

ПОНИЖЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ С УМЕНЬШЕНИЕМ ТОЛЩИНЫ ПЛЕНОК Bi, In, Pb И Sn В Al – МАТРИЦЕ

С.И. Богатыренко*, Н.Т. Гладких, А.П. Крышталъ

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина

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

Поступила в редакцию 05.02.2003

Приводятся результаты исследования понижения температуры плавления в зависимости от толщины пленок Me (Bi, In, Pb и Sn) между двумя толстыми пленками Al в слоистых пленочных системах Al/Me/Al, получаемых путем последовательной конденсации в вакууме соответствующих компонентов при испарении их из независимых источников. Уточняются при помощи дифференциальной методики температуры плавления эвтектик на основе более легкоплавкого компонента в системах Al-Me.

Полученные результаты о размерном понижении температуры плавления в слоистых пленочных системах анализируются с использованием метода геометрической термодинамики.

ВВЕДЕНИЕ

Исследованиями малых частиц и 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 [1-6].

Значительно сложнее обстоит ситуация с изменением температуры плавления малых частиц в твердой матрице (обычно – более тугоплавкой, чем вещество частиц), для которых наблюдается как понижение, так и повышение температуры плавления с уменьшением размера [7-9, 11, 12].

Для объяснения изменения температуры плавления указанных нанобъектов, наиболее широко используется термодинамический подход, восходящий к работе Павлова [1] и основанный на учете возрастающей роли поверхностной энергии с уменьшением характерного размера. На основе такого подхода в работе [10] рассмотрены простейшие типы фазовых диаграмм для нанобъектов и показано, что в общем случае для малых образцов относительное изменение температуры фазового превращения определяется выражением

$$\frac{\Delta T}{T_s} = \frac{\Delta \Omega}{\lambda} \cdot \frac{k}{d}, \quad (1)$$

где k – коэффициент формы, равный 6, 4 и 2 для частицы, тонкой нити и пленки соответственно, λ – теплота превращения, $\Delta \Omega$ – изменение удельной поверхностной энергии при фазовом превращении малого объекта с характерным размером d (диаметр частицы или тонкой нити, толщина пленки). В работе [10] при этом рассмотрены два предельных случая и показано, что если образец находится в вакууме или в полностью “несмачиваемой” твердой матрице, то при плавлении $\Delta \Omega = \sigma_s - \sigma_l$ (σ_s и σ_l – удельные поверхностные энергии твердой и жидкой фаз соответственно) и $\Delta T/T_s > 0$, т.е. температура плавления понижается с уменьшением характерного размера по сравнению с температурой плавления T_s массивных образцов. В случае полного “смачивания” веществом малого образца твердой матрицы $\Delta \Omega = -(\sigma_s - \sigma_l)$ и $\Delta T/T_s < 0$, т.е. температура плавления повышается с уменьшением размера.

Позже в работе [13] при рассмотрении влияния размера, формы и окружения на фазовые диаграммы микрочастиц получено такое же выражение, и показано, что температура фазового превращения может понижаться или повышаться в зависимости от знака $\Delta \Omega$.

В последние годы в связи с проблемами нанотехнологии и нанотехнологии значительно возрос интерес исследователей к поведению наночастиц в твердой матрице и, в первую очередь, к системам, в которых компоненты частиц и матрицы образуют фазовую диаграмму с практически полным отсутствием растворимости в твердом состоянии при наличии значительной области расслоения в жидком состоянии. При объяснении накопленных данных в этом направлении рассмотренный в [10] подход сталкивается с определенными трудностями. Так, например, для частиц индия в Al матрице, полученных путем закалки от высоких температур [12], наблюдается повышение температуры плавления. В то же время в работах [11, 14] при исследовании частиц In в Al матрице, получаемых путем механического измельчения с последующим прессованием соответствующих бинарных смесей порошков Al и In, обнаружено понижение температуры плавления. Не согласуются также между собой и приведенные в этих работах оценки угла смачивания индием алюминия. Необходимо обратить внимание, что большинство исследований выполнено для частиц легкоплавких металлов (In, Pb, Sn, Bi, Cd) в Al, которые, как известно, образуют с Al эвтектику, близкую по составу и температуре к соответствующему легкоплавкому компоненту [15]. В то же время установлено [16], что эвтектическая температура в бинарных конденсированных пленках понижается с уменьшением характерного размера.

Все это указывает на то, что при объяснении изменения температуры плавления нанобъектов в твердой матрице наряду со смачиванием, вероятно, следует рассматривать более полно характер взаимодействия компонентов нанобъектов и матрицы, обобщенной мерой которого может служить соответствующая бинарная фазовая диаграмма и ее эволюция при изменении размера нанобъектов. Поэтому представлялось целесообразным проведение дальнейших исследований изменения температуры плавления нанобъектов в твердой матрице в зависимости от их характерного

размера и сопоставления ее изменения с соответствующими фазовыми диаграммами.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

В рамках рассматриваемой задачи в качестве объектов исследования были выбраны тонкие пленки металлов In, Sn, Bi и Pb, находящиеся между двумя толстыми ($>1000\text{\AA}$) пленками Al, которые играют роль матрицы. Такой выбор обусловлен следующими обстоятельствами. Для свободных частиц, для островковых и частично сплошных конденсированных пленок этих металлов имеются количественные данные о размерном уменьшении температуры плавления [6, 17, 18]. Кроме того, 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 к соответствующему легкоплавкому компоненту [15, 19]. 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 диаграмма Sn-Al имеет принципиальное отличие от остальных диаграмм. Так, если бинарные фазовые диаграммы In, Bi и Pb с Al имеют значительные области расслоения в жидком состоянии, то олово и алюминий образуют диаграмму типа простой эвтектики с неограниченной растворимостью в жидком состоянии.

Можно ожидать, что именно образование эвтектики в системе вещество пленки – матрица может оказаться определяющим во влиянии на знак изменения температуры плавления пленок соответствующего более легкоплавкого компонента в матрице из Al.

Представлялось, что для решения поставленной задачи, как было показано в работе [20], лучше всего использовать слоистые пленки соответствующих компонентов, получаемые в вакууме путем последовательной конденсации их при испарении из независимых источников. В дальнейшем такой подход был использован при изучении диаграмм плавкости ряда бинарных систем [25]. Предложенный в работе [20] метод был модифицирован в дифференциальный, позволяющий надежно наблюдать незначительные изменения температуры плавления тонких пленок легкоплавкого компонента за счет изменения их толщины и влияния алюминия по отношению к температуре плавления чистого легкоплавкого компонента.

Были проведены несколько серий экспериментов, отличающихся решаемыми конкретными задачами, но схема которых принципиально подобна и состояла в следующем. На полированную подложку шириной 30 мм, толщиной 3 мм и длиной 150 мм из нержавеющей стали конденсировалась в вакууме $\sim 10^{-6}$ мм.рт.ст. путем испарения из дуги пленка углерода толщиной примерно 200\AA для предотвращения взаимодействия материала подложки с исследуемыми слоистыми пленочными системами Al/Me/Al. Затем без нарушения вакуума на половину подложки (по ее ширине) с углеродной пленкой конденсировалась толстая (1000\AA)

пленка Al и сразу же после этого на всю ширину подложки наносилась толстая пленка соответствующего легкоплавкого металла. Для получения пленок применялись металлы чистотой не ниже 99,999 %, при этом Al испарялся из вольфрамовой проволоки, а In, Bi, Sn и Pb – из молибденовых лодочек. Толщина пленок контролировалась по уходу частоты кварцевого датчика. Для обеспечения необходимой последовательности нанесения слоев между подложкой и испарителями размещалась система подвижных разделительных экранов. После прекращения конденсации вдоль подложки создавался перепад температур путем нагрева одного конца ее выше примерно на 30°C температуры плавления соответствующего легкоплавкого компонента и охлаждения второго конца. После некоторой выдержки до установления стационарного распределения температур вдоль подложки, которое контролировалось при помощи четырех термопар, помещаемых в отверстия в подложке, нагрев выключался, и подложка вместе с исследуемыми пленками охлаждалась и извлекалась на воздух. На всех образцах в направлении возрастания температуры визуально четко обнаруживается граница, соответствующая температуре плавления легкоплавкого компонента. Это возможно благодаря тому, что In, Bi, Sn и Pb в жидком состоянии не смачивают углеродную пленку (угол смачивания $\theta \approx 130^\circ\text{--}150^\circ$), и после расплавления металлическая пленка собирается в отдельные сферические капли. Рядом, на той же подложке, на другой половине по ее ширине, видна граница, соответствующая температуре плавления в слоистой пленочной системе алюминий легкоплавкий компонент. Зная распределение температуры вдоль подложки и наблюдая на одной и той же подложке за взаимным расположением границ, соответствующих температуре плавления чистого легкоплавкого компонента (эта температура служит для контроля абсолютных значений температуры) и температуре плавления в соответствующей пленочной системе Al/Me/Al, можно с достаточной степенью надежности ($\pm 0,2^\circ\text{C}$) судить о знаке и величине влияния алюминия на температуру плавления второго компонента.

Использование специальной системы подвижных экранов, о которых уже указывалось, позволяло получать на одной подложке, по ее ширине, в одном эксперименте до 5 слоистых 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.

Для исследования структуры слоистых пленочных систем до и после плавления применялась оптическая и электронная микроскопия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поскольку в литературе нет единого мнения относительно абсолютных значений температур плавления эвтектик, образованных легкоплавкими компонентами с алюминием, то прежде всего была проведена серия

экспериментов, в которых на подложке с углеродной пленкой по ее ширине препарировались на одной половине по всей длине двухслойные толстые пленки Al/Me, а рядом, на другой, толстая пленка соответствующего легкоплавкого металла. Эти эксперименты позволили определить с точностью не ниже 0,2° С отличие значения эвтектических температур от температур плавления легкоплавких компонентов. Усредненные по 5 – 6 экспериментам соответствующие значения эвтектических температур для исследованных систем представлены в табл. 1, где приведены также имеющиеся литературные данные. Видно, что применение дифференциальной методики позволило уточнить значения эвтектических температур и, в частности, обнаружить, что температура эвтектики на основе индия в системе Al-In не совпадает, как считалось до сих пор, с температурой плавления индия, а располагается несколько ниже ее.

Поскольку эксперименты проводились в вакууме ~10⁻⁶ мм.рт.ст., то возможно образование на поверхности пленки алюминия, в промежутке между прекращением окончания конденсации Al и началом конденсации In, тончайшей пленки окислов, которая может оказывать влияние на температуру плавления в пленочной системе Al/In. Для учета и исключения этого были проведены эксперименты, в которых изменялась последовательность получения пленок Al и In и которые показали, что температура плавления в слоистых пленочных системах Al/In и In/Al не меняется.

В соответствии с работой [10] не смачиваемая аморфная нейтральная матрица не должна оказывать влияние на изменение температуры плавления образцов малых размеров, т.е. они должны вести себя как свободные или находящиеся в вакууме. Для подтверждения этого были проведены эксперименты по наблюдению температуры плавления тонких (200 – 250Å) пленок олова, находящихся на углеродной пленке и между двумя толстыми углеродными пленками. При этом оказалось, что как для пленки олова на углеродной пленке (обе пленочные системы находятся рядом на подложке), так и помещенной между двумя углеродными пленками, по всей ширине подложки наблюдается четкая единая линейная граница, перпендикулярная

длине подложки и соответствующая совпадающим их температурам плавления (рис. 1). Это свидетельствует о том, что нейтральная не смачиваемая аморфная подложка (на рис.2 приведена электронно-микроскопическая фотография профиля частиц олова, образовавшихся после расплавления пленки олова на углеродной подложке) не оказывает влияния на температуру плавления тонких пленок.

В серии экспериментов, в которой препарировались слоистые пленочные системы из толстых пленок Al и легкоплавкого металла (Me/Al) и тонкие пленки In, Sn, Bi и Pb (Me) различной толщины между толстыми пленками Al (Al/Me/Al), однозначно показано, что температура плавления в таких слоистых системах понижается с уменьшением толщины пленки более легкоплавкого компонента (рис. 3, 4). Для фиксированных значений толщины пленок In, Sn, Bi и Pb соответствующие значения понижения температуры плавления приведены в табл. 1.

Поскольку в работе исследовались сплошные пленки в слоистых пленочных системах Al/Me/Al, то при обсуждении полученных результатов и их анализе можно воспользоваться выражением (1). При этом нужно учесть, что изменение поверхностной энергии при плавлении таких пленок определяется разностью поверхностных энергий твердой и жидкой пленки на границе с алюминием, который в данном случае является матрицей, т.е. $\Delta\Omega = \sigma_{ms} - \sigma_{ml}$ (здесь σ_{ms} и σ_{ml} – поверхностные энергии границы раздела матрица – кристаллическая пленка и матрица – жидкая пленка соответственно). Из рассмотрения условий равновесия жидкой и кристаллической частиц соответственно на поверхности матрицы в предположении неизменности краевого угла между подложкой (матрицей) и частицей при ее плавлении следует, что изменение поверхностной энергии при плавлении

$$\Delta\Omega = \sigma_{ms} - \sigma_{ml} = -(\sigma_s - \sigma_l) \cdot \cos\theta. \quad (2)$$

Поскольку температура плавления исследованных пленок с уменьшением их толщины падает, то в соответствии с выражением (1) $\Delta\Omega > 0$, тогда согласно выражению (2) угол $\theta > \pi/2$. Поэтому для нахождения угла смачивания использовано соотношение

Таблица 1

Температура плавления в слоистых пленочных системах

Система	Тип фазовой диаграммы	Эвтектическая температура, T _e (°C)		Металл в системе Al/Me/Al	Эксперимент		Для частиц в Al матрице [9]		ΔT _h · 3h/d (°C).
		Эксперимент	Литерат. [14, 18]		h (nm)	ΔT _h (°C)	d (nm)	ΔT _d (°C)	
Al-In	эвтектическая, с областью несмешиваемости в жидком состоянии	155,6	155,6	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	- / -	325,3	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

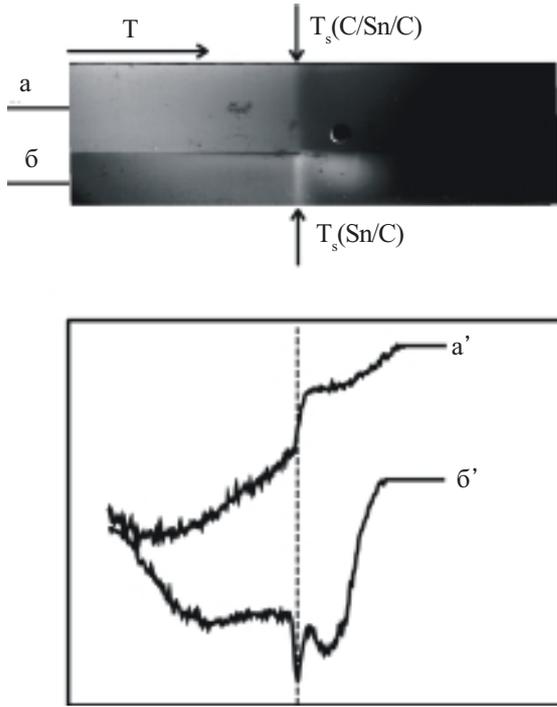


Рис. 1. Фотография пленки олова ~ 250Å на подложке с подслоем углерода (а) и между двумя углеродными слоями (б) и соответствующие кривые почернения (а' и б')

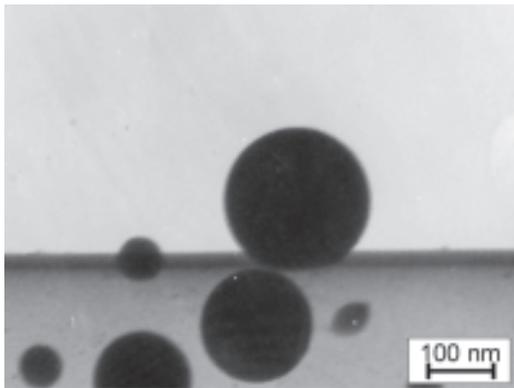


Рис.2. Электронномикроскопические снимки капель, образовавшихся после плавления сплошных пленок олова на углеродной подложке (x50000).

$\Delta\Omega = (\sigma_s - \sigma_l) \cdot \cos(\pi - \theta)$, в котором $\Delta\Omega$ определено при помощи выражения (1) с использованием экспериментальных данных о ΔT . Значение $(\sigma_s - \sigma_l)$ представляет разность удельных поверхностных энергий твердой и жидкой фаз при соответствующей температуре плавления, при которой вычислено значение $\Delta\Omega$. Эта разность поверхностных энергий $(\sigma_s - \sigma_l)$ для исследованных металлов в широком интервале температур приведена в работе [23]. Результаты вычислений для фиксированных толщин пленок для всех систем дают значение угла $\theta > \pi/2$ (табл. 2). Об этом свидетельствуют и электронно-микроскопические наблюдения структуры таких слоистых систем после плавления и непосредственные измерения углов смачивания. Эти результаты согласуются также с имеющимися литературными данными [21].

Для сопоставления результатов работ по понижению температуры плавления наночастиц In, Pb, Sn и Bi в алюминиевой матрице [11, 14] с результатами данной

работы для тонких пленок этих же металлов между двумя толстыми пленками Al, т.е. в слоистой пленочной системе Al/Me/Al, можно воспользоваться следующими соображениями.

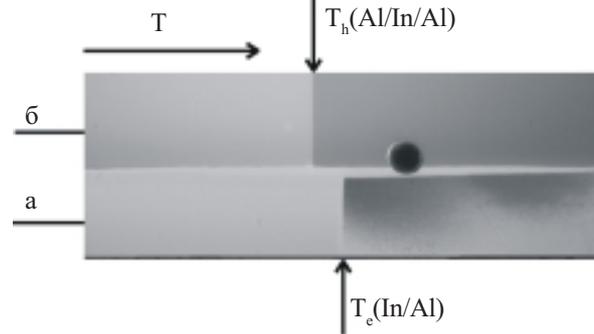


Рис. 3. Фотография слоистой системы Al/In из толстых пленок (а) и системы из пленки индия толщиной 250Å между толстыми пленками алюминия (Al/In/Al - б) на подложке с градиентом температур.

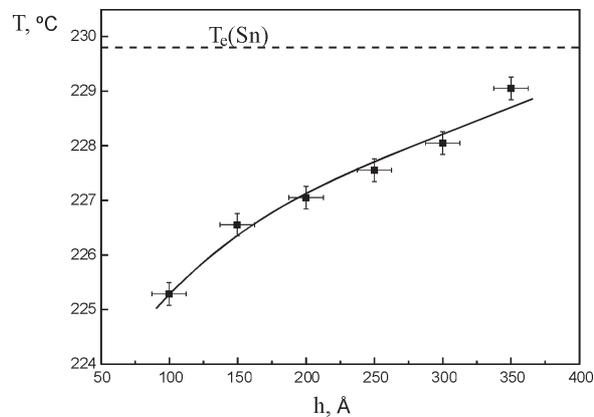


Рис. 4. Зависимость температуры плавления в слоистой системе Al/Sn/Al от толщины пленки олова.

В соответствии с выражением (1) для отношения понижения температуры плавления частицы диаметром d , находящейся в твердой матрице ΔT_d , к понижению температуры плавления тонкой 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 $\Delta T_d / \Delta T_h = 3h/d$. 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 [11], указаны в табл 1 (последний столбец). Видно хорошее согласие этих значений с результатами [11]. Об этом свидетельствуют также вычисленные при помощи выражения (1), по результатам исследования плавления частиц в Al, значения $\Delta\Omega$, приведенные в табл. 2, в которой также 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 табл.2, оказываются больше $\pi/2$. Такой же результат получен, как это следует из табл. 2, и для тонких пленок в пленочных системах Al/Me/Al. Эти данные указывают на то, что угол $\theta > \pi/2$. В то же время в работе [11] приводятся значения

углов $\theta < \pi/2$ (см. табл. 2). Такие значения получены потому, что в данной работе использована оценка изменения поверхностной энергии границы частица-матрица при плавлении частицы в предположении, которое может реализоваться лишь при условии, что кристалл не смачивается полностью ($\theta \neq 0$) собственным расплавом. Для металлов же, как известно [26], кристалл полностью смачивается собственным расплавом, т.е. $\theta = 0$.

Все изложенное показывает, что в отношении понижения температуры плавления тонкие металлические пленки в слоистой пленочной системе Al/Me/Al и малые частицы соответствующих металлов в Al матрице ведут себя подобно островковым пленкам на несмачиваемых подложках, т.е. подобно отдельным изолированным частицам, образующим с подложкой углы смачивания $\theta \sim 120 \div 130^\circ$. В то же время полученные в работе [11] значения переохлаждения при кристаллизации наночастиц In, Pb и Sn в Al матрице значительно меньше, чем при кристаллизации частиц этих же металлов на подложках при угле смачивания $\theta > \pi/2$. В соответствии с данными [22] при угле смачивания $\sim 130^\circ$ для висмута величина переохлаждения должна составлять $\Delta T \sim 0,3T_s$, что согласуется с наблюдениями для частиц Bi в Al матрице [11]. Существенно меньшие переохлаждения при кристаллизации частиц In, Pb и Sn в Al матрице [12], вероятно, обусловлены каталитическим влиянием частиц железа, попадающих в соответствующие системы в количестве до $\sim 1,5\%$ в результате длительного измельчения смеси исходных порошков при помощи стальных шаров. На процесс же кристаллизации Bi включения Fe, являясь инактивными по отношению к нему, не оказывают влияния.

Известно, что величина переохлаждения при кристаллизации жидкости на твердой поверхности определяется непосредственно не величиной угла смачивания, а контактным углом (ψ) образующегося в жидкости кристаллического зародыша на твердой поверхности. Необходимые для нахождения угла ψ значения межфазной энергии кристалл – собственный расплав σ_{sl} для исследованных металлов взяты из работы [24] и приведены в табл. 2. На основании указанных также в табл. 2 величин изменения поверхностной энергии $\Delta\Omega$

при плавлении пленок в слоистых системах и частиц в Al-матрице [11] оценены величины контактного угла ψ (см. табл. 2), которые хорошо согласуются между собой.

Анализ полученных результатов и результатов работ [11, 14] показывает, что для объяснения наблюдаемых изменений температуры плавления и кристаллизации недостаточно рассмотрения только процессов смачивания веществом частицы 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 удобно воспользоваться методом геометрической термодинамики. В этом методе используются известные положения теории фазовых превращений [27]. Если в системе образуется смесь практически чистых компонентов (полная нерастворимость), то свободная энергия ее линейно зависит от концентрации. Если компоненты полностью растворимы друг в друге при любых концентрациях (неограниченная растворимость), то контрационная зависимость свободной энергии изображается плавной непрерывной кривой, для которой $(\partial^2 F/\partial x^2) > 0$ при всех x и касающейся своими концами осей ординат. На рис. 5 представлены указанные зависимости для кристаллической и жидкой фаз в двухкомпонентной системе с неограниченной растворимостью компонентов в жидком состоянии и полной нерастворимостью в твердом. Сплошными линиями показано построение получающейся в данном случае диаграммы состояния типа простой эвтектики.

Для образцов малых размеров (малые частицы, тонкие пленки) необходимо учитывать поверхностную энергию, которую можно рассматривать как дополнительный вклад в свободную энергию. Это приведет к смещению зависимостей свободной энергии от состава, например, для частицы радиуса r в расчете на единицу объема в положение $F_r = F + 3\sigma/r$ (штриховые линии на рис. 5) или для пленки толщиной h в положение $F_d = F + 2\sigma/h$. Так как поверхностная энергия жидкой фазы (σ_l) меньше, чем для кристаллической (σ_s), то при

Таблица 2

Результаты анализа для слоистых пленочных систем

Металл в системе Al/Me/Al	Данные для пленочных систем					Литературные данные для металлических частиц в Al матрице [9]				
	$\Delta\Omega$ (эрг/см ²)	$(\sigma_s - \sigma_l)$ [22] (эрг/см ²)	θ (град.)	σ_{sl} [23] (эрг/см ²)	ψ (град.)	$\Delta\Omega$ (эрг/см ²)	$(\sigma_s - \sigma_l)$ [22] (эрг/см ²)	θ [9] (град.)	$\theta_{выч}$ (град.)	ψ (град.)
In	21,2	40	122	43,5	120	20,4	50	49	114	118
Bi	47,1 45,0	70	132 130	85	124	50,4	100	40	120	126
Pb	19,5	25	141	55	111	19,4	34	35	125	111
Sn	26,6	30	151	73	112	30	50	58	127	114

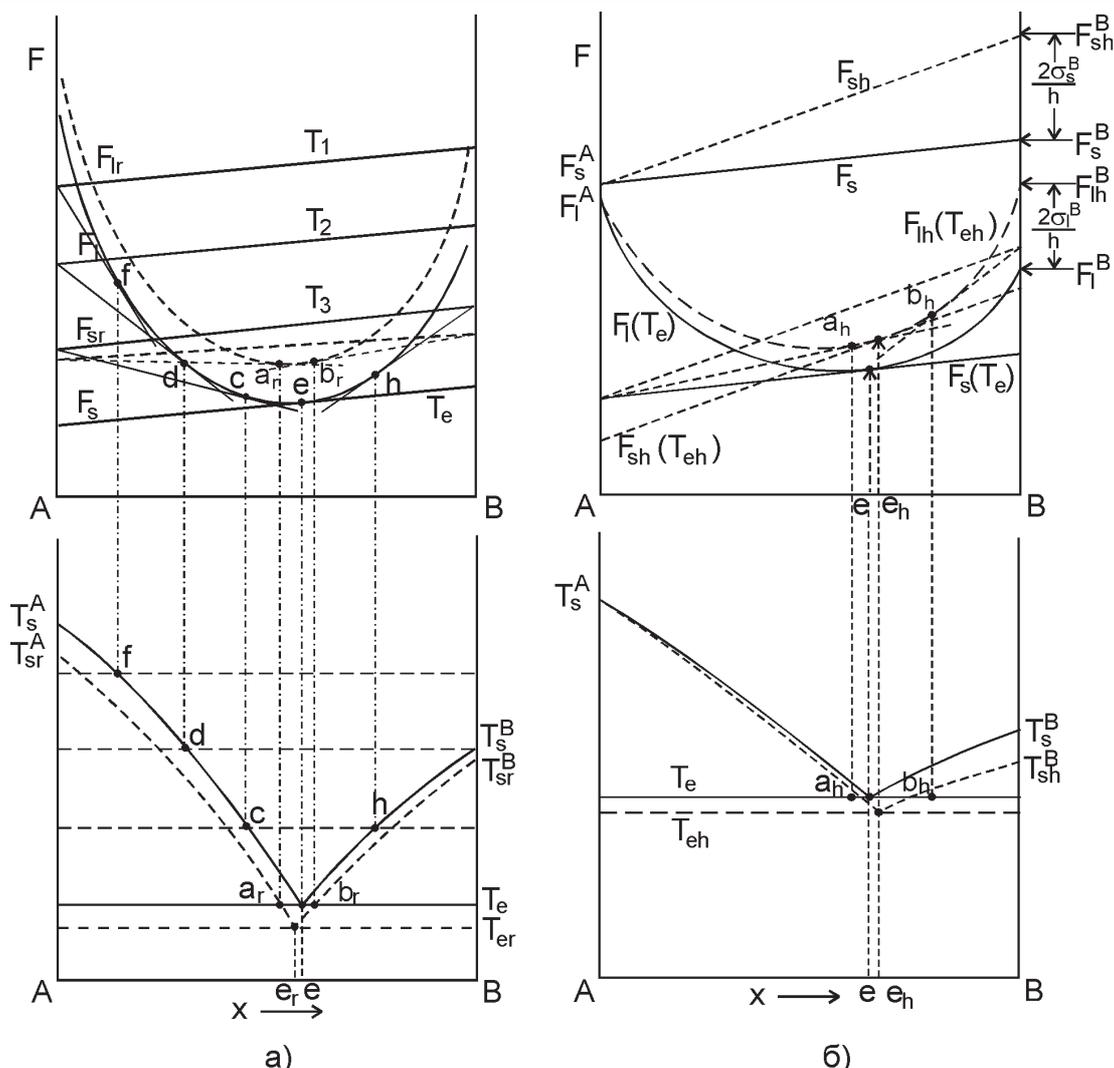


Рис.5. Построение фазовой диаграммы типа простая эвтектика при полной нерастворимости компонент в твердом состоянии для массивных образцов (сплошные линии); для компонент, находящихся в виде частиц радиуса r (а – пунктирные линии), и для случая, когда один из компонентов (B) находится в виде тонкой пленки толщиной h (б – пунктирные линии).

помощи построений, указанных на рис. 5а при фиксированном размере частиц, получается фазовая диаграмма, смещенная в область более низких температур по сравнению с диаграммой для массивных образцов. Смещение диаграммы будет тем больше, чем меньше размер частиц. На рис. 5а показана такая диаграмма для случая, когда частицы компонентов А и В имеют фиксированный размер [25]. На рис.5б показано подобное построение для случая, который соответствует исследуемому в работе, а именно, когда один компонент находится в массивном состоянии, а второй – в виде пленки фиксированной толщины. Видно, что наблюдается соответственно асимметричное смещение фазовой диаграммы в сторону более низких температур, которое в действительности для исследованных систем больше, чем следует из рис. 5б. Это связано с тем, что в изученных системах эвтектика по составу и температуре почти совпадает с температурой более чистого легкоплавкого компонента. В силу этого для слоистой пленочной системы, состоящей из тонкой пленки алюминия между двумя толстыми пленками более легкоплавкого компонента, как показали выполненные эксперименты, эвтектическая температура

лишь немногим ниже, чем для слоистой системы из толстых пленок Al и легкоплавкого Me.

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. Это показано в выполненных ранее исследованиях [16].

В реальных системах в твердом состоянии существует, хотя и незначительная, растворимость вещества частицы в матрице, увеличивающаяся с уменьшением размера частиц [27]. Известно, что растворимость в малых частицах и тонких пленках увеличена, по сравнению с массивными образцами [16]. 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 + нанобъект) и соответственно на изменении температуры плавления в таких системах и процессах их кристаллизации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования слоистых пленочных систем Al/Me/Al (Me-In, Bi, Pb, Sn), создаваемых в вакууме путем последовательной конденсации компонентов, испаряемых из независимых источников, показали, что температура плавления в таких системах понижается с уменьшением толщины тонких пленок In, Bi, Pb и Sn, находящихся между двумя толстыми пленками Al. Наблюдаемое понижение температуры плавления проанализировано в рамках термодинамического подхода, основанного на учете влияния и роли соответствующих межфазных энергий при фазовом переходе кристалл – расплав и эволюции бинарной фазовой диаграммы с уменьшением толщины пленки.

Использование дифференциального метода регистрации температур плавления позволило с применением толстопленочных слоистых систем Al/Me/Al уточнить температуры плавления эвтектик на основе легкоплавкого компонента для бинарных систем In, Bi, Pb и Sn с алюминием.

ЛИТЕРАТУРА

1. Pawlow P.J. Ueber die Abhängigkeit des Schmelzpunktes von der Oberflächenenergie eines festen Körpers // Zs. Phys. Chem.- 1909.- Vol.65.- P.1-35.
2. Takagi M. Electron-diffraction study of liquid-solid transition of thin metal films // J. Phys. Soc. Japan.- 1954.- Vol.9.- P.359-363.
3. R.Bröll und K.G.Weil. Grundprobleme der Physik dünner Schichten. Edited by R.Niedermayer and H.Mayer. Güttingen. Vanderhoeck & Ruprecht.- 1966.- P.198-203.
4. Gladkikh N.T., Niedermayer R., Spiegel K. Nachweis großer Schmelzpunkts-erniedrigungen bei dünnen Metallschichten // Phys. Status solidy.- 1966.- Vol.15.- P.181-192.
5. Gladkikh N.T. und Niedermayer R. Nachweis großer Schmelzpunktniedrigung des Silber in dünnern Schichten // Kurznachrichten der Academie der Wissenschaften in Göttingen.- 1965.- № 16.- P.69-76.
6. Гладких Н.Т., Зайчик Р.И., Лебедев В.П., Палатник Л.С., Хоткевич В.И. Понижение температуры плавления тонких пленок висмута на различных подложках. // В сб. Поверхностная диффузия и растекание.- М.: Наука.- 1969.- С.222-229.
7. Петров Ю.И. Аномалии теплового расширения и плавления малых кристаллов алюминия. // ФТТ.- 1963.- Т.5, Вып.9.- С.2461-2467.
8. Петров Ю.И. О плавлении малых кристаллов свинца. // ФТТ.- 1963.- Т.5, Вып.12.- С. 3533-3536.
9. Петров Ю.И. О температурном факторе рассеяния рентгеновских лучей при аномальном тепловом расширении малых кристаллов алюминия // ФТТ.- 1964.- Т.6, Вып.1.- С.315-317.
10. Морохов И.Д., Чижик С.П., Гладких Н.Т., Григорьева Л.К. Фазовый размерный эффект в высокодисперс-

ных системах // ДАН СССР.- 1978.- Т.243, №4.- С.917-920.

11. Sheng H.W., K.Lu, E.Ma. Melting and freezing behavior of embedded nanoparticles in ball-milled Al-10 Wt% M (M = In, Sn, Bi, Cd, Pb) mixtures. // Acta Mater. – 1998.- Vol. 46, № 14.- P.5195-5205.
12. Saka H., Nishikawa Y., Imura T. Melting temperature of In particles embedded in an Al matrix // Phil.Mag.- 1988.- Vol.A57, № 6.- P.895-898.
13. Wautelet M. Effects of size, shape and environment on the phase diagrams of small structures // Nanotechnology.- 1992.- Vol.3, № 1.- P.42-43.
14. Sheng H.W., Xu J., Yu L.G., Sun X.K., Hu Z.Q., Lu K. Melting process of nanometer-sized In particles an Al matrix synthesized by ballmilling // J.Mater.Res.Soc.- 1996.- Vol.11, № 11.- P.2841-2851.
15. Вол А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем. Т. 1. – М: ГИФМЛ, 1975.- 235 с.
16. Гладких Н.Т., Чижик С.П., Ларин В.И., Григорьева Л.К., Сухов В.Н. Диаграммы состояния бинарных сплавов в конденсированных пленках // Докл. АН СССР.- 1988.- Т. 300, № 3.- С.588-592.
17. Berman R.P., Curzon A.E. The Size Dependence of the Melting Point of Small Particles of Indium. // Canad. J.Appl. Phys.- 1974.- Vol.52.- P.923-929.
18. Skripov V.P., Koverda V.P., Skokov V.N. Size Effect on Melting of Small Particles // Phys. Status solidy (a).- 1981.- Vol.66.- P.109-118.
19. Хансен М., Андерко К. Структура двойных сплавов.Т.1.- М.: ГИФМЛ, 1962.- 135 с.
20. N.T. Gladkikh, A.V.Kunchenko, V.I.Lazarev, A.L.Samsonik, V.N.Sukhov. Study of phase diagrams using two-layered films // Met. Phys. Adv. Tech.- 1995.- Vol.15, №3.- P.280-286.
21. Чижик С.П., Гладких Н.Т., В.И.Ларин и др. Размерные эффекты при смачивании в ультрадисперсных системах // Поверхность. Физика, химия, механика.- 1985.- № 12.- С.111-121.
22. Gladkikh N.T., Dukarov S.V., Sukhov V.N. Investigation of supercooling during metal crystallization under conditions close to weightlessness using island vacuum condensates // Z. Metall.- 1996.- Vol.87, №3.- P.233-239.
23. Гладких Н.Т., Ларин В.И., Дукаров С.В. Температурная зависимость поверхностной энергии твердых тел // Функциональные материалы.- 1994.- Т.1, №2.- С.50-54.
24. Гладких Н.Т., Чижик С.П., Ларин В.И., Григорьева Л.К., Сухов В.Н. Переохлаждение при кристаллизации металлов в островковых пленках // Изв. АН СССР. Металлы.- 1982.- № 5.- С.196-212.
25. Gladkikh N.T., Kunchenko A.V, Larin V.I., Lazarev V.I., Samsonik A.L., Sukhov V.N. A Method of Studying Phase Diagrams of Binary Systems // Functional Materials.- 1999.- Vol. 6, № 5.- P.958- 963.
26. Чалмерс Б. Физическое металловедение.- М.: ГНТИЛ по черной и цветной металлургии. - 1963.- 256 с.
27. Кристиан Дж. Теория превращений в металлах и сплавах. Часть I. Термодинамика и общая кинетическая теория. М.: Мир, 1978.- 287 с.

**ЗНИЖЕННЯ TEMПЕРАТУРИ ПЛАВЛЕННЯ ЗІ
ЗМЕНШЕННЯМ ТОВЩИНИ ПЛІВОК
Bi, In, Pb ТА Sn У Al МАТРИЦІ**

С.І. Богатиренко, М.Т. Гладких, О.П. Криштал

Приводяться результати дослідження зменшення температури плавлення в залежності від товщини плівок Me (Bi, In, Pb и Sn), що знаходяться між двома товстими плівками Al в шаруватих плівкових системах Al/Me/Al. Системи, що досліджуються, отримуються шляхом послідовної конденсації відповідних компонентів при випаровуванні їх із незалежних джерел. Уточнюються за допомогою диференційної методики температури плавлення евтектик на основі більш легкоплавкого компонента в системах Al-Me. Отримані результати про розмірне зниження температури плавлення в шаруватих плівкових системах аналізуються за допомогою методу геометричної термодинаміки.

**MELTING POINT LOWERING OF Bi, In, Pb AND Sn
FILMS EMBEDDED IN Al MATRIX WITH
THEIR THICKNESS REDUCTION**

S.I. Bogatyrenko, N.T. Gladkikh, O.P. Kryshthal

Results of studies of melting point lowering versus Me (Bi, In, Pb и Sn) films thickness in Al/Me/Al systems are presented. The layered films have been prepared by consequent condensation of components in vacuum from independent sources. Differential method for melting point measurement enabled us to refine values of the eutectic temperatures in Al-Me systems. Obtained results on the melting point lowering have been analyzed with the usage of method of geometrical thermodynamics.