

ОЦЕНКА ТЕМПЕРАТУР ПЛАВЛЕНИЯ

НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И НАНОТОЛЩИННЫХ ПЛЕНОК

Уменьшение линейных размеров кристалла приводит к увеличению вклада в его внутреннюю энергию суммарной поверхностной энергии, которая при нанометровых размерах оказывает существенное влияние на физические свойства нанокристалла [1].

Рассмотрим монокристаллическую пленку с толщиной h , нанесенную на произвольную поверхность. Ее переход в расплавленное состояние в соответствии с [1] начнется при температуре, соответствующей соотношению:

$$\int_{T_a}^{T_{пл}} c_p dt = k S \Sigma \sigma_{hkl}, \quad (1)$$

где $T_{пл}$ – температура плавления пленкообразующего вещества, T_a – температура плавления пленки толщиной h , c_p – теплоемкость данного вещества, S – площадь поверхности пленки, σ_{hkl} – удельная поверхностная энергия пленки с кристаллографической ориентацией (hkl) , k – мольный коэффициент, равный отношению мольного объема к объему пленки: $k = V_m / V_{пл}$ ($V_m = M/\rho$, M – молекулярный вес, ρ – плотность вещества; $V_{пл} = S \cdot h$). Подставляя эти параметры в формулу (1) и преобразуя ее, получим формулу для расчета температуры плавления монокристаллической пленки, имеющей толщину h :

$$T_a = T_{пл} - M \cdot \Sigma \sigma_{hkl} / h \cdot c_p \cdot \rho. \quad (2)$$

Для нанокристаллических либо аморфных пленок необходимо знать размеры зерен в данных пленках и величины межзеренной поверхностной энергии. При допущении, что нанокристаллические пленки содержат кристаллы кубической формы с линейным размером d , величиной удельной поверхностной энергии границы зерен σ^* и суммарным значением удельной поверхностной энергии пленки на ее внешней границе и на границе с подложкой, равным $\Sigma \sigma_{hkl}$, общая поверхность кристаллических либо аморфных зерен в одном Моле, без учета внешней поверхности пленки, будет равна:

$$3M / \rho d - 2M / \rho h. \quad (3)$$

Запасенная одним Модем такой пленки поверхностная энергия равна:

$$(3M / \rho d - 2M / \rho h) \sigma^* + (M / \rho h) \Sigma \sigma_{hkl}. \quad (4)$$

Тогда формула для расчета температуры плавления нанокристаллической пленки примет вид:

$$T_a = T_{пл} - (3M / \rho c_p d - 2M / \rho c_p h) \sigma^* - (M / \rho c_p h) \Sigma \sigma_{hkl} \quad (5)$$

или

$$T_a = T_{пл} - (M / \rho c_p) [3\sigma^* / d + (\Sigma \sigma_{hkl} - 2\sigma^*) / h]. \quad (6)$$

Если принять, что $\sigma^* = 0,3\sigma_{hkl}$, что соответствует полученным в ряде работ экспериментальным данным [2, 3], легко рассчитать температуру плавления поликристаллических пленок.

Рассмотрим нанокристаллические пленки ряда элементарных веществ. Если диаметр зерен и толщина пленок измеряются в ангстремах, а поверхностная энергия в эрг/см², то формула для расчета температур плавления нанокристаллических пленок (в град. К) принимает вид:

$$T_a = T_{пл} - 4,97 [0,9\sigma_{hkl}/d + 0,7\sigma_{hkl}/h]. \quad (7)$$

Температуры плавления Al, Si, Cu и W приведены в таблице.

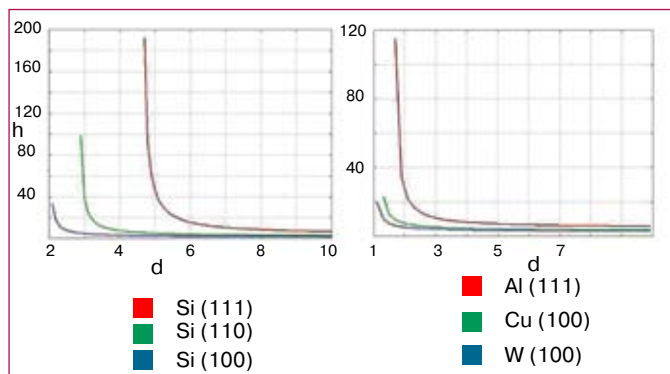
Температуры плавления ряда элементарных веществ

| Вещество | Al | Si | Cu | W |
|--------------|-------|------|------|------|
| $T_{пл}$, К | 933,5 | 1688 | 1357 | 3660 |

Как видно из формулы (7), температура плавления нанокристаллических пленок зависит от их толщины, величины поверхностной энергии и диаметра нанокристаллов, а также от кристаллографической ориентации поверхности, т.е. от ее текстуры.

Проведенные расчеты показывают, что наиболее резкое уменьшение температуры плавления нанокристаллических пленок происходит при толщинах, сопоставимых с размером элементарной кристаллической ячейки. Причем имеются размерные области, в которых пленки данной толщины могут находиться только в расплавленном состоянии.

На рисунке приведены рассчитанные области существования в расплавленном состоянии при 0 К пленок кремния с различной кристаллографической ориентацией поверхности. Расчеты проведены для пленок с кубическими зернами, ограниченными поверхностями (100), (110), (111). Соответствующие значения поверхностных энергий взяты из работ [4, 5].



Области существования пленок кремния, алюминия, меди и вольфрама в расплавленном состоянии: d – диаметр зерен, Å; h – толщина пленки, Å

Как видно из рисунка, существуют такие размеры нанокристаллических зерен, при которых пленки могут находиться только в расплавленном состоянии. При достижении этих размеров в пленках будет происходить рекристаллизация с увеличением размера зерен и понижением суммарной поверхностной энергии и концентрации иных дефектов до величин, при которых пленка может существовать при данной температуре в твердом состоянии. Однако имеется область толщин, начиная с которых при любой температуре пленка будет находиться только в расплавленном состоянии. При та-

ких толщинах энергетически выгодным может стать образование не пленки, а ее островков, что будет сопровождаться уменьшением поверхностной энергии и увеличением толщины осаждаемого вещества.

Стабилизация таких островков и их разрастание в пленку начнется со значений толщин, при которых островки будут переходить в твердое состояние. Отметим, что нанотолщинные пленки, имея низкие температуры рекристаллизации, должны быть более совершенными, чем осаждаемые при той же температуре пленки микронных толщин, так как в последних процессы рекристаллизации при температурах, близких к комнатной, не происходят.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бацанов С.С., Бокарев В.П. – Изв. АН СССР. Неорг. ган. материалы, 1980, т.16, с.1650.
2. Murr L.E., Horylev R.J. – Surface Sci., 1971, v. 26, №1, p.184–186.
3. Антонов А.В., Швандлерман Л.С. – ФТТ, 1973, т. 15, вып. 5, с.1614–1616.
4. Красников Г.Я., Бокарев В.П. – Доклады академии наук, 2002, т. 382, № 2, с. 1–5.
5. Бокарев В.П. – Кристаллография, 2000, т. 45, № 3, с. 1–4.