

В. Н. Сухов, И. Г. Чурилов***ВНУТРЕННИЙ РАЗМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ ПЛАВЛЕНИЯ
В СЛОИСТЫХ ПЛЕНОЧНЫХ СИСТЕМАХ
ЭВТЕКТИЧЕСКОГО ТИПА**

Изложены результаты исследования температуры плавления в двух- и многослойных пленочных системах эвтектического типа большой толщины (~400 нм) на примере системы Bi—Sn. Эксперименты, проведенные с многослойными (каждый слой по 10—20 нм) и двухслойными системами (слои ~200 нм) одинаковой общей толщины, показали понижение температуры плавления в многослойных системах по сравнению с двухслойными. На основе термодинамического анализа установлено, что обнаруженное в слоистых пленочных системах понижение температуры эвтектического плавления определяется общей толщиной двух контактирующих пленок и энергией их границ.

Введение

Исследованы двухкомпонентные фазовые диаграммы эвтектического типа с использованием конденсированных пленок переменных составов и состояний, получаемых конденсацией испаряемых из различных источников компонентов с последующим созданием вдоль подложки градиента температур в необходимом интервале. Обнаружено [1], что граница, соответствующая эвтектической температуре на подложке с градиентом температур, обычно имеет некоторую ширину, колеблющуюся в различных экспериментах при изменении параметров препарирования и толщины в пределах нескольких десятых долей Кельвина. Однако причины такого поведения указанной границы детально не исследовались. В то же время еще в работе [2] при термодинамическом рассмотрении и возможного изменения условий фазового равновесия в пленках указывалось на необходимость учета в случае поликристаллических высокодисперсных пленок межфазной межзеренной энергии наряду с поверхностной энергией свободных поверхностей пленки.

Из сопоставления данных работ [1—3] следует, что наблюдаемое размытие границы плавления, соответствующей эвтектической температуре, со стороны более низких температур обусловлено именно вкладом межфазной межзеренной энергии в плавление поликристаллических пленок эвтектического типа. Для того чтобы убедиться в этом, целесообразно исследовать границу плавления, отвечающую эвтектической температуре, для слоистых пленочных систем, компоненты которых образуют диаграмму эвтектического типа.

Методика исследований

В качестве объекта исследования выбрана эвтектическая система Bi—Sn [4], при изучении которой с использованием конденсированных пленок

* В. Н. Сухов — доцент, кандидат физ.-мат. наук, Харьковский национальный университет им. В. Н. Каразина; И. Г. Чурилов — ассистент, там же.

переменных составов и состояний [1, 5] наблюдалось размытие границы плавления со стороны более низких температур.

Учитывая незначительный по абсолютному значению температурный интервал размытия границы плавления при эвтектической температуре, для повышения надежности наблюдений использовали дифференциальный метод [5]. При этом сравнивали границы плавления находящихся на одной и той же подложке в одинаковых температурных условиях двухслойных пленок достаточной толщины (толщина каждой из двух контактирующих пленок составляла ~ 200 нм) и находящейся рядом многослойной системы из тонких пленок (по ~ 10 — 20 нм) тех же компонентов при одинаковой общей толщине.

В соответствии с задачей исследований эксперименты проводили в вакууме $5 \cdot 10^{-6}$ — $1 \cdot 10^{-5}$ Па, создаваемом при помощи безмасляной системы откачки, следующим образом. На прямоугольную подложку размером 15×6 см и толщиной 3 мм из нержавеющей стали предварительно конденсировалась при испарении из дуги углеродная пленка толщиной примерно 20 нм для предотвращения взаимодействия подложки с исследуемыми пленочными системами. Металлы Вi и Sn чистотой 99,99% испарялись из отдельных источников, которыми служили молибденовые лодочки. Между испарителями и подложкой находилась система подвижных экранов. Расположение экранов, подложки и испарителей позволяло в одном эксперименте в совершенно идентичных условиях на одну половину подложки по ее длине конденсировать двухслойную толстую пленку Вi—Sn, а на другую — многослойную систему такой же общей толщины и состоящую из 10 слоев Вi и 10 слоев Sn, толщина каждого из которых в выполненных экспериментах составляла 12—23 нм. Температуру подложки контролировали при помощи приваренных к ней хромель-алюмелевых термопар. После прекращения конденсации один конец подложки нагревали выше эвтектической температуры, а температура второго оставалась комнатной. После установления стационарного распределения температуры вдоль подложки последнюю вместе с находящимися на ней слоистыми пленочными системами выдерживали до 20 мин, затем охлаждали до комнатной температуры. Микроскопические исследования пленок сплава проводили в растровом микроскопе Jeol-JSM-840.

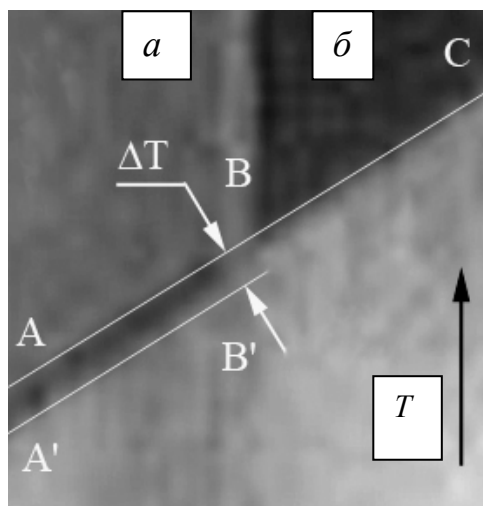
Экспериментальные результаты и их обсуждение

После описанных процедур визуально на подложке по всей ее ширине, то есть как на половине с двухслойными толстыми пленками, так и на половине с многослойной системой, отчетливо наблюдается граница, соответствующая известной температуре плавления эвтектики в системе Вi—Sn. В то же время на половине подложки с многослойной пленочной системой со стороны более низких температур фиксируется вторая граница, параллельная первой. При этом она выражена менее четко, чем первая.

Вакуумная установка, в которой проводили эксперименты, снабжена смотровыми окнами. Это позволяло визуально наблюдать за движением границы плавления, соответствующей эвтектической температуре, в процессе нагрева подложки до установления стационарного распределения температуры вдоль нее, а также вести кинематическую

Рис. 1. Фотография подложки с много- (а) и двухслойной (б) пленочными системами одинаковой суммарной толщины, полученная при кинематической съемке движения границы плавления вдоль подложки в процессе нагрева

Fig. 1. Movement of the melting boundary along substrate at heating. Both multilayer (а) and bilayer (б) systems has the same thickness. Image obtained in kinematic survey



съемку. При этом отчетливо прослеживается движущаяся вдоль подложки граница для двухслойной системы из толстых пленок, соответствующая эвтектической температуре, которая проходит без смещения, и для многослойной системы на второй половине подложки (линия ABC на рис. 1). Для расположенной на второй половине подложки по ее ширине многослойной системы эта граница превращается в полосу за счет появления еще одной границы со стороны более низких температур (линия A'B' на рис. 1). На рис. 1 представлена фотография подложки с пленочными системами в момент, когда указанные границы находятся примерно на середине подложки по ее длине. На этой фотографии границы вследствие геометрии съемки через смотровое окно кажутся расположенными под углом к оси подложки по ее длине, в действительности они расположены перпендикулярно подложке по ее длине.

Были проведены две серии экспериментов. В первом эксперименте двухслойная система состояла из пленок Вi толщиной 130 нм и Sn толщиной ~230 нм, а многослойная — из 10 слоев Вi толщиной по ~13 нм каждый и 10 слоев Sn толщиной ~23 нм. Установлено, что для толстослойной системы вторая граница ниже эвтектической температуры на 2,2 К. Во втором эксперименте двухслойная система была образована пленками Вi толщиной 230 нм и Sn толщиной 120 нм, а многослойная — десятью пленками Вi толщиной по 22 нм и десятью пленками Sn толщиной по 12 нм и вторая граница была ниже на 2 К.

Электронно-микроскопические исследования показали, что ниже эвтектической температуры (то есть границы BC) толстослойная система является поликристаллической, а выше — отчетливо проявляется образование жидкой фазы (рис. 2). В многослойной системе, как выше первой (AB), так и между первой и размытой второй (A'B') границами, наблюдается наличие жидкой фазы в результате плавления. Лишь ниже второй границы проявления плавления не обнаруживаются.

На электронно-микроскопических изображениях видно, что жидкие капли увлекает движущаяся вдоль подложки при ее нагреве граница плавления, поскольку образующийся расплав смачивает собственный кристалл и не смачивает углеродный подслой. При эвтектическом

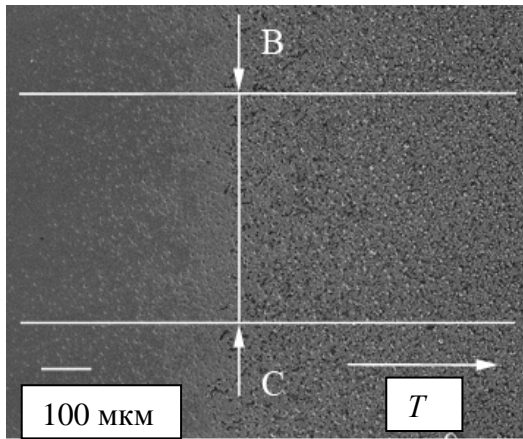


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение двухслойной системы Bi—Sn в области границы плавления, отвечающей эвтектической температуре

Fig. 2. Electron microscopy image of the eutectic melting zone. Bilayer Bi—Sn system

соотношении толщин пленок образующиеся капли при установлении стационарного распределения температуры вдоль подложки естественно останавливаются между первой (AB) и второй (A'B') границами и при этом таким образом, что край каплей со стороны более высоких температур совпадает с первой (AB) границей, отвечающей эвтектической температуре для макроскопических образцов. Некоторые капли прежде, чем остановиться, достигают значительных размеров (рис. 3). Микроскопические исследования показывают также, что движение каплей при равномерном движении границы плавления осуществляется по прыжковому механизму (рис. 4). Это обусловлено, вероятно, тем, что капля, которая увлекается границей плавления, деформируется. При этом угол смачивания ею подложки уменьшается и когда достигает предельного значения, соответствующего углу оттекания, капля прыжком передвигается в новое положение.

Проведенные исследования показывают, что между второй и первой границами, то есть в области, расположенной ниже эвтектической температуры, в результате влияния межфазных границ Bi—Sn происходит в начальный момент при соответствующих температурах плавление и следующая за ним кристаллизация, поскольку при таких толщинах и температурах жидкая фаза является неравновесной и находится в контакте с кристаллической фазой, инициирующей кристаллизацию.

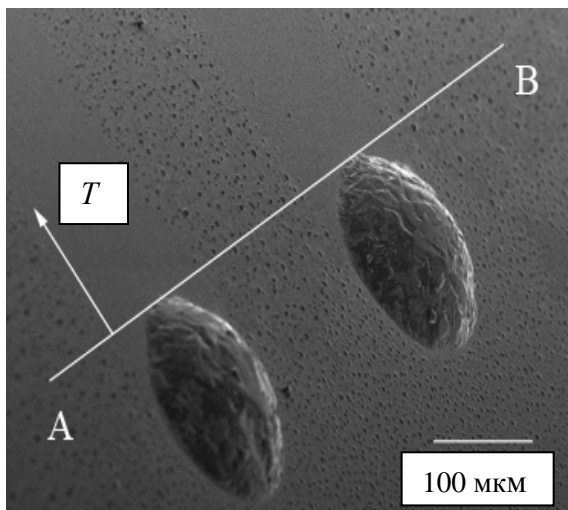


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение многослойной системы Bi—Sn в зоне эвтектического плавления

Fig. 3. Electron microscopy image of Multilayer Bi—Sn system of the eutectic melting zone

Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение, иллюстрирующее прыжковый механизм перемещения капли, увлекаемой движущейся вдоль подложки границей плавления

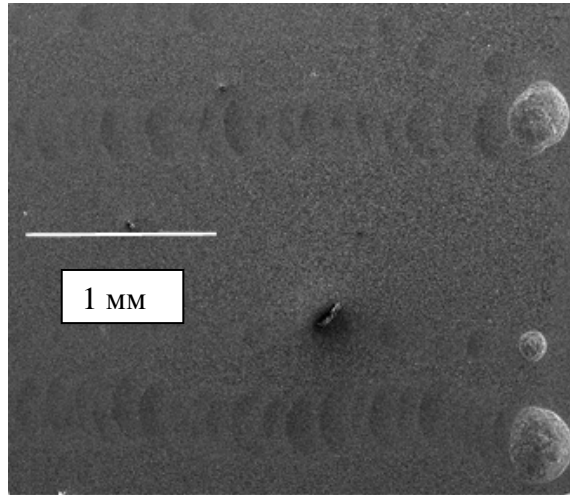


Fig. 4. Electron microscopy image of the droplet motion jumps, which carried along substrate by the boundary of melting

Полученные значения ширины зоны плавления позволяют оценить также межфазную энергию границы $Bi-Sn$. Согласно существующим представлениям [6], для многослойной системы, состоящей из чередующихся слоев компонентов А и В, для понижения температуры плавления справедливо выражение

$$\frac{\Delta T}{T_s} \approx \frac{\sigma_A + \sigma_B + \sigma_{AB}(n-1) - 2\sigma_\ell}{\frac{n}{2}(d_1 + d_2)\lambda},$$

где $\sigma_A, \sigma_B, \sigma_{AB}$ — поверхностные энергии свободных поверхностей компонентов А и В и их границы соответственно; σ_ℓ — поверхностная энергия жидкой фазы на основе компонентов А и В с учетом их концентрации; n — общее число слоев компонентов А и В толщиной d_1 и d_2 ; λ — теплота плавления.

Это выражение можно представить в виде

$$\frac{\Delta T}{T_s} = \frac{\sigma_A + \sigma_B - 2\sigma_\ell}{\frac{n}{2}(d_1 + d_2)\lambda} + \frac{(n-1) \cdot \sigma_{AB}}{\frac{n}{2}(d_1 + d_2) \cdot \lambda}.$$

Оценки показывают, что первым слагаемым в этом выражении можно

пренебречь. Аналогично для второго слагаемого $\left(\frac{2\sigma_{AB} \left(1 - \frac{1}{n} \right)}{(d_1 + d_2)\lambda} \right)$ можно

пренебречь и $1/n$ по сравнению с 1. Тогда для понижения температуры эвтектического плавления в слоистой пленочной системе ...А—В—А—В... за счет влияния межфазной поверхностной энергии границы А—В получаем

$$\frac{\Delta T}{T_s} \approx \frac{2\sigma_{AB}}{(d_1 + d_2)\lambda}.$$

Рассчитанное при помощи этого выражения для двух серий экспериментов среднее значение межфазной энергии границы раздела слоев олово—висмут составляет $\sigma_{AB} = (25 \pm 5)$ эрг/см², что отвечает общим соображениям.

Выводы

Изложенные экспериментальные результаты показывают, что в толстой (~400 нм) пленочной системе Bi—Sn, состоящей из чередующихся тонких пленок олова и висмута, наблюдается понижение эвтектической температуры плавления по сравнению с двухслойной системой такой же общей толщины. Указанное понижение температуры эвтектики в соответствии с существующими термодинамическими представлениями об изменении температуры плавления нанобъектов, вероятно, определяется суммарной толщиной двух контактирующих тонких слоев, из которых состоит слоистая пленочная система, и межфазной энергией их границы.

Авторы выражают благодарность профессору Н. Т. Гладких за обсуждение полученных результатов.

РЕЗЮМЕ: Викладено результати дослідження температури плавлення дво- та багат шарової плівкових систем евтектичного типу великої товщини (~400 нм) на прикладі системи Bi—Sn. Експерименти, що проведені з багат шаровими (кожен шар по 10—20 нм) і дво шаровими системами (шари ~200 нм) однакової спільної товщини, показали зниження температури плавлення в багат шарових системах в порівнянні з дво шаровими. На основі термодинамічного аналізу показано, що встановлене зниження температури евтектичного плавлення визначається загальною товщиною двох тонких контактуючих плівок та енергією їх границь.

1. *Гладких Н. Т., Чижик С. П., Ларин В. И. и др.* Исследование двухкомпонентных диаграмм состояния с применением конденсированных пленок // Докл. АН СССР. — 1985. — **280**, № 4. — С. 858—860.
2. *Бублик А. И., Пинес Б. Я.* Фазовый переход при изменении толщины в металлических пленках // Там же. — 1952. — **87**, № 2. — С. 215—218.
3. *Громов Д. Г., Гаврилов С. А., Редичев Е. Н.* Влияние толщины пленок меди в слоистых структурах Cu—W—Ta—N, Cu—C и C—Cu—C на температуру процесса плавления диспергирования // Журн. физ. химии. — 2005. — **79**, № 9. — С. 1578—1585.
4. *Вол А. Е.* Строение и свойства двойных металлических систем. — М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит. — 1962. — **2**. — С. 171—181.
5. *Gladrikh N. T., Kunchenko A. V., Larin V. I. et al.* A method of studying phase diagrams of binary systems // Functional Materials. — 1999. — **6**, No. 5. — P. 958—963.
6. *Гладких Н. Т., Дукаров С. В., Крышталь А. П. и др.* Поверхностные явления и фазовые превращения в конденсированных пленках. — Харьков: ХНУ им. В. Н. Каразина, 2004. — 276 с.

Sukhov V. N., Churilov I. G.

Internal size effect of melting in the layered film system of eutectic type

This article presents results of the investigation of the melting processes in thick (400 nm) Bi—Sn eutectic bi- and multi-layer systems. Measurements of multilayer system (layer thickness 10—20 nm) and bilayer system (layers thickness 200 nm) of similar total thickness have demonstrated that eutectic melting temperature for a multilayer system is lower than for a bilayer system. Thermodynamic analysis has shown that temperature reduction depends on total thickness of the neighboring layers and layers boundary energy.