

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

А. И. БУБЛИК и Б. Я. ПИНЕС

**ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ТОЛЩИНЫ В ТОНКИХ  
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ**

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 6 X 1952)

1. При электронографическом исследовании тонких пленок металлов неоднократно обнаруживалась кристаллическая структура, отличная от имеющей место в массивных образцах. Так, наблюдались гексагональная решетка Ni<sup>(1)</sup>, изменение постоянных решетки  $\alpha$ -Fe, Cu<sup>(2)</sup>. На электронограммах, полученных от тонких пленок Al, Pd, Ni и др., отмечены системы диффузных колец, не соответствующие стабильным в значительной толще структурам<sup>(3)</sup>. Не всегда можно отнести указанные «аномальные» структуры за счет ложных равновесий или загрязнений (в том числе и растворенными газами); возможно предположение об изменении условий равновесия в тонких слоях.

Для выяснения этого вопроса нами было проведено электронографическое исследование структуры тонких пленок ряда металлов: Be, V, Cr, Ni и Co в зависимости от толщины (в интервале  $10^{-7}$  —  $10^{-6}$  см).

2. Все электронограммы получались от свободных поликристаллических пленок (без подложки), приготовляющихся следующим образом: в испарительной установке на стеклянную или слюдяную подложку, предварительно подогретую в вакууме до температуры 300—350°, конденсировался сначала промежуточный слой растворяющегося в воде вещества (NaCl, MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O или сахара), а затем — металл. Чтобы избежать загрязнений и попадания в пленку газов «оттесняемых молекулярным пучком», конденсация металла начиналась (при недогреве испарителя) на экран, закрывающий подложку, и в процессе испарения экран смещался, т. е. осаждение продолжалось на подложку (покрытую солью). При таком способе в пленку могли попасть лишь примеси, условия возгонки которых такие же, как и самого металла. После отделения в сосуде с водой (или в слабом растворе спирта) металлических пленок от подложки, последние вылавливались «держателями образца» (пластинки с отверстиями диаметром 0,5 — 1 мм) и сразу помещались в электронограф.

Толщина пленки определялась расчетным путем<sup>(4)</sup>. Кроме того, применялось и непосредственное измерение оптическим интерференционным методом<sup>(5)</sup>.

3. Первые же опыты показали, что структура металла в тонкой пленке существенно зависит от скорости испарения. При медленном испарении (в течение 3—5 мин.) на холодную подложку расположение атомов в пленках даже при толщинах порядка  $10^{-6}$  см является иногда неупорядоченным. На электронограммах наблюдается лишь сплошной фон, аналогичный получаемому от чрезмерно толстых пленок (когда преобладает неупругое рассеяние). При быстром испарении, которое достигается резким перегревом испарителя и может длиться секунды или доли секунды, на электронограмме почти всегда появ-

ляются интерференционные максимумы, свидетельствующие о возникновении упорядочения в расположении частиц. Следует учесть, что при быстром испарении: а) конденсация происходит не из «молекулярного пучка», а из «облака пара» большой плотности, в котором имеют место столкновения атомов, так что вероятность попадания частиц на любую точку поверхности конденсатора под всякими углами должна практически получиться одинаковой; б) ввиду перегрева атомы обладают избытком кинетической энергии, т. е. могут некоторое время мигрировать в пленке и занять положения, приближающиеся к равновесным. Таким образом, быстрое испарение (особенно на подогретую подложку) должно способствовать образованию равновесной структуры.

Оказалось, что устанавливающаяся в наиболее благоприятных для достижения равновесия условиях структура существенно зависит от толщины пленки. Для всех исследованных металлов на электронограммах, полученных от пленок толщиной порядка  $10^{-6}$  см, наблюдались линии, соответствующие структуре, устойчивой в массивных образцах (при комнатной температуре). Такие электронограммы приведены на рис. 1а, 2а и 3а.

При уменьшении толщины картина резко меняется. Уже при толщинах пленки в  $7-8 \cdot 10^{-7}$  см на электронограммах почти всех исследованных металлов появляются слабые дополнительные линии. В пленках толщиной  $5-6 \cdot 10^{-7}$  см количество дополнительных линий увеличивается и усиливается их интенсивность. Дополнительные линии во всех случаях принадлежат, как показывает расчет, новой фазе, неравновесной при комнатной температуре в массивных образцах, а в некоторых случаях вообще не наблюдавшейся для данного металла. На электронограмме, полученной от пленки Ветолщиной  $5-6 \cdot 10^{-7}$  см, присутствовали линии как  $\alpha$ -, так и  $\beta$ -Ве (ранее обнаружено в массивных образцах при  $T = 500-550^\circ$  и в сплавах<sup>(6)</sup>). От пленок толщиной  $2-3 \cdot 10^{-7}$  см получены электронограммы, содержащие только линии  $\beta$ -Ве.

В пленках ванадия толщиной  $6-7 \cdot 10^{-7}$  см обнаружена новая фаза с гранецентрированной кубической решеткой\* (неизвестная для массивных образцов), а электронограмма, полученная от пленки толщиной  $\sim 2-3 \cdot 10^{-7}$  см, содержала ярко выраженное диффузное кольцо (рис. 3б и 4б).

В тонких пленках Сг наблюдались две модификации — кубическая объемноцентрированная в толщинах  $> 7-8 \cdot 10^{-7}$  см и сложная кубическая (подобная решетке  $\alpha$ -Мп) в толщинах  $\sim 4-5 \cdot 10^{-7}$  см. При толщине  $5-6 \cdot 10^{-7}$  см наблюдались обе модификации (рис. 1а и 1б). Гексагональная модификация Сг, описанная в литературе<sup>(7)</sup>, в наших опытах не наблюдалась. Аналогичные результаты получены при исследовании пленок Ni.  $\beta$ -Ni (гранецентрированный куб) существует в пленках  $> 5-6 \cdot 10^{-7}$  см. В пленках толщиной  $4-5 \cdot 10^{-7}$  см присутствуют, кроме линий  $\beta$ -Ni, линии, принадлежащие  $\alpha$ -Ni (гексагональная решетка) (рис. 2а и 2б). При толщине пленки  $2-3 \cdot 10^{-7}$  см видны лишь линии  $\alpha$ -Ni\*\*.

Со, в зависимости от толщины пленки, наблюдался последовательно гексагональным, далее (с уменьшением толщины) в виде смеси гексагональной и кубической (гранецентрированная решетка) фаз и только в кубической гранецентрированной решетке; при весьма малых толщинах  $2-3 \cdot 10^{-7}$  см, на электронограмме присутствовали два диффузных кольца (рис. 4а).

Были проведены опыты также по выяснению устойчивости различных фаз.

\* Постоянная решетки  $a_0 = 3,82 \text{ \AA}$ .

\*\* Электронограммы получались при напряжении 32,5—38 кв. Расстояние от образца до пластинки составляло 330 мм. Приводимые отпечатки даны с увеличением от 1,4 до 1,6.

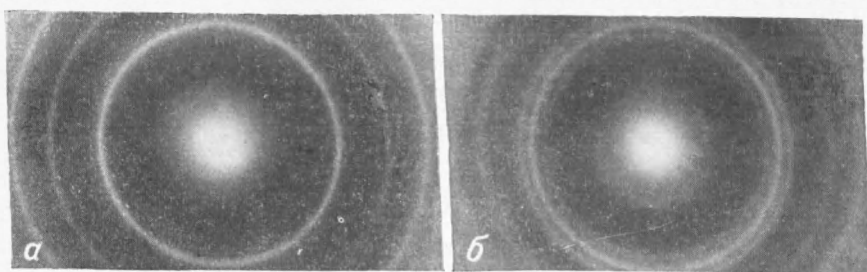


Рис. 1. Хром. *a* — (толщ. пленки  $8-9 \cdot 10^{-7}$  см), куб. объемноцентр.; линии (110), (200), (211) ( $a_0 = 2,88 \text{ \AA}$ ); *б* — (толщ. пленки  $5-6 \cdot 10^{-7}$  см) смесь куб. объемноцентр. и сложн. куб.; линии куб. объемноцентр (110), (200), (211) ( $a_0 = 2,88 \text{ \AA}$ ). Наиболее интенс. линии сложн. куб. ( $\sqrt{2}1$ ), (411) и (330), (332), (433), (442) и (600), (440), (550), (552) и т. д. ( $a_0 = 8,72 \text{ \AA}$ )

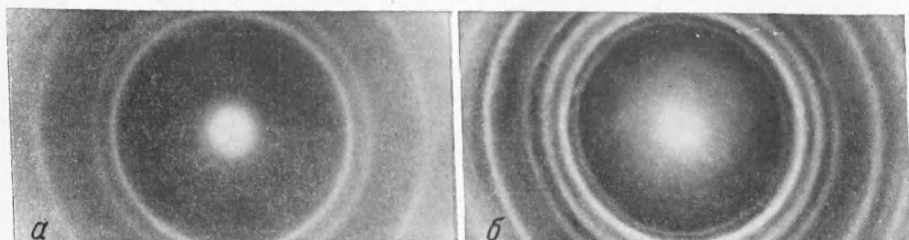


Рис. 2. Никель. *a* — (толщ. пленки  $7-8 \cdot 10^{-7}$  см) куб. гранецентр.; линии (111), (200), (220) (311) ( $a_0 = 3,52 \text{ \AA}$ ); *б* — (толщ. пленки  $4-5 \cdot 10^{-7}$  см) смесь гекс. и куб. гранецентр. реш.; линии гекс. фазы (010), (002), (011), (012), (110), (113), (020) ( $a_0 = 2,64 \text{ \AA}$ ;  $c_0 = 4,33 \text{ \AA}$ ); линии куб. фазы (111), (200), (220), (311) ( $a_0 = 3,52 \text{ \AA}$ )

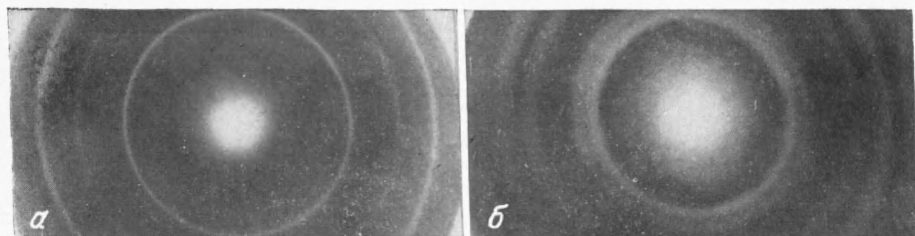


Рис. 3. Ванадий. *a* — (толщ. пленки  $\sim 10^{-6}$  см) куб. объемноцентр.; линии (110), (200), (211) ( $a_0 = 3,03 \text{ \AA}$ ); *б* — (толщ. пленки  $6-7 \cdot 10^{-7}$  см) куб. гранецентр.; линии (111), (200), (220), (311) ( $a_0 = 3,82 \text{ \AA}$ )

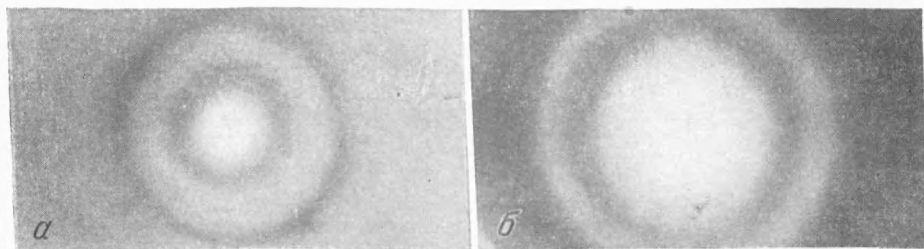


Рис. 4. *a* — кобальт (толщ. пленки  $2-3 \cdot 10^{-7}$  см), два диффузионных кольца; *б* — ванадий (толщ. пленки  $2-3 \cdot 10^{-7}$  см), диффузная картина рассеяния

Заслуживает еще быть отмеченным, что в пленках V переход от кубической гранецентрированной решетки к кубической объемноцентрированной при увеличении толщины происходил через промежуточный этап образования «аморфной» структуры (появление двух диффузных колец) при толщине  $\sim 8 \cdot 10^{-7}$  см.

4. Приведенные выше краткие данные об изменении кристаллической структуры в весьма тонких пленках позволяют считать, что это явление вызывается не индивидуальными особенностями того или иного объекта, а имеет общий характер. В связи с этим возникает вопрос о возможном изменении термодинамических условий фазового равновесия в тонких пленках.

Пусть для какого-нибудь объекта возможны две кристаллические фазы со свободными энергиями (на единицу объема):  $F_1 = U_1 - TS_1$  и  $F_2 = U_2 - TS_2$  (как всегда,  $U$  — энергия,  $S$  — энтропия и  $T$  — абсолютная температура), причем при данной температуре в массивных образцах устойчива фаза 1, т. е.

$$F_1 < F_2. \quad (1)$$

В весьма тонкой пленке скажется изменение свободной энергии, связанное с относительно большой поверхностью. Если объект мелкокристаллический, поверхностная энергия, приходящаяся на объем  $l$  (пленка толщины  $l$  и сечением  $1 \text{ см}^2$ ), будет равна  $\Omega = 2\sigma + \Sigma \omega_{ik} \sigma_{ik}$ , где  $\sigma$  — поверхностное натяжение на границе тела с вакуумом (воздухом),  $\sigma_{ik}$  — межфазное поверхностное натяжение на границах отдельных кристалликов и  $\omega_{ik}$  — внутренняя поверхность контакта кристалликов.

Свободная энергия на единицу объема в тонкой пленке составит для фаз 1 и 2:

$$\tilde{F}_1 = F_1 + \frac{\Omega_1}{l}; \quad \tilde{F}_2 = F_2 + \frac{\Omega_2}{l}. \quad (2)$$

Чтобы в тонкой пленке оказалась устойчивой фаза 2, должно быть выполнено условие:

$$\tilde{F}_2 < \tilde{F}_1. \quad (3)$$

Обе фазы будут находиться в равновесии в пленке толщины

$$l^* = \frac{\Omega_1 - \Omega_2}{F_2 - F_1}. \quad (4)$$

При  $l > l^*$  будет устойчива фаза 1, при  $l < l^*$  — фаза 2. Таким образом, принципиально возможен фазовый переход при изменении толщины пленки.

$l^*$ , определяемое формулой (4), есть критическая толщина фазового перехода для данного объекта.

5. Для оценки возможных значений  $l^*$  у металлов воспользуемся выражением для энергии в приближении, успешно применяемом в теории двойных сплавов (8):

$$u = \frac{Nz_0}{2} u_{AA}, \quad \sigma = - \frac{n(z_0 - z_n)}{4} u_{AA}, \quad (5)$$

где  $N$  — число частиц в единице объема,  $n$  — в  $1 \text{ см}^2$  поверхности,  $z_0$  — объемное,  $z_n$  — поверхностное координационное число,  $u_{AA}$  — взаимная потенциальная энергия двух соседних частиц в решетке, и напишем:  $F_2 - F_1 = (U_2 - U_1) \left(1 - \frac{T}{T^*}\right)$ ;  $T^*$  — есть температура фазового

перехода  $1 \rightarrow 2$  у массивных образцов. Мы считаем здесь  $\frac{S_2 - S_1}{U_2 - U_1}$  не зависящим от температуры, что в действительности имеет место лишь при  $T$  близком к  $T^*$ .

При вычислении  $\Omega$  следует учесть, что  $\sigma_{ik}$  суть величины на два порядка меньше, чем  $\sigma$ . Далее, пока линейный размер кристалликов  $a \geq l^*$ ,  $\Sigma \omega_{ik} \sim al \frac{1}{a^2} = \frac{l}{a}$ , так что практически  $\Omega = 2\tau + \bar{\sigma}_{ik} \frac{l}{a} \cong 2\tau$ , т. е. достаточно учесть лишь поверхностную энергию, соответствующую внешней поверхности пленки — как в случае однокристалльной пленки. Обозначая еще  $\frac{U_2 - U_1}{U_1} = \varepsilon$  и  $\frac{n}{N} = d$ , приведем формулу (4) к виду:

$$l^* = \frac{d_2 \left(1 - \frac{z_n''}{z_0''}\right) - d_1 \left(1 - \frac{z_n'}{z_0'}\right) + \varepsilon d_2 \left(1 - \frac{z_n''}{z_0''}\right)}{\varepsilon \left(1 - \frac{T}{T^*}\right)}. \quad (6)$$

Заметим, что величины  $d = \frac{n}{N}$  суть расстояния между атомными слоями, параллельными поверхности пленки. В однокристалльном образце  $d$  суть межплоскостные расстояния, имеющие порядок  $\sim 10^{-8}$  см. Такого же порядка величины будет числитель в (6). Таким образом, чтобы объяснить наблюдающееся значение  $l^*$  в несколько единиц на  $10^{-7}$  см, нужно принять, что величина  $\varepsilon$  составляет несколько процентов, что представляется вполне вероятным, так как по порядку величины  $\varepsilon$  должно отвечать отношению скрытой теплоты фазового перехода к теплоте испарения. При помощи формулы (6) нами были проведены более подробные расчеты для некоторых переходов в тонких пленках. Оказывается, когда в массивном образце устойчива гранецентрированная кубическая решетка, образование в тонкой пленке кубической объемноцентрированной решетки маловероятно ( $l^* > 0$  получается лишь в том случае, если при фазовом переходе происходит изменение объема больше, чем на 25%).

Если же в массивном образце устойчива объемноцентрированная кубическая решетка, образование гранецентрированной кубической решетки в тонкой пленке оказывается возможным, что соответствует нашим наблюдениям в случае ванадия. Значение  $\varepsilon$ , которое соответствовало бы для  $V$  экспериментальному  $\frac{l^*}{a_0} \sim 16$ , составляет  $\sim 2\%$  (здесь  $a_0$  — постоянная решетка гранецентрированной модификации  $V$ ).

Переход в тонкой пленке от кубической гранецентрированной решетки к гексагональной также возможен. В случае  $Ni$  для  $l^* \cong 25 \text{ \AA}$   $\varepsilon = 0,5\%$ .

Харьковский государственный университет  
им. А. М. Горького

Поступило  
22 XII 1951

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> G. P. Thomson, Nature, 123, 192 (1929). <sup>2</sup> П. Д. Данков, Н. А. Шишаков, ДАН, 24, 554 (1939); Н. А. Шишаков, ЖЭТФ, 10, 1450 (1940). <sup>3</sup> З. Г. Пинскер, Диффракция электронов, изд. АН СССР, 1949. <sup>4</sup> С. А. Векшинский, Новый метод металлографического исследования сплавов, 1944. <sup>5</sup> Н. В. Рапп, Уч. зап. ХГУ, 35, 55 (1950). <sup>6</sup> S. S. Sidhu, C. O. Neury, J. Appl. Phys., 21, 10 (1950). <sup>7</sup> Б. Ф. Ормонт, Структуры неорганических веществ, М., 1950. <sup>8</sup> Б. Я. Пинес, ИСФХА, 16, 64 (1943).

\* В нашем случае всегда  $a \geq l$ , как свидетельствует величина размытия линий на электронограммах. Угловая ширина налегающих линий на рис. 1а, 1б, 3а составляет:  $\varphi \cong 0,45 - 0,6 \cdot 10^{-3}$ , чему соответствует линейный размер кристалликов  $a \cong 1,5 - 1,2 \cdot 10^{-6}$  см. На рис. 2а, 2б,  $\varphi \cong 0,75 \cdot 10^{-3}$  и, соответственно,  $a \cong 9 \cdot 10^{-7}$ . На рис. 3б  $\varphi \cong 1,15 \cdot 10^{-3}$ ,  $a \cong 6 \cdot 10^{-7}$ . Заметим, что из наших электронограмм определяется величина  $a$  в направлении, параллельном поверхности пленки (при съемке первичный пучок был перпендикулярен пленке).