

МОРФОЛОГИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ПЛЕНОК Вi/C ВБЛИЗИ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ

Л.Н. Чепурная^{**}, А.П. Крышталь^{*}, С.И. Богатыренко^{**},
М.М. Колендовский^{**}, Н.Т. Гладких^{*}

**Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина,
Украина*

***Научный физико-технологический центр МОН и НАН Украины (Харьков)
Украина*

Поступила в редакцию 19.04.2007

С использованием электронной микроскопии исследована морфология пленок висмута на подложке с градиентом температур. Показано наличие двух, визуально обнаруживаемых, границ в области перехода жидкость-кристалл. Установлено, что наряду с границей, соответствующей плавлению пленки, наблюдается граница, имеющая диффузионную природу, и отвечающая температуре разбиения сплошной пленки на островковую.

ВВЕДЕНИЕ

Интерес исследователей к нанообъектам обусловлен в первую очередь особенностями их фазового и структурного состояния, а также уникальными физико-химическими свойствами, которые не свойственны макроскопическим объектам [1, 2, 4]. Однако из-за чрезмерной чувствительности нанообъектов к условиям препарирования при их получении необходимо контролировать большое количество физико-технологических параметров, в частности структуру и материал подложки, ее температуру, рабочее давление и состав остаточных газов, скорость осаждения и т.п. Для получения пленок заданного состава и состояния эти параметры чаще всего подбирают эмпирически. Естественно, что дальнейшее развитие исследований, направленных на создание или использование материалов на основе нанообъектов, невозможно без четкого понимания процессов и явлений, которые происходят в таких структурах. Одной из важных характеристик, непосредственно связанных с процессами конденсации, является зависимость от размера температуры фазового перехода кристалл-жидкость. Существует ряд методов для определения этой температуры в нанообъектах, в том числе и в тонких пленках, например, калориметрические, электронно-микроскопические, электронографические и др. Одним из эффективных методов исследования температур фа-

зовых переходов является изучение изменения микроструктуры пленок на подложке с градиентом температур [3]. С использованием такого подхода были впервые визуализованы основные контуры диаграмм плавкости ряда бинарных систем. В этом методе используется свойство пленок изменять свою морфологию при фазовом переходе кристалл-жидкость, что отчетливо проявляется в виде соответствующей границы на подложке с градиентом температур. Электронно-микроскопические исследования пленок выше и ниже формирующейся границы показывают, что выше температуры плавления пленка состоит из сферических островков, имеющих практически точечный контакт с подложкой, а выше – пленки практически сплошные, что и обеспечивает различную отражательную способность и соответственно визуализацию границы перехода жидкость-кристалл [4]. Дифференциальная модификация метода визуализации диаграмм плавкости позволила не только уточнить эвтектические температуры в ряде слоистых пленочных систем, но и, самое главное, с высокой точностью, проследить за изменением эвтектической температуры при уменьшении толщины пленки одного или обоих компонентов [5]. В тоже время детальное исследование образцов, получаемых с использованием указанного метода, показывает, что область, соответствующая фазовому переходу жидкость-

кристалл, имеет внутреннюю структуру, не исследованную ранее. В литературе также имеются данные, указывающие на то, что плавление пленки одной и той же толщины может наступать спустя разное время и при различных температурах и связано с ее диспергированием [6]. Поэтому представляется целесообразным электронно-микроскопическое исследование области, образующейся при плавлении сплошной пленки на подложке с градиентом температур.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

На полированную подложку из нержавеющей стали (шириной 30 мм, толщиной 3 мм и длиной 150 мм) в вакууме $\sim 10^{-5}$ мм. рт. ст. с помощью дугового разряда, зажигаемого между двумя графитовыми стержнями, конденсировалась углеродная пленка. Углеродная пленка наносилась для того, чтобы материал подложки не взаимодействовал с конденсируемым веществом. Толщина углеродной пленки составляла около 20 нм. На приготовленную таким образом подложку из молекулярного пучка, образующегося при электронно-лучевом испарении Вi чистотой 99,999%, конденсировалась пленка толщиной около 100 нм.

В качестве испарителя Вi использовалась вольфрамовая корзиночка, которая подвергалась бомбардировке электронным лучом. Известно, что в начальный период испаряются окислы металла, а при дальнейшем повышении температуры начинает испаряться чистый металл. Поэтому, для предотвращения загрязнения подложки, в начальный период она закрывалась подвижной заслонкой, которая открывалась после установления стационарного режима испарения. При таких условиях, на подложке при комнатной температуре формировалась островковая пленка, которая по мере роста переходила в лабиринтоподобную и затем в сплошную пленку висмута. После этого на подложке создавался градиент температур следующим образом: один конец подложки поддерживался при комнатной температуре, а другой нагревался до температуры, выше температуры плавления

Вi. Распределение температуры вдоль подложки контролировалось с помощью четырех термопар, приваренных путем точечной сварки с тыльной стороны подложки.

Проводились две серии экспериментов. В первом случае, как только вдоль подложки устанавливалось стационарное распределение температуры, нагрев выключался. В другом – подложку с пленкой висмута выдерживали при установившемся градиенте температур около 2,5 часов. Затем подложка охлаждалась в вакууме до комнатной температуры и помещалась в растровый электронный микроскоп JSM-840 для исследования морфологии поверхности пленки в зависимости от температуры в процессе выдержки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В первой серии экспериментов, как только вдоль подложки устанавливалось стационарное распределение температуры, нагрев выключался. В результате на подложке визуально обнаруживается граница, соответствующая плавлению пленки висмута. Электронно-микроскопические исследования показывают, что ниже этой границы пленка практически сплошная, а выше – имеет островковую структуру со сферическими закристаллизовавшимися частицами, что согласуется с литературными данными [1]. Исследуя границу плавления пленки висмута, полученную в результате первого эксперимента, видно (рис. 1), что область перехода из одного фазового состояния в другое разбивается на три подобласти: “А”, “Б”, “В”, т.е. имеется две границы. В области “А” пленка висмута практически сплошная, в области “Б” пленка имеет лабиринтоподобную структуру, плавно переходящую в островковую. В области “В” пленка Вi состоит из практически сферических капель, равномерно распределенных по поверхности подложки.

Поскольку указанные границы расположены в пределах ~ 1 мм, то их достаточно сложно разделить визуально, а тем более выделить из них ту, которая отвечает температуре фазового перехода. При визуализации основных контуров диаграммы плавкости наличие двух границ в таком узком интервале не имеет

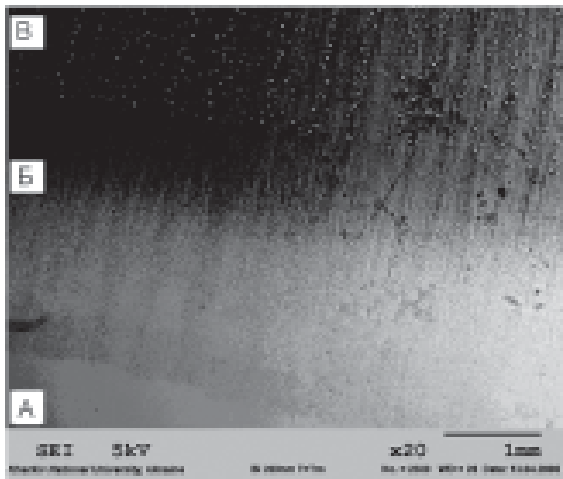


Рис. 1. Микрофотография области подложки, соответствующей переходу жидкость → кристалл.

принципиального значения, в то время как для прецизионного измерения температуры плавления понимание процессов приводящих к визуализации границ, необходимо. Для этого была проведена вторая серия экспериментов. В этих экспериментах пленка висмута, как уже отмечалось, выдерживалась 2,5 часа при стационарном градиенте температур на подложке, в результате чего на ее поверхности также обнаруживаются две границы, соответствующие температурам T_1 и T_2 , причем T_1 представляет собой четкую, а T_2 – размытую границу, смещенную в область более низких температур (см. рис. 2). По сравнению с предыдущим экспериментом, где ширина границы, соответствующей области перехода висмута из кристаллического состояния в жидкое оказалась около 0,5 мм, в данном случае она превышает 1 см, т.е. область перехода значительно расширилась.

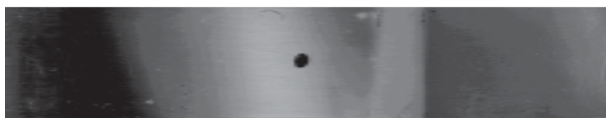
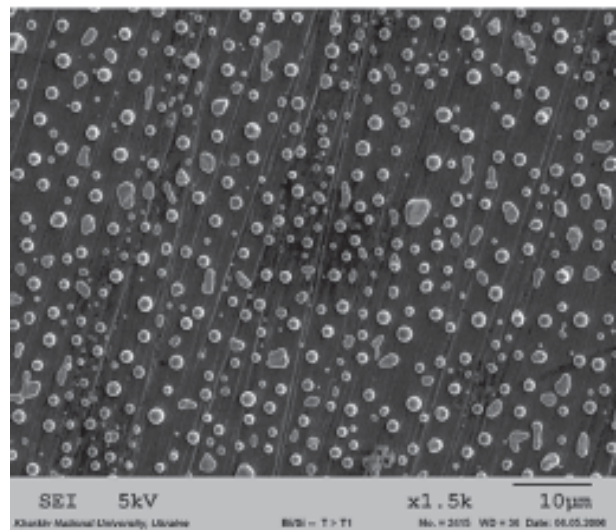
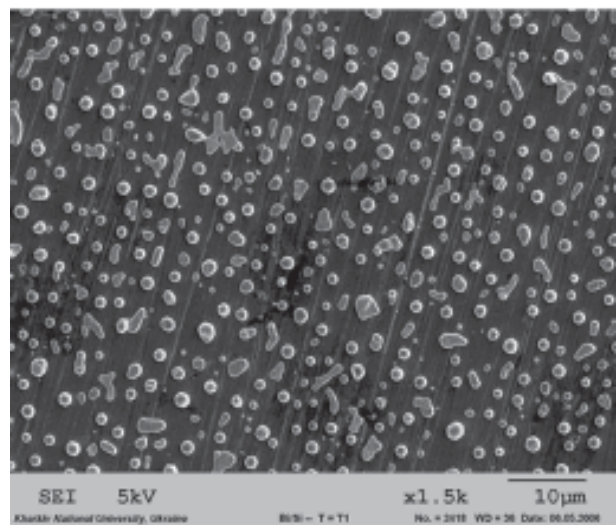


Рис. 2. Фотография подложки с висмутом, выдержанной при постоянном градиенте температур 2,5 часа.

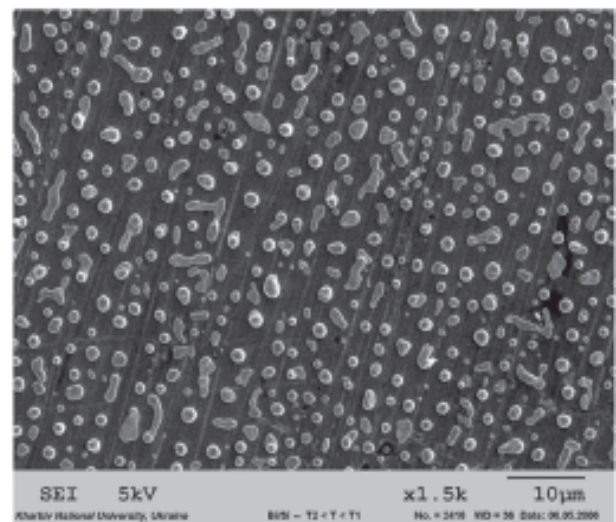
Аналогично первому случаю проводились электронно-микроскопические исследования обеих границ. На рис. 3 приведены фотографии пленки висмута при переходе через границу T_1 . Видно, что выше этой температуры пленка (рис. 3а) состоит из практически сферических закристаллизовавшихся обра-



а)



б)



в)

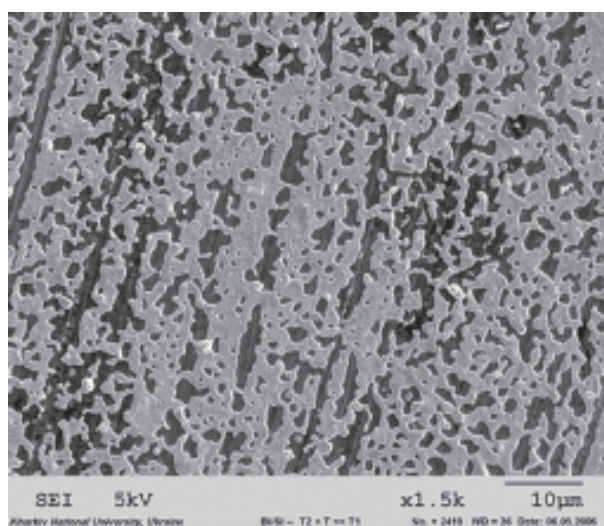
Рис. 3. Фотографии пленки Вi при переходе через границу T_1 : а) – при температуре выше T_1 , б) – на границе T_1 , в) – ниже температуры T_1 .

зований, из чего можно сделать вывод, что при этой температуре пленка висмута находилась в жидком состоянии. Ниже этой температуры пленка также имеет островковую форму (рис. 3в), однако отчетливо видно наличие кристаллической фазы в виде продолговатых образований. Более того, по мере понижения температуры количество кристаллической фазы увеличивается и по мере приближения к границе T_2 , пленка принимает вид лабиринтоподобной структуры (рис. 4а). Непосредственно на границе T_1 наблюдается преимущественно жидкая, закристаллизовавшаяся фаза в виде сферических островков и небольшое количество не расплавившихся частиц, вероятно в силу несовершенства подложки.

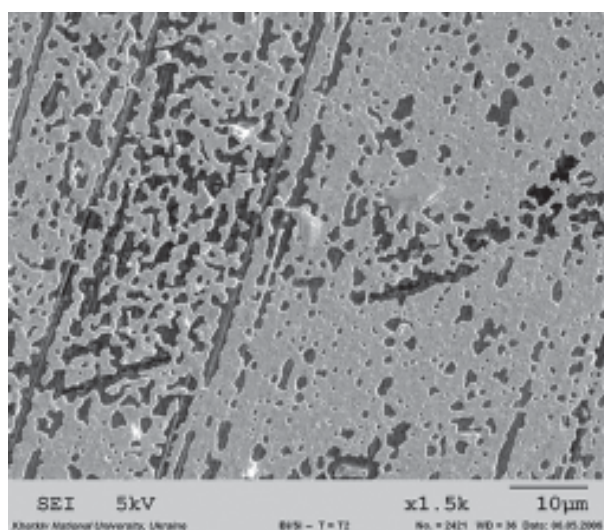
Анализ снимков границы T_2 показывает лишь незначительное отличие морфологии пленки выше и ниже этой температуры (рис. 4). Более того, сама граница размыта по подложке и расположена не перпендикулярно подложке, а под небольшим углом. При переходе через температуру T_2 , пленка из практически сплошной превращается в лабиринтоподобную. В силу того, что визуально наблюдается изменение отражательной способности пленки, в работе проведен расчет коэффициента заполнения подложки в зависимости от температуры. Оказалось, что при переходе через границу T_2 коэффициент заполнения подложки изменяется на 12,5%, а при переходе через границу T_1 – на 5,2%.

Таким образом, основываясь на полученных результатах можно сделать вывод, что граница перехода из области “А” в область “Б” соответствует температуре разбиения сплошной металлической пленки висмута. Этот вывод подтверждает и тот факт, что при изменении времени выдержки подложки с заданным градиентом температур указанная граница смещается в сторону более низких температур, а размытое, по температуре, положение границы явно указывает на ее диффузионный характер. Кроме того, анализ огранки и формы островков свидетельствует об их кристалличности.

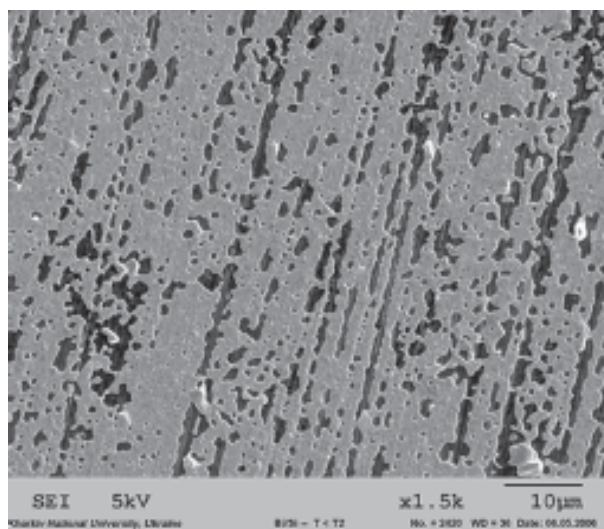
С другой стороны, положение, ширина и вид границы перехода “Б – В” оставались



а)



б)



в)

Рис. 4. Фотографии пленки Вi при переходе через границу T_2 : а) – пленка в интервале между T_1 и T_2 , б) – на границе T_2 , в) – при температуре ниже T_2 .

неизменными в обеих сериях экспериментов – граница обнаруживалась при одной и той же температуре и располагалась строго перпендикулярно подложке по ее длине. Форма и огранка островков указывает на то, что с одной стороны границы, при более высоких температурах, частицы жидкие, а с другой – кристаллические, т.е. исследованная область соответствует фазовому переходу жидкость-кристалл.

ВЫВОДЫ

На основании электронно-микроскопических исследований морфологии пленок висмута на подложке с градиентом температур показано, что для толстых пленок висмута (100 нм) в области, соответствующей плавлению, визуально в направлении возрастания температуры обнаруживаемые две границы соответствуют температуре диффузионного разбиения сплошной пленки на островковую и температуре плавления висмута.

МОРФОЛОГІЧНА СТРУКТУРА ПЛІВОК ВІ/С ПОБЛИЗУ ТЕМПЕРАТУРИ ПЛАВЛЕННЯ

Л.М. Чепурна, О.П. Кришталь,
С.І. Богатыренко, М.М. Колендовський,
М.Т. Гладких

З використанням електронної мікроскопії досліджено морфологію плівок вісмуту на підкладці з градієнтом температур. Показано існування двох границь, які візуально спостерігаються в області переходу рідина-кристал. Встановлено, що разом із границею, що відповідає плавленню плівки спостерігається границя, яка має дифузійну природу, і відповідає температурі розпаду суцільної плівки на острівцеву.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии/ФИЗМАТЛИТ, 2005.– 416 с.
2. Комник Ю.Ф. Физика металлических пленок. – М.: Атомиздат., 1979. – 264 с.
3. 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.
4. 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.
5. Богатыренко С.И. Плавление-кристаллизация и диффузионная активность в слоистых пленочных системах Al/M/Al и Ge/M/Ge (M=Sn, Pb, Bi, In). Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. ХНУ им. В. Н. Каразина, Харьков, 2005.
6. Громов Д.Г., Гаврилов С.А., Редичев Е.Н., Амосов Р.М.//ФТТ. – 2007. – Т. 49, Вып. 1. – С. 172-178.

MORPHOLOGICAL STRUCTURE OF Bi/C FILMS IN THE AREA OF MELTING TEMPERATURE

L.M. Chepurna, O.P. Kryshstal,
S.I. Bogatyrenko, M.M. Kolendovsky,
M.T. Gladkikh

Surface morphology of Bi films on the substrates with temperature gradient has been studied by means of scanning electron microscopy. The existence of two visible boundaries in the area of liquid-crystal phase transition has been revealed. It has been shown that along the boundary related with melting of Bi film the other boundary corresponding to the temperature of disintegration of continuous film and having the diffusion nature exists.