

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені В.Н. КАРАЗІНА

Мінєнков Олексій Олександрович



УДК 538.975

**ФАЗОВИЙ СТАН
ТА ДИФУЗІЙНА РУХЛИВІСТЬ КОМПОНЕНТІВ
НАНОРОЗМІРНИХ ПЛІВКОВИХ СИСТЕМ
Ag – Pd, Cu – Ni I Ag – Ge**

01.04.07 – фізика твердого тіла

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Харків – 2016

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Харківському національному університеті імені В.Н. Каразіна Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник:

кандидат фізико-математичних наук, с.н.с. **Кришталь Олександр Петрович**, Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна Міністерства освіти і науки України.

Офіційні опоненти:

доктор фізико-математичних наук, професор **Проценко Сергій Іванович**, Сумський державний університет Міністерства освіти і науки України, декан факультету електроніки та інформаційних технологій.

доктор фізико-математичних наук, професор **Зубарєв Євгеній Миколайович**, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут» Міністерства освіти і науки України, професор кафедри фізики металів та напівпровідників.

Захист відбудеться «13» травня 2016 р. о 13⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.051.03 Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна (61022, м. Харків, майдан Свободи, 4, ауд. ім. К. Д. Синельникова).

З дисертацією можна ознайомитись у Центральній науковій бібліотеці Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна за адресою: 61022, м. Харків, майдан Свободи, 4, а також на сайті фізичного факультету ХНУ імені В. Н. Каразіна. Режим доступу: http://physics.karazin.ua/ua/dis_zachyst.html.

Автореферат розісланий «11» квітня 2016 р.

Учений секретар

спеціалізованої вченої ради



О. В. Шурінова

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Нанoeлектроніка та нанотехнології, що активно розвиваються в наш час, передбачають вирішення нездійсненого, на перший погляд, завдання. Воно полягає у поєднанні стабільності і довговічності пристроїв на основі нанорозмірних об'єктів з унікальністю фізико-хімічних властивостей наносистем, які не характерні для макроскопічних матеріалів. За останні роки з'явилась велика кількість наукових праць, присвячених вивченню фізичних властивостей нанодисперсних систем. При цьому більшість особливостей їх структурного і фазового стану прийнято пояснювати або збільшенням співвідношення між кількістю «поверхневих» і «об'ємних» атомів, тобто зростаючим внеском поверхневої енергії в загальну вільну енергію системи, або проявом квантових ефектів. Одним з найбільш відомих розмірних ефектів є зниження температури плавлення об'єктів при зменшенні їх характерного розміру. Іншим важливим параметром, що визначає довговічність і стабільність приладів і пристроїв на основі нанорозмірних систем, є кінетика дифузійних процесів, що протікають в них. Виявлено, що дифузійна активність в нанодисперсних системах значно зростає в порівнянні з макроскопічними зразками.

Вплив характерного розміру системи на температуру утворення рідкої фази і дифузійну активність наноматеріалів досить добре відображено в літературі тільки для однокомпонентних систем. У той час як для багатоконпонентних і, зокрема, для бінарних систем подібних даних значно менше. Хоча саме багатоконпонентні системи є найбільш перспективними матеріалами нанотехнологій. Приміром, бінарні системи Ag – Pd, Cu – Ni і Ag – Ge знаходять широке застосування в сучасних мікро- і нанoeлектроніці. Тонкі плівки Cu/Ni використовуються в якості невід'ємної частини багатошарової металізації на напівпровідникових чипах. Крім того, нікелеві плівки застосовуються у якості дифузійного бар'єру в сучасних сонячних батареях (для перешкоджання проникнення міді у кремній). Системи на основі срібла та германію являють собою перспективний матеріал для використання в якості низькотемпературного припою, а тонкі кристалічні плівки германію є основним матеріалом при створенні «гнучкої» електроніки, приміром, високопродуктивних транзисторів для гнучких дисплеїв, 3 – D інтегральних схем.

Обмеженість даних щодо фізичних властивостей багатоконпонентних нанорозмірних систем пов'язана, в першу чергу, зі складністю їх експериментального дослідження та однозначного тлумачення отриманих результатів. Наприклад, при вивченні дифузії в нанорозмірних плівкових системах досить складно розділити внески різних процесів, що протікають в таких об'єктах. Більш того, крім умов їх формування, необхідно враховувати взаємодію компонентів, яку прийнято описувати фазовою діаграмою стану і її еволюцією при зменшенні характерного розміру системи. Теоретичні розрахунки та експериментальні дані свідчать про зміщення основних контурів фазової діаграми в область менших температур при зменшенні розміру одного чи обох компонентів бінарної системи. Також показано, що твердофазна розчинність у нанорозмірних частинках сплавів може значно зростати у порівнянні з

макроскопічними зразками. Деякі результати дають підставу також очікувати зміну форми діаграми, звуження і навіть зникнення двофазної області на діаграмі типу евтектика або сигра, зміну типу діаграми тощо.

На превеликий жаль, незважаючи на багаторічні дослідження і достатню кількість наукових праць, вплив характерного розміру на швидкість дифузії, температуру плавлення і розчинність компонентів бінарних наносистем висвітлено лише якісно, а кількісні дані часто розрізнені або навіть суперечливі. Таким чином, тема дисертаційної роботи, яка спрямована на систематичне і комплексне експериментальне дослідження взаємодії компонентів бінарних шаруватих плівок Ag – Ge, Cu – Ni, Ag – Pd, особливо в інтервалі малих характерних розмірів (< 50 нм), є актуальною.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами і темами. Дисертаційна робота пов'язана з виконанням держбюджетних науково-дослідних робіт на кафедрі матеріалів реакторобудування і фізичних технологій фізико-технічного факультету та на кафедрі експериментальної фізики фізичного факультету Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна, а саме: «Кінетика міжфазної взаємодії та дифузійних процесів в шаруватих плівкових наносистемах» (номер держреєстрації 0115U000478); «Фазові і структурні перетворення та електрокінетичні явища у двокомпонентних наносистемах» (номер держреєстрації 0115U000461); «П'єзокварцовий резонатор як *in situ* метод дослідження фазових перетворень в нанорозмірних плівках металів та сплавів» (номер держреєстрації 0114U002586); «Утворення, температурна та розмірна стійкість рідкої фази в нанорозмірних евтектичних системах» (номер держреєстрації 0111U007957). У виконанні зазначених вище робіт здобувач брав участь як виконавець.

Мета і завдання дослідження. Мета дисертаційної роботи – встановити фізичні закономірності зміни фазового стану та дифузійної рухливості компонентів у нанорозмірних шаруватих плівках Ag (50 ат.%) – Pd, Cu (50 ат.%) – Ni, Ag – Ge при зменшенні їх характерного розміру (товщини плівки, розміру зерна). Для досягнення мети необхідно було вирішити такі основні завдання:

- провести комплексне експериментальне дослідження кінетики утворення твердих розчинів у нанодисперсних шаруватих плівках ізоморфних систем Ag – Pd, Cu – Ni і встановити відповідні ефективні коефіцієнти дифузії;
- встановити розмірну залежність евтектичної температури в системі Ag – Ge;
- визначити вплив характерного розміру системи (товщини плівки срібла) на твердофазну розчинність компонентів у двошарових плівках Ag – Ge.

Об'єкт досліджень: нанодисперсні двошарові плівки Ag (50 ат.%) – Pd загальною товщиною 120 нм. Багатошарові плівки Cu (50 ат.%) / Ni з масовою товщиною¹ шару від 5 до 100 нм і загальною товщиною 200 нм. Шаруваті плівки Ag – Ge з товщиною шару германію від 3 до 75 нм і масовою товщиною срібла 1 ÷ 50 нм. Двошарові плівки Ge (2 ÷ 14 ат.%) / Ag з характерним розміром (товщиною плівки срібла) 100, 50, 25 і 13 нм.

¹ Поняття масової товщини застосовується для несучільних плівок і передбачає, що матеріал плівки рівномірно розподіляється по поверхні підкладки.

Предмет досліджень: швидкість протікання дифузійних процесів у нанодисперсних плівках, розмірна залежність евтектичної температури, твердофазна розчинність компонентів у бінарних плівках системи евтектичного типу, морфологічна і фазова структура шаруватих плівок.

Методи дослідження. Шаруваті плівки препарували з використанням методу послідовної конденсації з молекулярного пучка, сформованого при термічному або електронно-променевому випаровуванні компонентів з незалежних джерел у вакуумі. Морфологію та структуру зразків досліджували за методами просвічуючої (Selmi ПЕМ – 125К, режими світлого і темного поля та мікродифракції) і растрової (Jeol JSM – 840) електронної мікроскопії, а також електронографії (Selmi EMB – 100БР). Кінетику формування твердого розчину в шаруватих плівках Ag – Pd, а також фазовий стан плівок Ag – Ge досліджували за зміною параметру кристалічної ґратки та мікроструктури зразків при нагріванні безпосередньо в мікроскопі. Енергію активації дифузії і твердофазну розчинність визначали по зміні електричного опору зразків в ході циклу нагрів-охолодження. Елементний аналіз складу плівок проводили з використанням методу енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії, реалізованого на базі растрового електронного мікроскопа Jeol JSM – 840 (приставка ЕДС – 1).

Наукова новизна отриманих результатів:

1. Вперше експериментально встановлено, що дифузійні процеси в нанодисперсних шаруватих плівках Ag – Pd з розміром зерна 5 – 10 нм, активуються при знижених температурах (180 – 350°C) і протікають значно швидше, ніж в макроскопічних зразках. Показано, що повна гомогенізація плівки по всій товщині може відбуватися без істотної зміни її мікроструктури.
2. Вперше для шаруватих плівок Cu – Ni встановлена залежність енергії активації дифузійних процесів від характерної товщини шару в інтервалі від 5 до 100 нм. Визначено відповідні ефективні коефіцієнти дифузії.
3. Вперше визначено залежність евтектичної температури в шаруватих плівках Ag – Ge від товщини плівки срібла.
4. Вперше показано, що утворення рідкої фази в системі Ag – Ge при евтектичній температурі відбувається тільки при товщинах плівки срібла більше деякого критичного значення.
5. Вперше для шаруватих плівок Ag – Ge різної товщини визначені значення твердофазної розчинності германію в сріблі. Експериментально показано, що крива розчинності зміщується в область менших температур при зменшенні характерного розміру системи, а гранична розчинність германію в сріблі зростає.

Практичне значення отриманих результатів. Результати роботи можуть бути застосовані для розвитку уявлень фізики нанодисперсних систем і розробки технології отримання та використання тонких плівок, а також для розуміння явища надпластичності нанокристалічних матеріалів за участю рідкої фази при температурах нижче лінії солідусу. Вони доповнюють і розширюють існуючі

уявлення про кінетику і характер взаємодії компонентів нанорозмірних бінарних систем.

Дані щодо розмірної залежності енергії активації дифузійних процесів в бінарних системах Ag – Pd і Cu – Ni і про швидкість їх перебігу можуть бути використані для прогнозування стійкості нанорозмірних систем і, як наслідок, сприяти створенню довговічних і надійних композитних матеріалів і пристроїв на їх основі.

Результати щодо впливу розмірного фактора на температуру утворення рідкої фази і розчинність компонентів у системі Ag – Ge можуть бути використані для розробки низькотемпературних припоїв для мікро- та наноелектроніки, а також можуть бути застосовані для подальшого розвитку методу вирощування напівпровідникових нанодротів за механізмом пара-рідина-кристал при температурах нижче за евтектичну.

Особистий внесок здобувача полягає у безпосередній участі у формулюванні мети і завдань дисертації, плануванні та проведенні експериментів. Він провів дослідження дифузійної активності в нанорозмірних плівках в широкому інтервалі характерних товщин зразків. Виконав електронно-мікроскопічні і дифрактометричні дослідження, спрямовані на вивчення кінетики формування твердого розчину в системах з простим типом взаємодії та визначення температури плавлення в системі з евтектичним типом взаємодії компонентів. Провів дослідження твердофазної розчинності в нанорозмірних плівках системи евтектичного типу. Автор опрацьовував експериментальні дані, брав участь в обговоренні та тлумаченні результатів, виготовив ілюстративний і графічний матеріал, підготував тексти публікацій.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертаційної роботи доповідались та були обговорені на таких вітчизняних та міжнародних конференціях: II Всеукраїнська конференція молодих науковців «Сучасне матеріалознавство: матеріали і технології» (Київ, Україна, 2011 р.), V Міжнародна конференція «Фізико-хімічні основи формування і модифікації мікро- та наноструктур» (Харків, Україна, 2011 р.), 4th International Workshop on Remote Electron Microscopy and In Situ Studies (Lisbon, Portugal, 2013), XIV Міжнародній конференції «Фізика та технологія тонких плівкових систем» (Івано-Франківськ, Україна, 2013), XI Міжнародна конференція «Фізичні явища в твердих тілах» (Харків, Україна, 2013), International Conference on Diffusion in Materials (DIMAT 2014) (Münster, Germany, 2014) та XV Міжнародній конференції «Фізика та технологія тонких плівкових систем» (Івано-Франківськ, Україна, 2015).

Публікації. За темою дисертаційної роботи опубліковано 20 наукових праць: у тому числі 9 статей у спеціалізованих наукових журналах і 11 у матеріалах і тезах наукових міжнародних конференцій.

Структура та об'єм роботи. Дисертаційна робота складається зі вступу, п'яти розділів, висновків і списку використаних джерел. Робота викладена на 114 сторінках і містить 42 рисунки та 3 таблиці. Список використаних джерел містить 166 найменувань. Повний обсяг дисертації складає 130 сторінок.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертації та вказано її зв'язок із науковими держбюджетними програмами, сформульовано мету та задачі дослідження. Зазначено об'єкт, предмет і методи дослідження. Подано основні результати, здобуті в дисертаційній роботі, вказана їх наукова новизна і практична цінність. Відображено особистий внесок автора, наведені відомості про апробацію отриманих результатів, публікації, об'єм та структуру дисертаційної роботи.

Перший розділ дисертації «**Взаємодія компонентів у бінарних нанорозмірних системах**» присвячений стислому огляду літератури за темою дисертаційної роботи. Наведено основні теоретичні та експериментальні дані щодо особливостей взаємодії компонентів і дифузійної активності у нанодисперсних бінарних системах. Розглянуті основні результати дослідження впливу характерного розміру системи на температуру утворення у ній рідкої фази. Особливу увагу приділено плівковим системам евтектичного типу.

Проведений огляд однозначно свідчить про те, що дифузійна активність нанооб'єктів та швидкість взаємодії компонентів у них значно підвищена порівняно з масивними зразками.

З'ясовано, що температура плавлення наносистем є величиною, яка залежить від розміру, та може значно знижуватися при зменшенні характерного розміру зразків.

У низці статей наводяться результати щодо значного зростання взаємної розчинності при зменшенні розміру одного чи обох компонентів бінарних систем.

На підставі аналізу літературних джерел зроблено висновок про те, що, попри велику кількість наукових праць, у літературі наведені лише окремі та, зазвичай, вкрай розрізнені результати вивчення впливу ефекту розміру на фізичні властивості нанооб'єктів. Крім того, систематичні експериментальні дослідження майже не проводились. Зважаючи на це наприкінці розділу сформульовано мету та завдання дисертаційної роботи.

У **другому розділі** дисертаційної роботи «**Об'єкти та методика дослідження**» викладено обґрунтування вибору об'єктів для дослідження дифузійної активності, температури плавлення та твердофазної розчинності в бінарних нанодисперсних системах. Наводиться стислий опис основних експериментальних методів.

Для дослідження кінетики гомогенізації і дифузійної активності були обрані шаруваті бінарні плівки Ag (50 ат.%) – Pd і Cu (50 ат.%) / Ni, сформовані шляхом послідовної конденсації компонентів при електронно-променевому випаровуванні їх з незалежних джерел в умовах високого вакууму $1 \cdot 10^{-7}$ торр. Ці системи є модельними і характеризуються простим типом взаємодії компонентів. Крім того, для системи Ag – Pd слід окремо зазначити помітну відмінність параметрів кристалічних ґраток срібла та паладію (0,408 і 0,389 нм відповідно), що дозволяє дифракційними методами надійно фіксувати стан системи і визначати момент формування однорідного твердого розчину, що відбувається в результаті дифузійного перемішування компонентів.

Для дослідження залежності температури утворення рідкої фази від характерної товщини плівки, а також вивчення твердофазної розчинності були

обрані шаруваті плівки системи Ag – Ge. Плівки формували методом послідовної конденсації компонентів при термічному випаровуванні їх з незалежних джерел у вакуумі $5 \cdot 10^{-8}$ торр. Досліджувана система характеризується фазовою діаграмою стану евтектичного типу з обмеженою розчинністю компонентів у твердому стані і необмеженою у рідкому. Евтектична температура системи істотно менша за температуру плавлення окремих компонентів, отже, її зручно реєструвати. Крім того, плівка германію, сконденсована на підкладку при кімнатній температурі, є суцільною вже за товщини у декілька моношарів, що забезпечує атомарний контакт плівки германію з плівкою срібла.

При вивченні кінетики гомогенізації системи Ag – Pd, а також при визначенні евтектичної температури в плівках системи Ag – Ge з характерним розміром (товщиною плівки срібла) $5 \div 50$ нм, морфологію і структуру зразків досліджували *in situ* при нагріванні в просвічуючому електронному мікроскопі Selmi ПЕМ – 125К. Для цього використовували спеціально розроблений тримач зразків, що дозволяв проводити дослідження в інтервалі температур від 20 до 1000°C і забезпечував високу термічну стабільність та низьку інертність. Абсолютна похибка визначення температури становила $\pm 2\%$ або ± 6 К при температурах менших за 300°C. Морфологію та структуру двошарових плівок Ag/Ge з характерним розміром (товщиною плівки срібла) $1 \div 5$ нм досліджували *ex situ* в мікроскопі Selmi ПЕМ – 125К. Для визначення евтектичної температури використовувався морфологічний критерій. Методологія дослідження, що базувалося на морфологічному критерії, передбачала такі етапи: нагрівання до евтектичної температури плівок з товщиною, що безперервно змінюється уздовж підкладки (1); нагрів плівки постійної товщини на підкладці з градієнтом температури (2). Ці етапи дозволяли встановити як товщину плівки, яка плавиться при певній температурі, так і температуру плавлення плівки певної товщини. Додаткові дослідження зразків Ag – Pd та Ag – Ge при кімнатній температурі проводили з використанням електронного мікроскопа Selmi ЕМВ – 100БР у режимі загальної дифракції.

Для визначення енергії активації дифузії в системі Cu – Ni, а також для дослідження твердофазної розчинності в системі Ag – Ge, використовували метод вимірювання електроопору зразка в ході циклу «нагрів-охолодження». Типова швидкість зміни температури зразка становила 5 К/хв. Даний метод дозволяє реєструвати температури початку і кінця процесу гомогенізації досліджуваної системи і визначати енергії активації процесів, що протікають при цьому, без порушення вакууму, тобто *in situ*. Для визначення впливу розмірного фактора на дифузійну активність системи Cu (50 ат.%) / Ni характерну товщину шару металів у ряді експериментів варіювали від 5,0 до 100 нм. При цьому загальна товщина багатошарової плівки була постійною і становила ≈ 200 нм. Для дослідження твердофазної розчинності препарували двошарові плівки Ge (2 $\div$ 14 ат.%) / Ag з товщиною плівки срібла 100, 50, 25 і 13 нм. Шаруваті плівки формували на скляній підкладці з попередньо осадженим підшаром аморфного вуглецю і нанесеними через спеціальну маску контактами (нікелевими у разі дослідження багатошарових плівок Cu – Ni і срібними у разі плівок Ag – Ge). Плівка вуглецю запобігала взаємодії підкладки з досліджуваною системою. Для визначення електроопору

використовували чотирьохточкову вимірювальну схему. Вимірювання проводили з використанням спеціально розробленого програмно-апаратного комплексу на базі АЦП Advantech USB – 4718. Абсолютна похибка вимірювання опору становила $\pm 0,1$ Ом. Додаткові дослідження твердофазної розчинності в системі Ag – Ge за зміною параметру кристалічної ґратки срібла проводили *in situ* в мікроскопі Selmi ПЕМ – 125К. Точність вимірювання параметра кристалічної ґратки була забезпечена частинками MgO, дифракційна картина яких використовувалася у якості еталону. Розміщення еталону MgO безпосередньо на плівці дозволило отримати кількісні дані щодо міжплощинних відстаней.

Для визначення елементного складу зразків використовували методику рентгенівської енергодисперсійної спектроскопії (приставка ЕДС – 1). Масову товщину плівок компонентів визначали за зміною резонансної частоти п'єзоелектричного кварцового датчика. Абсолютна похибка у встановленні товщини, завдяки використанню прецизійного частотоміру, не перевищувала $\pm 0,1$ нм.

У третьому розділі дисертаційної роботи «Дифузія у нанодисперсних плівках Ag – Pd та Cu – Ni» наведено результати експериментального дослідження кінетики гомогенізації двошарових нанодисперсних плівок Ag (50 ат.%) – Pd, а також представлено результати визначення енергії активації дифузії в багатошарових плівках Cu (50 ат.%) / Ni в широкому інтервалі характерних розмірів (товщини шару металу).

Для комплексного дослідження дифузійного перемішування компонентів у системі Ag (50 ат.%) – Pd, формували двошарові плівки з товщиною шарів срібла і паладію по 60 нм кожен. В залежності від послідовності конденсації компонентів розмір зерна становив 5 – 10 нм для системи Ag/Pd і 10 – 20 нм для Pd/Ag. В подальшому сформовані плівки нагрівали зі швидкістю 0,5 К/с в просвічуючому електронному мікроскопі. При цьому мікродифракційне зображення від плівки безперервно реєструвалося за допомогою ПЗС камери. На рис. 1 наведені мікродифракційні картини плівки Ag/Pd і відповідні профілі інтенсивності при різних температурах. В якості критерію перемішування компонентів плівки використовувалася напівширина подвійного піку (220). Такий вибір обумовлений тим, що при активації дифузійних процесів піки срібла і паладію на електронограмах зближуються і ідентифікувати положення кожного з них окремо з використанням методу мікродифракції практично неможливо. На рис. 2 представлено графік залежності напівширини та інтенсивності подвійного піку (220) від температури системи. Добре видно, що напівширина та інтенсивність подвійного піку (220) залишаються незмінними до температури $\approx 180^\circ\text{C}$. При цьому дифракційні лінії срібла і паладію досить добре розрізняються (рис. 1а, б). Після досягнення зазначеної температури в системі активуються дифузійні процеси і піки срібла та паладію починають зближуватися (рис. 1в). Зближення супроводжується підвищенням інтенсивності подвійного піку (рис. 2) і при досягненні температури 300 – 350 $^\circ\text{C}$ процес завершується повним злиттям піків компонентів. На дифрактограмі видно набір ліній, що відповідає однорідному твердому розчину. Тобто відбувається повна гомогенізація плівкової системи. Важливо зауважити, що під час нагрівання дифракційні піки зміщуються повністю і їх форма залишається симетричною. Цей факт вказує на те, що

утворення однорідного твердого розчину всередині зерен відбувається майже миттєво, і його концентрація практично рівномірна по всій товщині плівки. Подальше підвищення температури до $\approx 430^\circ\text{C}$ призводить до поступового звуження всіх ліній при одночасному зростанні їх інтенсивності (рис. 1д). При більш високих температурах інтенсивність і напівширина піків залишається незмінними аж до температури $\approx 600^\circ\text{C}$, починаючи з якої на кільцях з'являються окремі рефлекси, що вказують на істотне збільшення розмірів кристалітів.

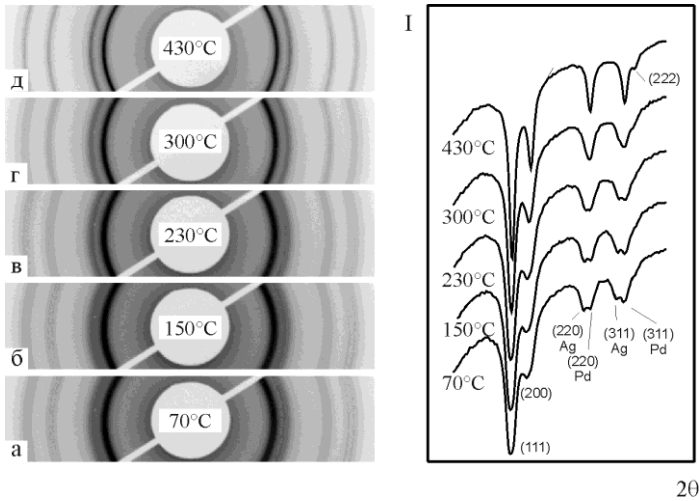


Рис. 1. Мікродифрактограми плівки Ag/Pd при різних температурах і відповідні профілі інтенсивності.

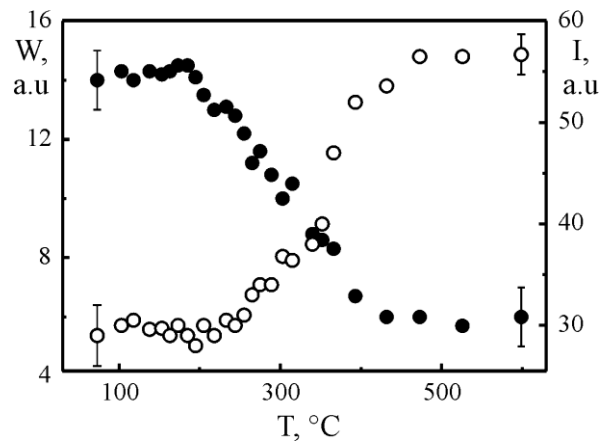


Рис. 2. Температурна залежність напівширини W (●) та інтенсивності I (○) подвійного піку (220).

Для однозначного пояснення фізичної суті структурних змін, що спостерігаються, також досліджували еволюцію мікроструктури плівок при *in situ* нагріванні в інтервалі температур від 20 до 650°C . Вибрані мікроскопічні знімки однієї й тієї ж ділянки плівки при різних температурах наведені на рис. 3. При кімнатній температурі плівка Ag/Pd має полікристалічну структуру з розміром зерен 5 – 10 нм (рис. 3а). Видно, що структура плівки залишається практично незмінною при нагріванні до температур 300 – 350°C (рис. 3б), а положення границь зерен ідентичне тому, що спостерігалось при кімнатній температурі (рис. 3а). Однак, після досягнення $\approx 350^\circ\text{C}$ мікроструктура плівки починає істотно змінюватися. На рис. 3в можна спостерігати значне збільшення розміру зерен. Подальше нагрівання викликає інтенсифікацію рекристалізаційних процесів, що, у підсумку, призводить до розпаду суцільної полікристалічної плівки на острівцеву (рис. 3г).

Для визначення коефіцієнтів дифузії плівки Ag/Pd практично миттєво (за відрізок часу ≈ 2 с) нагрівали до температури $\approx 280^\circ\text{C}$ і реєстрували час гомогенізації плівки. Так, час τ переходу плівки Ag/Pd з розміром зерен 5 – 10 нм від початкового стану, зображеного на рис. 1а, до стану, що відповідає утворенню гомогенного твердого розчину (рис. 1г), склав 8 – 10 секунд. Припускаючи, що за цей час дифузійне перемішування відбувається в зерні з розміром x рівним 5 – 10 нм, і, скориставшись виразом $x^2 = D \cdot \tau$, було розраховано значення ефективного коефіцієнта дифузії D . Воно склало $10^{-17} - 10^{-18} \text{ м}^2/\text{с}$ при температурі 280°C . Також було встановлено значення ефективного коефіцієнта дифузії в плівці Pd/Ag з

розміром зерен 10 – 20 нм, воно склало $\approx 10^{-17} \text{ м}^2/\text{с}$ при температурі 500°C, що корелює з відомими літературними даними для макроскопічних зразків.

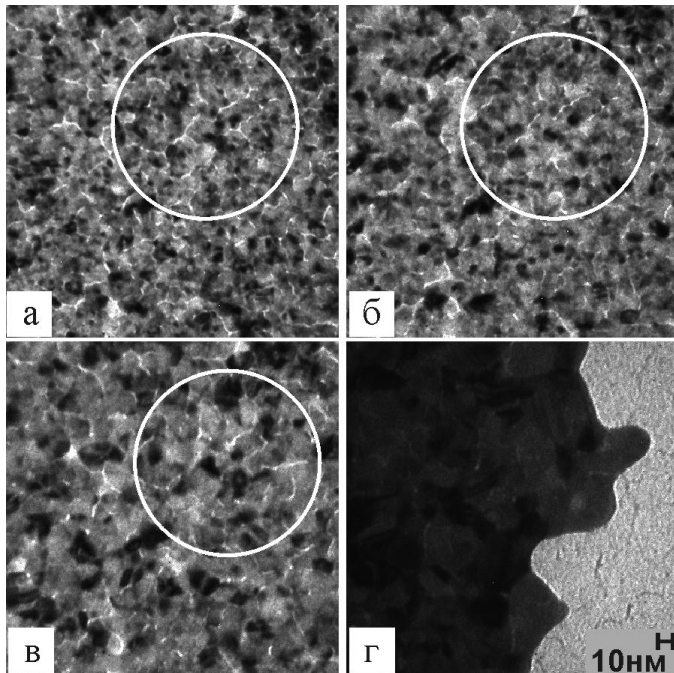


Рис. 3. Мікроскопічні знімки однієї й тієї ж ділянки плівки Ag/Pd при 20°C (а), 300°C (б), 400°C (в) і 650 °C (г).

найбільш ймовірними механізмами перенесення речовини в досліджуваних зразках, напевно, є зерногранична і об'ємна дифузія (наскільки поняття об'єму може бути застосовано до 5 – 10 нм зерен), оскільки дислокації в нанорозмірних системах є нестійкими і в досліджуваних плівках не спостерігалися, а внесок дифузії по поверхні є незначним в силу відносно великої товщини зразків.

Таким чином, внаслідок поєднання результатів електронографічного і мікроскопічного досліджень, встановлено, що дифузійні процеси в шаруватих полікристалічних плівках Ag – Pd з розміром зерен 5 – 10 нм протікають в інтервалі температур 180 – 350°C. *In situ* ПЕМ дослідження показали, що повна гомогенізація плівки відбувається без істотної зміни мікроструктури зразка. Розрахований ефективний коефіцієнт дифузії компонентів у зазначеному зразку склав $10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$ при температурі 500°C, що на 4 порядки перевищує значення, характерне для макроскопічних зразків.

Також у **третьому розділі** викладено результати дослідження впливу характерного розміру (товщини шару металу) на енергію активації дифузії і швидкість протікання дифузійних процесів у багатошарових плівках Cu (50 ат.%) / Ni.

На рис. 4 наведена характерна температурна залежність електроопору двошарової плівки Cu/Ni з товщинами шарів по 100 нм. Видно, що на початковому етапі нагріву, приблизно до температури 100°C, відбувається незначне зменшення опору, пов'язане, ймовірно, з релаксацією початково нерівноважної плівки; далі – невелике зростання за рахунок температурного коефіцієнта опору (ТКО) чистої міді. Після досягнення температури $\approx 200^\circ\text{C}$

Зважаючи на те, що в процесі гомогенізації плівок дифузійні процеси протікають за різними механізмами, отримані значення коефіцієнта дифузії слід розглядати як ефективний коефіцієнт взаємної дифузії в досліджуваній системі Ag – Pd. У той же час можна порівняти отримані значення між собою. Для цього значення коефіцієнтів дифузії необхідно звести до однакової температури. Так, величина ефективного коефіцієнта дифузії, відома для макроскопічних зразків, приймає значення $D \approx 10^{-17} \text{ м}^2/\text{с}$ при температурі 500°C, у той час як значення для плівки Ag/Pd з розміром зерна 5 – 10 нм при даній температурі становить $D \approx 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$, що істотно більше. При цьому

спостерігається різке зменшення електричного опору зразка, обумовлене активацією дифузійних процесів у досліджуваній плівці. При подальшому підвищенні температури електроопір лінійно зростає і при температурі $\approx 325^\circ\text{C}$ також спостерігається різке падіння електроопору. При охолодженні до кімнатної температури електроопір плівки рівномірно зменшується. Слід зазначити, що температурні залежності електричного опору зразка, отримані в ході повторних циклів нагрів-охолодження, повністю збігаються з «кривою охолодження» зразка в першому циклі (рис. 4). Цей факт дає підставу стверджувати, що вже у першому циклі нагрів-охолодження в системі закінчуються процеси, які характерні для досліджуваного інтервалу температур.

Аналіз отриманих температурних залежностей електричного опору показує, що процес гомогенізації шаруватих плівок Cu – Ni проходить у два етапи. На першому етапі, в інтервалі температур $200 - 235^\circ\text{C}$, відбувається формування твердих розчинів на основі Cu і Ni, а на другому ($325 - 345^\circ\text{C}$) відбувається формування однорідного твердого розчину по всій товщині плівки.

З використанням відомої формули (1) були визначені енергії активації процесів, що відбуваються в областях різкого зниження електроопору зразка:

$$E_a = \frac{\ln(\Delta R / R)}{1/T}, \quad (1)$$

де ΔR – зміна електроопору зразків в ході циклу нагрів-охолодження (див. рис. 4), R – опір зразка, T – температура зразка в градусах Кельвіна.

Енергія активації процесу ($200 - 235^\circ\text{C}$) склала 1,25 еВ. Отримане значення, ймовірно, слід розглядати як енергію активації зернограничної дифузії, оскільки основний внесок у електроопір полікристалічної плівки вносить розсіювання електронів саме на границях зерен. Ця величина добре узгоджується з відомими даними щодо енергії активації дифузії на границі зерен в системі Cu – Ni у макроскопічних зразках (1,26 – 1,30 еВ). Енергія активації процесу в другій області склала 0,93 еВ.

Аналогічні дослідження були систематично проведені для зразків з масовими товщинами шарів від $\approx 5,0$ до 100 нм. Загальний характер зміни електричного опору для всіх зразків був подібний залежності, отриманій для зразка з товщинами міді та нікелю по 100 нм (рис. 4). На рис. 5 узагальнено результати визначення енергії активації дифузії для багат шарових плівок Cu/Ni з різним характерним розміром (товщиною шару). Видно, що енергія активації дифузії є розмірозалежною величиною і знижується зі зменшенням характерної товщини шару в плівці. Так, енергія активації зернограничної дифузії в плівці з товщиною шару 5 нм становить $\approx 0,3$ еВ, що істотно нижче значення для макроскопічних зразків (1,26 – 1,30 еВ).

На підставі отриманих даних з використанням рівняння Арреніуса були розраховані коефіцієнти взаємної дифузії в досліджуваній системі. Оскільки в літературі відсутні дані щодо величини передекспоненційного множника D_0 для системи Cu – Ni, то при розрахунку приймалось, що його значення становить $10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$ (середнє значення для металів) і не залежить від характерного розміру системи (товщини шару). Інтегральний коефіцієнт

зернограничної дифузії у зразках з товщиною шарів металів по 100 нм склав 10^{-17} м²/с при температурі 230°C, що добре корелює з літературними даними. При зменшенні розміру дифузійна рухливість збільшується і для плівки з характерним розміром 5 нм приймає значення 10^{-7} м²/с, що на 10 порядків перевищує значення для макроскопічних зразків. Значне, на 10–12 порядків, збільшення коефіцієнта дифузії спостерігалось також і для інших нанорозмірних систем, наприклад Au – Cu, Bi – Cu, про що повідомляється в ряді наукових праць. Природно припустити, що збільшення коефіцієнта дифузії, яке спостерігається в досліджуваних плівках, пов'язано саме з малістю розміру їх структурних елементів. Згідно з існуючими уявленнями при зменшенні розміру рівноважна концентрація вакансій у нанооб'єктах може істотно перевищувати значення, що характерне для макроскопічних зразків. Отже, у разі протікання дифузії по вакансійному механізму, значно збільшуються і відповідні коефіцієнти дифузії. Крім того, як було показано у багатьох машинних експериментах, енергія зв'язку на атом по модулю також знижується при зменшенні числа атомів у частинці.

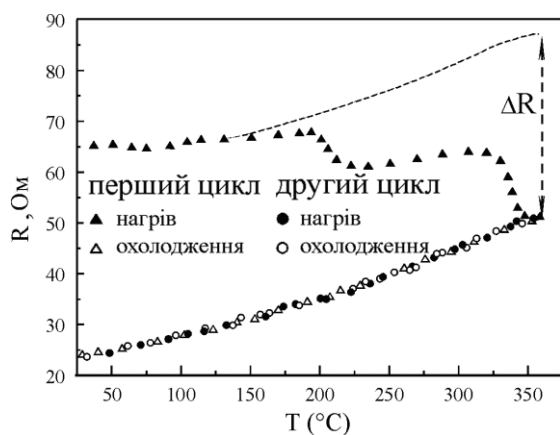


Рис. 4. Температурна залежність опору двошарової плівки Cu/Ni з товщинами шарів міді та нікелю по 100 нм.

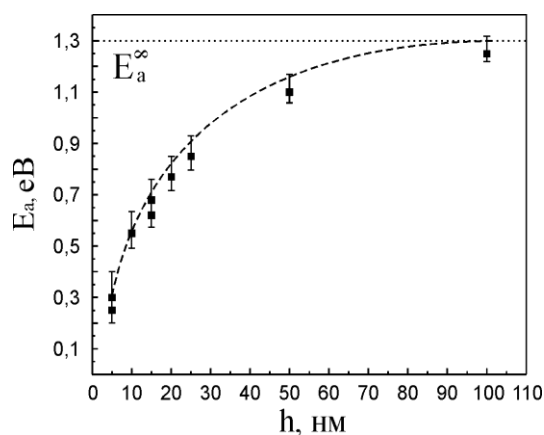


Рис. 5. Розмірна залежність енергії активації зернограничної дифузії E_a у плівках Cu – Ni. h – характерний розмір.

Таким чином, у результаті досліджень побудована залежність енергії активації зернограничної дифузії в шаруватих плівках Cu – Ni при зміні товщини шару металу в широких межах. Показано, що інтегральний коефіцієнт зернограничної дифузії в плівці з характерним розміром (товщиною шару) 5 нм перевищує значення, що характерне для макроскопічних зразків, на 10 порядків.

У четвертому розділі дисертаційної роботи «Розмірна залежність евтектичної температури у системі Ag – Ge» наведено результати дослідження впливу характерного розміру системи (товщини плівки срібла) на величину температури утворення в ній рідкої фази.

Для встановлення евтектичної температури в шаруватих плівках Ag – Ge використовували два експериментальних підходи. Перший – передбачає дослідження кристалічної структури плівок при нагріванні в електронному мікроскопі. Другий – базується на визначенні температури плавлення зразка за різкою зміною його морфології при формуванні рідкої фази.

Для експериментів по *in situ* ПЕМ нагріванню формували тришарові зразки Ge/Ag/Ge з товщинами плівок срібла і германію, що варіювали від 5,0 до 50,0 нм та від 5,0 до 75,0 нм відповідно. Використання тришарових плівок дозволило зберегти товщину плівки срібла (характерний розмір системи), запобігаючи фрагментації плівки при утворенні в системі рідкої фази. Вибір товщин плівок германію був обумовлений двома чинниками. Насамперед, необхідністю збереження суцільності і механічної стабільності зразків в усьому інтервалі досліджуваних температур. З іншого боку – товста плівка германію приглушує інтенсивність дифракційних ліній срібла, що унеможливило надійну реєстрацію точки плавлення у системі.

На рис. 6 наведено дифракційні картини плівки Ge/Ag/Ge з товщинами шарів по 25 нм кожен при різних температурах. На дифрактограмі зразка, що знаходиться при кімнатній температурі, чітко видно кільце (111) срібла, а також дифузні гало, що відповідають аморфному германію (рис. 6а). При нагріванні дифракційна картина залишається незмінною до температури $\approx 250^\circ\text{C}$, коли в системі, нарівні з гало, починають виявлятися піки кристалічного германію (рис. 6б). У той же час, інтенсивність дифракційних піків срібла зменшується, що чітко видно на залежності, наведеній на рис. 7 (Δ). При подальшому нагріванні інтенсивність піків кристалічного срібла поступово падає і при температурі $\approx 620^\circ\text{C}$ (рис. 6г) сліди кристалічного срібла не спостерігаються, присутнє лише дифузне гало, що відповідає рідкій фазі срібла. Таким чином, евтектична температура в плівці з характерним розміром 25 нм склала $\approx 615^\circ\text{C}$. Подібним чином евтектична температура T_E була систематично визначена для плівок з характерним розміром від 5,0 до 50 нм. Також на рис. 7 наведено залежності інтенсивності для зразків з характерним розміром 40 та 10 нм. Видно, що зі зменшенням характерного розміру системи евтектична температура знижується.

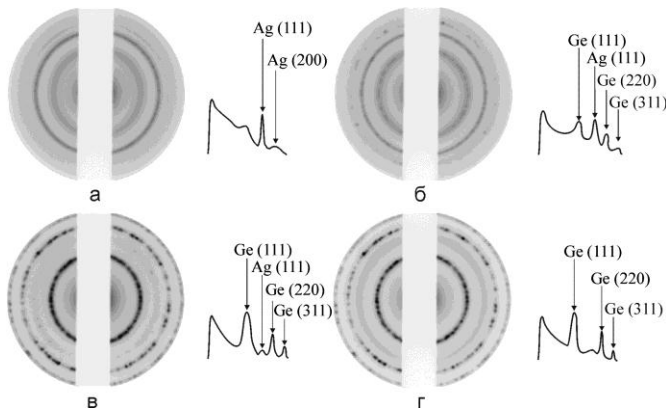


Рис. 6. Мікродифракційні картини плівки Ge/Ag/Ge при температурі 20°C (а), 250°C (б), 610°C (в), 620°C (г). Характерний розмір зразка – 25 нм.

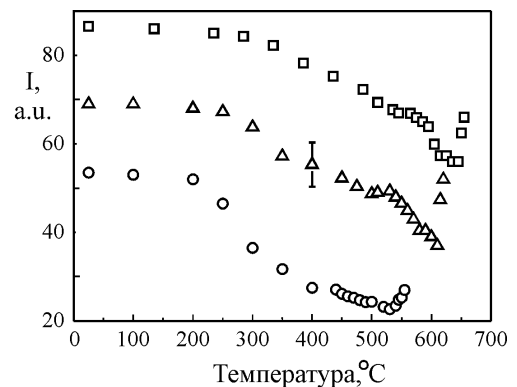


Рис. 7. Температурна залежність інтегральної інтенсивності піка (111) Ag. Характерний розмір зразка: $\circ$ – 10 нм, Δ – 25 нм, $\square$ – 40 нм.

На жаль, визначити T_E для більш тонких зразків з використанням цієї методики вкрай важко, бо вільна плівка руйнується при нагріванні. Тому для подальших досліджень використовувався морфологічний критерій. Основна увага при цьому приділялась визначенню мінімальних значень товщини срібла і температури, необхідних для утворення рідкої фази (критичної товщини

контактного плавлення). Для визначення критичної товщини контактного плавлення плівки Ag/Ge/C з товщиною плівки германію 5,0 нм і плівкою срібла змінної товщини (0,5 – 5,0 нм) відпалювали при евтектичній температурі протягом 30 хвилин безпосередньо після формування. На рис. 8 наведені типові мікроскопічні знімки зразків з різною товщиною плівок срібла.

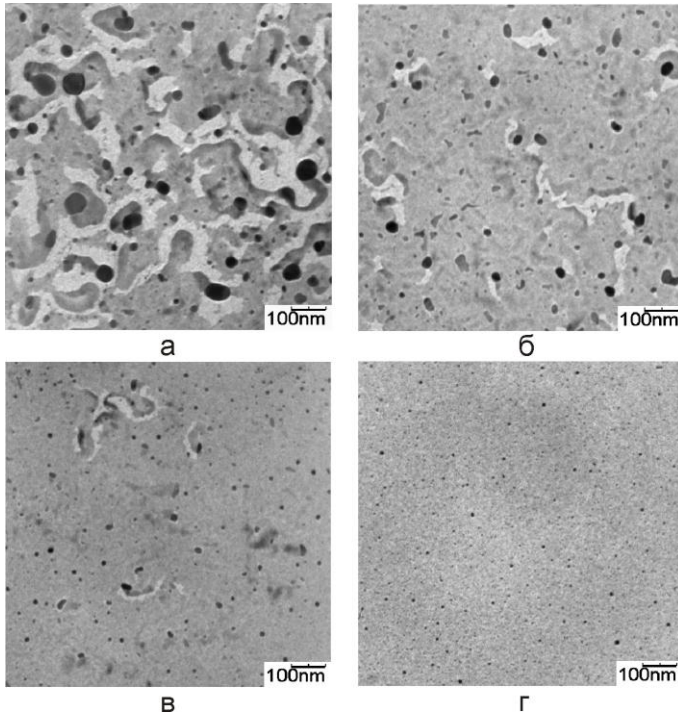


Рис. 8. Мікроскопічні знімки плівок Ag/Ge/C, відпалених при евтектичній температурі. Товщина плівки Ge – 5,0 нм, масові товщини плівки Ag: 3,5 нм (а), 2,0 нм (б), 1,5 нм (в), 1,2 нм (г).

На мікроскопічних знімках зразків з відносно товстою плівкою срібла (рис. 8а – в) чітко видно сферичні частинки, рівномірно розподілені по площі зразка. Ці частинки, судячи з їхньої форми, утворилися в результаті формування в системі рідкої фази та її подальшої кристалізації при охолодженні. Крім того, при формуванні рідкої фази оголюється вуглецевий підшар. Це відбувається тому, що частинки рідкої фази не змочують аморфний вуглець, але змочують плівку германію. В результаті частинки рухаються в бік германію та збираються у великі острівці. Сліди даного руху чітко видно на знімках (рис. 8а – в). Також видно, що розмір даних сферичних частинок поступово зменшується зі зниженням характерного розміру системи, і нижче певної граничної товщини, яка склала $\approx 1,2$ нм, сліди руху і «великі» частинки не спостерігаються (рис. 8г). При цьому морфологія плівки зазнає різкої зміни: розподіл частинок за розміром у зразках, наведених на рис. 8а – в, є бімодальним, а у зразку рис. 8г – одномодальним. Таким чином, встановлено, що формування рідкої фази при евтектичній температурі в системі Ag – Ge відбувається лише при масовій товщині плівки срібла більшій за $\approx 1,2$ нм.

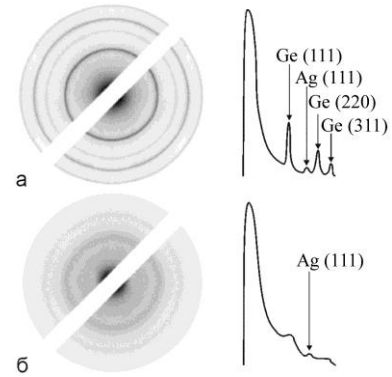


Рис. 9. Мікродифрактограми та відповідні профілі інтенсивності: а – зразок наведений на рис. 8в; б – зразок наведений на рис. 8г.

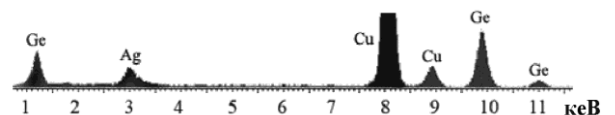


Рис. 10. Енергетичний спектр характеристичного випромінювання зразка, наведеного на рис. 8г і рис. 9б. Піки міді відповідають мікроскопічній сіточці.

Слід окремо зазначити, що разом з різкою зміною морфології плівок (рис. 8в, г) також спостерігається зміна їх кристалічної структури. Так, у зразку з товщиною плівки срібла $\approx 1,5$ нм спостерігаються не тільки дифузні гало аморфного германію, а й дифракційні кільця, які відповідають кристалічному германію (рис. 9а). У той же час, на дифрактограмах зразків з товщиною срібла менше критичної присутні тільки гало аморфного германію (рис. 9б). Цей факт вказує на те, що кристалізація германію може служити критерієм формування рідкої фази на міжфазній границі метал-напівпровідник.

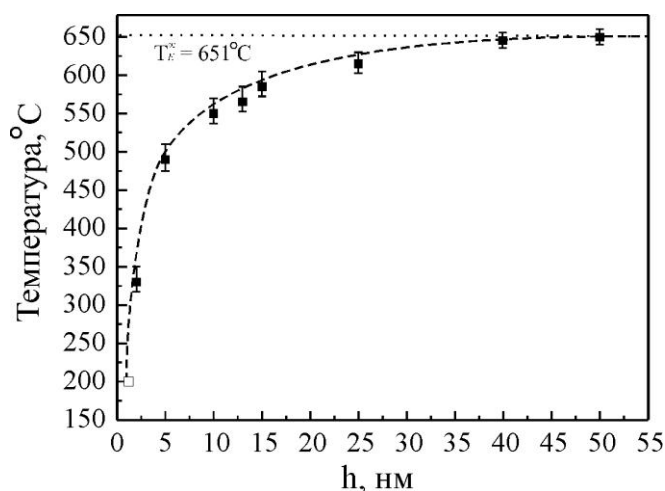


Рис. 11. Розмірна залежність T_E плівкової системи Ag – Ge, h – масова товщина плівки Ag (характерний розмір системи), ■ – результати *in situ* ПЕМ дослідження, □ – точка, отримана за допомогою морфологічного критерію.

температурі також не формувалася. Відповідна точка (□) показана на рис. 11. Також на рис. 11 наведено результати *in situ* ПЕМ дослідження (■).

Таким чином, евтектична температура T_E в системі Ag – Ge була систематично визначена як функція масової товщини плівки срібла. Експериментально показано, що T_E істотно знижується зі зменшенням характерного розміру системи.

У п'ятому розділі дисертаційної роботи «Вплив характерного розміру на твердофазну розчинність у системі Ag – Ge» наведено результати експериментального дослідження розчинності германію в тонких плівках срібла.

Твердофазну розчинність германію в сріблі визначали за зміною електричного опору зразків в ході циклу нагрів-охолодження, а також за зміною структури зразків при *in situ* нагріванні у ПЕМ. Двошарові плівки Ge/Ag формували на скляній підкладці з попередньо осадженими срібними контактами і аморфним вуглецевим підшаром. Були сформовані 4 серії зразків: Ge ($\approx 2 \div 8$ ат.%) / Ag, Ge ($\approx 3 \div 9$ ат.%) / Ag, Ge ($\approx 4 \div 11$ ат.%) / Ag, Ge ($\approx 4 \div 14$ ат.%) / Ag з масовими товщинами плівки срібла (характерним розміром системи) 100, 50, 25 та 13 нм відповідно.

На рис. 12 наведено температурну залежність електричного опору плівки

Для встановлення мінімальної температури, яка необхідна для утворення рідкої фази в системі Ag – Ge і, як наслідок, кристалізації плівки аморфного германію, препарували зразки з товщинами шарів германію 2,0 – 3,0 нм та срібла $\approx 1,5$ нм. Формування кристалічного германію спостерігалось починаючи з температури $\approx 200^\circ\text{C}$. Тобто, рідка фаза в системі Ag/Ge з товщиною плівки срібла $\approx 1,5$ нм формувалася при температурі $\approx 200^\circ\text{C}$. Нижче зазначеної температури, при будь-яких товщинах плівок срібла і германію, контактного плавлення в системі не відбувалося. Крім того, як зазначалося вище, якщо товщина срібла була менше критичного значення, рідка фаза при евтектичній

чистого срібла товщиною 100 нм. Видно, що зі збільшенням температури опір зразка монотонно зростає відповідно до температурного коефіцієнта опору (ТКО) до температури $\approx 575^\circ\text{C}$. Невелике прогинання кривої при температурі близько 250°C ймовірно обумовлено релаксацією початково нерівноважної плівки срібла. Після досягнення температури $\approx 600^\circ\text{C}$ опір починає експоненційно зростати, і вже при $\approx 625^\circ\text{C}$ плівка втрачає провідність. Це пов'язано з активацією процесів рекристалізації, утворенням і збільшенням пор, що зрештою призводить до розпаду суцільної полікристалічної плівки срібла на острівцеву.

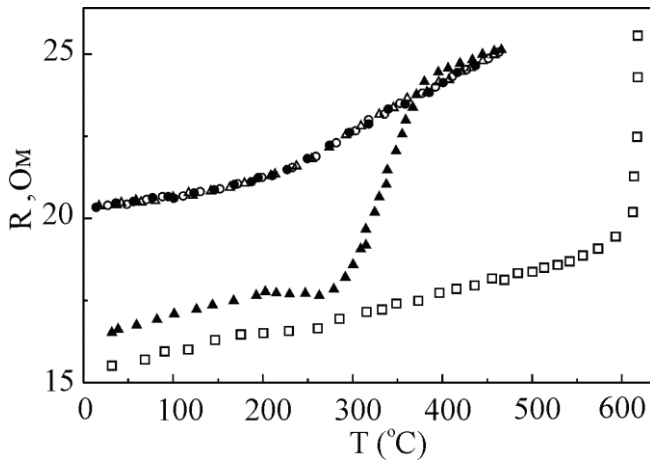


Рис. 12. Температурна залежність електричного опору плівки Ag (□) та плівки Ge (4 ат.%) / Ag (перший цикл: ▲ – нагрів, ● – охолодження; другий цикл: Δ – нагрів, ○ – охолодження). Товщина плівки Ag – 100 нм.

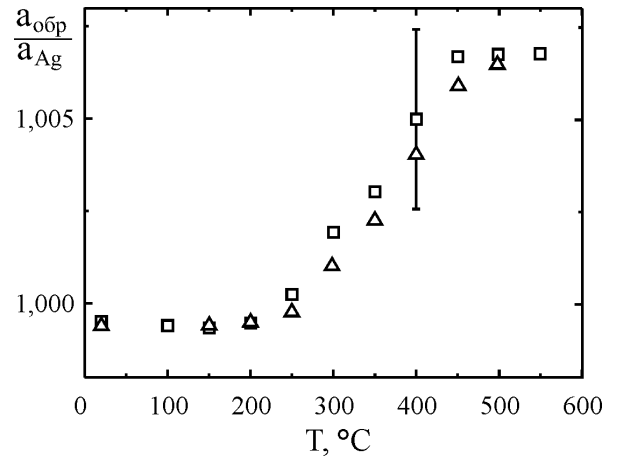


Рис. 13. Зміна відношення параметра кристалічної ґратки срібла у плівці Ge (8 ат.%) / Ag ($a_{\text{обр}}$) до параметру чистого Ag (a_{Ag}) при нагріванні: □ – нагрів, Δ – охолодження. Товщина плівки Ag – 25 нм.

Додавання Ge кардинально змінює характер температурної залежності електроопору плівки Ag. Так, на рис. 12 наведено температурну залежність опору плівки Ag тієї ж товщини, вкритої Ge (4 ат.%). Видно, що при нагріванні зразка до $\approx 200^\circ\text{C}$ електроопір плівок Ge/Ag змінюється згідно електроопору плівки чистого срібла (рис. 12). При досягненні згаданої вище температури відбувається незначне зменшення електричного опору, внаслідок відходу дефектів і напружень у зразку, що початково знаходився у нерівноважному стані. Потім характер залежності електричного опору змінюється, і починаючи з температури $\approx 275^\circ\text{C}$ спостерігається його зростання. Це пов'язано з активацією процесів дифузії в плівковій системі. Атоми Ge, що дифундують переважно по границях зерен Ag, розчиняються в сріблі відповідно до фазової діаграми стану. По мірі підвищення температури концентрація Ge в зернах Ag збільшується, що призводить до зростання електроопору, і при досягненні температури $\approx 380^\circ\text{C}$ цей процес закінчується. Тобто в системі, згідно з фазовою діаграмою, завершується формування однорідного твердого розчину на основі срібла (повна гомогенізація плівки в подальшому була підтверджена електронографічно). При подальшому підвищенні температури електроопір зразка монотонно збільшується, подібно опору плівки чистого срібла. Зіставляючи вихідну концентрацію компонентів з температурою гомогенізації в системі Ag – Ge можна визначити граничну

розчинність германію в сріблі при даній температурі. Температура гомогенізації у плівці Ge (4 ат.%) / Ag з товщиною плівки срібла 100 нм складає $\approx 380^\circ\text{C}$.

Для більш детального пояснення отриманих результатів зразки також досліджували під час *in situ* нагрівання у ПЕМ (режим мікродифракції і режим світлого поля). Формування твердого розчину на основі срібла у плівці Ge (8 ат.%) / Ag при нагріванні чітко видно по зміні відношення параметрів кристалічної ґратки срібла у зразку до параметру плівки чистого срібла ($a_{\text{обр}}/a_{\text{Ag}}$) (рис. 13). Результати цього дослідження використовували як доказ утворення однорідного твердого розчину в системі. У межах похибки вимірювань параметр ґратки Ag у зразку при кімнатній температурі має значення, що близьке до табульованого – 0,4086 нм. До температури $\approx 200^\circ\text{C}$ він зростає подібно до коефіцієнту термічного лінійного розширення чистого срібла. При подальшому нагріванні параметр срібла починає істотно зростати, що чітко видно на рис. 13. Після досягнення температури $\approx 450^\circ\text{C}$ параметр знову зростає подібно параметру ґратки чистого срібла (рис. 13). Зміна параметра кристалічної ґратки, що спостерігається, може бути пов'язана лише з наявністю германію в зразку і є наслідком формування твердого розчину. Таким чином, температура, при якій 8 ат.% германію повністю розчиняються в плівці срібла товщиною 25 нм, склала $\approx 450^\circ\text{C}$. Це значення узгоджується з даними, що були отримані при вимірюванні електричного опору зразків. При повільному охолодженні зразка зі швидкістю 0,5 K/хв параметр ґратки Ag поступово зменшується і досягає табульованого значення при кімнатній температурі (рис. 13). Цей факт вказує на те, що твердий розчин розпадається зі зниженням температури відповідно до фазової діаграми стану системи. Цікаво, що в разі відносно швидкого охолодження до кімнатної температури зі швидкістю 5,0 K/хв твердий розчин не розпадався, що спостерігалось раніше з використанням методу вимірювання електричного опору.

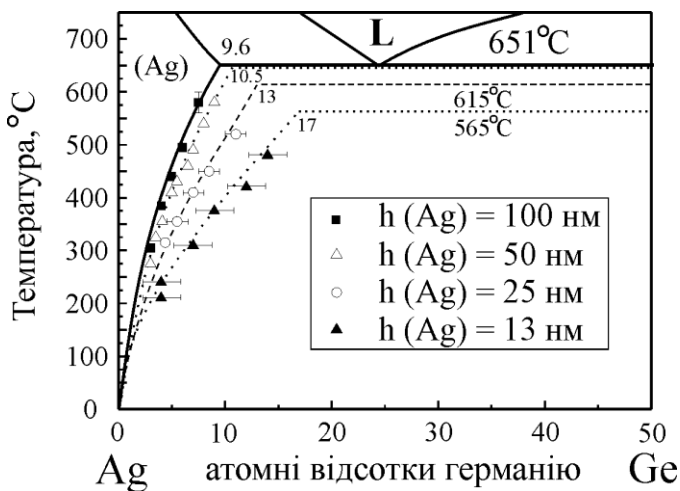


Рис. 14. Еволюція фазової діаграми стану системи Ag – Ge при зменшенні характерного розміру системи (товщини плівки срібла h).

На рис. 14 наведено систематизовані дані щодо значень твердофазної розчинності германію в плівках срібла різної товщини. Видно, що значення розчинності, отримані для зразків з товщиною плівки срібла 100 нм, добре узгоджуються з відомими літературними даними і лежать точно на кривій розчинності германію в сріблі, яка відома для макроскопічних зразків. У той самий час, криві розчинності, що відповідають більш тонким зразкам, зміщені в область більш низьких температур, тобто розчинність германію в сріблі значно збільшується при зменшенні характерного розміру системи (товщини плівки срібла).

Беручи до уваги результати дослідження розмірної залежності T_E системи Ag – Ge, експериментальні дані було екстрапольовано до перетину з лінією солідусу. Таким чином, було визначено значення граничної розчинності германію в твердому сріблі (X_a). Гранична розчинність Ge склала $\approx 10,5$ ат.% для систем з характерним розміром 50 нм, ≈ 13 ат.% для 25 нм та ≈ 17 ат.% для 13 нм (рис. 14). Слід зазначити, що ці значення істотно перевищують величину X_a для макроскопічних зразків (9,6 ат.%). На жаль, відсутність в літературі даних щодо значень термодинамічних потенціалів Гіббса $G(T, x)$ для нанорозмірних бінарних систем Ag – Ge унеможливорює кількісний розрахунок еволюції фазової діаграми стану. Проте, отримані результати узгоджуються із існуючими уявленнями фізики нанодисперсних систем та можуть бути якісно пояснені зростанням вкладу поверхневої енергії в загальну вільну енергію $G(T, x)$.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішено поставлену наукову задачу та встановлено фізичні закономірності впливу характерного розміру (товщини плівки, розміру зерна) на фазовий стан і дифузійну рухливість компонентів у нанорозмірних шаруватих плівках Ag (50 ат.%) – Pd, Cu (50 ат.%) – Ni, Ag – Ge. Основні наукові та практичні результати роботи є такими:

1. На підставі комплексного *in situ* електроннографічного та мікроскопічного дослідження вперше експериментально встановлено, що гомогенізація в нанодисперсних шаруватих плівках Ag – Pd може відбуватися без істотної зміни мікроструктури зразка. Формування гомогенного твердого розчину в шаруватій плівці Ag – Pd з розміром зерна 5 – 10 нм відбувається при температурах (180 – 350°C). Виконані розрахунки показують, що ефективний коефіцієнт дифузії в даному зразку складає 10^{-13} м²/с при температурі 500°C. Ця величина на 4 порядки перевищує значення, що характерне для макроскопічних зразків.

2. У результаті систематичного експериментального дослідження з використанням методу вимірювання електроопору зразків вперше встановлено залежність енергії активації зернограничної дифузії в шаруватих плівках Cu – Ni від характерної товщини шару в широкому діапазоні розмірів. Показано зниження енергії активації зернограничної дифузії від 1,26 еВ (товщина шару 100 нм) до $\approx 0,3$ еВ для плівки з товщиною шару $\approx 5,0$ нм. Розрахунок ефективних коефіцієнтів дифузії показав істотне прискорення дифузійних процесів в нанодисперсних плівках: інтегральний коефіцієнт зернограничної дифузії у зразку з характерним розміром 5 нм перевищує значення, що характерне для макроскопічних зразків, на 10 порядків.

3. На підставі *in situ* електроннографічного дослідження вперше визначено залежність евтектичної температури T_E шаруватої плівкової системи Ag – Ge від товщини плівки срібла. Встановлено, що евтектична температура системи значно знижується зі зменшенням характерного розміру плівки (товщини шару Ag). При цьому T_E в системі з характерним розміром $\approx 2,0$ нм має значення $\approx 330^\circ\text{C}$, що на 320°C менше значення для макроскопічних зразків. За даними електронно-мікроскопічних і електроннографічних досліджень шаруватої плівкової системи Ag/Ge, в якій тонка плівка срібла перебувала в контакті з відносно товстою

плівкою германію, вперше встановлено, що утворення рідкої фази при евтектичній температурі відбувається тільки при значеннях товщини плівки срібла більше $\approx 1,2$ нм і температурах вище $\approx 200^\circ\text{C}$.

4. Для нанорозмірних плівок Ge/Ag за зміною електричного опору зразків під час циклу нагрів-охолодження, а також з використанням *in situ* електронографії, вперше кількісно визначені значення твердофазної розчинності германію в плівках срібла різної товщини. Показано, що криві розчинності зміщуються в область менших температур при зменшенні товщини плівки срібла. Гранична розчинність германію в сріблі X_α , розрахована в результаті екстраполяції експериментальних даних, складає $\approx 10,5$ ат.% для зразків з товщиною плівки срібла 50 нм, ≈ 13 ат.% для 25 нм та ≈ 17 ат.% для 13 нм. Ці значення істотно перевищують величину X_α , яка характерна для макроскопічних зразків.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Minenkov A.A. Size Dependence of the Activation Energy of Diffusion in Multilayer Cu – Ni Films / **A.A. Minenkov**, S.I. Bogatyrenko, R.V. Sukhov, and A.P. Kryshstal // Physics of the Solid State. – 2014. – Vol. 56, №. 4. – P. 823–826.
2. Kryshstal A.P. The kinetics of the formation of a solid solution in an Ag – Pd polycrystalline film system / A.P. Kryshstal, S.I. Bogatyrenko, R.V. Sukhov, **A.A. Minenkov** // Applied Physics A. – 2014. – №. 2. – 116(4).
3. Kryshstal A.P. Critical thickness of contact melting in the Au/Ge layered film system / A.P. Kryshstal, R.V. Sukhov, **A.A. Minenkov** // Journal of Alloys and Compounds. – 2012. – №. 512. – P. 311– 315.
4. Minenkov A.A. Determination of Solid State Solubility of the Components in the Ag – Ge Film System / **A.A. Minenkov**, S.I. Bogatyrenko, A.P. Kryshstal // Journal of nano-and electronic physics, – 2014. – Vol. 6, №. 4, – 04026(4pp).
5. Kryshstal A.P. Morphology of Islet Systems Formed During Melting of Continuous Bi Films on Ge and SiO₂ Substrates / A.P. Kryshstal, **A.A. Minenkov**, S.S. Dzhus // Journal of nano- and electronic physics. – 2015. – Vol. 7, №. 1. – 01024(4pp).
6. Миненков А.А. Размерная зависимость эвтектической температуры в слоистой пленочной системе Ag-Ge / **А.А. Миненков**, С.И. Богатыренко, А.П. Крышталь // Физическая инженерия поверхности. – 2015. – Т.13, №. 3. – С. 383–389.
7. Крышталь А.П. *In situ* ПЭМ исследование кинетики гомогенизации поликристаллической пленочной системы Ag – Pd / А.П. Крышталь, С.И. Богатыренко, Р.В. Сухов, **А.А. Миненков**, А.И. Талиашвили // Металлофизика и новейшие технологии. – 2014. – Т. 36, №. 1. – С. 31–38.
8. Миненков А.А. Влияние характерного размера на твердофазную растворимость в пленочной системе Ag – Ge / **А.А. Миненков**, А.П. Крышталь // Физическая инженерия поверхности. – 2015. – Т.13, №. 2. – С. 259–263.
9. Крышталь А.П. О диффузионном перемешивании в слоистой пленочной системе Ag – Pd / А.П. Крышталь, С.И. Богатыренко, Р.В. Сухов, **А.А. Миненков** // Физическая инженерия поверхности. – 2013. – Т. 11, №. 4. – С. 351–354.
10. Minenkov A.A. Eutectic temperature lowering in nanoscaled Ag/Ge films / **A.A. Minenkov**, A.P. Kryshstal // International Conference on the Physics and

- Technology of Thin Films and Nanosystems ICPTTFN-XV May 11–16, 2015.: тези доповіді – Івано-Франківськ, 2015. – Р. 241.
11. Bogatyrenko S.I. Enhanced solid-state solubility of components in nanosized Au – Ni film system / S.I. Bogatyrenko, **A.A. Minenkov**, R.V. Sukhov, A.P. Kryshstal // International Conference on the Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems ICPTTFN-XV May 11–16, 2015.: тези доповіді – Івано-Франківськ, 2015. – Р. 223.
 12. Minenkov A.A. Size Dependence of the Activation Energy of Diffusion in Multilayer Cu – Ni Films / **A.A. Minenkov**, S.I. Bogatyrenko, R.V. Sukhov, A.P. Kryshstal // International Conference on Diffusion in Materials DIMAT August 17–22, 2014.: тези доповіді – Münster, Germany, 2014. – Р. 33.
 13. Minenkov A.A. In situ TEM investigation of the kinetics of homogenization in Ag – Pd film system / **A.A. Minenkov**, S.I. Bogatyrenko, R.V. Sukhov and A.P. Kryshstal // International Conference on Diffusion in Materials DIMAT August 17–22, 2014.: тези доповіді – Münster, Germany, 2014. – Р. 44.
 14. Minenkov A.A. On the mutual solubility in Ag/Ge nanosized binary alloys / **A.A. Minenkov**, S.I. Bogatyrenko, R.V. Sukhov, A.P. Kryshstal // International Conference on the Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems ICPTTFN-XIV May 20–25 2013: тези доповіді – Івано-Франківськ, 2013. – Р. 320.
 15. Minenkov A.A. Diffusion in Cu/Ni nanosize layered film system / **A.A. Minenkov**, S.I. Bogatyrenko, R.V. Sukhov, A.P. Kryshstal // International Conference on the Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems ICPTTFN-XIV May 20–25 2013: тези доповіді – Івано-Франківськ, 2013. – Р. 353.
 16. Миненков А.А. О диффузионной активности в слоистой пленочной системе Cu/Ni / **А.А. Миненков**, С.И. Богатыренко, Р.В. Сухов, А.П. Крышталъ // XI міжнародна конференція «Физические явления в твердых телах» 3–6 грудня 2013 року: тези доповіді – Харків, 2013 – С. 64.
 17. Крышталъ А.П. In situ ПЭМ исследование гомогенизации слоистой пленочной системы Ag – Pd / А.П. Крышталъ, С.И. Богатыренко, **А.А. Миненков**, Р.В. Сухов // XI міжнародна конференція «Физические явления в твердых телах» 3–6 грудня 2013 року: тези доповіді – Харків, 2013 – С. 61.
 18. Богатыренко С.И. Взаимная растворимость компонентов в твердом состоянии в пленочной системе Au – Ni / С.И. Богатыренко, А.П. Крышталъ, **А.А. Миненков**, Р.В. Сухов // XI міжнародна конференція «Физические явления в твердых телах» 3–6 грудня 2013 року: тези доповіді – Харків, 2013 – С. 55.
 19. Миненков А.А. Критическая толщина контактного плавления в двух- и трехслойных системах Al – Ge, Ag – Ge / **А.А. Миненков**, Р.В. Сухов, А.П. Крышталъ // Сучасне матеріалознавство: матеріали та технології 16–18 листопада 2011 року: тези доповіді – Київ, 2011. – С. 185.
 20. Миненков А.А. Особенности контактного плавления в наноразмерных пленочных системах Al – Ge, Ag – Ge / **А.А. Миненков**, А.П. Крышталъ, Р.В. Сухов // Физико-химические основы формирования и модификации микро- и наноструктур 12 – 14 жовтня 2011 року: тези доповіді – Харків, 2011. – Т. 1. – С. 292–293.

АНОТАЦІЯ

Мінєнков О. О. Фазовий стан і дифузійна рухливість компонентів нанорозмірних плівкових систем Ag – Pd, Cu – Ni і Ag – Ge. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, Харків, 2016. Дисертаційна робота присвячена встановленню фізичних закономірностей впливу характерного розміру (товщини плівки, розміру зерна) на фазовий стан і дифузійну рухливість компонентів у нанорозмірних бінарних плівкових системах Ag – Pd, Cu – Ni та Ag – Ge.

Вперше встановлено, що дифузійні процеси в нанодисперсних бінарних плівках системи Ag – Pd, активуються при знижених температурах і протікають значно швидше, ніж у масивних зразках. Показано, що повна гомогенізація плівки може відбуватись без істотної зміни її мікроструктури. Встановлена залежність енергії активації дифузійних процесів від характерної товщини шару в шаруватих плівках системи Cu – Ni. Визначено відповідні ефективні коефіцієнти дифузії.

Вперше визначено залежність евтектичної температури в шаруватих плівках Ag – Ge від товщини плівки срібла. Показано, що утворення рідкої фази в системі Ag – Ge при евтектичній температурі відбувається тільки при товщинах плівки срібла більше деякого критичного значення. Для шаруватих плівок Ag – Ge різної товщини вперше визначені значення твердофазної розчинності германію в сріблі. Показано, що крива розчинності зміщується в область менших температур при зменшенні характерного розміру системи, а гранична розчинність германію в сріблі зростає.

Ключові слова: тонкі плівки, Ag – Pd, Cu – Ni, Ag – Ge, розмірний ефект, дифузія, евтектична температура, розчинність, електронна мікроскопія, електроопір зразків.

АННОТАЦИЯ

Миненков А. А. Фазовое состояние и диффузионная подвижность компонентов наноразмерных пленочных систем Ag – Pd, Cu – Ni и Ag – Ge. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика твердого тела. Харьковский Национальный университет имени В.Н. Каразина, Харьков, 2016. Диссертационная работа посвящена определению физических закономерностей влияния характерного размера (толщины пленки, размера зерна) на фазовое состояние и диффузионную подвижность компонентов в наноразмерных слоистых пленках Ag (50 ат.%) – Pd, Cu (50 ат.%) – Ni, Ag – Ge.

В работе, на основании комплексного *in situ* электронографического и электронно-микроскопического исследования, впервые экспериментально установлено, что диффузионные процессы в нанодисперсных слоистых пленках Ag – Pd с размером зерна 5 – 10 нм протекают при пониженных по сравнению с макроскопическими образцами температурах, а именно в интервале 180 – 350°C. При этом полная гомогенизация системы происходит без существенного

изменения микроструктуры образца. Выполненные расчеты показали, что эффективный коэффициент диффузии в данном образце составил 10^{-13} м²/с при температуре 500°C, что на 4 порядка превышает значение, известное для макроскопических образцов. Также в результате систематического экспериментального исследования с использованием метода измерения электрического сопротивления образцов впервые установлена зависимость энергии активации зернограницной диффузии в слоистых пленках Cu – Ni от характерной толщины слоя. В частности, энергия активации зернограницной диффузии в системе с толщиной слоя 5 нм составляет $\approx 0,3$ эВ, что существенно ниже значения, характерного для макроскопических образцов (1,26 – 1,30 эВ). Расчет эффективных коэффициентов диффузии показал значительное ускорение диффузионных процессов в нанодисперсных пленках: интегральный коэффициент диффузии в образце с характерным размером 5 нм превышает значение для макроскопических образцов на 10 порядков. Данное ускорение диффузионных процессов объясняется в рамках вакансионного механизма диффузии.

На основании *in situ* и *ex situ* ПЭМ исследования впервые определена зависимость эвтектической температуры T_E в слоистой пленочной системе Ag – Ge от толщины пленки серебра. Установлено, что эвтектическая температура системы значительно понижается с уменьшением характерного размера пленки (толщины слоя Ag). При этом T_E в системе с характерным размером 2 нм имеет значение $\approx 330^\circ\text{C}$, что на 320°C меньше значения, известного для макроскопических образцов. По данным электронно-микроскопического и электронографического исследований слоистой пленочной системы Ag/Ge, в которой тонкая пленка серебра пребывала в контакте с относительно толстой пленкой германия, впервые установлено, что образование жидкой фазы при эвтектической температуре происходит только при значениях толщины пленки серебра больше $\approx 1,2$ нм и температурах выше $\approx 200^\circ\text{C}$.

Для наноразмерных пленок Ge/Ag по изменению электрического сопротивления образцов в ходе цикла «нагрев-охлаждение», а также с использованием *in situ* электронографии впервые количественно определены значения твердофазной растворимости германия в пленках серебра различной толщины. Показано, что кривые растворимости смещаются в область меньших температур при уменьшении толщины пленки серебра. С использованием данных о размерной зависимости эвтектической температуры в системе Ag/Ge экспериментальные данные были экстраполированы до пересечения с линией солидуса. Рассчитанная данным способом предельная растворимость германия в серебре X_α составила $\approx 10,5$ ат.% для систем с толщиной пленки серебра 50 нм, ≈ 13 ат.% для 25 нм и ≈ 17 ат.% для 13 нм. Эти значения существенно превышают величину X_α , характерную для макроскопических образцов (9,6 ат.%).

Ключевые слова: тонкие пленки, Ag – Pd, Cu – Ni, Ag – Ge, размерный эффект, диффузия, эвтектическая температура, растворимость, электронная микроскопия, измерение электрического сопротивления образцов.

ABSTRACT

Minenkov A. A. Phase state and diffusion mobility of the components in nanoscale Ag – Pd, Cu – Ni and Ag – Ge films. – Manuscript.

Thesis for a Doctor of philosophy degree (Ph.D.) in physics and mathematics on speciality 01.04.07 – Solid State Physics. V.N. Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, 2016. Thesis is devoted to the determination of the physical regularities of the characteristic size (film thickness, grain size) effect on the phase state and diffusion mobility of the components in nanoscale Ag – Pd, Cu – Ni and Ag – Ge films.

The kinetics of homogenization of nanosized Ag – Pd film system has been studied. It has been shown that diffusion processes in such object are accelerated and activated at lower temperatures, compared to the bulk ones. It has been shown that the activation energy of grain-boundary diffusion in multilayered Cu – Ni films decreases with decreasing characteristic size of the system. The corresponding diffusion coefficients have been estimated.

The eutectic temperature T_E as a function of Ag film thickness has been measured in a wide range of film thicknesses. The significant lowering of T_E with the film thickness reduction has been registered. The lowest thickness of the Ag film and the temperature required for the liquid phase formation at the metal-semiconductor interface have been found and estimated. The results of the experimental investigation of the solid-state solubility of Ge in thin Ag films have been reported. The significant increase of germanium terminal solubility in silver with characteristic size reduction, as well as the shifting of solubility curves to the region of lower temperatures, has been shown.

Keywords: thin films, Ag – Pd, Cu – Ni, Ag – Ge, the size effect, diffusion, eutectic temperature, solubility, electron microscopy, samples resistance measuring.