

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК ВБЛИЗИ ТОЧКИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ПЕРВОГО РОДА

*С. П. Чижик, Л. К. Григорьева, Р. Н. Куклин,
В. Н. Кузьмин*

В модели Ландау—Гинзбурга и приближении среднего поля изучены термодинамические свойства тонких металлических пленок вблизи точки фазового превращения первого рода, близкого к непрерывному. Численно проанализирован характер размерной зависимости температуры равновесного превращения, плотности поверхностной энергии, энтропии превращения и сопоставлен с имеющимися экспериментальными данными. Показано, что развиваемый в работе метод дает адекватное описание исследованных физических систем (сплошных и островковых пленок). В рамках модели установлены также границы устойчивости метастабильных состояний.

Тонкие пленки различных материалов обладают целым рядом уникальных свойств и находят все возрастающее применение в современных технике и технологиях. В последние годы исследователи уделяют большое внимание изучению особенностей фазовых переходов первого рода в тонких металлических пленках. До недавнего времени эти исследования имели преимущественно экспериментальный характер [1]. Был установлен эффект размерного смещения точек фазовых и полиморфных превращений, а для переходов жидкость—кристалл обнаружено размерное изменение температурного интервала устойчивости метастабильных фаз [2-4] и вида гистерезисных кривых. Было показано, в частности, что при переходе от массивного вещества к тонким пленкам температура плавления испытывает монотонное понижение с уменьшением толщины пленок (при условии достаточно высокой степени их чистоты) [1]. Установлено понижение поверхностной энергии при переходе от массивного вещества к тонкой пленке [5]. В [6] доказано существование жидкой фазы (воды) в порах смачивающей среды при температурах, намного ниже точки плавления в массивной фазе, и уменьшение скрытой теплоты превращения в тонких пленках.

В [8, 7] были выполнены первые теоретические исследования особенностей термодинамического поведения конечной системы при фазовом переходе первого рода. Авторами [7] в рамках модели Ландау—Гинзбурга было получено соотношение, выражающее размерную зависимость смещения точки фазового равновесия в пленке. В [8] изучен характер распределения упорядоченности по толщине пленки. Однако ряд важных вопросов остался неосвещенным. Это касается в первую очередь понимания особенностей размерной зависимости поверхностной энергии, скрытой теплоты превращения и др., а также изменения температурных интервалов существования метастабильных фаз (в частности, переохлажденного жидкого), установление пределов их существования. Указанные вопросы имеют большое значение для приложений (например, в проблемах адгезии тонких слоев разнородных материалов).

Целью настоящей работы является рассмотрение изменения термодинамических свойств тонких металлических пленок в рамках приближения

Ландау—Гинзбурга. Хотя данная модель довольно груба, не учитывает в явном виде дискретности кристаллической решетки, она, не претендуя на количественное описание, позволяет рассмотреть важные качественные соотношения между термодинамическими функциями и тенденции их изменений.

1. Постановка и решение задачи

Свободная энергия пленки вблизи кривой фазового равновесия может быть представлена в виде функционала, определенного на поле параметра порядка $\Phi(x)$. Предположим, что состояние неограниченной системы в окрестности точки превращения первого рода описывается плотностью неравновесной свободной энергии, имеющей вид функции

$$f(\Phi) = \frac{\tau}{2} \Phi^2 - \frac{1}{3} \Phi^3 + \frac{1}{4} \Phi^4, \quad (1)$$

где Φ — безразмерный параметр порядка, а τ — безразмерный параметр, зависящий от температуры системы. Выражения вида (1) используют для описания фазовых превращений первого рода, близких к непрерывному переходу. В частности, оно применимо для описания превращения жидкость—кристалл в металлах, протекающего с незначительным изменением удельного объема и малой скрытой теплотой λ ($\lambda < kT_m$, T_m — температура плавления) [9]. Допуская, что коэффициент при члене, пропорциональном Φ^2 , обращается в нуль при приближении к спинодали, соответствующей максимальному переохлаждению неупорядоченного состояния системы, предположим следующий вид зависимости τ от температуры T

$$\tau = \frac{\alpha(T - T_0)}{T_0} \frac{v}{u^2}, \quad (2)$$

где T_0 — температура максимального переохлаждения; α , u , v — параметры обычного разложения Ландау [7, 8]. Разложение указанного вида использовалось в [10].

Условие обращения в нуль первых двух производных по функции (1) позволяет найти интервал устойчивости метастабильных состояний системы ($\tau_0 = 0$, $\tau' = 0.25$). С учетом вышесказанного представим свободную энергию пленки, отнесенную к единице поверхности, в виде

$$F[\Phi] = l \left\{ \int_0^1 dz \left[f(\Phi) + \frac{1}{2l^2} \left(\frac{d\Phi}{dz} \right)^2 \right] + \frac{1}{l} [\delta(z) f_0(\Phi_0) + \delta(1-z) f_1(\Phi_1)] \right\}, \quad (3)$$

z — поперечная координата, отсчитанная от центра пленки; l представляет отношение толщины пленки L к комбинации параметров Ландау—Гинзбурга $(cv/u^2)^{1/2}$ — корреляционной длине L_0 . $f_0(\Phi_0)$, $f_1(\Phi_1)$ — изменение плотности поверхностной энергии при фазовом переходе, которая берется также в виде разложения по поверхностным значениям Φ_0 , Φ_1 ,

$$f_i(\Phi_i) = h_i \Phi_i + \frac{\tau_{1,i}}{2} \Phi_i^2 \quad (i = 0, 1), \quad \tau_{1,i} > 0. \quad (4)$$

Параметр h_i учитывает изменение атомного химического потенциала под влиянием внешней среды. Известно, что для чистых металлов межатомные расстояния первых 2—3 кристаллических плоскостей от границы испытывают незначительную релаксацию (менее 1—3 % [11]). Поэтому в дальнейшем полагаем $h = 0$. Параметр $\tau_{1,i}$ характеризует степень изменения атомных связей вблизи поверхности [12]. Минимизация функционала приводит к уравнению Эйлера

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} = \frac{\partial f}{\partial \Phi} \quad (5)$$

с граничным условием

$$-\frac{\partial \Phi}{\partial z} \Big|_{z=i} = \frac{\partial f_i}{\partial \Phi}, \quad (i=0, 1). \quad (6)$$

В дальнейшем рассматривается симметричный вариант задачи $f_0=f_1$. Вторая квадратура уравнения (5) имеет вид

$$\int_{\Phi_0}^{\Phi_{1/2}} \frac{d\Phi}{\sqrt{f(\Phi) - f(\Phi_{1/2})}} = \sqrt{2} l, \quad (7)$$

$\Phi_{1/2}$ — значение в центре пленки, определяемое путем решения (7). Уравнение (6) может быть представлено в виде

$$f(\Phi_{1/2}) = f(\Phi_0) - \frac{\tau_1^2}{2} \Phi_0^2. \quad (8)$$

откуда следует связь значений параметров порядка $\Phi_{1/2}$ и Φ_0 в центре и на поверхности пленки соответственно. Численное интегрирование уравнения (7) с учетом (8) позволяет установить вид зависимостей $\Phi_{1/2}(\tau, l)$.

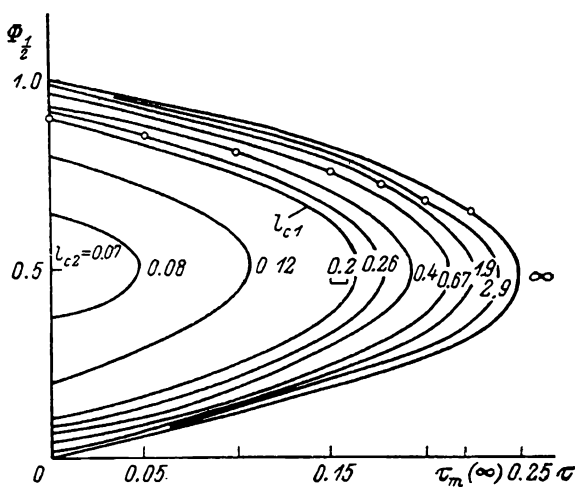


Рис. 1. Семейство решений уравнений (7), (8) в функции τ при различных значениях l (указаны цифрами).

На рис. 1 представлено семейство кривых, изображающих множество решений уравнений (7), (8) — функции $\Phi_{1/2}(\tau, l)$, для непрерывного интервала температур τ и ряда значений толщин пленок l . Указанное множество охватывает как равновесные состояния, так и метастабильные, и неустойчивые. Термодинамически равновесные состояния соответствуют абсолютному минимуму свободной энергии, метастабильные — локальному. Неустойчивые отвечают локальному максимуму $F[\Phi]$. Равновесная точка τ_m фазового перехода находится из условия равенства энергии упорядоченной и неупорядоченной фаз

$$F[\Phi] = F[0]. \quad (9)$$

Ее значения для различных l указаны кружками на рис. 1. Численным решением уравнения (9) установлен явный вид зависимости $\tau_m(l)$ (рис. 2). Кривые, изображенные на рис. 1, позволяют проследить изменение области устойчивости равновесных и метастабильных состояний при уменьшении толщины пленки.

Особенности термодинамического поведения тонких пленок в окрестностях точки фазового перехода по сравнению с массивным веществом объясняются увеличением относительной доли вклада поверхностной энергии в свободную энергию системы. Решение задачи показывает, что порядок на поверхности повторяет, хотя и в ослабленном виде ($\Phi_0 < \Phi_{1/2}$), порядок в центре пленки. Изменение характера решения становится значительным, когда толщина пленки приближается к значению $L_0 = (cv/u^2)^{1/2}$, определяемому параметрами разложения Ландау (3), имеющему смысл радиуса корреляции значений Φ в неупорядоченной фазе. Величина его может быть оценена из сопоставления рассчитанной зависимости $\tau_m(l)$ и экспериментальных данных. Смещение вниз температуры фазового перехода в тонких пленках является следствием граничного условия (6).

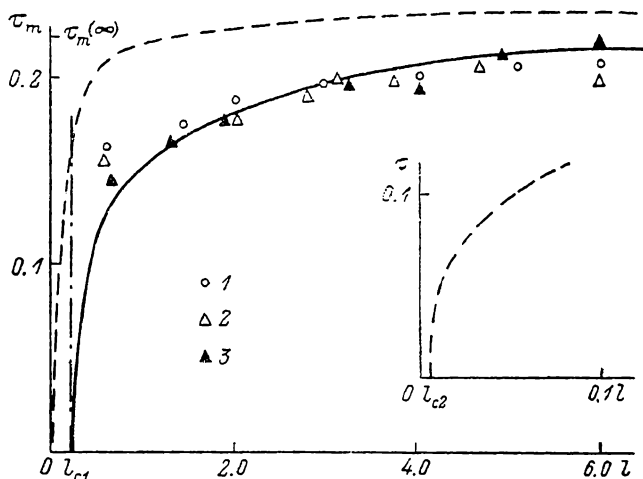


Рис. 2. Размерная зависимость температуры перехода.

Точки — экспериментальные данные температуры превращения жидкость—кристалл для сплошных пленок: 1 — олово, 2 — серебро, 3 — висмут.

Ослабление связей между атомами вблизи границы облегчает переход всей системы в неупорядоченное состояние. Для превращения кристалл—жидкость установлено, что температура плавления всегда понижается с уменьшением толщины металлических пленок. Результаты измерений размерной зависимости температуры плавления в пленках меди (1), серебра (2) и висмута (3) (рис. 2) хорошо укладываются на расчетную кривую, если положить $N_0 \approx 50 \text{ \AA}$.

Характер изменения температуры перехода от толщины $\tau_m(l)$ зависит от параметра τ_1 , входящего в граничное условие (экстраполяционной длины τ_1^{-1}). Однако предельное значение, до которого может уменьшаться температура плавления тонких пленок, определяется температурой спинодали массивного вещества $\tau_0(T_0)$.

Величина параметра τ_1 определяет значение первой критической толщины пленки l_{c1} ($l_{c1} = 0.2, 0.5$ при $\tau_1 = 0.02, 0.1$), для которой точка фазового перехода совпадает с температурой максимального переохлаждения. Пленки с толщиной, меньшей l_{c1} , не имеют равновесной точки плавления и, следовательно, их упорядоченное состояние может быть интерпретировано как метастабильное, перегретое (или неустойчивое). При $l \leq l_{c2}$ ($l_{c2} = 0.1, 0.23$ при $\tau_1 = 0.02, 0.1$) упорядоченное состояние тонких пленок неустойчиво. Неупорядоченная фаза обладает меньшей энергией в рассматриваемом температурном интервале. Эти выводы подтверждаются данными наблюдений фазового состояния высоковакуумных конденсатов различных металлов [2]. В момент зарождения конденсата, когда слой вещества на подложке очень тонок, оно пребывает в жидком состоянии

даже при низких температурах ($T < T_0 < T_m$). Следует отметить, что существование сплошной очень тонкой жидкой пленки на подложке возможно лишь при условии полного смачивания. При частичном смачивании, что встречается значительно чаще, для тонких жидких пленок термодинамически более устойчивым состоянием оказывается не сплошное покрытие подложки, а островковое. Термодинамические свойства тонких сплошных и островковых пленок подобны. Это следует, в частности, из данных измерений понижения температуры плавления от размера.

На рис. 2 высокотемпературная спинодаль изображена штриховой линией. Низкотемпературной спинодали соответствует линия $\tau=0$. Относительное уширение интервала устойчивости перегретого кристаллического состояния можно наблюдать по данным измерений гистерезиса плавление—кристаллизация в островковых пленках различной массовой толщины [13]. Результаты этих измерений показывают, что плавление более тонких пленок осуществляется в быстро увеличивающемся интервале температур.

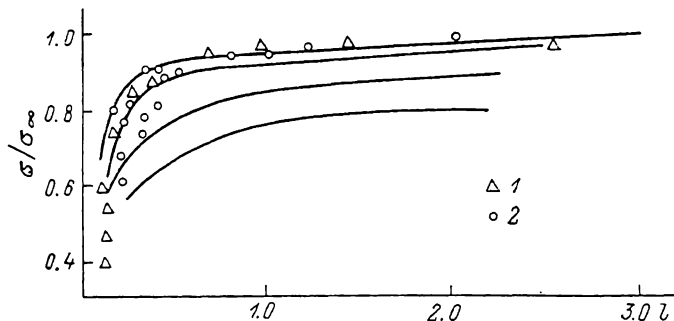


Рис. 3. Размерная зависимость поверхностной энергии.

Точки — экспериментальные данные, полученные на островковых пленках: 1 — золото, 2 — свинец.

На рис. 3 приведены зависимости поверхностной энергии от толщины пленки, полученные в результате численного расчета по формуле

$$\sigma = \tau_1 \Phi_{1/2}^2 + \sqrt{2} \int_{\Phi_0}^{\Phi_{1/2}} d\Phi [f(\Phi) - f(\Phi_{1/2})]^{1/2} + l [f(\Phi_{1/2}) - f(0.5 - \sqrt{0.25 - \tau})]. \quad (10)$$

Имеющиеся экспериментальные данные находятся в хорошем соотношении с рассчитанными кривыми. При сопоставлении теории и экспериментальных данных по размерной зависимости $\sigma(l)$ (рис. 3), так же как и выше (рис. 2), L_0 предполагалось равным 50 Å. Это указывает на взаимную внутреннюю согласованность предложенной выше интерпретации указанных явлений.

На рис. 4 представлена зависимость удельной величины скачка энтропии ΔS из неупорядоченного состояния в упорядоченное от температуры перехода. Для тонких пленок эта зависимость (кривая 1, рис. 4) рассчитывалась по формуле

$$-\Delta S = \frac{1}{2\sqrt{2}} \int_{\Phi_0}^{\Phi_{1/2}} \frac{\Phi^2 d\Phi}{\sqrt{f(\Phi) - f(\Phi_{1/2})}}. \quad (11)$$

Рост этой величины является следствием увеличения равновесного значения параметра порядка $\Phi_{1/2}$, имеющего место при понижении температуры. Для сравнения на рис. 4 (кривая 2) представлено также изменение плотности энтропии в массивном веществе при переходе из метастабильного в термодинамически устойчивое состояние в том же температурном интервале. Разупорядочивание, вызванное влиянием поверхности, приводит к понижению энтропийного скачка в пленке по сравнению с мас-

сивным веществом (в рассматриваемом случае при $\tau_1=0.02$ — это понижение не превышает 20 %).

Рассмотренная выше модель представляет интерес в плане осмысления трансформации характера превращения первого рода при изменении размерности системы. Нарушение трансляционной симметрии трехмерной системы в одном измерении, происходящее при непрерывном уменьшении толщины пленки, смещает точку фазового превращения, когда толщина сравнима с корреляционной длиной. По достижении определенного значения, выражаемого в единицах корреляционной длины, возмущение системы настолько сильно, что она утрачивает способность к фазовому пере-

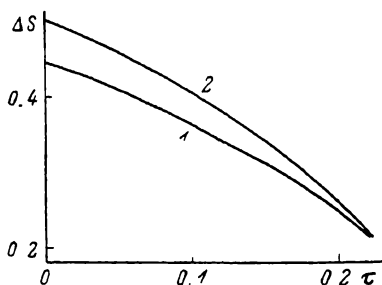


Рис. 4. Зависимость плотности энтропии при переходе первого рода от температуры.

ходу, так как становится невозможной ситуация, когда два состояния, упорядоченное и неупорядоченное, обладают равной энергией.

В рамках модели получает естественную интерпретацию наблюдаемая асимметрия зависимости от толщины пленки высокотемпературной и низкотемпературной спинодалей. Она является следствием одностороннего смещения точки перехода под разупорядочивающим воздействием границы.

Авторы выражают благодарность Э. Л. Нагаеву и В. Е. Зильберваргу за обсуждение работы и критику.

Л и т е р а т у р а

- [1] Комник Ю. Ф. Физика металлических пленок. М.: Атомиздат, 1979. 263 с.
- [2] Гладких Н. Т., Чижик С. П., Ларин В. И., Григорьева Л. К., Сузов В. Н. Изв. АН СССР, Металлы, 1982, № 5, с. 196—212.
- [3] Жданов Г. С. ФТТ, 1977, т. 19, № 1, с. 299—301.
- [4] Коверда В. П., Скоков В. П., Скрипов В. П. ФТТ, 1980, т. 22, № 6, с. 1901—1903.
- [5] Чижик С. П., Гладких Н. Т., Ларин В. И., Ларин В. И., Григорьева Л. К., Дукаров С. В., Степанова С. В. Поверхность, физика, химия, механика, 1985, № 12, с. 111—121.
- [6] Анисимов М. А., Танкаев Р. Ф. ЖЭТФ, 1981, т. 81, № 1 (7), с. 217—225.
- [7] Lipowsky R., Gompper G. Phys. Rev. B, Condens. Mat., 1984, vol. 29, N 9, p. 5213—5215.
- [8] Sornette D. Phys. Rev. B, Condens. Mat., 1985, vol. 31, N 7, p. 4672—4675.
- [9] Alexander S., J. McTague. Phys. Rev. Lett., 1978, vol. 41, N 10, p. 702—705.
- [10] Дежен П. Ж. Физика жидких кристаллов. М.: Мир, 1977. 213 с.
- [11] Nerijsko S. A., Pippel E., Woltersdorf J. Phys. St. Sol., 1980, vol. 61 (a), p. 469—475.
- [12] Binder K. Critical behaviour at Surface, Phase transition and critical phenomena, ed. Domb C., Lebowitz J. L. N. Y.: Acad. press, 1983, p. 2—135.
- [13] Скрипов В. П., Коверда В. П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей М.: Наука, 1984. 230 с.

ВНИПКТИ источников тока
Москва

Поступило в Редакцию
15 апреля 1987 г.
В окончательной редакции
17 ноября 1987 г.