

УДК 539.216.2:532.7

**В. З. Майк**

*Українська академія друкарства*

**О. Т. Богорош, С. О. Воронов**

*Національний технічний університет України «КПІ»*

**А. Бубуліс**

*Вільнюський технічний університет*

## **ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ НАНОЧАСТИНОК НА ПОВЕРХНІ І В ОБ'ЄМІ МАТРИЦЬ**

*Для поліпшення технологічних і експлуатаційних властивостей матеріалів, застосовуваних у приладобудівній, електротехнічній, електронній і поліграфічній галузях, усе більше використовуються нанотехнології. У статті наводяться результати досліджень зміни температури плавлення нанорозмірних шарів In, Sn, Bi, Pb на поверхні і в матрицях Al і Ge залежно від товщини й характеру взаємодії компонентів методами електронної мікроскопії і рентгенівської дифрактометрії.*

*Nanotechnologies are widely used for improving of technologic and exploitation material properties, used in device-building, electric-technical, electronic and printing industries. The research results of melting temperature changes of nano-size layers In, Sn, Bi, Pb on the surface and in the matrices Al and Ge in dependence from thickness and interaction character by the methods of electronic microscopy and X-ray diffractometering have been brought in the article.*

Інтерес дослідників до наноб'єктів зумовлений передусім особливостями їх фазового і структурного стану, а також унікальними фізико-хімічними властивостями наночастинок, які не виявляються для макроскопічних об'єктів [2]. Так, встановлено зниження температур плавлення, випаровування і поліморфних перетворень у малих частинках, зміну параметра ґратки, механічних, електричних і магнітних властивостей, відому їх підвищену каталітичну активність тощо [3]. До того ж варто згадати квантові розмірні ефекти (наприклад, резонансний ефект тунелювання електронів, квантовий ефект Джозефсона, магнітні квантові ефекти і т. ін.), що виникають у частинках, коли їх розміри стають порівнянними з такими параметрами електронів провідності, як довжина хвилі де Бройля, електронів на поверхні Фермі, довжина вільного пробігу, довжина когерентності тощо.

Усі ці особливості дозволяють створити нові матеріали і пристрої на основі наноб'єктів. Використовуючи також методи зонної інженерії та інженерії хвильових функцій, можна конструювати квантоворозмірні структури (квантові ями, квантові дроти і крапки, структури з тунельно-прозорими бар'єрами, фотонні кристали та ін.) із заданим електронним спектром і необхідними оптичними, електричними й іншими властивостями [15]. Тому такі структури дуже

привабливі для приладобудування. Наприклад, на їх основі можливе виготовлення транзисторів нового типу з розмірами близько 1 нм (одноелектронний транзистор на нанокластері), лазерів на квантових ямах, магнітних зчитувальних пристроїв, заснованих на ефекті гігантського магнетоопору, що виникає в шаруватих металевих магнітовпорядкованих середовищах з товщиною шарів у кілька нанометрів.

Однак через надзвичайну чутливість нанооб'єктів таких розмірів до умов препарування при їх одержанні доводиться контролювати величезну кількість фізико-технологічних параметрів, зокрема, структуру, матеріал і температуру підкладки, робочий тиск і склад залишкових газів, швидкість осадження та ін. Для одержання плівок заданого складу і стану ці параметри найчастіше підбираються емпірично. Природно, що подальший розвиток, створення або використання матеріалів на основі нанооб'єктів неможливі без чіткого розуміння процесів і явищ, що відбуваються в таких структурах. Одним з важливих факторів, що безпосередньо пов'язаний з процесами конденсації, є залежність від величини температур фазових переходів кристал–рідина. Експериментальні дані, накопичені протягом десятиліть для вільних або таких, що знаходяться на невзаємодіючих аморфних підкладках, острівцевих і частково суцільних плівок, свідчать про зниження температури плавлення зі зменшенням їх характерного розміру [18].

Інтенсивний розвиток наноелектроніки і нанотехнологій, що спостерігається останнім часом, стимулював появу якісно нових завдань (на перший погляд несумісних), таких, як сполучення нанорозмірів частинок з довговічністю і стабільністю відтворюваності їх властивостей при контакті з іншими матеріалами і в умовах температурних навантажень. Так, сьогодні дослідники і технологи особливо цікавляться поведінкою нанооб'єктів, впроваджених у твердотільну матрицю. Це викликано насамперед перспективністю практичного застосування таких матеріалів (алюмінієві конструкції, зміцнені нанорозмірними включеннями іншого компонента, аморфні матеріали, тонкоплівкові і гетероструктурні компоненти мікроелектроніки й оптоелектроніки наступного покоління, магнітом'які і магнітотверді матеріали, інтегровані мікроелектромеханічні пристрої, електричні акумулятори та інші перетворювачі енергії тощо). Разом з тим у літературі зустрічаються різні дані про знак і величину зміни температури плавлення малих частинок у матриці від зменшення їх розміру; від зниження до підвищення для тих самих матеріалів в одній і тій же матриці. При такій неоднозначності експериментальних даних важко визначити, коли плавлення обумовлюється малістю характерного розміру, а коли іншими причинами, наприклад процесами, що відбуваються на границі частинка — матриця і визначають ступінь взаємодії компонентів. Важливо також відзначити, що запропонований у свій час Павловим [36] термодинамічний підхід, заснований на урахуванні зростаючої ролі поверхневої енергії при зменшенні розміру, який використовується для пояснення зміни температури плавлення вільних частинок у випадку, коли наночастинки, впроваджені у твердотільну матрицю, зіштовхується з протиріччями. Усе це свідчить про необхідність подальшого пошуку нових підходів для з'ясування закономірностей, що визначають властивості нанооб'єктів, впроваджених у твердотільну матрицю.

### Фазовий розмірний ефект

У зв'язку зі стрімким розвитком мікроелектроніки і нанотехнологій істотно зріс інтерес до вивчення структури й властивостей нанооб'єктів різних речовин у вигляді малих частинок і тонких плівок — як вільних, так і таких, що знаходяться на різних підкладках або в якій-небудь матриці, зазвичай з вищою температурою плавлення. При дослідженні таких об'єктів виявлено зміну їх структурного стану і фізичних властивостей. Значну кількість даних накопичено щодо розмірної зміни температури плавлення нанооб'єктів порівняно з температурою плавлення для масивних зразків.

Дотепер однозначно стверджується, що температура плавлення вільних частинок у вакуумі або на нейтральній аморфній підкладці знижується зі зменшенням їх розміру. Такі ж результати отримано і для тонких плівок [36]. Для пояснення цього широко використовується запропонований Павловим термодинамічний підхід, заснований на урахуванні зростаючої ролі поверхневої енергії. За допомогою такого підходу в роботі [17] показано, що в загальному випадку для малих зразків з характерним розміром  $d$  (діаметр частинки або тонкої нитки, товщина плівки) відносна зміна температури плавлення визначається виразом

$$\frac{\Delta T}{T_0} = \left( \frac{\Delta \Omega}{\lambda} \right) \cdot \frac{k}{d}, \quad (1)$$

де  $\Delta \Omega$  — зміна поверхневої енергії на границі з вакуумом або із середовищем при фазовому переході;  $\lambda$  — теплота переходу;  $\Delta T = T_0 - T$ , де  $T$  — температура фазового переходу в зразках малих розмірів;  $T_0$  — температура фазового переходу в макроскопічних об'єктах;  $k$  — коефіцієнт форми, рівний, відповідно, 6, 4 і 2 для частинки, тонкої нитки і плівки.

З цього виразу видно, що величина і знак відносної зміни температури плавлення визначаються величиною  $\Delta \Omega$ , яка, у свою чергу, залежить від середовища, де знаходиться зразок малих розмірів (наприклад вакуум, власна пара, тверде або рідке середовище). Якщо зразок знаходиться у вакуумі або в цілком «незмочуваній» твердій матриці, то при плавленні  $\Delta \Omega = \sigma_s - \sigma_l$  ( $\sigma_s$  і  $\sigma_l$  — відповідно, питомі поверхневі енергії твердої і рідкої фаз) і  $\Delta T / T_0 > 0$ , тобто спостерігається зниження температури плавлення зі зменшенням характерного розміру, порівняно з температурою плавлення  $T_s$  масивних зразків. Другий граничний випадок відповідає повному «змочуванню» речовиною зразка твердої матриці, для якого  $\Delta \Omega = -(\sigma_s - \sigma_l)$  і  $\Delta T / T_0 < 0$ , тобто температура плавлення підвищується зі зменшенням розміру.

Експериментальні дослідження малих частинок, острівцевих і суцільних плівок ряду металів (Ag, Cu, Al, Pb, Bi, In, Au), одержаних різними методами, показали, що температура плавлення таких об'єктів знижується зі зменшенням їх розміру [27, 28]. Водночас для диспергованих частинок Al і Pb, оточених оболонкою з власних окислів, зафіксовано підвищення температури плавлення [8]. Так, для частинок розміром  $250 \text{ \AA}$ , за даними дифракції рентгенівських променів, воно складало для Al  $180^\circ\text{C}$ , а для Pb — приблизно  $53^\circ\text{C}$ .

Таким чином, термодинамічний підхід й одержані експериментальні дані свідчать про наявність фазового розмірного ефекту, тобто про зміну температури плавлення наноб'єктів зі зменшенням їх розмірів як у бік зниження, так і підвищення.

### Зміна температури плавлення в системах з наноб'єктами

Уперше кількісні дані про зниження температури плавлення було отримано в роботі [20]. Залежності відносної зміни температури плавлення частинок вісмуту й олова  $T/T_s$  від їх діаметра  $D$  наведено на рис. 1. Тут же відображено результати досліджень плавлення частинок індію [9, 19, 21, 48] і свинцю [10]. У роботах [1, 4, 34,37] плавлення частинок реєстрували за дифракційною картиною, а розмір частинок і їх форму визначали методом електронної мікроскопії. В [39, 47] відзначається, що температури плавлення частинок однакового розміру, які знаходяться на вуглєці і моноокисі кремнію, практично збігаються. Це пов'язано, очевидно, з тим, що кристалічні сферичні частинки, приготовлені попереднім розплавленням островкового конденсату, мають малу площу контакту з поверхнею, що практично не розрізняється на зазначених підкладках (із-за близькості значень крайового кута змочування).

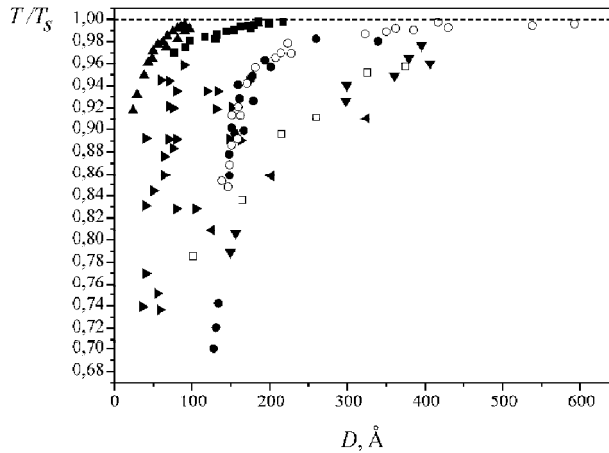


Рис. 1. Залежність температури плавлення частинок від їх розміру: для ■ — Sn [16], ▲ — Bi [22], ● — Pb [49], ▼ — In [5], □ — In [23], ◀ — In [26], ▶ — Pb [46] на С — підкладці; ○ — Pb [41] на SiO підкладці

Останнім часом для дослідження наноб'єктів розроблено досконаліші методи спостереження за поведінкою частинок при фазових переходах, як-от: темнопольної електронної мікроскопії, високороздільної електронної мікроскопії, диференціальної калориметрії, зворотного резерфордівського розсіювання та ін. Так, у більш пізній роботі [38] поведінку плавлення малих частинок Pb (менше 10 нм у діаметрі) вивчали вже *in situ* методом високороздільної електронної мікроскопії. Частинки свинцю препаратували безпосередньо в електронному

мікроскопі (JEM-2000FXV) у вакуумі  $1 \cdot 10^{-7}$  Па на аморфній вуглецевій підкладці. Експерименти показали, що частинки свинцю зазначених розмірів починають плавитися вже при  $180^\circ\text{C}$  (див. рис. 1), у той час як температура плавлення масивного свинцю складає  $327,3^\circ\text{C}$ .

Методом калориметричних вимірів у роботі [33] досліджували нейтральні ізольовані олов'яні кластери розміром близько 500 атомів. Метод базується на застосуванні піроелектричної фольги як температурного датчика [24, 30]. Нейтральні кластери олова такого розміру генерувалися за допомогою молекулярного пучка. Отримані дані свідчать про зниження температури плавлення частинок Sn на  $125^\circ\text{C}$ .

Плавлення нанорозмірних острівців індію на підкладці  $\text{WSe}_2$  вивчали в роботі [43] з використанням збурених кутових кореляцій у поєднанні зі скануючою тунельною мікроскопією. Індій осаджувався на монокристал  $\text{WSe}_2$  зі швидкістю від 0,14 до 0,28 нм/с при температурі підкладки 300 і 193 К, у вакуумі  $10^{-8}$  Па. Одержані острівці являли собою нанорозмірні структури діаметром близько 5 і 100 нм, залежно від умов осадження. Виявлено зниження температури плавлення наноострівців індію зі зменшенням їх розміру (рис. 2).

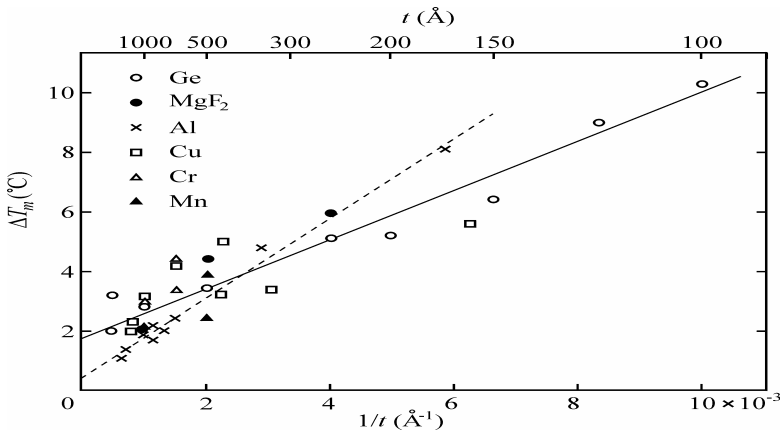


Рис. 2. Зниження температури плавлення для плівок Pb залежно від товщини (різні точки відповідають різним матеріалам підкладки, суцільна і пунктирна лінії — Pb/Ge і Pb/Al(/Ge) системам)

У роботі [31] повідомляється також і про зниження температури плавлення в несуцільних плівках індію завтовшки 0,1–100 нм на аморфній підкладці з нітриду кремнію. Плівки досліджували способом ультратонкої скануючої калориметрії. Зниження температури плавлення для частинок радіусом 2 нм складало понад 110 К. Ефект зниження температури плавлення зі зменшенням товщини характерний і для суцільних плівок. Отримано кількісні дані залежності температури плавлення від товщини плівок вісмуту на різних підкладках: склі, слюді і грані (001) NaCl (рис. 1). Виявлено, що температура плавлення плівок є неоднаковою на різних поверхнях. Це зумовлено впливом зміни поверхневої енергії, а також є наслідком різниці

структури плівок, одержаних на різних підкладках або при різних умовах конденсації. Останнє впливає на розвиненість поверхневого рельєфу плівки і середній розмір рідких крапель, що утворюються після розплавлення.

### **Зниження температури плавлення в шаруватих плівкових системах**

Перші прямі спостереження фазового переходу рідина–кристал у тришарових плівках відображено в роботі [42]. Досліджуваною багатошаровою плівковою системою слугувала однорідна плівка Pb завтовшки 2 нм, що знаходилася між двома аморфними плівками Ge. Тришарові плівки Ge/Pb/Ge препаратували термічним випаровуванням у вакуумі на підкладку зі свіжого сколу монокристала KCl при температурі 77 К. Плівки вивчали за допомогою просвічуючого електронного мікроскопа (ТЕМ Philips EM 300). Розмір частинок свинцю в такій шаруватій системі знаходився в області 2,5–25 нм. Ширина фазового переходу, що реєструвався за зміною інтенсивності зображення частинок у темному полі електронного мікроскопа, була постійною і складала близько 40 К. Тобто повне плавлення плівки свинцю відбувалося при температурі на 40 К меншій за температуру плавлення масивного Pb. Проведені в роботі [40] спостереження цілком узгоджуються з результатами, описаними в [44].

Зниження температури плавлення тонких плівок Pb завтовшки 10–100 нм, сконденсованих на різних матеріалах (Ge, Mg<sub>2</sub>, Al, Cu, Cr, Mn), відмічено і в роботі [25]. Дослідження проводили з використанням диференціальної скануючої калориметрії та *in situ* відпалу в електронному мікроскопі. Шаруваті плівкові системи препаратували у вакуумі  $7 \times 10^{-7}$  мм рт. ст., і загальна товщина досліджуваної системи складала 200 нм. Показано, що для всіх матеріалів, які виступали як матриця, температура плавлення тонких плівок Pb знижується зі зменшенням їх товщини (рис. 2).

### **Температура плавлення наночастинок у матрицях**

Завдяки виниклим останнім часом якісно новим теоретичним і практичним завданням у нанofізичі і нанотехнології величезний інтерес викликають системи, в яких легкоплавкий компонент впроваджений у більш тугоплавку матрицю. На практиці такі дисперсії одержують різними методами (імплантація, вакуумна конденсація, механічне здрібнювання з перемішуванням, наступними пресуванням і спіканням). При цьому найбільшу увагу дослідники зосереджують на системах, в яких компоненти, що мають вигляд частинок і складають матрицю, утворюють діаграму з практично повною відсутністю розчинності в твердому стані при наявності значної області розшарування в рідкому стані. Це зумовлено тим, що системи з рідкофазною областю незмішуваності становлять інтерес як для фундаментальних досліджень, так і різних практичних застосувань, особливо для цілей нанотехнології [32]. Насамперед це створення нових композитних матеріалів, що вирізняються підвищеною міцністю, легкістю, еластичністю або твердістю, електричними, магнітними й оптичними властивостями (наприклад, металевий каучук, середовища для

надщільного запису інформації, активні елементи для надпотужних лазерів і ін.), необхідних як для важкої промисловості, так і для електроніки, медицини, біології й енергетики.

Імовірно перші спостереження за зміною температури плавлення від розміру наночастинок, впроваджених у твердотільну матрицю, було проведено в роботі [35], де автори досліджували плавлення частинок In радіусом менше 20 нм в Al матриці. Дисперсії включень досягали швидким загартуванням сплаву Al–4,5 ат. % In високочистих компонентів (99,999%). Методом електронної мікроскопії виявлено епітаксію між алюмінієвою матрицею і частинками індію та встановлено, що температура плавлення включень, які знаходяться в алюмінієвій матриці, підвищується зі зменшенням їх розміру. Показники про розмірне підвищення температури плавлення подано на рис. 3. Таку поведінку температури плавлення наночастинок In автори пояснюють наявністю епітаксії і, відповідно, незначним внеском енергії границі розділу Al–In у загальну енергію системи.

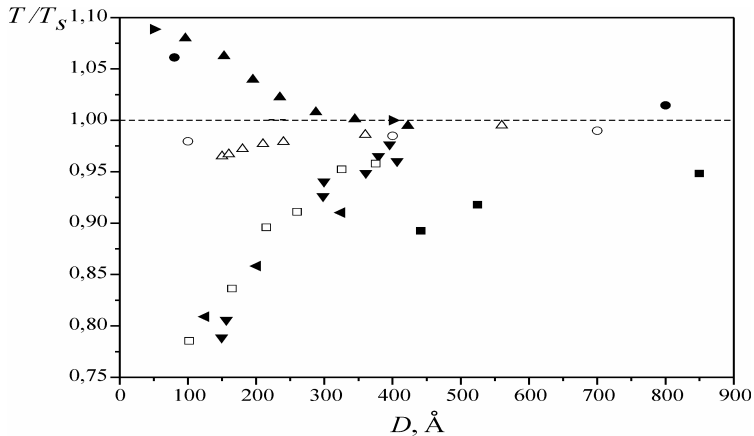


Рис. 3. Залежність температури плавлення частинок In від їх розміру:

- ▶ — [11], • — [36] — на C підкладці; ▲ — [17] — на SiO підкладці;
- ◀ — [46] — на Al підкладці; ▼ — [27] — на Ge підкладці; Δ — [28],
- — [8], ○ — [20] — в Al матриці

Аналогічний результат для плавлення мікронних (1–20 мкм) частинок In, впроваджених в алюмінієву матрицю, отримано в [6]. Зразки сплаву Al–16 мас. % In препарували за допомогою індукційного плавлення чистих (99,999%) компонентів. Методом диференціальної скануючої калориметрії виявлено, що частинки індію, впроваджені усередину зерна алюмінієвої матриці, плавляться з перегрівом 4 К, тоді як частинки, що знаходяться між зернами, мають температуру плавлення, рівну температурі плавлення масиву. Таку поведінку плавлення включень автори пов'язують з внеском енергії напружень, викликаной збільшенням об'єму частинок при плавленні.

За плавленням наночастинок In, впроваджених в Al матрицю, спостерігали і в роботі [12]. Частинки індію були імплантовані (100 — 250 кеВ In<sup>+</sup>) у (110) монокристал алюмінію у вакуумі 10<sup>-5</sup> Па. Методом зворотного

резерфордівського розсіювання встановлено, що дрібні частинки індію радіусом 4 нм плавляться при вищій температурі, ніж частинки радіусом 40 нм (рис. 3). Найбільший перегрів нановключень In становив 23 К ( $r = 4$  нм). Разом з тим виявлено, що кристалографічні осі включень індію відповідають [13] ГЦК осям, що вишиковуються з напрямком [14] алюмінієвої матриці, тобто маємо кореляцію між включеннями і матрицею.

Зміни температури плавлення наночастинок In і Pb в Al матриці залежно від способу приготування дисперсій вивчали і в роботах [7, 29]. Нанорозмірні включення In в Al матриці створювали двома способами: сплавленням або механічним дробленням. У першому випадку композитні сплави Al — 7 мас. % In і Al — 10 мас. % Pb одержували дуговим плавленням чистих (99,999%) Al з In і Pb у водоохолоджуваному тиглі в атмосфері аргону. У другому випадку зразки готували способом механічного дроблення чистих порошків Al, In і Pb, розмір частинок яких становив менше 25 мкм. Приготовлені зразки досліджували з використанням рентгенівської дифрактометрії, енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії, електронної мікроскопії і дифракційної скануючої мікроскопії. Експериментальні дані щодо зразків, отриманих сплавленням, показали, що середній розмір частинок In і Pb знаходився в діапазоні 5–45 нм. Крім того, виявлено, що індій і свинець мають орієнтаційне співвідношення з алюмінієвою матрицею, яке можна описати як  $(111)_{Al} \parallel (111)_{In,Pb}$  і  $[110]_{Al} \parallel [110]_{In,Pb}$ . Частинки включень являють собою усічені октаедри, обмежені  $(111)_{Al}$  і  $(100)_{Al}$  гранями матриці. За допомогою високороздільної електронної мікроскопії виявлено епітаксію між упровадженими частками й алюмінієвою матрицею. Дослідження зразків, одержаних механічним дробленням, показало, що розмір частинок зменшується зі збільшенням часу дроблення. У кінцевому підсумку зразок являв нанорозмірну суміш чистих фаз алюмінію й індію. Жодного ефекту сплавлення не зафіксовано навіть при дуже малих розмірах зерен. У результаті вивчення зразків обох видів за допомогою диференціальної скануючої калориметрії в [45] встановлено, що у випадку сплавлення компонентів наночастинок In і Pb плавляться при температурі, вищій за температуру плавлення масиву на 0–38 К, 11–40 К, відповідно; при механічному дробленні виявлено зниження температури плавлення включень In на 0–22 К, а для Pb — у середньому на 13 К (рис. 3 і 4).

Підвищення температури плавлення нановключень свинцю в різних металевих матрицях (Al, Cu, Ni) зафіксовано і в [11]. Нанорозмірні дисперсії Pb отримано загартуванням відповідних сплавів у співвідношенні Al–1,4 ат. % Pb, Cu–3,2 ат. % Pb, Ni–3 ат. % Pb. Електронно-мікроскопічні дослідження показали, що частинки Pb епітаксійно з'єднані з Al і Cu матрицями та є монокристалічними з формою усічених октаедрів з  $(111)$  і  $(100)$  гранями, тоді як у Ni матриці частинки мали форму усічених октаедрів зі згладженими кутами. Розміри частинок знаходилися в області 10–70, 25–210 і 30–120 нм для Al, Cu і Ni відповідно. Плавлення їх досліджували методом скануючої диференціальної калориметрії. Для Al і Cu матриці виявлено перегрів частинок на 103 і 125 К відповідно, тоді як для нікелевої жодного підвищення температури плавлення



наночастинок не було зафіксовано. Автори перегрів наночастинок пов'язують не з розмірною залежністю температури плавлення, а з формою самих частинок, тобто з епітаксіальним сполученням для Al і Cu матриці.

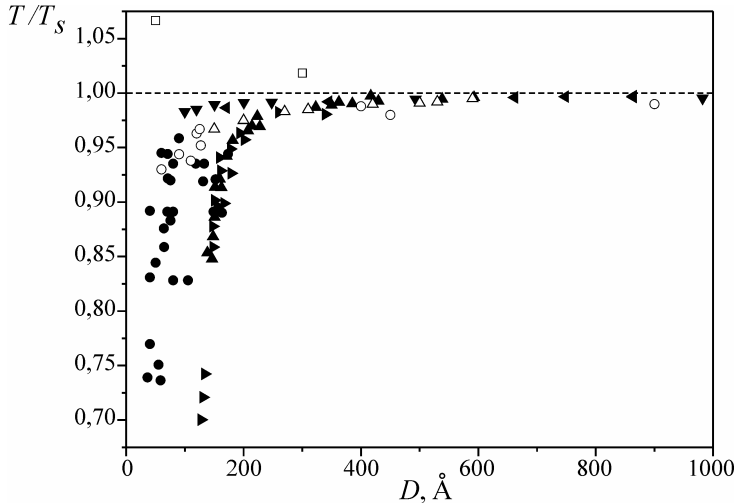


Рис. 4. Залежність температури плавлення частинок Pb від їх розміру:

- — [11], ● — [36] — на C підкладці; ▲ — [17] — на SiO підкладці;
- ◄ — [46] — на Al підкладці; ▼ — [27] — на Ge підкладці; Δ — [28],
- — [8], ○ — [20] — в Al матриці

Наночастинки Bi, впроваджені в квазікристалічну матрицю на основі алюмінієвого сплаву, вивчали в роботі [11]. Сплав  $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$  готували плавленням чистих металів в атмосфері аргону в електродуговій печі. Частилки вісмуту впроваджували сплавленням матриці з 10 мас. % Bi, і середній розмір частинок становив в основному 50 нм. Особливості плавлення досліджували методами диференціальної скануючої калориметрії і просвічуючої електронної мікроскопії. Al-Cu-Fe матриця залежно від температури відпалу виявляла різні властивості: при нагріванні вище 1073 К була квазікристалічною з ікосаедричним орієнтуванням, а при 873 К мала властивості мікрокристалічної матриці. Показано, що плавлення наночастинок Bi, впроваджених у Al-Cu-Fe матрицю, дуже залежить від природи границі розділу, тобто від структури матриці. Так, в ікосаедричній матриці значних змін у температурі плавлення вісмуту не відмічено, але невелика частина включень (близько 15%) плавилася при 553,5 К, і спостерігалася когерентність на границі частинка-матриця. Таким чином, встановлено підвищення температури плавлення на 9 К щодо температури плавлення для масиву. У мікрокристалічній же матриці виявлено зниження температури плавлення приблизно на 30 К (рис. 5).

Зміна температури плавлення включень Bi, впроваджених у склоподібну і кристалічну матрицю, досліджувалася також у [39]. Матриця являла собою сплав на основі алюмінію  $Al_{65}Fe_{20}Si_{15}$ . У кристалічній матриці підвищення температури плавлення для наночастинок вісмуту, на відміну від даних, одержаних

у роботі [47], не зафіксовано, і не було жодної когерентності на границі частинка–матриця. Для склоподібної аморфної матриці виявлено зниження температури плавлення, для частинок Ві розміром 5 нм воно складало близько 100 К.

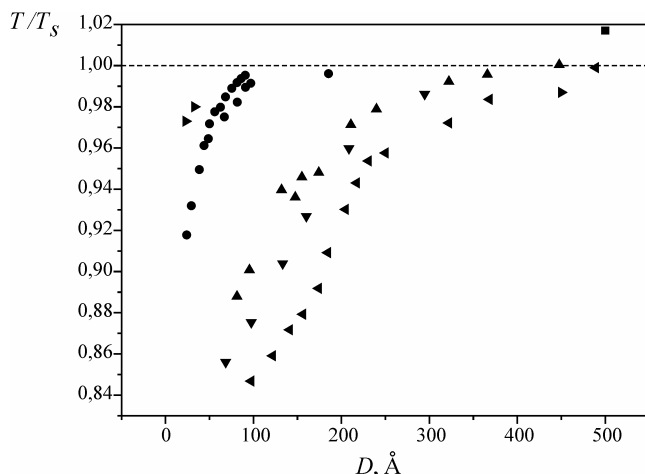


Рис. 5. Залежність температури плавлення частинки Ві від їх розміру:

- — [9] — на С підкладці; ◀ — [48] — на скляній підкладці;
- ▼ — [1,2] — на слюді; ▲ — [4] — на NaCl; ► — [37] — в Al матриці;
- — [34] — в  $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$  матриці

У роботі [16] порушується питання про зниження температури плавлення наночастинок Індію, впроваджених в Al матрицю. Зразки готували механічним змішуванням порошоків [22] індію й алюмінію в співвідношенні Al — 10 мас. % Індію. Дослідження проводили методом електронної мікроскопії, рентгенівської дифрактометрії і скануючої калориметрії. Виявлено, що температура плавлення наночастинок індію знижується зі збільшенням часу подрібнення порошоків, тобто зі зменшенням розміру частинки індію. Так, для наночастинок Індію, середній розмір яких складав 15 нм, температура плавлення порівняно з температурою плавлення масиву знижувалася на 13,4 К. За зниженням температури плавлення визначено кут змочування індієм алюмінію, він склав  $\theta \approx 124^\circ$ . Таку поведінку наночастинок Індію автори пояснюють потраплянням у суміш порошоків при механічному подрібненні домішок заліза і кисню, а також впливом напружень, що виникли в результаті цієї операції.

У роботі [26] методом диференціальної скануючої калориметрії вивчали вже цілий ряд легкоплавких металів (In, Sn, Bi, Pb), впроваджених в Al матрицю. Нанорозмірні частинки цих металів були гомогенно впроваджені в алюмінієву матрицю механічним дробленням суміші чистих порошоків. Встановлено, що температура плавлення їх значно менша від значень для масивних зразків, причому зниження температури плавлення обернено пропорційне розміру впроваджених частинок (рис. 3–6). На підставі цих результатів обчислено величину кутів змочування зазначеними металами Al матриці, що виявляються значно меншими за  $\rho/2$ . Так, для систем Al–Pb, Al–Bi, Al–In і Al–Sn кут змочування алюмінію легкоплавким компонентом складає, відповідно, 35, 40, 49 і  $58^\circ$ .

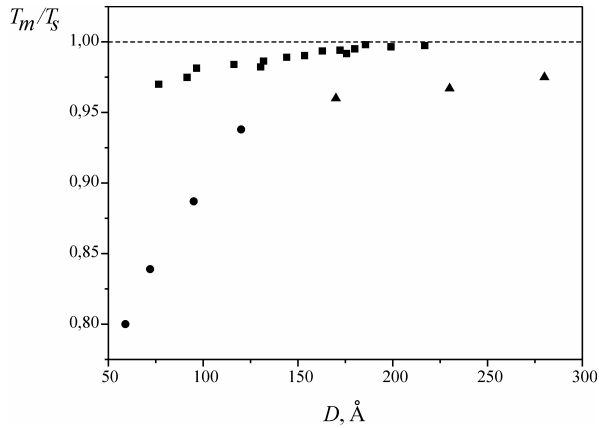


Рис. 6. Залежність температури плавлення частинки Sn від їх розміру:

■ — [49] — на С підкладці; ▲ — [5] і ● — [23] — в Al матриці

У роботі [46] досліджували плавлення наночастинок свинцю, впроваджених в аморфну і кристалічну матрицю зі сплаву  $\text{Al}_{75}\text{Cu}_{15}\text{V}_{10}$ . Композиційний сплав  $\text{Al}_{75}\text{Cu}_{15}\text{V}_{10}$  готували плавленням високочистих компонентів в індукційній печі в атмосфері аргону. Залежно від температури відпалу сплав був аморфним або мав кристалічну структуру. Потім його сплавили з 10 мас. % чистого Pb для впровадження легкоплавкого компонента в Au-Cu-V матрицю. Для реєстрації фазових переходів зразки досліджували методом диференціальної скануючої калориметрії; для визначення фаз використовували рентгенівську дифракцію і для прямого спостереження структури (in situ) — високороздільну просвічуючу мікроскопію (HREM). У результаті виявлено, що частинки свинцю і середнього розміру — близько 30 нм плавляться при температурі, нижчій за температуру плавлення масиву на 17 К в аморфній матриці і на 6 К — у кристалічній.

У роботі [41] автори повідомляють про розмірне зниження температури плавлення наночастинок Pb, впроваджених в Al матрицю (рис. 4). Об'єкти для дослідження готували високоенергетичним дробленням чистих Pb та Al гранул. Поведінку температури плавлення свинцю досліджували способами рентгенівської дифрактометрії і диференціальної скануючої калориметрії.

Зміни температури плавлення наночастинок Sn, впроваджених в Al матрицю, досліджувалися в роботі [38]. Впровадження олова здійснювалося шляхом іонної імплантації  $\text{Sn}^+$  в Al матрицю in situ в електронному мікроскопі. Отримані зразки вивчали, використовуючи електронну мікроскопію і зворотне резерфордівське розсіювання. Виявлено, що середній розмір наночастинок Sn, впроваджених в Al матрицю, складав приблизно 6 нм; при відпалі зафіксовано що температура плавлення наночастинок олова знижується зі зменшенням їх розміру (рис. 6).

Зниження температури плавлення для наночастинок In, впроваджених у Fe матрицю, за допомогою in situ нагрівання в електронному мікроскопі було виявлено і в роботі [33]. Зразки заліза (99,999%) з включеннями In розміром близько 50 нм одержували загартуванням розплаву Fe — 7 мас. % In. При відпалі їх виявлено зниження температури плавлення індію на 15 К порівняно

з температурою плавлення масиву ( $T_s \approx 429$  К). Отримані результати подано на рис. 3. З електронно-мікроскопічних даних визначено крайовий кут змочування індієм заліза, він складав  $\theta \approx 125^\circ$ .

Таким чином, з вищевикладеного випливає, що для наночастинок, впроваджених у твердотільну матрицю, характерне як підвищення, так і зниження температури плавлення порівняно з масивними зразками. Причому підвищення щодо частинок In, Pb, Bi існує, як правило, при епітаксіальному сполученні з матрицею. У протилежному ж разі спостерігається зниження температури плавлення.

### Об'єкти дослідження

Виходячи з поставленого завдання, об'єктами дослідження було обрано тонкі плівки металів In, Pb, Sn, Bi, що знаходяться між двома товстими плівками Al або Ge, які відіграють роль матриці. Такий вибір зумовлений наступними обставинами. Щодо вільних частинок, острівцевих і частково суцільних конденсованих плівок цих металів, то є кількісні дані про розмірне зменшення температури їх плавлення [24, 30]. Для бінарних фазових діаграм In, Pb, Sn, Bi з Al та Ge практично цілком відсутні відомості про розчинність у твердому стані з утворенням евтектики, близької за складом і температурою до відповідного легкоплавкого компонента [43]. Оскільки температура плавлення евтектики лише незначно відрізняється від температури плавлення легкоплавкого компонента, у літературі немає єдиної думки про їхні абсолютні значення.

Необхідно зазначити і таке. Загальним для всіх обраних бінарних систем з Al та Ge є утворення евтектики на основі більш легкоплавкого компонента (рис. 7). Можна чекати, що саме утворення евтектики в системі речовина плівки — матриця може виявитися визначальним у впливі на знак зміни температури плавлення плівок відповідного більш легкоплавкого компонента в матриці з Al та Ge. Про це, як уже відзначалося, свідчать наявні експериментальні дані [31] щодо зниження евтектичної температури в раніше досліджених конденсованих плівках деяких бінарних систем.

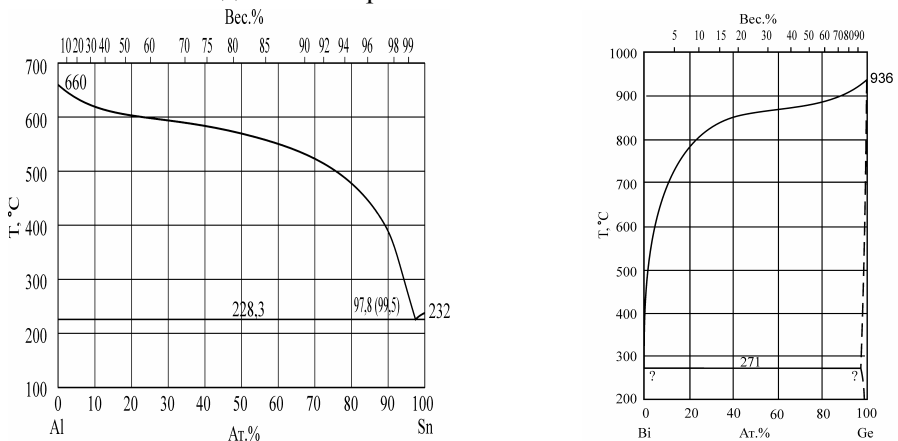


Рис. 7. Фазові діаграми систем Al–Sn та Bi–Ge [41, 44]

### Визначення температури плавлення евтектики

Видавалося найдоцільнішим для вирішення поставленого завдання послуговуватися контактним плавленням [25], застосовуваним для визначення евтектичних температур. Зазвичай контакт зразків з відповідних компонентів створюється механічним шляхом. Однак це не завжди ефективно, оскільки для прояву контактного плавлення необхідне забезпечення фізичного контакту на атомарному рівні. У зв'язку з тим у роботі [32] запропоновано для вивчення контактного плавлення застосовувати двошарові плівки відповідних компонентів, одержані у вакуумі їх послідовною конденсацією при випарюванні з незалежних джерел. Надалі такий підхід було використано при дослідженні контактного плавлення в ряді бінарних систем. Оскільки в даній роботі ставилося завдання однозначного визначення невеликих змін температури плавлення, то запропонований у [35] метод було модифіковано у диференціальний. Це дозволяє надійно відстежувати незначні ( $<0,2$  К) зміни температури плавлення тонких плівок легкоплавкого компонента за рахунок зміни їх товщини і впливу матриці щодо температури плавлення чистого легкоплавкого компонента.

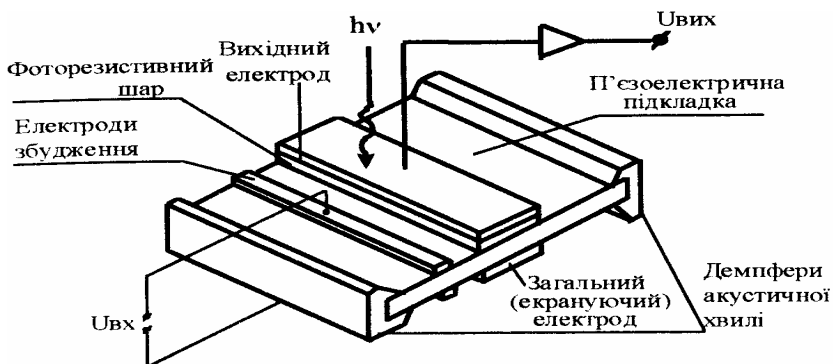


Рис. 8. Схема препарування шаруватих плівкових систем шляхом вакуумної конденсації

Було проведено кілька серій експериментів, що різняться розв'язуваними конкретними задачами, але схема яких принципово подібна і полягала в наступному (рис. 7). На поліровану підкладку з нержавіючої сталі завширшки 30 мм, завтовшки 3 мм і завжовшки 150 мм конденсували у вакуумі  $\sim 1 \cdot 10^{-6}$  мм рт. ст. випарюванням з дуги плівку вуглецю завтовшки приблизно 200 Е. Це запобігало взаємодії матеріалу підкладки з дослідними шаруватими плівковими системами Al/Me/Al або Ge/Me/Ge. Потім без порушення вакууму на половину підкладки (по її ширині) з вуглецевою плівкою конденсували товсту (1000 Е) плівку Al і відразу ж на всю ширину підкладки наносили товсту плівку відповідного легкоплавкого металу. Для одержання плівок застосовували метали чистотою не нижче 99,999%, при цьому Al випаровували з вольфрамового дроту, а In, Sn, Bi і Pb — з молібденових човників. Товщину плівок контролювали за зміною частоти кварцового датчика. Зазначену послі-

довність нанесення шарів між підкладкою і випарниками забезпечувала система рухомих розділових екранів. Після припинення конденсації уздовж підкладки створювали перепад температур нагріванням одного кінця її вище приблизно на  $30^\circ$  від температури плавлення відповідного легкоплавкого компонента й охолодження другого кінця. Після певної витримки до встановлення стаціонарного розподілу температур уздовж підкладки, що контролювалося чотирма термопарами, розміщеними в отворах підкладки, нагрів вимикали й охолоджену підкладку разом з досліджуваними плівками виставляли на повітря. На всіх зразках у напрямку зростання температури візуально чітко спостерігається границя, що відповідає температурі плавлення легкоплавкого компонента. Це можливо завдяки тому, що In, Sn, Bi і Pb у рідкому стані не змочують вуглецеву плівку (кут змочування  $\theta \approx 130\text{--}150^\circ$ ) і після розплавлення металева плівка збирається в окремі сферичні краплі (рис. 9).

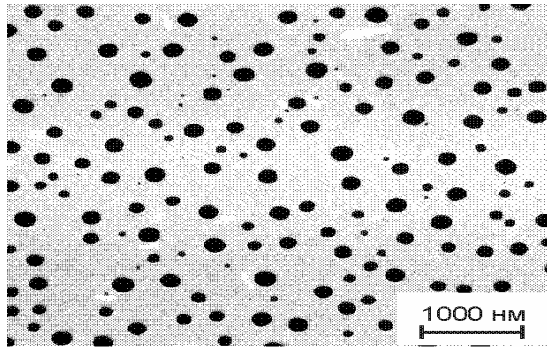


Рис. 9. Електронно-мікроскопічні знімки крапель, що утворилися після плавлення

Поряд на тій же підкладці (на іншій половині) по її ширині видно границю, що відповідає температурі контактного плавлення в шаруватій плівковій системі алюміній/легкоплавкий компонент. Знаючи розподіл температури уздовж підкладки і відстежуючи на одній і тій же підкладці взаємне розташування границь, що відповідають температурі плавлення легкоплавкого компонента (ця температура слугує для контролю абсолютних значень температури) і температурі контактного плавлення у відповідній плівковій системі, можна з достатнім ступенем надійності ( $\pm 0,2$  К) судити про знак і величину впливу алюмінію на температуру плавлення другого компонента.

Для дослідження структури шаруватих плівкових систем до і після плавлення застосовували оптичну й електронну мікроскопію, рентгенівську дифрактометрію.

### **Зміна температури плавлення нанорозмірних шарів In, Sn, Bi, Pb на поверхні та в матрицях Al і Ge**

Проведено експериментальні дослідження розмірної зміни температури плавлення в шаруватих плівкових системах Al-M і Ge-M (M = In, Sn, Pb і Bi), препаративаних шляхом термічного випаровування при послідовній конденсації

компонентів з незалежних джерел. Вибір об'єктів зумовлювався наявною в літературі неоднозначністю характеру і величини зміни температури плавлення в нанодисперсних системах у випадку, коли легкоплавкий компонент впроваджено в твердотільну матрицю, як правило, більше, ніж тугоплавкий. Отримані результати проаналізовано в рамках термодинамічного підходу.

### Визначення евтектичної температури в системах Al-M, Ge-M

Оскільки в літературі немає єдиної думки щодо абсолютних значень евтектичних температур евтектик, утворених легкоплавкими компонентами з Al і Ge, то насамперед було проведено серію експериментів. На підкладці з вуглецевою плівкою препарувували по всій довжині її однієї половини товсті двошарові плівки Al/M або Ge/M, а поруч, на іншій, — товсту плівку відповідного легкоплавкого металу. Підкладки з необхідними шаруватими системами зображено на рис. 10. Дослідження дозволили визначити з точністю не нижче 0,2 К відмінність значення належної евтектичної температури від температури плавлення легкоплавкого компонента.

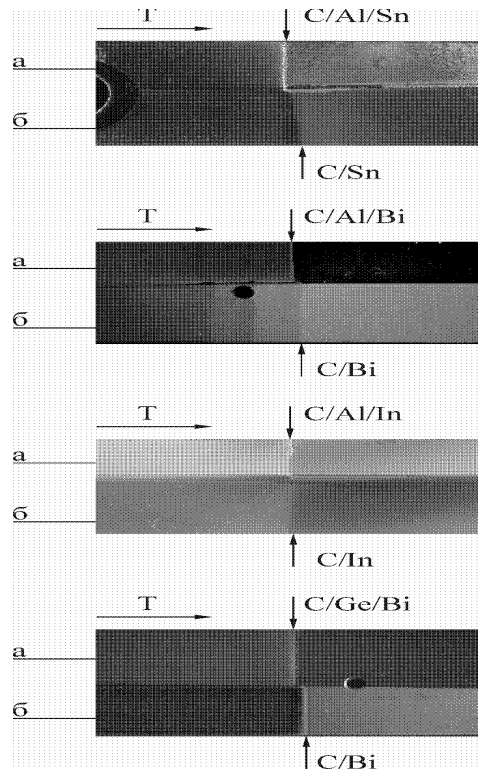


Рис. 10. Товсті плівки легкоплавких металів (б) на вуглецевому підшарі і на товстій плівці алюмінію або германію (а) на підкладці з градієнтом температур

Усереднені за 5–6-ти експериментами значення евтектичних температур для досліджуваних систем і наявні літературні дані подано в табл. 1.

Т а б л и ц я 1

## Температура контактного плавлення в плівкових системах Al-M і Ge-M

Система	Тип фазової діаграми	Евтектична температура, $T_e$ (°C)	
		експеримент	літ. дані [43, 04]
Al-In	<i>Евтектична з областю незмішуваності в рідкому стані</i>	155,6	156,4
Al-Bi		269,1	270
Al-Pb		325,3	327
Al-Sn	<i>Проста евтектика</i>	229,8	228,3
Ge-Bi		268,5	271
Ge-Pb		324,9	327

Видно, що застосування диференціальної методики дозволило уточнити значення евтектичних температур і, зокрема, знайти, що температура евтектик на основі легкоплавкого компонента в системах Al-In, і Ge-Bi не збігається, як вважалося дотепер, з температурами плавлення чистих легкоплавких металів, а розташовується трохи нижче них.

Експерименти проводили у вакуумі  $\sim 1 \cdot 10^{-6}$  мм рт. ст., коли в проміжку після закінчення конденсації Al і напочатку конденсації легкоплавкого металу на поверхні плівки алюмінію можливе утворення найтоншої плівки окислів, що може впливати на температуру контактного плавлення в плівковій системі Al/M. Для виключення цього досліджували системи Al/In. Суть полягала в наступному. На всю підкладку з нанесеним тонким шаром вуглецевої плівки конденсували спочатку товсту плівку індію, а потім на половину підкладки (по її ширині зверху) конденсували товсту плівку алюмінію, тобто змінювали послідовність одержання плівок Al і In. Ці досліди показали, що температура контактного плавлення в шаруватій плівковій системі Al/In і In/Al не змінюється. Про це переконливо свідчить фотографія підкладки із зазначеною плівковою системою на рис. 11.

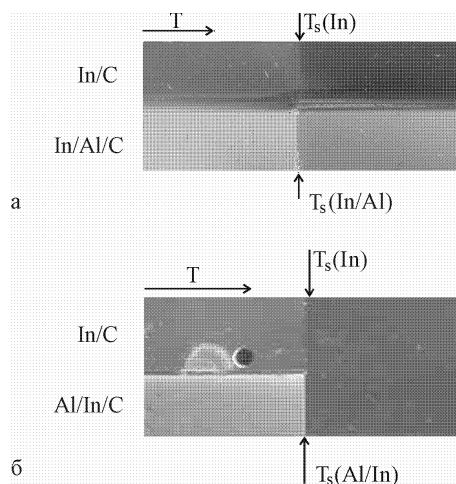


Рис. 11. Фотографія товстих плівок індію і двошарових плівок, отриманих при зміні послідовності конденсації алюмінію та індію на підкладках з попередньо нанесеними вуглецевими плівками



Відповідно до [5] аморфна нейтральна матриця не повинна впливати на зміну температури плавлення зразків малих розмірів, тобто вони повинні поводитися як вільні або такі, що знаходяться у вакуумі.

Це перевірялося спостереженнями за температурою плавлення (20–25 нм) тонких плівок олова завтовшки 250 Å, що знаходяться на вуглецевій плівці і між двома товстими вуглецевими плівками. Згідно з наявними результатами досліджень [6] кут змочування оловом аморфної вуглецевої підкладки складає  $152^\circ$ . Ці експерименти проілюстровано на рис. 12.

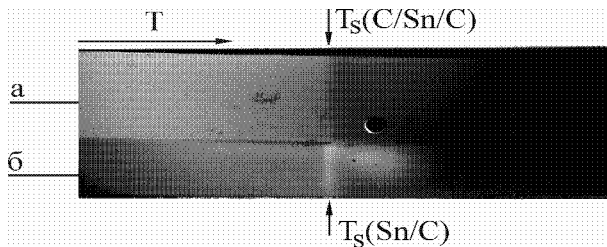


Рис. 12. Фотографія тонкої плівки олова на вуглецевій підкладці (а) і між двома шарами вуглецю (б) (товщина плівки 25 нм)

Як для плівки олова, що знаходиться на вуглецевій плівці, так і розміщеної між двома такими плівками, по всій ширині підкладки зафіксовано чітку лінійну границю, перпендикулярну до довжини підкладки, що відповідає температурі плавлення. Це свідчить про те, що нейтральна аморфна підкладка, яка не змочується (на рис. 13 зображено електронно-мікроскопічну фотографію профілю частинок олова, що утворилися після розплавлення плівки олова на вуглецевій підкладці), не впливає на температуру плавлення тонких плівок, і відповідне зниження її для таких шаруватих плівкових систем описується тим же виразом, що й для вільних плівок [5].

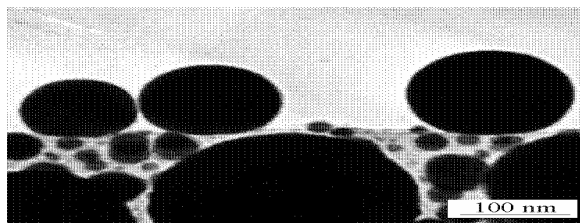


Рис. 13. Електронно-мікроскопічні знімки крапель олова, що утворилися після плавлення суцільних плівок на вуглецевій підкладці

Проведено рентгеноструктурні дослідження шаруватої системи після плавлення й охолодження до кімнатної температури на рентгенівському дифрактометрі Дрон-3М з використанням  $K_\alpha$  випромінювання міді. Значення параметра ґратки для In складають:  $a=0,4612$  nm,  $c=0,4935$  nm; для Al  $a=0,4049$  до плавлення та  $a=0,4609$  nm,  $c=0,4936$  nm для In,  $a=0,4049$  для Al після плавлення.

Отримані величини параметрів ґраток досліджуваних компонентів відповідають табличним даним для чистих металів, що свідчить про відсутність помітної розчинності компонент у шаруватих плівкових системах. Незначне зменшення параметра «с» для In після плавлення викликано ймовірно незначним розчиненням Al в In. Для прикладу, на рис. 14 наведено рентгенівський спектр для системи Ge-Bi до і після плавлення.

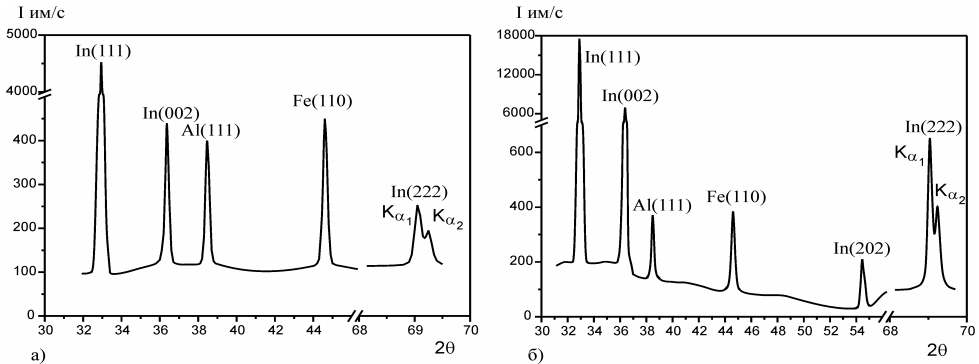


Рис. 14. Рентгеноскопічний спектр системи In-Al до (а) і після (б) плавлення

Таким чином, використання диференціального методу реєстрації температур плавлення дозволило із застосуванням товстоплівкових шаруватих систем уточнити евтектичні температури для евтектик на основі легкоплавкого компонента для бінарних систем In, Bi, Pb і Sn з алюмінієм і германієм.

### **Залежність температури плавлення в шаруватих плівкових системах Al/M/Al, Ge/M/Ge від товщини плівки металу M (Sn, Pb, Bi, In)**

Експерименти, де препарувували шаруваті плівкові системи з товстих плівок Al або Ge й легкоплавкого металу (M/Al або M/Ge) і тонкі металеві плівки різної товщини між товстими плівками Al або Ge (Al/M/Al або Ge/M/Ge), однозначно показали, що температура плавлення тонких плівок In, Sn, Bi і Pb у таких шаруватих системах знижується зі зменшенням їх товщини. Це добре видно з фотографії на рис 15.

Для фіксованих значень товщини плівок In, Sn, Bi і Pb відповідні величини зниження температури плавлення наведено в табл. 2.

Для з'ясування розмірної залежності температури плавлення в шаруватих плівкових системах Al/Me/Al і Ge/Me/Ge на одній підкладці препарувували кілька шаруватих плівкових систем, що відрізнялися лише товщиною шару Me. Такі досліді дали змогу простежити зміну температури плавлення залежно від товщини плівки Me. Так, на рис. 16 і рис. 17 подано фотографії підкладок з препаративними на них шаруватими плівковими системами Al/Sn/Al і Ge/Bi/Ge відповідно. Наведено також залежності зміни температури плавлення в таких системах від товщини плівки Me, побудовані на підставі цих експериментів.

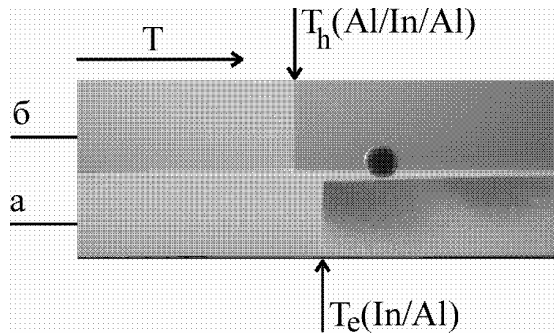


Рис. 15. Фотографія шаруваті системи Al/In з товстих плівок (а) і системи з плівки індію завтовшки 25 нм між товстими плівками алюмінію (Al/In/Al — б) на підкладці з градієнтом температури

Таблиця 2

**Температура плавлення в шаруватих плівкових системах**

Система	Експеримент		Для частинок в матриці [9, 48]		$\Delta T_h \cdot 3 \frac{h}{d}, (^\circ\text{C})$
	$h$ (нм)	$\Delta T_h$ ( $^\circ\text{C}$ )	$d$ (нм)	$\Delta T_d$ ( $^\circ\text{C}$ )	
Al/In/Al	25	3,5	15	16,9	17,5
Al/Bi/Al	20	5,0	22	14,6	13,6
	25	3,8			
Al/Pb/Al	30	3,0	13	20,5	20,7
Al/Sn/Al	20	3,0	17	12,1	10,6
Ge/Bi/Ge	40	7,0	—	—	—
Ge/Pb/Ge	20	5,0	—	—	—

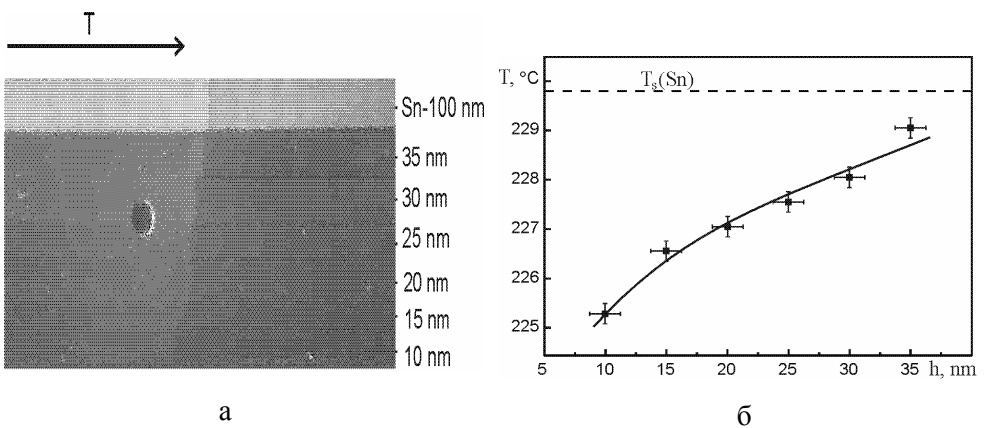


Рис. 16. Фотографія підкладки з шаруватими плівковими системами Al/Sn/Al при різній товщині плівки Sn (а) і відповідна залежність евтектичної температури  $T_e$  від товщини плівки олова  $h$  (б)

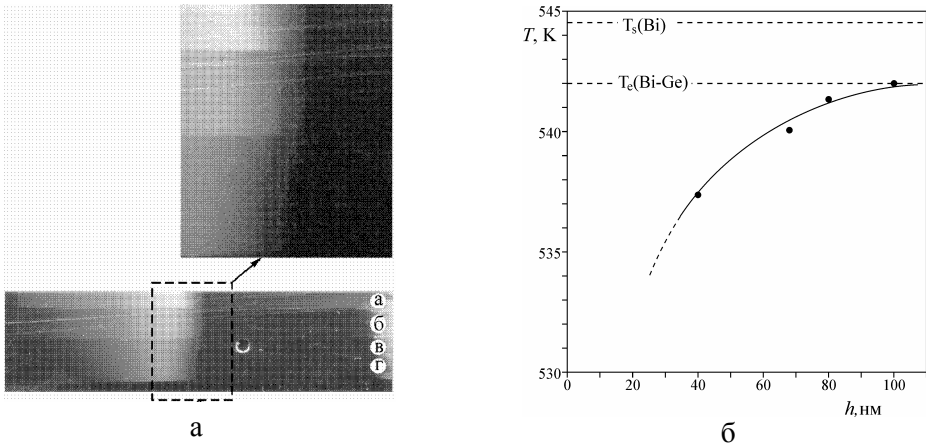


Рис. 17. Фотографія підкладки з шаруватими плівковими системами Ge/Bi/Ge при різних товщинах плівки вісмуту (а — 100 нм, б — 80 нм, в — 68 нм і г — 40 нм) (А) і відповідна розмірна залежність температури плавлення (Б)

Таким чином, дослідження шаруватих плівкових систем Al/Me/Al та Ge/Me/Ge (Me-In, Pb, Bi, і Sn), створюваних у вакуумі шляхом послідовної конденсації компонентів, що випаровуються з незалежних джерел, показали, як температура плавлення тонких плівок компонентів, що знаходяться між двома товстими плівками Al або Ge, знижується зі зменшенням їх товщини.

**Обговорення та узагальнення результатів**

Оскільки в роботі досліджувалися суцільні плівки в шаруватих плівкових системах Al/Me/Al та Ge/Me/Ge, то при обговоренні отриманих результатів та їх аналізу можна скористатися виразом (1). При цьому слід врахувати, що зміна поверхневої енергії при плавленні таких плівок визначатиметься різницею поверхневих енергій твердої і рідкої плівки на границі з алюмінієм, що у даному випадку є матрицею, тобто  $\Delta\Omega = \sigma_{ms} - \sigma_{ml}$  (тут  $\sigma_{ms}$  і  $\sigma_{ms}$  — поверхневі енергії границі розділу матриця — кристалічна плівка і матриця — рідка плівка відповідно).

Величини  $\sigma_{ms}$  і  $\sigma_{ms}$  можуть бути оцінені з розгляду умов рівноваги рідкої і кристалічної частинок на поверхні матриці (рис. 18) у припущенні незмінності крайового кута між підкладкою (матрицею) і частинкою при її плавленні, що при  $\theta < \pi/2$  мають вигляд

$$\begin{aligned} \sigma_m &= \sigma_{ms} + \sigma_s \cdot \cos\theta \\ \sigma_m &= \sigma_{ms} + \sigma_1 \cdot \cos\theta, \end{aligned} \tag{2}$$

де  $\sigma_m$  — поверхнева енергія матриці. Відповідно зміна поверхневої енергії при плавленні

$$\Delta\Omega = \sigma_{ms} - \sigma_{ml} = -(\sigma_s - \sigma_1) \cdot \cos\theta. \tag{3}$$

Через те що температура плавлення досліджуваних плівок зі зменшенням їх товщини знижується, то відповідно до виразу (1)  $\Delta\Omega > 0$ , отже, згідно з (3) кут  $\theta > \pi/2$ .

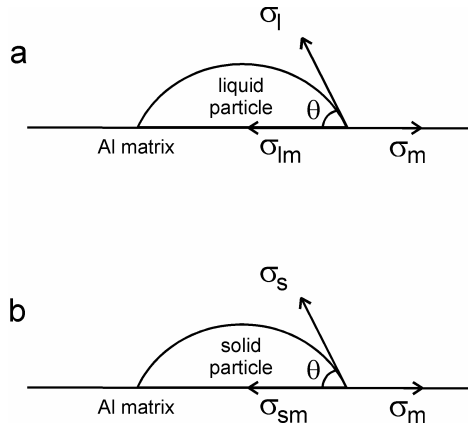


Рис. 18. Схематичне подання рівноваги рідкої (а) і твердої (б) частинок на поверхні твердої матриці

Тому для знаходження кута змочування використано співвідношення  $\Delta\Omega = (\sigma_s - \sigma_l) \cdot \cos(\pi - \theta)$ , в якому  $\Delta\Omega$  визначено за допомогою виразу (1) на підставі експериментальних даних, а  $(\sigma_s - \sigma_l)$  являє собою різницю питомих поверхневих енергій твердої і рідкої фаз при відповідній температурі плавлення, при якій обчислене значення  $\Delta\Omega$ . Ця різниця поверхневих енергій  $(\sigma_s - \sigma_l)$  для досліджених металів у широкому інтервалі температур наведена в роботі [29].

Виконані обчислення, результати яких для фіксованих товщин плівок наведено в табл. 3, дають значення кута  $\theta > \pi/2$ . Це підтверджують й електронно-мікроскопічні спостереження структури таких шаруватих систем після плавлення і безпосередні виміри кутів змочування (рис. 19). Отримані результати узгоджуються також з наявними літературними даними. Так, у роботі [49] наведено значення  $124^\circ$  для кута змочування індієм алюмінію.

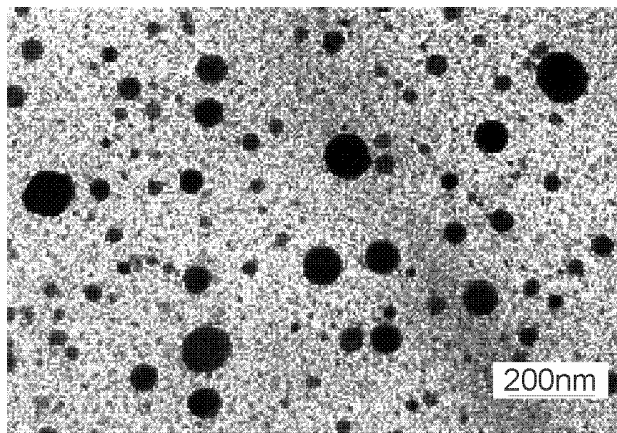


Рис. 19. Електронно-мікроскопічні фотографії крапель Bi, які утворилися в процесі плавлення суцільних плівок вісмуту завтовшки 25 нм в Al/Bi/Al системі

У зв'язку з одержаними значеннями кутів змочування  $\theta > \pi/2$  слід окремо зупинитися на аналізі результатів роботи [45], де досліджувалися плавлення і кристалізація наночастинок у суміші Al — 10% Me (Me — In, Sn, Bi, Cd, Pb), отриманій механічним здрібненням мікропорошків за допомогою сталевих куль. У результаті виконаних досліджень виявлено, що зі зменшенням розміру частинок усіх вищезазначених металів температура їх плавлення в Al матриці знижується (табл. 3).

Т а б л и ц я 3

**Результати аналізу для шаруватих плівкових систем Al/Me/Al**

Метал	$\Delta\Omega$ , ерг/см <sup>2</sup>	$(\sigma_s - \sigma_1)$ , ерг/см <sup>2</sup>	$\theta$ , град.	$\sigma_{sl}$ , ерг/см <sup>2</sup>	Літературні дані для металевих частинок в Al матриці			
					$\Delta\Omega$ , ерг/см <sup>2</sup>	$(\sigma_s - \sigma_1)$ , ерг/см <sup>2</sup>	$\theta$ , град.	$\theta_{визч}$ , град.
In	21,2	40	122	43,5	20,4	50	49	114
Pb	19,5	25	141	55	19,4	34	35	125
Sn	26,6	30	151	73	30	50	58	127
Bi	47,1	70	132	85	50,4	100	40	120
	45,0		130					

Для зіставлення результатів робіт з визначення знижень температури плавлення наночастинок In, Sn, Bi, Pb в алюмінієвій матриці [40] з результатами нашої роботи стосовно тонких плівок цих же металів, що знаходилися між двома товстими плівками Al, тобто в шаруватій плівковій системі Al/Me/Al, можна скористатися наступною обставиною. Відповідно до виразу (1) абсолютні зниження температури плавлення для нанозразків визначаються відношенням коефіцієнта форми зразка до його характерного розміру ( $k/d$ ) і величиною зміни поверхневої енергії зразка на границі з відповідним середовищем ( $\Delta\Omega$ ) при його плавленні. Тому для відношення зниження температури плавлення частинки діаметром  $d$ , що знаходиться в твердій матриці, до зменшення температури плавлення тонкої плівки тієї ж речовини товщиною  $h$  між двома товстими плівками з матеріалу матриці з урахуванням того, що коефіцієнт форми для сферичної частинки і плівки, як уже зазначалося, рівний, відповідно б і 2, можна записати вираз  $\Delta T_d/\Delta T_h = 3h/d$ . Обчислені за цим виразом величини зниження температури плавлення тонких плівок Me (In, Sn, Bi, Pb) між товстими плівками Al, що досліджувалися в роботі [11], містяться в табл. 2. Тут добре видно узгодження отриманих значень з результатами [27]. Про це свідчать також величини  $\Delta\Omega$ , одержані нами з виразу (1) за результатами дослідження плавлення частинок в Al матриці (табл. 3); у цій же таблиці подано значення  $(\sigma_s - \sigma_1)$  при відповідних температурах, необхідні для оцінки кута змочування.

Знайдені таким чином кути змочування для частинок в Al матриці виявляються більшими за  $\pi/2$ . Такий же результат отримано і для тонких плівок у плівкових системах Al/Me/Al. Ці дані вказують, що кут  $\theta > \pi/2$ .

Водночас наводяться значення кутів  $\theta < \pi/2$ , отримані в рамках припущення, що при плавленні частинки в матриці в рівновазі знаходяться три фази: тверда матриця, рідка і тверда фази речовини частинки. У цьому випадку відповідно до схеми (рис. 12 а)  $\Delta\Omega = \sigma_{lm} - \sigma_{sm} = -\sigma_{sl} \cdot \cos\theta$  (тут  $\sigma_{sl}$  — поверхнева енергія границі розділення кристал — власний розплав для частинки). Однак така рівновага в принципі не можлива, оскільки може реалізуватися за умови, що кристал не змочується цілком ( $\theta=0$ ) власним розплавом. Щодо металів, то кристал повністю змочується власним розплавом, тобто  $\theta=0$  і, відповідно, рідка фаза розподіляється рівномірною плівкою по границі матриці і кристалічної частинки. На електронно-мікроскопічних знімках (рис. 18 а) при дослідженні плавлення і конденсації острівцевих плівок при підвищених температурах спостерігалися б двофазні частинки, тобто такі, що складаються з рідкої і кристалічної фаз з відповідною границею розділення. Що стосується острівцевих чистих металевих плівок, то такі спостереження дотепер відсутні. Усі дані щодо чистих металевих частинок свідчать, що вони знаходяться або в рідкому, або у твердому стані. Відповідно, зміна поверхневої енергії при плавленні частинки в матриці повинна визначатися зміною поверхневої енергії на границі кристалічної і рідкої частинок з матрицею і може бути оцінена, як уже зазначалося, згідно з поданою схемою (рис. 18).

Усе викладене свідчить про те, що стосовно зниження температури плавлення тонкі металеві плівки в шаруватій плівковій системі Al/Me/Al і малі частинки відповідних металів в Al матриці поводяться подібно острівцевим плівкам на підкладках, які не змочуються, тобто окремим ізольованим частинкам, що утворюють з підкладкою кути змочування  $\theta \sim 120\text{--}130^\circ$ . У той же час отримано величини переохолодження при кристалізації наночастинок In і Pb в Al матриці значно менші, ніж при кристалізації частинок цих же металів на підкладках при куті змочування  $\theta > \pi/2$ . У роботі [28] показано, що при кристалізації металевих частинок на різних підкладках величина відносного переохолодження змінюється приблизно лінійно зі збільшенням кута змочування і наближається до  $\sim 0,4T_s$  при переміщенні його ближче до  $180^\circ$ . Відповідно до цих даних при куті змочування  $\sim 130^\circ$  для вісмуту величина переохолодження повинна складати  $\Delta T \sim 0,3T_s$ , що узгоджується зі спостереженнями для частинок Bi в Al матриці [7]. Істотно менші переохолодження при кристалізації частинок In, Pb і Sn в Al матриці [5], імовірно, зумовлені каталітичним впливом частинок заліза, що потрапляють у відповідні системи (до  $\sim 1,5\%$ ) у результаті тривалого здрібнювання суміші вихідних порошків за допомогою сталевих куль. На процес же кристалізації включення Fe, будучи інактивними щодо нього, не впливають.

Для якісного пояснення зниження температури плавлення залежно від товщини тонких плівок між двома товстими плівками Al та Ge у зв'язку з наявністю відповідних фазових діаграм зручно скористатися методом геометричної термодинаміки, де застосовуються відомі положення. Якщо в системі утворюється суміш практично чистих компонентів (повна нерозчинність), то вільна

енергія її залежно від концентрації знаходиться за правилом адитивності і зображується прямою. Якщо компоненти цілком розчинні один в одному при будь-яких концентраціях (необмежена розчинність), то концентраційна залежність вільної енергії зображується плавною безперервною кривою (для  $\partial^2 F / \partial x^2 > 0$ ), яка торкається своїми кінцями осей ординат. На рис. 20 подано вказані залежності для кристалічної і рідкої фаз компонентної системи з необмеженою розчинністю компонентів у рідкому стані і повною нерозчинністю у твердому. Для одержання фазової діаграми необхідно розглянути відносні положення таких кривих для рідкого і твердого стану при різних температурах. Суцільними лініями показано побудову діаграми стану типу проста евтектика, що утворюється в даному випадку.

Для малорозмірних зразків (малі частинки, тонкі плівки) необхідно враховувати поверхневу енергію, яку можна розглядати як додатковий внесок у вільну енергію. Це приведе до зсуву залежностей вільної енергії від складу, наприклад, для частинки радіуса  $r$  у розрахунку на одиницю об'єму в положення  $F_r = F + 3\sigma/r$  (штрихові лінії на рис. 20) або для плівки товщиною  $h$  у положення  $F_d = F + 2\sigma/h$ . Оскільки поверхнева енергія рідкої фази ( $s_l$ ) менша, ніж кристалічної ( $\sigma_s$ ), то за допомогою побудов (див. рис. 20 а) при фіксованому розмірі частинок утворюється фазова діаграма, зміщена в область нижчих температур порівняно з діаграмою для масивних зразків. Зсув діаграми буде тим більший, чим менший розмір частинок. На рис. 19 показано таку діаграму для випадку, коли частинки компонентів А і В мають фіксований розмір.

У реальних системах у твердому стані існує (хоч і незначна) розчинність речовини частинки в матриці. Крім того, відомо, що розчинність у малих частинках порівняно з масивними зразками більша. Зміни її в матриці і в малій частинці відображено на рис. 20, разом з тим показана рівновага системи, зокрема, знаходження частинки  $\beta$ -фази радіуса  $r$  і поверхневої енергії на одиницю площі  $u$  в рівновазі з матрицею  $\alpha$ . Показано також, що збільшення розчинності в малій частинці спричиняє зсув мінімуму на кривій вільної енергії  $F_r^\beta$  у бік великих концентрацій компонента матриці. Це приводить до того, що при рівновазі малої частинки з матрицею остання збагачена і речовиною матриці ( $X_r^\beta < X_\infty^\beta$ ). Оскільки  $\sigma$  позитивне, то завжди  $X_r^\alpha$  більше, ніж  $X_\infty^\alpha$ .

Таким чином, при зменшенні розмірів частинок, як впливає з рис. 21, матриця збагачується речовиною частинки, а частинка — речовиною матриці. Природно, що вказані процеси позначаються на зміні вільної енергії системи (матриця + частинка) і, відповідно, на зміні температури плавлення малих частинок і процесах їх кристалізації.

Отже, зниження температури плавлення в зазначених шаруватих плівкових системах проаналізовано в рамках термодинамічного підходу, що базується на врахуванні впливу і ролі відповідних міжфазних енергій при фазовому переході кристал — розплав та еволюції бінарної фазової діаграми плавкості зі зменшенням товщини плівки.



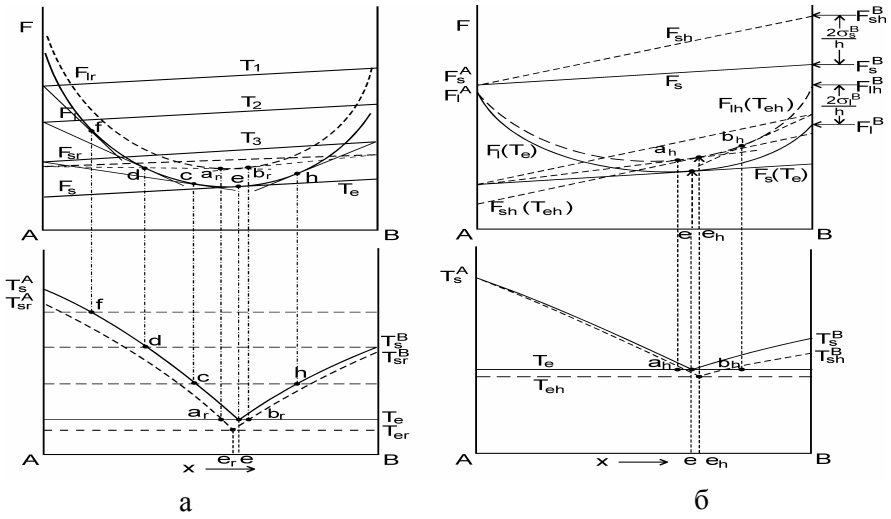


Рис. 20. Побудова фазової діаграми типу проста евтектика при повній нерозчинності компонентів у твердому стані для масивних зразків (суцільні лінії); для компонентів у вигляді частинок радіуса  $r$  (а — пунктирні лінії) і для випадку, коли один з компонентів (В) має вигляд тонкої плівки товщиною  $h$  (б — пунктирні лінії)

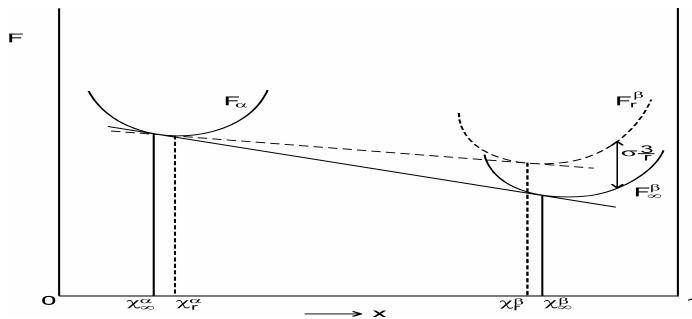


Рис. 21. До визначення меж розчинності для частинки  $\beta$  — фази радіуса  $g$  у матриці  $\alpha$

Дослідження шаруватих плівкових систем Al/Me/Al та Ge/Me/Ge (Me — In, Pb, Bi, і Sn), створюваних у вакуумі послідовною конденсацією компонентів, які випаровуються з незалежних джерел, показали, що температура плавлення тонких плівок компонентів, котрі знаходяться між двома товстими плівками Al або Ge, знижується зі зменшенням їх товщини.

Використання диференціального методу реєстрації температур плавлення дозволило із застосуванням товстоплівкових шаруватих систем уточнити евтектичні температури для евтектик на основі легкоплавкого компонента для бінарних систем In, Bi, Pb і Sn з алюмінієм і германієм.

Отримані результати порівняні з літературними даними з дослідження малих частинок In, Bi, Pb і Sn, впроваджених у твердотільну матрицю.

1. Барна А., Барна П., Пежа Е. Жидкоподобное поведение тонких конденсированных слоев индия при росте // В кн.: Рост кристаллов. М., 1968. Т.8. С. 124. 2. Богорош А. Т., Воронов С. А. Методы получения нанокристаллических материалов с заданными физико-механическими свойствами // Секция Д. Наноматериаловедение: технологии и материалы: Сб. докл. Международной конф. HighMatTech 2007. 15–19.10.07. Институт проблем материаловедения им. И.Н.Францевича НАН Украины. С. 280–282. 3. Богорош О.Т., Воронов С.О. Про нанокристалічні матеріали і технології їх отримання // В Зб.: Сучасні проблеми фізики твердого тіла. К., 2007. 4. Бойко Б. Т., Пугачев А. Т., Брацыхин В. М. О плавлении конденсированных пленок индия докритической толщины // ФТТ. 1968. Т. 10. С. 3567. 5. 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 кн. Поверхностная диффузия и растекание. М., 1969. 6. Гладких Н. Т., Чижик С. П., Ларин В. И. и др. Переохлаждение при кристаллизации островковых пленок // Изв. АН СССР. Металлы. 1982. № 5. С. 196–211. 7. Гладких Н. Т., Кунченко А. В., Лазарев В. И., Самсоник А. Л., Сухов В. Н. Исследование диаграмм плавкости с использованием двухслойных пленок. Металлофизика и новейшие технологии. 1995. Т. 17. № 3. С. 54–60. 8. Морозов И. Д., Чижик С. П., Гладких Н. Т., Григорьева Л. К. Фазовый размерный эффект в высокодисперсных системах // ДАН СССР. 1978. Т. 243. №4. С. 917–920. 9. Палатник Л. С., Комник Ю. Ф. Исследование температуры плавления тонких конденсированных слоев Sn и Bi // ФММ. 1960. Т.9. С. 374. 10. 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. 11. Петров Ю. И. Физика малых частиц. М., 1982. 12. Хансен М., Андерко К. Структура двойных сплавов. 1962. Т. 1. С. 609. 13. Хансен М., Андерко К. Структура двойных сплавов. 1962. Т. 2. С. 610–1489. 14. Чижик С. П., Гладких Н. Т., Ларин В. И. и др. Размерные эффекты при смачивании в ультрадисперсных системах // Поверхность. Физика, химия, механика. 1985. № 12. С. 111–121. 15. Analysis of defects propagation in navigation electronic devices / A. Bogorosh, S. Voronov, S. Larkin, V. Karachium, N. Višniakov, J. Novickij, D. Ščekaturoviene // ISI MATERIALS, Vol.11, No.3, 2006. P. 12–17. 16. Bachelors T., Schäfer R. Binding energies of neutral silicon clusters // Chem.Phys.Lett. 2000. V. 324. P. 365–372. 17. Berman P. R., 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. Bogorosh A., Voronov S. and others. Diagnostics of defects in navigation electronics devices operating under extreme conditions / A., S. Larkin, V. Karachium, N. Višniakov, J. Novickij, D. Ščekaturoviene // ISSN 1648–7788 AVIATION, Vol. X, No. 1, 2006. P. 246–255. 19. Blackman M., Sambles J. R. Melting of very small particles during evaporation at constant temperature // Nature. 1970. V.226. P. 938. 20. Buffat Ph., Borel J.P. Size effect on the melting temperature of gold particles // Physical Review A. 1976. V.13. № 6. P. 2287–2298. 21. Coombes C. J. The melting of small particles of lead and indium // J. Phys. F: Metal Phys. 1972. V. 2. P. 441. 22. Dippel M., Maier A., Gimple V. et al. Size-dependent melting of self-assembled indium nanostructures // Phys. Rev. Lett. 2001. V. 87. № 9. P. 095505–1–095505–4. 23. Devaud G., Willens R. Observations of the melting transition in thin lead films // Physical Review Letters. 1986. V. 57. № 21. P. 2683–2685. 24. Dybkjær G., Kruse N., Johansen A., Johnson E., Sharholt-Kristensen L., Bourdelle K. K. Melting and solidification of small indium particles embedded in an aluminum matrix // Surface and Coating Technology. 1996. V. 83. P. 82–87. 25. Ehrhardt H., Weissmüller J., Wilde G. Size — dependent melting of matrix — embedded Pb — nanocrystals // Mat. Res. Society. 2001. V. 634. P. B8.6.1–B8.6.6. 26. Frenken J. W., Van der Veen J. F. Observation of surface melting // Phys. Rev. Lett. 1985. V. 54. P. 134. 27. Gladkikh N. T., Niedermayer R., Spiegel K. Nachweis großer Schmelzpunkts — erniedrigungen bei dünnen Metallschichten // Phys. Status solidi. 1966. V. 15. P. 181–192. 28. Gladkikh N. T., Niedermayer R. Nachweis großer Schmelzpunktserniedrigung des Silbers in dünnen Schichten. Kurznachricht der Academie der Wissenschaften in Göttingen. 1965. №16. P. 69–76. 29. Gladkikh N. T., Dukarov S. V., Sukhov V. N. Supercooling during metal crystallization under conditions close to weightlessness using island vacuum condensates. Z. Metall., 1996. V. 87. № 3. P. 233–239. 30. Goswami R., Chattopadhyay K. The superheating and the crystallography of embedded Pb particles in f.c.c. Al, Cu and Ni matrices // Acta Metall.Mater. 1995. V. 43. № 7. P. 2837–2847. 31. Goswami R., Ryder P., Chattopadhyay K. The melting and solidification of nanoscale Bi particles embedded in glassy and crystalline matrix // Phil. Mag. Lett. 1999. V. 79. № 7. P. 481–489. 32. Johnson E., Bahl C.R.H., Touboltsev V. S., Johansen A. Nanoscale Sn inclusions in Al structure and melting — solidification properties // Mat.Res. Society. 2000. V. 580. P. 177–182. 33. Malhotra A. K., Van Aken D. C. On the effect of matrix relaxation during the melting of embedded indium particles // Phil.Mag.A.

1995. V. 71. № 5. P. 949–964. 34. Mitome M. In-situ observation of melting of fine lead particles by high-resolution electron microscopy // Surface Science. 1999. V. 442. P. 953–958. 35. Ohashi T., Kuroda K., Saka H. In situ electron microscopy of melting and solidification of In particles embedded in an Fe matrix // Phil. Mag. B. 1992. V. 65, №5. P. 1053–1065. 36. Pawlow P. Über die Abhängigkeit des Schmelzpunktes von der Oberflächenenergie eines festen Körpers // Z. Phys. Chem. 1909. V. 65. № 5. P. 545–548. 37. Póczya J. F., Barna A., Barna P. B. Formation processes of vacuum deposited indium films and thermodynamical properties of submicroscopic particles observed by in situ electron microscopy // J. Vac. Sci. Technol. 1969. V. 6. P. 472. 38. Saka H., Nishikawa Y., Imura T. Melting temperature of In particles embedded in an Al matrix // Phil. Mag. 1988. V. 57. P. 895–906. 39. Schöer R. Melting of isolation tin nanoparticles // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 85. № 6. P. 1250–1253. 40. Schilling P. J., He J.-H., Ma E. EXAFS study of ball-milling elemental nanocrystalline powders // J. Phys. IV France. 1997. V. 7. P. C2-1221–C2-1222. 41. Sheng H.W., Lu K., Ma E. Melting and freezing behavior of embedded nanoparticles in ball-milled Al-10Wt% M (M-In, Sn, Bi, Cd, Pb) mixtures // Acta mater. 1998. V. 46. № 14. P. 5195–5205. 42. Sheng H. W., Xu J., Yu L. G., Sun X. K., Hu Z. Q., Lu K. Melting process of nanometre-sized In particles embedded in an Al matrix synthesized by ball-milling // J. Mater. Res. 1996. V. 11. № 11. P. 2841–2851. 43. Singh A., Tsai A. P. Melting behaviour of bismuth nanoparticles embedded in Al-Cu-Fe quasicrystalline matrix // Scripta Mater. 2001. V. 44. P. 2005–2008. 44. Singh A., Tsai A. P. Melting and solidification behaviour of lead nanoparticles embedded in amorphous and quasicrystalline matrices of Al-Cu-V // Jpn. J. Appl. Phys. 2000. V. 39. P. 4082–4087. 45. Skripov V. P., Koverda V. P., Skokov V. N. Size Effect on Melting of Small Particles // Phys. Status solidi (a). 1981. Vol. 66. P. 109–118. 46. Skripov V. P., Koverda V. P., Skokov V. N. Size Effect on Melting of Small Particles // Phys. Status solidi (a). 1981. Vol. 66. P. 109–118. 47. Stuckless J. T., Frei N. A., Campbell C. T. A novel single-crystal adsorption calorimeter and additions for determining metal adsorption and adhesion energies // Rev. Sci. Instrum. 1998. V. 69. № 6. P. 2427–2438. 48. Tsuboi T., Seguchi Y., Suzuki T. The melting temperature of thin lead films // Physical Society of Japan. 1990. V. 59. № 4. P. 1314–1321. 49. Wronski C.R.M. The size dependence of the melting point of small particles of tin // Brit. J. Appl. Phys. 1967. V. 18. P. 1731. 50. Zang M., Efremov M. Yu., Schiettekatte F. et al. Size-dependent melting point depression of nanostructures: Nanocalorimetric measurements // Phys. Rev. B. 2000. V. 62. № 15. P. 10549–10557.

УДК 655.366.72:667.633.26:681.62

**О. М. Величко, Р. А. Хохлова**

*Видавничо-поліграфічний інститут НТУУ «КПІ»*

## **ВПЛИВ КЛІМАТИЧНИХ УМОВ НА КОЛІРНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛАКОВАНИХ ВІДБИТКІВ**

*Встановлено зміни колірних характеристик лакованих відбитків під впливом кліматичних умов довкілля залежно від технологічних параметрів друкування і лакування.*

*The changes of colour descriptions of the lacquered imprints under influencing are set climatic terms of environment depending on technological parameters seals and varnishing.*

Лак як засіб оздоблення набув надзвичайного поширення. Нині завдяки різноманіттю технологічних процесів лакування, конструкцій друкарського та опоряджувального обладнання, композиційного складу лаків можна досягти ефектів вибіркового або суцільного блиску, поєднання блискучих і матових ділянок зображення, вкраплення металевих часточок тощо. Лакові шари повинні мати певні фізико-механічні і фізико-хімічні властивості, які забезпечували б стабільність колірних характеристик, глянцею, насиченості відбитка. До того ж і продукція піддається подальшій обробці — переміщенню механізованими