

Міністерство освіти і науки України
Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

**ТЕМПЕРАТУРНА СТІЙКІСТЬ
ПЕРЕОХОЛОДЖЕНОЇ РІДКОЇ ФАЗИ
В КОНДЕНСОВАНИХ ПЛІВКАХ**

Монографія

Харків – 2019

УДК [536.42+532.64]:539.216.2

T 32

Рецензенти:

С. І. Тарапов – член-кореспондент НАН України, доктор фізико-математичних наук, професор, зав. відділом радіоспектроскопії Інституту радіофізики і електроніки імені О. Я. Усикова НАН України;

В. М. Береснев – доктор технічних наук, професор кафедри матеріалів реакторобудування та фізичних технологій фізико-технічного факультету Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна.

*Затверджено до друку рішенням Вченої ради
Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна
(протокол № 7 від 24 червня 2019 року)*

Температурна стійкість переохолодженої рідкої фази в конденсованих плівках : монографія / С. В. Дукаров, С. І. Петрушенко, С. І. Богатиренко, В. М. Сухов. – Харків : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2019. – 212 с.

ISBN 978-966-285-601-9

У монографії узагальнюються дослідження температурних меж існування переохолодженої рідкої фази компонентів нанодисперсних структур. Запропоновано оригінальні *in situ* методики дослідження переохолоджень під час кристалізації в нанодисперсних системах. Наведено результати багаторічних досліджень особливостей кристалізації частинок, які знаходяться на різних підкладках, або у складі шаруватих плівкових систем. Виявлено вплив взаємодії на межі розплав-підкладка (матриця), а також умов препарування зразків на величини граничних переохолоджень.

УДК [536.42+532.64]:539.216.2

Temperature stability of the supercooled liquid phase in condensed films : monograph / S. V. Dukarov, S. I. Petrushenko, S. I. Bogatyrenko, V. M. Sukhov. – Kharkiv : V. N. Karazin Kharkiv National University, 2019. – 212 p.

The monograph summarizes the studies of the temperature limits for the existence of a supercooled liquid phase of the components of nanodisperse structures. Original *in situ* methods for studying supercooling during crystallization in nanodispersed systems are proposed. The results of long-term studies of the features of crystallization of particles on different substrates, or as part of layered film systems are presented. The influence of the interaction at the melt-substrate (matrix) interface, as well as the conditions of preparation of the samples on the values of the limiting supercooling.

ISBN 978-966-285-601-9

© Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, 2019

© Дукаров С. В., Петрушенко С. І., Богатиренко С. І., Сухов В. М., 2019

© Дончик І. М., макет обкладинки, 2019

ЗМІСТ

| | |
|--|-----|
| Вступ | 5 |
| Розділ 1. Переохолодження під час кристалізації вільних частинок і острівцевих плівок | 13 |
| 1.1. Гомогенна та гетерогенна кристалізація | 13 |
| 1.2. Використання методу мікрооб'ємів для вивчення переохолодження при кристалізації металів..... | 21 |
| 1.3. Переохолодження при формуванні острівцевих вакуумних конденсатів | 27 |
| 1.3.1. Метод зміни механізму конденсації..... | 27 |
| 1.3.2. Вплив залишкових газів на переохолодження..... | 32 |
| 1.3.3. Граничне переохолодження під час кристалізації металів..... | 36 |
| 1.3.4. Розмірний ефект під час кристалізації малих частинок .. | 43 |
| 1.3.5. Переохолодження під час кристалізації неорганічних сполук..... | 51 |
| 1.4. Кварцовий резонатор як <i>in situ</i> метод визначення меж стабільності рідкої фази у системі «плівка – підкладка»..... | 55 |
| Розділ 2. Переохолодження у шаруватих плівкових системах | 67 |
| 2.1. Особливості фазових переходів у нанокompозитних матеріалах..... | 67 |
| 2.2. Фазові переходи «рідина – кристал» у багатошарових плівках..... | 75 |
| 2.3. Фізичні причини стрибків електричного опору в шаруватих плівкових системах..... | 127 |
| Розділ 3. Переохолодження під час кристалізації сплавів у конденсованих плівках | 133 |
| 3.1. Фазові переходи в частинках бінарних сплавів, впроваджених у більш тугоплавку матрицю..... | 133 |
| 3.2. Метод зміни механізму конденсації в дослідженнях переохолодження сплавів..... | 140 |
| 3.3. Використання методу кварцового резонатора для реєстрації переохолодження під час кристалізації сплавів | 147 |
| 3.4. Переохолодження під час кристалізації сплавів у шаруватих плівкових структурах..... | 163 |
| Висновки | 182 |
| Extended abstract | 185 |
| Література | 195 |

TABLE OF CONTENTS

| | |
|---|-----|
| Introduction | 5 |
| Chapter 1. Supercooling during crystallization of free particles and island films | 13 |
| 1.1. Homogeneous and heterogeneous crystallization..... | 13 |
| 1.2. Application of the method of microvolumes for the study of supercooling during the crystallization of metals | 21 |
| 1.3. Supercooling during the formation of island vacuum condensates . | 27 |
| 1.3.1. The method of changing of the condensation mechanism | 27 |
| 1.3.2. Residual gases effect on supercooling | 32 |
| 1.3.3. Limiting supercooling during the crystallization of metals | 36 |
| 1.3.4. Size effect during the crystallization of small particles..... | 43 |
| 1.3.5. Supercooling during the crystallization of inorganic compounds..... | 51 |
| 1.4. Quartz resonator as an <i>in situ</i> method for determining the stability limits of the liquid phase in a film – substrate system | 55 |
| Chapter 2. Supercooling in layered film systems..... | 67 |
| 2.1. Particularities of phase transitions in nanocomposite materials..... | 67 |
| 2.2. Liquid-crystal phase transitions in multilayered films | 75 |
| 2.3. Physical causes of electrical resistance jumps in layered film systems | 127 |
| Chapter 3. Supercooling during the crystallization of alloys in condensed films | 133 |
| 3.1. Phase transitions in particles of binary alloys embedded in a more refractory matrix..... | 133 |
| 3.2. The method of changing of the condensation mechanism in studies of supercooling of alloys | 140 |
| 3.3. Application of the quartz resonator method for measuring of the supercooling during alloy crystallization | 147 |
| 3.4. Supercooling during crystallization of alloys in layered film structures | 163 |
| Conclusion | 182 |
| Extended abstract | 185 |
| References | 195 |

Вступ

Вивчення фазових переходів є однією з основних задач термодинаміки. Виходячи з термодинамічних міркувань, температуру фазового переходу можна визначити як точку, в якій стають рівними вільні енергії двох фаз. Нагадаємо, що за можливості існування в системі декількох фаз стабільною буде та з них, яка має меншу вільну енергію за даної температури. Таким чином, вище і нижче цієї температури термодинамічно стабільними виявляються різні фази (рис. 1). Відповідно перехід від однієї фази до іншої має відбуватися у точці фазової рівноваги, в якій перетинаються температурні залежності вільних енергій обох фаз.

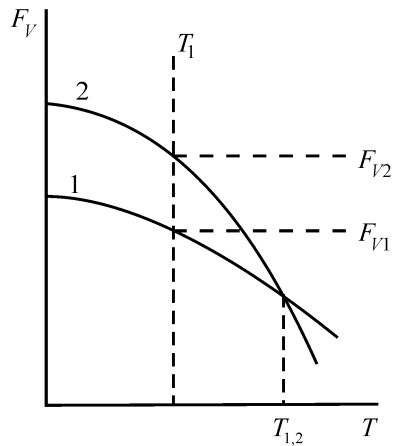


Рис. 1. Залежність вільної енергії фаз 1 і 2 від температури

Fig. 1. Free energy versus temperature for phases 1 and 2

Однак такий підхід, у якому враховується лише об'ємна складова вільної енергії, потребує удосконалення, оскільки поява в системі нової фази супроводжується виникненням межі розділу,

з якою пов'язана деяка надлишкова енергія. Завдяки цьому виникає енергетичний бар'єр, що перешкоджає утворенню рівноважної у даних умовах фази. Це, в свою чергу, зумовлює можливість існування метастабільних станів, за яких певна фаза існує в умовах, які відповідають термодинамічній стабільності іншої фази.

Одним з поширених явищ, пов'язаних з наявністю енергетичного бар'єру під час утворення нової фази, є переохолодження при кристалізації розплавів. У побуті це явище можна спостерігати на прикладі води під час кристалізації оболонки мильних бульбашок (їх кристалізація відбувається за переохолодження 10 К і навіть більше), а в промисловості воно широко використовується при виробництві аморфних матеріалів, яким притаманні унікальні технологічні властивості.

Відзначимо, що зазвичай створення масивних метастабільних матеріалів засноване на стратегії надзвичайно швидкого охолодження. Завдяки експоненціальному характеру температурної залежності швидкості дифузії, достатньо швидке охолодження дозволяє заморозити високотемпературні фази, які можуть залишатися в метастабільному стані необмежено довго.

Тенденцією останніх десятиліть є мініатюризація конструктивних елементів, широке промислове використання тонких плівок, різноманітних композитів та інших подібних наноструктур. Фізико-хімічні особливості властивостей таких об'єктів зумовлюють не лише прояв різних розмірних ефектів, але і легкість реалізації метастабільних станів. При цьому метастабільні стани виявляються можливими не через зниження інтенсивності дифузійних процесів (що спостерігається під час загартування), а завдяки наявності енергетичного бар'єру, пов'язаного з виникненням додаткових меж розділу при утворенні зародка нової фази. Існування нерівноважних фаз не тільки кардинально позначається на особливостях поведінки низькорозмірних структур, але і дозволяє створювати різні технологічні пристрої, дія яких заснована на наявності в системі переохолоджених або перегрітих фаз. Такими пристроями можуть бути різного роду ключі, елементи

пам'яті, датчики і перемикачі. Крім того, дуже цікавими з прикладної точки зору можуть бути унікальні ефекти міжчастинкової взаємодії, які проявляються в деяких переохолоджених рідинах за достатнього ступеня переохолодження [1, 2].

Не менш важливим вивчення явища переохолодження рідких металів і сплавів виглядає і в плані розробки технологій безсвинцевого паяння. Так, одним із шляхів подолання відносно високої температури плавлення багатьох безсвинцевих сплавів є використання високодисперсних паяльних порошків. Завдяки розмірному ефекту вдається цілеспрямовано керувати температурою плавлення частинок шляхом зміни їх розміру. Це дає змогу забезпечувати такі значення температур обробки елементів електронних схем, які допустимі виходячи з практичних міркувань [3]. Крім того, розмір частинок, за допомогою яких виконуються паяні з'єднання, є одним з факторів, які визначають можливість подальшої мініатюризації елементів сучасної електроніки. На сьогоднішній день паяльні порошки з розміром частинок на рівні кількох десятків нанометрів доступні в промислових масштабах. Однак саме малий розмір таких частинок є надзвичайно сприятливим для прояву в них явища переохолодження. Це, поряд з можливою зміною змочування в переохолоджених рідинах, має визначальне значення для різних технологічних процесів.

На сьогодні наявний значний обсяг експериментальних даних, що стосуються переохолодження у різних тонкоплівкових структурах та нанокомпозитних матеріалах. Для отримання зразків, придатних для вивчення переохолодження, розроблено багато експериментальних методик, а результати досліджень аналізуються у межах різних теоретичних підходів.

Експериментальне дослідження переохолодження включає в себе два аспекти. По-перше, потрібно максимально можливе очищення зразка від різного роду домішок, які складно прогнозованим чином змінюють властивості системи. По-

друге, необхідно власне зареєструвати момент фазового переходу в системі, що вивчається.

Необхідність отримання достатньо чистого для дослідження зразка впродовж довгого часу обмежувала прогрес у вивченні метастабільних станів. Зазвичай для очищення досліджуваних речовин, окрім стандартних технологічних процесів, застосовувались багаторазове переплавляння і перевипаровування, які поєднувались з проведенням експериментів у захисному середовищі. Однак надзвичайно висока чутливість метастабільних станів до наявності мікрочастинок нерозчинних домішок, які провокують кристалізацію, обмежує застосування цих методик. Досить ефективний підхід до створення зразків, придатних для вивчення переохолодження, був запропонований Тернбалом [4, 5]. Цей метод, що згодом отримав назву «метод мікрооб'ємів», полягає у наступному. Оскільки кількість частинок нерозчинних домішок у вихідній речовині обмежена, і за умови ретельного попереднього очищення їх частка мала у порівнянні з досліджуваною речовиною, за достатнього ступеня диспергування зразка можливе отримання окремих частинок, які взагалі не містять домішок.

Диспергування розплаву в роботах [4, 5] здійснювалося за допомогою потужного ультразвукового генератора. На сьогодні для реалізації методу мікрооб'ємів широко використовуються вакуумні конденсати і нанопористі структури, що насичуються речовиною, переохолодження якої досліджується.

Окремим завданням, вирішення якого необхідне для отримання максимальних переохолоджень, є зниження впливу тигля, який в цьому випадку виконує роль сторонньої домішки. Найбільш кардинальним вирішенням цієї проблеми є використання безконтейнерних методів електростатичної або акустичної левітації, а також проведення досліджень в умовах невагомості або вільного падіння. Частково це завдання може бути вирішене шляхом використання тигля, матеріал якого мінімально впливає на поведінку переохолодженої речовини. Так, результати великого комплексу досліджень вказують на те, що вплив тигля на ве-

личину переохолодження зменшується з погіршенням змочування його розплавом. Для контактних пар, у яких крайовий кут змочування перевищує 150° , тверда фаза фактично не впливає на переохолодження розплаву. Вдалим матеріалом, придатним для дослідження легкоплавких металів, є вуглець, а для більш тугоплавких речовин як тигель або підкладка можуть застосовуватися різні оксиди, які традиційно використовуються як керамічні матеріали.

Для реєстрації температур фазових переходів у попередньо очищених зразках можуть застосовуватися різні підходи. Так, кристалізація і плавлення зразка супроводжуються появою і зникненням дифракційних рефлексів від його кристалічної структури. Для реалізації методики визначення температур фазових переходів на основі цього явища широкого використання особливо в застосуванні до наноструктур набула *in situ* електронографія [3]. У масивних зразках і деяких нанокompозитах ефективними також виявляються рентгеноструктурні методики. Плавлення і кристалізація, як фазові переходи першого роду, можуть бути зареєстровані за поглинанням або виділенням прихованої теплоти фазового переходу, що може бути реалізовано методами диференціальної скануючої калориметрії.

Окрім розглянутих вище методик, які певною мірою можна віднести до прямих методів визначення температур фазових переходів, широке використання мають непрямі підходи. Так, плавлення або кристалізація можуть бути зареєстровані за зміною оптичних властивостей середовища. Великий комплекс досліджень, зокрема таких, що стосуються вивчення переохолодження легкоплавкого компонента в пористих матеріалах, базується на застосуванні ультразвуку, особливості поширення якого в твердих і рідких тілах виявляються суттєво різними. Також низку досліджень переохолодження в шаруватих плівкових системах виконано за допомогою вивчення температурної залежності електричного опору зразків. Ці дослідження базуються на стрибку опору бага-

тошарової плівки, який супроводжує плавлення або кристалізацію легкоплавкого компонента.

Окремо варто відзначити метод зміни механізму конденсації, за допомогою якого отримана велика кількість унікальних результатів, що стосуються границь термічної стабільності рідкої фази в тонких плівках. Цей метод, розрахований виключно на використання вакуумних конденсатів, заснований на експериментально і теоретично підтвердженому припущенні про те, що температура зміни механізму конденсації від «пара – рідина» до «пара – кристал» відповідає граничній температурі існування переохолодженої рідкої фази. У свою чергу, визначення температури зміни механізму конденсації може бути виконане за морфологічними ознаками зразка шляхом електронно-мікроскопічних досліджень підкладки з осадженою плівкою.

Теоретичному аналізу процесів кристалізації переохолоджених розплавів також присвячено багато досліджень [6–9]. Розглядаючи особливості переохолодження в наноструктурах, дослідники зосереджуються на причинах, які забезпечують збереження рідкого стану вільних частинок нижче рівноважної температури плавлення і розмірній залежності величини переохолодження. Також вивчається вплив на температурні межі стабільності рідкого стану наявності твердої фази і тонкі ефекти на міжфазних границях.

Окрім суто прикладного аспекту, завдяки унікальним властивостям метастабільних розплавів дослідження переохолоджених рідин виявляється важливим і з загальнонаукової точки зору. Так, структура переохолоджених рідин визначається досягнутою величиною переохолодження [1]. Згідно з [10] від ступеня переохолодження залежать густина, теплоємність і поверхневий натяг води. Відповідно до [2] величина переохолодження, за якої відбувається кристалізація, може визначати морфологію зразка. Зокрема, при кристалізації в умовах граничного переохолодження, частинки вісмуту, що знаходяться на аморфній вуглецевій підкладці, мають неправильну форму,

характерну для речовини, що не перебувала в рідкому стані. У той же час для частинок, кристалізація яких відбувалася з меншим переохолодженням, характерна очікувана форма кульового сегмента. Згідно з [2], така поведінка пояснюється особливостями ближнього порядку в максимально переохолоджених рідинах. Результати багатьох робіт [11–16], згідно з якими переохолодження в системах типу «переохолоджена рідина – тверде тіло» визначається змочуванням твердої поверхні розплавом, вказують на важливість дослідження меж стабільності рідкої фази в таких системах для вивчення явищ, що відбуваються на інтерфейсах «тверде тіло – рідина».

Ця монографія, поряд з коротким оглядом термодинамічних уявлень, які використовуються для кількісного опису переохолодженого стану і кристалізації метастабільних розплавів, містить докладний розгляд і систематизацію багатьох експериментальних результатів, що стосуються особливостей кристалізації переохолоджених розплавів в різних умовах. Не претендуючи на загальність і охоплення всіх результатів, наявних в літературі, автори не розглядають методи створення переохолоджених розплавів, засновані на заморожуванні процесів кристалізації (які широко використовуються для створення аморфних матеріалів і, зокрема, металевих стекл), а концентрують увагу на переохолоджених системах, що знаходяться в метастабільному стані завдяки видаленню потенційних центрів кристалізації. Основні результати, представлені в цій роботі, отримані з використанням вакуумних конденсатів, які дають змогу не тільки забезпечити високу чистоту зразків, але і в більшості випадків автоматично реалізують метод мікрооб'ємів. В першу чергу розглядаються власні результати, що стосуються переохолодження при кристалізації легкоплавкого компонента в тонких плівках, отриманих методом вакуумної конденсації. З огляду на те, що багато експериментальних даних отримані з використанням унікальних авторських методик, викладення отриманих резуль-

татів за необхідності супроводжується описом особливостей проведення експерименту.

Автори вважають своїм обов'язком висловити щиру подяку О. О. Невгасимову за допомогу у підготовці графічного матеріалу. Також, окремо слід відзначити, що значний внесок у створення цієї монографії був здійснений Миколою Тимофійовичем Гладких, плодом дієвого керівництва якого став основний комплекс результатів, отриманих методом зміни механізму конденсації, і початок досліджень із застосуванням оригінальних *in situ* методик.