

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

А. И. БУБЛИК

ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК
СЕРЕБРА

(Представлено академиком Н. В. Беловым 21 I 1954)

В ряде работ (¹⁻³), выполненных за последнее время на кафедре Физики твердого тела Харьковского университета, было показано, что в тонких пленках может иметь место фазовый переход с изменением толщины. Для некоторых металлов наблюдалось, что ниже определенной толщины в пленке оказываются устойчивыми такие модификации, которые в массивных образцах либо вовсе не встречаются, либо являются устойчивыми лишь при высокой температуре.

Термодинамически для каждого объекта возможна критическая толщина фазового перехода:

$$l^x = \frac{\Omega_1 - \Omega_2}{F_2 - F_1},$$

где Ω_1 и Ω_2 — поверхностное натяжение, а F_1 и F_2 — свободные энергии двух фаз, если существует фаза 2 с $F_2 > F_1$ и $\delta_2 = F_2 + \frac{\Omega_1}{l} < F_1 + \frac{\Omega_2}{l}$.

Приближенный расчет при помощи этой формулы показывает, что для данного металла в пленке толщиной ниже критической может появиться фаза, имеющая структуру с более плотной упаковкой, чем в массивном образце. Образование фазы, имеющей структуру с менее плотной упаковкой атомов, чем в массивном образце, маловероятно. Экспериментальные факты в случае никеля и ванадия согласуются с этим заключением.

Кроме того, в указанных работах выяснена зависимость кристаллической структуры от условий получения пленки (плотности молекулярного пучка, температуры подложки, термической обработки образца). Представляет интерес проверка справедливости установленных соотношений для других объектов.

В настоящей заметке сообщаются данные электронографического исследования тонких пленок серебра, у которого, кроме нормальной гранцентрированной решетки, уже ранее обнаруживалась гексагональная решетка в тонких пленках (⁴).

Электронограммы получались от тонких пленок, освобожденных от подложки, методика приготовления которых была ранее описана (^{1, 2}). Исследовалась структура пленок серебра в зависимости: а) от скорости испарения и б) толщины пленки. Кроме того, производилась также термическая обработка образцов путем нагрева непосредственно в электронографе. Толщина пленки определялась расчетным путем (⁵) по данным взвешивания. Для приготовления пленок применялось серебро состава 99,9% Ag (по данным химического анализа).

На электронограмме (см. рис. 1) от пленки толщиной $2 \cdot 10^{-6}$ см, полученной очень медленным испарением (крупинка серебра в 1,4 мг

испарялась в течение 4—5 мин.) на холодную подложку, наблюдались сильный фон и несколько очень слабых линий.

Нагрев пленки приводил к изменению диффракционной картины. Визуально на флуоресцирующем экране замечалось уменьшение фона при повышении температуры и изменение расположения, а также интенсивности диффракционных линий; некоторые линии исчезали, а оставшиеся становились более интенсивными. Электронограмма, полученная после нагревания образца до температуры $\sim 400^\circ$, обнаружила картину, отвечающую гранецентрированной решетке. Эта электронограмма приведена на рис. 2. В табл. 1 содержатся межплоскостные расстояния, вычисленные по наиболее ярким линиям электронограммы рис. 1, а также расчет электронограмм рис. 2.

Таблица 1

Расч. электр. рис. 1; $L\lambda = 35,93$				Расчет электр. рис. 2, $L\lambda = 35,93$					
№	Интенсивн.	$2r$	d в Å	№	Интенсивн.	$2r$	d в Å	(hkl)	a в Å
1	Оч. слаб.	28,5	2,51						
2	Слаб.	30,4	2,36	1	Оч. сильн.	30,5	2,36	111	4,08
3	"	32,2	2,23	2	Сильн.	35,2	2,04	200	4,08
4	Оч. слаб.	41,9	1,71	3	Сильн.	49,9	1,44	220	4,07
5	"	49,6	1,45	4	"	58,4	1,23	311	4,08
6	"	57,6	1,25						

Как видно из табл. 1, постоянная решетки серебра, найденная по электронограмме рис. 2, такая же, как и в массивных образцах (в пределах точности электронографического исследования). На рентгенограмме рис. 1 имеется несколько линий, могущих отвечать кубической решетке Ag; остальные же линии не могут быть приписаны этой решетке.

При увеличении скорости испарения, соответствующем уменьшению продолжительности до 1—2 мин., пленки такой же толщины $\sim 10^{-6}$ см (не подвергнутые отжигу) уже не обнаруживают на электронограмме сильного фона; появляется лишь система размытых линий.

Сильный фон на электронограмме рис. 1 и размытие линий при уменьшении времени испарения указывают, что при продолжительности испарения 1—5 мин. полученные пленки находятся в неравновесном состоянии. Лишь при быстром испарении (за несколько секунд) или после отжига линии на электронограмме становятся тонкими. Однако расположение линий, получаемое в этом случае, соответствует гранецентрированной решетке Ag лишь в пленках до толщины $6 \cdot 10^{-7}$ см. При толщине $5-6 \cdot 10^{-7}$ см даже в пленках, полученных быстрым испарением, наряду с линиями, отвечающими нормальной решетке серебра, появляются слабые линии другой фазы. В случае пленок, полученных испарением за 1—2 мин., когда на электронограмме наблюдаются очень размытые линии, линии новой фазы можно различить только после отжига при температуре $\sim 200^\circ$.

На рис. 3 приведена электронограмма пленки толщиной $5-6 \cdot 10^{-7}$ см, отожженной при температуре 250° . Здесь близ линии (111) кубической решетки хорошо видна сравнительно тонкая дополнительная линия. В пленке такой толщины ($< 6 \cdot 10^{-7}$ см) дополнительные линии исчезают лишь после нагревания при температурах больше чем 300° .

При уменьшении толщины пленки количество дополнительных линий и их интенсивность на электронограмме увеличивается. Электронограмма, приведенная на рис. 4, получена от пленки толщиной $4-5 \cdot 10^{-7}$ см. Индексирование электронограммы показало, что в этой пленке присутствует смесь двух фаз: кубической гранецентрированной с той же по-

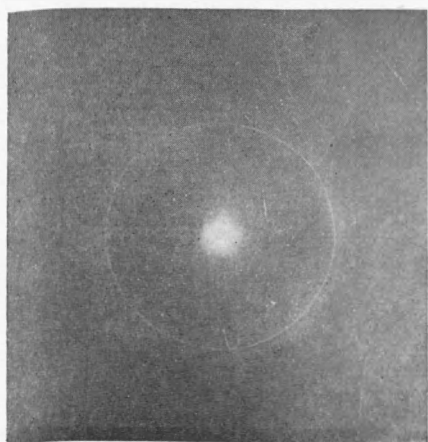


Рис. 1. Электронограмма от пленки Ag (толщ. $2 \cdot 10^{-6}$ см), полученной испарением крупинки металла за 4—5 мин.

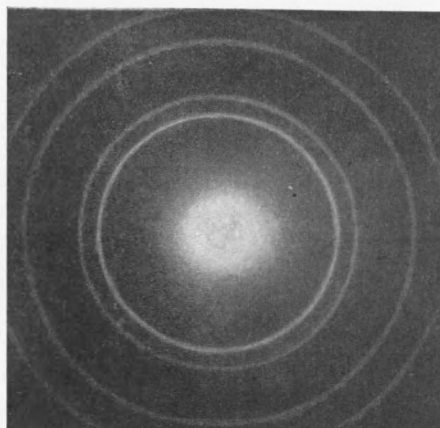


Рис. 2. Электронограмма от той же пленки, что и электронограмма 1, после нагревания до температуры $\sim 400^\circ$

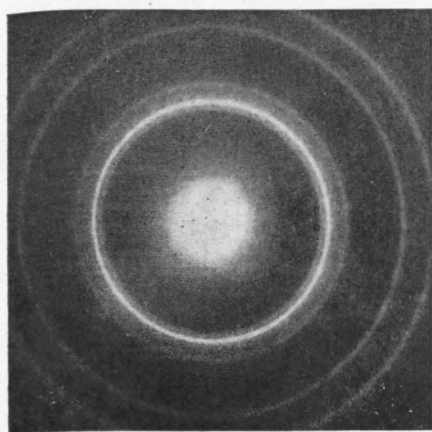


Рис. 3. Электронограмма от пленки Ag толщиной $5-6 \cdot 10^{-7}$ см после отжига при температуре 250°

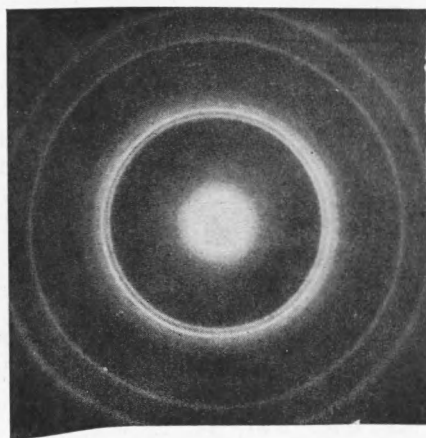


Рис. 4. Электронограмма от пленки Ag толщиной $4-5 \cdot 10^{-7}$ см

стоянной, что и в массивном образце, и гексагональной с периодами $a = 2,88 \text{ \AA}$ и $c = 4,71 \text{ \AA}$. Расчет электронограммы приведен в табл. 2.

Таблица 2

№	Интенсивн.	2τ	d в \AA	(hkl) гекс.	(hkl) куб.	$a_{\text{гекс}}$ в \AA	$c_{\text{гекс}}$ в \AA	$a_{\text{куб}}$ в \AA
1	Сильн.	28,8	2,50	100	—	2,88	—	—
2	Оч. сильн.	30,5	2,36	002	111	—	4,71	4,08
3	Сильн.	32,6	2,20	011	—	2,88	4,71	—
4	Средн.	35,3	2,04	—	200	—	—	4,08
5	Слаб.	42,1	1,71	012	—	2,88	4,71	—
6	Оч. сильн.	49,9	1,44	110	220	2,88	—	4,07
7	Средн.	54,0	1,33	013	—	2,88	4,72	—
8	Оч. сильн. ср. разм.	58,2	1,23	200	311	2,86	—	4,09
				112				
9	Слаб.	59,6	1,20	021	—	2,88	4,71	—
10	Оч. слаб.	61,0	1,18	004	—	—	4,71	—
11	"	65,2	1,10	022	—	2,88	4,71	—

Нагрев пленки, от которой была получена электронограмма рис. 4, до температуры $\sim 300^\circ$ не приводил к существенному изменению диффракционной картины. При температуре $> 300^\circ$ имело место разрушение пленки (пленка лопалась). Электронограмма, полученная от оставшихся кусочков пленки, обнаруживала картину, аналогичную получаемой от пленки толщиной $5-6 \cdot 10^{-7}$ см (см. электронограмму рис. 3), т. е. присутствовали интенсивные линии кубической фазы и очень слабые гексагональной. Дальнейшее нагревание (до температуры $600-800^\circ$) приводило к полному исчезновению линий гексагональной фазы.

Таким образом, в пленках серебра толщиной $4-5 \cdot 10^{-7}$ см при комнатной температуре, повидимому, могут сосуществовать две фазы.

Как показывают электронограммы рис. 1 и 3, гексагональная фаза может появиться и в более толстых пленках ($\sim 10^{-6}$ см) при медленном испарении, однако в таких толщинах она является неустойчивой. Нагревание до сравнительно невысоких температур приводит к образованию одной, кубической фазы.

При получении пленок путем быстрого испарения линии гексагональной фазы не наблюдаются на электронограммах пленок толщиной $> 4-5 \cdot 10^{-7}$ см. Следовательно, можно считать, что критической толщиной фазового перехода для серебра является $l^x = 4-5 \cdot 10^{-7}$ см.

В заключение автор выражает благодарность проф. Б. Я. Пинесу за внимание к работе и ряд ценных указаний.

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступило
4 VII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. И. Бублик, Б. Я. Пинес, Уч. зап. ХГУ, 39, 75 (1952). ² А. И. Бублик, Б. Я. Пинес, ДАН, 87, № 2 (1952). ³ А. И. Бублик, Б. Я. Пинес, Уч. зап. ХГУ, 49, 143 (1953). ⁴ G. I. Finch, A. G. Quarrel, H. Wilman, Trans. Farad. Soc., 31, 1051 (1935); A. G. Quarrel, Proc. Phys. Soc., 49, 279 (1937). ⁵ С. А. Векшинский, Новый метод металлографического исследования сплавов, М., 1944.