

ФОНОННЫЙ ВКЛАД В ПЛАВЛЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК. ЯМР ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФЕНИЛА

А.А. Чернов, В.И.Квливидзе, Е.Д.Дукова, Д.В.Баженов

Тонкая пленка расплава на поверхности кристалла на $\Delta T = 0,1 - 40\text{K}$ ниже точки T_0 плавления его объема $^{1-6}$ зафиксирована на дифениле. Толщина пленки оказалась $\propto \Delta T^{-1}$. Эффект объясняется дискретностью фононного спектра тонкой пленки.

Мы изучали образование пленок расплава дифенила ($T_0 = 343\text{K}$) на границе кристаллов дифенила с аморфным SiO_2 (аэросилом) методом ЯМР 6 . Образцы представляли собой смесь дифенила с разным количеством шариков аэросила, 200 \AA в диаметре. Смесь приготавливалась механическим растиранием дифенила с аэросилом – ввиду их плохой взаимной смачиваемости. Подсчет числа отдельных частиц аэросила по электронно-микроскопическим снимкам показал, что в образцах с весовым соотношением дифенил : аэросил = 3 : 1 удельная поверхность в 1,5 – 2 раза больше, чем в образцах с отношением 9 : 1. Контрольный образец представлял собой поликристаллический дифенил без аэросила. Смесь набивалась в стеклянную пробирку, помещавшуюся затем в ЯМР-спектрометр. Температура поддерживалась постоянной с точностью $\pm 0,2$ и $\pm 1 \text{ K}$ в спектрометре низкого и высокого разрешения, соответственно. На рис. 1 приведены производные сигнала поглощения при низком разрешении с контрольного чистого дифенила – кривая 1, и дифенила с аэросилом (3 : 1, $T = 338\text{K}$) – кривая 2. Широкие максимумы на кривых 1 и 2 обусловлены в основном мало-

подвижными протонами в кристаллах дифенила, а более узкий пик на кривой 2 – протонами в жидком дифениле. Интенсивность узкого сигнала растет по мере приближения T к T_0 (рис. 2). Узкий пик наблюдается уже при $T > 240\text{K}$, однако его интенсивность не меняется до $T = 300\text{K}$, и пик следует отнести за счет протонов в гидратной оболочке аэросила. Вычитая этот фон из спектров высокого разрешения и подсчитывая площади под широким и узким пиками, получаем отношение η числа молекул в жидкой фазе к их полному числу ($1,5 \lesssim \eta \lesssim 70\%$) при различных температурах $T = T_0 - \Delta T$. Отношение $\eta_{3:1}(\Delta T)/\eta_{9:1}(\Delta T) = 2$ с точностью до 20% для всех использованных температур (рис. 3, квадратные точки), что согласуется с оценками площади контакта дифенил-аэросил по данным электронной микроскопии.

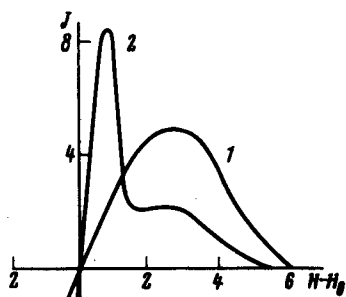


Рис.1.

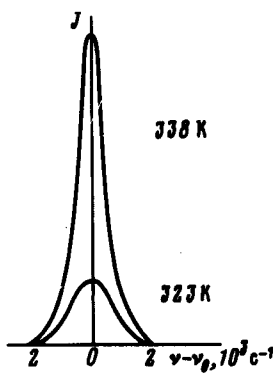


Рис.2

Рис. 1. Сигнал J ЯМР как функция напряженности магнитного поля $h - h_0$ в приборе низкого разрешения. Антисимметричная часть при $h - h_0 < 0$ не показана. 1 – поликристаллический дифенил без аэросила, 2 – смесь дифенил-аэросил (3 : 1), $T = 338\text{K}$. Узкий пик связан с подвижными протонами жидкого дифенила

Рис. 2. Пики высокого разрешения от жидкого дифенила при $T = 323\text{K}$ (a) и $T = 338\text{K}$ (б)

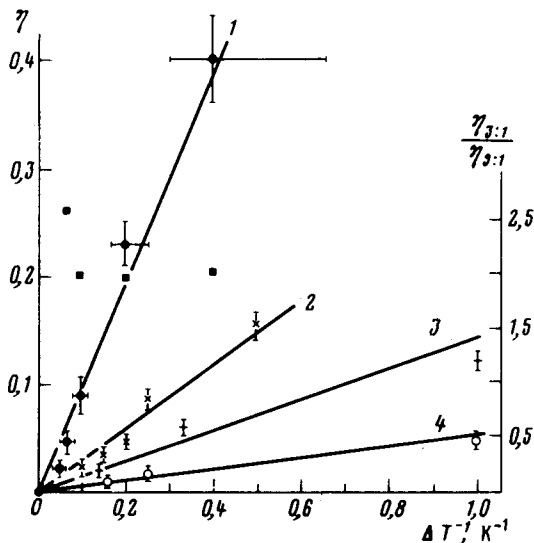


Рис. 3. Доля η жидкой фазы в образце ϵ зависит от обратного расстояния ΔT^{-1} до температуры плавления. Правая шкала и квадратные точки – отношение долей жидкой фазы в образце с отношениями дифенил-аэросил 3 : 1 и 9 : 1. Левая шкала: 1 – дифенил-аэросил, 2 – лед-аэросил, 3 – дисперсный лед, 4 – лед-фторопласт

При $\eta \approx 1$ области жидкой фазы должны сильно перекрываться, что отражается на характере зависимости $\eta(\Delta T)$. Поэтому на рис. 3 эта зависимость представлена до $\eta \leq 0,4$. Помимо дифенила, на рис. 3 приведены данные $\eta(\Delta T)$, полученные тем же методом для смесей льда с аэросилом, фторопластом, а также для мелкодисперсного льда⁶. Из всех испытанных координат наилучшее спрямление дают использованные при построении рис. 3 координаты $\eta - \Delta T^{-1}$. Пересчет доли жидкости η на среднюю толщину H пленки, окружающей каждый шарик аэросила, в приближении, не учитывающем перекрытия этих жидких оболочек,

чек, дает для дифенила $H = 106 \text{ \AA}$ для $T = 340,5\text{K}$, 75 \AA для 338K , 39 \AA для 333K , 24 \AA для 328K , 14 \AA для 323K .

Наблюдаемое "предплавление" могло бы быть обусловлено скоплениями примесей, снижающих точку плавления и локальными напряжениями, например, вокруг дислокаций. Люминесцентно-спектральный анализ дифенила показал, что примесей в нем $< 0,02\%$, и доля жидкости не может превышать $\sim 0,06\%$, если воспользоваться для оценки депрессии T_0 диаграммой состояния дифенил-антрацен (последний — наиболее типичная примесь в дифениле). Еще меньшее количество жидкой фазы ожидается по нашей оценке из-за образования жидких каналов вокруг дислокаций, даже если бы плотность последних была 10^6 см^{-2} . Подчеркнем, далее, что в отличие от образцов с аэросилом, контрольные образцы сигнала жидкой фазы не дают.

Установленная зависимость $\eta \propto \Delta T^{-1}$ значительно более сильная, чем $\eta \propto \Delta T^{-1/3}$, следующая из обычного предположения о действии молекулярных сил без учета запаздывания ⁷ и ряду измерений зависимости расклинивающего давления от толщины ⁸. Эти силы смещают химический потенциал пленки на $\delta\mu = A \Omega / H^3$, где $A \simeq 10^{-14} - 10^{-15} \text{ эрг}^9$, Ω — удельный молекулярный объем. Таким образом зависимость $\eta \propto H \propto \Delta T^{-1}$ связана с другими причинами. Мы обратимся к колебательной энергии, которая ранее в таком контексте не рассматривалась.

Коэффициент поглощения сдвиговых гиперзвуковых волн в жидкостях $\simeq 10^4 \text{ см}^{-1}$ ¹⁰, т. е. звуковые волны в пленках толщиной $\lesssim 1 \text{ мкм}$ претерпевают до затухания множество отражений, и вязкие поперечные моды можно рассматривать как не затухающие, особенно при малых продольных размерах L пленок (в нашем случае окружность шарика $L < 10^{-5} \text{ см}$). Поэтому мы рассмотрим дебаевскую модель изотропной твердой пленки с размерами $L \times L \times H$. В такой пленке собственные колебания представляют собой продольно-поперечные симметричные s и антисимметричные a волны Лэмба и горизонтально поляризованные поперечные волны t . Их спектры дискретны и состоят из ветвей $\omega_m^i = \omega_m^{(i)}(\kappa)$, где $i = s, a, t$, номер ветви $m = 1, 2, \dots$, а κ — модуль волнового вектора в плоскости пленки (x, y) . Расстояние по оси ω между ветвями $\simeq 2\pi c / H$, где c — скорость звука, растет с уменьшением H . При этом полное число разрешенных мод $M_i = \omega_D H / \pi c_i \simeq a / H$ уменьшается. Здесь $\omega_D \simeq 2\pi c / a$ — дебаевская частота, $a = \Omega^{1/3}$ — среднее межмолекулярное расстояние. Дискретность спектра уменьшает свободную энергию пленки и ее химический потенциал на $\delta\mu \propto \propto a / H$. Действительно, статистическая сумма по всем акустическим осцилляторам может быть заменена интегралом вдоль каждой из ветвей $\omega_m^{(i)}(\kappa)$, поскольку соседние собственные значения векторов k_x и k_y отличаются на $2\pi/L \ll 2\pi/H$. Сумма же по ветвям с разными m , т. е. разными k_z , отличающимися друг от друга как минимум на $2\pi/H$, должна быть найдена с точностью до членов $\propto a / H$. Поэтому свободная энергия F изолированной пластинки:

$$-F/T = (L^2/2\pi) \sum_{i=s,a,t} \sum_{m=1}^{M_i} \int_0^{\kappa_{Dm}^{(i)}} f(\hbar \omega_m^{(i)}(\kappa)/T) \kappa d\kappa, \quad (1)$$

$$f(x) = \ln[\exp(-x/2) / (1 - \exp(-x))], \quad M_i = \omega_D H / \pi c_i.$$

Волны s_m и a_m при $m \geq 1$ могут быть поставлены во взаимно однозначное соответствие несвязанным объемным поперечным (t), продольным (l) волнам, для которых

$$\kappa^2 + (\pi m / H)^2 = \omega^2 / c_{t,l}^2. \quad (2)$$

Волны s_0 и a_0 при $\kappa H \rightarrow \infty$ переходят в две релеевские, распространяющиеся со скоростью c_R вдоль обеих плоскостей пластины с законом дисперсии $\omega = c_R \kappa$. Таким образом, в (1)

можно перейти от s и a волн к t, l и R волнам. В этом приближении $i = t, l$ и

$$\int_0^{\kappa_D^{(i)}} f(\hbar\omega_m^{(i)}(\kappa)/T) \kappa d\kappa = (1/2)(T/\hbar c_i)^2 [\psi(x_D) - \psi(x_m^{(i)})] \quad (3)$$

$$\psi(x) = x^2/2 - x^2 \ln x - x^3/3, \quad x_D = \hbar\omega_D/T, \quad x_m^{(i)} = \pi\hbar c_i m / TH.$$

Подставляя (3) в (1) и используя сумматорную формулу Гаусса, после замены $s, a \rightarrow t, l, R$, получим при $T > \hbar\omega_D \equiv \theta$:

$$\delta\mu = - (3\Omega/8\pi H)(T/\hbar c_2)^2 \psi(\theta/T), \quad 3c_2^{-2} \equiv 4c_R^{-2} - c_l^{-2}. \quad (4)$$

Дебаевская частота также зависит от H :

$$\omega_D \simeq (6\pi^2/\Omega)^{1/3} c_3 - \pi c_3^3 / 4Hc_2^2, \quad 3c_3^{-3} = 2c_t^{-3} + c_l^{-3}. \quad (5)$$

Если заменить $s_0 + a_0 \rightarrow 2R$, то $3c_2^{-2} \equiv 2c_t^{-2} + c_l^{-2}$.

Подставляя (5) в (4), получим окончательно:

$$\delta\mu = - (9\pi\hbar c_3^3 / 8Hc_2^2) (T/\theta + 1/3). \quad (6)$$

В пленке на подложке или между двумя твердыми телами колебательный спектр пленки сужается — часть собственных волн коллективизируется с подложкой (вообще незатухающие волны вдоль пленки возможны лишь если $c_{t,l}$ меньше скоростей звука в подложке). Поэтому $|\delta\mu|$ будет несколько меньше, чем (6). Учитывая это множителем χ , зависящим от скоростей звука, получим из равенства химических потенциалов пленки и подложки:

$$H = (9\pi\chi\hbar c_3^3 / 8c_2^2 \Delta s \Delta T) / (T/\theta + 1/3). \quad (7)$$

Если энтропия плавления $\Delta s = 3 \cdot 10^{-16}$ эрг/К, $c_3^3 / c_2^2 = 1,5 \cdot 10^5$ см/с, $\theta = 100$ К, $T = 333$ К, $\Delta T = 10$, то (7) дает $H = 60 \text{ \AA}$, т. е. $\chi = 0,7$, поскольку на опыте $H = 40 \text{ \AA}$.

Напомним в заключение, что как (7), так и приведенная оценка, дают лишь вид зависимости $H(\Delta T)$ и порядок величин.

Авторам приятно поблагодарить В.И.Альшица и М.И.Каганова за обсуждение работы и Г.Ф.Копылову за помощь в электронно микроскопическом анализе образцов.

Литература

1. Ненов Д., Павловска А., Дукова Е., Стоянова В. Известия по химии на БАН, 1980, 13, 526.
2. Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С., Кузнецов В.А., Демьянец Л.Н., Лобачев А.Н. Современная кристаллография, т.3. М.: Наука, 1980.
3. Valeri S., Mantovani S., del Pennino V. Sol. State Comm., 1980, 35, 289.
4. Golecki I., Jaccard C. J. Phys. C, 1978, 11, 4229.
5. Stock K.D. Surface Sci., 1980, 91, 655.
6. Klvividze V.I., Kisselev V.F., Ushakova L.A., Kursaeв A.B. Surf. Sci., 1974, 44, 60; Бареп С.С., Квливидзе В.И., Курзаев А.Б., Соболев В.Д., Чураев Н.В. ДАН СССР, 1977, 235, 601.
7. Дзялошинский И.Е., Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. УФН, 1961, 73, 381.
8. Дерягин Б.В., Чураев Н.В. ДАН СССР, 1972, 207, 572.
9. Chernov A.A., Temkin D.E. Current Topics in Materials Science, ed. by E.Kaldis, H.J.Scheel. Vol.2. North-Holland, Amsterdam (1977) p.1.
10. Фабелинский И.Л. УФН, 1957, 63, 355.

Институт кристаллографии
Академии наук СССР

Московский
государственный университет
им. М.В.Ломоносова

Поступила в редакцию
4 августа 1983 г.