнения идет застройка следующей. При повышении температуры новая оболочка начинает заполняться до того, как полностью заполнилась предыдущая оболочка, т. е. при комнатной температуре во внутренних оболочках образуются вакансии. Это приводит к тому, что энергия связи атома изменяется более плавно с увеличением размера кластера. При этом, хотя энергия образования вакансии во внутренней оболочке при $T = 0$ более чем в два раза превышает энергию образования вакансий на поверхностной оболочке в работе [64] показано, что при повышении температуры эта разница не столь велика. В [64] это объясняется взаимодействием, в результате которого вакансии внешней оболочки превращаются в вакансии внутренней оболочки. Все изложенное указывает на то, что вычисленные значения энергии образования вакансий относятся к поверхностным вакансиям и в малых частицах, для которых доля поверхностных и приповерхностных атомов, как уже отмечалось, может достигать нескольких десятков процентов, уменьшение параметра решетки обусловлено в основном поверхностными и приповерхностными вакансиями.

6.3.4. О связи изменения параметра решетки с относительным объемом вакансии

Из изложенного выше следует, что размерная зависимость параметра решетки гцк-металлов, заключающаяся в его уменьшении при уменьшении размера частиц, удовлетворительно описывается в рамках вакансионного механизма. Важным для его обоснования представляются исследования наночастиц криокристаллов (Ag, Xe, Ne, Kr). Электронографические исследования таких частиц показали, что параметр решетки, коэффициент линейного расширения, среднеквадратичные амплитуды колебаний атомов для них выше соответствующих объемных величин [84]. При этом установлено, что частицы криокристаллов с характерным размером более 20 Å обнаруживают тот же тип кристаллической структуры, что и в соответствующих массивных образцах. Относительное увеличение параметра решетки при $T = 6$ К составляло: для Xe – 0,25 %; Kr – 0,23 %; Ag – 0,08 % [88]. В случае конденсатов Ne изменение параметра решетки обнаружено не было, что может быть объяснено как относительно высокой температурой эксперимента, так и сравнительно большой толщиной пленки (средний размер блоков составлял 80–90 Å).

Рассмотрим, как наблюдаемое увеличение параметра решетки криокристаллов описывается в рамках вакансионного механизма. Как было показано выше (см. раздел 6.3.1), объем вакансии для криокристаллов больше объема атома. Следовательно, при переходе от массивных образцов к малым частицам криокристаллов вследствие возрастания концентрации вакансий в них, в соответствии с выражением (6.30), должно наблюдаться увеличение параметра решетки при уменьшении их размера ($\Delta V_v = \Omega - V_v < 0$). Величину этого изменения можно оценить при помощи выражения (6.31). Так, для Хе: $a = 6,2 \text{ \AA}$ [86], $V_v/\Omega = 1,023$, $S/k = 6,44$, $E_v = 0,108 \text{ эВ}$, $T = 161,36 \text{ К}$ [37], $\Omega = 0,057463 \text{ нм}^3$ [85]. Параметр α оценивался при помощи эмпирического выражения (6.33), которое дает значения, близкие к экспериментальным. Величину поверхностной энергии малых частиц криокристаллов можно оценить пользуясь соотношением, полученным в работе [44]

$$\frac{\sigma_s - \sigma_l}{\sigma_s} = \frac{Q_m}{Q_e}, \quad (6.36)$$

где Q_m и Q_e – скрытые теплоты плавления и испарения соответственно, $\sigma_l = 18 \text{ мДж/м}^2$ при $T = 161,36 \text{ К}$ [86]. Следовательно, согласно выражению (6.31) с учетом размерной зависимости поверхностной энергии (6.28) для относительного увеличения параметра решетки в малой частице Хе с $r = 20 \text{ \AA}$ при $T = 161,36 \text{ К}$ получается значение $\sim 0,46 \%$. Экспериментально измеренное относительное увеличение параметра решетки малых частиц Хе с $r = 20 \text{ \AA}$ при $T \approx 10 \text{ К}$ составляет $0,3 \%$ [84]. Отметим, что, согласно результатам работ [84, 88], относительное увеличение параметра решетки в частицах криокристаллов наблюдалось лишь при температурах ниже 50 К для Хе. При дальнейшем повышении температуры вплоть до сублимации образцов, вследствие коалесценции островков, значения параметра решетки в конденсатах и массивных кристаллах совпадают. Поэтому приведенные выше оценки относительного увеличения параметра решетки следует рассматривать как качественные, поскольку значения большинства термодинамических величин для криокристаллов если и известны, то лишь при температурах, близких к температуре плавления.

Таким образом, рассмотренные оценки указывают на то, что в случае, если объем вакансии меньше объема атома, то наблюдается уменьшение, а в случае, когда объем вакансии больше объема атома, – увеличение параметра решетки малых частиц с уменьшением их характерного размера.

6.4. Диффузионная активность в наночастицах

Существует большое количество работ, посвященных исследованию диффузии в конденсированных пленках, в том числе и в наночастицах. Обсудить детально накопленные при этом экспериментальные данные практически невозможно. Рассмотрим лишь, как экспериментально наблюдаемое увеличение коэффициента диффузии можно описать в рамках вакансионного механизма.

Вероятно, впервые на увеличение коэффициента диффузии в малых частицах, обусловленное увеличением концентрации вакансий в них по сравнению с массивными образцами, было указано в работе [94] на основании анализа размерного понижения температуры плавления. Однако в этой работе при оценке концентрации вакансий наряду с увеличением ее за счет уменьшения энергии связи предполагалось, что с уменьшением размера частиц возрастающее давление Лапласа вызывает уменьшение концентрации вакансий. Поэтому результирующая концентрация вакансий оказалась несколько заниженной.

Для нахождения размерной зависимости коэффициента диффузии в малых частицах при осуществлении ее вакансионным механизмом [95] необходимо знание концентрации вакансий в них. Для массивных объектов связь между коэффициентами атомной D и вакансионной D_v самодиффузии при равновесной концентрации вакансий C_o определяется выражением [95]

$$D = C_o \cdot D_v. \quad (6.37)$$

Если же концентрация вакансий $C_{уст}$ по отношению к равновесному значению для массивных образцов каким-либо образом увеличена, а именно

$$\frac{\Delta C}{C_o} = \frac{C_{уст} - C_o}{C_o}, \quad (6.38)$$

то истинный коэффициент диффузии $D_{уст}$ выражается через его равновесное значение для массивных образцов соотношением

$$D_{уст} = D \cdot \left(1 + \frac{\Delta C}{C_o} \right). \quad (6.39)$$

При концентрации вакансий в малой частице $C_r = C_{уст}$ в соответствии с выражениями (6.38) и (6.39) коэффициент диффузии атомов в частице $D_r = D_{уст}$ связан с его равновесным значением для массивных образцов соотношением

$$D_r = D \frac{C_r}{C_o}, \quad (6.40)$$

где C_r определяется выражением (6.23).

Из этого выражения видно, что коэффициент диффузии атомов в малых частицах является размернозависимой величиной, определяемой концентрацией вакансий в них, которая зависит от размера. С учетом выражений (6.24)–(6.26) для концентрации вакансий из (6.37) получаются следующие соотношения для размерной зависимости коэффициента диффузии:

$$D_r = D \cdot \exp\left(\frac{T_s - T_r}{T_s} \cdot \frac{E_v}{kT}\right), \quad (6.41)$$

$$D_r = D \cdot \exp\left(\frac{T_s - T_r}{T_s} \cdot \frac{V_v}{\Omega} \cdot \frac{\lambda}{\delta} \cdot \frac{1}{kT}\right), \quad (6.42)$$

$$D_r = D \cdot \exp\left(\frac{3\sigma\Omega}{rkT}\right). \quad (6.43)$$

На рис. 6.13 представлены вычисленные таким образом размерные зависимости коэффициента диффузии атомов для частиц золота при $T = 300$ К. При вычислениях использованы данные по размерной зависимости температуры плавления частиц золота [1, 57] и $\sigma = 1600$ эрг/см², $\Omega = 17,96 \cdot 10^{-24}$ см³, $\lambda = 12,372$ кДж/моль, $E_v = 1,0$ эВ, $\delta = 5,1 \cdot 10^{-2}$ и $V_v/\Omega = 0,43$ [10]. Из рис. 6.13 видно, что полученные зависимости хорошо согласуются между собой.

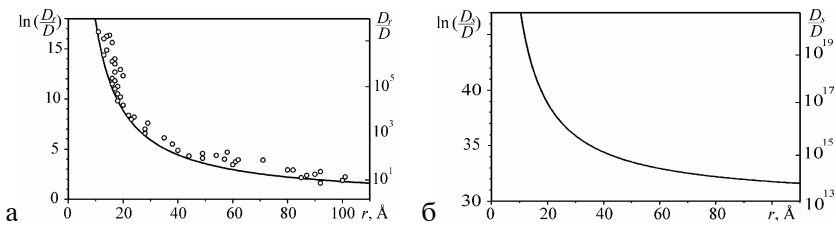


Рис. 6.13. Зависимость коэффициента объемной (а) и поверхностной (б) диффузии от размера частиц золота при $T = 300$ К.

Необходимо отметить, что приведенные выше оценки основываются на представлениях и закономерностях, относящихся к объемным вакансиям. В то же время для частиц менее ~ 100 Å, как уже отмечалось, велика роль поверхностных и приповерхностных атомов и, соответственно, поверхностных и приповерхностных вакансий. В силу

того, что энергия образования поверхностных вакансий меньше энергии образования объемных, реальная диффузионная активность малых частиц будет существенно превышать полученные выше оценки. В пользу этого свидетельствует также обнаруженный в работе [80] новый размерный эффект, заключающийся в преобразовании в малых частицах объемных дефектов в поверхностные. Это вытекает также из исследований уменьшения параметра решетки в малых частицах в островковых вакуумных конденсатах некоторых гцк-металлов (Cu, Ag, Au, Al и Ni) и их анализа с использованием вакансионного механизма [90]. Вычисленные по уменьшению параметра решетки малых частиц значения энергии образования поверхностных и приповерхностных вакансий позволяют оценить размерную зависимость коэффициента поверхностной диффузии. Такая зависимость для золота при $T = 300$ К приведена на рис. 6.13б. Из рис. 6.13 видно, что с уменьшением размера частиц коэффициенты объемной и поверхностной диффузии существенно превышают коэффициент объемной диффузии для массивных образцов и, например, для частиц размером 5 нм это увеличение составляет 10^2 и 10^{15} раз соответственно.

Такое значительное увеличение коэффициента диффузии находит и экспериментальное подтверждение. Так, например, в работе [99] был обнаружен эффект обращения потока вакансий в случае, когда один из компонентов находится в виде конденсированной нанодисперсной пленки. Такой вывод был сделан согласно измерениям микротвердости в диффузионной зоне. В случае же обычных массивных образцов преимущественный поток вакансий соответствовал термодинамическим критериям, т. е. был направлен из металла с меньшей теплотой испарения. Однако получить количественные данные в работе [99] не удалось.

Такие данные получены значительно позже в работе [98], в которой при исследовании диффузии Вi и Au в образцы Cu, изготовленные прессованием нанокристаллов размером ~ 5 нм, было обнаружено увеличение коэффициента диффузии примерно на 10–12 порядков по сравнению с массивными образцами литой меди. А в работе [102] при исследовании конденсации Cu на частицы Au размером 6 нм было обнаружено спонтанное формирование гомогенного сплава компонент. Такой вывод следует как из резкого изменения постоянной решетки Au в начале конденсации Cu при неизменности типа структуры, так и непосредственно из наблюдения отдельных частиц при помощи высокоразрешающей микроскопии. При этом для коэффициента диффузии получено при комнатной температуре значение $\sim 2 \cdot 10^{-19}$ м²/с, что существенно превышает известные значения для макроскопических образцов ($\sim 5,4 \cdot 10^{-33}$ м²/с при 245 К). При увеличении размера частиц Au свыше 7 нм образование гомо-

генного сплава прекращалось и наблюдалось лишь в поверхностных слоях частиц Au. При размерах частиц около 30 нм эффект исчезал.

Такой подход позволяет также объяснить огромную диффузионную активность нанообъектов, например, наблюдавшуюся впервые Пашли [61, 60] жидкоподобную коалесценцию в островковых пленках и ряд физико-химических свойств (например, пирофорность и каталитическую активность наночастиц).

Выводы

Анализ экспериментальных данных по понижению температуры плавления образцов малых размеров указывает на то, что переход от макроскопических образцов к нанообъектам эквивалентен приложению эффективного отрицательного давления и сопровождается увеличением концентрации вакансий и соответствующим возрастанием диффузионной активности в таких объектах с уменьшением их характерного размера.

На основании учета зависимости энергии образования вакансий от температуры плавления и, соответственно, давления с учетом связи между их изменениями, определяемой уравнением Клаузиуса – Клапейрона, получено выражение для оценки относительного объема вакансий и вычислена эта величина для ряда элементов.

Многочисленные экспериментальные данные показывают, что в островковых вакуумных конденсатах гцк- и оцк-металлов в зависимости от физико-технологических условий препарирования параметр решетки может как увеличиваться, так и уменьшаться при уменьшении размера островков. В условиях, когда сведено к минимуму влияние газовых примесей, параметр решетки уменьшается с уменьшением размера частиц.

Из обработки экспериментальных данных по уменьшению параметра решетки в наночастицах в предположении, что оно обусловлено увеличенной по сравнению с макроскопическими образцами концентрацией вакансий, следует, что в таких объектах именно поверхностные и приповерхностные вакансии с соответствующей энергией образования являются определяющими.

Размерное уменьшение параметра решетки наночастиц гцк-металлов с учетом аналогии процессов испарения и образования вакансий в рамках вакансионного механизма позволяет оценить поверхностную энергию таких частиц и ее зависимость от размера.

Для окончательного обоснования вакансионного механизма особенностей структурного состояния нанообъектов необходимы дальнейшие исследования размерной зависимости концентрации вакансий и диффузионной активности в них.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изложенные в работе результаты исследований конденсированных пленок, формирующихся по островковому механизму Фольмера – Вебера, показывают, что последовательное применение термодинамического подхода при соответствующих размерах, несмотря на его ограниченность, с учетом малости характерного размера и условий получения, позволяет в основном поставить в соответствие наблюдаемые отличия в фазовом состоянии и структуре от макроскопических образцов причинам, обуславливающим эти отличия. Это позволило установить общие закономерности, определяющие изменение температуры плавления, температуры полиморфных превращений и образования неизвестных в макроскопических образцах полиморфных модификаций, изменение параметра решетки и др.

На этой основе построены соответствующие фазовые диаграммы «температура – характерный размер», описывающие образование и температурную устойчивость жидкой и кристаллической фаз, аморфной фазы и полиморфных модификаций. При этом оказалось, что с уменьшением размера островков в пленках величина температурного гистерезиса плавление – кристаллизация уменьшается и ниже некоторого критического размера плавление и кристаллизация происходят при одной и той же температуре, т. е. изменяется характер фазового перехода, а именно из дискретного он становится непрерывным.

В то же время показано, что если изменения фазового состояния поставлены в однозначное соответствие изменению размера, то открываются возможности получения новой важной информации о характеристиках поверхности фаз и границ их раздела. В первую очередь это относится к определению поверхностной энергии в твердой фазе и ее температурной зависимости. Отдельно уместно отметить важность полученных данных о температурной зависимости поверхностной энергии твердых тел в широком интервале температур. До этого указанные данные практически отсутствовали, поскольку точность существующих методов определения поверхностной энергии в твердой фазе не позволяет надежно проследить ее температурный ход. Сказанное справедливо и относительно определения предельного переохлаждения при кристаллизации металлов и двухкомпонентных сплавов без проведения дорогостоящих и сложных экспериментов в космосе. При этом оказалось, что предельное относительное переохлаждение для металлов и сплавов примерно одинаково. Однако, вероятно, для доказатель-

ства общности этого результата необходимы дальнейшие исследования для пленок сплавов с различным типом фазовых диаграмм.

Аналогично использование островковых конденсированных пленок позволило обнаружить и достаточно детально исследовать размерный эффект смачивания и его различные проявления в зависимости от соотношения размеров и характера сил связи между контактирующими фазами.

Особо необходимо выделить разработку метода визуализации бинарных фазовых диаграмм с использованием конденсированных пленок переменного состава и переменного состояния. Этот метод впервые в практике исследования фазовых диаграмм позволяет визуализировать всю или необходимую часть диаграммы. Представляются перспективными дальнейшие исследования возможностей этого метода и расширение его применения. Важным представляется также особенно в связи с расширяющимися применениями продолжение исследований фазообразования в слоистых пленочных системах в зависимости от соотношения толщин и характера физико-химического взаимодействия между контактирующими слоями.

К этой же проблеме примыкает и проблема диффузионной активности в слоистых пленочных системах и в островковых пленках в зависимости от соотношения толщин и характера сил связи между контактирующими слоями и размера островков, поскольку именно она определяет стабильность таких объектов и, соответственно, надежность и долговечность устройств и приборов на их основе. Для успешного разрешения ее необходимы дальнейшие исследования диффузионной активности и прежде всего энергии образования вакансий в нанобъектах.

ЛИТЕРАТУРА

К предисловию

1. Mayer H. Physik dünner Schichten. – Stuttgart, 1955. – V. 2. – 393 S.
2. Chopra Kasturi L. Thin Film Phenomena. – McGraw-Hill, N.-Y, 1969. – 848 P.
3. Палатник Л. С., Папиров И. И. Ориентированная кристаллизация. – М.: Металлургия, 1964. – 408 с.
4. Северденко В. П., Точицкий Э. И. Структура тонких металлических пленок. – Минск: Наука и техника, 1968. – 210 с.
5. Палатник Л. С., Фукс М. Я., Косевич В. М. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок. – М.: Наука, 1972. – 350 с.
6. Комник Ю. Ф. Физика металлических пленок. – М.: Атомиздат, 1979. – 264 с.
7. Палатник Л. С., Папиров И. И. Эпитаксиальные пленки. – М.: Наука, 1971. – 410 с.
8. Морохов И. Д., Трусов Л. И., Чижик С. П. Ультрадисперсные металлические среды. – М.: Атомиздат, 1977. – 263 с.
9. Борзяк П. Г., Кулюпин Ю. А. Электронные процессы в островковых металлических пленках. – К.: Наукова думка, 1980. – 240 с.
10. Петров Ю. И. Физика малых частиц. – М.: Наука, 1982. – 360 с.
11. Иевлев В. М., Трусов Л. И., Холмянский В. А. Структурные превращения в тонких пленках. – М.: Металлургия, 1982. – 248 с.
12. Непийко С. А. Физические свойства малых металлических частиц. – К.: Наукова думка, 1985. – 248 с.
13. Наумовец А. Г., Люксютов И. Ф., Покровский В. Л. Двумерные кристаллы. – К.: Наукова думка, 1988. – 220 с.
14. Черемской П. Г., Слезов В. В., Бетехтин В. И. Поры в твердом теле. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 216 с.
15. Находкин Н. Г., Мельник П. В., Лисенко В. Н. и др. Ионизационная спектроскопия / Под. ред. акад. Н. Г. Находкина. – К.: Либидь, 1992. – 212 с.
16. Трофимов В. И., Осадченко В. А. Рост и морфология тонких пленок. – М.: Энергоатомиздат, 1993. – 272 с.
17. Suga S., Koizumi H. Microclusters physics. – Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1998. – p. 236.
18. Johnston R. L. Atomic and molecular clusters. – London, New York: Taylor & Francis, 2002. – p. 236.
19. Смирнов В. М. // Успехи физических наук. – 1992. – Т. 162 (1). – С. 119–137.
20. Смирнов В. М. // Успехи физических наук. – 1994. – Т. 164 (11). – С. 1165–1184.

К главе I

1. Гиббс Дж. Термодинамика. Статистическая механика. / Перевод с нем. – М.: Наука, 1982. – 584 с.
2. Pawlow P. // Z. Phys. Chem. – 1909. – V. 65. – P. 1–35, 545–548; 1910. – V. 68. – P. 316–322.
3. Фольмер М. Кинетика образования новой фазы. – М.: Гл. ред. физ.-мат. литерат., 1988. – 206 с.
4. Бублик А. И., Пинес Б. Я. // ДАН СССР. – 1952. – Т. 87. – С. 215–219.
5. Mayer H. Physik dünner Schichten. – Stuttgart, 1955, V. 2. – S. 25.
6. Палатник Л. С., Косевич В. М., Антонова В. А. // ЖФХ. – 1966. – Т. 40. – С. 2458–2463.
7. Комник Ю. Ф. // ФТТ. – 1968. – Т. 10. – С. 312–316.
8. Гладких Н. Т., Проценко И. Е., Хоткевич В. И. // В кн.: Нитевидные кристаллы и неферромагнитные пленки. Ч. 2. Воронеж: Изд. ВПИ, 1970. – С. 128–135.
9. Гладких Н. Т., Хоткевич В. И. // В кн.: Диспергированные металлические пленки. К.: Изд. Ин-та физ. АН УССР, 1972. – С. 5–45.
10. Gladkikh N. T. // Thin Solid Films. – 1973. – V. 16. – P. 257–267.
11. Морохов И. Д., Чижик С. П., Гладких Н. Т., Григорьева Л. К. // ДАН СССР. – 1978. – Т. 243. – С. 917–920.

12. Коренчук Н. М., Корнев В. В. // ЖФХ. – 1979. – Т. 53. – № 8. – С. 1930–1932.
13. Морохов И. Д., Трусов Л. И., Кац Е. И. и др. // ДАН СССР. – 1981. – Т. 261, № 4. – С. 850–853.
14. Физическое металловедение / Под ред. Р. Кана. – М.: Мир, 1968, вып. 2. – С. 38–51.
15. Кристиан Дж. Теория превращений в металлах и сплавах. – М.: Мир, 1978, ч. 1. – С. 254–280.
16. Гладких Н. Т., Чижик С. П., Ларин В. И., Григорьева Л. К., Сухов В. Н. // ДАН СССР. – 1988. – Т. 300, № 3. – С. 588–592.
17. Пинес Б. Я. Очерки по металлофизике. – Харьков. Изд-во ХГУ, 1961. – 371 с.
18. Chopra Kasturi L. Thin Film Phenomena. – McGraw-Hill, N.-Y, 1969. – 848 P.
19. Палатник Л. С., Фукс М. Я., Косевич В. М. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок. – М.: Наука, 1972. – 320 с.
20. Морохов И. Д., Трусов Л. И., Чижик С. П. Ультрадисперсные металлические среды. – М.: Атомиздат, 1977. – 263 с.
21. Комник Ю. Ф. Физика металлических пленок. – М.: Атомиздат, 1979. – 254 с.
22. Петров Ю. И. Физика малых частиц. – М.: Наука, 1982. – 360 с.
23. Морохов И. Д., Трусов Л. И., Лаповок В. Н. Физические явления в ультрадисперсных средах. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 224 с.
24. Кубо Р. Термодинамика. М.: Мир, 1970. – 252 с.
25. Wantelet M. // Nanotechnology. – 1992. – V. 3, № 1. – P. 42–43.
26. Broughton Jeremy // Phys. Rev. B. – 1992. – V. 46, № 4. – P. 2523–2531.
27. Магомедов М. Н. // Теплофизика высоких температур. – 1990. – Т. 28, № 4. – С. 1112–1117.
28. Апальков В. М., Бойко Ю. И., Слезов В. В. // Вісник ХНУ. – № 476. – Серія Фізика. – 2000. – Вип. 4. – С. 59–63.
29. Reis H., Wilson I. B. // J. Colloid. Sci. – 1948. – V. 3. – P. 551–562.
30. Coombes C. J. // J. Phys. F. Metall Phys. – 1972. – V. 3, № 3. – P. 441–448.
31. Rahman M. S. // Nicron. – 1982. – V. 13. – P. 273–274.
32. Buffat Ph., Borel J. P. // Phys. Rev. A. – 1976. – V. 13, № 6. – P. 2287–2298.
33. Wronski C. R. M. // Brit. J. Appl. Phys. – 1967. – V. 18. – P. 1731–1737.
34. Peppiat S. J. // Proc. Roy. Soc. London. A. – 1975. – V. 345. – P. 387–399.
35. Peppiat S. J. // Proc. Roy. Soc. London. A. – 1975. – V. 345. – P. 401–412.
36. Berman R. P., Curzon A. E. // Canad. J. Appl. Phys. – 1974. – V. 52. – P. 923–929.
37. Allen G. L., Bayles R. A., Gile W. W., Jesser W. A. // Thin Solid Films. – 1986. – V. 144, № 2. – P. 297–308.
38. Скоков В. Н., Коверда В. П. // Поверхность. – 1989. – № 8. – С. 27–32.
39. Скрипов В. П., Коверда В. П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. – М.: Наука, 1984. – 230 с.
40. Takagi M. // J. Phys. Soc. Japan. – 1954. – V. 9. – P. 359–363.
41. Палатник Л. С., Комник Ю. Ф. // ФММ. – 1960. – Т. 9. – С. 374–378.
42. Fisher J. M., Anderson J. C. // Thin Solid Films. – 1968. – V. 2. – P. 119–123.
43. Behrndt K. H. // Thin Solid Films. – 1969. – V. 3, – № 5. – P. R30–32.
44. Жданов Гл. С. // Изв. АН СССР. Сер. физическая. – 1972. – Т. 41. – С. 1004–1009.
45. Dieppel M., Maier A., Gimple V. et. al. // Phys. Rev. Letters. – 2001. – V. 87. – P. 095505–1–095505–4.
46. Zhang M., Efremov N. Yu., Schiettekatte F. et. al. // Phys. Rev. B (Condensed Matter). – 2000. – V. 62. – № 15. – P. 10548–10557.
47. Balerna J. S. et. al. // Phys. Rev. – 1985. – V. B31. – P. 5058–5062.
48. Gladkich N. T., Niedermayer R., Spiegel K. // Phys. Stat. Sol. – 1966. – V. 15. – P. 181–192.
49. Gladkich N. T., Niedermayer R. // Kurznachricht der Akademie der Wissenschaften in Göttingen. – 1965. – № 16. – S. 69–76.
50. Poczta J. F., Barna A., Barna P. J. // Vac. Sci. Technol. – 1969. – V. 6. – P. 472.
51. Buffat Ph., Borel J. P. // Thin Solid Films. – 1976. – V. 32. – P. 283.
52. Бойко Б. Т., Пугачев А. Т., Брацьких В. М. // ФТТ. – 1968. – Т. 10. – С. 3567–3570.

53. Барна А., Барна П., Пежа Е. // В кн. Рост кристаллов. – М.: Наука, 1972. Т. 8. – С. 124–130.
54. Коверда В. П., Скоков В. Н., Скрипов В. П. // Кристаллография. – 1980. – Т. 25, № 5. – С. 1024–1029.
55. Skripov V. P., Koverda V. P., Skokov V. N. // Phys. Stat. Sol. (a). – 1981. – V. 66. – P. 109–118.
56. Коверда В. П., Скоков В. Н., Скрипов В. П. // Расплавы. – 1987. – Т. 1, № 5. – С. 12–16.
57. Sambles J. R., Skinner L. M., Lisgarten N. D. // Proc. Roy. Soc. London. A. – 1970. – V. 318, № 3. – P. 507–522.
58. Sambles J. R. // Proc. Roy. Soc. London. A. – 1971. – V. 324. – P. 329–350.
59. Vanfleet R. R., Mochel J. M. // Surf. Sci. – 1995. – V. 341, № 1–2. – P. 40–50.
60. Hanszen K. J. // Z. Physik. – 1960. – V. 157, № 1. – P. 523–557.
61. Коверда В. П., Скоков В. Н., Скрипов В. П. // ФММ. – 1981. – Т. 51, № 6. – С. 1238–1244.
62. Жданов Гл. С. // В кн. Рост кристаллов. – М.: Наука, 1980. – С. 85–90.
63. Пугачев А. Т. // XI Всесоюзная конфер. по электронной микроскопии. Тезисы докладов. – М.: Наука, 1979. – С. 156.
64. Curzon A. E., Berman R. P., Heaney W. J. // Thin Solid Films. – 1976. – V. 32. – P. 198–204.
65. Гладких Н. Т., Чижик С. П., Ларин В. И., Григорьева Л. К., Сухов В. Н. // Изв. АН СССР. Металлы. – 1982. – № 5. – С. 196–212.
66. Eustathopolous L. // Energetics – International Metals Rev. – 1983. – V. 28. – P. 189–209.
67. Glicsman M. E., Vold C. L. // Scripta Met. – 1971. – № 5. – P. 493–497.
68. Goodman R. M., Sampriat J. K. // J. Chem. Phys. – 1970. – V. 52. – P. 6325–6331.
69. Cheussac P., Kofman R., Garricos R. // Physica Scripta. – 1988. – V. 38. – P. 164–168.
70. Garricos R., Cheussac P., Kofman R. // Z. Phys. D. – 1989. – V. 12. – P. 497–500.
71. Pluis B., Denier van der Gon, Frenken I. M. and van der Veen. // Phys. Rev. Lett. – 1987. – V. 59. – P. 2671–2678.
72. Lai S. L., Guo J. V., Petrova V. et. al. // Phys. Rev. Lett. – 1996. – V. 77. – P. 99–102.
73. Parravicini G. B., Stella A., Tognini P. et. al. // Appl. Phys. Lett. – 2003. – V. 82, № 9. – P. 1461–1463.
74. Ben David T., Lereart Y., Deutscher G. et. al. // Phil. Mag. A – 1995. – V. 71, № 5. – P. 1135–1143.
75. Mitome M. // Surf. Sci. – 1999. – V. 442. – P. L. 953–L. 958.
76. Bröll R. und Weil K. G. // Grundprobleme der Physik dünner Schichten. / Edited by R. Niedermayer and H. Mayer. – Göttingen: Vanderhoeck & Ruprecht, 1966. – S. 198–203.
77. Гладких Н. Т., Зайчик Р. И., Лебедев В. П. и др. // В кн. Поверхностная диффузия и растекание. – М.: Наука, 1969. – С. 222–229.
78. Jiang Q., Zhang Z., Li J. C. // Acta Material. – 2000. – V. 48. – P. 4791–4795.
79. Singh A., Tsai P. // Japan. J. Appl. Phys. 2000. – V. 39, № 7A. – P. 402–408.
80. Singh A., Tsai P. // Scripta Material. – 2001. – V. 44. – P. 2005–2008.
81. Sheng H. W., Lu K., Ma E. // Acta Mater. – 1998. – V. 46, № 14. – P. 5195–5205.
82. Saka H., Nishikawa Y., Imura T. // Phil. Mag. – 1988. – V. A57, № 6. – P. 895.
83. Aldrich R. G., Keller J. D. V. // J. Appl. Phys. – 1965. – V. 36, № 11. – P. 3547–3548.
84. Sheng H. W., Xu J., Yu L. et. al. // J. Mater. Res. – 1996. – V. 11, № 11. – P. 2841–2851.
85. Кузьменко А. И., Прокофьева Т. А., Проценко И. Е. и др. // Изв. АН СССР. Сер. физическая. – 1986. – Т. 50, № 8. – С. 1590–1592.
86. Kim Su Gon. // Mym Physics. – 1987. – № 4. – P. 1–5.
87. Meyerhoff K., Ungelenk J. // Acta Crystallogr. – 1959. – V. 12. – P. 32.
88. Blackman M., Khan I. H. // Proc. Phys. Soc. – 1961. – V. 77. – P. 471–475.
89. Born M., Mayer J. E. // Z. Phys. – 1932. – V. 75. – P. 1–5.
90. Mayer J. E. // J. Chem. Phys. – 1933. – V. 1. – P. 327–333.
91. Huggins M. L., Mayer J. E. // J. Chem. Phys. – 1933. – V. 1. – P. 643–648.
92. May A. // Phys. Rev. – 1937. – V. 52. – P. 339–342.
93. Stater J. C. // Phys. Rev. – 1924. – V. 23. – P. 488–491.
94. Brigman P. W. // Phys. Rev. – 1935. – V. 48. – P. 893–897.

95. Brigman P. W. // Proc. Amer. Acad. Art. Sci. – 1937. – V. 72. – P. 63–67.
96. Wagner G., Lippert L. // Z. Phys. Chem., B. – 1936. – V. 33. – P. 263–269.
97. Zemezuzny S., Rambach F. // Z. Anorg. Chem. – 1910. – V. 65. – P. 403–407.
98. Палатник Л. С., Оболянинова О. А., Набока М. Н., Гладких Н. Т. Хоткевич В. И. // Изв. АН СССР. Сер. Металлы. – 1972. – № 3. – С. 81–86.
99. Палатник Л. С., Оболянинова О. А., Набока М. Н., Гладких Н. Т. // Изв. АН СССР. Сер. Металлы. – 1972. – № 6. – С. 171–176.
100. Палатник Л. С., Оболянинова О. А., Набока М. Н., Гладких Н. Т., Хоткевич В. И. // Кристаллография. – 1972. – Т. 17. – С. 1222–1229.
101. Палатник Л. С., Оболянинова О. А., Набока М. Н., Гладких Н. Т. // ФиХОМ. – 1974. – № 2. – С. 60–64.
102. Палатник Л. С., Оболянинова О. А., Набока М. Н., Гладких Н. Т. Хоткевич В. И. // Кинетика и механизм кристаллизации. – Минск: Наука и техника, 1972. – С. 209–212.
103. Палатник Л. С., Оболянинова О. А., Набока М. Н., Гладких Н. Т. // Изв. АН СССР, Неорганич. материалы. – 1973. – № 9. – С. 801–805.
104. Hörz. G. // Z. Metallkunde. – 1968. – V. 59. – P. 141.
105. Fromm E. // J. Less-Common Metals. – 1968. – V. 14. – P. 113–117; Z. Metallkunde. – 1966. – V. 57. – P. 540–544.
106. Gebhardt E., Fromm E., Jakob A. // Z. Metallkunde. – 1964. – V. 55. – P. 432–436.
107. Fromm E., Hehu N., Jakob A. // Z. Metallkunde. – 1967. – V. 58. – P. 61–67.
108. Inghram M. G., Chupka W. A., Berkovitz J. // J. Chem. Phys. – 1957. – V. 27. – P. 569–573.
109. Berkovitz J., Chupka W. A., Inghram M. G. // J. Chem. Phys. – 1957. – V. 27. – P. 87–91.
110. Metlungh J. A., Sheffield J. C. – J. Appl. Phys. // 1964. – V. 35. – P. 512–516.
111. Агеев В. Н., Ионов Н. И. // ЖТФ. – 1968. – Т. 38. – С. 1149–1154.
112. Абраменко А. Д., Ажажа В. М., Фогель Я. М., Швачко В. И. // ФММ. – 1970. – Т. 29. – С. 520–525.
113. Фогель Я. М. // Успехи физических наук. – 1967. – Т. 91. – С. 75–96.
114. Miska E., Gillet M. // C. R. Acad. Sci, A-B. – 1967. – V. 264. – P. 1267–1270.
115. Denbigh P., Marcus R. B. // J. Appl. Phys. – 1966. – V. 37. – P. 4325–4329.
116. Chopra K. L., Randlett M. R., Duff R. H. // Appl. Phys. Letters. – 1966. – V. 9. – P. 402–407.
117. Marcus R. B., Quigecy S. // Thin Solid Films. – 1968. – V. 2. – P. 467–472.
118. Chopra K. L., Randlett M. R., Duff R. H. // Phil. Mag. – 1967. – V. 16. – P. 261–267.
119. Ключковская В. В. // Кристаллография. – 1970. – Т. 15. – С. 358–362.
120. Nagata S., Shoi F. // J. Appl. Phys. – 1971. – V. 11. – P. 10–17.
121. Желудев И. С. Физика кристаллических диэлектриков. – М.: Наука, 1968. – 231 с.
122. Кениг В. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. – М: И. Л., 1960. – 309 с.
123. Гладких Н. Т., Проценко И. Е., Хоткевич В. И. // Доп. АН УРСР. – 1971. – Т. 7. – С. 656–661.
124. Гладких Н. Т., Проценко И. Е., Лебедев В. П., Хоткевич В. И. // В кн. Нитевидные кристаллы и неферромагнитные пленки. – Воронеж: Изд. ВПИ, 1973, ч. 2. – С. 122–125.
125. Гладких Н. Т., Жукова Н. А., Проценко И. Е., Чекарев М. А. // ФММ. – 1973. – Т. 26. – С. 84–89.
126. Blokha V. V., Gladkich N. T., Protzenko I. E. // Kristall und Technik. – 1972. – V. 7. – P. 1201–1209.
127. Гладких Н. Т., Песин А. И., Проценко И. Е., Чекарев М. А. // Укр. физ. журнал. – 1973. – Т. 18. – С. 208–212.
128. Коган В. С., Шулаев В. М. // ВАНТ. Сер. ВЧМС. – 1998. – № 2(3),3(4). – С. 111–119.
129. Гольдшмидт Х. Дж. Сплавы внедрения. М.: Мир, 1971. – Т. 1,2. – 287 с.
130. Kimoto K., Nishida J. // J. Phys. Soc. Japan. – 1967. – V. 22. – P. 744–747.
131. Проценко И. Е. // Получение и свойства тонких пленок. – К.: ИПМ АН УССР, 1977. – С. 195–204.

132. Проценко И. Е., Шамоны В. Г., Яременко А. В. // Ультрадисперсные частицы и их ансамбли. – К: Наукова думка, 1982. – С. 42–46.
133. Проценко И. Е., Сасно В. А. Тонкі металеві плівки (технологія та властивості). – Суми: Вид-во Сум. ДУ, 2002. – 187 с.
134. Зыман З. З., Глушко В. И. // Поверхность. – 1983. – № 5. – С. 106–108.
135. Зыман З. З., Глушко В. И. // Поверхность. – 1986. – № 3. – С. 89–95.
136. Зыман З. З., Глушко В. И. // ФиХОМ. – 1987. – № 3. – С. 83–88.
137. Зыман З. З., Глушко В. И. // Поверхность. – 1987. – № 6. – С. 86–91.
138. Зыман З. З., Глушко В. И. // Высокочистые вещества. – 1987. – № 3. – С. 99–104.
139. Зыман З. З., Глушко В. И., Проценко А. Н. // Высокочистые вещества. – 1988. – № 1. – С. 69–76.
140. Зыман З. З., Глушко В. И. // ФММ. – 1988. – Т. 66, № 2. – С. 411–413.
141. Семенов Е. Е. // ВАНТ. Сер. ВЧМС. – 1998. – № 2(3),3(4). – С. 85–98.
142. Гладких Н. Т., Набока М. Н., Чекарев М. А. // Сб. Выращивание кристаллов и их структура. – АН Армян. ССР, Ереван, 1972, ч. 2. – С. 223.
143. Гладких Н. Т., Набока М. Н., Чекарев М. А. // Рост кристаллов, – 1974. – Т. 11. – С. 14–15.
144. Wawner Franklin E. E., Lawless Kenneth R. // J. Vac. Sci. Technol. – 1969. – V. 6. – P. 588–592.
145. Vergand F. // Microscopie Electron. – 1970. – V. 2. – P. 653–654.
146. Чекарев М. А. Untersuchungen der Struktur dünner Metallschichten im Übergangsbereich „amorph–kristallin“, Halle, DDR, Кандидат. диссер., 1975.
147. Эллиот Р. П. Структуры двойных сплавов. – М.: Металлургия, 1970, т. 1. – 511 с.
148. Филянд Н. А., Семенова Е. Н. Свойства редких элементов. М.: Металлургия, 1964. – 365 с.
149. Бакли Г. Рост кристаллов. – М: И. Л., 1954. – 312 с.
150. Kimoto K., Nishida J. // J. Phys. Soc. Japan. – 1965. – V. 20. – P. 1963–1969; 1967. – V. 22. – P. 940–948.
151. Komoda T. // Japan. J. Appl. Phys. – 1968. – V. 7. – P. 27–31.
152. Mihama K., Yasada Y. // J. Phys. Soc. Japan. – 1966. – V. 21. – P. 1166–1171.
153. Хонигман Б. Рост и форма кристаллов. – М.: И. Л., 1961. – 287 с.
154. Behrndt K. H. // J. Vac. Sci. Technol. – 1969. – V. 7. – P. 385–391.
155. Палатник Л. С. // Сб. Нитевидные кристаллы и ферромагнитные пленки. Воронеж: ВПИ. – 1970, ч. 1. – С. 4–8.
156. Кузьменко В. М., Лазарев Б. Г., Мельников В. И., Судовцов А. И. // Укр. физ. журнал. – 1972. – Т. 17. – С. 682; 1976. – Т. 21. – С. 881–884.
157. Кузьменко В. М., Лазарев Б. Г., Мельников В. И., Судовцов А. И. // О критических параметрах аморфных металлических пленок, Препринт ХФТИ 74–14. – Харьков: Физ.-техн. ин-т АН УССР, 1974. – 36 с.
158. Гладких Н. Т., Блоха В. Б., Песин А. И. // Сб. Нитевидные кристаллы и тонкие пленки. – Воронеж: ВПИ, 1975, ч. 2. – С. 69–74.
159. Миколайчук А. Г., Когут А. Н. // Кристаллография. – 1970. – Т. 15. – С. 353–358.
160. Chopra K. L., Vahl S. K. // J. Appl. Phys. – 1969. – V. 40. – P. 4171–4176.
161. Крафтмакер Я. А. // Сб. Работы по физике твердого тела. – Новосибирск: Наука, 1967. – С. 37–42.
162. Крафтмакер Я. А., Стрелков П. Г. // ФТТ. – 1966. – Т. 8. – С. 1049–1053; 1966. – Т. 8. – С. 580–584.
163. Геррикен С. Д., Слосар Б. Ф. // ФММ. – 1958. – Т. 6. – С. 1061–1065.
164. Белевцев Б. И., Комник Ю. Ф., Яцук Л. А. // ФТТ. – 1972. – Т. 14. – С. 2177–2182.
165. Белевцев Б. И., Комник Ю. Ф., Яцук Л. А. // ФТТ. – 1972. – Т. 14. – С. 3240–3241.
166. Buckel W. // J. Vac. Sci. Technol. – 1973. – V. 10. – P. 599–604.
167. Gosmani R., Ruber R. // Phil. Mag. Letters. – 1999. – V. 79, № 7. – P. 481–489.
168. Bachelis T., Guntherodt H.-J., Schafer R. // Phys. Rev. Lett. – 2000. – V. 85, № 6. – P. 1250–1253.

169. Depero L. E., Bontempi E., Sangaletti L., Pagilara S. // J. Chem. Phys. – 2003. – V. 118, № 3. – P. 1400–1403.
170. Cofman R., Cheyssac P., Lereah Y. // Europ. Phys. J. D. – 1999. – V. 9. – 441–444.
171. Parravicini G. B., Stella A., Ungureanu M. C. et al. // Physica Status Solidi B. – 2003. – V. 237, № 1. – P. 374–380.
172. Johnston R. L. Atomic and molecular clusters. – London, New York: Taylor & Francis, 2002. – 236 p.

К главе 2

1. Tolman R. C. // J. Chem. Phys. – 1949. – V. 17. – P. 333–337.
2. Гиббс Дж. Термодинамика. Статистическая механика. – Перевод с нем. – М.: Наука, 1982. – 584 с.
3. Rasmussen. D. H. // J. Crystal Growth. – 1985. – V. 56, № 1. – P. 44–45.
4. Vogelsberger W., Marx G. // Z. Phys. Chem., Leipzig. – 1976. – V. 257, № 3. – P. 580–586.
5. Mahnke R., Schmelzer J. // Z. Phys. Chem., Leipzig. – 1985. – V. 266, № 5. – P. 1028–1031.
6. Vogelsberger W., Sonnefeld J., Rudakoff G. // Z. Phys. Chem., Leipzig. – 1985. – V. 266, № 2. – P. 225–238.
7. Фишер И. З. Статистическая теория жидкостей. М.: Гл. ред. физ.-мат. лит., 1961. – 280 с.
8. Kirkwood J., Buff F. F. // J. Chem. Phys. – 1949. – V. 17, № 2. – P. 338–343.
9. Tolman R. C. // J. Chem. Phys. – 1949. – V. 17, № 2. – P. 118–127.
10. Gregory N., Berry A. F., Stephen R. // J. Chem. Phys. – 1983. – V. 78. – P. 399–408.
11. Задумкин С. Н., Хоконов Х. Б. // ФММ. – 1962. – Т. 13. – С. 658–663.
12. Хоконов Х. Б., Дигилов Р. И., Орквасов Ю. А., Асадов В. Г. // Поверхность. Физика. Химия. Механика. – 1982. – № 11. – С. 37–44.
13. Погосов В. В., Тригер С. А., Храпак А. Г. // ФММ. – 1987. – Т. 65. – С. 865–863.
14. Русанов А. И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. – Ленинград: Химия, 1967. – 274 с.
15. Оно С., Кондо С. Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях. – М.: Изд. иностр. литературы, 1963. – С. 48–55.
16. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. – Л.: Наука, 1975. – 452 с.
17. Нагаев Э. Л. // Успехи физических наук. – 1992. – Т. 162 (9). – С. 49–124.
18. Смирнов В. М. // Успехи физических наук – 1992. – Т. 162 (1). – С. 119–137.
19. Смирнов В. М. // Успехи физических наук. – 1994. – Т. 164 (11). – С. 1165–1184.
20. Гладких Н. Т., Григорьева Л. К., Дукаров С. В., Зильберварг В. Е., Ларин В. И., Нагаев Э. Л. // ФТТ. – 1989. – Т. 31, № 5. – С. 13–22.
21. Лифшиц И. М., Азбель М. Я., Каганов М. И. Электронная теория металлов. – М.: Наука, 1971. – 584 с.
22. Ballian R., Bloch C. // Ann. Phys. – 1970. – V. 60, №2. – P. 401–447.
23. Нагаев Э. Л. // Физика твердого тела. – 1983. – Т. 25, № 5. – С. 1439–1447.
24. Морохов И. Д., Чижик С. П., Гладких Н. Т., Григорьева Л. К., Степанова С. В. // Изв. АН СССР. Сер. Металлы. – 1979. – № 6. – С. 159–161.
25. Майсел Л., Глэнг Р. Технология тонких пленок. М.: Советское радио, 1977. – 662 с.
26. Sambles J. R., Skinner L. M., Lisgarten N. D. // Proc. Roy. Soc. London. A. – 1970. – V. 318, № 3. – P. 507–522.
27. Sambles J. R. // Proc. Roy. Soc. London A. – 1971. – V. 324. – P. 329–350.
28. Vanfleet R., Mochel J. M. // Surface Science. – 1995. – V. 341. – № 1–2. – P. 40–50.
29. Кикоин И. К. Физические величины. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – С. 255.
30. Гладких Н. Т., Ларин В. И., Степанова С. В., Чмель С. В. // Адгезия расплавов и пайка материалов. – К: Наукова думка, 1983. – № 13. – С. 37–40.
31. Larin V. I. // Functional Materials. – 1998. – V. 5, № 1. – P. 104–108.
32. Гладких Н. Т., Чижик С. П., Ларин В. И., Григорьева Л. К., Сухов В. Н. // Изв. АН СССР. Сер. Металлы. – 1982. – № 5. – С. 196–211.

33. Чижик С. П., Гладких Н. Т., Ларин В. И. и др. // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1985. – № 11. – С. 124–132.
34. Alexander B. H. et al. // *J. Appl. Phys.* 1951. – V. 22. – P. 439–443.
35. Hondros E. D., Gladman D. // *Surf. Sci.* 1968. – V. 9. – P. 471–475.
36. Heyroud J. C., Metois J. J. // *J. Crystal Growth.* 1980. – V. 50, № 2. – P. 571–576.
37. Хоконов Х. Б., Дисс. . . докт. хим. наук., РГУ, Ростов-на-Дону, (1975).
38. Гладких М. Т., Ларин В. И., Кришталь О. П. // *Фізика і хімія твердого тіла.* – 2001. – Т. 2, № 3. – С. 395–400.
39. Vogelsberger W. // *J. Phys. D.* – 1970. – V. 3. – P. 877–890.
40. Sonneferld J., Vogelsberger W., Rudakoff G. // *Z. Physik. Chem.* – 1992. – Bd. 176. – S. 199–209.
41. Gladkikh N. T., Kryshstal O. P. // *Functional materials.* – 1999. – V. 6, № 3. – P. 823–827.
42. Гладких Н. Т., Крышталь А. П. // *ВАНТ. Сер. ВЧМС.* – 1998. – Т. 2 (3). – С. 57–66.
43. Takagi M. // *J. Phys. Soc. Japan.* – 1954. – V. 9. – P. 359–363.
44. Buffat Ph., Borel J. P. // *Phys. Rev. A.* – 1976. – V. 13, № 6. – P. 2287–2298.
45. Wronski C. R. M. // *Brit. J. Appl. Phys.* – 1967. – V. 18. – P. 1731–1737.
46. Peppiat S. J. // *Proc. Roy. Soc. London. A.* – 1975. – V. 345. – P. 387–399.
47. Peppiat S. J. // *Proc. Roy. Soc. London. A.* – 1975. – V. 345. – P. 401–412.
48. Berman R. P., Curzon A. E. // *Canad. J. Appl. Phys.* – 1974. – V. 52. – P. 923–929.
49. Allen G. L., Bayles R. A., Gile W. W., Jesser W. A. // *Thin Solid Films.* – 1986. – V. 144, № 2. – P. 297–308.
50. Скоков В. Н., Коверда В. П. // *Поверхность.* – 1989. – № 8. – С. 27–32.
51. Задумкин С. Н. // *ФММ.* – 1968. – Т. 26. – С. 1122.
52. Террибалл Д., Воннегат Б. // В кн.: *Успехи физики металлов.* – М.: Металлургиздат, 1956. – Т. 1. – С. 304–367.
53. Гладких М. Т., Хоткевич В. Г. // *ДАН УРСР.* – 1971. – Т. 4. – С. 334–338.
54. Гладких Н. Т., Хоткевич В. И. // *Укр. физ. журнал.* – 1971. – Т. 16, № 4. – С. 1429–1432.
55. Гладких Н. Т., Ларин В. И., Дукаров С. В. // *Функциональные материалы.* – 1994. – Т. 1, № 2. – С. 50–54.
56. Larin V. I. // *Functional materials.* – 1998. – V. 5, № 2. – P. 145–164.
57. Пинес Б. Я. *Очерки по металлофизике.* – Харьков: Изд. ХГУ, 1967. – 314 с.
58. Задумкин С. Н., Ибрагимов Х. И., Озниева Д. Т. // *Изв. вузов. Цв. мет.* – 1979. – № 1. – С. 76–81.
59. Гладких Н. Т., Ларин В. И., Хоткевич В. И. // *ФММ.* – 1971. – Т. 31, № 6. – С. 786–789.
60. Perepezko J. H., Paik J. S. // *Non-Cryst. Solids.* – 1972. – V. 61–62. – P. 113–118.
61. Kumikov V. K., Khokonov Kh. B. // *J. Appl. Phys.* – 1983. – V. 54. – P. 1346–1351.
62. Морохин В. А., Пастухов Б. А., Хлынов В. В., Фурман Е. Л. // *Поверхность. Физика, химия, механика.* – 1987. – № 9. – С. 121–129.
63. Крафтмахер И. Я. // *Работы по физике твердого тела.* – Новосибирск: Наука, 1967. – № 1. – С. 37–42.
64. Еременко В. Н., Найдич Ю. В. // *Изв. АН СССР. ОТН.* – 1959. – № 2. – С. 111–117.
65. *Физический энциклопедический словарь*, Т. 1–5. – М.: изд. «Советская энциклопедия», 1960.
66. Спр. *Физико-химические свойства элементов.* – К.: Наукова думка, 1965. – С. 202.
67. Боришанский В. М. и др. // *Сб. Жидкометаллические теплоносители*, вып. 2. – М.: Атомиздат, 1967. – С. 13.
68. Hodkin E. N., Nicolas M. G., Poole M. J. // *Less-common Metals.* – 1970. – V. 20. – P. 93–97.
69. Семенченко В. К. *Поверхностные явления в металлах и сплавах.* – М.: Гл. изд. технико-теоретич. литературы, 1957. – 492 с.
70. Adamson A. W. *Physical Chemistry of Surfaces.* – New-York: A Wiley-Intersci. Publ, 1977. – 567 p.
71. Ларин В. И. *Образование и температурная устойчивость жидкой фазы в конденсированных пленках.* Дисс. канд. физ.-мат. наук: 01. 04. 07. – Харьков. – 1979. – 185 с.

К главе 3

1. Найдич Ю. В. Контактные явления в металлических расплавах. – К.: Наук. думка, 1972. – 196 с.
2. Зимон А. Д. Адгезия жидкости и смачивание. – М.: Химия, 1974. – 416 с.
3. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. – М.: Мир, 1979. – 568 с.
4. Джейкок М., Парфит Дж. Химия поверхностей раздела фаз: Пер. с англ. – М.: Мир, 1984. – 269 с.
5. Щербаков Л. М., Новоселов А. Р., Честюнин В. П. // Адгезия расплавов и пайка материалов. – 1978. – № 3. – С. 13–16.
6. Шалдерван А. И., Находкин Н. Г. // ФТТ. – 1970. – Т. 12, № 7. – С. 2188–2190.
7. Палатник Л. С., Гладких Н. Т., Набока М. Н., Мишнева Н. К. // Завод. лаб. – 1973. – Т. 39, № 9. – С. 1098–1100.
8. Гладких Н. Т., Ларин В. И., Усатенко О. В. // ФиХОМ. – 1979. – № 2. – С. 96–103.
9. Гладких Н. Т., Дукаров С. В. и др. // В сб.: Адгезия расплавов и пайка материалов. – К.: Наукова думка, 1985. – № 15. – С. 32–36.
10. Анкилов А. Н., Бородулин А. И. // Коллоидн. журн. – 1978. – Т. 40, № 2. – С. 195–200.
11. Чижик С. П., Гладких Н. Т., Григорьева Л. К. и др. // Изв. АН СССР, Металлы. – 1981. – № 4 – С. 73–79.
12. Гладких Н. Т., Чижик С. П., Ларин В. И., Григорьева Л. К., Дукаров С. В. // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1985. – № 11. – С. 124–131.
13. Хейденрайх Р. Основы просвечивающей электронной микроскопии. – М.: Мир, 1966. – 471 с.
14. Гладких Н. Т., Ларин В. И., Усатенко О. В. // Структура и физические свойства тонких пленок. – Ужгород: Патент, 1977. – С. 15–16.
15. Гладких Н. Т., Ларин В. И., Дукаров С. В. // Дисперсные системы и поверхностные явления. – Харьков: ХГУ, 1989. – С. 52–79.
16. Tolman R. C. // J. Chem. Phys. – 1950. – V. 18, № 13. – P. 333–337.
17. Чижик С. П., Гладких Н. Т., Ларин В. И., Григорьева Л. К., Дукаров С. В. // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1985. – № 12. – С. 111–121.
18. Гладких Н. Т., Григорьева Л. К., Дукаров С. В. и др. // ФТТ. – 1989. – Т. 31, № 5. – С. 13–22.
19. Петрянов И., Розенблюм Н. // ДАН СССР. – 1948. – Т. 61, № 4. – С. 661–664.
20. Vogelsberger W., Sonnefeld J., Rudakoff G. // Z. Phys. chem., Leipzig. – 1985. – V. 226, № 2. – P. 225–238.
21. Новоселов А. Р. // Вопросы физики формообразования и фазовых превращений. – Калинин, 1977. – С. 60–63.
22. Гладких Н. Т., Ларин В. И., Дукаров С. В. и др. // XII Всесоюзная конференция по электронной микроскопии. Тезисы докладов. – М.: Наука, 1982. – С. 188–189.
23. Гладких Н. Т., Ларин В. И. и др. // XII Всесоюзная конференция по электронной микроскопии. Тезисы докладов. – М.: Наука, 1982. – С. 188.
24. Ларин В. И., Гладких Н. Т., Чижик С. П., Григорьева Л. К., Дукаров С. В. // Свойства малых частиц и островковых металлических пленок. – К.: Наукова думка, 1985. – С. 166–168.
25. Ларин В. И., Дукаров С. В. // Рукопись предст. Харьк. ун-том. – Харьков, 1984. – 9 с. Деп. в Укр. НИИНТИ 29. 12. 84 г., № 2210 Ук–84 Деп.
26. Дукаров С. В., Степанова С. В. // Вестн. Харьковск. ун-та. – 1984. – № 260. – С. 84–89.
27. Пилянкевич А. И. // В сб.: Адгезия расплавов и пайка материалов. – К.: Наукова думка, 1980. – № 5. – С. 19–22.
28. Eustathopoulos N., Jound J. // Current Topics in Material Sci. – 1980. – V. 4. – P. 281–360.
29. Русанов А. И. // Коллоидный журнал. – 1975. – Т. 37, № 4. – С. 678–701.
30. Бородин А. А., Гладких Н. Т., Дукаров С. В. // Вестник ХГУ. Сер. Физика, 1998. – № 417, вып. 1. – С. 110–113.
31. Borodin A. A., Dukarov S. V. // Functional Materials. – 2002. – V. 9, № 3. – P. 498–501.
32. Морохин В. А., Пастухов Б. А., Хлынов В. В., Фурман Е. Л., Боксер Э. Л. // Поверхность. – 1983. – № 11. – С. 151–154.

33. Найдич Ю. В., Войтович Р. П. и др. // Адгезия расплавов и пайка материалов. – К.: Наукова думка, 1987. – № 19. – С. 23–27.
34. Гегузин Я. Е., Кагановский Ю. С. Диффузионные процессы на поверхности кристалла. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – С. 109–123.
35. Sambles J. R. // Proc. Roy. Soc. London, A. – 1971. – V. 324. – P. 339–350.
36. Найдич Ю. В., Костюк Б. Д., Колесниченко Г. А., Шайкевич С. С. // Физическая химия конденсированных фаз, сверхтвердых материалов и их границ раздела. – К.: Наукова думка, 1975. – С. 15–27.
37. Костюк Б. Д., Найдич Ю. В., Колесниченко Г. А. // Адгезия расплавов. – К.: Наукова думка, 1974. – С. 47–51.
38. Костюк Б. Д., Колесниченко А. Г., Шайкевич С. С. // В сб.: Адгезия расплавов и пайка материалов. – К.: Наукова думка, 1980. – № 6. – С. 37–39.
39. Степанова С. В., Гладких Н. Т., Дукаров С. В. и др. // В сб.: Адгезия расплавов и пайка материалов. – К.: Наукова думка, 1984. – № 12. – С. 23–26.
40. Гладких Н. Т., Чижик С. П., Дукаров С. В. и др. // В сб.: Адгезия расплавов и пайка материалов. – К.: Наукова думка, 1985. – № 14. – С. 27–28.
41. Gladkikh N. T., Dukarov S. V. // Functional materials. – 1996. – V. 3, № 1. – P. 97–99.
42. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. – М.: Металлургиздат, 1962, Т. 1, 2.
43. Гладких Н. Т., Гребенник И. П., Дукаров С. В. и др. // Металлофизика. – 1992. – Т. 14, № 2. – С. 66–70.
44. Гладких Н. Т., Гребенник И. П., Дукаров С. В. // Металлофизика и новейшие технологии. – 1977. – Т. 19, № 6. – С. 66–73.
45. Dukarov S. V. // Functional materials. – 1997. – V. 4, № 3. – С. 355–358
46. Gladkikh N. T., Grebennik I. P., Dukarov S. V. // Functional Materials. – 1998. – V. 5, № 1. – С. 44–47.
47. Гладких Н. Т., Гребенник И. П., Дукаров С. В. // ВАНТ. Сер. ВЧМС. – 1998. – № 2(3), 3(4). – С. 75–81.
48. Дукаров С. В., Гребенник И. П. // ВАНТ. Сер. ВЧМС. – 1999. – № 2(10). – С. 97–103.
49. Дукаров С. В. // ВАНТ. Сер. ВЧМС. – 1998. – № 2(3), 3(4). – С. 72–74.
50. Larin V. I. // Functional Materials. – 1998. – V. 5, № 1. – 104–109.
51. Ларин В. И., Дукаров С. В., Северченко И. В. // Рукопись предст. Харьк. ун-том. – Харьков, 1984. – 14 с. – Деп. в Укр. НИИНТИ 27. 12. 84 г. № 2211 Ук–84 Деп.
52. Ларин В. И., Дукаров С. В., Сорокина И. В. // Вестник ХГУ. – 1985. – № 275. – С. 15–18.
53. Гладких Н. Т., Ларин В. И., Дукаров С. В. // В сб.: Адгезия расплавов и пайка материалов. – К.: Наукова думка, 1987. – № 19. – С. 36–42.
54. Розенбаум В. М., Дукаров С. В., Гладких Н. Т. // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1989. – № 1. – С. 104–112.
55. Crowell A. D. // J. Chem. Phys. – 1958. – V. 29, № 2. – P. 446–447.
56. Girifalco L. A., Loud R. A. // J. Chem. Phys. – 1956. – V. 25, № 4. – P. 693–687.
57. Morcos J. // J. Colloid and Interface Sci. – 1970. – V. 34, № 3. – P. 469–471.
58. Good R. J., Girifalco L. A., Kraus G. A. // J. Phys. Chem. – 1958. – № 11. – P. 1418–1421.
59. Химические и физические свойства углерода. / Под ред. Уокера. – М.: Мир, 1969. – 368 с.
60. Льяной В. Н. // Изв. АН СССР. Металлы. – 1976. – № 5. – С. 59–63.
61. Огарев В. А. // Коллоидн. журн. – 1976. – Т. 40, № 1. – С. 153–156.
62. Morcos J. // J. Chem. Phys. – 1972. – V. 57, № 4. – P. 1801–1802.
63. Ниженко В. И., Флока Л. И. // Поверхностные явления в расплавах. – К.: Наукова думка, 1968. – С. 130–139.
64. Ниженко В. И. // Поверхностные явления в расплавах. – К.: Наукова думка, 1968. – С. 118–126.
65. Сидоренко Р. А. // Поверхностные явления в расплавах. – К.: Наукова думка, 1968. – С. 423–426.
66. Елютин В. П., Костиков В. И., Харитонов А. В. // Физическая химия поверхностных явлений при высоких температурах. – К.: Наукова думка, 1971. – С. 263–265.
67. Mezey L. Z., Gibber J. // Jap. J. Appl. Phys. – 1982. – V. 21, № 11. – P. 1569–1571.

68. Крокстон К. Физика жидкого состояния. – М.: Мир, 1978. – 400 с.
69. Задумкин С. Н., Ибрагимов Х. И., Озниева Л. Т. // Изв. вузов, Цв. металлургия. – 1979. – № 1. – С. 82–85.
70. Дукаров С. В., Северченко И. В. // Свойства малых частиц и островковых металлических пленок. – К.: Наукова думка, 1985. – С. 168–169.
71. Ларин В. И., Дукаров С. В., Северченко И. В., Цапко С. В. // Вестник ХГУ. – 1986. – № 289. – С. 41–45.
72. Дукаров С. В. // Вестник ХГУ. – 1998. – № 417, вып. 1. – С. 106–109.
73. Dukarov S. V. // Thin Solid Films. – 1998. – V. 323(1–2). – P. 136–140.
74. Гладких Н. Т., Чижик С. П., Ларин В. И., Григорьева Л. К., Дукаров С. В., Северченко И. В., Васильченко Е. В. // В сб.: Адгезия расплавов и пайка материалов. – К.: Наукова думка, 1988. – № 21. – С. 16–18.
75. Gladkikh N. T., Dukarov S. V., Sukhov V. N. // Z. Metallkd. – 1996. – V. 87, № 3. – 233–239.
76. Гладких Н. Т., Чижик С. П., Ларин В. И., Григорьева Л. К., Сухов В. Н. // Изв. АН СССР. Сер. Металлы. – 1982. – № 5. – С. 196–212.
77. Дукаров С. В., Гладких Н. Т., Бородин С. А. // Физическая инженерия поверхности. – 2003. – № 1. – С. 89–93.
78. Русанов А. И. // Коллоидный журн. – 1977. – Т. 39, № 4. – С. 704–710.
79. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теория упругости. – М.: Наука, 1965. – 256 с.

К главе 4

1. Frenkel J. // Z. Phys. – 1924. – Bd. 26. – S. 117.
2. Семенов Н. Н. // Журн. Рус. физ.-хим. об-ва. – 1930. – Т. 62. – С. 33–42.
3. Коган В. С., Шулаев В. М. // ВАНТ. Сер. ВЧМС. – 1998. – № 2(3), 3(4). – С. 111–119.
4. Палатник Л. С., Папилов И. И. Ориентационная кристаллизация. – М.: Металлургия, 1964. – 408 с.
5. Палатник Л. С., Фукс М. Я., Косевич В. М. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок. – М.: Наука, 1972. – 320 с.
6. Комник Ю. Ф. // ФММ. – 1963. – Т. 16. – С. 867–873.
7. Комник Ю. Ф. // Кристаллография. – 1966. – Т. 11. – С. 213–217.
8. Комник Ю. Ф. Характерные температуры конденсации тонких пленок // ФТТ. – 1964. – Т. 6. – С. 2897–2903.
9. Палатник Л. С., Косевич В. М., Литвиненко Ю. Г. // ФММ. – 1963. – Т. 15. – С. 371–376.
10. Жданов Гл. С., Верцнер В. Н. // ФТТ. – 1966. – Т. 8. – С. 1021–1025.
11. Gladkikh N. T., Niedermayer R., Spiegel K. // Phys. Stat. sol. – 1966. – V. 15. – P. 181–192.
12. Gladkikh N. T., Niedermayer R. // Kurznachricht der Akademie der Wissenschaften in Gottingen. – 1965. – № 16. – P. 69–76.
13. Gladkikh N. T., Niedermayer R., Hillecke D. // Vacuum microbalance techniques, Plenum press. – New York. – 1966. – V. 5. – P. 217–229.
14. Fisher J. M., Anderson J. C. // Thin Solid Films. – 1968. – V. 2. – P. 119–121.
15. Жданов Гл. С. // Изв. АН СССР. Сер. физ. – 1977. – Т. 41. – С. 1004–1010.
16. Жданов Гл. С. // В сб.: Рост кристаллов. – М.: Наука, 1980. – С. 85–90.
17. Гладких Н. Т., Ларин В. И., Северин В. М., Хоткевич В. И. // В сб.: Кинетика и механизм кристаллизации. – Минск: Наука и техника, 1973. – С. 126–130.
18. Гладких Н. Т., Ларин В. И., Северин В. М. // Кристаллография. – 1974. – Т. 19. – С. 414–419.
19. Гладких Н. Т., Ларин В. И., Набока М. Н. // В сб.: Нитевидные кристаллы и тонкие пленки. – Воронеж, 1975. – Ч. 2. – С. 75.
20. Гладких Н. Т., Ларин В. И. // В сб.: Адгезия металлов и сплавов. – К.: Наукова думка, 1977. – С. 78–81.
21. Морохов И. Д., Чижик С. П., Гладких Н. Т., Григорьева Л. К. // Изв. АН СССР. Сер. Металлы. – 1979. – № 3. – С. 93–99.
22. Гладких Н. Т., Чижик С. П., Ларин В. И., Григорьева Л. К., Сухов В. Н. // Изв. АН СССР. Сер. Металлы. – 1982. – № 5. – С. 196–212.

23. Гладких Н. Т., Ларин В. И., Сухов В. Н. // В сб.: Адгезия расплавов и пайка материалов. – К.: Наукова думка, 1984. – № 12. – С. 28–31.
24. Чижик С. П., Гладких Н. Т., Григорьева Л. К., Куклин Р. Н., Ларин В. И. // ЖЭТФ. – 1985. – Т. 88, № 5. – С. 1706–1717.
25. Ларин В. И., Сухов В. Н. // Вестник ХГУ. – 1984. – Вып. 260. – С. 89–93.
26. Гладких Н. Т., Чижик С. П., Ларин В. И., Григорьева Л. К. // В сб.: Теплофизика метастабильных жидкостей в связи с явлениями кипения и кристаллизации. Тез. докл. – Свердловск: УНЦ АН СССР, 1985. – С. 148–149.
27. Гладких Н. Т., Ларин В. И., Дукарова С. В., Майборода С. А., Васильченко Е. В. // В сб.: Метастабильные фазовые состояния – теплофизические свойства и кинетика релаксации. Тез. докл. – Свердловск: УрО АН СССР, 1989. – Т. 2. – С. 85.
28. Gladkikh N. T., Larin V. I., Maiboroda S. A. // Gryst. Res. Technol. – 1994. – V. 29, № 1. – P. 51–59.
29. Находкин Н. Г., Зыков Т. А., Шалдерван А. И. // В сб.: Физика металлических пленок. – К.: Наукова думка, 1968. – С. 165.
30. Космическое материаловедение. Введение в научные основы космической технологии: / Под ред. Б. Фойербахера, Г. Хамахера, Р. Й. Наумана. – М.: Мир, 1989. – 478 с.
31. Холломон Д. Н., Тернбалл Д. // В сб.: Усп. физ. металлов. – 1956. – Т. 1. – С. 304–357.
32. Овсиенко Д. Е. // В кн.: Проблемы современной кристаллографии. – М.: Наука, 1975. – С. 127–145.
33. Turnbull D., Cech R. E. // J. Appl. Phys., 1950. – V. 21. – P. 807–821.
34. Коттрелл А. Х. Строение металлов и сплавов. – М.: Metallurgizdat, 1959. – 288 с.
35. Шебзухова И. Г. // В сб.: Физика и технология поверхности. – Нальчик: КБГУ, 1990. – С. 106–111.
36. Хирс Д., Паунд Г. Испарение и конденсация. – М.: Metallurgia, 1966. – С. 146.
37. Чопра К. Электрические явления в тонких пленках. – М.: Мир, 1972. – С. 435.
38. Berman R. P., Surzon A. E. // Canad. J. Appl. Phys. – 1974. – V. 52. – P. 923–929.
39. Coombes C. J. // J. Phys. F. Metall Phys. – 1972. – V. 3, № 3. – P. 441–448.
40. Sambles J. R. // Proc. Roy. Soc. London, A. – 1971. – V. 324. – P. 339–350.
41. Wronski C. R. M. // Brit. J. Appl. Phys. – 1967. – V. 18. – P. 1731–1737.
42. Жданов Гл. С. // В сб.: Метастабильные фазовые состояния – теплофизические свойства и кинетика релаксации. – Т. 2. – Свердловск: УрО АН СССР, 1989. – С. 81.
43. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. – Л.: Наука, 1975. – 592 с.
44. Gorecki T. // Z. Metallkunde. – 1974. – V. 65, № 6. – P. 426–431.
45. Cochman P. R., Reynolds C. L. // Z. Metallkunde. – 1976. – V. 66. – P. 121–123.
46. Seung-Am Cho // Z. Metallkunde. – 1980. – V. 71. – P. 47–53.
47. Vaidya S. N. // Pramana. – 1979. – V. 12. – P. 23–32.
48. Ortega J. // Z. Metallkunde. – 1982. – V. 73. – P. 665–666.
49. Gorecki T. // High Temp. – High Press. – 1979. – V. 11, № 6. – P. 683–692.
50. Марч Н. Г. Жидкие металлы. – М.: Metallurgia, 1972. – 50 с.
51. Чижик С. П., Гладких Н. Т., Григорьева Л. К., Куклин Р. Н. // ФТТ. – 1985. – Т. 27, № 8. – С. 2411–2416.
52. Владимиров В. И. // ФТТ. – 1968. – Т. 10, № 9. – С. 2639–2642.
53. Чабан И. А. // ФТТ. – 1978. – Т. 20. Вып. 5. – С. 1497–1504.
54. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. – М.: Наука, 1964. – С. 67.
55. Devoshige A. F. // Adv. Phus. – 1954. – V. 3, № 11. – P. 85–130.
56. Яковлев Е. Б. // Изв. АН СССР. Сер. физическая. – 1991. – Т. 55, № 7. – С. 1362–1364.
57. Яковлев Е. Б. // Изв. АН СССР. Сер. физическая. – 1989. – Т. 53. – № 3. – С. 591–594.
58. Яковлев Е. Б. // Metallofizika. – 1990. – Т. 12, № 2. – С. 45–48.
59. Бойко В. И., Бункин Ф. В., Лукьянчук Б. С., Царев Е. Р. // Изв. АН СССР. Сер. физическая. – 1989. – Т. 53, № 3. – С. 544–552.
60. Пивень О. Б., Гусак А. М. // Metallofizika. – 1992. – Т. 14. – С. 58–63.
61. Морохов И. Д., Чижик С. П., Гладких Н. Т. и др. // ДАН СССР. – 1979. – Т. 248, № 3. – С. 603–604.

62. Чижик С. П., Гладких Н. Т. и др. // Изв. АН СССР. Металлы. – 1983. – № 6. – С. 180.
63. Gladkikh N. T., Dukarov S. V., Kryshstal O. P., Larin V. I. // The Phys. of Metals and Metallurg. – 1998. – V. 85, № 5. – P. 536–541.
64. Гладких Н. Т., Дукаров С. В., Сухов В. Н. // ФММ. – 1994. – Т. 78. – P. 87–92.
65. Glagkikh N. T., Dukarov S. V., Sukhov V. N. // Z. Metallkunde. – 1996. – V. 87, № 3. – P. 233–239.
66. Гладких Н. Т., Богатыренко С. И. // Вестник ХГУ. Сер. Физика. – 1998. – № 417. – С. 51–53.
67. Buffat Ph., Borel J. P. // Thin Solid Films. – 1976. – V. 32. – P. 283–293.
68. Peppiat S. J. // Proc. Roy. Soc. London. A. – 1975. – V. 345. – P. 401–412.
69. Skripov V. P., Koverda V. P., Skokov V. N. // Phys. Status solidy (a). – 1981. – V. 66. – P. 109–118.
70. Allen G. L., Bayles R. A., Gile W. W., Jesser W. A. // Thin Solid Films. – 1986. – V. 144, № 2. – P. 297–308.
71. Дохов М. П., Задумкин С. Н. // В кн.: Смачиваемость и поверхностные свойства расплавов и твердых тел. – К.: Наукова думка, 1972. – С. 13–18.
72. Крафтмакер Я. А. // ФТТ. – 1967. – Т. 9. – С. 1850–1857; 1964. – Т. 6. – С. 501–507.
73. Герцикен С. Л., Слюсар Б. Ф. // ФММ. – 1958. – Т. 6. – С. 1061–1068.
74. Дьяченко А. М., Заремба В. Г., Михайловский И. М. // Укр. физ. журнал. – 1968. – Т. 13. – С. 1868–1873.
75. Stowell M. J. // Philosophical Magazine. – 1970. – V. 22, № 175. – P. 1–4.
76. Комник Ю. Ф. Физика металлических пленок. – М.: Атомиздат, 1979. – 264 с.
77. Glicsman M. E., Vold C. L. // Acta Met. – 1969. – № 17. – P. 1–5.
78. Wash E. G., Glicsman M. E. // Phil. Mag. – 1971. – V. 24. – P. 577.
79. Glicsman M. E., Vold C. L. // Scripta Met. – 1971. – № 5. – P. 493–497.
80. Eustathopoulos N., Conduirer L., Jound L. C., Desre P. P. // Crystal Growth. – 1976. – V. 33. – P. 105–116.
81. Eustathopoulos N et al. // J. Chimie Physique. – 1974. – V. 71, № 11–12. – P. 1465–1471.
82. Хоконов Х. Б., Задумкин С. Н. // В кн.: Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. – Нальчик: Каб.-Балк. кн. изд., 1965. – С. 75–80.
83. Задумкин С. Н. // ДАН СССР. – 1960. – Т. 130. – С. 810–815.
84. Физико-химические свойства элементов / Справочник. Под редакцией Г. В. Самсонова. – К.: Наукова думка, 1995 – 808 с.
85. Sheng P., Cohen R. W., Schrieffer J. R. // J. Phys. C: Solid State Phys. – 1981. – V. 14, № 20. – P. L563–L569.
86. Анисимов М. А., Тонкаев Р. У. // ЖЭТФ. – 1981. – Т. 81. – С. 217.
87. Чижик С. П., Гладких Н. Т., Григорьева Л. К., Куклин Р. Н. // ФТТ. – 1985. – Т. 27, № 6. – С. 1830–1835.
88. Постон Т., Стюарт И. Теория катастроф и ее приложения. – М.: Мир, 1980. – 416 с.
89. Гилмор Р. Прикладная теория катастроф. – М.: Мир, 1984. – 350 с.
90. Zhong J., Jin Z. H., Lu K. // J. Phys.: Cond. Matter. – 2001. – V. 13, № 50. – P. 11443–11452.
91. Sagan S., Koizumi H. Microclusters physics. – Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1998. – 265 с.
92. Lei H. // J. Phys.: Cond. Matter. – 2001. – V. 13, № 13. – P. 3023–3030.

К главе 5

1. Векшинский С. А. Новый метод металлографического исследования сплавов. – М.: Гостехиздат, 1944. – 252 с.
2. Капица П. Л. // Химия и жизнь. – 1989. – № 78. – С. 7–17.
3. Коган В. С. Микрометоды фазового анализа сплавов. Диаграмма равновесия системы индий – свинец: Дисс. канд. физ.-мат. наук. – Харьков: ХГУ, 1951.
4. Бублик А. И. Электронографическое исследование фазовых превращений в тонких пленках металлов и сплавов: Дисс. канд. физ.-мат. наук. – Харьков: ХГУ, 1952.
5. Палатник Л. С., Левитин В. В. // ДАН СССР. – 1954. – Т. 46. – С. 975–979.

6. Палатник Л. С., Ковалев Г. Н. // Уч. зап. ХГУ. Труды хим. ф-та и НИИ химии. – 1961. – Т. 17. – С. 109–120.
7. Палатник Л. С., Федоров Г. В., Федоренко А. И. // ФММ. – 1962. – Т. 13, № 3. – С. 426–431.
8. Палатник Л. С., Федоров Г. В., Гладких Н. Т. // ФММ. – 1959. – Т. 8, № 2. – С. 378–381.
9. Палатник Л. С., Федоров Г. В. // ДАН СССР. – 1958. – Т. 120. – С. 79–83.
10. Палатник Л. С., Набока М. Н., Гладких Н. Т. // Кристаллография. – 1965. – Т. 10, № 3. – С. 399–400.
11. Палатник Л. С., Набока М. Н., Гладких Н. Т. // Изв. АН СССР. Сер. Неорганич. материалы. – 1967. – Т. 3. – С. 469–472.
12. Палатник Л. С., Набока М. Н., Гладких Н. Т. // Кристаллография. – 1967. – Т. 12. – С. 684–688.
13. Палатник Л. С., Бойко Б. Т. // ФММ. – 1961. – Т. 11. – С. 123–127.
14. Гладких Н. Т., Песин А. И., Проценко И. Е., Чекарев М. А. // Укр. физ. журнал. – 1973. – Т. 18. – С. 208–212.
15. Гладких Н. Т., Жукова Н. А., Проценко И. Е., Чекарев М. А. // ФММ. – 1973. – Т. 36. – С. 84–89.
16. Гребенник И. П., Лангхаммер Х., Тонкопряд А. Г., Шипкова И. Г. // Физ.-хим. обраб. материалов. – 1978. – № 4. – С. 75–80.
17. Чижик С. П., Гладких Н. Т., Григорьева Л. К. и др. // Изв. АН СССР. Сер. Металлы. – 1985. – № 2. – С. 175–178.
18. Коган В. С., Пинес Б. Я. // ЖТФ. – 1948. – Т. 18. – С. 377–384.
19. Палатник Л. С., Косевич В. М., Тырина Л. В. // ФММ. – 1961. – Т. 11. – С. 229–235.
20. Гладких Н. Т., Чижик С. П., Ларин В. И., Григорьева Л. К., Сухов В. Н. // ДАН СССР. – 1985. – Т. 280, № 4. – С. 858–861.
21. Гладких Н. Т., Чижик С. П., Ларин В. И., Григорьева Л. К., Самсоник А. Л., Сухов В. Н. // Изв. АН СССР. Сер. Металлы. – 1987. – № 1. – С. 176–184.
22. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. – М.: Металлургиздат, 1962. – Т. 1, 2.
23. Гладких Н. Т., Кунченко А. В., Лазарев В. И., Самсоник А. Л., Сухов В. Н. // ВАНТ. Сер. ЯФИ. – 1992. – № 1(22). – С. 61–63.
24. Гладких Н. Т., Кунченко А. В., Лазарев В. И., Самсоник А. Л., Сухов В. Н. // Адгезия расплавов и пайка материалов. – К.: Наукова думка, 1993. – № 29. – С. 41–46.
25. Гладких Н. Т., Кунченко А. В., Лазарев В. И., Самсоник А. Л., Сухов В. Н. // Металлофизика и новейшие технологии. – 1995. – Т. 17, № 3. – С. 54–60.
26. Гладких Н. Т., Кунченко О. В., Ларин В. И., Лазарев В. И., Самсоник О. Л., Сухов В. М. // Фізичний збірник НТШ. – 1998. – Т. 3. – С. 389–395.
27. Гладких Н. Т., Кунченко А. В., Лазарев В. И., Ларин В. И., Самсоник А. Л., Сухов В. Н. // ВАНТ. Сер. ВЧМС. – 1998. – № 2(3),3(4). – С. 47–56.
28. Gladkikh N. T., Kunchenko A. V., Larin V. I., Lazarev V. I., Samsonik A. L., Sukhov V. N. // Functional Materials. – 1999. – № 5. – P. 958–963.
29. Яценко С. П. Индий. Свойства и применение. – М.: Наука, 1987. – 256 с.
30. Шанк Ф. А. Структуры двойных сплавов. – М.: Металлургия, 1973. – 760 с.
31. Вол А. Е., Каган И. К. Строение и свойства двойных металлических систем, т. 3. – М.: Наука, 1976. – 426 с.
32. Гладких Н. Т., Чижик С. П., Григорьева Л. К., Ларин В. И., Сухов В. Н. // ДАН СССР, 1988. – Т. 300, № 3. – С. 588–592.
33. Гладких Н. Т., Ларин В. И., Сухов В. Н. // Расплавы. – 1993. – № 3. – С. 28–37.
34. Гладких Н. Т., Чижик С. П., Ларин В. И., Сухов В. Н. // Изв. АН СССР. Металлы. – 1982. – № 5. – С. 196–211.
35. Гладких Н. Т., Зайчик Р. И. и др. // В кн.: Поверхностная диффузия и растекание. – М.: Наука, 1969. – С. 222–229.
36. Комник Ю. Ф. Физика металлических пленок. – М.: Атомиздат, 1979. – 254 с.

37. Gladkikh N. T., Dukarov S. V., Sukhov V. N. // *Z. Metallkunde*. – 1996. – V. 87, № 3. – С. 233–239.
 38. Морохов И. Д., Трусов Л. И., Кац Е. И. и др. // *ДАН СССР*. – 1981. – Т. 261, № 4. – С. 850–853.
 39. Морохов И. Д., Трусов Л. И., Лаповок В. Н. *Физические явления в ультрадисперсных средах*. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 224 с.
 40. Коренчук Н. М., Корнев В. В. // *ЖФХ*. – 1979. – Т. 53. – С. 1930–1932.
 41. Кристиан Дж. *Теория превращений в металлах и сплавах*, т. 1. – М.: Мир, 1978. – С. 254–280.
 42. *Физическое металловедение* // Под ред. Д. Кана. Вып. 2. – М.: Мир, 1968. – С. 38–51.
 43. Wantelet M. // *Nanotechnology*. – 1992. – V. 3, № 1. – P. 42–43.
 44. Гладких Н. Т., Дукаров С. В., Сухов В. Н. // *ФММ*. 1994. – Т. 78, № 3. – С. 87–93.
 45. Гладких Н. Т., Чижик С. П., Ларин В. И., Григорьева Л. К., Сухов В. Н. // *ДАН СССР*. – 1985. – Т. 282, № 6. – С. 1367–1370.
 46. Гладких Н. Т., Чижик С. П., Ларин В. И., Григорьева Л. К., Сухов В. Н. // *ДАН СССР*. – 1987. – Т. 297, № 1. – С. 84–88.
 47. Гладких Н. Т., Чижик С. П., Ларин В. И., Григорьева Л. К., Сухов В. Н., Макаровский Н. А. // *Изв. АН СССР. Сер. Металлы*. – 1989. – № 5. – С. 44–51.
 48. Гладких Н. Т., Ларин В. И., Сухов В. Н. // *Расплавы*. – 1993. – № 5. – С. 8–17.
 49. *Таблицы физических величин. Справочник* / Под ред. И. К. Кикоина. – М.: Атомиздат, 1976. – С. 276.
 50. Дик А. А., Скоков В. Н., Коверда В. П. / В кн.: *Теплофизика метастабильных жидкостей в связи с явлениями кипения и кристаллизации*. – Свердловск: УНЦ АН СССР, 1985. – С. 153–154.
 51. Дик А. А., Скоков В. Н., Коверда В. П., Скрипов В. П. // *Расплавы*. – 1990. – № 3. – С. 3–9.
 52. Asahi Nbuo // *Jap. J. Appl. Phys.* – 1987. – V. 26, № 7. – P. 999–1001.
 53. Каменецкая Д. С. / В кн.: *Рост и несовершенства металлических кристаллов*. – К.: Наукова думка, 1966. – С. 307–315.
 54. Аптекарь И. Л., Каменецкая Д. С. // *ФММ*. – 1962. – Т. 14, № 3. – С. 358–365.
 55. Котрелл А. Х. *Строение металлов и сплавов*. – М.: Металлургиздат, 1961. – 288 с.
 56. Гуров К. П., Набойщиков А. Е. // *Металлофизика*. – 1985. – Т. 7, № 4. – С. 41–45.
 57. Морохов И. Д., Чижик С. П., Гладких Н. Т., Григорьева Л. К. // *ДАН СССР*. – 1978. – Т. 243, № 4. – С. 917–920.
 58. Saka H., Nishikawa Y., Imura T. // *Phil. Mag.* – 1988. – V. A57, № 6. – P. 895–898.
 59. Aldrich R. G., Keller J. D. V. // *J. Appl. Phys.* – 1965. – V. 36, № 11. – P. 3547–3548.
 60. Sheng H. W., Lu K., Ma E. // *Acta Mater.* 1998. – V. 46, № 14. – P. 5195–5205.
 61. Sheng H. W., Xu J. et. al. // *J. Mater. Res. Soc.* – 1996. – V. 11, № 11. – P. 2841–2851.
 62. Богатыренко С. И., Гладких Н. Т., Крышталь А. П., Филиппов А. А. *Температура плавления в слоистой пленочной системе Al/In/Al* // *Вісник ХНУ. Сер. Фізика*. – 2000. – № 476, вип. 4. – С. 184–187.
 63. Gladkikh N. T., Bogatyrenko S. I., Kryshstal A. P. and Anton R. // *Appl. Surf. Sci.* – 2003. – V. 219, № 3–4. – P. 338–346.
 64. Богатыренко С. И., Гладких Н. Т., Крышталь А. П., // *Физическая инженерия поверхности*. – 2003. – Т. 1, № 1. – С. 82–88.
 65. Гладких Н. Т., Ларин В. И., Дукаров С. В. // *Функциональные материалы*. – 1994. – Т. 1, № 2. – С. 50–54.
 66. Чалмерс Б. *Физическое металловедение*. – М.: ГНТИЛ, 1963. – 417 с.
 67. Богатыренко С. П., Возный А. В., Гладких Н. Т., Крышталь А. П. // *ФММ*. – 2004. – Т. 97, № 3. – С. 1–10.
 68. Tanaka T., Hara S. // *Z. Metallkd.* – 2001. – V. 92, № 11. – P. 1236–1241.
- К главе 6*
1. Френкель Я. И. *Кинетическая теория жидкостей*. – Ленинград: Наука, 1975. – 592 с.
 2. Петров Ю. И. *Физика малых частиц*. – М.: Наука, 1982. – 395 с.

3. Комник Ю. Ф. Физика металлических пленок. – М.: Атомиздат, 1979. – 264 с.
4. Непийко С. А. Физические свойства малых металлических частиц. – К: Наукова Думка, 1985. – 248 с.
5. Морохов И. Д., Трусов Л. И., Лаповок В. Н. Физические явления в ультрадисперсных системах. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 224 с.
6. Нагаев Э. Л. // Успехи физических наук. – 1992. – Т. 162, № 9. – С. 49–124.
7. Nagaev E. L. // Phys. Status Solidi B. – 1991. – V. 167, № 2. – P. 381–437.
8. Giorgio S., Chappon C., Henry C. R. et al. // Phil. Mag. B. – 1993. – V. 67, № 6. – P. 773–779.
9. Giorgio S., Henry C. R., Chappon C. et al. // J. Cryst. Grows. – 1990. – V. 100, № 1/2. – P. 254–260.
10. Goyhenex C., Henry C. R., Urban J. // Phil. Mag. A. – 1994. – V. 69, № 6. – P. 1073–1084.
11. Heinemann K., Poppe H. // Surface Science – 1985. – V. 156. – P. 265–274.
12. Lamber R., Jaeger N., Schulz-Ekloff G. // Surf. Sci. – 1990. – V. 227. – № 1/2. – P. 15–18.
13. Kurht C., Anton R. // Thin Solid Films. – 1991. – V. 198. – P. 301–315.
14. Lamber R., Wetjen S., Jaeger N. L. // Phys. Rev. B. – 1995. – V. 51 – P. 10968–10971.
15. Бунтарь А. Г., Тхоривский А. М., Крупельницкий В. А. // ФММ. – 1974. – Т. 37. – № 4. – С. 790–796.
16. Гамарник М. Я. Размерные изменения кристаллической структуры малых частиц. // Автореферат дисс. ... докт. физ.-мат. наук. – Харьков, 1991.
17. Ohodera Shigefumi. // J. Phys. Soc. Jap. – 1992. – Т. 61. – № 7. – P. 2190–2197.
18. Петрунин В. Ф. // Свойства малых частиц и островковых металлических пленок: Тез. докл IV Всес. симп. – К.: Наукова думка. – 1985. – С. 4.
19. Da Silva E. Z., Antonelli A. // Phys. Rev. B. – 1996. – V. 54, № 23. – P. 17057–17060.
20. Montano P. A., Shenoy G. K. // Solid State Communication. – 1980. – V. 35. – P. 53–56.
21. Purdum H., Montano P. A., Shenoy G. K. et al. // Phys. Rev. B. – 1982. – V. 25. – P. 4412–4416.
22. Wasserman H. J., Vermaak J. S. // Surface Science. – 1972. – V. 32. – P. 168–174.
23. Montano P. A., Shenoy G. K., Alp E. E., et al. // Phys. Rev. Lett. – 1986. – V. 56. – P. 2076–2079.
24. Jacobs J. W., Schryvers D. S. // Journal of Catalysis. – 1987. – V. 103. – P. 436 – 441.
25. Vermaak J. S., Mays C. W., Kuhlmann-Wilsdorf D. // Surf. Sci. – 1968. – V. 12, № 2. – P. 128–133.
26. Montano P. A., Schulze W., Tesche B., et al. // Phys. Rev. B. – 1984. – V. 30, № 2. – P. 672–677.
27. Морохов И. Д., Чижик С. П., Гладких Н. Т., и др. // Изв. АН СССР, Металлы. – 1979. – № 5. – С. 210–214.
28. Твердые тела под высоким давлением. / Под ред. В. Пол, Д. Варшауэр. – М.: Мир, 1966. – 524 с.
29. Горчаков В. И., Нагаев Э. Л., Чижик С. П. // ФТТ. – 1988. – Т. 30, № 4. – С. 1068–1078.
30. Киркинский В. А. // ДАН СССР. – 1970. – Т. 192, № 2. – С. 361–369.
31. Морохов И. Д., Чижик С. П., Гладких Н. Т. и др. // ДАН СССР. – 1979. – Т. 248, № 3. – С. 603–605.
32. Морохов И. Д., Зубов В. И., Федоров В. Б. // ФТТ. – 1983. – Т. 25, № 1. – С. 312–317.
33. Woltersdorf J., Nepijko S. A., Pippel E. // Surf. Sci. – 1981. – V. 106 – P. 64–69.
34. Deutscher G., Gershenson M., Grunbaum E. et al. // Journal of Vacuum Science and Technology. – 1973. – V. 10, № 5. – P. 697–701.
35. Moroz E., Bogdanov S., Ushakov V. // React. Kinet. and Catal. Lett. – 1978. – V. 9, № 1. – P. 109–118.
36. Klimenkov M., Nepijko S., Kuhlhenbeck H. et al. // Surf. Sci. – 1997. – V. 391. – P. 27–36.
37. Магомедов М. Н. // Изв. РАН. Сер. Металлы. – 1992. – № 5. – С. 73–79.
38. Das T., Nammalvar T., Bhuiyan L. B., et al. // Phys. Stat. Sol. B. – 1990. – V. 157, № 1. – P. 93–101.
39. Varotsos P. // J. Phys. F.: Met. Phys. – 1988. – V. 18. – P. 595–601.
40. Gorecki T., // High Temp. – High Press. – 1979. – V. 11, № 6. – P. 683–692.

41. Крафтмахер Я. А. // Сб. Работы по физике тверд. тела. – Наука: Новосибир., 1967. – Т. 1 – С. 30–90.
42. Магомедов М. Н. // Теплофизика высоких температур. – 1987. – Т. 27, № 2. – С. 279–281.
43. Крафтмахер Я. А., Стрелков П. Г. // Физика твердого тела. – 1966. – Т. 8, № 4. – С. 1049–1052.
44. Пинес Б. Я. Очерки по металлофизике. – Харьков: Изд. ХГУ, 1961. – 315 с.
45. Gorecki T. // *Z. Metallkd.* – 1974. – V. 65, № 6. – P. 426–431.
46. Smargiassi E., Car R. // *Phys. Rev. B.* – 1996. – V. 53, № 14. – P. 9760–9767.
47. Korhonen T., Puska M. J., Nieminen R. M. // *Physical Review B.* – 1995. – V. 51, № 15. – P. 9526–9534.
48. Fuks D., Pelleg J., Rashkeev S. N. et al. // *Z. Phys. B.* – 1993. – № 92. – P. 469–473.
49. Магомедов М. Н. // Теплофизика высоких температур. – 1990. – Т. 28, № 2. – С. 409–414.
50. Chakraborty B., Holloway S., Norskov J. K. // *Surf. Sci.* – 1985. – V. 152. – P. 660–683.
51. Борман В. Д., Девятко Ю. Н., Лебединский Ю. Ю. и др. // Матер. 13-й Междунар. конф. «Взаимодействие ионов с поверхностью». – Звенигород, 1997. – Т. 2. – С. 221.
52. Веснин Ю. И. // Ультрадисперсные частицы и их ансамбли: Сб. науч. трудов К: Наукова думка, 1982. – С. 128.
53. Klimentov M., Nepijko S., Kuhlenbeck H. et al. // *Surf. Sci.* – 1997. – V. 385. – P. 66–76.
54. Bertrams Th., Winkelmann F., Neddermeyer H. // *Surf. Sci.* – 1995, V. 331, № 333B. – P. 1515–1519.
55. Чижик С. П., Гладких Н. Т., Степанова С. В. и др. // Известия АН СССР. Сер. Металлы. – 1983. – № 6. – С. 180–187.
56. Морохов И. Д., Чижик С. П., Гладких Н. Т. и др. // Известия АН СССР. Сер. Металлы. – 1979. – № 6. – С. 159–162.
57. Buffat Ph., Borel I. P. // *Phys. Rev. A.* – 1976. – V. 13. – P. 2287–2293.
58. Tolman R. C. // *J. Chem Phys.* – 1949. – V. 17, № 2. – P. 333–337.
59. Смирнов Б. М. // Успехи физических наук. – 1994. – Т. 164, № 11. – С. 1165–1185.
60. Miki-Yoshida M., Tehuacanero S., Jose-Yacamán M. // *Surf. Sci. Lett.* – 1992. – V. 274. – P. L569–L576.
61. Pashley D. W. // *Advances in Physics.* – 1965. – V. 14, № 55. – P. 327–416.
62. Audit Ph., Gilder H. M. // *Phys. Rev. B.* – 1978. – V. 18, № 8. – P. 4151–4153.
63. Apai G., Hamilton J. F., Stohr J., Tompson A. // *Phys. Rev. Lett.* – 1979. – V. 43, № 2. – P. 165–169.
64. Смирнов Б. М. // Успехи физических наук. – 1992. – Т. 162, № 1. – С. 119–138.
65. Смирнов Б. М. // Успехи физических наук. – 1993. – Т. 163, № 10. – С. 29–56.
66. Ларин В. И. // Функциональные материалы. – 1998. – Т. 5, № 2. – С. 145–163.
67. Jose-Yacamán M., Herrera R., Gomez A. et al. // *Surf. Sci.* – 1990. – V. 237. – P. 248–256.
68. Jose-Yacamán M., Miki-Yoshida M., Tehuacanero S. et al. // *Nanostructured Materials.* – 1994. – V. 4, № 1. – P. 61–67.
69. Montano P. A., Zhao J., Ramanathan M., et al. // *Chem. Phys. Lett.* – 1989. – V. 164, № 2, 3. – P. 126–130.
70. Vogelsberger W., Sonnefeld J., Rudakoff G. // *Z. Phys. Chem., Leipzig.* – 1985. – V. 226, № 2. – P. 225–238.
71. Jose-Yacamán M., Tehuacanero S., Zorrilla C. et al. // *Nanostructured Materials.* – 1998. – V. 10, № 1. – P. 1–12.
72. Urpenbrink J., Wales D. J. // *J. Chem. Phys.* – 1992. – V. 96, № 11. – P. 8520–8534.
73. Фридель Ж. Дислокации. – М.: Мир, 1967. – 644 с.
74. Томпсон М. Дефекты и радиационные повреждения в металлах. – М.: Мир. – 368 с.
75. Миссол В. Поверхностная энергия раздела фаз в металлах. – М.: Металлургия, 1978. – 176 с.
76. Kaur I., Gust W. *Fundamentals of grain and interphase boundary diffusion.* – Stuttgart: Ziegler Press, 1989. – 524 с.
77. Behrndt K. H. // *Thin solid films.* – 1971. – V. 7, № 6. – P. 415–425.

78. Vasil'ev M. A., Makeeva I. N., Filippov A. S. // Uzhgorod, Ukraine, 1998. – P. 144.
79. Бокштейн Б. С., Копецкий Ч. В., Швиндлерман Л. С., Термодинамика и кинетика границ зерен в металлах. – М.: Металлургия, 1986. – 427 с.
80. Маевский В. М., Витрховский Н. И., Зусманов Е. Р. и др. // Укр. физ. ж. – 1993. – Т. 38, № 3. – С. 442–447.
81. Smithells Colin I. Metals reference book. – London: Butterworth and Co. Publishers, 1976. – 728 с.
82. Ubbelohde A. R. The molten state of the matter. – John Wiley and Sons Ltd., 1978. – 325 с.
83. Пижак В. И., Флока Л. И. Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1981. – 245 с.
84. Девятко Ю. Н., Гусев Е. П., Рогожкин С. В. и др. // Матер. 13-й Междунар. конф. «Взаимодействие ионов с поверхностью». – Звенигород, 1997. – Т. 1. – С. 114.
85. Polatoglou H. M., Methfessel M., Scheffler M. // Phys. Rev. B. – 1993. – V. 48, № 3. – P. 1877–1883.
86. Chadwick A. V., Glyde H. R., Eds. Klein M. L., Venables J. A. – London, New-York, San-Francisco: Academic Press, 1977. – V. 2, chpt. 19. – P. 1151–1229.
87. Pollack G. I. // Review of Modern Physics. – 1964. – V. 36, № 3. – P. 748–791.
88. Крайнюкова Н. В. Электронографическое исследование малых частиц крио-кристаллов. // Автореф. ... канд. физ.-мат. наук. – Харьков, 1989.
89. ASM metals reference book. – The materials Information Society. / Editor M. Baucio. – 1996. – 557 с.
90. Физические величины. Спр. / Под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. – М: Энергоатомиздат, 1991. – 1230 с.
91. Бунтарь А. Г., Тхоривский А. М., Крупельницкий В. А. Электронографическое изучение процесса конденсации тонких пленок меди // Томск, 1974, рукопись предст. ред. журн. «Изв. вузов», сер. Физика, деп. в ВИНТИ 102–74.
92. Коваленко С. И. Электронографическое исследование структуры тонких пленок отвердевших инертных газов и их бинарных сплавов. // Дисс. канд. физ.-мат. наук. – Харьков, 1972.
93. Гладких Н. Т., Крышталь А. П. // ФММ. – 1998. – Т. 85, № 1. – С. 156–158.
94. Гладких Н. Т., Крышталь А. П. // ВАНТ. Сер. ВЧМС. – 1998. – № 2(3). – С. 57–66.
95. Гладких Н. Т., Крышталь А. П. // ВАНТ. Сер. ВЧМС. – 1999. – № 2(10). – С. 104–106.
96. Gladkikh N. T., Kryshstal O. P. // Functional materials. – 1999. – V. 6, № 5. – С. 823–827.
97. Wasserman H. J., Vermaak J. S. // Surf. Sci. – 1970. – V. 22. – P. 164–172.
98. Чижик С. П., Гладких Н. Т., Григорьева Л. К., Куклин Р. Н. // ФТТ. – 1984. – Т. 26, № 5. – С. 1514–1520.
99. Гегузин Я. Е. Диффузионная зона. – М.: Наука, 1979. – 344 с.
100. Чубов П. Н. Еременко В. В., Пилипенко Ю. А. // ЖЭТФ. – 1968. – Т. 58. – С. 752–761.
101. Abeles B., Cohen R. W., Cullen G. W. // Phys. Rev. Lett. – 1966. – V. 17. – P. 632–634.
102. Höfler H. J., Averbach R. S. and Hahn H. // J. Appl. Phys. – 1993, V. 74. – P. 3832–3837.
103. Гегузин Я. Е., Герловская Л. В., Гладких Н. Т. и др. // ФММ. – 1965. – Т. 20, № 4. – С. 636–639.
104. Berman R. P., Curzon A. E. // Canad. J. Appl. Phys. – 1974. – V. 52. – P. 923–929.
105. Бартон В., Кабрера Н., Франк Ф. // В кн. Элементарные процессы роста кристаллов. – М.: Из-во иностр. лит., 1959. – С. 11–19.
106. Mori H., Yasuda H., Kamin T. // Phil. Mag. Lett. – 1994. – V. 69. – P. 279–280.
107. Guoyin Shen, Sata N., Taberlet N. et. al. // J. Phys. – 2002. – V. 14. – P. 10533–10536.
108. Guoyin S., Sata N., Rivers M. L., Sutton S. R. // Appl. Phys. Lett. – 2001. – V. 78. – P. 3208.

Монографія

Гладких Микола Тимофійович
Дукаров Сергій Валентинович
Кришталь Олександр Петрович
Ларін Віталій Іванович
Сухов Володимир Миколайович
Богатиренко Сергій Іванович

**Поверхневі явища та фазові перетворення
в конденсованих плівках**

За ред. проф. М. Т. Гладких
Російською мовою

Підп. до друку 23.11.04. Формат 60x84/16. Папір офсетний. Друк офсетний.
Ум. друк. арк. 16,9. Обл.-вид. арк. 19,7. Наклад 300 прим. Ціна договірна.

61077, Харків, пл. Свободи, 4,

Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна
Видавничий центр

Надруковано: ТОВ «РАДУГА» 61183, вул. Дружби Народів, 237, кв. 88