

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ

ХАРЬКОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени В.Н. Каразина

На правах рукописи

Миненков Алексей Александрович

УДК 538.975

ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ
И ДИФФУЗИОННАЯ ПОДВИЖНОСТЬ КОМПОНЕНТОВ
НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОЧНЫХ СИСТЕМ

Ag – Pd, Cu – Ni И Ag – Ge

01.04.07 – Физика твердого тела

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
кандидат физ.-мат. наук
Крышталь Александр Петрович

Харьков – 2016

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
РАЗДЕЛ 1 ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОМПОНЕНТОВ В БИНАРНЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМАХ	11
1.1 Диффузия в нанодисперсных материалах	11
1.1.1 Скорость диффузионных процессов в нанодисперсных материалах: экспериментальное исследование.	12
1.1.2 Энергия образования и концентрация вакансий в нанодисперсных системах.	19
1.2 Эволюция фазовой диаграммы состояния системы при уменьшении характерного размера	26
1.2.1 Температура плавления образцов малого размера.....	26
1.2.2 Экспериментальное исследование бинарных фазовых диаграмм состояния	34
1.2.3 Теоретический расчет фазовых диаграмм состояния: термодинамический подход	41
Постановка задачи диссертационной работы	49
РАЗДЕЛ 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ.....	52
2.1 Объекты исследований	52
2.2 Установки для формирования образцов	55
2.3 Определение толщины осаждаемой пленки.....	57
2.4 Методы формирования и исследования пленочных систем.....	59
2.4.1 <i>In situ</i> ПЭМ исследование.....	59
2.4.2 <i>Ex situ</i> исследования: морфология, структура и элементный анализ	62
2.4.3 Метод измерения электросопротивления образцов.....	65
Выводы	67

РАЗДЕЛ 3 ДИФФУЗИЯ В НАНОДИСПЕРСНЫХ ПЛЕНОЧНЫХ СИСТЕМАХ Ag – Pd И Cu – Ni	68
3.1 Кинетика гомогенизации наноразмерных пленочных систем Ag – Pd	68
3.2 Размерная зависимость энергии активации диффузии в пленочной системе Cu – Ni.....	80
Выводы	87
РАЗДЕЛ 4 РАЗМЕРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ В СИСТЕМЕ Ag – Ge	88
4.1 In situ ПЭМ исследование.....	88
4.2 Критическая толщина контактного плавления в системе Ag – Ge	91
4.3 Температура плавления пленки критической толщины.....	95
4.4 Общее обсуждение результатов.....	97
Выводы	99
РАЗДЕЛ 5 ВЛИЯНИЕ ХАРАКТЕРНОГО РАЗМЕРА НА ТВЕРДОФАЗНУЮ РАСТВОРИМОСТЬ В СИСТЕМЕ Ag – Ge.....	100
5.1 Измерение электрического сопротивления образцов как метод определения твердофазной растворимости в пленочной системе Ge/Ag.	101
5.2 Эволюция фазовой диаграммы состояния системы Ag – Ge при уменьшении характерной толщины	104
Выводы	111
ВЫВОДЫ.....	113
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	115

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Активно развивающиеся в наше время наноэлектроника и нанотехнологии предполагают решение невыполнимой, на первый взгляд, задачи. Она заключается в объединении стабильности и долговечности устройств на основе наноразмерных объектов с уникальностью физико-химических свойств наносистем, которые не характерны для макроскопических материалов. В последнее годы появилось большое количество работ, посвященных изучению физических свойств нанодисперсных систем. При этом большинство особенностей их структурного и фазового состояния принято объяснять либо увеличением соотношения между количеством «поверхностных» и «объемных» атомов, т.е. возрастающим вкладом поверхностной энергии в общую свободную энергию системы, либо проявлением квантовых эффектов. Одним из наиболее известных размерных эффектов является снижение температуры плавления объектов при уменьшении их характерного размера. Другим важным параметром, определяющим долговечность и стабильность приборов и устройств на основе наноразмерных систем, является кинетика диффузионных процессов, протекающих в них. Обнаружено, что диффузионная активность в нанодисперсных системах значительно возрастает по сравнению с макроскопическими образцами.

Влияние характерного размера системы на температуру образования жидкой фазы и диффузионную активность наночастиц достаточно хорошо освещено в литературе только для однокомпонентных систем. В то время как для многокомпонентных и, в частности, для бинарных систем подобных данных значительно меньше. Хотя именно многокомпонентные системы являются наиболее перспективными материалами нанотехнологий. В частности, бинарные системы Ag – Pd, Cu – Ni и Ag – Ge находят широкое применение в современных микро- и наноэлектронике. Тонкие пленки Cu/Ni используются в качестве неотъемлемой части многослойной металлизации на полупроводниковых чипах. Кроме того, никелевые пленки применяются в

качестве диффузионного барьера в современных солнечных батареях (для препятствия диффузии меди в кремний). Системы на основе серебра и германия представляет собой перспективный материал для использования в качестве низкотемпературного припоя, а тонкие кристаллические пленки германия являются основным материалом при создании «гибкой» электроники. К примеру, высокопроизводительных транзисторов для гибких дисплеев, 3 – D интегральных схем.

Ограниченность данных относительно физических свойств многокомпонентных наноразмерных систем связана, в первую очередь, со сложностью их экспериментального исследования и однозначного толкования полученных результатов. К примеру, при изучении диффузии в наноразмерных пленочных системах достаточно сложно разделить вклады различных процессов протекающих в таких объектах. В цикле фундаментальных работ, посвященных исследованию процесса гомогенизации в поликристаллической пленочной системе Ag/Pd при термическом отжиге, В. М. Косевич и соавторы показали возможность одновременной реализации ряда диффузионных механизмов, таких как: диффузия по границам зерен, объемная диффузия, диффузионно-индуцированная миграция границ зерен (DIGM) и рекристаллизационно-стимулированная диффузия (DIR).

Более того, при исследовании многокомпонентных нанообъектов, помимо условий их формирования, необходимо учитывать взаимодействие компонентов, которое принято описывать фазовой диаграммой состояния и ее эволюцией при уменьшении характерного размера системы. Теоретические расчеты и экспериментальные данные свидетельствуют о смещении основных контуров фазовой диаграммы в область меньших температур при уменьшении размера одного или обоих компонентов бинарной системы. Также показано, что твердофазная растворимость в наноразмерных частицах сплавов может значительно возрастать по сравнению с макроскопическими образцами. Некоторые оценки и расчеты позволяют ожидать изменение формы диаграммы, сужение и даже исчезновение двухфазной области на диаграмме типа эвтектика

или сигара, изменение типа диаграммы и т.д. Пожалуй, одной из первых экспериментальных работ, посвященных изучению влияния характерного размера системы на взаимную растворимость компонентов бинарных систем, можно считать исследование Л. С. Палатника и Б. Т. Бойко. В данной работе авторами, на примере системы Al–Cu, было показано, что уменьшение толщины пленок приводит к понижению температуры фазовых превращений и к увеличению предельной растворимости компонентов.

В целом, несмотря на многолетние исследования и достаточное количество работ, влияние характерного размера на скорость диффузии, температуру плавления и растворимость компонентов наносистем освещено лишь качественно, а количественные данные зачастую разрозненны или даже противоречивы. Таким образом, тема диссертационной работы, которая направлена на систематическое и комплексное экспериментальное исследование взаимодействия компонентов бинарных слоистых пленок систем Ag–Ge, Cu–Ni, Ag–Pd, особенно в области малых характерных размеров (< 50 нм), является актуальной.

Связь работы с научными программами, планами и темами. Диссертационная работа связана с выполнением госбюджетных научно-исследовательских работ на кафедре материалов реакторостроения и физических технологий физико-технического факультета и на кафедре экспериментальной физики физического факультета Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина, а именно: «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). В выполнении указанных выше работ соискатель принимал участие как исполнитель.

Цель и задачи исследования. Цель диссертационной работы – установить физические закономерности изменения фазового состояния и диффузионную подвижность компонентов в наноразмерных слоистых пленках Ag (50 ат.%) – Pd, Cu (50 ат.%) – Ni, Ag – Ge при уменьшении характерного размера (толщины пленки, размера зерна). Для достижения цели необходимо было решить такие основные задачи:

- провести комплексное экспериментальное исследование кинетики образования твердых растворов в нанодисперсных слоистых пленках изоморфных систем Ag – Pd, Cu – Ni и установить соответствующие эффективные коэффициенты диффузии;
- установить размерную зависимость эвтектической температуры в системе Ag – Ge;
- определить влияние характерного размера системы (толщины пленки серебра) на твердофазную растворимость компонентов в двухслойных пленках Ag – Ge.

Объект исследований: нанодисперсные двухслойные пленки Ag (50 ат.%) – Pd общей толщиной 120 нм. Многослойные пленки Cu (50 ат.%) / Ni с массовой толщиной¹ слоя от 5 до 100 нм и общей толщиной 200 нм. Слоистые пленки Ag – Ge с толщиной слоя германия от 3 до 75 нм и массовой толщиной серебра 1 ÷ 50 нм. Двухслойные пленки Ge (2 ÷ 14 ат.%) / Ag с характерным размером (толщиной пленки серебра) 100, 50, 25 и 13 нм.

Предмет исследований: скорость протекания диффузионных процессов в нанодисперсных пленках, размерная зависимость эвтектической температуры, твердофазная растворимость компонентов в бинарных пленках системы эвтектического типа, морфологическая и фазовая структура слоистых пленок.

¹ Понятие массовой толщины применяется для тонких пленок и подразумевает, что материал пленки равномерно распределяется по поверхности подложки.

Методы исследования. Слоистые пленки препарировали с использованием метода последовательной конденсации из молекулярного пучка, сформированного при термическом или электронно-лучевом испарении компонентов из независимых источников в вакууме. Морфологию и структуру образцов исследовали методами просвечивающей (Selmi ПЭМ – 125К режимы светлого и темного поля, режим микродифракции) и растровой (Jeol JSM – 840) электронной микроскопии, а так же электронографии (Selmi ЭМВ – 100БР). Кинетику формирования твердого раствора в пленках Ag – Pd, а также фазовое состояние пленок Ag – Ge исследовали по изменению параметра кристаллической решетки в ходе нагрева образцов непосредственно в микроскопе. Энергию активации диффузии и твердофазную растворимость определяли по изменению сопротивления образцов в ходе цикла нагрев-охлаждение. Элементный анализ состава пленок проводили с использованием метода энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, реализованного на базе растрового электронного микроскопа Jeol JSM – 840 (приставка ЭДС – 1).

Научная новизна полученных результатов:

1. Впервые экспериментально установлено, что диффузионные процессы в нанодисперсных слоистых пленках Ag – Pd с размером зерна 5 – 10 нм, активируются при пониженных температурах (180 – 350°C) и протекают значительно быстрее, чем в макроскопических образцах. Показано, что полная гомогенизация пленки по всей толщине может происходить без существенного изменения ее микроструктуры.
2. Впервые для слоистых пленок Cu – Ni установлена зависимость энергии активации диффузионных процессов от характерной толщины слоя в интервале от 5 до 100 нм. Определены соответствующие эффективные коэффициенты диффузии.
3. Впервые определена зависимость эвтектической температуры в слоистых пленках Ag – Ge от толщины пленки серебра.

4. Впервые показано, что образование жидкой фазы в системе Ag – Ge происходит только при толщинах пленки серебра больше некоторого критического значения.
5. Впервые для слоистых пленок Ag – Ge различной толщины определены значения твердофазной растворимости германия в серебре. Экспериментально показано, что кривая растворимости смещается в область меньших температур при уменьшении характерного размера системы, а предельная растворимость германия в серебре возрастает.

Практическое значение полученных результатов. Результаты работы могут быть применены для развития представлений физики нанодисперсных систем и разработки технологии получения и использования тонких пленок, а также для понимания явления сверхпластичности нанокристаллических материалов с участием жидкой фазы при температурах ниже линии солидуса. Они дополняют и расширяют существующие представления о кинетике и характере взаимодействия компонентов наноразмерных бинарных систем.

Данные о размерной зависимости энергии активации диффузионных процессов в бинарных системах Ag – Pd и Cu – Ni и о скорости их протекания могут быть использованы для прогнозирования устойчивости наноразмерных систем и, как следствие, способствовать созданию долговечных и надежных композитных материалов и устройств на их основе.

Результаты исследования влияния размерного фактора на температуру образования жидкой фазы и растворимость компонентов в системе Ag – Ge, могут быть использованы для разработки низкотемпературных припоев для микро- и нанoeлектроники, а также могут быть применены для дальнейшего развития метода выращивания полупроводниковых нанопроволок по механизму пар-жидкость-кристалл при температурах ниже эвтектической.

Личный вклад соискателя состоит в непосредственном участии в формулировке цели и задач диссертации, планировании и проведении экспериментов. Автор провел исследование диффузионной активности в наноразмерных пленках в широком интервале характерных толщин образцов.

Выполнил электронно-микроскопические и дифрактометрические исследования, направленные на изучение кинетики формирования твердого раствора в системах с простым типом взаимодействия и определение температуры плавления в системе с эвтектическим типом взаимодействия компонентов. Провел исследование твердофазной растворимости в наноразмерных пленках системы эвтектического типа. Автор обрабатывал экспериментальные данные, принимал участие в обсуждении и трактовке результатов, готовил иллюстративный и графический материал, участвовал в подготовке текстов публикаций.

Апробация результатов диссертации. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на таких отечественных и международных конференциях: 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).

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 20 научных работ: в том числе 9 статей в специализированных научных журналах и 11 в материалах и тезисах научных международных конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из вступления, пяти разделов, выводов и списка использованных источников. Работа изложена на 114 страницах и содержит 42 рисунка и 3 таблицы. Список использованных источников содержит 166 наименований. Полный объем диссертации составляет 130 страниц.

РАЗДЕЛ 1 ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОМПОНЕНТОВ В БИНАРНЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМАХ

1.1 Диффузия в нанодисперсных материалах

Исследование диффузионных процессов в твердых телах важно не только с прикладной точки зрения, но, прежде всего, вызывает фундаментальный интерес [1]. Диффузия играет ключевую роль в кинетике многих микроструктурных изменений, которые происходят в процессе обработки металлов, сплавов, керамик, полупроводников и полимеров. Типичными примерами таких изменений являются: зарождение новых фаз, диффузионные фазовые превращения, процесс рекристаллизации, термическое окисление и т.д.

На протяжении последних трех десятилетий диффузионная активность наноразмерных объектов является предметом пристального внимания исследователей [2 – 6]. Данный интерес вызван в первую очередь тем, что кинетика диффузионных процессов непосредственно определяет постоянство физических свойств наноматериалов и, как следствие, надежность приборов и устройств, созданных на их основе. К настоящему времени накоплено некоторое количество данных о диффузионной активности в нанокристаллических материалах и, в частности, конденсированных пленках. При этом, значительное ускорение и интенсификация диффузионных процессов, наблюдаемая в подобных объектах, зачастую объясняется возрастающей плотностью дефектов кристаллической структуры и, в частности, межзеренных границ, которые представляют собой быстрые диффузионные пути (*a short circuit diffusion path*) внутри кристалла. К примеру, в нанокристаллическом материале с размером зерна ≈ 5 нм плотность границ может достигать значения 10^{19} см⁻³ [3]. Как следствие, объемная доля границ становится сопоставима с объемной долей зерен (рис.1.1) [3, 4]. Тем не менее, однозначно говорить о едином механизме протекания диффузии в наноразмерных системах не приходится. Согласно классическим работам Я. И. Френкеля, наиболее затруднительным является простой обменный

механизм диффузии, а наиболее вероятным – вакансионный [7]. Каждому механизму диффузии соответствует определенная энергия активации E_a , т. е. величина энергетического барьера, который необходимо преодолеть атому при переходе из одного положения в другое.

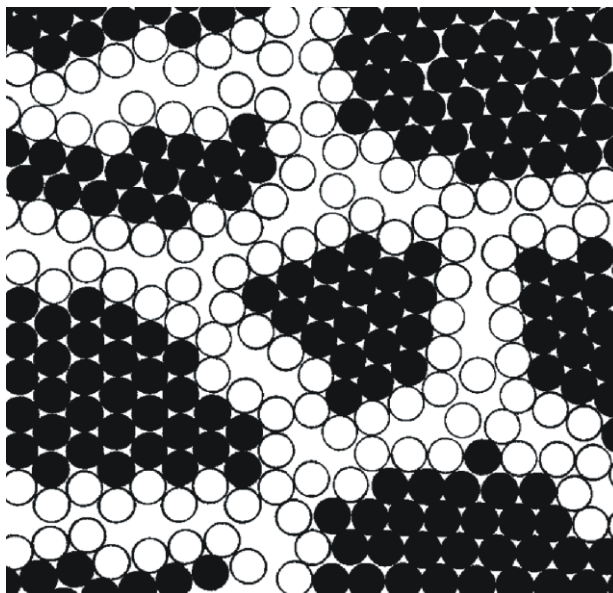


Рис. 1.1. Схематическая двумерная модель наноструктурированного материала. Он содержит монокристаллы с различной кристаллографической ориентацией, объединенных границами зерен. ● – атомы зерен, ○ – атомы в границах зерен. Из-за небольшого размера зерен, объемные доли обоих структурных составляющих сопоставимы [4].

1.1.1 Скорость диффузионных процессов в нанодисперсных материалах: экспериментальное исследование.

Вероятно, одним из первых исследований, посвященных экспериментальному изучению диффузии в нанодисперсных материалах можно считать работу [3]. В ней авторам удалось определить скорость самодиффузии радиоактивного изотопа ^{67}Cu в нанокристаллическую медь с размером зерна около 8 нм. В качестве экспериментального метода для получения диффузионных профилей был использован метод электронно-лучевого распыления. Значения коэффициентов диффузии, определенных в рамках исследования по профилю проникновения меток ^{67}Cu , составили $2 \cdot 10^{-18}$ м²/сек и $1,7 \cdot 10^{-17}$ м²/сек при температуре отжига 80°C и 120°C соответственно. Данные

величины на 14 – 16 порядков превосходят значения объемной самодиффузии [8] и на 3 порядка – самодиффузии по границам зерен [9], известные для массивных образцов. На основании приведенных результатов авторами была оценена энергия активации E_a самодиффузии в нанодисперсной меди, она составила 0,64 эВ. Полученное значение хорошо коррелирует с данными работы [10], в которой оценка энергии активации была произведена при помощи метода ЯМР-спектроскопии. Следует отметить, что значение 0,64 эВ приблизительно вдвое меньше энергии активации самодиффузии по границам зерен и составит $\frac{1}{4} E_a$, характерной для монокристалла меди [4].

Значительно больший интерес представляет исследование гетеродиффузии, являющееся более сложной задачей. Существует достаточное количество работ, посвященных этой тематике, к примеру [1, 2, 4 – 6, 11 – 13]. Основные результаты некоторых работ [4, 5, 11, 12] обобщаются в таблице 1. Для определения соответствующих коэффициентов диффузии авторами были использованы следующие экспериментальные методики: микронзондовые измерения, Оже спектроскопия, обратное резерфордское рассеяние, а так же вторичная ионная масс-спектрометрия (ВИМС). Размер зерен в нанокристаллических растворителях был равен ≈ 10 нм.

Таблица 1.

Коэффициенты диффузии растворенного вещества ($\text{м}^2/\text{сек}$) в растворителе.

растворенное вещество	растворитель	T (°C)	нанодисперсный материал	диффузия по границам зерен	объемная диффузия
Ag	Cu	20	$4,8 \cdot 10^{-17}$	$8,1 \cdot 10^{-20}$	$8,1 \cdot 10^{-33}$
Au	Cu	20	$4,7 \cdot 10^{-22}$	$2,6 \cdot 10^{-26}$	$1,6 \cdot 10^{-34}$
Bi	Cu	20	$2,3 \cdot 10^{-19}$	–	$8,8 \cdot 10^{-30}$
Ag	Pd	120	$3,5 \cdot 10^{-17}$	$1,3 \cdot 10^{-21}$	$5,8 \cdot 10^{-25}$
Au	Pd	120	$8,1 \cdot 10^{-19}$	$1,5 \cdot 10^{-24}$	$1,3 \cdot 10^{-29}$
Cu	Pd	120	$1,1 \cdot 10^{-18}$	–	$2,1 \cdot 10^{-36}$

Следует подчеркнуть, что экспериментальные методы, использованные авторами в упомянутых работах, не дают возможности напрямую наблюдать распространение диффузанта в растворителе, позволяя говорить лишь о неком интегральном значении коэффициента диффузии в нанокристаллическом образце. Кроме того, в работах [14–16] указывается, что при изучении диффузии в наноразмерных объектах и, в частности, пленочных системах достаточно сложно разделить вклады различных процессов протекающих в таких объектах как на этапе их формирования, так и при дальнейшем термическом отжиге [14–16].

Проанализировав имеющиеся экспериментальные результаты, в частности, представленные в таблице 1, можно сделать вывод, что скорость диффузии в нанокристаллических материалах на много порядков превосходит значение объемной диффузии, более того, она оказывается ускоренной даже по сравнению с зернограничной диффузией, характерной для бикристаллов или крупнозернистых поликристаллов. К примеру, температурная зависимость коэффициентов диффузии серебра в нанокристаллическую медь и палладий, исследованные авторами [11, 12], свидетельствует о малом значении энергии активации диффузии, на уровне 0,44 эВ для системы Ag–Pd и $\approx 0,5$ для Ag–Cu. Следует отметить, что данные величины не удается объяснить только лишь возрастанием концентрации границ зерен, характерным для нанодисперсных систем.

Столь значительное увеличение коэффициента диффузии находит и другие экспериментальные подтверждения. Так, например, в работе [17] был обнаружен эффект обращения потока вакансий в случае, когда один из компонентов находится в виде конденсированной нанодисперсной пленки. Такой вывод был сделан согласно измерениям микротвердости в диффузионной зоне. В случае же обычных массивных образцов преимущественный поток вакансий соответствовал термодинамическим критериям, то есть был направлен из металла с меньшей теплотой испарения. Однако получить количественные данные в работе [17] не удалось. Такие данные были получены

значительно позже в работе [18], в которой при исследовании диффузии Вi и Au в образцы Cu, изготовленные прессованием нанокристаллов размером ≈ 5 нм, было обнаружено увеличение коэффициента диффузии примерно на 10–12 порядков по сравнению с массивными образцами литой меди. А в работе [6] при исследовании конденсации Cu на частицы Au размером 6 нм было обнаружено спонтанное формирование гомогенного сплава компонент. Такой вывод следует как из резкого изменения постоянной решетки Au в начале конденсации Cu при неизменности типа структуры, так и непосредственно из наблюдения отдельных частиц при помощи высокоразрешающей микроскопии. При этом для коэффициента диффузии получено при комнатной температуре значение $\approx 2 \cdot 10^{-19}$ м²/с, что существенно превышает известные значения для макроскопических образцов ($\approx 5,4 \cdot 10^{-33}$ м²/с при температуре -30°C). При увеличении размера частиц Au свыше 7 нм образование гомогенного сплава прекращалось и наблюдалось лишь в поверхностных слоях частиц Au. При размерах частиц около 30 нм эффект исчезал.

Первые попытки теоретической интерпретации экспериментальных результатов были представлены в классических обзорных статьях Гляйтера [4, 5], работе [19], посвященной исследованию растворимости водорода в нанокристаллических металлах, а так же работе [20]. Возможным объяснением столь значительной интенсификации диффузии в нанодисперсных материалах, с одной стороны, представлялось наличие дефектов, имеющих структуру, более разупорядоченную по сравнению с границами зерен. С другой стороны, принимая во внимание вакансионный механизм диффузии как наиболее вероятный в металлах [7], обращалось пристальное внимание на необходимость учета влияния размерного фактора на энергию образования и концентрацию вакансий (будет рассмотрено в разделе 1.1.2).

Теоретически существование дефекта более разупорядоченного, и оттого обладающего большей избыточной энергией по сравнению с границами зерен, было предсказано еще Гиббсом. Данный дефект образуется пересечением трех

границ зерен (ГЗ) и носит название тройной стык (ТС) (рис. 1.2а). Тройной стык предлагает более низкий барьер и, следовательно, меньшую активационную энергию, необходимую для движения атома [21]. Тем не менее, детальное изучение диффузии по тройным стыкам и ее влияния на закономерности диффузионных процессов в наноразмерных системах стало возможным лишь относительно недавно. Этому поспособствовало появление передовых техник компьютерного моделирования [22], а так же экспериментальных методов [23, 24], позволяющих визуализировать зеренную структуру материала, локализовать растворенное в нем вещество и напрямую проследить за путями распространения диффузанта в объеме растворителя. Одной из таких экспериментальных техник является метод атомно-зондовой томографии. При помощи данной методики в цикле работ [25 – 27] авторами на примере системы Cu – Ni была доказана значительная роль тройных стыков в интенсификации диффузионных процессов в нанодисперсных материалах.

В рамках исследования, представленного в работах [26 – 27], двухслойные образцы Ni/Cu с толщинами слоев компонентов по 15 нм каждый и размеров зерен 10 – 20 нм формировались на иглоподобной вольфрамовой подложке. Атомная реконструкция полученного образца представлена на рис. 1.2б. Далее образец отжигался в высоковакуумной печи при температуре 350°C. Согласно литературным данным [28] объемная диффузия Ni в Cu при данной температуре заморожена, следовательно, только транспортировка диффузанта по ГЗ/ТС приводит к распространению никеля в меди. Тщательное изучение эволюции структуры границ зерен Cu на различных стадиях термического отжига позволило авторам проследить кинетику диффузии Ni в Cu (рис. 1.2в). Отчетливо видно, что количество никеля, локализованного в тройных стыках, увеличивается с течением времени значительно сильнее чем находящегося по границам зерен, в то время как профиль концентрации никеля внутри зерен меди остается практически неизменным. Таким образом, можно сделать вывод, что тройные стыки предоставляют максимально быстрый путь диффузии и обеспечивают транспорт диффундирующего вещества $j_{ТС}$ (рис. 1.2а)

в глубину пленки меди, более медленный путь предлагают границы зерен $j_{\text{зг}} \ll j_{\text{тс}}$ и лишь затем происходит диффузия атомов никеля в зерна меди, что можно наблюдать по увеличению ширины границ.

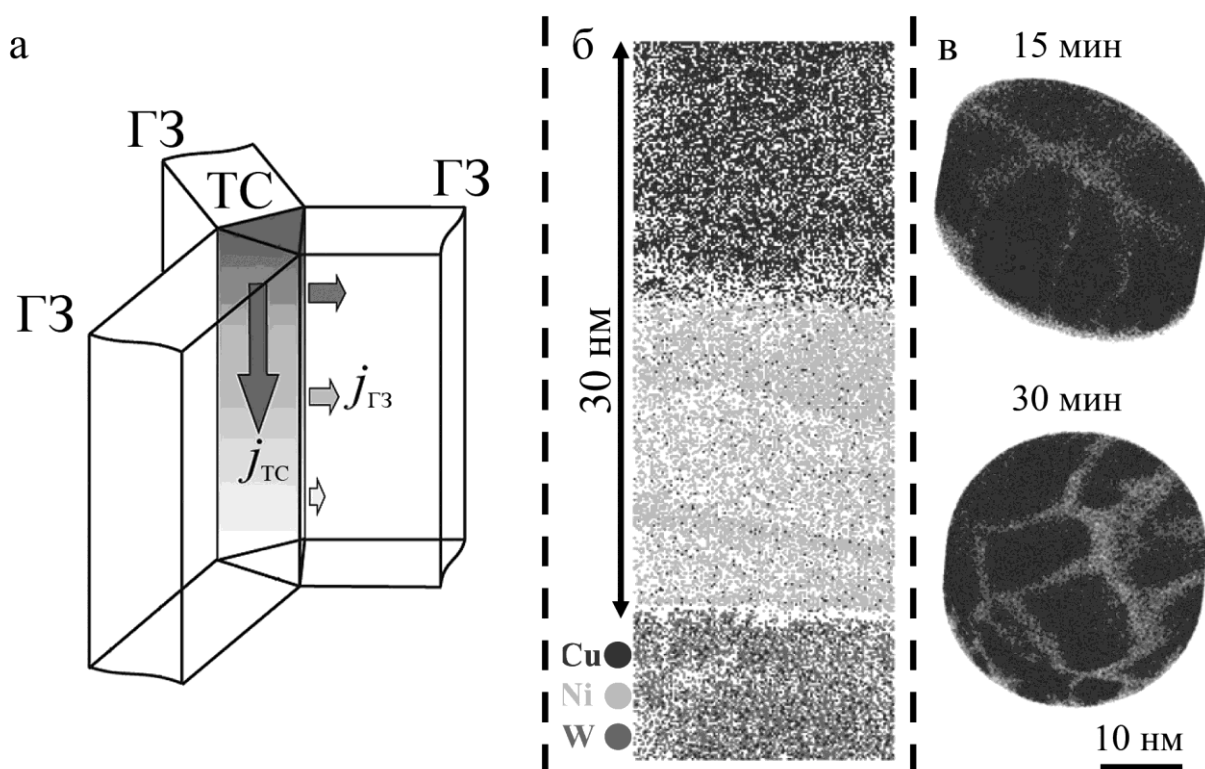


Рис. 1.2. Геометрическая модель тройного стыка (а): $j_{\text{тс}}$ и $j_{\text{гз}}$ потоки диффузанта по тройным стыкам и по границам зерен соответственно [26]; атомная реконструкция только сформированного образца (б) и отожженного при 350°C (в) [27].

Коэффициент ТС диффузии, оцененный авторами в результате исследования, превысил коэффициент зернограничной диффузии более чем на два порядка. Кроме того, авторами были произведены количественные расчеты энергий активации данных процессов: энергия активации диффузии по тройным стыкам оказалась в полтора раза меньше значения, соответствующего зернограничной диффузии. Приведенные результаты хорошо согласуются с результатами теоретической работы [29], в которой при помощи метода молекулярной динамики, с учетом большого количества свободного объема в ТС, было предсказано столь значительное увеличение скорости диффузии. В работе [30] Бокштейн и соавторы также сообщают о быстрой диффузии цинка

по тройным стыкам алюминия. Коэффициент диффузии по ТС, найденный в данной работе, в 103 раза превысил коэффициент зернограницной диффузии. Таким образом, в ряде экспериментальных и теоретических работ было указано на необходимость учета роли тройных стыков при объяснении возрастания скорости диффузионных процессов в нанобъектах.

Тем не менее, если сам факт ускорения диффузии в нанодисперсных системах не вызывает сомнения и подтверждается многолетними экспериментальными исследованиями [1], количественные данные относительно коэффициентов диффузии в бинарных системах остаются разрозненными, а зачастую даже противоречат друг другу. К примеру, в работе [25] приводятся результаты исследования скорости протекания диффузии в двухслойной пленочной системе Ni/Cu с толщинами слоев металлов по 30 нм. Коэффициент диффузии Ni по границам зерен Cu, полученный авторами при помощи метода атомно-зондовой топографии, составил $4,65 \cdot 10^{-20}$ м²/с при температуре 350°C. Следует отметить, что при температуре отжига ниже 350°C, согласно данным [25], структура слоев пленочной системы оставалась неизменной, и лишь по достижении 320°C активировались диффузионные процессы в системе. В то же время, согласно данным работы [24], коэффициент диффузии Ni по границам зерен Cu в многослойных пленках с характерной толщиной 3 мкм составил $1,94 \cdot 10^{-14}$ м²/с, а процесс диффузии наблюдался уже при 300°C К. Для этого авторами [24] использовались методики кроссекционной световой и просвечивающей электронной микроскопии. Представленные данные [24] и [25] противоречат результатам работ [4, 5], в которых на примере целого ряда наноструктурированных систем было показано, что с уменьшением толщины образца коэффициент зернограницной диффузии увеличивается, а энергия активации диффузионных процессов уменьшается. Указанное противоречие свидетельствует о необходимости комплексного и систематического исследования диффузии в двухкомпонентных системах и, в частности, тонких пленках для выяснения влияния характерного размера на скорость протекания диффузионных процессов в них.

1.1.2 Энергия образования и концентрация вакансий в нанодисперсных системах.

Известно [31], что для малой сферической частицы радиуса r энергия испарения уменьшается вследствие возрастания роли поверхностной энергии при уменьшении ее размеров. Так как частица еще до испарения обладает поверхностной энергией $\sigma \cdot 4\pi r^2$ (где σ – удельная поверхностная энергия), то полная энергия, необходимая для ее испарения, оказывается уменьшенной на эту величину. Таким образом, энергия испарения, приходящаяся на один атом вещества, будет уменьшена на величину $3\sigma V_a / r$ (где V_a – объем атома). В классических работах Френкеля [7] было показано, что в силу аналогии процессов испарения и образования вакансий, энергия образования последних близка к энергии испарения. Следовательно, по сравнению со значением для макроскопических образцов энергия образования вакансий для частицы радиуса r окажется уменьшенной на величину ΔE_{vr} равную:

$$\Delta E_{vr} = \frac{3\sigma V_a}{r}, \quad (1.1)$$

Как было упомянуто ранее значительное ускорение и интенсификация диффузионных процессов, наблюдаемая в нанодисперсных объектах, объясняется возрастающей плотностью дефектов кристаллической структуры, которые представляют собой быстрые диффузионные пути внутри кристалла. Среди дефектов кристаллического строения только вакансии являются термодинамически равновесными, так как их образование повышает энтропию кристалла [31]. Поскольку вакансии возникают путем тепловых флуктуаций, то при каждой температуре существует их некоторая равновесная концентрация, отвечающая минимуму свободной энергии кристалла. Так, согласно [7], для равновесной концентрации вакансий в макроскопическом кристалле C_∞ справедливо следующее выражение:

$$C_\infty = A \exp\left(-\frac{E_{v\infty}}{kT}\right), \quad (1.2)$$

где A – множитель, связанный с изменением частоты колебаний окружающих атомов при образовании вакансии, а $E_{v\infty}$ – энергия образования вакансии, характерная для макроскопического состояния. При описании многих процессов и явлений, протекающих в твердых телах и, в частности, диффузии, роль вакансий является определяющей [31]. Поэтому необходимо знание основных характеристик вакансий, а именно объема вакансии V_v и энергии их образования E_v . Среди экспериментальных методов определения концентрации вакансий в металлах наибольшее распространение получили методы, основанные на измерении электропроводности и теплового расширения при высоких температурах, запасенной энергии закаленных образцов, изменения объема при отжиге закаленных образцов, добавочного сопротивления образцов после деформации, облучения или закалки, аннигиляции позитронов и измерении теплоемкости при высоких температурах [31].

В работе [32] авторы на основании экспериментальных результатов [33] впервые обратили внимание на то, что энергия образования вакансий $E_{v\infty}$ для металлов с одинаковой структурой оказалась прямо пропорциональна температуре плавления T_f . Теоретически существование данной зависимости было предсказано еще в работе [7]. Однако, только в работе [33] на примере 28 металлов было показано линейную зависимость энергии образования вакансий от температуры плавления (рис. 1.3).

Наряду с экспериментальными методиками для определения энергии образования вакансий широко используются различные теоретические подходы и представления. В последние годы заметно возрос интерес к выражению термических свойств веществ из свободной энергии системы с помощью компьютерного моделирования [34 – 36]. Однако полного согласия с экспериментом в настоящее время достичь не удастся. Согласно результатам работы [35], для гцк-металлов вычисленные значения коррелируют с экспериментальными, в то время как для металлов с оцк-структурой существенно отличаются. К примеру, вычисленная энергия образования

вакансий для ванадия $E_{v\infty} = 3,06$ эВ, в то время как экспериментально полученное значение составляет 2,1 эВ, что значительно ниже.

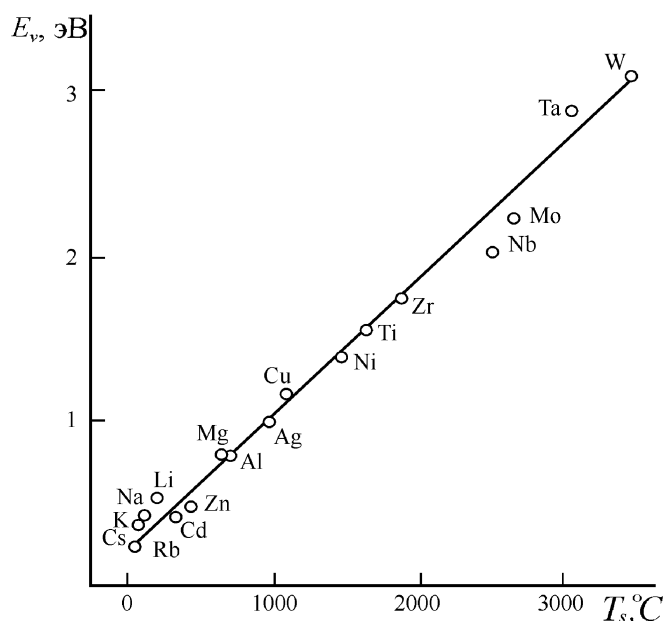


Рис. 1.3. Зависимость энергии образования вакансий от температуры плавления [33].

Поскольку, переход от макроскопических образцов к малым частицам, как будет показано в разделе 1.2, сопровождается понижением температуры плавления, что формально эквивалентно действию эффективного отрицательного давления, для наноразмерных объектов характерно увеличение концентрации вакансий [31]. В случае отличия энергии образования вакансий E_{vr} в малой частице радиуса r от значения для массивных образцов $E_{v\infty}$ на величину ΔE_{vr} , концентрация вакансий в частице C_r и в массивном образце C_∞ связаны следующим соотношением:

$$C_r = C_\infty \exp\left(-\frac{\Delta E_{vr}}{kT}\right), \quad (1.3)$$

где величина уменьшения энергии образования вакансий ΔE_{vr} может быть вычислена при помощи рассмотренного выше выражения (1.1). С учетом данного выражения, определяющего изменение энергии образования вакансии

через поверхностную энергию, концентрация вакансий в малой частице может быть выражена как:

$$C_r = C_\infty \exp\left(\frac{3\sigma V_a}{rkT}\right). \quad (1.4)$$

Следует обратить внимание, что при рассмотрении размерной зависимости концентрации вакансий, необходимо учитывать, что поверхностная энергия малых частиц является размерозависимой величиной и описывается выражением $\sigma = \sigma_\infty(1 - \delta/r)$, где δ – коэффициент, имеющий смысл ширины зоны перехода частица – вакуум.

В работе [31] при помощи выражения (1.4) построена размерная зависимость концентрации вакансий для частиц золота при $T \approx 30^\circ\text{C}$. При этом авторами использовались данные по размерной зависимости их температуры плавления [37] и значения $\sigma = 1600$ эрг/см², $V_a = 17,96 \cdot 10^{-24}$ см³. Выполненные расчеты показали, что равновесная концентрация вакансий в наноразмерных частицах существенно превышает значения, характерные для макроскопических образцов. В частности, для частиц радиусом $r = 2$ нм при $T \approx 20^\circ\text{C}$ отношение C_r/C_∞ приблизительно равно $2 \cdot 10^4$. Необходимо отметить, что приведенные оценки основываются на представлениях и закономерностях, относящихся к объемным вакансиям. В то же время известно, что для частиц размером меньше ≈ 10 нм доля поверхностных и приповерхностных атомов может достигать нескольких десятков процентов. Соответственно, велика роль поверхностных и приповерхностных вакансий, энергия образования которых значительно меньше энергии образования объемных вакансий.

В работе [31] на примере ряда металлов (Au, Ag, Al, Cu, Ni) показана возможность использования известных экспериментальных размерных зависимостей параметра кристаллической решетки малых металлических частиц для определения энергии образования вакансий E_{vr} поверхностной энергии σ , а так же параметра δ . Результаты вычислений приведены в таблице 2. При этом E_{vr} при $r \approx 10$ нм оказалась равной $\approx 0,3$ эВ, что

значительно ниже энергии образования объемных вакансий для макроскопических образцов этих металлов (≈ 1 эВ).

Таблица 2.

Значения энергии образования вакансий E_{vr} , поверхностной энергии σ и параметра δ , вычисленные из экспериментальных данных по уменьшению параметра решетки в малых металлических частицах.

Система	E_{vr} , эВ	σ_{∞} , мДж/м ²		δ , нм	
		вычисл. [31]	лит. [38]	вычисл. [31]	теорет. [39]
Au/C	0,31	1400	1450±80	0,55	0,47
Ag/C	0,32	1450	1140±90	0,66	0,472
Al/C	0,24	1150	1140±200	0,85	0,467
Cu/C	0,26	1500	1750±89	0,60	0,417
Ni/C	0,3	1860	1860±190	0,55	0,407

Для объяснения размерной зависимости E_{vr} можно воспользоваться тем фактом, что энергия образования вакансий пропорциональна температуре плавления [32]. Так как частица радиуса r плавится при температуре $T_r < T_s$, где T_s – температура плавления макроскопического образца (раздел 1.2), то для нее энергия образования вакансий E_{vr} будет меньше соответствующей $E_{v\infty}$.

Рассмотрим, как экспериментально наблюдаемое увеличение коэффициента диффузии в нанодисперсных системах (раздел 1.1.1) может быть объяснено в рамках вакансионного механизма.

Авторы работы [20] на основании анализа размерного понижения температуры плавления указали на увеличение коэффициента диффузии в малых частицах, обусловленное возрастанием концентрации вакансий в них по сравнению с макроскопическими образцами. Однако при оценке

концентрации вакансий наряду с увеличением ее за счет уменьшения энергии связи на атом предполагалось, что с понижением размерности частиц возрастает давление Лапласа, которое вызывает уменьшение концентрации вакансий. Поэтому результирующая концентрация вакансий оказалась несколько заниженной [31].

Для нахождения размерной зависимости коэффициента диффузии в малых частицах при осуществлении ее вакансионным механизмом [7] необходимо знание концентрации и энергии образования вакансий в них. Для массивных объектов связь между коэффициентами атомной D_a и вакансионной D_v самодиффузии при равновесной концентрации вакансий C_∞ определяется выражением [31]:

$$D_a = C_\infty \cdot D_v. \quad (1.5)$$

Если в малой частице радиуса r концентрация вакансий C_r по отношению к равновесному значению для макроскопических образцов каким-либо образом увеличена ($\Delta C = C_r - C_\infty$), то коэффициент диффузии D_r выражается через его равновесное значение для макроскопических образцов как:

$$D_r = D_a \cdot \left(1 + \frac{\Delta C}{C_\infty} \right) = D_a \frac{C_r}{C_\infty}. \quad (1.6)$$

при этом C_r может быть определена из выражения (1.1.3).

Таким образом, видно, что коэффициент диффузии атомов в малых частицах является размернозависимой величиной, определяемой концентрацией вакансий в них, которая зависит от размера. С учетом выражений (1.4) для концентрации вакансий из (1.5) получается следующее соотношение для размерной зависимости коэффициента диффузии:

$$D_r = D_a \cdot \exp\left(\frac{3\sigma V_a}{rkT}\right). \quad (1.7)$$

На рис. 1.4 представлены вычисленные [30] размерные зависимости коэффициента диффузии атомов для частиц золота при $T \approx 30^\circ\text{C}$. При расчетах

использованы данные по размерной зависимости температуры плавления частиц золота [7, 37] и значения $\sigma = 1600$ эрг/см², $V_a = 17,96 \cdot 10^{-24}$ см³.

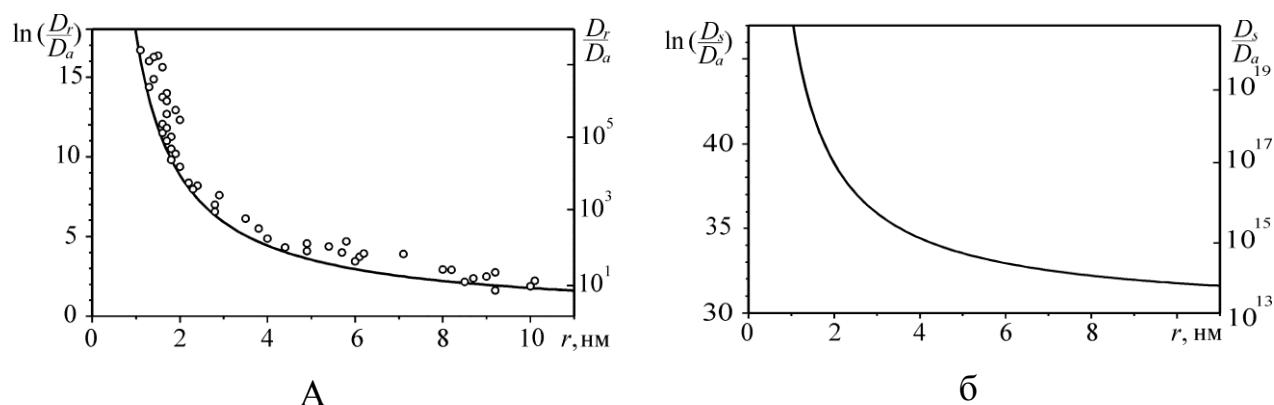


Рис. 1.4. Зависимость коэффициента объемной (а) и поверхностной (б) диффузии от размера частиц золота при $T = 25^\circ\text{C}$ [31].

Необходимо отметить, что приведенные выше оценки основываются на представлениях и закономерностях, относящихся к объемным вакансиям. В то же время для частиц менее ≈ 10 нм, как отмечалось ранее, велика роль поверхностных и приповерхностных атомов и, соответственно, поверхностных и приповерхностных вакансий. В силу того, что энергия образования поверхностных вакансий меньше энергии образования объемных, реальная диффузионная активность малых частиц будет существенно превышать полученные выше оценки. В пользу этого свидетельствует также обнаруженный в работе [40] новый размерный эффект, заключающийся в преобразовании в малых частицах объемных дефектов в поверхностные. Это вытекает также из исследований уменьшения параметра решетки в малых частицах в островковых вакуумных конденсатах некоторых гцк-металлов (Cu, Ag, Au, Al и Ni) и их анализа с использованием вакансионного механизма [41]. Вычисленные по уменьшению параметра решетки малых частиц значения энергии образования поверхностных и приповерхностных вакансий позволяют оценить размерную зависимость коэффициента поверхностной диффузии. Такая зависимость для золота при $T = 300$ К приведена на рис. 1.4б. Из рисунка 1.4 видно, что с уменьшением размера частиц коэффициенты объемной и поверхностной

диффузии существенно превышают коэффициент объемной диффузии для массивных образцов и, например, для частиц размером 5 нм это увеличение составляет 10^2 и 10^{15} раз соответственно.

Столь значительное увеличение коэффициента диффузии не является неожиданным и находит экспериментальное подтверждение [6, 18]. Таким образом, учет размерной зависимости энергии образования и концентрации вакансий позволяет объяснить огромную диффузионную активность нанообъектов, например, наблюдавшуюся впервые Пашли жидкоподобную коалесценцию [42, 43] в островковых пленках [31].

Изложенные оценки указывают на существенное отличие состояния наночастиц от макроскопических образцов и позволяют с единых позиций непротиворечивым образом объяснить многие особенности физико-химических свойств нанообъектов, таких как, к примеру, повышенная диффузионная активность.

1.2 Эволюция фазовой диаграммы состояния системы при уменьшении характерного размера

1.2.1 Температура плавления образцов малого размера

В образцах малых размеров, к которым, к примеру, можно отнести получаемые различными методами островковые и сплошные пленки и дисперсные порошки, наблюдается изменение температур фазовых переходов (например, понижение температуры плавления, смещение температур полиморфных превращений) в зависимости от характерного размера (толщины или размера зерна – для сплошных пленок, радиуса – для островков и частиц порошков). При определенных условиях в указанных объектах происходит образование и стабилизация фаз, вообще не наблюдаемых в массивных образцах. К примеру, электрографическое исследование пленок Ta, Nb, W, Mo показывает, что при малых размерах 5 – 10 нм в них появляется ГЦК фаза вместо привычных ОЦК структур [44 – 46]. В пленках Re, W, Mo, Cr найдены метастабильные фазы

со структурой типа β – W [47]. В тонких слоях W, Mo, Ta [46, 48], а также малых частицах Fe, Cr [49] образуется аморфная фаза.

В случае препарирования нанобъектов в условиях достаточной диффузионной подвижности компонентов, на начальном этапе формирования возникает фаза, равновесная при данной температуре и размерах. С увеличением характерного размера она может переходить в другую, не обязательно равновесную в массивных образцах фазу. При данной температуре и размере устойчивой будет та фаза, которая обладает минимальной свободной энергией. Следовательно, для предсказания последовательности фазовых переходов с уменьшением размера необходимо знание свободной энергии возможных фаз. Это можно сделать путем соответствующих теоретических расчетов, исходя из первых принципов. Расчеты, проведенные различными методами, достаточно хорошо коррелируют с экспериментальными результатами, например, для инертных газов [31]. Однако для металлов, при характерном размере образцов в несколько нанометров, вычисления представляют значительную сложность и к настоящему времени весьма ограничены даже для однокомпонентных систем.

Теоретические и экспериментальные исследования температуры плавления образцов малых размеров в виде сферических частиц и тонких пленок имеют многолетнюю историю [50 – 52]. При этом теоретически указанная проблема была рассмотрена, и решена, более века назад. За прошедшую сотню лет она решалась с использованием различных термодинамических моделей, а также предпринимались многочисленные попытки построения микроскопических теорий. Следует обратить внимание, что микроскопические теории содержат параметры, которые не всегда могут быть определены экспериментально, что затрудняет их проверку и, соответственно, ограничивает их применение при интерпретации экспериментальных данных. В то же время, термодинамический подход оперирует макроскопическими параметрами, оценка которых возможна в рамках современных экспериментальных методов. Поэтому для сравнения и

анализа данных эксперимента более успешным оказался именно термодинамический подход.

Данный подход, в основе которого лежит учет вклада поверхностной энергии в общую свободную энергию частицы [51], был впервые использован в классической работе Павлова [52] для описания понижения температуры плавления и смещения температуры полиморфных превращений в образцах малых размеров и получил дальнейшее развитие в ряде работ, основные результаты которых отражены в монографиях и обзорах [31, 53 – 57].

В работе [52] из условия равенства химических потенциалов малых жидких и кристаллических сферических частиц радиусом r равной массы, находящихся в равновесии с собственным паром (модель тройной точки), автором было получено выражение связывающее температуры плавления массивного образца T_s и частицы радиуса r соответственно T_r .

$$\frac{T_s - T_r}{T_s} = \frac{\mu}{\lambda \rho_s} \frac{3}{R} \left(\sigma_s - \sigma_l \left(\frac{\rho_l}{\rho_s} \right)^{1/3} \right), \quad (1.8)$$

где μ – молекулярный вес, σ_s и σ_l – поверхностные энергии кристаллической и жидкой фазы соответственно. В данном выражении также фигурируют такие макроскопические параметры как теплота плавления λ и плотности кристаллической ρ_s и жидкой ρ_l фаз, которые могут быть достаточно легко определены экспериментально.

Другим развитым термодинамическим подходом, используемым для описания понижения температуры плавления малых частиц, является приближение скин-слоя, основанное на представлении о поверхностном плавлении [58, 59]. При таком подходе выражение для температуры плавления малой частицы T_r (1.9) получается из условия равновесия между кристаллическим ядром радиуса r_s и окружающей его жидкой оболочкой толщиной t_0 [58] (при этом радиус частицы $r = r_s + t_0$). Однако экспериментальная проверка выражения для T_r затруднена, поскольку оно содержит два трудно определяемых подгоночных параметра: упомянутую выше

толщину скин-слоя t_0 и межфазную энергию границы кристалл – собственный расплав σ_{sl} .

$$\frac{T_s - T_r}{T_s} = K \frac{V_s}{\lambda} \left\{ \frac{\sigma_{sl}}{r - t_0} + \frac{\sigma_l}{r} \left(1 - \frac{\rho_l}{\rho_s} \right) \right\}, \quad (1.9)$$

где K – фактор формы малой частицы, V_s – атомный объем.

Кроме того, основным возражением против данной модели является отсутствие убедительных экспериментальных данных по наблюдению поверхностного плавления в малых частицах. Экспериментально эффект поверхностного плавления наблюдался только для наночастиц Pb, к примеру [60], и Al [61]. Тем не менее, данный подход нашел отражение в работах ряда авторов, например [37, 62], и был успешно применен ими для интерпретации экспериментальных результатов по плавлению островковых пленок.

В целом, из термодинамического рассмотрения, независимо от выбранного подхода, следует вывод о понижении температуры плавления малых образцов с уменьшением их размера. Необходимо обратить внимание, что существующие микроскопические модели плавления наночастиц также указывают на размерную зависимость T_r . Однако, анализ микроскопических теорий размерного понижения температуры плавления, приведенный в монографии [63], сводится к выводу лишь о качественном согласии и об ограниченности и даже невозможности применения данных теорий для интерпретации экспериментальных результатов. Только в последние годы, с развитием численных методов компьютерного моделирования, получили распространение и другие микроскопические подходы для описания плавления в малых частицах, например, метод молекулярной динамики [64, 65], метод моделирования Монте-Карло [66] и т. д.

Пожалуй, впервые понижение температуры плавления экспериментально наблюдалось авторами работы [67]. В ней при помощи метода электронографии было обнаружено значительное снижение температуры плавления в пленках Pb,

Sn и Bi толщиной ≈ 5 нм. Однако первой работой, в которой удалось проследить влияние характерного размера на температуру плавления образцов, по праву является [68]. Объектом исследования являлись пленки Bi и Sn сформированные на стеклянной подложке, при этом толщина конденсата изменялась ступенями по ширине подложки. Далее без нарушения вакуума по длине подложки создавался градиент температуры. После охлаждения на каждой ступени обозначалась граница плавления, хорошо регистрируемая по скачку оптической плотности. Размер частиц в островковой пленке рассчитывался по массовой толщине и поверхностной плотности частиц. Результаты упомянутых выше работ носили принципиальный характер, подтверждая гипотезу о зависимости температуры плавления малых образцов от их размера. Также следует упомянуть о результатах работы [69], в которой впервые с использованием *in situ* электронографии были проведены исследования размерной зависимости температуры плавления в тонких пленках Ag и Cu. В результате авторами было однозначно показано, что температура плавления указанных металлов понижается с уменьшением характерного размера.

Дальнейшее развитие комплексных методов, сочетающих техники электронографии и электронной микроскопии, позволило вывести исследования понижения температуры плавления в наноразмерных объектах на качественно новый уровень. Это связано с тем, что при использовании электронографического метода регистрации факта плавления частиц температура плавления соответствует некоторому интервалу размеров и, следовательно, не удастся однозначно установить связь «размер – температура плавления». Лишь развитие метода просвечивающей электронной микроскопии (режимы светлого и темного поля) позволило установить данную связь.

К примеру, в работе [37] были получены данные о размерной зависимости температуры плавления наноразмерных островков золота (диаметр 1,5 – 2 нм) в конденсированных пленках. Точка плавления островков регистрировалось по дифракционной картине, а их размер и форма определялись электронно-

микроскопически. Метод, предложенный авторами [37], в дальнейшем был усовершенствован в работах [70], где была применена методика сканирующей электронографии, которая состояла в измерении температурной зависимости интегральной интенсивности выбранного дифракционного рефлекса. Экспериментальные зависимости относительного изменения температуры плавления частиц к температуре плавления макроскопического образца T_r/T_s от радиуса частиц r , полученные авторами ряда работ [37, 59, 71 – 76], систематизированы рис. 1.5.

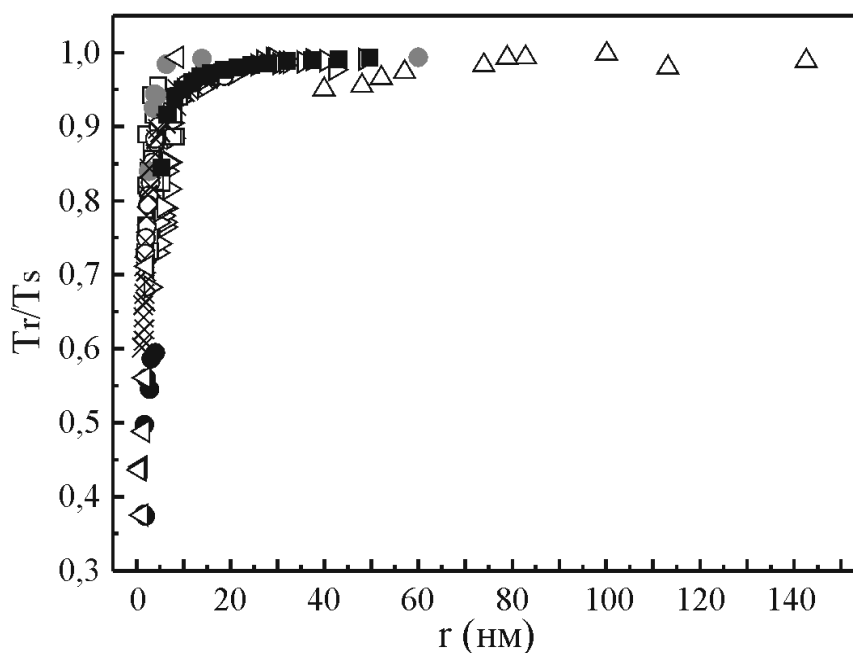


Рис. 1.5. Зависимость изменения температуры плавления частиц от их радиуса r в островковых пленках на нейтральных аморфных подложках (Au – \times [37], \triangleleft [72]; In – \circ [71]; Sn – \blacksquare [59], Ag – \bullet [72]; Pb – \square [73], \triangleright [76]; Bi – \bullet [74], \triangle [75]).

Отдельного упоминания стоит работа [71], в которой исследовались закономерности плавления в островковых пленках индия массовой толщины от 0,1 до 10 нм, находящихся на поверхности аморфного нитрида кремния. При этом для регистрации точки плавления ими была использована методика сканирующей калориметрии, в то время как размер и форма частиц определялись при помощи просвечивающей электронной микроскопии. Показано, что температура плавления частиц понижается с уменьшением их

размера (рис. 1.5) и для частиц с радиусом 2 нм составляет всего около 46°C , что на $\approx 110^{\circ}\text{C}$ ниже температуры плавления массивного индия. Похожий экспериментальный базис был использован в [59]. Авторами была определена размерная зависимость температуры плавления частиц олова с радиусами, варьируемыми от 5 до 50 нм. Данная зависимость также приведена на рис. 1.5.

В [72] также отмечено снижение температуры плавления для кластеров золота и серебра (рис. 1.5). По данным работы для кластеров серебра с радиусом ≈ 2 нм температура плавления составила $\approx 420^{\circ}\text{C}$, что значительно ниже температуры плавления массивного серебра. Данные о температуре плавления кластеров золота хорошо согласуются и в то же время дополняют результаты, представленные в [37]. В частности установлено, что кластеры золота с радиусом ≈ 1 нм плавятся при температуре всего около 320°C [72].

Автор работы [73] исследовали плавление и предшествующие ему состояния наночастиц Pb с диаметром менее 10 нм. В качестве экспериментального базиса использовались *in situ* методики высокоразрешающей электронной микроскопии. Частицы свинца формировались на аморфной углеродной подложке непосредственно в электронном микроскопе JEM – 2000 FXV в вакууме $1 \cdot 10^{-9}$ торр. Проведенные исследования показали, что частицы свинца с уменьшением размера плавятся при более низких температурах (рис. 1.5). В частности, частицы с диаметром ≈ 5 нм плавилась при $\approx 155^{\circ}\text{C}$, что примерно на 170°C ниже температуры, характерной для массивного свинца. Применение видеокамеры для регистрации состояния частиц дало возможность наблюдать кинетику процесса плавления, а именно последовательность стадий микрокристалл \rightarrow появление разупорядочения (1/10 с) \rightarrow процесс плавления кристаллического ядра (4/15 с) \rightarrow жидкая частица.

Авторами [74] получены данные о размерной зависимости температуры плавления частиц висмута на подложке из нитрида кремния (рис. 1.5), препарированных в вакууме $1 \cdot 10^{-7}$ торр. Момент плавления определялся с

использованием калориметрических измерений, а размер и форма частиц – при помощи просвечивающей электронной микроскопии.

В работе [76] с использованием просвечивающей электронной микроскопии в режиме темного поля определены температуры плавления частиц свинца. Результаты представлены на рис. 1.5. Используемая авторами методика состоит в том, что изображение объекта формируется электронами, отраженными от выбранного семейства кристаллографических плоскостей последнего. Следовательно, в момент плавления изображение частицы исчезает, поскольку разрушается кристаллическая решетка. При кристаллизации изображение появляется, т.к. условие Брега вновь выполняется.

Таким образом, к настоящему времени однозначно установлено, что температура плавления малых частиц в островковых пленках и сплошных тонких пленок (как свободных, так и на нейтральных аморфных подложках) понижается с уменьшением характерного размера. При этом показано, что температура плавления пленок зависит также и от материала подложки, т.е. от характера и природы сил взаимодействия частицы или вещества пленки с подложкой.

Намного сложнее обстоит ситуация с бинарными системами. Согласно термодинамическому подходу, величина и знак относительного изменения температуры плавления определяется разностью поверхностных или межфазных энергий фаз. Данная разность, в свою очередь, зависит от среды, в которой находится образец малых размеров (к примеру: вакуум, твердая или жидкая среда). При этом предполагается, что определяющим является характер смачивания веществом частицы подложки или матрицы [77, 78]. Однако при объяснении накопленных экспериментальных результатов данный подход, к сожалению, сталкивается с противоречиями. К примеру, в работе [79] для частиц индия внедренных в Al матрицу наблюдается повышение температуры плавления. В то же время, согласно данным работы [80], угол смачивания в данной системе составляет более 150° . Следовательно, для таких частиц, как и

для свободных частиц индия, температура плавления должна понижаться. С другой стороны, в работах [81, 82] при исследовании ультрадисперсных частиц металлов (In, Sn, Bi, Pb, Cd) в алюминиевой матрице, наблюдалось понижение температуры плавления для малых частиц этих металлов. При этом, вычисленное на основании этих результатов значение углов смачивания упомянутыми металлами матрицы из алюминия составило менее 90° .

Данное противоречие указывает на то, что при объяснении изменения температуры плавления малых частиц или тонких бинарных пленок недостаточно учитывать только характер смачивания, т. е. недостаточно лишь критерия смачиваемости или несмачиваемости. Следует рассматривать исследуемую систему не как суперпозицию компонентов, а как единое целое, принимая во внимание характер взаимодействия вещества системы. Обобщенной мерой данного взаимодействия может служить соответствующая фазовая диаграмма состояния.

1.2.2 Экспериментальное исследование бинарных фазовых диаграмм состояния

Экспериментальные результаты, накопленные к настоящему времени, убедительно показывают важность знания и понимания особенностей фазовых диаграмм нанодисперсных систем для целенаправленного управления их структурой, свойствами, а также механизмом формирования. Известно, что фазовая диаграмма состояния многокомпонентных наносистем может отличаться от диаграммы макроскопического материала [31, 83] – изменяется растворимость компонентов системы, а также температуры фазовых переходов. Эти особенности, в конечном счете, и определяют области применения и интерес исследователей к данным объектам. Современные возможности по синтезу и диагностике наночастиц и пленок размером порядка нанометров позволяют исследовать их физические и химические свойства [84]. Но, несмотря на актуальность задачи, фазовые диаграммы состояния наноструктур и их особенности остаются далекими от полного понимания. В то же время исследователи постоянно совершенствуют существующие и разрабатывают

новые методы исследования фазовых диаграмм. Диаграммы состояния рассчитывают теоретически и строят экспериментально, пользуясь различными методами, а затем проводят сравнение результатов между собой. При этом экспериментальные методы достаточно разнообразны, трудоемки и требуют прецизионного оборудования [85].

В данном разделе основное внимание будет уделено экспериментальным результатам, полученным авторами при помощи методов, которые позволяют с использованием конденсированных пленок добыть информацию об эволюции фазовых диаграмм состояния при уменьшении характерного размера.

Говоря об экспериментальных исследованиях, посвященных изучению взаимодействия компонентов в бинарных сплавах, нельзя не упомянуть о роли работы [86] в развитии данного направления. В ней впервые для изучения двухкомпонентных сплавов было предложено использовать пленки переменного состава, полученные методом испарения компонентов из независимых источников с их последующей конденсацией на подложке. При этом на подложке формируется двухкомпонентная пленка, состав которой непрерывно изменяется от точки к точке и определяется количеством испаренных компонентов и геометрией взаимного расположения источников и подложки.

Указанный метод имеет ряд преимуществ по сравнению с методом образцов постоянного состава. Во-первых, он дает возможность в едином экспериментальном цикле получить набор образцов с широким интервалом концентраций компонентов, что становится особенно важным при исследовании нанодисперсных систем – объектов чрезвычайно чувствительных к условиям формирования [31]. Во-вторых, данная методика обладает высокой разрешающей способностью, так как позволяет получать непрерывный набор сплавов, мало отличающихся по составу в соседних точках.

Метод образцов переменного состава получил широкое распространение и нашел дальнейшее развитие в работе [87]. В ней авторами были

электронографически исследованы изотермические сечения фазовой диаграммы Al – Cu в пленках различной толщины. При этом было показано, что уменьшение толщины пленок приводит к понижению температур фазовых превращений и к увеличению предельной растворимости меди в алюминии (рис 1.6). В частности, для пленок общей толщиной 25 нм эвтектическая температура оказалась на 28°C ниже, чем для макроскопических образцов, а предельная растворимость меди в алюминии возросла до 18 масс. % по сравнению с 5,7 масс. % в массивных образцах.

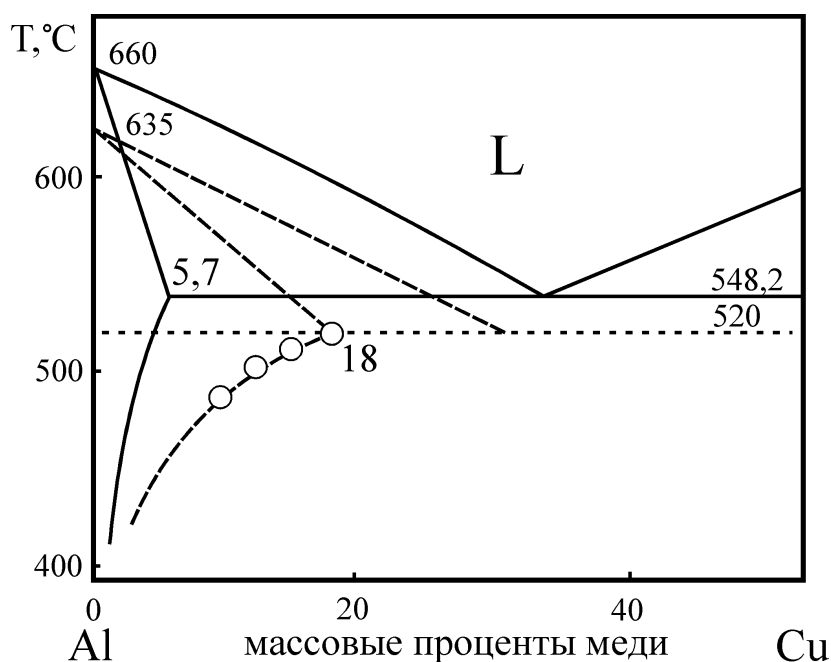


Рис. 1.6. Фрагмент фазовой диаграммы системы Al – Cu. Сплошные линии характерны для макроскопических образцов [88], штриховые – для пленок толщиной 25 нм [87].

В работе [89] проведено экспериментальное исследование растворимости в тонких пленках раствора замещения элементов с ГЦК структурами на примере Ag – Cu. Серебро и медь испарялись одновременно при давлении остаточных газов $10^{-7} - 10^{-9}$ торр и осаждались на аморфную углеродную подложку. Сформированные образцы дополнительно покрывались пленкой углерода для предотвращения возможного окисления. В результате электронографических исследований было получено, что для пленок толщиной 27 нм предельная растворимость меди в серебре составляет ≈ 6 ат.%, а для

пленок толщиной 7 нм – 15 – 17 ат.%. В то время как значение предельной растворимости Cu в Ag, характерное для макроскопических образцов при температуре 20°C составляет всего 0,35 ат.% [88]. Размерный эффект смещения границы растворимости наблюдался также для сплавов Fe – Cu [49].

В пленках сплавов In – Au и Ag – Ga электронографическим методом также было обнаружено увеличение растворимости по сравнению с макроскопическими образцами [31]. Растворимость серебра в галлии в пленках сплавов Ag – Ga в несколько раз превышает известные значения [88], а растворимость золота в индии составляет ≈ 10 мас.% при отсутствии растворимости в макроскопических образцах.

Устранить основной недостаток метода образцов переменного состава – возможность получить только изотермическое сечение фазовой диаграммы – удалось с развитием методики образцов переменного состава и состояния. Данный метод предполагает получение на подложке непрерывного набора состояний сплавов, соответствующих заданному интервалу концентраций и температур в едином экспериментальном цикле. Что, в свою очередь, позволяет визуализировать фазовую диаграмму исследуемой системы на одном образце и проследить за ее изменением с уменьшением толщины пленок [90].

Впервые метод был апробирован экспериментально на примере модельных бинарных систем с простым типом взаимодействия Bi – Sn (фазовая диаграмма состояния эвтектического типа) [90], Bi – Sb («сигара») и Bi – Pb (диаграмма с эвтектикой и перитектикой) [91]. Выбранная толщина образцов, более 100 нм, позволяла сравнивать полученные экспериментальные данные со значениями, известными для макроскопических образцов [88]. Непосредственно после формирования при температуре 20°C образцы представляли собой сплошные пленки с однородной по всей поверхности подложки морфологией. Однако, после установления градиента температур и выдержки в нагретом состоянии в вакууме на подложке обнаруживаются области, разделенные четкими границами, видимыми невооруженным глазом. На рис. 1.7 в качестве примера приведена фотография подложки с образцом

системы Bi – Sb переменного состава и состояния. При этом авторами было показано, что положение наблюдаемых границ воспроизводимо и определяется только концентрациями компонентов и температурой выдержки.

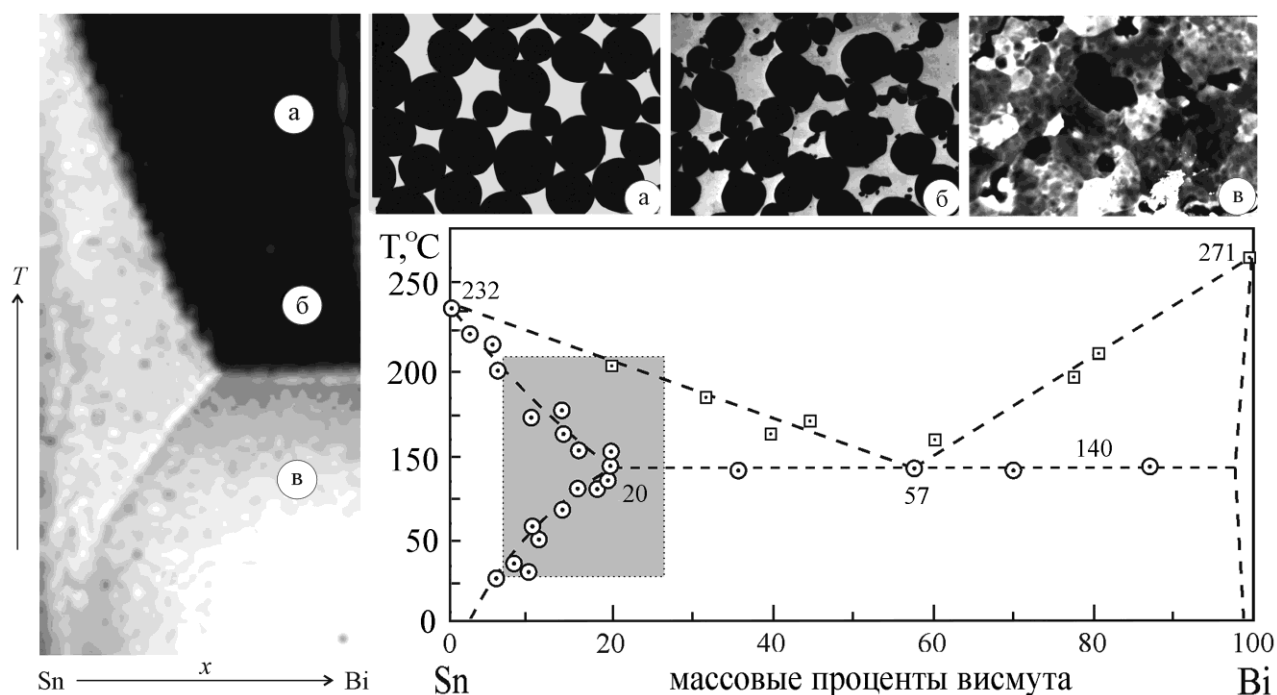


Рис. 1.7. Фотография подложки с пленкой переменного состава и переменного состояния, электронно-микроскопические снимки с отмеченных участков (а, б, в) (увеличение $- 2 \cdot 10^4$) и фазовая диаграмма системы Sn – Bi [90] для пленок толщиной более 100 нм (○ – метод электронно-зондового микроанализа, □ – расчетный метод, пунктирные линии – данные для макроскопических образцов [88]). Фотография подложки соответствует выделенному участку диаграммы [31].

Дополнительные электронно-микроскопические исследования пленочной системы показали, что образцы, взятые из областей, разделенных границами (рис 1.7а, б, в), имеют различную морфологию и границы наблюдаются благодаря отличиям в светорассеянии поверхностного рельефа. Данные, полученные авторами в результате комплексного микроскопического и рентгеноструктурного исследования, хорошо коррелируют с известными для макроскопических систем значениями, подтверждая тем самым надежность метода пленок переменного состава и состояния.

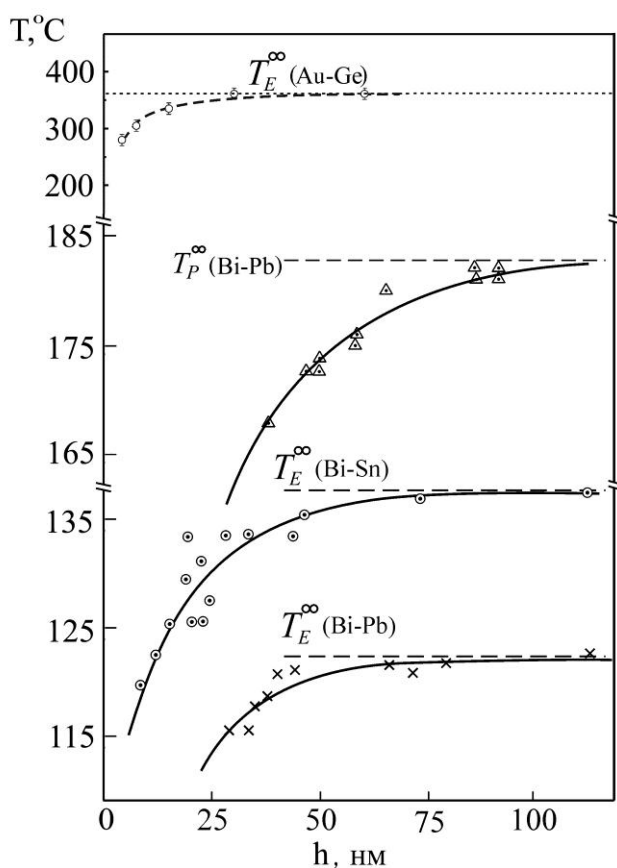


Рис. 1.8. Зависимости эвтектической и перитектической температур от толщины пленок систем Au – Ge [92], Bi – Pb и Bi – Sn [91].

(системы Au – Ge, Bi – Pb, Bi – Sn) и перитектической T_P температуры в широком диапазоне характерных толщин пленок. Результаты систематизированы на рис. 1.8. Видно, что как T_E так и T_P являются размерозависимыми величинами и понижаются с уменьшением характерного размера системы.

В работе [94] авторами представлена трехмерная фазовая диаграмма состояния системы Bi – Sn в координатах температура – концентрация – размер (рис. 1.9), построенная в результате комплексного теоретического и экспериментального исследования. Термодинамическая модель была создана с использованием приближения регулярных растворов. В качестве экспериментального базиса применялся метод *in situ* просвечивающей электронной микроскопии, при этом образцы формировались непосредственно в колонне микроскопа [95]. Авторами сообщается о существенном повышении

Особенно информативным и наглядным указанный метод оказался для исследования температуры плавления в бинарных системах. Это связано с резким изменением морфологии пленок при плавлении [31]. Так, в образцах, взятых из области (а) рис. 1.7 микроскопически наблюдаются изолированные сферические частицы, а ниже (в) пленка является сплошной поликристаллической. В работах [91 – 93] авторами были успешно использованы конденсированные тонкие пленки (< 100 нм) переменного состава и состояния для изучения диаграмм плавкости бинарных систем. Были построены размерные зависимости эвтектической T_E

предельной растворимости олова в висмуте с величины равной 1,5 ат.%, характерной для макроскопических до 43 ат.% в частицах с диаметром 40 нм [94].

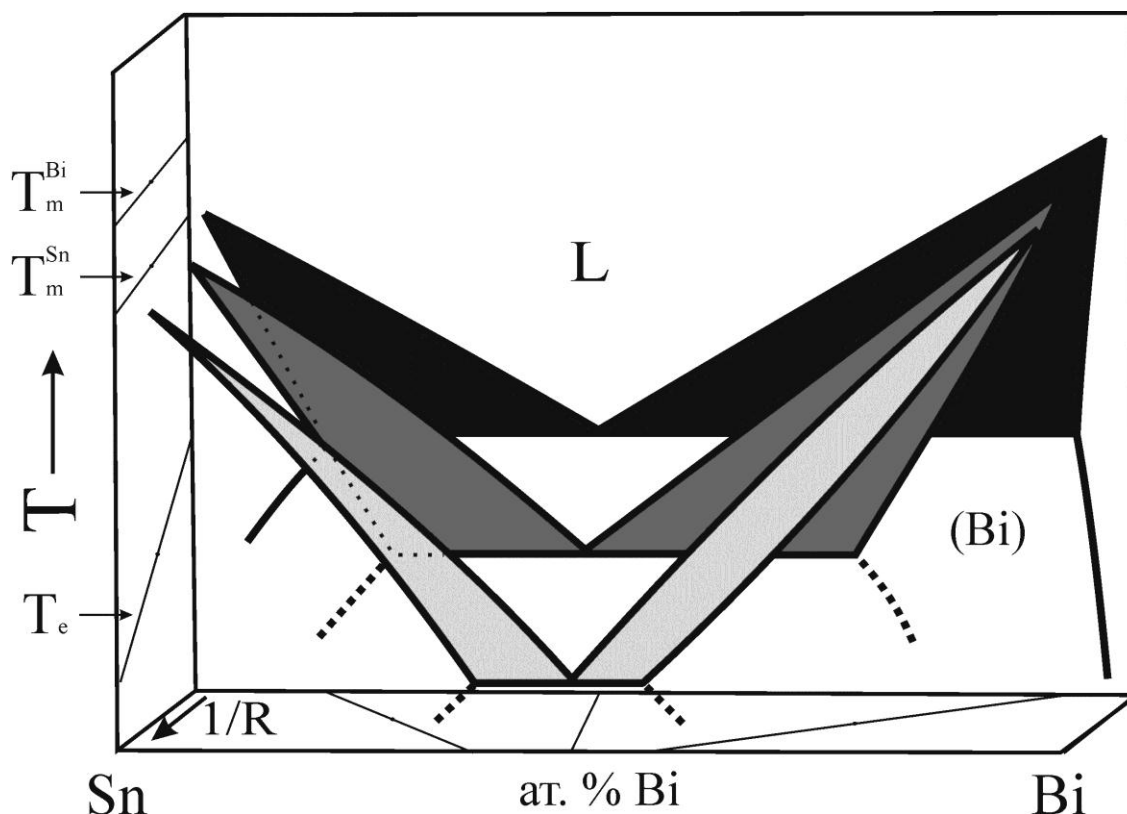


Рис. 1.9. Трехмерная фазовая диаграмма состояния изолированной сферической частицы системы олово – висмут, показывающая зависимость положения линий ликвидуса и солидуса от величины обратного радиуса в диапазоне 0 нм^{-1} до $0,05 \text{ нм}^{-1}$. В этом диапазоне размеров эвтектическая температура изменяется от 139 до 47°C , а растворимость Sn в Bi увеличивается от 1,5 до 43 ат.% [94, 95].

Столь значительное увеличение растворимости наблюдалось также в наноразмерных частицах сплава Pb – Sn [96]. Сочетая результаты микроскопического и электронографического исследования авторами было установлено, что растворимость олова в свинце составляет более 56 ат. % при температуре 110°C , что приблизительно в 5 раз превышает значение, характерное для макроскопических образцов системы.

Совокупность экспериментальных данных по зависимости характерных температур (эвтектической и перитектической, температур ликвидуса при различных концентрациях компонентов) на фазовых диаграммах от толщины

пленок в сочетании с имеющимися результатами по размерной зависимости температуры плавления чистых компонентов, представленных в частности на рис. 1.5, позволяет проследить за эволюцией фазовой диаграммы с уменьшением толщины. Установлено [31], что линии солидуса и ликвидуса фазовой диаграммы смещаются в область более низких температур при одновременном изменении положения линий растворимости в твердом состоянии [87, 97, 98] и эвтектической концентрации. Таким образом, вся фазовая диаграмма состояния смещается в область более низких температур с одновременным увеличением растворимости компонентов друг в друге, что обусловлено, по мнению авторов, увеличением вклада поверхностных энергий соответствующих фаз в общую свободную энергию двухкомпонентной системы и может быть качественно объяснено в рамках термодинамического подхода.

1.2.3 Теоретический расчет фазовых диаграмм состояния: термодинамический подход

Помимо ряда экспериментальных методов, получение фазовых диаграмм возможно также теоретически с помощью: феноменологических моделей физико-химических явлений и статистического подхода, с помощью моделей межатомного взаимодействия (к примеру, потенциалы Леонарда-Джонса, Морзе, Шоммерса, Сатон-Чен), а также с использованием компьютерных симуляций (метод Монте-Карло, молекулярная динамика, молекулярная статика) [56, 83, 99 – 101].

Тем ни менее, как отмечалось ранее в разделе 1.2.1, основным методом теоретического получения и описания эволюции фазовых диаграмм состояния двухкомпонентных сплавов в образцах малых размеров является термодинамический подход. В рамках данного подхода для графического изображения фазовой диаграммы (двухкомпонентных систем) необходимо строить трехмерные диаграммы состояния: давление – температура – состав. Для металлических систем чаще всего строятся изобарические (при атмосферном давлении) двумерные диаграммы состояния: температура –

концентрация. При этом исследуются несколько изобарных концентрационных зависимостей потенциала Гиббса для определенных температур. Анализ точек минимума зависимости свободной энергии от параметров дает условия механического, температурного и химического равновесия, которые на фазовых диаграммах разделяют зоны сосуществования различных фаз, двухфазные и трехфазные зоны.

Так, например, авторами [102] для двухкомпонентных пленочных систем с учетом вклада поверхностной энергии в общую свободную энергию фаз были выведены уравнения линий ликвидуса и солидуса. Анализ уравнений, полученных в рамках модели регулярных растворов, свидетельствует о понижении температуры плавления чистых компонентов пленки по сравнению с объемной фазой. Авторами также было показано, что уменьшение размерности системы может приводить не только к понижению температуры плавления и смещению точки минимума концентраций при сохранении общих контуров диаграммы, но и сопровождаться изменением типа фазовой диаграммы состояния. Предложенный подход [102] позволил проследить эволюцию фазовой диаграммы при переходе от макроскопических систем к дисперсным и, в частности, к тонким пленкам. Дальнейшее развитие данная методика нашла в работе [103], в которой авторами была представлена термодинамическая оценка эволюции бинарных фазовых диаграмм простейшего типа (сигара, эвтектика и система с практически полной нерастворимостью в твердом состоянии и с областью расслоения в жидком состоянии) при переходе от массивных образцов к наночастицам. Численные расчеты были выполнены для частиц сплавов размером 5 нм. Показано, что с уменьшением размера частиц область существования жидкой фазы расширяется, т. е. фазовая диаграмма смещается в область более низких температур, с одновременным увеличением растворимости в твердом состоянии, что согласуется с результатами [102]. В целом, модель регулярных растворов для твердых и жидких фаз при высоких температурах хорошо описывает образование непрерывных растворов с полной или ограниченной

растворимостью компонентов [104]. Тем ни менее, применимость представленного метода весьма ограничена, поскольку количественные данные о концентрационной и температурной зависимости поверхностной энергии жидкой фазы сплавов получены лишь для нескольких, в основном, легкоплавких систем, а для твердой фазы имеются только отдельные и, зачастую, разрозненные сведения.

Намного более удобной методикой для интерпретации экспериментальных результатов является геометрическая термодинамика, основные положения которой [105, 106] будут рассмотрены далее. В системах, представляющих собой сплавы металлов, как отмечалось ранее, обычно исследуются твердые и жидкие фазы при атмосферном давлении, поэтому условию термодинамического равновесия соответствует минимальная свободная энергия. Для сплавов величина свободной энергии зависит не только от температуры, но и от их состава, так что при данной температуре можно построить кривую зависимости свободной энергии от состава сплавов. При этом равновесие между всеми возможными фазами достигается, когда общая свободная энергия системы является минимальной. Поскольку относительные значения свободной энергии изменяются с температурой, равновесное состояние системы будет в общем случае различным для данного состава при разных температурах [31]. Для построения равновесной диаграммы необходимо установить относительные положения кривых свободной энергии для жидкого и твердого состояния при различных температурах. Для построения простейших диаграмм, к примеру, эвтектического типа с компонентами полностью нерастворимыми в твердом состоянии, необходимо учесть, что свободная энергия сплава, представляющего смесь чистых компонентов, аддитивна по концентрации и изображается прямой. В случае полной растворимости компонентов (образование твердых или жидких растворов) концентрационная зависимость свободной энергии раствора $G(x)$ изображается кривой, для которой $\partial^2 G / \partial x^2 \geq 0$ при всех x . Примеры построения фазовых диаграмм методом геометрической термодинамики для простой эвтектики (а) и

эвтектической системы с ограниченной растворимостью в твердом состоянии (б) приведены на рис. 1.10 (сплошные линии). Если на зависимости $G(x)$ имеется область, для которой в некотором интервале составов выполняется условие $\partial^2 G / \partial x^2 < 0$, то в этом случае на кривой $G(x)$ будут наблюдаться два минимума, общая касательная к которым даст составы растворов находящихся в равновесии. В нашем случае – X_α и X_β на основе компонентов A и B соответственно. Другие сплавы, для которых $X_\alpha < x < X_\beta$, в свою очередь, будут существовать в равновесии как смесь двух фаз составов X_α и X_β , причем относительное содержание фаз будет определяться общей концентрацией компонентов.

Пределы растворимости компонентов при различных температурах, или, другими словами, линии растворимости X_α, X_β , могут быть определены из условия:

$$\left(\frac{\partial G_\alpha}{\partial x} \right)_{X_\alpha} = \left(\frac{\partial G_\beta}{\partial x} \right)_{X_\beta}, \quad (1.10)$$

При переходе к образцам малых размеров необходимо, как уже отмечалось, учитывать поверхностное слагаемое свободной энергии, которое можно рассматривать как дополнительный вклад в свободную энергию. Учет поверхностной энергии приведет к смещению зависимостей свободной энергии от состава, например для пленки с толщиной h термодинамический потенциал Гиббса примет следующий вид:

$$G_h(T, x) = G_\infty(T, x) + \frac{2 \cdot \sigma(x)}{h}, \quad (1.11)$$

а для частицы радиуса r :

$$G_r(T, x) = G_\infty(T, x) + \frac{3 \cdot \sigma(x)}{r}, \quad (1.12)$$

где $G_\infty(T, x)$ - потенциал Гиббса, характерный для макроскопического образца, σ – значение поверхностной энергии.

Условные обозначения, использованные на рис. 1.10.

	Макроскопический образец	Пленка толщиной h
температура плавления компонентов A и B	$T_m^{A,B}$	$T_{mh}^{A,B}$
эвтектическая температура	T_e	T_{eh}
эвтектическая концентрация компонентов	e	e_h
растворимость компонентов A и B	$X_{\alpha,\beta}$	$X_{\alpha h,\beta h}$

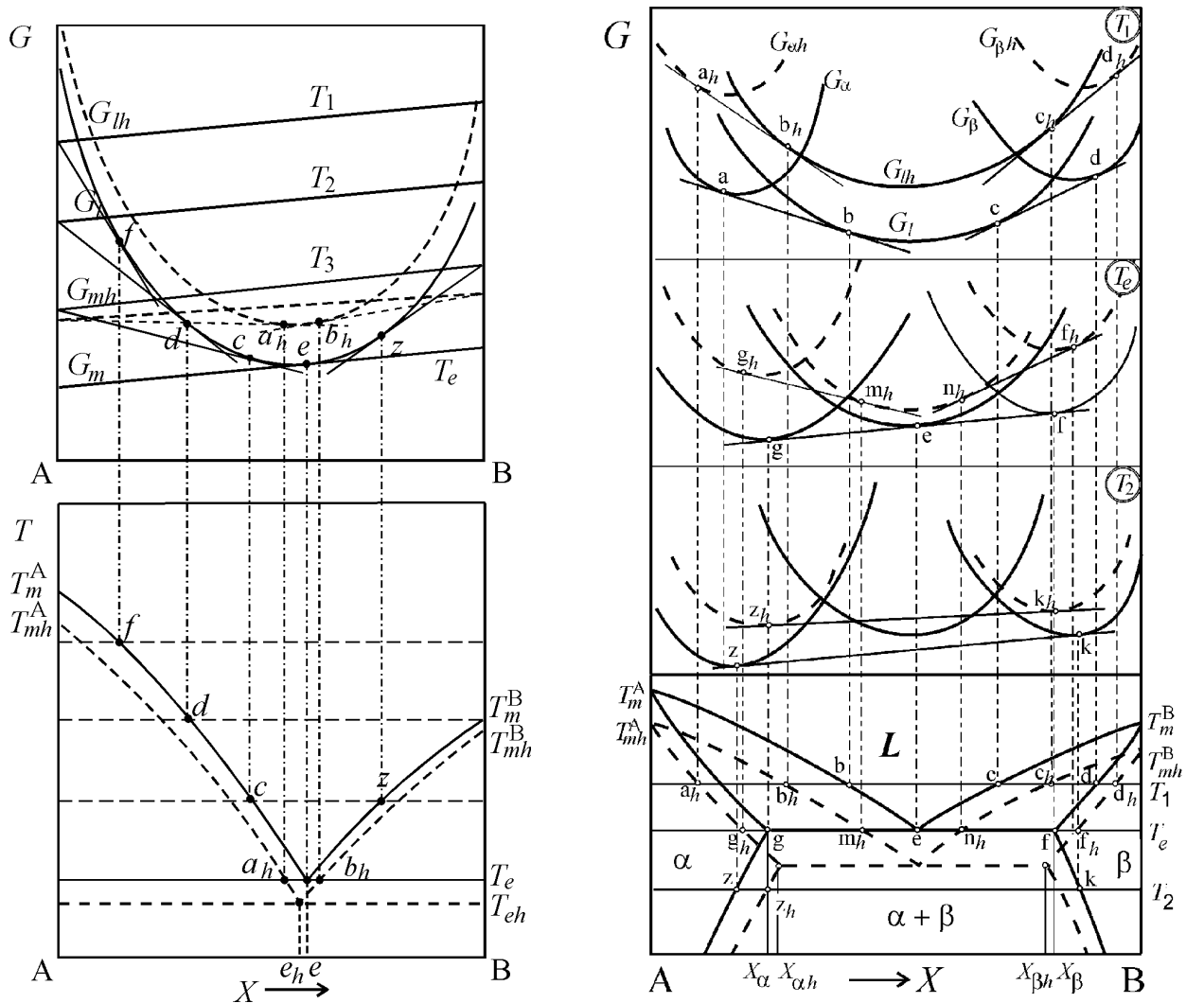


Рис. 1.10. Построение фазовых диаграмм для простой эвтектики (а) и эвтектической системы с ограниченной растворимостью в твердом состоянии (б). Сплошные линии – макроскопические образцы, штриховые – пленки толщиной h [31].

Так как поверхностная энергия σ является положительной величиной, то при помощи построений, приведенных на рис. 1.10 (штриховые линии) получается, что основные контуры фазовой диаграммы пленочной системы при фиксированной толщине пленки смещаются в область более низких температур по сравнению с диаграммой, характерной для макроскопических образцов. В частности, понижается эвтектическая температура T_{eh} , а растворимость компонентов X_{ch} и $X_{\beta h}$ возрастает. При этом, чем меньшим будет характерный размер системы, тем большим окажется смещение соответствующей фазовой диаграммы состояния.

Строго говоря, пределы растворимости в бинарных системах, определяемые условием (1.10), применимы только для плоских поверхностей массивных образцов. Тем ни менее, авторами работы [106] показано, что переход к малым частицам или тонким пленкам всегда сопровождается увеличением растворимости, и это согласуется с имеющимися экспериментальными данными, в частности представленными в разделе 1.2.2. Естественно, что в случае тонких пленок равновесные составы растворов определяются точками контакта общей касательной и кривых свободной энергии $G_{ch}(x)$ и $G_{\beta h}(x)$ (рис. 1.9б).

Аналогичным образом может быть проанализирована эволюция фазовых диаграмм других типов с уменьшением размера частиц или толщины пленки. К примеру, если оба компонента имеют одинаковую кристаллическую структуру, то при очень малых характерных размерах диаграмма эвтектического типа с ограниченной растворимостью в твердом состоянии может трансформироваться в диаграмму типа «сигара» с минимумом и с наличием области расслоения при низких температурах [31]. Авторами [31, 93] показано, что при малых характерных размерах системы диаграмма состояния перитектического типа может преобразоваться в диаграмму типа «сигара» также с двухфазной областью в твердом состоянии при низких температурах.

Указанные выводы согласуются с результатами работы [56] по эволюции фазовых диаграмм при переходе к тонким пленкам.

В работе [107] автором аналитически было показано, что равновесная фазовая диаграмма мелких частиц (с размерами в диапазоне от 20 нм или ниже) зависит от их размера, формы и химической среды, в которой они находятся. В качестве примера было вычислено, что температуры плавления в бинарной системе Cd – Te с нанометровыми размерами частиц составляют $T_s(Cd) \approx 162^\circ\text{C}$, $T_s(Te) \approx 150^\circ\text{C}$ и $T_s(CdTe) \approx 410^\circ\text{C}$, что значительно ниже значений, характерных для макроскопических образцов – $321,1^\circ\text{C}$, $449,5^\circ\text{C}$ и 1092°C соответственно.

Таким образом, метод геометрической термодинамики построения фазовых диаграмм состояния, несмотря на кажущуюся простоту, является мощным инструментом, позволяющим непротиворечивым образом интерпретировать и объяснять накопленные экспериментальные данные. К примеру, в работе [31] авторы успешно использовали данный метод для описания эволюции диаграмм состояния двухкомпонентных сплавов Bi – Sn (эвтектическая диаграмма) и Bi – Pb (эвтектика с перитектикой) и показали хорошую корреляцию с экспериментальными данными [90].

Однако, как упоминается в [108], фазовые диаграммы наносистем могут быть не только сдвинуты в область меньших температур, но также «расколоты», что требует пересмотра таких основных понятий как: кривые растворимости, ликвидус, солидус и фазовая диаграмма состояния в целом. Согласно представлениям, развиваемым авторами цикла работ [108 – 110] наряду с растущим вкладом поверхностной энергии, характерным для наноразмерных объектов, необходимо также учитывать эффект, связанный с ограниченным количеством атомов в нано объеме, другими словами, эффект истощения. Образование новой фазы в бинарной системе сопровождается существенным перераспределением концентрации компонентов в системе. В случае макроскопических систем проблем поставки вещества в процессе зарождения не возникает. В наносистеме, общее количество одного из

химических компонентов может быть слишком мало для синтеза критического зародыша, следовательно, теория фазовых переходов в наносистемах должна быть пересмотрена [109]. Авторами [108] предлагается разделять понятие фазовой диаграммы состояния макроскопической и наноразмерной системы, а также вводится понятие диаграммы растворимости, которая представляет собой диаграмму в координатах температура T и концентрация x при фиксированном количестве вещества наносистемы. Кривые растворимости, построенные авторами [108] для систем характеризующихся фазовой диаграммой состояния типа «сигара», не объясняют обычные условия фазового равновесия (рис. 1.11). Более того, линии солидуса и ликвидуса могут даже пересекаться в зависимости от механизма зародышеобразования в процессах плавления и кристаллизации. Утверждается, что линии солидуса и ликвидуса указывают только на начало и окончание процессов плавления и кристаллизации, но не промежуточные состояния двухфазного равновесия.

По мере увеличения характерного размера частиц, кривые растворимости и фазового равновесия сливаются, диаграмма состояний приобретает обычный вид. Это означает, что диаграмма растворимости и фазовая диаграмма, характерные для макроскопических систем совпадают.

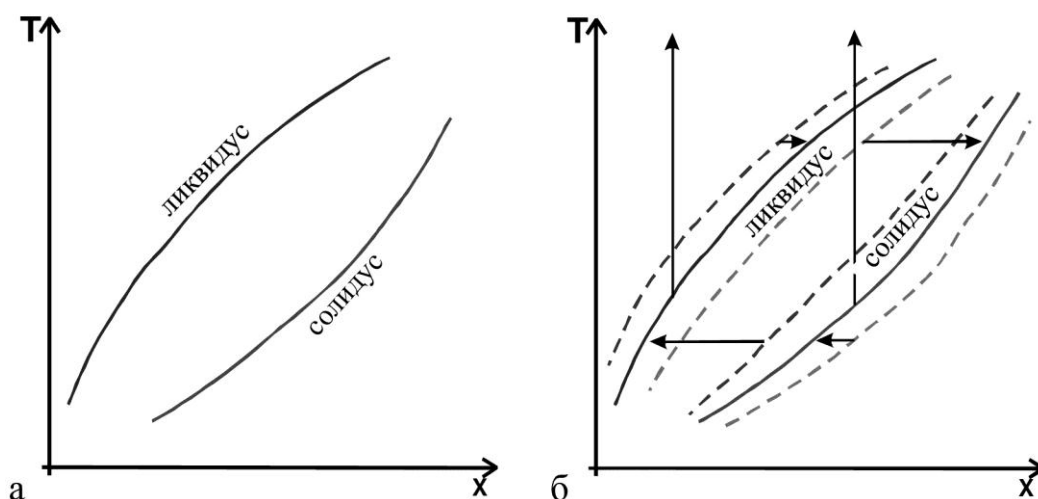


Рис. 1.11. Качественные температурно-концентрационные диаграммы наноразмерной системы: (а) диаграмма растворимости; (б) фазовая диаграмма. Влияние увеличения размера на фазовую диаграмму состояния системы обозначено вертикальными и горизонтальными стрелками [108].

Обсуждая методы теоретического расчета фазовых диаграмм состояния бинарных систем, реализованных в рамках термодинамического подхода, нельзя не упомянуть о мощной методике, активно развивающейся в последние десятилетия, о технике CALPHAD (Computer coupling of phase diagrams and thermochemistry). Однако, для того чтобы распространить технику CALPHAD на наноразмерные системы, их термодинамическое описание и определение поверхностной энергии должно быть выполнено с учетом дополнительных параметров: размера частиц и коэффициента формы [111, 112]. Следует отметить, что результаты расчета фазовых диаграмм сильно зависят от качества использованных экспериментальных данных. Принимая во внимание тот факт, что данные относительно поверхностной энергии бинарных систем в литературе весьма ограничены и разрозненны, валидность применения метода CALPHAD для описания наноразмерных систем, в настоящее время, активно обсуждается, к примеру, в [153, 154].

Постановка задачи диссертационной работы

В первом разделе диссертации «Взаимодействие компонентов в бинарных наноразмерных системах» приведены известные теоретические и экспериментальные данные об особенностях взаимодействия компонентов и диффузионной активности в нанодисперсных бинарных системах. Также рассмотрены основные результаты исследования эволюции фазовых диаграмм состояния бинарных систем с уменьшением характерного размера.

Проведенный анализ однозначно свидетельствует о том, что диффузионная активность нанообъектов значительно повышена по сравнению с макроскопическими образцами. При этом наблюдаемое ускорение диффузионных процессов может быть непротиворечивым образом качественно объяснено в рамках вакансионного механизма диффузии при условии учета размерной зависимости энергии образования вакансий. И хотя увеличение диффузионной активности наносистем не вызывает сомнения, количественные

данные относительно коэффициентов, а также энергии активации диффузионных процессов крайне разрознены. Более того, зачастую они даже противоречивы, несмотря на то, что получены с использованием передовых экспериментальных методов. Данная противоречивость обусловлена сложностью интерпретации результатов исследования и чрезвычайной чувствительностью нанообъектов к условиям формирования.

Анализ экспериментальных результатов исследования эволюции фазовой диаграммы состояния наноразмерных бинарных систем позволяет сделать вывод, что вся фазовая диаграмма смещается в область более низких температур с одновременным увеличением взаимной растворимости компонентов. Данный результат достаточно хорошо описывается в рамках термодинамического подхода, основанного на учете возрастающего вклада поверхностной энергии в общую свободную энергию системы. К сожалению, экспериментальные работы, посвященные данной тематике малочисленны и, зачастую, посвящены изучению образцов определенного характерного размера. В то время как систематические исследования, позволяющие проследить за положением основных контуров фазовых диаграмм систем в широком диапазоне толщин, практически отсутствуют.

Таким образом, на основании проведенного анализа представляется целесообразным систематическое и комплексное исследование влияния характерного размера на кинетику взаимодействия компонентов в бинарных системах и энергию активации диффузии в них, а также изучение размерной зависимости температуры образования жидкой фазы и твердофазной растворимости компонентов.

Так как изучение физических свойств наноразмерных систем является сложной экспериментальной задачей в качестве объектов исследования удобно использовать модельные бинарные системы с простым типом взаимодействия компонентов. Например, системы, характеризующиеся фазовой диаграммой состояния типа «сигара» или «простая эвтектика» с ограниченной растворимостью компонентов в твердом и неограниченной в жидком

состоянии. Исходя из этого, для исследования диффузионной активности в нанобъектах были выбраны системы Ag – Pd и Cu – Ni, а для исследования температуры образования жидкой фазы и твердофазной растворимости – система Ag – Ge. При этом, для изучения влияния размерного фактора на физические характеристики указанных систем предлагается использовать слоистые пленки, поскольку использование данных объектов способно существенно упростить задачу в методическом плане и позволяет, варьируя толщину слоев компонентов, управлять характерным размером и составом образцов в широком диапазоне.

РАЗДЕЛ 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

В данном разделе диссертационной работы обсуждаются выбранные объекты исследований и рассматриваются особенности формирования слоистых пленочных систем путем последовательной конденсации компонентов при их термическом испарении из независимых источников. Описывается методика определения толщины пленочных систем, а так же приводится описание установок для их формирования. Сжато излагаются особенности методов примененных для определения скорости и энергии активации диффузионных процессов, температуры образования жидкой фазы и твердофазной растворимости в наноразмерных бинарных пленочных системах.

2.1 Объекты исследований

Для выполнения поставленных задач в качестве объектов исследования были использованы бинарные пленочные системы, создаваемые путем последовательной конденсации компонент в условиях высокого вакуума.

Для исследования кинетики гомогенизации и диффузионной активности были выбраны слоистые пленочные системы Ag – Pd и Cu – Ni. Обе системы характеризуются фазовой диаграммой состояния типа «сигара» с неограниченной растворимостью компонентов в твердом и жидком состоянии, на фазовой диаграмме состояния системы Cu – Ni также присутствует область расслоения при температурах менее 350°C (рис. 2.1.) [88]. Кроме того, для системы Ag – Pd существенно различаются параметры кристаллических решеток серебра и палладия (0,408 и 0,389 нм соответственно), что позволяет дифракционными методами надежно фиксировать состояние системы и определять момент формирования однородного твердого раствора в результате диффузионного перемешивания компонентов. Также следует упомянуть, что к настоящему моменту накоплено некоторое количество данных о значениях энергии активации и коэффициентов диффузии, характерных для данных систем, пребывающих как в макроскопическом состоянии, так и имеющих определенный характерный размер [2, 4, 14, 24, 26, 113]. К сожалению, эта

информация крайне ограничена и разрозненна, однако она дает возможность сравнивать и сопоставлять полученные результаты, а также облегчает их интерпретацию.

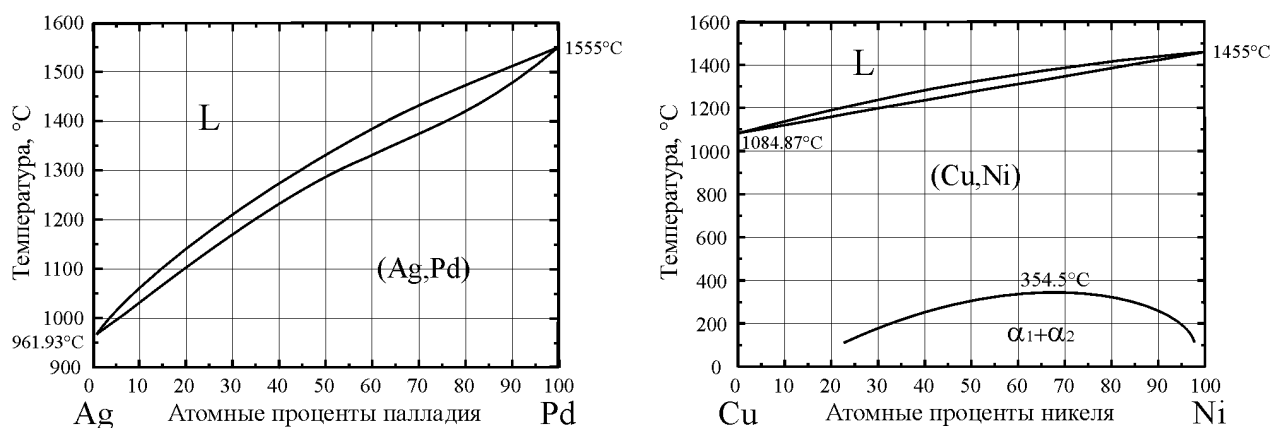


Рис. 2.1. Фазовые диаграммы состояния изоморфных систем Ag – Pd и Cu – Ni [88].

Следует также упомянуть, что наноразмерные системы Ag – Pd и Cu – Ni находят широкое применение в современных технологиях, являясь неотъемлемой частью многослойной металлизации на полупроводниковых чипах, а так же лежат в основе современных солнечных батарей [2]. Таким образом, данные о диффузионной активности в данных системах имеют не только фундаментальное значение, но и представляют интерес для электронной промышленности.

Для определения характера влияния размерного фактора на температуру образования жидкой фазы и твердофазную растворимость была выбрана слоистая бинарная система Ag – Ge. Данная система характеризуется фазовой диаграммой эвтектического типа, при этом эвтектический состав формируется в системе при 24,5 ат.% германия и температуре 651°C. Твердофазная растворимость германия в серебре (X_{α}) при эвтектической температуре достигает 9,6 ат.%, в то время как при комнатной температуре она не превышает 0,1 ат.%. Растворимость серебра в твердом германии незначительна (рис. 2.2.) [88].

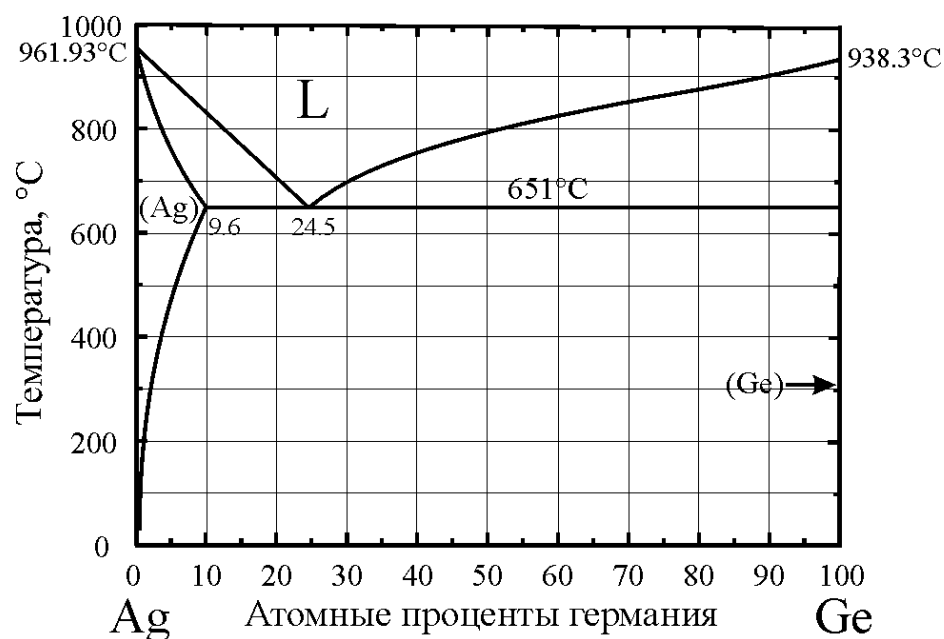


Рис. 2.2. Фазовая диаграмма состояния системы Ag – Ge [88].

Помимо актуальности изучения физических свойств слоистых пленок Ag – Ge с прикладной точки зрения, они также являются удобным модельным объектом для исследования фазовых превращений в бинарных наносистемах, и их использование имеет ряд преимуществ. Во-первых, пленка германия является сплошной уже при толщинах в несколько монослоев, что обеспечивает атомарный контакт с пленкой серебра. В то же время пленка серебра, конденсируемая на аморфную германиевую подложку, растет по механизму Фольмера-Вебера, и при комнатной температуре подложки конденсация серебра происходит в кристаллическую фазу. Во-вторых, атомные номера Ge и Ag существенно отличаются, что обеспечивает значительный амплитудный контраст при исследовании образцов в просвечивающем электронном микроскопе. Кроме того, стоит заметить, что Ge при комнатной температуре конденсируется в аморфную фазу и сохраняет ее при последующем отжиге вплоть до $\approx 500^\circ\text{C}$ [114 – 116]. Таким образом, появление кристаллического германия в системе при температурах значительно ниже упомянутой можно считать однозначным свидетельством металл-индуцированной кристаллизации полупроводника и, как было

показано в работе [117] для системы Au – Ge, критерием образования и последующей кристаллизации жидкой фазы.

2.2 Установки для формирования образцов

В соответствии с поставленными задачами формирование и исследование слоистых пленочных систем, проводились в высоковакуумной установке на базе магниторазрядного насоса НОРД – 250, а так же в установке на базе ВУП – 5М с модернизированной системой откачки.

Для исследования нанообъектов в остаточной атмосфере, свободной от паров масла, эксперименты проводились в установке, схема которой представлена на рис. 2.3. Установка состояла из рабочей камеры, высоковакуумного магниторазрядного насоса НОРД – 250, а так же системы предварительной откачки на базе двух угольных сорбционных насосов. Давление в камере контролировалось при помощи термопарного датчика ПМТ – 2 и датчика высокого вакуума ПМИ – 27. Рабочий вакуум составлял $5 \cdot 10^{-8}$ торр. Рабочая камера была снабжена резистивными испарителями для получения слоистых пленочных систем путем термического испарения компонентов из независимых источников.

Общий вид установки на базе модернизированного вакуумного поста ВУП – 5М изображен на рисунке 2.4. Конструкционно она представляет собой стойку, в которой размещены: рабочая камера для формирования объектов; вакуумная система; блоки, предназначенные для питания устройств и приставок; пульт управления. Для получения вакуума в рабочей камере в данной установке использовалась модернизированная вакуумная система с применением механического насоса 2НВР – 5ДМ для создания предварительного вакуума и турбомолекулярного высоковакуумного насоса НВТ – 340 – 028 – А. Давление измерялось непосредственно в вакуумной камере с помощью термопарного датчика ПМТ – 2 и ионизационного – ПМИ – 2. Давление остаточных газов в рабочей камере составляло $1 \cdot 10^{-7}$ торр. Для формирования пленочных образцов

путем электронно-лучевого испарения компонентов рабочая камера была оснащена тремя независимыми водоохлаждаемыми электронными пушками.

Рабочие камеры вакуумных установок были дополнительно оснащены системой подвижных заслонок, позволявших получать образцы необходимых конфигураций в едином экспериментальном цикле.

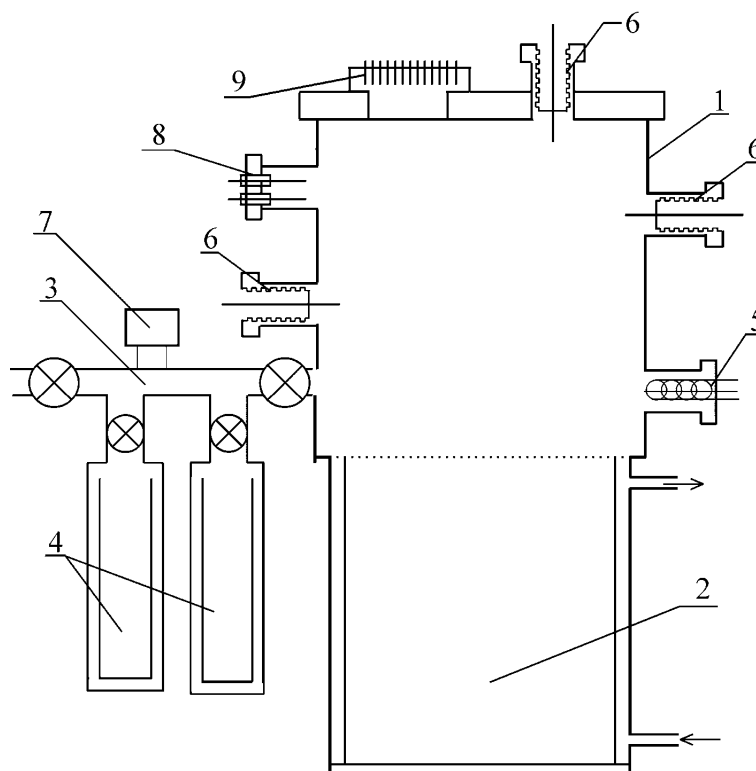


Рис. 2.3. Схема высоковакуумной установки на базе насоса НОРД – 250:

- 1 – вакуумная камера;
- 2 – высоковакуумный насос НОРД – 250;
- 3 – форлиния;
- 4 – криосорбционные насосы;
- 5 – высоковакуумный датчик давления ПМИ – 27;
- 6 – манипуляторы;
- 7 – датчик низкого вакуума ПМТ – 2;
- 8 – токовводы;
- 9 – измерительные гермовыводы.

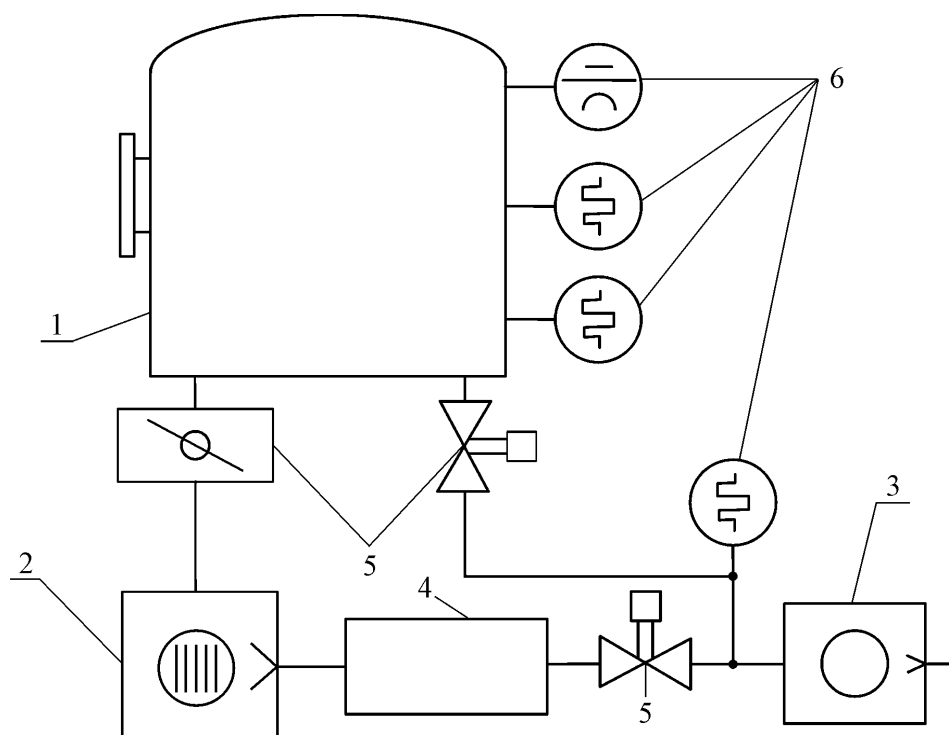


Рис. 2.4. Схема вакуумного универсального поста ВУП – 5М с модернизированной системой откачки:

1 – рабочая камера;

2 – высоковакуумный турбомолекулярный насос НВТ – 340 – 028 – А;

3 – форвакуумный механический насос;

4 – форбаллон;

5 – вакуумные вентили;

6 – вакуумные измерительные датчики.

2.3 Определение толщины осаждаемой пленки

Согласно [118, 119] для определения толщины осаждаемой пленки применяется ряд методов. К примеру, возможен расчет толщины по полному испарению заранее известного количества вещества, фотометрические, поляриметрические методы, интерференционные методы, метод профилометра и др. Однако зачастую, при проведении эксперимента, необходимо определять толщину пленки непосредственно в процессе напыления, поэтому одни методы не всегда пригодны, другие сложны и неудобны конструктивно. Достаточно простым является метод определения так называемой массовой толщины

образцов, основанный на применении кварцевых кристаллических резонаторов в качестве датчиков.

Впервые возможность использования кварцевых кристаллических резонаторов для определения малого количества осажденного вещества была исследована в работе [119]. Авторами было показано, что изменение резонансной частоты колебаний кварцевой пластины Δf при конденсации на нее слоя металла массой dm равно

$$\Delta f = -\frac{dm}{F \cdot \rho(\text{SiO}_2) \cdot S_0} \cdot f_0 \cdot (f_0 - 2\Delta f), \quad (2.1)$$

где f_0 – резонансная частота кварца, $\rho(\text{SiO}_2)$ – плотность кварца, F – частотная постоянная для рабочей кристаллографической плоскости, S_0 – площадь электрода возбужденной части кварца.

Из выражения (2.1) следует, что если принять условие равномерности распределения слоя конденсата по поверхности кварца, то, измерив Δf и зная F , можно легко определить прирост массы dm и, соответственно, определить толщину осаждаемого слоя. Полагая $f_0 \gg \Delta f$, что верно для тонких пленок, выражение (2.1) можно привести к виду:

$$h = \frac{F \cdot \rho(\text{SiO}_2) \cdot S_0}{f_0^2 \cdot \rho_M \cdot S} \cdot \Delta f = \frac{1}{c} \cdot \Delta f, \quad (2.2)$$

где $c = f_0^2 \cdot \rho_M \cdot S / (F \cdot \rho(\text{SiO}_2) \cdot S_0)$ – чувствительность кварцевого датчика, ρ_M – плотность конденсируемого металла, S – площадь электрода, на которую конденсируется металл, h – искомая массовая толщина пленки.

Резонансная частота кварцевого датчика измерялась частотомером оригинальной разработки на базе микропроцессорной техники, позволявшим ежесекундно определять частоту с точностью 0,25 Гц.

Следует заметить, что резонансная частота кварцевого датчика может меняться вследствие повышения температуры в процессе конденсации из-за радиационного нагрева от испарителя [118]. Для минимизации данного эффекта, в рамках исследований, представленных в настоящей работе,

расстояние от кварцевого датчика до испарителя было не меньше 100 мм, при этом общее время конденсации не превышало нескольких минут. Кроме того, использовались термостабилизированные кварцы АТ-среза, поэтому температурным изменением резонансной частоты во время конденсации можно было пренебречь. В работе использовались 8 мм кварцы с резонансной частотой 4,6 МГц, что, с одной стороны, обеспечивало достаточную механическую прочность самих кварцевых пластин, с другой – позволяло определять толщину пленок с необходимой точностью.

Методика энергодисперсионной спектроскопии, основанная на измерении энергии и интенсивности характеристического рентгеновского излучения, обычно используется для определения состава образцов и позволяет с достаточной точностью определять соотношение масс элементов в образце. Согласно работе [120] в случае тонких образцов (до ≈ 50 нм), т.е. когда их толщина много меньше глубины выхода рентгеновского излучения и, соответственно, поправками, связанными с адсорбцией и флюоресценцией, можно пренебречь, интенсивность пиков характеристического рентгеновского излучения линейно зависит от толщины пленки. Это дает возможность определять значение массовой толщины пленок, зная интенсивность излучения от эталонной пленки известной толщины. Такой подход использовался для уточнения массовых толщин пленок толщиной менее 10 нм.

2.4 Методы формирования и исследования пленочных систем

2.4.1 In situ ПЭМ исследование

Структурные и морфологические исследования пленочных систем с толщиной 10–50 нм, направленные на изучение кинетики гомогенизации, определение эвтектической температуры и твердофазной растворимости, проводились при нагреве образцов непосредственно в просвечивающем электронном микроскопе Selmi ПЭМ – 125К. При этом использовались режимы микродифракции, светлого и темного поля. Методика формирования и подготовки всех исследуемых образцов была следующей. Слоистые пленочные

системы препарировались при комнатной температуре в установках (рис. 2.3, рис. 2.4) путем последовательной конденсации компонентов при их термическом или электронно-лучевом испарении из независимых источников в вакууме $5 \cdot 10^{-8}$ торр и $1 \cdot 10^{-7}$ торр соответственно. В качестве подложки использовались свежие сколы монокристалла KCl, на которые, во избежание ориентационного воздействия на исследуемые системы, из дуги наносили слой аморфного углерода. Перед осаждением пленки подложка дегазировалась при $200 - 250^\circ\text{C}$ в течение 2 часов. Массовые толщины компонентов определялись по методикам, описанным в разделе 2.3. Скорость конденсации вещества варьировалась в интервале $0,2 - 1$ нм/с. Затем сформированные пленочные системы отделялись от подложки путем растворения соли в дистиллированной воде и вылавливались на микроскопическую сеточку, закрепленную в оригинальном держателе образцов (рис. 2.5) для последующего исследования в ПЭМ. Данный держатель позволял нагревать образцы до 800°C непосредственно в электронном микроскопе путем пропускания электрического тока через никелевые электронно-микроскопические сеточки. Такой подход обеспечил низкую тепловую инерцию и позволил минимизировать температурный дрейф образцов, что, в свою очередь, дало возможность с помощью системы на базе цифровой видеокамеры непрерывно регистрировать структуру и морфологию исследуемых образцов при нагреве. Оригинальное программное и аппаратное обеспечение, позволяло как практически мгновенно (≈ 2 с) устанавливать требуемую для исследования температуру, так и проводить контролируемый нагрев и охлаждение образцов с заданной скоростью.

Для определения температуры образцов держатель предварительно калибровался в вакуумной установке при помощи двух пирометров фирмы OPTRIS (CSmicro LT и CTlaser 3MH3) и прецизионного источника тока. Зависимость температуры от величины пропускаемого электрического тока измерялась для каждой электронно-микроскопической сеточки. Дополнительная калибровка осуществлялась по известным точкам плавления металлов. Точность определения температуры составляла $\pm 2\%$ или $\pm 6\text{K}$ при

температурах менее 300°C. Следует обратить внимание, что в ряде работ, к примеру [121, 122], была показана необходимость учета радиационно-индуцированного нагрева образца, находящегося под электронным пучком. Так, авторами [122] в предположении, что электрон, проходящий через образец, теряет практически всю свою энергию, было получено выражение для изменения температуры образца ΔT при его облучении пучком с плотностью тока J :

$$\Delta T \approx \frac{3JQ}{8ek} R^2 \ln \left(1 + \frac{4kt}{R^2 cd} \right), \quad (2.3)$$

где d , k , c – плотность, теплопроводность и теплоемкость вещества пленки, соответственно. R – радиус облучаемой области, t – время облучения, Q – энергия, теряемая электроном в образце.

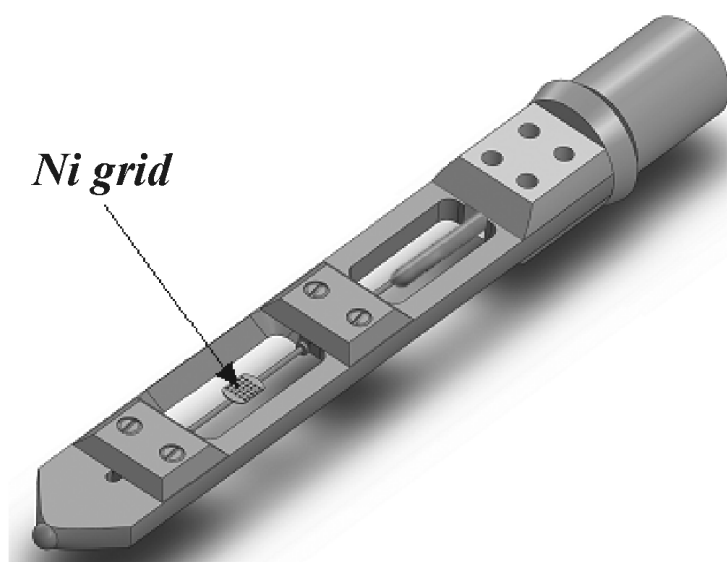


Рис. 2.5. Держатель образцов для *in situ* нагрева в просвечивающем электронном микроскопе.

Как правило, для пленок с достаточной теплопроводностью (металлы, полупроводники) температура образца при характерных токах электронного пучка не превышает несколько градусов. Согласно подходу, предложенному авторами в [122] и успешно примененному в [122, 123], значения тока пучка были оценены при помощи цилиндра Фарадея при конкретных рабочих

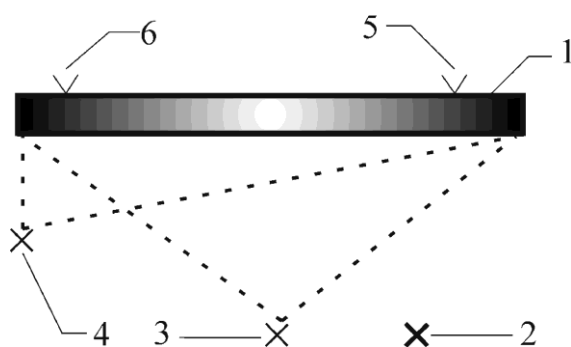
параметрах микроскопа. Они составили 10^{-10} А и 10^{-9} А в режиме микро-дифракции и светлого поля соответственно. Принимая во внимание тепловую проводимость исследуемых образцов, было рассчитано, что повышение температуры объекта за счет эффекта нагрева электронным пучком составляет менее 5°C . Данное значение не превышает установленную погрешность измерения температуры.

2.4.2 *Ex situ* исследования: морфология, структура и элементный анализ

Дополнительные исследования структуры и морфологии пленочных систем, выполненные в рамках изучения кинетики гомогенизации, твердофазной растворимости, а так же определения эвтектической температуры в образцах толщиной менее 10 нм, были проведены *ex situ*. Электронно-микроскопические изображения исследуемых систем формировались преимущественно в светлопольном режиме (Selmi ПЭМ – 125К). Для получения информации о структуре образцов проводили как микродифракционные (Selmi ПЭМ – 125К), так и электронографические (Selmi ЭМВ – 100БР) исследования. Данные о составе образцов были получены при помощи методики энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, реализованной на базе растрового электронного микроскопа Jeol JSM – 840 (приставка ЭДС – 1).

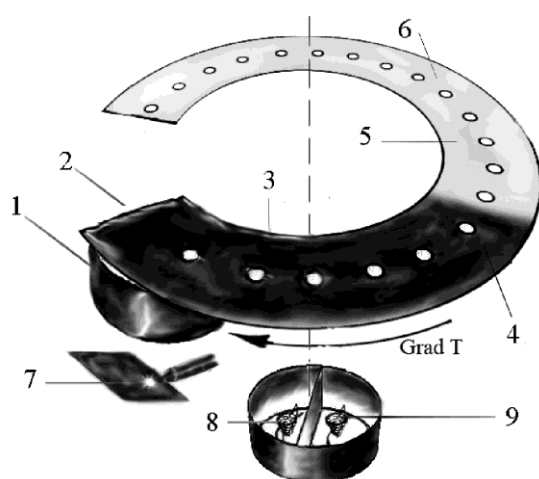
Для определения точки плавления в образцах толщиной менее 10 нм использовался морфологический критерий, хорошо зарекомендовавший себя как метод определения эвтектической температуры [124]. Он основывается на регистрации резкого изменения морфологии пленки, происходящего при образовании жидкой фазы в системе. Наблюдается разбиение сплошной пленки, приводящее к уменьшению коэффициента заполнения. Данный процесс может быть объяснен, прежде всего, стремлением вещества пленки минимизировать поверхностную и межфазную энергию, а также протеканием процесса жидкофазной коалесценции [43], приводящего к уменьшению общего количества частиц. В свою очередь данные процессы приводят к укрупнению частиц и, как следствие, значительному перераспределению вещества пленки.

Методология данного исследования состояла из двух этапов: (I) нагрев до эвтектической температуры пленок с толщиной, непрерывно меняющейся вдоль подложки (геометрия эксперимента представлена на рис. 2.6.); (II) нагрев пленки постоянной толщины на подложке с градиентом температуры (рис. 2.7.). Такой комплексный подход позволил установить как толщину пленки, которая плавится при определенной температуре (I), так и температуру плавления пленки определенной толщины (II). Таким образом, в идентичных условиях были подготовлены две серии образцов. Для этого монокристаллы KCl, закрепленные на подложке, предварительно покрывались слоем аморфного углерода и отжигались до температуры $\approx 350^\circ\text{C}$. Далее, путем последовательной конденсации компонентов из независимых источников при комнатной температуре формировались исследуемые образцы. Затем, в едином экспериментальном цикле без нарушения вакуума проводился нагрев образцов до необходимой температуры. После охлаждения образцы отделялись от подложки путем растворения соли в дистиллированной воде и помещались на электронно-микроскопические сеточки для дальнейшего ПЭМ исследования.



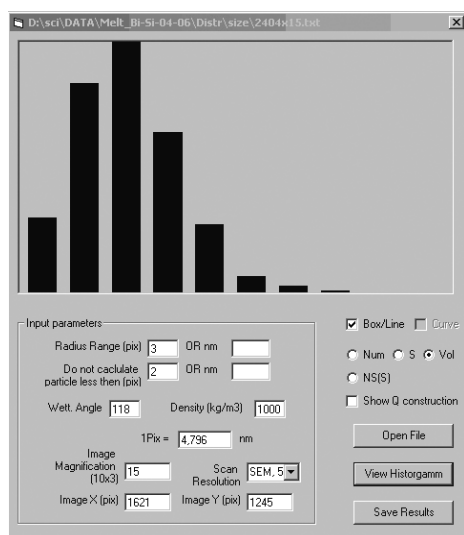
- 1 – медная подложка с протяженным резистивным нагревателем;
- 2 – испаритель углерода;
- 3, 4 – испарители компонентов системы;
- 5, 6 – хромель-алюмелевые термопары

Рис. 2.6. Схема взаимного расположения подложки и испарителей для формирования пленочных систем, находящихся при определенной температуре, с постоянной толщиной пленки одного компонента и непрерывно меняющейся по длине подложки толщиной второго.

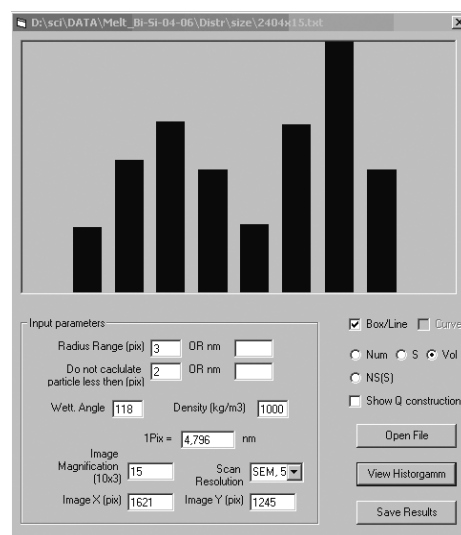


- 1 – резистивный нагреватель;
 2 – подложка из нержавеющей стали;
 3, 4, 5, 6 – хромель-алюмелевые термопары;
 7 – испаритель углерода;
 8, 9 – испарители компонентов исследуемой системы

Рис. 2.7. Схема взаимного расположения подложки и испарителей для формирования пленочных систем одинаковой толщины на подложке с градиентом температуры.



а



б

Рис. 2.8. Интерфейс программы для определения морфологических характеристик образцов. Типичные гистограммы распределения площади проекции частиц в образце, в котором не происходило (а) и происходило (б) образование жидкой фазы.

Для определения по микроскопическим снимкам такой морфологической характеристики пленочных систем, как распределение островков по размерам использовалось оригинальное программное обеспечение (рис. 2.8.). Построение гистограмм распределения площади проекции частиц, в свою очередь, позволяет

наблюдать изменение морфологии, происходящее при плавлении более отчетливо. На рис. 2.8. приведены гистограммы распределения площади проекции частиц в образце, в котором не происходило (а) и происходило (б) образование жидкой фазы. Отчетливо видно, что распределение частиц по размерам в образце (а) одномодально, при этом основное количество вещества сосредоточено в частицах малого размера. В то время как распределение (б) бимодально, на гистограмме появляется пик, соответствующий относительно крупным частицам, в которых содержится основная масса вещества пленки.

2.4.3 Метод измерения электросопротивления образцов

Для исследования диффузионной активности и твердофазной растворимости в слоистых пленочных системах использовался метод измерения электрического сопротивления образца в ходе цикла «нагрев-охлаждение». Данная техника чрезвычайно чувствительна к изменениям фазового состояния системы и позволяет регистрировать температуры начала и конца процесса гомогенизации исследуемой системы, а также определять энергии активации протекающих при этом процессов без нарушения вакуума, т. е. *in situ* [125]. Следует упомянуть, что данный метод является непрямым, но при этом он способен значительно дополнить существующие прямые методы исследования. Схема эксперимента была следующей. Пленочные системы формировались в установке (рис. 2.4) путем последовательной конденсации компонентов при электронно-лучевом испарении из независимых источников в вакууме выше $1 \cdot 10^{-7}$ торр. В качестве подложки использовалась стеклянная пластина с предварительно нанесенным подслоем аморфного углерода (рис. 2.9). Пленка углерода предотвращала взаимодействие подложки с исследуемой системой. Далее на углеродный подслой через специальную маску наносились контактные дорожки из материала, выбранного в соответствии с исследуемыми образцами. Затем подложка помещалась в медный блок-нагреватель, где в ходе первого цикла нагрев-охлаждение контакты отжигались до температуры 600°C . После остывания подложки до комнатной температуры, без нарушения

вакуума, на нее последовательно конденсировались компоненты исследуемого образца. Массовые толщины компонентов определялись по методике, описанной в разделе 2.3. Температурная зависимость электросопротивления образца регистрировалась при последующих циклах «нагрев-охлаждение». Оригинальное программное обеспечение позволяло автономно проводить контролируемый нагрев и охлаждение образцов до определенной температуры с заданной скоростью. Скорость изменения температуры в циклах нагрев-охлаждение не превышала $1 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$.

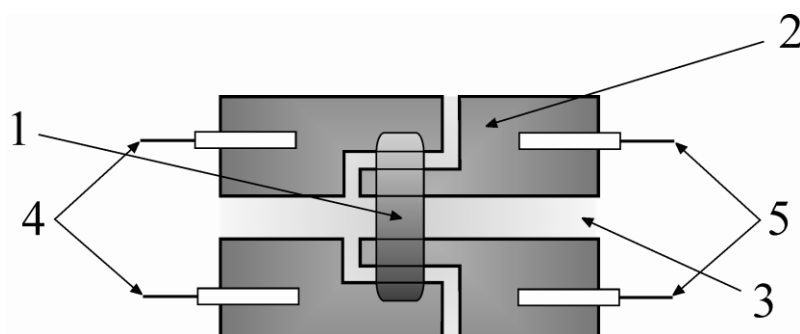


Рис. 2.9. Схема исследования слоистых пленочных систем методом измерения электросопротивления. 1 – исследуемый образец, 2 – контактные дорожки, 3 – подслой углерода, 4 – токовые контакты, 5 – измерительные контакты.

В качестве датчика температуры использовались калиброванные термопары К-типа, погрешность измерений составляла $\pm 1 \text{ К}$. Электросопротивление образца определялось при помощи четырехточечной измерительной схемы путем измерения напряжения, падающего на исследуемой пленочной системе при пропускании через нее постоянного тока. Погрешность измерения сопротивления составляла $\pm 0,1 \text{ Ом}$. Измерения проводились в автоматическом режиме с использованием прецизионного АЦП Advantech USB – 4718 и управляющей программы для ПК. При этом максимальный ток через образец не превышал 10 мкА , что позволило не учитывать омический нагрев пленки и эффекты, связанные с электростимулированной диффузией [126].

Выводы

1. Создана экспериментальная оснастка для формирования образцов путем последовательной конденсации компонентов при термическом и электронно-лучевом испарении их из независимых источников.
2. Развита методика формирования слоистых пленочных систем с различной толщиной и количеством контактирующих слоев. Описаны методы определения массовых толщин исследуемых пленок.
3. Изложены особенности *ex situ* и *in situ* исследования структуры и морфологии пленочных систем. Описана методика определения температуры образца при *in situ* нагреве в ПЭМ, включающая предварительную калибровку держателя и учет радиационно-индуцированного нагрева образца, находящегося под электронным пучком.
4. Адаптировано и усовершенствовано оригинальное программное обеспечение для компьютерной обработки микроснимков, позволяющее определять морфологические характеристики нанодисперсных систем.
5. Описана методика измерения сопротивления образцов при термоциклировании, примененная в рамках исследования диффузионной активности и твердофазной растворимости компонентов в бинарных пленочных системах.

РАЗДЕЛ 3 ДИФФУЗИЯ В НАНОДИСПЕРСНЫХ ПЛЕНОЧНЫХ СИСТЕМАХ Ag – Pd И Cu – Ni

В настоящем разделе приводятся результаты экспериментальных исследований кинетики гомогенизации наноразмерных пленочных систем Ag – Pd, а так же представлены данные о размерной зависимости энергии активации диффузии в многослойной системе Cu – Ni, полученные в широком диапазоне характерных размеров. Образцы формировались путем последовательной конденсации компонентов при испарении из независимых источников согласно методикам, описанным в разделе 2. Выбор объектов, как отмечалось ранее, был обусловлен рядом методических причин и наличием в литературе ограниченного количества экспериментальных данных относительно физических свойств исследуемых систем. Результаты комплексного *in situ* ПЭМ исследования кинетики гомогенизации пленочной системы Ag – Pd представлены в работах [127 – 129, 131, 132], данные о влиянии характерного размера системы Cu – Ni на энергию активации в ней диффузионных процессов опубликованы в [130, 133 – 135].

3.1 Кинетика гомогенизации наноразмерных пленочных систем Ag – Pd

В качестве объектов исследования была выбрана система Ag – Pd. Как было указано в разделе 2.1, данная система характеризуется неограниченной растворимостью компонентов в твердом и жидком состоянии. Кроме того, серебро и палладий имеют одинаковый тип структуры, а параметры их кристаллической решетки достаточно сильно отличаются друг от друга (0,408 и 0,389 нм, соответственно), что позволяет надежно регистрировать состояние системы и определять момент формирования однородного твердого раствора дифракционными методами. Исследуемые системы формировались путем последовательной конденсации компонентов в вакууме $1 \cdot 10^{-7}$ торр при электроннолучевом испарении Ag и Pd из независимых источников и подготавливались для дальнейшего электронно-микроскопического исследования согласно методике, изложенной в разделе 2.4.1. Было приготовлено две серии

образцов. В первой серии последовательно конденсировались пленки Ag и Pd, а во второй – изменялась последовательность конденсации компонентов, т. е. первым осаждался слой палладия, а затем конденсировалась пленка серебра. Толщина пленок в обоих экспериментах была одинаковой и составляла по 60 нм для каждого слоя металла. Морфология и структура пленочной системы исследовались *in situ* в просвечивающем электронном микроскопе ПЕМ – 125К в диапазоне температур от 20 до 800°C. Межплоскостные расстояния систем непосредственно после формирования определялись электронографически *ex situ* с использованием микроскопа ЭМВ – 100 БР в режиме общей дифракции.

Электронографические исследования пленочных систем Ag/Pd и Pd/Ag в исходном состоянии показали, что типичные дифракционные картины образцов содержат две системы линий, отвечающих поликристаллическим пленкам серебра и палладия. Так, на рис. 3.1 в качестве примера приведена дифракционная картина пленочной системы Ag/Pd, полученная при комнатной температуре непосредственно после формирования образца. Параметр решетки, измеренный в режиме общей дифракции, составил $0,4084 \pm 0,0005$ нм и $0,391 \pm 0,0005$ нм для Ag и Pd соответственно. Следует обратить внимание на то, что параметр решетки серебра, в рамках погрешности измерений, совпадает с табличным значением, в то время как значение для палладия оказалось несколько выше. Данное повышение может быть связано с наличием микронапряжений, растворением серебра в слое Pd на стадии осаждения или с образованием гидрида палладия [136]. В то же время, отсутствие какой-либо текстуры на электронограммах и почти идентичные интенсивности пиков Ag и Pd, а так же наличие развитой сети границ зерен (рис. 3.2а), позволяет предположить, что в системе отсутствуют механические напряжения. Эффект увеличения параметра решетки палладия из-за растворения в нем водорода тщательно изучался в [136], авторами было показано, что при толщине конденсированной пленки больше нескольких нанометров параметр решетки Pd соответствует эталонному значению. Т. е. в нашем случае, при толщине пленки палладия 60 нм, растворение водорода не должно оказывать влияние на

параметр кристаллической решетки. Таким образом, был сделан вывод, что перемешивание компонентов при осаждении серебра на мелкозернистую пленку палладия происходит даже при комнатной температуре, хотя полной гомогенизации пленочной системы не наблюдалось. Частичное перемешивание компонентов, вероятно, связано с тем, что значение скрытой теплоты испарения серебра 254,1 кДж/моль значительно меньше, чем у палладия – 372,4 кДж/моль, следовательно, парциальный коэффициент диффузии Ag, согласно [14, 16], гораздо выше, чем у Pd. В результате, поток вакансий, связанный с различием в парциальных коэффициентах диффузии превышает противоположно направленный поток вакансий, сформированный при конденсации, что приводит к растворению серебра в зернах палладия.

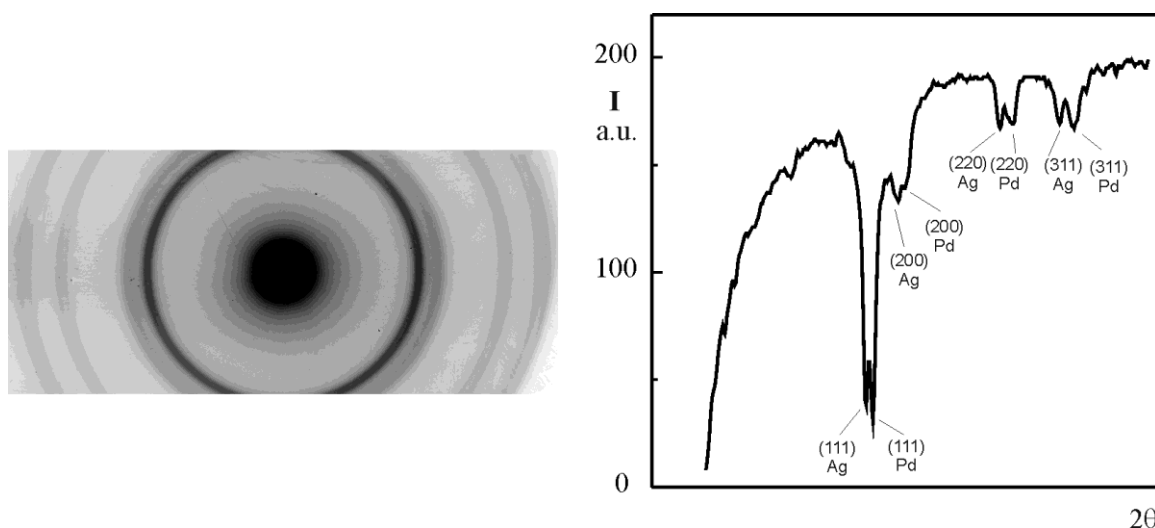


Рис. 3.1. Электронограмма двухслойной пленочной системы Ag/Pd непосредственно после формирования и соответствующий профиль интенсивности.

Размер областей когерентности, оцененный в соответствии с выражением Селякова-Шеррера для обоих металлов при комнатной температуре, принимает значение ≈ 5 нм. Изменение угла наклона образца по отношению к пучку электронов не приводило к перераспределению интенсивности линий дифракционной картины, что, совместно с малым размером областей когерентности, указывает на мозаичную мелкодисперсную структуру пленочной системы по всей ее толщине. Морфологические исследования также указывают на мелкодисперсную структуру исследуемых пленочных систем.

Так на рис. 3.2 приведены изображения морфологии пленочных систем Ag/Pd и Pd/Ag, полученные в режиме светлого поля. Видно, что при схожей морфологии размер зерна в исследуемых системах отличается. Так для системы Ag/Pd характерный размер зерна составляет 5 – 10 нм, в то время как для системы Pd/Ag это значение более чем в два раза выше и составляет 10 – 20 нм. Поскольку системы формировались в идентичных условиях, то данное различие в микроструктуре пленок связано с последовательностью конденсации слоев. Действительно, температура плавления палладия (1555°C) почти в полтора раза превышает температуру плавления серебра (962°C). Следовательно, при росте пленок по механизму Вольмера–Вебера размер островков серебра, формирующихся на подложке (и, соответственно, размер зерна пленки при отсутствии рекристаллизации) будет значительно превышать размер островков палладия.

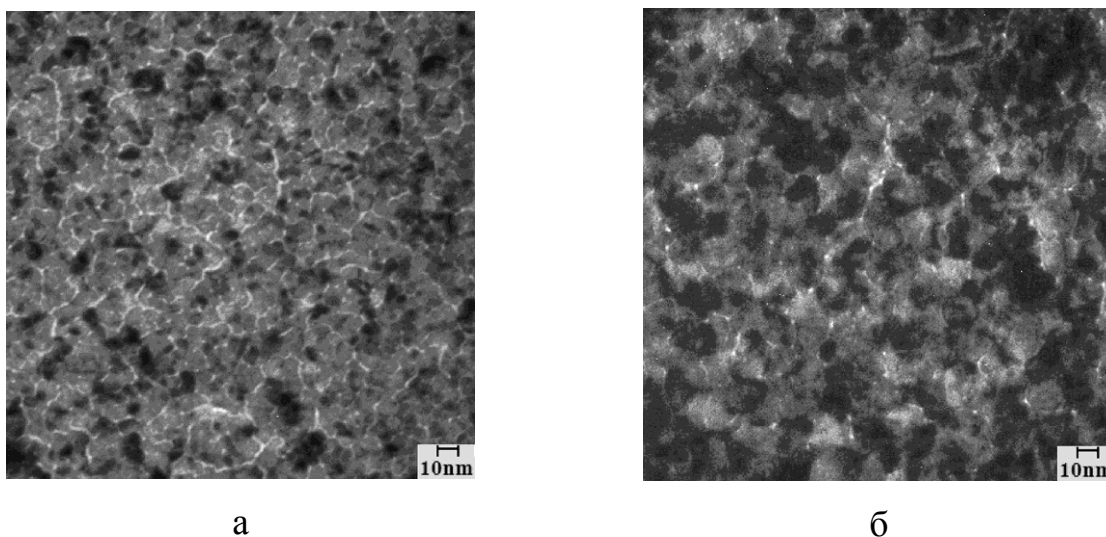


Рис. 3.2. Электронно-микроскопическое изображение слоистой пленочной системы Ag/Pd (а) и Pd/Ag (б) при комнатной температуре (20°C).

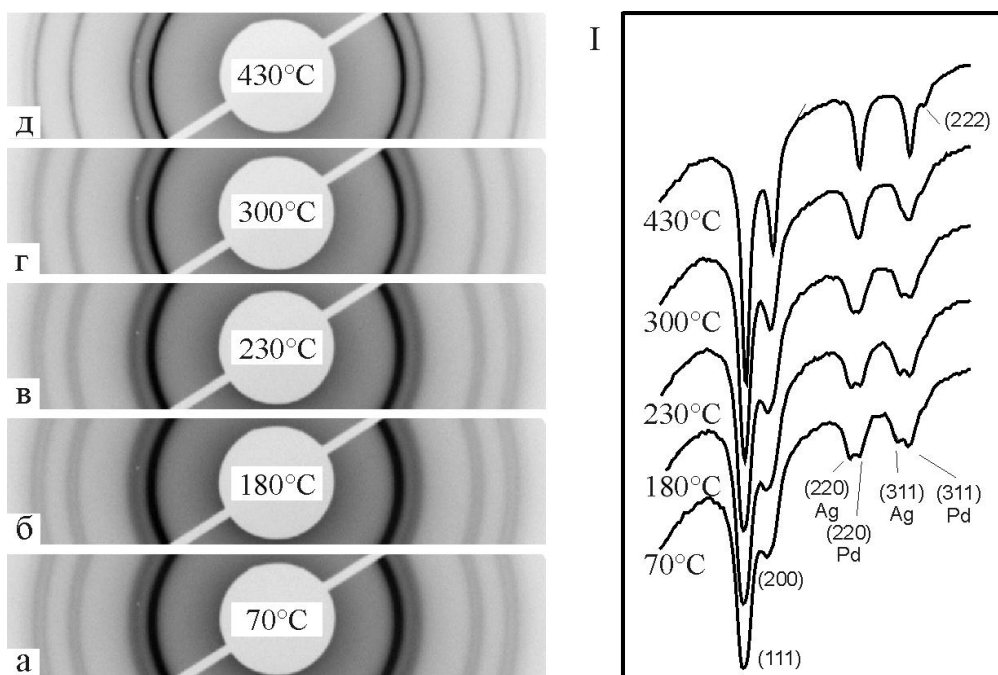
В рамках исследования кинетики диффузионного перемешивания компонентов пленочная система Ag/Pd медленно нагревалась *in situ* в ПЭМ, при этом микродифракционные картины от образца непрерывно регистрировались при помощи ПЗС камеры. Скорость нагрева в различных экспериментах варьировалась в диапазоне от 0,1 до 1,0 К/с. Поскольку

значительного изменения поведения образцов при различных скоростях нагрева не наблюдалось, то принималось, что в любой момент времени исследуемая пленочная система Ag/Pd находилась в состоянии близком к равновесному при данной температуре.

На рис. 3.3 приведены характерные микродифракционные картины исследуемой пленочной системы Ag/Pd при различных температурах и соответствующие профили интенсивности. Так как разрешение микродифракции значительно ниже, чем у общей дифракции (рис. 3.1) пики (111) и (200) серебра и палладия не различаются. Для того чтобы определить область температур, в которой протекают диффузионные процессы в исследуемой системе, была проведена количественная обработка видеопоследовательности с шагом по температуре в 10°C . В качестве критерия взаимного перемешивания компонентов использовалась полуширина двойного пика (220) на фотометрических кривых электронограмм (рис. 3.3). Такой выбор обусловлен тем, что при повышении температуры и, следовательно, активации диффузионных процессов, пики серебра и палладия на электроннограммах расширяются и сближаются, вследствие чего идентифицировать положение каждого из них по отдельности затруднительно. Выбор пиков (220) обусловлен тем, что эти рефлексы достаточно интенсивны и хорошо различимы на электроннограммах, а также отсутствием близлежащих линий, влияющих на форму пиков. Очевидно, что выбранный параметр помимо диффузионного перемешивания также может индцировать эффекты, связанные с изменением размера зерен пленки, поэтому также измерялась интенсивность данного двойного пика. Результаты приведены на рис. 3.4.

Видно, что по мере нагрева до температуры $\approx 180^{\circ}\text{C}$ электронограмма не изменялась (рис. 3.3б), отчетливо наблюдались линии, соответствующие пленкам серебра и палладия, их интенсивность и полуширина оставались постоянными (рис. 3.4). Начиная с температуры $\approx 180^{\circ}\text{C}$ активируются диффузионные процессы: линии, соответствующие пленке серебра, начинают смещаться в сторону больших углов, при этом положение линий палладия

остается практически неизменным (рис. 3.3в). Этот факт однозначно указывает на направление диффузии: палладий диффундирует в серебро. Сближение линий приводит к незначительному росту интенсивности двойного пика, и при температуре 300 – 350°C данный процесс завершается полным слиянием линий, на электроннограмме присутствует лишь одна система линий (рис. 3.3г), соответствующая дифракции от однородного твердого раствора, что указывает на полную гомогенизацию системы. Важно отметить, что пики во время нагрева смещались полностью, а их форма оставалась симметричной. Таким образом, образование твердого раствора внутри зерен происходит почти мгновенно, и его концентрация была практически равномерной по всей толщине пленки. Параметр решетки сформировавшегося однородного твердого раствора составил 0,399 нм. Поскольку оба металла имеют одинаковый тип кристаллической структуры, то, воспользовавшись правилом Вегарда, можно оценить концентрацию элементов в твердом растворе. Оценки дают 53 масс. % Pd и 47 масс. % Ag, что согласуется с исходным соотношением масс компонентов. При этом необходимо отметить, что формирование каких-либо соединений, не наблюдалось.



2θ

Рис. 3.3. Микродифракционные картины пленочной системы Ag/Pd при различных температурах и их профили интенсивности.

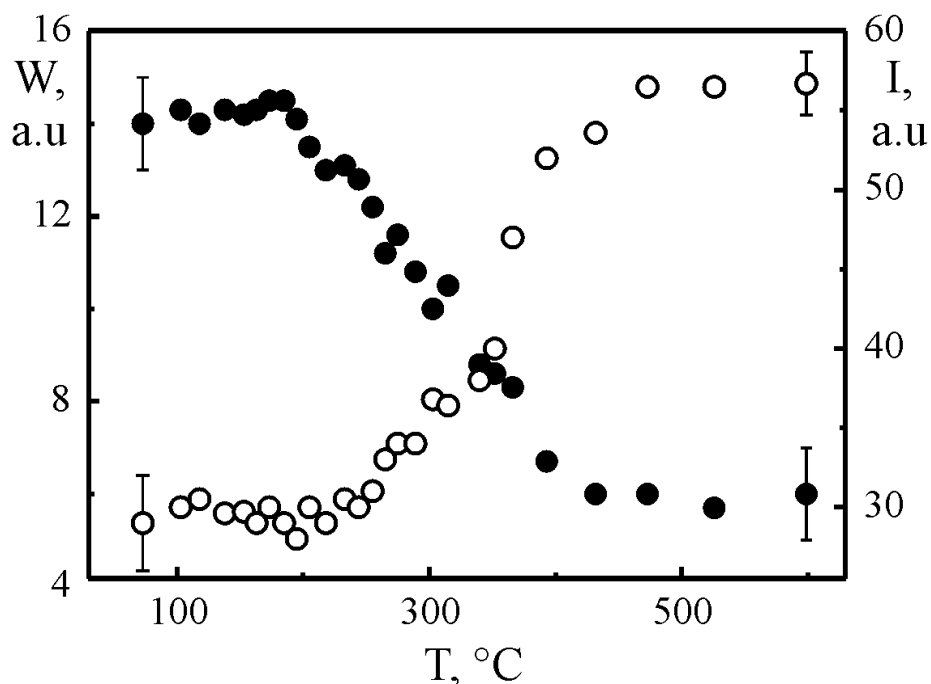


Рис. 3.4. Температурная зависимость полуширины W (●) и интенсивности I (○) двойного пика (220).

Дальнейшее повышение температуры не изменяло характер электронограммы, а влияло лишь на интенсивность линий и, соответственно, на полуширину пика. Так, до температуры $\approx 430^\circ\text{C}$ происходило постепенное сужение всех линий при одновременном росте их интенсивности (рис. 3.3д). При более высоких температурах интенсивность и полуширина пиков электронограммы оставались неизменными вплоть до температуры $\approx 600^\circ\text{C}$, начиная с которой на кольцах появляются отдельные рефлексы, указывающие на существенное увеличение размеров кристаллитов.

Для однозначной интерпретации наблюдаемых структурных изменений также была исследована морфология пленочных систем и ее эволюция при *in situ* нагреве в диапазоне температур от 20 до 650°C , при этом снимки одного и того же участка образца создавались с шагом в 50°C . Выбранные микроскопические фотографии приведены на рис. 3.5. Как упоминалось ранее (рис. 3.2а), при комнатной температуре пленка Ag/Pd имеет поликристаллическую структуру с размером зерна $5 - 10$ нм и (рис. 3.5а). Видно, что морфология пленки остается практически неизменной при нагреве

до температур 300 – 350°C (рис. 3.5б), при этом положение границ зерен идентично тому, что наблюдалось при комнатной температуре (рис. 3.5а). Однако, при температурах больше 350°C морфология пленки начинает существенно меняться. На рис. 3.5в можно наблюдать значительное укрупнение зерен за счет активации диффузионно-индуцированной миграции границ зерен (DIGM) [14]. Дальнейший нагрев интенсифицирует рекристаллизационные процессы, что, в итоге, приводит к распаду сплошной поликристаллической пленки на островковую (рис. 3.5г).

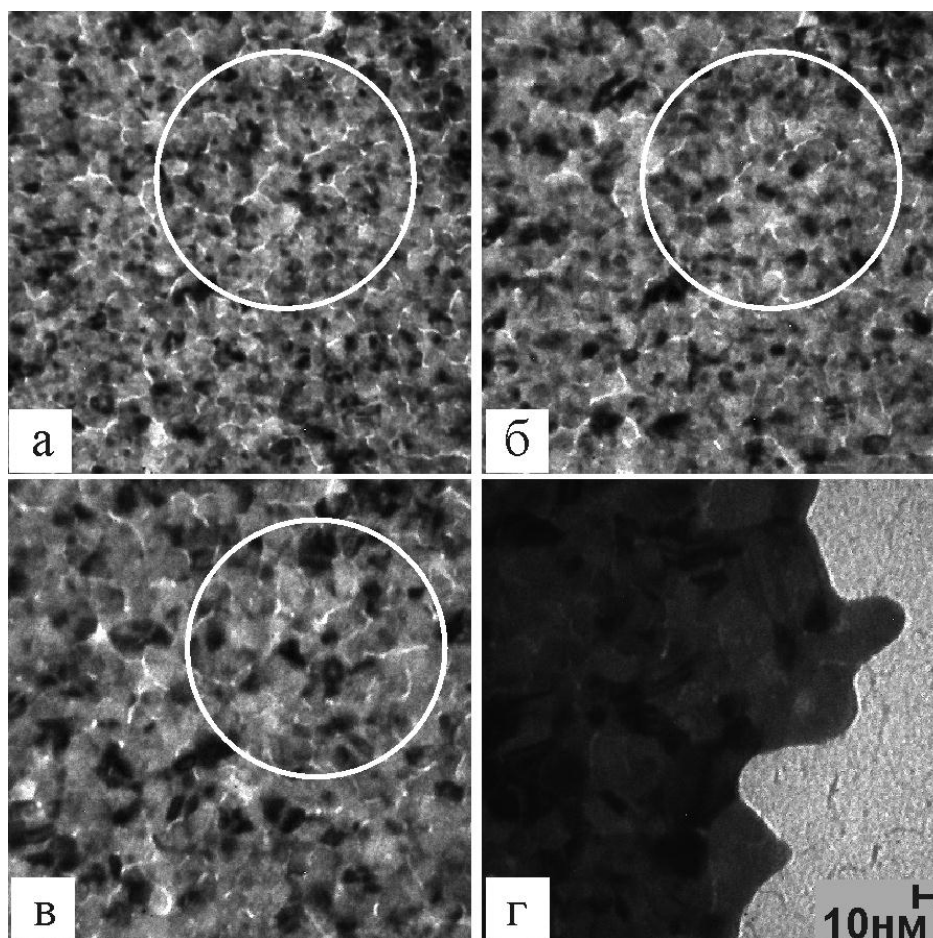


Рис. 3.5. Микроскопические снимки одного и того же участка пленки Ag/Pd при 20°C (а), 300°C (б), 400°C (в) и 650°C (г).

Для оценки коэффициента диффузии исследуемая пленочная система практически мгновенно (за время ≈ 2 с) нагревалась до заданной температуры непосредственно в электронном микроскопе. Для системы Ag/Pd температура отжига составляла 280°C, а для системы Pd/Ag – 500°C. Эти температуры

были выбраны согласно результатам, представленным выше, а также данным работы [14].

На рисунке 3.6 показана зависимость расстояний между пиками (220) серебра и палладия от времени отжига t для пленочной системы Ag/Pd. Видно, что при температуре 280°C образец переходит из состояния, показанного на рис. 3.3а в состояние 3.3г за 8 – 10 секунд. Дальнейшая выдержка пленочной системы при данной температуре не влияет ни на форму, ни на положение линий дифракционной картины. Если принять, что за измеренное время происходит диффузионное перемешивание в зерне размером 5 – 10 нм, то из выражения $x^2 = D \cdot t$ для коэффициента взаимной диффузии при температуре 280°C получается значение $D \sim 10^{-17} - 10^{-18} \text{ м}^2/\text{с}$.

Аналогичные исследования были выполнены и для системы Pd/Ag. Оценки показывают, что гомогенизация данной пленочной системы при температуре 500°C происходит за время 3 – 5 секунд. Следовательно, принимая характерный размер зерна в системе 10 – 20 нм, для коэффициента взаимной диффузии при температуре 500°C значение D составляет $10^{-16} - 10^{-17} \text{ м}^2/\text{с}$.

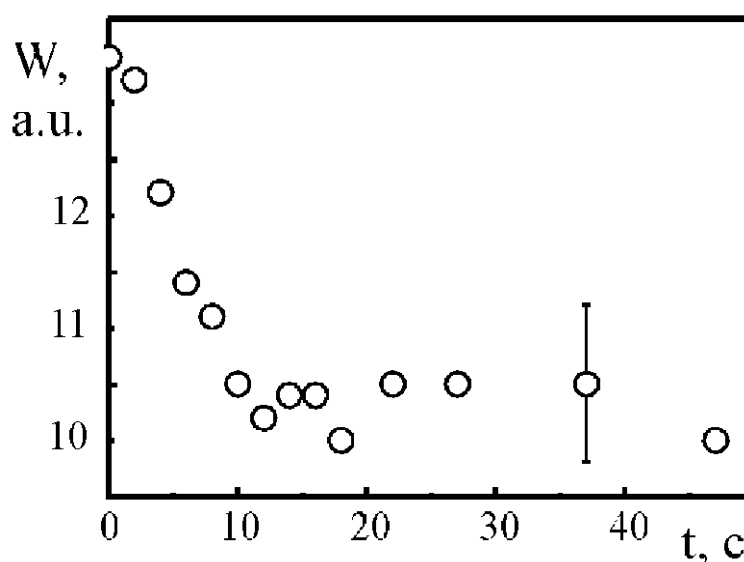


Рис. 3.6. Зависимость расстояний между пиками (220) серебра и палладия W от времени t , температура отжига 280°C .

В процессе гомогенизации пленочной системы диффузионные процессы протекают по различным механизмам, и разделить их вклады достаточно

сложно, поэтому полученные значения коэффициента диффузии следует рассматривать как эффективный коэффициент взаимной диффузии в исследуемой системе Ag–Pd. В то же время можно сравнить полученные значения между собой и с имеющимися в литературе данными. Для этого значения коэффициентов диффузии необходимо привести к одинаковой температуре. Так, величина коэффициента диффузии, полученная для пленочной системы Pd/Ag с размером зерна 10 – 20 нм, при температуре 500°C совпадает со значением эффективного коэффициента диффузии для макроскопических образцов, найденным авторами [113]. В то время как значение, характерное для системы Ag/Pd с размером зерна 5 – 10 нм при температуре 500°C составляет $D \sim 10^{-13}$ м²/сек, что существенно выше. Необходимо отдельно подчеркнуть, что коэффициент диффузии в системе Ag–Pd, как правило, достигает экспериментально измеряемых величин при температурах выше 400°C [113]. Активация диффузии в эпитаксиальных монокристаллических пленках Pd/Ag [14] также наблюдалась при температурах около 400°C. Естественно предположить, что наблюдаемое диффузионное перемешивание компонентов в системе Ag/Pd при температурах 180 – 350°C связано именно с мелкодисперсной структурой слоистой пленочной систем, что согласуется с результатами работы [4].

Эффект низкотемпературной гомогенизации обычно принято связывать с движением межзеренных или межфазных границ [14, 137]. При этом зона сплава компонентов системы образуется за движущейся границей. Как правило, движение границ зерен приводит к изменению морфологии пленки, что не происходило в нашем случае (рис. 3.5). В процессе гомогенизации мелкозернистая структура пленки сохранялась. Кроме того, наблюдение за одним и тем же участком пленки и отслеживание положения границ зерен в процессе нагрева позволило исключить эффект динамического восстановления зеренной структуры, описанный авторами в [14]. Следует отметить, что метод визуализации просвечивающей электронной микроскопии обеспечивает 2D проекцию 3D структуры образца. Таким образом, движение границ зерен и

формирование столбчатой структуры возможно в направлении Z (вдоль оптической оси). Подобная структура наблюдалась в тонких пленках Pd – Ag, сформированных на стеклянных подложках методом распыления ионным пучком [16]. После тепловой обработки изначально столбчатые зерна разбивались на кластеры, состоящие из множества новых зерен, разделенных широкоугольными границами зерен [16]. Таким образом, формирование столбчатых зерен из мелкозернистой структуры, являющееся, по сути, обратным процессом, представляется маловероятным событием. Дислокации в наноразмерных системах являются неустойчивыми [138] и в исследуемой системе (рис. 3.5) не наблюдались при температурах ниже $\approx 400^\circ\text{C}$. Следовательно, диффузию по дислокациям также можно не учитывать. Таким образом, в данном случае наиболее вероятными механизмами массопереноса являются зернограницная и поверхностная диффузия. Высокая пористость и развитая сеть границ зерен в поликристаллической пленке (и, следовательно, высокая плотность тройных стыков) способны доставить достаточное количество диффузанта вглубь пленки способствуя, тем самым, быстрой гомогенизации образца по всей толщине.

Но как твердый раствор образуется в объеме зерен? Дифракционные исследования свидетельствуют о полной гомогенизации пленочной системы Ag/Pd, происходящей в диапазоне $300 - 350^\circ\text{C}$. Принято считать, что ширина границы зерна составляет примерно $0,5 \text{ нм}$ и не зависит от температуры. Однако недавние исследования диффузии Ni в нанокристаллической меди показали, что ширина границы зерен значительно возрастает при увеличении температуры и может достигать значения $2,5 \text{ нм}$ при 470°C [26]. Если распространить данный результат на систему Ag – Pd, имеющую фазовую диаграмму состояния подобную системе Cu – Ni, то ширина границ при высоких температурах становится сравнимой с размером самих зерен. Таким образом, диффузионные поля границ зерен могут перекрываться, что, в свою очередь, должно приводить к образованию твердого раствора во всем объеме зерна. При этом, наряду с дифракционными пиками серебра и палладия на

электронограмме должен появиться пик, соответствующий твердому раствору, или, по крайней мере, дифракционные пики Ag и Pd должны стать асимметричными. Как было упомянуто ранее, форма пиков серебра и палладия при нагреве оставалась практически неизменной (рис. 3.3). Они четко разделяются на начальной стадии нагрева, а при активации диффузионного перемешивания смещаются полностью, что указывает на образование твердого раствора в объеме зерен Ag и Pd (рис. 3.3б, в). Следовательно, процесс гомогенизации включает в себя активацию "объемной" диффузии, если понятие объем применимо в случае зерна размером несколько нанометров. Как правило, считается, что объемная диффузия полностью заморожена при низких температурах [137]. Но это может быть не так в случае наноразмерных систем. Как было показано в [139] равновесная концентрация вакансий в таких объектах может существенно превышать значение, характерное для объемных образцов. То есть, в случае протекания диффузии по вакансионному механизму, коэффициенты диффузии также значительно увеличатся при уменьшении характерного размера. Активация объемной диффузии в мелкозернистых пленках Ag – Pd экспериментально наблюдалась авторами [14]. Было отмечено, что при размере зерна меньше критического (≈ 50 нм), реализуется механизм диффузионного перемешивания, сохраняющий мелкозернистую структуру образца и приводящий к полной гомогенизации даже в тех областях, через которые границы не мигрируют. Данный механизм включает активацию объемной диффузии потоками вакансий, генерируемыми мигрирующими границами зерен при рекристаллизации [14].

Таким образом, измеренное в результате исследования пленочной системы Ag/Pd значение эффективного коэффициента диффузии $D \sim 10^{-17} - 10^{-18}$ м²/с при температуре 280°C может быть использовано в качестве грубой оценки коэффициента объемной диффузии в пленке с размером зерна 5 – 10 нм. Это значение существенно выше, чем коэффициент объемной диффузии палладия в серебро, характерный для объемных образцов при 280°C $D_V \sim 10^{-26}$ м²/с [140]. Следует заметить, что значительное (на 10 – 12

порядков) увеличение коэффициента объемной диффузии наблюдалось также для других наноразмерных систем, например, Au – Cu и Bi – Cu [6, 141]. С другой стороны, можно предположить, что коэффициент диффузии по границам зерен должен быть, по крайней мере, на порядок выше, чем измеренное значение D , чтобы поставлять достаточное количество материала для достижения полной гомогенизации во всем объеме пленки, толщиной 120 нм. Скорость зернограницной диффузии в системе Ag – Pd может быть оценена с помощью результатов работы [4], в которой приводятся экспериментальные значения скорости диффузии Ag по границам зерен нанокристаллического Pd в диапазоне температур от 20 до 180°C. Экстраполяция этих данных до 280°C дает $D_{\text{Ag}}(\text{Pd}) \sim 10^{-15}$ м²/с, что согласуется с результатами [142]. Эта оценка позволяет утверждать, что процесс гомогенизации в исследуемой пленочной системе контролируется более медленным механизмом, чем диффузия по границам зерен – механизмом объемной диффузии.

Таким образом, сочетая результаты электронно-микроскопических и электронно-дифракционных исследований, можно утверждать, что диффузионное смешивание, приводящее к полной гомогенизации поликристаллической пленки Ag – Pd с размером зерен 5 – 10 нм, происходит в интервале от 180°C до 350°C при отсутствии значительных изменений морфологии. При этом значение эффективного коэффициента диффузии в этой системе составило $10^{-17} - 10^{-18}$ м²/с при 280°C или 10^{-13} м²/с при 500°C. Оценка коэффициента диффузии, характерного для системы с размером зерен 10 – 20 нм дает значение $10^{-16} - 10^{-17}$ м²/с при 500°C.

3.2 Размерная зависимость энергии активации диффузии в пленочной системе Cu – Ni

В рамках исследования влияния характерного размера системы на энергию активации в ней диффузионных процессов образцы формировали и изучали согласно методике, описанной в разделе 2.4.3. В качестве объекта

исследования была выбрана система Cu (50 ат.%) – Ni, характеризующаяся фазовой диаграммой состояния типа «сигара» с областью расслоения ниже 350°C. Толщина слоя металла при формировании многослойных пленочных систем контролировалась при помощи кварцевого резонатора и варьировалась в диапазоне от 5 до 100 нм. Общая толщина пленочных систем была неизменна и составляла 200 нм. Скорость конденсации составляла – 0,5 нм/с для тонких и 2 нм/с для толстых слоев. Исследования проводились *in situ* непосредственно после формирования систем при помощи метода измерения электросопротивления образцов в циклах нагрев-охлаждение.

На рис. 3.7 приведена характерная температурная зависимость электросопротивления двухслойной пленочной системы Cu/Ni с толщинами слоев по 100 нм. Видно, что на начальном этапе нагрева, до $\approx 100^\circ\text{C}$, происходило незначительное уменьшение сопротивления, связанное, вероятно, с релаксацией изначально неравновесной системы; далее – небольшой рост за счет температурного коэффициента сопротивления (ТКС) чистой меди. По достижении температуры $\approx 200^\circ\text{C}$ наблюдается резкое изменение электросопротивления, обусловленное активацией диффузионных процессов в исследуемой системе. При дальнейшем повышении температуры сопротивление образца линейно возрастает и по достижении температуры $\approx 325^\circ\text{C}$ также наблюдается резкое падение электросопротивления. При остывании до комнатной температуры сопротивление пленочной системы плавно уменьшается. Следует отметить, что температурные зависимости электросопротивления образца, полученные в ходе повторных циклов нагрев-охлаждение, полностью совпадали с кривой остывания пленочной системы в первом цикле (рис. 3.7). Этот факт позволяет утверждать, что уже в рамках первого цикла нагрев – охлаждение в системе закончились все процессы, характерные для исследуемого интервала температур.

Для интерпретации наблюдаемых скачков электросопротивления удобно воспользоваться фазовой диаграммой состояния системы Cu – Ni (рис. 2.1). Если поставить на ней точку, соответствующую концентрации компонентов в

образце (50 ат.% Cu) и температуре начала первого процесса ($\approx 200^\circ\text{C}$), то она окажется в двухфазной области фазовой диаграммы. В то время как вторая область резкого понижения сопротивления пленочной системы соответствует переходу из двухфазной области к однофазной. Таким образом, процесс гомогенизации пленочной системы Cu – Ni с толщиной слоев по 100 нм проходит в два этапа. На первом (в области температур $200 - 235^\circ\text{C}$) происходит формирование твердых растворов на основе Cu и Ni, а на втором этапе ($325 - 345^\circ\text{C}$) происходит формирование однородного твердого раствора по всей толщине пленочной системы.

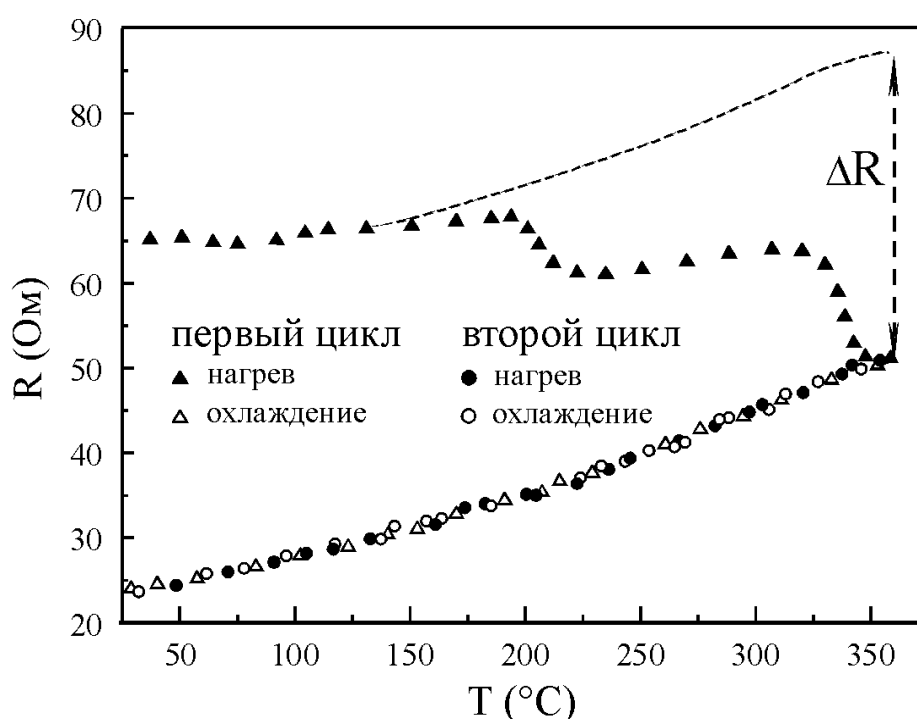


Рис. 3.7. Температурная зависимость электросопротивления пленочной системы Cu – Ni с толщинами слоев меди и никеля по 100 нм.

При помощи известной формулы (3.1) [142] были найдены энергии активации процессов, происходящих в областях резкого падения сопротивления образца.

$$E_a = \frac{\ln(\Delta R / R)}{1/T}, \quad (3.1)$$

где ΔR – изменение электросопротивления образца в ходе цикла нагрев-охлаждение, R – эталонное сопротивление образца, T – температура образца в градусах Кельвина.

Энергия активации процесса, происходящего в интервале $200 - 235^\circ\text{C}$, составила $1,25 \pm 0,05$ эВ. Полученное значение, вероятно, следует рассматривать как энергию активации зернограничной диффузии, поскольку основной вклад в электросопротивление поликристаллической пленочной системы вносит рассеяние электронов именно на границах зерен [143]. Эта величина хорошо согласуется с известными данными относительно энергии активации диффузии по границам зерен в системе Cu – Ni в массивных образцах ($1,26 - 1,3$ эВ) [2, 27]. Энергия активации процесса во второй области ($325 - 345^\circ\text{C}$) составила $0,93$ эВ, и, вероятно, соответствует активации процессов диффузионно-индуцированной миграции границ зерен и рекристаллизационно-индуцированной диффузии, наблюдавшимся авторами [14] при отжиге поликристаллических пленок Ag – Pd.

Аналогичные исследования были систематически проведены для образцов с массовыми толщинами слоев от 5 до 100 нм. В частности на рис. 3.8 представлена температурная зависимость электросопротивления многослойного образца с толщиной слоев меди и никеля по 15 нм. Видно, что характер изменения электросопротивления для данной системы подобен зависимости, полученной для образца с толщинами меди и никеля по 100 нм (рис. 3.7). На ней также присутствует ярко выраженное падение сопротивления в интервале температур $195 - 225^\circ\text{C}$. Имеет смысл более детально остановиться на методе оценки энергии активации диффузии согласно формуле (3.1). Полученная в ходе эксперимента температурная зависимость электросопротивления образца перестраивалась в координатах $\ln \frac{\Delta R}{R} - \frac{1}{T}$. Далее выбирался участок резкого изменения сопротивления, на котором происходит диффузионное перемешивание компонентов системы (рис. 3.8). При этом энергия активации процесса E_a соответствует тангенсу угла наклона

получившейся зависимости. Энергия активации зернограничной диффузии в данном случае составила 0,65 – 0,7 эВ.

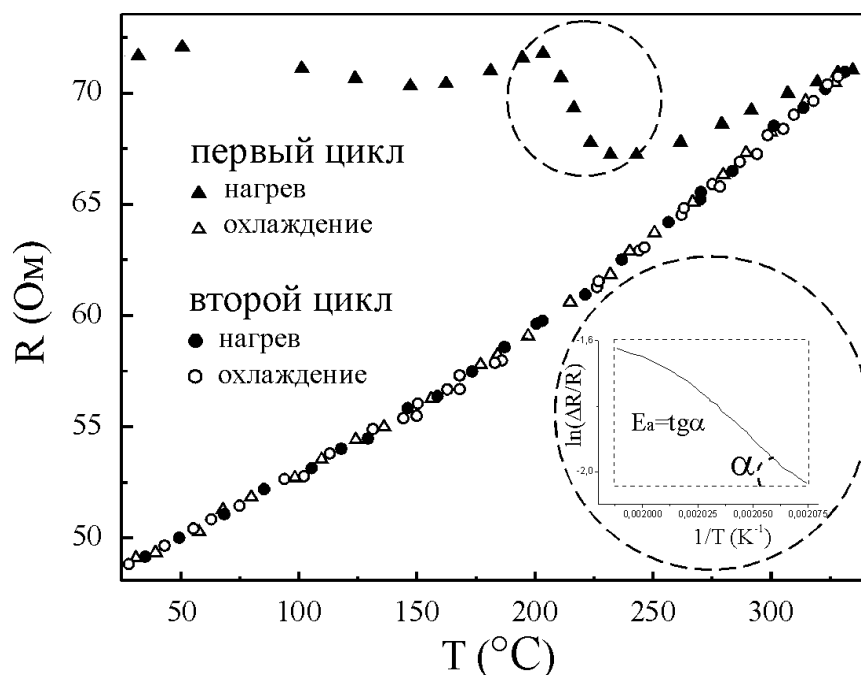


Рис. 3.8. Температурная зависимость электросопротивления пленочной системы Cu – Ni с толщинами слоев меди и никеля по 15 нм. E_a – энергия активации процесса, проходящего на обозначенном этапе нагрева.

На рис. 3.9 обобщаются результаты определения энергии активации зернограничной диффузии для пленочной системы Cu/Ni с различными толщинами слоев. Видно, что энергия активации диффузии обладает размерной зависимостью и понижается с уменьшением характерного размера системы. Так, энергия активации зернограничной диффузии в системе с толщиной слоя 5 нм составляет 0,25 эВ, что существенно ниже значения для макроскопических образцов (1,26 – 1,3 эВ).

На основании полученных данных при помощи уравнения Аррениуса (3.2) можно оценить коэффициентом взаимной диффузии в исследуемой системе. Поскольку в литературе отсутствуют данные о величине предэкспоненциального множителя D_0 для системы Cu – Ni, то при оценке принималось, что его значение составляет $10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$ [142] и не зависит от характерного размера системы.

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \quad (3.2)$$

где E_a – энергия активации диффузии, k – постоянная Больцмана, T – температура в градусах Кельвина.

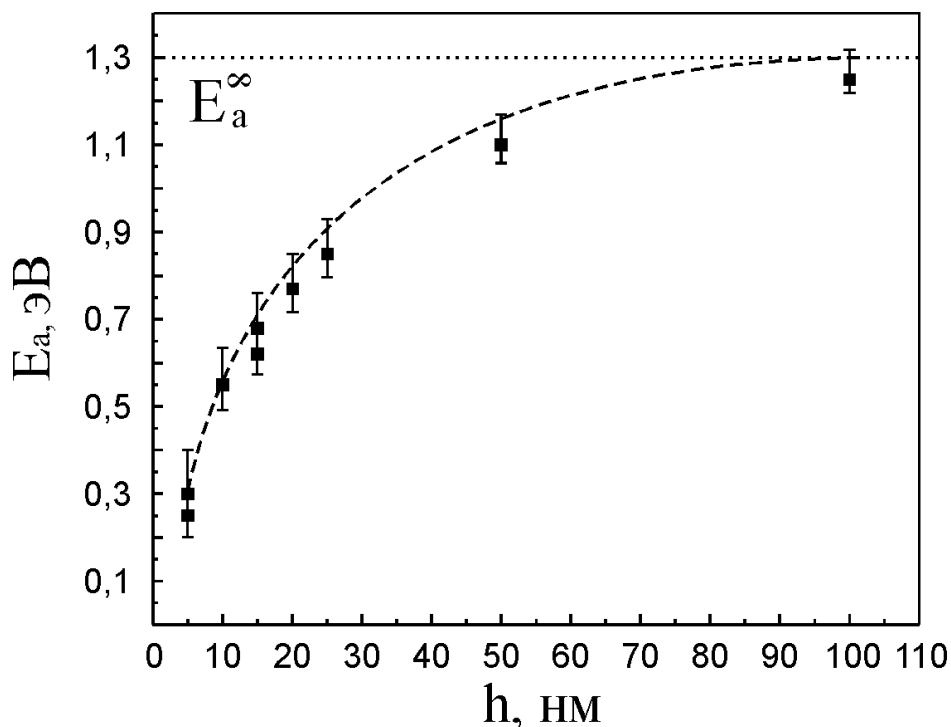


Рис. 3.9. Размерная зависимость энергии активации зернограничной диффузии в системе Cu – Ni. E_a – энергия активации, h – характерный размер, E_a^∞ – данные [2, 27].

Интегральный коэффициент зернограничной диффузии в образцах с толщиной слоев металлов по 100 нм составил 10^{-17} м²/с при температуре 230°C, что коррелирует с коэффициентом диффузии Ni по границам зерен Cu, полученным авторами [24] с использованием методики кроссекционной световой и просвечивающей электронной микроскопии. При уменьшении размера образца диффузионная подвижность увеличивается и для пленочной системы с характерным размером 5 нм принимает значение 10^{-7} м²/с, что на 10 порядков превышает значение, характерное для массивных образцов. Как отмечалось ранее столь значительное, на 10–12 порядков, увеличение коэффициента диффузии наблюдалось также и для других наноразмерных

систем, например Au – Cu, Bi – Cu [6, 141]. Естественно предположить, что наблюдаемое увеличение коэффициента диффузии в исследуемой системе связано именно с малостью размера ее структурных элементов. Обсуждая полученные результаты необходимо упомянуть, что авторами [26] было показано, что решающую роль в ускорении диффузионных процессов в нанодисперсных пленках Cu – Ni, играет диффузия по тройным стыкам. Энергия активации данного процесса по оценкам [26] почти вдвое меньше коэффициента зернограничной диффузии в массивных образцах. Кроме того, при таких малых толщинах слоев (около 5 нм) примерно 2/3 атомов находится на поверхности или при поверхности. Естественно, что и диффузионная активность в слоистых пленочных системах, состоящих из таких пленок, в случае протекания диффузии по вакансионному механизму, будет определяться поверхностными и приповерхностными вакансиями с соответствующими энергиями образования. В конечном счете, это и обуславливает столь существенное увеличение диффузионной активности в нанодисперсных пленочных системах. Действительно, если воспользоваться представлениями, развиваемыми в работе [20], то при уменьшении размера равновесная концентрация вакансий в нанобъектах может существенно превышать значения, характерные для массивных образцов. Кроме того, как было показано во множестве численных экспериментов, энергия связи на атом по модулю также снижается при уменьшении числа атомов в частице [56, 144].

Таким образом, в результате проведенных систематических исследований построена зависимость энергии активации зернограничной диффузии в слоистой пленочной системе Cu – Ni от толщины слоя металла, варьируемого в широких пределах. Показано, что интегральный коэффициент зернограничной диффузии в системе с характерным размером 5 нм превышает значения для макроскопических образцов на 10 порядков. Данный результат может быть непротиворечивым образом объяснен в рамках вакансионного механизма диффузии.

Выводы

1. На основании комплексного *in situ* электронографического и микроскопического исследования впервые экспериментально установлено, что диффузионные процессы в нанодисперсных бинарных пленочных системах Ag – Pd с размером зерна 5 – 10 нм активируются при пониженных температурах по сравнению с макроскопическими образцами, а именно в диапазоне 180 – 350°C.
2. Показано, что полная гомогенизация системы может происходить без существенного изменения микроструктуры образца. Выполненные расчеты показали, что эффективный коэффициент диффузии в данном образце составил 10^{-13} м²/сек при температуре 500°C, что на 4 порядка превышает значение, характерное для макроскопических образцов.
3. В результате систематического экспериментального исследования, при помощи метода измерения электросопротивления образцов, впервые установлена зависимость энергии активации зернограничной диффузии в слоистых пленках Cu – Ni от характерного размера системы. В частности, энергия активации зернограничной диффузии в системе с толщиной слоя 5 нм составляет $\approx 0,3$ эВ, что существенно ниже значения, характерного для макроскопических образцов (1,26 – 1,3 эВ).
4. Расчет эффективных коэффициентов диффузии показал существенное ускорение диффузионных процессов в нанодисперсных системах Cu – Ni. Интегральный коэффициент зернограничной диффузии в системе с характерным размером 5 нм превышает значения для макроскопических образцов на 10 порядков.

РАЗДЕЛ 4 РАЗМЕРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ В СИСТЕМЕ Ag – Ge

В данном разделе приводятся результаты систематического *ex situ* и *in situ* экспериментального ПЭМ исследования размерной зависимости эвтектической температуры T_E в пленочной системе Ag – Ge. Образцы формировались путем последовательной конденсации компонентов при термическом испарении из независимых источников согласно методикам, описанным в разделе 2. Результаты исследования представлены в работах [145 – 148].

Для определения эвтектической температуры в слоистых пленочных системах Ag – Ge были использованы два экспериментальных подхода. Первый метод основан на исследовании кристаллической структуры пленок при нагреве непосредственно в электронном микроскопе (раздел 2.4.1). Второй – на определении точки плавления образца по резкому изменению его морфологии (раздел 2.4.2). В обоих случаях слоистые пленки формировались при комнатной температуре путем последовательной конденсации компонентов при термическом испарении из независимых источников. Остаточное давление в рабочей камере во время препарирования образцов составляло $5 \cdot 10^{-8}$ Торр.

4.1 *In situ* ПЭМ исследование

Для экспериментов по определению эвтектической температуры по изменению кристаллической структуры пленок при нагреве, формировались трехслойные пленочные образцы Ge/Ag/Ge с толщинами пленок серебра и германия, варьируемыми в диапазоне от 1 до 50 нм и от 5 до 75 нм соответственно. Использование трехслойных пленочных систем позволило предотвратить разбиение пленки серебра при образовании в системе жидкой фазы и, тем самым, сохранить ее массовую толщину (характерный размер системы) практически неизменной. Выбор толщин пленок германия был обусловлен двумя факторами. Прежде всего – необходимостью сохранения целостности и механической стабильности образцов во всем диапазоне исследуемых температур. С другой стороны – толстая пленка германия снижает

интенсивность дифракционных линий серебра, что делает невозможным надежную регистрацию точки плавления в системе. Структура пленок отслеживалась в ходе *in situ* ПЭМ нагрева до температуры $\approx 650^\circ\text{C}$, при этом при помощи ПЗС камеры непрерывно регистрировалась последовательность микродифракционных картин от образца.

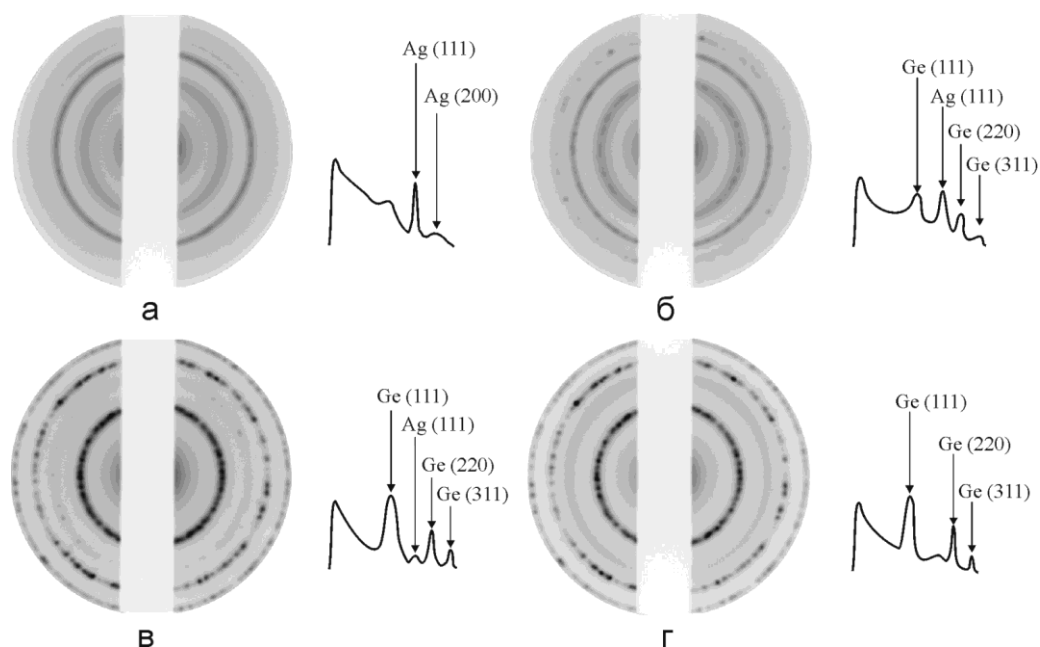


Рис. 4.1. Микродифракционные картины системы Ge/Ag/Ge при температуре 20°C (а), 250°C (б), 610°C (в), 620°C (г). Характерный размер системы – 25 нм.

На рис. 4.1 представлены дифракционные картины пленочной системы Ge/Ag/Ge с толщинами слоев по 25 нм каждый при разных температурах. На дифрактограмме образца, находящегося при комнатной температуре, отчетливо видно кольцо (111) серебра, а также диффузные гало, соответствующие аморфному германию (рис. 4.1а). При нагреве, дифракционная картина остается неизменной вплоть до температуры $\approx 250^\circ\text{C}$, когда в системе, наряду с гало, начинают выявляться пики кристаллического германия (см. рис. 4.1б). В тоже время, интенсивность дифракционных пиков серебра начинает уменьшаться, что свидетельствует об образовании в системе жидкой фазы. Данный факт отчетливо виден на температурной зависимости интегральной интенсивности пика (111) серебра, представленной на рис. 4.2. При дальнейшем нагреве интенсивность пиков кристаллического серебра плавно уменьшается, т. е.

количество жидкой фазы в системе растет, и при температуре 620°C следы кристаллического серебра исчезают. При температуре 610°C (рис 4.1в) на дифрактограмме можно видеть едва различимое кольцо кристаллического серебра, в то время как на дифракционной картине, полученной при 620°C (рис 4.1г) кристаллическое серебро не наблюдается, а присутствует лишь диффузное гало. Таким образом, температура плавления эвтектики в системе с характерным размером 25 нм составила $\approx 615^{\circ}\text{C}$. Также на рис. 4.2 приведены зависимости интенсивности для образцов с характерным размером 40 и 10 нм. Видно, что с уменьшением характерного размера системы эвтектическая температура снижается.

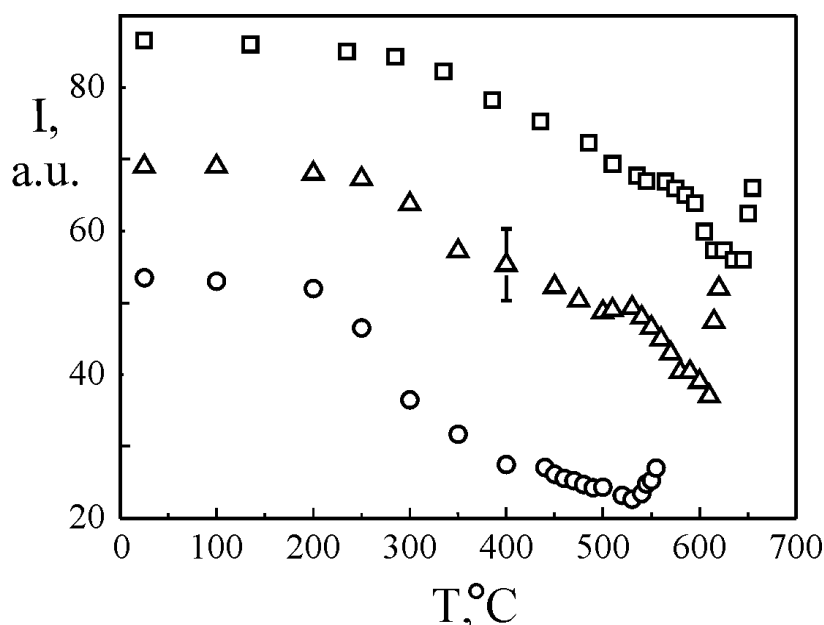


Рис. 4.2. Температурная зависимость интегральной интенсивности пика (111) Ag в образце с характерным размером: ○ – 10 нм, Δ – 25 нм, □ – 40 нм.

Подобным образом эвтектическая температура T_E была определена для образцов с характерным размером от 3 до 50 нм. Результаты представлены на рис. 4.7 (■). Видно, что T_E понижается с уменьшением массовой толщины пленки серебра. В частности, пленочная система с 5 нм Ag пленка на Ge плавится при 475°C , что на 155°C ниже эвтектической температуры, характерной для массивных образцов. К сожалению, определить T_E для более тонких образцов, в рамках этой методики, было крайне затруднительно,

поскольку свободная пленка разрушалась во время *in situ* нагрева. Поэтому, для дальнейших исследований использовался морфологический критерий, основное внимание при этом было уделено определению минимальных значений толщины серебра и температуры, необходимых для образования жидкой фазы.

4.2 Критическая толщина контактного плавления в системе Ag – Ge

Для определения так называемой критической толщины контактного плавления пленочная система Ag/Ge/C с толщиной пленки германия 5 нм и пленкой серебра переменной толщины (0,5 – 3,5 нм) отжигались при эвтектической температуре в течение 30 минут непосредственно после формирования (геометрия эксперимента представлена на рис. 2.6). На рис. 4.3 приведены типичные микроскопические снимки образцов с различной толщиной пленок серебра после отжига.

На микроснимках образцов (рис. 4.3а – в) видны сферические частицы, равномерно распределенные по площади. Эти частицы, судя по их форме, образовались в результате формирования в системе жидкой эвтектики и ее последующей кристаллизации при охлаждении. Этот результат является ожидаемым, так как образование жидкой фазы всегда меняет морфологию пленок [117, 124, 149]. Кроме того, при формировании жидкой эвтектики, в случае достаточно большого количества серебра, обнажается углеродный подслоя. Это происходит потому, что частицы жидкой эвтектики не смачивают аморфный углерод, но смачивают пленку германия. В результате частицы двигаются в сторону германия и собираются в большие островки. Следы данного движения отчетливо видны на снимках (рис. 4.3а – в). Также видно, что размер данных сферических частиц постепенно уменьшается с понижением характерного размера системы, и ниже определенной граничной толщины, которая составила $\approx 1,2$ нм, следы движения и крупные частицы не наблюдаются (рис. 4.3г). При этом морфология пленки претерпевает резкое изменение, что отчетливо видно на гистограмме площади проекции частиц $N \cdot S(d)$ (рисунок 4.4). Пленка серебра толщиной 1,5 нм на поверхности Ge

является системой с большим разбросом частиц по размерам. На гистограмме присутствуют два максимума. Первый соответствует частицам эвтектики с размером ≈ 11 нм, второй – ≈ 24 нм. В то время как гистограмма образца с толщиной пленки серебра 1,2 нм, в котором не происходило образования жидкой фазы, имеет только один выраженный максимум, соответствующий частицам с диаметром $\approx 7,5$ нм. Таким образом, при помощи морфологического критерия, более детально описанного в разделе 2.4.2, установлено, что формирование жидкой фазы при эвтектической температуре в системе Ag/Ge происходит лишь при массовой толщине пленки серебра больше $\approx 1,2$ нм.

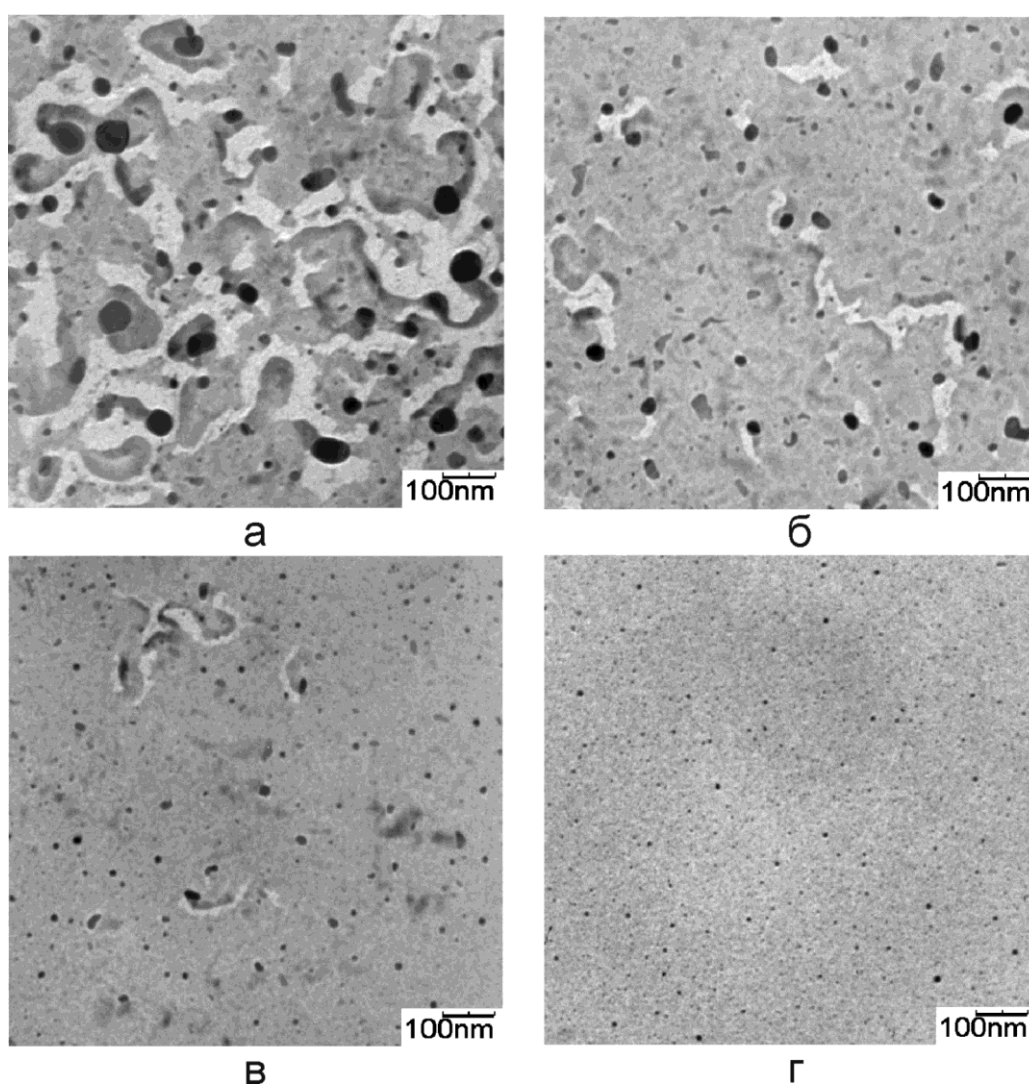


Рис. 4.3. Микроскопические снимки пленочной системы Ag/Ge/C отожженной при эвтектической температуре. Толщина пленки Ge – 5 нм, массовые толщины пленки Ag: 3,5 нм (а), 2 нм (б), 1,5 нм (в), 1,2 нм (г).

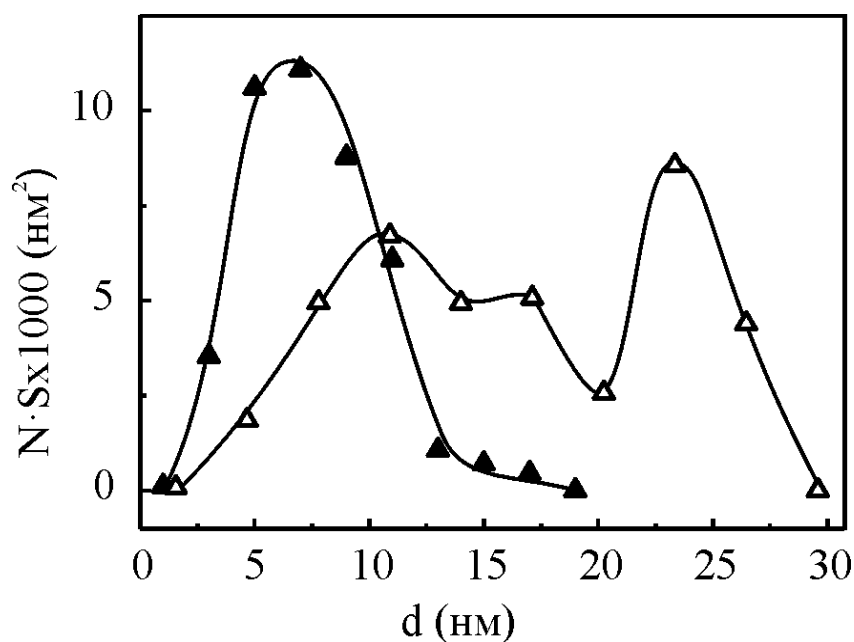


Рис. 4.4. Распределение площади проекции частицы в пленке Ag/Ge после цикла нагрев-охлаждение. Массовая толщина пленки серебра составляет 1,5 нм (Δ) и 1,2 нм (\blacktriangle). d – средний диаметр частицы, N – число частиц данного размера, S – площадь проекции частицы.

Необходимо отметить следующий факт. Понятие массовой толщины пленки подразумевает, что материал пленки равномерно распределяется по поверхности подложки, в нашем случае, по аморфному германию. Несмотря на то, что конденсация серебра на аморфную пленку германия происходит по механизму Вольмера – Вебера, пленка серебра становится сплошной на ранних стадиях роста. Это происходит из-за относительно высокой поверхностной энергии германия. Однако при нагревании пленки Ag/Ge происходит ее распад. Этот процесс вызван стремлением системы уменьшить поверхностную энергию пленка – подложка, а также межфазную энергию системы, и приводит к трансформации пленки серебра в массив отдельных кристаллических островков [149]. Следовательно (принимая во внимание незначительную растворимость Ag в Ge [88]) по достижении эвтектической температуры, пленочная система Ag/Ge представляет собой массив островков твердого раствора на основе серебра, находящихся на сплошной аморфной пленке германия. Если размер этих островков больше размера критического зародыша, то в системе

формируется жидкая фаза эвтектического состава. Этот размер может быть оценен при помощи электронно-микроскопических изображений пленки Ag/Ge, в которой плавление при эвтектической температуре не наблюдалось (рис 4.3г). Оценка дает размер 5 – 8 нм (рис. 4.4), что является разумным значением для пленки серебра с массовой толщиной 1,2 нм [149].

Следует отдельно упомянуть, что наряду с резким изменением морфологии пленочной системы (рис. 4.3в, г) также наблюдается изменение ее кристаллической структуры. Так, на дифракционной картине бинарной системы с толщиной пленки серебра больше $\approx 1,2$ нм выявляются не только диффузные гало от аморфного германия, но и дифракционные кольца, соответствующие кристаллическому германию (рис. 4.5а). В то время как на дифрактограммах от образцов с толщиной серебра меньше критической присутствует только гало аморфного германия (рис. 4.5б). При этом элементный анализ (рис. 4.6) однозначно свидетельствует о присутствии серебра в этих образцах.

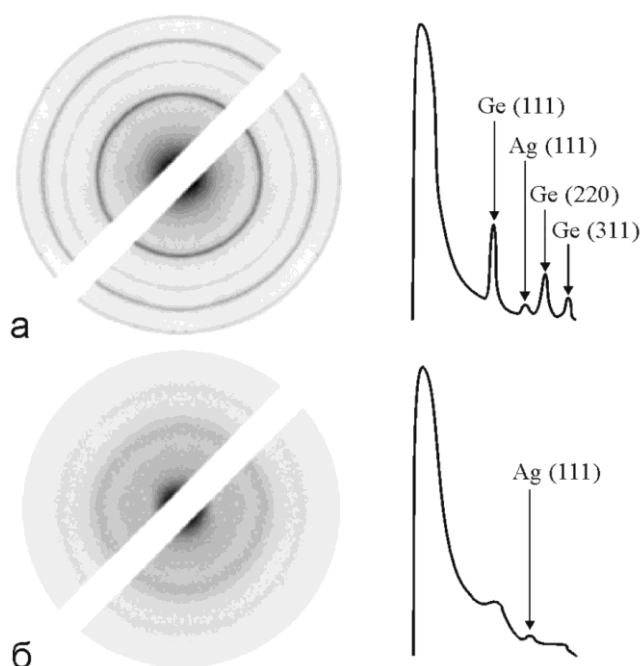


Рис. 4.5. Микродифрактограммы и соответствующие профили интенсивности: а – образец, представленный на рис. 4.3в, б – образец, представленный на рис. 4.3г.

Данный результат однозначно указывает на то, что кристаллизация пленки аморфного германия происходит одновременно с формированием жидкой фазы в бинарной пленке. Таким образом, кристаллизация происходит при непосредственном участии жидкой фазы. Поскольку во всем интервале исследуемых температур не было обнаружено формирование химических соединений, обратное утверждение, вероятно, также справедливо. А именно: появление кристаллического германия в системе свидетельствует о формировании жидкой фазы на границе раздела металл-полупроводник, т. е. о проявлении эффекта контактного плавления.

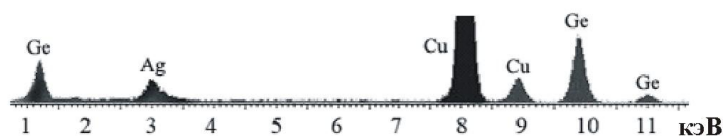


Рис. 4.6. Энергетический спектр характеристического излучения образца, представленного на рис. 4.3г и 4.5б. Пики меди соответствуют микроскопической сеточке.

4.3 Температура плавления пленки критической толщины

Для определения минимальной температуры, необходимой для образования жидкой фазы в системе Ag – Ge и, как следствие, кристаллизации пленки аморфного германия, формировались образцы с толщинами слоев германия и серебра 2 – 3 нм и 1,5 нм соответственно (геометрия эксперимента представлена на рис. 2.7). При последующем нагреве исследуемых систем, образование кристаллического германия наблюдалось только в образцах, нагретых до температур больше 200°C. То есть, жидкая фаза в системе Ag/Ge с толщиной пленки серебра 1,5 нм формировалась при температуре около 200°C. Ниже данной температуры контактного плавления в системе не происходило независимо от толщин пленок серебра и германия. Согласно диффузионному механизму контактного плавления перед образованием жидкой фазы в зоне

контакта происходит формирование твердых растворов на основе компонентов системы. При эвтектической температуре, когда концентрации растворов становятся равными предельным значениям, а общего количества вещества достаточно для образования критического зародыша жидкой фазы, в зоне контакта возникает жидкость эвтектического состава. Т. е. в зоне контакта пленок германия и серебра критический зародыш жидкой фазы формируется уже при температуре $\approx 200^\circ\text{C}$. Однако, по мере роста зародыша, жидкая фаза становится неравновесной при данной температуре (из-за размерной зависимости температуры эвтектики) и происходит ее кристаллизация с образованием твердых растворов на основе компонентов системы. Кроме того, следует напомнить, что если толщина серебра была меньше критического значения, жидкая фаза при эвтектической температуре также не формировалась. Соответствующая точка (\square) показана на графике размерной зависимости эвтектической температуры (рис. 4.7).

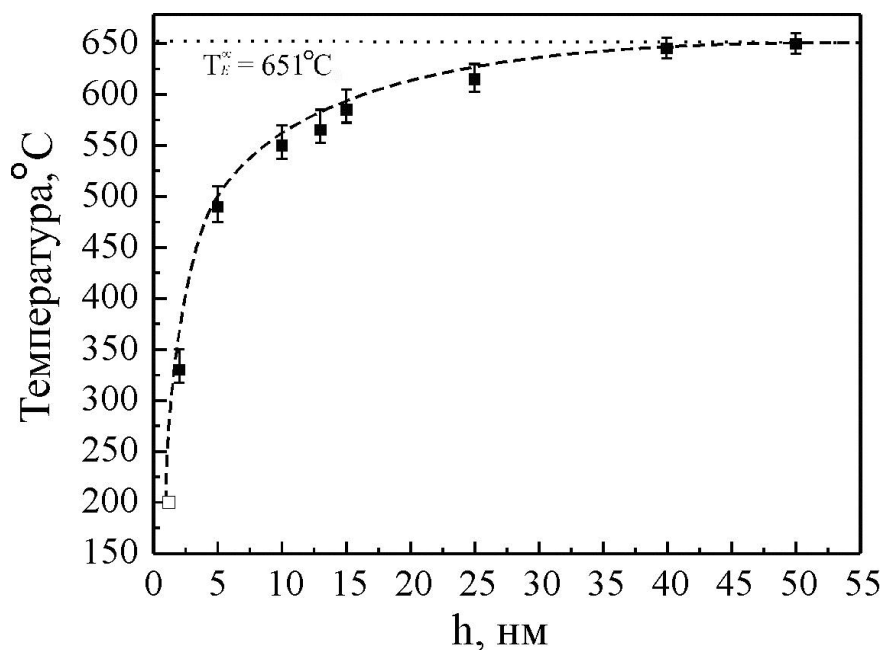


Рис. 4.7. Размерная зависимость эвтектической температуры T_E для пленочной системы Ag – Ge, h – массовая толщина пленки Ag (характерный размер системы), T_E^∞ – значение эвтектической температуры, характерное для массивных образцов. ■ – результаты *in situ* ПЭМ исследования, □ – точка, полученная при помощи морфологического критерия.

Целесообразно дополнительно обсудить разницу между температурами кристаллизации аморфного германия в образцах, отоженных при эвтектической температуре T_E в вакуумной установке и быстро нагретых до T_E непосредственно в микроскопе. В первом случае, температура кристаллизации по оценкам составила $\approx 200^\circ\text{C}$, во втором – 250°C . Следует отдельно отметить, что в рамках *in situ* ПЭМ исследования кристаллический германия наблюдался начиная с 250°C во всех образцах, независимо от толщины пленок германия и серебра в них. Существенным различием между этими сериями образцов являются скорость нагрева и время выдержки при заданной температуре. К примеру, в процессе *in situ* ТЭМ нагрева температура 250°C была достигнута менее чем за 10 минут. В то время как для образцов, отоженных в вакууме, время нагрева составляло около 60 минут, и подложка выдерживалась при эвтектической температуре в течение примерно 30 минут. Таким образом, можно сделать вывод, что кристаллизация пленки аморфного германия является не только термически активируемым процессом, но также зависит от кинетики межфазного взаимодействия.

4.4 Общее обсуждение результатов

Принимая во внимание приведенные выше результаты, процесс плавления в бинарной пленочной системе Ag – Ge представляется следующим образом. При нагревании образца, при температуре около 200°C , на границе металл-полупроводник происходит зарождение жидкой фазы, т. е. контактное плавление. Однако зародыш жидкой фазы является нестабильным в силу размерной зависимости температуры плавления эвтектики. При повышении температуры, количество жидкой фазы в системе увеличивается, и полный переход в равновесное жидкое состояние происходит при температуре, соответствующей эвтектической температуре частиц заданного размера. Очевидно, что если толщина пленки находится ниже критического значения, жидкая фаза на границе раздела не формируется. Следовательно, в свою очередь, не будет происходить и кристаллизации аморфного германия, что и

наблюдалось экспериментально. Существование критической толщины контактного плавления так же было обнаружено ранее для систем Au/Ge и Bi/Sn [117, 150], таким образом, данный эффект, вероятно, свойственен всем эвтектическим системам.

Следует отметить, что понижение температуры плавления с уменьшением характерного размера экспериментально наблюдалось для ряда эвтектических систем [87, 93, 94, 124, 151 – 152]. В настоящее время для построения фазовых диаграмм состояния бинарных систем часто используется метод CALPHAD (расчет фазовых диаграмм) [153]. К сожалению, отсутствие опубликованных данных относительно значений термодинамических потенциалов Гиббса $G(T, x)$ для наноразмерных бинарных систем Ag – Ge не позволяет проследить эволюцию фазовой диаграммы с уменьшением характерного размера и, в частности, рассчитать изменение эвтектической температуры напрямую. Кроме того, правомерность использования метода CALPHAD для наносистем активно обсуждается в литературе, к примеру, в работе [154]. В то же время, данное изменение может быть непротиворечивым образом объяснено качественно при помощи рассмотренного в разделе 1.2.3 метода геометрической термодинамики. Так, для образцов малых размеров (малые частицы, тонкие пленки) необходимо учитывать поверхностную энергию, которую можно рассматривать как дополнительный вклад в свободную энергию системы. Данный вклад, в свою очередь, приводит к смещению основных контуров фазовой диаграммы пленочной системы в область более низких температур по сравнению с диаграммой, характерной для массивных образцов. В частности, понижается и эвтектическая температура T_E . При этом, чем меньшим будет характерный размер системы, тем большим окажется смещение соответствующей фазовой диаграммы состояния.

Выводы

1. На основании *in situ* электронографического 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 массивных образцов.
2. По данным электронно-микроскопических и электронографических исследований слоистой пленочной системы Ag/Ge, в которой тонкая пленка серебра пребывала в контакте с относительно толстой пленкой германия, впервые установлено, что наименьшая температура, необходимая для формирования жидкой фазы на границе раздела металл-полупроводник составляет $\approx 200^\circ\text{C}$, в то время как минимальная требуемая для данного процесса толщина пленки Ag была оценена как $\approx 1,2$ нм.
3. Обнаружено, что кристаллизация пленки аморфного германия происходит одновременно с формированием жидкой фазы. Данное наблюдение свидетельствует в пользу контактного плавления, как наиболее вероятного механизма металл-индуцированной кристаллизации полупроводника в системе Ag – Ge.

РАЗДЕЛ 5 ВЛИЯНИЕ ХАРАКТЕРНОГО РАЗМЕРА НА ТВЕРДОФАЗНУЮ РАСТВОРИМОСТЬ В СИСТЕМЕ Ag – Ge

Для построения фазовых диаграмм, наиболее широко используются методы рентгеноструктурного анализа образцов, отожженных при различных температурах. Однако необходимость приготовления и изучения большого количества различных по составу образцов делает подобные исследования чрезвычайно трудоемкой задачей. Кроме того, в случае тонких пленок амплитуда рассеяния рентгеновских лучей зачастую оказывается недостаточной для надежной регистрации структуры объектов с пониженной размерностью. Существенно упростить построение фазовых диаграмм в пленках позволил метод переменного состава и состояния, предложенный в работе [86] и развитый в работе [90]. Данный метод позволяет визуализировать основные контуры фазовой диаграммы за счет изменений в морфологии пленок, находящихся в различных фазовых состояниях. Однако, указанные методики, как и любые *ex situ* методы, имеют существенный недостаток – они позволяют исследовать только начальное и конечное состояние системы и не дают информации о кинетике происходящих при этом процессов. Кроме того, такие методики ограниченно применимы для изучения свойств наноразмерных систем, в которых, в силу повышенной диффузионной подвижности, не всегда можно гарантировать, что состояние системы не изменится в процессе охлаждения образца после его отжига. Поэтому в настоящее время актуально применение *in situ* методов, в которых препарирование и исследование нанообъектов происходит в едином экспериментальном цикле [155].

В данном разделе приводятся результаты экспериментального исследования растворимости германия в тонких пленках серебра различной толщины. Образцы формировались путем последовательной конденсации компонентов при термическом или электронно-лучевом испарении из независимых источников согласно методикам, описанным в разделе 2.

Определение значений твердофазной растворимости Ge в Ag производилось при помощи метода измерения электросопротивления образцов в цикле нагрев-охлаждение (20 – 600°C) (раздел 2.4.3), а также по изменению структуры образцов в ходе *in situ* нагрева в ПЭМ (20 – 620°C) (раздел 2.4.1). Результаты апробации измерения сопротивления образцов в качестве экспериментального метода для определения растворимости компонентов в двухслойных пленочных системах Ge/Ag представлены в работе [156]. Особенности определения твердофазной растворимости в бинарных пленочных системах с использованием метода *in situ* ПЭМ нагрева изложены в [157, 158]. Основные результаты исследования опубликованы в работах [159, 160].

5.1 Измерение электрического сопротивления образцов как метод определения твердофазной растворимости в пленочной системе Ge/Ag.

В качестве экспериментального базиса исследования растворимости компонентов в бинарных пленках системы Ag – Ge было предложено использовать метод измерения электросопротивления образца в цикле нагрев – охлаждение. Данный *in situ* метод чрезвычайно чувствителен к изменениям состояния системы и хорошо зарекомендовал себя ранее при изучении взаимной диффузии в пленочных системах [125, 130]. Ожидалось, что измерение электросопротивления слоистой пленочной системы в ходе ее нагрева позволит регистрировать температуры начала и окончания процесса образования твердого раствора в исследуемой системе.

Для апробации указанного метода формировалась серия образцов Ge (2 ÷ 8 ат.%) / Ag. Толщина пленки серебра во всех образцах составляла ≈ 100 нм и была выбрана с целью исключить влияние размерных эффектов на контуры фазовой диаграммы, давая, таким образом, возможность сопоставлять полученные результаты с известными литературными данными [88].

На рис. 5.1. приведена температурная зависимость электросопротивления пленки чистого серебра толщиной ≈ 100 нм. Видно, что с увеличением температуры сопротивление образца монотонно растет в соответствии с

температурным коэффициентом (ТКС) вплоть до температуры $\approx 450^\circ\text{C}$. Небольшой прогиб кривой при температуре $\approx 250^\circ\text{C}$ вероятно обусловлен релаксацией изначально неравновесной пленки серебра. По достижении температуры $\approx 600^\circ\text{C}$ сопротивление начинает экспоненциально возрастать, и уже при $\approx 625^\circ\text{C}$ пленка теряет проводимость. Это связано с активацией процессов рекристаллизации, образования и роста пор, приводящих, в конечном итоге, к распаду сплошной поликристаллической пленки серебра [161].

Добавление Ge кардинально меняет характер изменения электросопротивления пленки Ag. Так, на рис. 5.1 приведена температурная зависимость электрического сопротивления пленочной системы Ge (4 ат.%) / Ag с толщиной пленки серебра ≈ 100 нм. Видно, что до $\approx 200^\circ\text{C}$ сопротивление пленочной системы Ag – Ge изменяется аналогично сопротивлению пленки чистого серебра. По достижении упомянутой выше температуры происходит незначительное уменьшение сопротивления, вследствие ухода дефектов и напряжений в изначально неравновесном образце. Затем характер зависимости сопротивления меняется, и начиная с температуры $\approx 275^\circ\text{C}$ наблюдается его рост. Это связано с активацией процессов диффузии в пленочной системе [130]. Атомы Ge, диффундируя преимущественно по границам зерен Ag, растворяются в серебре в соответствии с фазовой диаграммой. По мере повышения температуры концентрация Ge по границам зерен Ag увеличивается, приводя к росту электросопротивления. При достижении температуры $\approx 380^\circ\text{C}$ зависимость сопротивления претерпевает изгиб, что, вероятно, свидетельствует об окончании процесса растворения германия по межзеренным границам серебра. При дальнейшем повышении температуры сопротивление образца монотонно увеличивается, подобно сопротивлению пленки чистого серебра (рис. 5.1). Следует отдельно отметить, что проведенные дополнительные электронно-микроскопические исследования образцов при *in situ* нагреве показали, что морфология образцов не претерпевает существенных изменений до температуры $\approx 615^\circ\text{C}$. Дальнейший нагрев, как и в случае пленки чистого серебра, интенсифицировал рекристаллизационные

процессы, что, приводило к распаду сплошной поликристаллической пленочной системы [161].

По мере контролируемого понижения температуры образца со скоростью 5 К/с сопротивление пленочной системы плавно уменьшается, претерпевая перегиб в области около 200°C, что вероятно связано с частичным распадом твердого раствора Ag – Ge локализованного по границам зерен серебра. Важно отметить, что температурные зависимости электросопротивления образца, полученные в ходе последующих циклов нагрев-охлаждение, полностью совпадали с кривой остывания пленочной системы в первом цикле (рис. 5.1). Данный факт позволяет утверждать, что уже в рамках первого цикла нагрев-охлаждение заканчивается формирование твердого раствора по всей толщине.

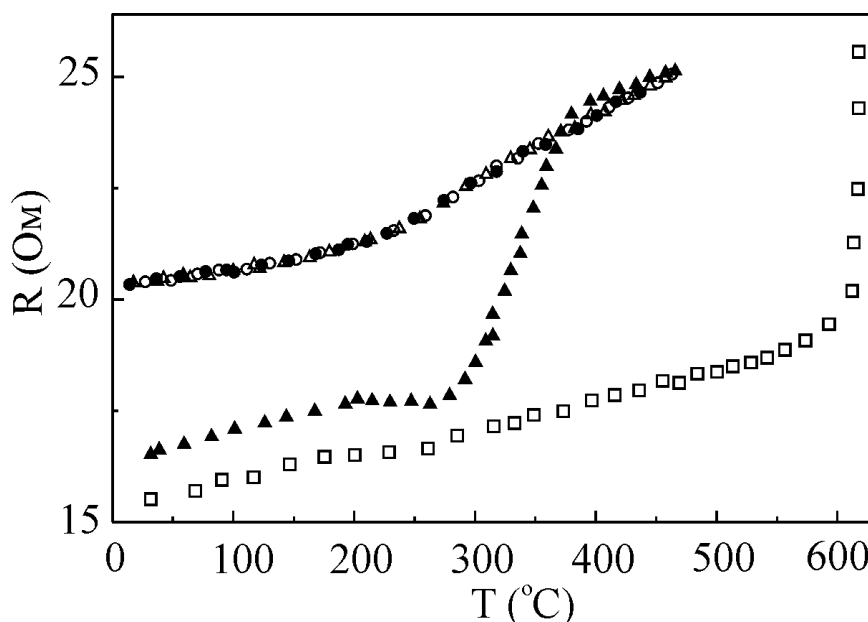


Рис. 5.1. Температурная зависимость электрического сопротивления пленки Ag (□) и пленочной системы Ge (4 ат.%) / Ag (первый цикл: ▲ – нагрев, ● – охлаждение; второй цикл: Δ – нагрев, ○ – охлаждение). Толщина пленки серебра – 100 нм.

Следовательно, метод измерения электрического сопротивления пленочной системы в цикле нагрев-охлаждение позволяет определить температуру начала и окончания процесса формирования твердого раствора в слоистой пленочной системе Ag – Ge. Сопоставляя исходную концентрацию

компонентов с температурой гомогенизации в системе Ag – Ge можно определить предельную растворимость германия в серебре при данной температуре. Так, температура гомогенизации в системе Ag – (4 ат.% Ge) составила $\approx 380^\circ\text{C}$.

Аналогичные исследования были проведены пленочных систем с различной концентрацией Ge (2 – 8 ат.%). На рис. 5.2 приводятся результаты (■) определения значений растворимости германия в пленке серебра толщиной ≈ 100 нм при различных температурах. Видно, что значения растворимости, полученные с помощью метода измерения электрического сопротивления образца, хорошо согласуются с известными литературными данными для массивных образцов системы Ag – Ge [88].

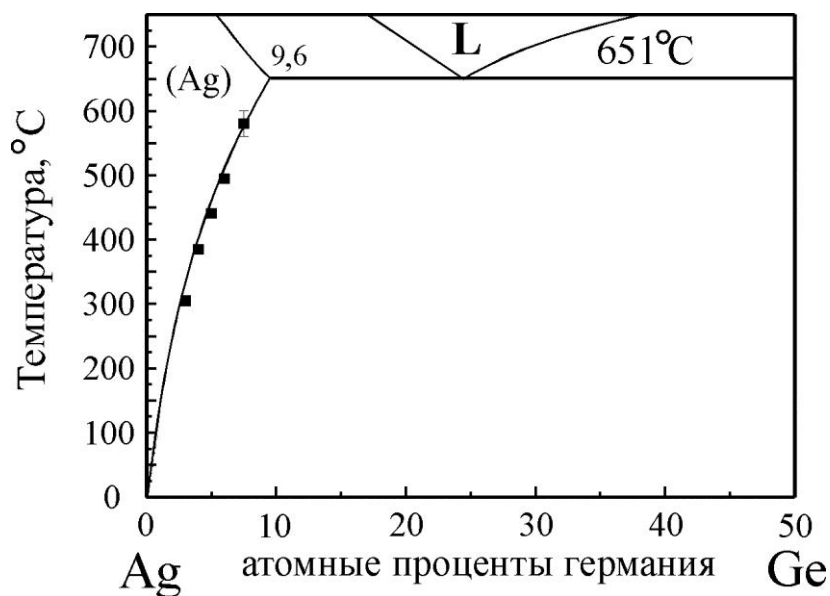


Рис. 5.2. Фазовая диаграмма состояния системы Ag – Ge [88]. ■ – значения растворимости германия в пленке серебра толщиной ≈ 100 нм, определенные при помощи метода измерения сопротивления образцов.

5.2 Эволюция фазовой диаграммы состояния системы Ag – Ge при уменьшении характерной толщины

В качестве экспериментального базиса дальнейшего исследования влияния размерного фактора на твердофазную растворимость в бинарной системе Ag – Ge использовались два экспериментальных подхода. Первый – метод измерения электрического сопротивления образцов в ходе термоциклирования, второй –

электронно-микроскопическое исследование образцов (режимы микродифракции и светлого поля) при *in situ* ПЭМ нагреве. Отслеживание эволюции кристаллической структуры образцов дополняло результаты, полученные с помощью метода измерения сопротивления, и помогало их интерпретировать. Результаты данного исследования использовались в качестве доказательства образования гомогенного твердого раствора в системе. К сожалению, точность определения параметра кристаллической решетки в режиме микродифракции не является достаточной для обнаружения изменений в структуре образцов с концентрацией германия менее ≈ 7 ат. %.

В рамках исследования, основанного на измерении электрического сопротивления образцов, были сформированы три серии образцов. В первой – толщина слоя серебра была постоянной и составляла 50 нм, в то время как толщина слоя германия варьировалась в диапазоне 3 – 9,5 нм ($\approx 3 \div 9$ ат. %). Вторая серия состояла из образцов с постоянной толщиной слоя серебра 25 нм и слоя германия, варьируемой в диапазоне 2 – 5,5 нм ($\approx 4 \div 11$ ат. %). В третьей – толщина пленки серебра составляла 13 нм, а германия – 1 – 3,5 нм ($\approx 4 \div 14$ ат. %).

Толщина слоя серебра обеспечивала сплошность образцов во всем диапазоне исследуемых температур, что важно для хорошей электропроводимости. Также выбранная концентрация германия позволяла избежать контактного плавления в бинарной системе и, как следствие, распада пленки при нагреве.

На рис. 5.3 приведена температурная зависимость электросопротивления двухслойной пленочной системы с толщиной слоя серебра 25 нм и германия 3,6 нм, что соответствует Ge (7 ат. %)/Ag. Характер данной зависимости типичен для всех исследованных образцов и, в частности, схож с зависимостью, представленной на рисунке 5.1. Видно, что на начальной стадии нагрева, приблизительно до 150°C, наблюдается незначительный рост сопротивления, соответствующий температурному коэффициенту сопротивления (ТКС) чистого серебра. По достижении указанной выше температуры активируются два конкурирующих диффузионных процесса. Первый – наблюдался нами

ранее для пленки чистого серебра (рис. 5.1) и, вероятно, вызван релаксацией изначально неравновесной структуры конденсированной пленки Ag. Данный процесс приводит к уменьшению сопротивления образца, в то время как второй, связанный с растворением германия в серебре, приводит к увеличению сопротивления исследуемой системы. При дальнейшем увеличении температуры ($> 250^{\circ}\text{C}$) второй процесс начинает доминировать, концентрация германия по границам зерен серебра возрастает согласно фазовой диаграмме, что, в итоге, приводит к увеличению сопротивления образца. По мере повышения температуры, вплоть до 420°C , сопротивление монотонно увеличивается, однако затем зависимость претерпевает изгиб и далее рост происходит в соответствии с ТКС раствора Ag – Ge. При охлаждении до комнатной температуры сопротивление пленочной системы плавно уменьшается без каких-либо особенностей. Их отсутствие свидетельствует о том, что твердый раствор Ag – Ge не распадался при использованной скорости охлаждения – $5 \text{ K}\cdot\text{мин}^{-1}$.

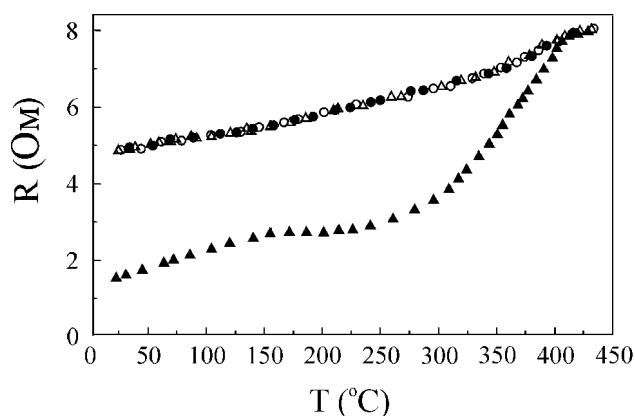


Рис. 5.3. Температурная зависимость электросопротивления пленочной системы Ge (7 ат.%) / Ag (первый цикл: \blacktriangle – нагрев, \bullet – охлаждение; второй цикл: \triangle – нагрев, \circ – охлаждение). Толщина пленки Ag – 25 нм.

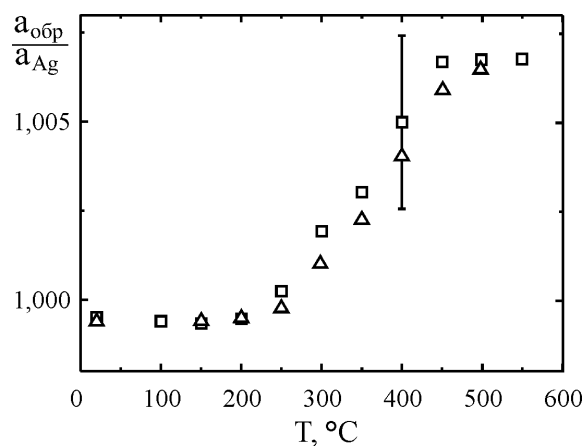


Рис. 5.4. Изменение отношения параметра кристаллической решетки серебра в пленке Ge (8 ат.%) / Ag ($a_{\text{обр}}$) к параметру чистого Ag (a_{Ag}) при нагревании \square и охлаждении \triangle . Толщина пленки Ag – 25 нм.

Для более детальной интерпретации полученных результатов образцы также исследовались электронографически в ходе *in situ* нагрева в ПЭМ до температуры $\approx 600^\circ\text{C}$. Результаты данного исследования, как отмечалось ранее, использовались для доказательства образования гомогенного твердого раствора в системе. Двухслойная система Ge (8 ат.%) / Ag с массовой толщиной пленки серебра 25 нм формировались согласно методике, приведенной в разделе 2.4.1. Точность измерения параметра кристаллической решетки была обеспечена частицами MgO, дифракционная картина которых использовалась в качестве эталона. Размещение эталона непосредственно на образце позволило значительно повысить точность определения межплоскостных расстояний и добиться погрешности измерений $\pm 0,0015$ нм. Данное значение ограничивалось шириной дифракционного пика Ag. Следует отметить, что линии германия были едва видны на дифракционных картинах в силу его низкой концентрации в образце. Таким образом, отслеживалось положение только дифракционных пиков серебра.

Типичная температурная зависимость параметра кристаллической решетки серебра в пленочной системе Ge (8 ат.%) / Ag нормированная на параметр чистого серебра приведена на рис. 5.4. Отчетливо видно, что, в пределах погрешности измерений, параметр решетки Ag в исследуемом образце при комнатной температуре имеет значение, близкое к табличному – 0,4086 нм. До температуры $\approx 200^\circ\text{C}$ он растет согласно коэффициенту термического линейного расширения чистого серебра. При дальнейшем нагревании параметр серебра начинает существенно расти и достигает значения $0,417 \pm 0,0015$ нм при 450°C , что отчетливо видно на рис. 5.4. После достижения температуры $\approx 450^\circ\text{C}$ параметр снова растет подобно коэффициенту термического линейного расширения серебра (рис. 5.4). Наблюдаемое «аномальное» изменение параметра решетки могут быть вызваны только наличием германия в образце и формированием твердого раствора Ag – Ge. Важно отметить, что пики серебра на дифракционной картине во время нагрева смещались полностью, а их форма оставалась

симметричной. Данный факт указывает на то, что образование твердого раствора внутри зерен происходит почти мгновенно, и его концентрация была практически равномерной по всей толщине пленки. К сожалению, полученные данные не позволяют однозначно установить тип твердого раствора, а дают возможность лишь рассуждать об этом. Атомные радиусы серебра и германия имеют значения 1,44 и 1,225 нм, соответственно. Принимая во внимание правила Юм-Розери [162] наиболее вероятным в данном случае является образование твердого раствора замещения. В тоже время, формирование раствора замещения, на первый взгляд, не может привести к увеличению параметра кристаллической решетки, так как радиус атома германия меньше чем у серебра. Это кажущееся противоречие было разрешено авторами [163], которые впервые ввели понятие видимого атомного диаметра *A. A. D.* (*apparent atomic diameter*) – диаметра атома в растворе, а также указали на необходимость учета ряда параметров (к примеру, валентности), влияющих на его величину. Согласно предложенному подходу *A. A. D.* может существенно превышать известное значение атомного диаметра. Так, авторами [163] было показано, что растворение германия в алюминии приводит к увеличению параметра кристаллической решетки последнего. В ряде работ [164, 165] также сообщается об увеличении параметра серебра при растворении в нем германия.

Температура, при которой 8 ат.% германия полностью растворяется в пленке серебра толщиной 25 нм, составила $\approx 450^\circ\text{C}$ (рис. 5.4). Это значение находится в хорошем согласии с данными, полученными при измерении электрического сопротивления образцов. При медленном контролируемом охлаждении со скоростью $0,5 \text{ K}\cdot\text{мин}^{-1}$ параметр решетки Ag непрерывно уменьшался и достигал табличного значения при комнатной температуре (рис. 5.4). Этот факт однозначно указывает на то, что твердый раствор распадается с понижением температуры в соответствии с фазовой диаграммой состояния системы. Следует обратить внимание, что в случае относительно

быстрого охлаждения со скоростью $5 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$ параметр решетки Ag уменьшался в соответствии с коэффициентом термического линейного расширения серебра и принимал значение $0,414 \pm 0,0015$ при комнатной температуре, т. е. твердый раствор не распадался, что и наблюдалось с помощью метода измерения электрического сопротивления образцов (рис. 5.3).

Для однозначной интерпретации наблюдаемых структурных изменений была исследована морфология пленочной системы Ge (8 ат.%) / Ag с толщиной пленки серебра 25 нм и прослежена ее эволюция при *in situ* нагреве в диапазоне температур от 20°C до 550°C , при этом снимки одного и того же участка образца регистрировались с шагом в 25°C . Выбранные микроскопические фотографии приведены на рис. 5.5.

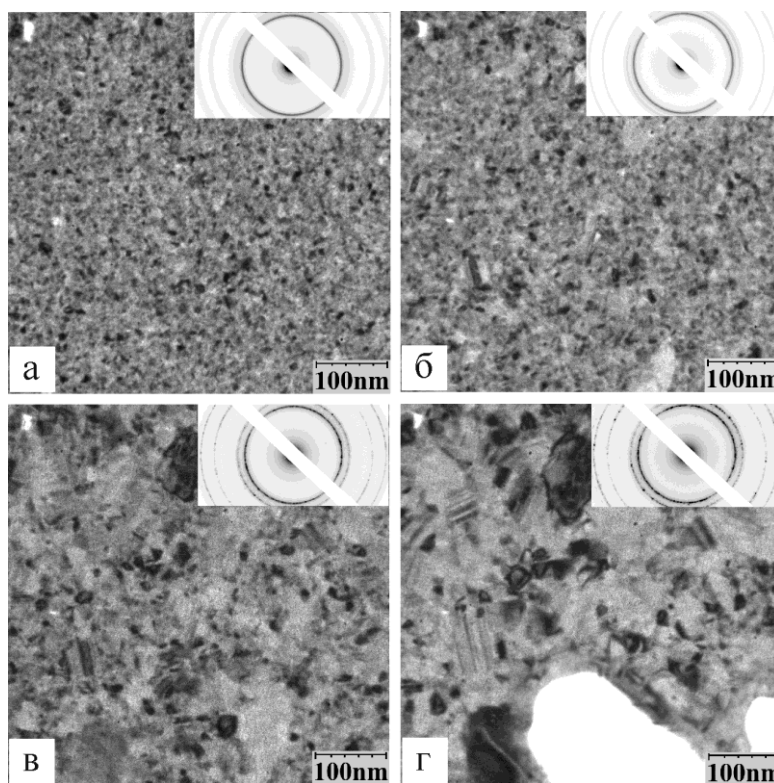


Рис. 5.5. Микроскопические снимки одного и того же участка пленки Ge/Ag при 20°C (а), 450°C (б), 525°C (в) и 550°C (г).

При комнатной температуре пленочная система имеет поликристаллическую структуру, характерную для пленки чистого серебра. При этом средний размер зерен сопоставим с массовой толщиной пленки Ag (характерным размером системы) (рис. 5.5а). Видно, что морфология пленки

остается практически неизменной при нагреве до температур 400 – 450°C (рис. 5.5б), т. е. на протяжении всего процесса гомогенизации системы (рис. 5.4). Однако, по достижении температуры $\approx 525^\circ\text{C}$ морфология пленки начинает существенно меняться (5.5в). Можно наблюдать значительное укрупнение зерен, о чем также свидетельствует появление отдельных рефлексов на дифракционных кольцах серебра (5.5в). Дальнейший нагрев интенсифицирует рекристаллизационные процессы (рис. 5.5г) [161], что, в итоге, приводит к распаду сплошной поликристаллической пленки.

На рисунке 5.6 систематизируются результаты комплексного исследования твердофазной растворимости германия в пленках серебра толщиной 50 (Δ), 25 (\circ) и 13 (\blacktriangle) нм. Видно, что кривые растворимости, относящиеся к более тонким образцам, смещены в область более низких температур, а растворимость германия в серебре значительно увеличивается при уменьшении размера системы.

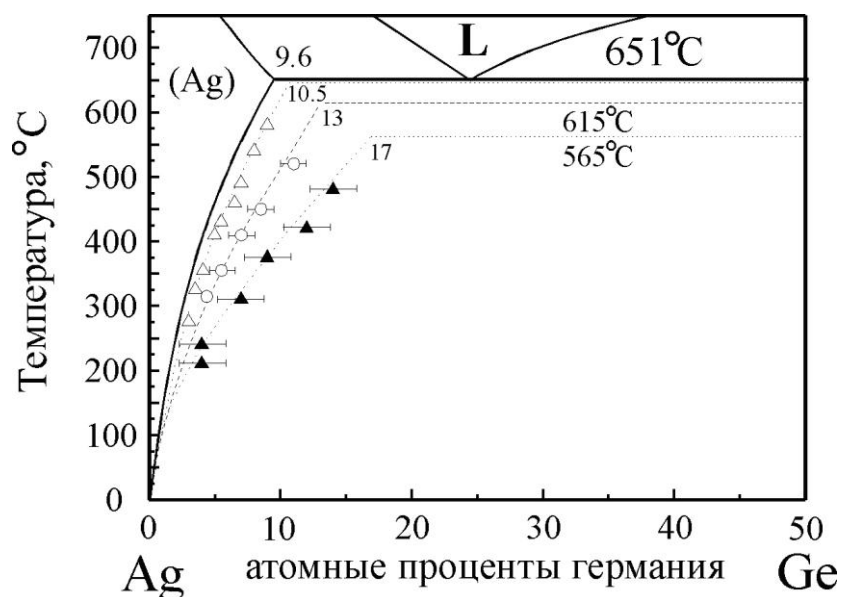


Рис. 5.6. Эволюция фазовой диаграммы состояния системы Ag – Ge при уменьшении характерного размера (массовой толщины пленки серебра).

h (Ag): Δ – 50 нм, \circ – 25 нм, \blacktriangle – 13 нм.

Принимая во внимание тот факт, что эвтектическая температура T_E является размерозависимой величиной и понижается с уменьшением характерного размера

системы [31, 92], а также используя результаты исследования размерной зависимости T_E в системе Ag–Ge, представленные в разделе 4, экспериментальные данные были экстраполированы до пересечения с линией солидуса. Эвтектические температуры для образцов с толщиной пленки серебра 50, 25 и 13 нм составили ≈ 650 , ≈ 615 и $\approx 565^\circ\text{C}$ соответственно. Таким образом, были количественно оценены значения предельной растворимости германия в твердом серебре (X_a). Предельная растворимость германия, найденная данным способом, составила $\approx 10,5$ ат.% для систем с характерным размером (массовой толщиной пленки серебра) 50 нм, ≈ 13 ат.% для 25 нм и ≈ 17 ат.% для 13 нм (рис. 5.5). Эти значения существенно превышают величину X_a , характерную для массивных образцов, которая составляет 9,6 ат.% [88].

Следует заметить, что значительный рост предельной растворимости компонентов в наноразмерных бинарных системах не является неожиданным. Теоретические расчеты и немногочисленные экспериментальные данные свидетельствуют об увеличении взаимной растворимости компонентов с уменьшением толщины для сплошных и размера островков для островковых конденсатов [87, 90, 166]. Данное увеличение может быть непротиворечивым образом объяснено возрастанием вклада поверхностной энергии в общую свободную энергию $G(T, x)$ нанодисперсной бинарной системы [31]. Как было упомянуто ранее в разделе 1.2.3 учет поверхностной энергии, которая является положительной величиной, приводит к смещению основных контуров фазовой диаграммы состояния нанодисперсной бинарной системы в область более низких температур [31].

Выводы

1. На примере двухслойной пленочной системы Ge/Ag показана эффективность метода измерения электросопротивления образца в цикле нагрев-охлаждение для определения твердофазной растворимости компонентов в системах с эвтектическим типом взаимодействия.

2. Для наноразмерных пленочных систем Ge/Ag по изменению электросопротивления образцов при термоциклировании, а также при помощи *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 характерного размера системы.

3. В результате экстраполяции экспериментальных данных рассчитаны значения предельной растворимости германия в серебре X_{α} , они составили $\approx 10,5$ ат.% для систем с характерным размером 50 нм, ≈ 13 ат.% для 25 нм и ≈ 17 ат.% для 13 нм. Эти значения существенно превышают величину X_{α} , характерную для массивных образцов, которая составляет 9,6 ат.%.

ВЫВОДЫ

В диссертационной работе решена поставленная научная задача и определены физические закономерности влияния характерного размера (толщины пленки, размера зерна) на фазовое состояние и диффузионную подвижность компонентов в наноразмерных бинарных пленочных системах Ag (50 ат.%) – Pd, Cu (50 ат.%) – Ni, Ag – Ge. Основные научные и практические результаты работы заключаются в следующем:

1. На основании комплексного *in situ* электрографической и микроскопического исследования впервые экспериментально установлено, что гомогенизация в нанодисперсных слоистых пленках Ag – Pd может происходить без существенного изменения микроструктуры образца. Формирование гомогенного твердого раствора в слоистой пленке Ag – Pd с размером зерна 5 – 10 нм происходит при температурах 180 – 350°C. Выполненные расчеты показывают, что эффективный коэффициент диффузии в данном образце составляет 10^{-13} м²/с при температуре 500°C. Эта величина на 4 порядка превышает значение, характерное для макроскопических образцов.
2. В результате систематического экспериментального исследования, при помощи метода измерения электросопротивления образцов, впервые установлена зависимость энергии активации зернограничной диффузии в слоистых пленках Cu – Ni от характерной толщины слоя в широком диапазоне размеров. Показано снижение энергии активации зернограничной диффузии от 1,26 эВ (толщина слоя 100 нм) до $\approx 0,3$ эВ для пленки с толщиной слоя $\approx 5,0$ нм. Расчет эффективных коэффициентов диффузии показал существенное ускорение диффузных процессов в нанодисперсных пленках: интегральный коэффициент зернограничного диффузии в образце с характерным размером 5 нм

превышает значение, характерное для макроскопических образцов, на 10 порядков.

3. На основании *in situ* электронографического 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-микроскопических и электронографических 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 происходит только при значениях толщины пленки серебра больше $\approx 1,2$ нм и температурах выше $\approx 200^\circ\text{C}$.
4. Для наноразмерных пленок Ge/Ag по изменению электросопротивления образцов при термоциклировании, 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. Предельная растворимость германия в серебре X_a , рассчитанная в результате экстраполяции экспериментальных данных, составила $\approx 10,5$ ат.% для образцов с толщиной пленки серебра 50 нм, ≈ 13 ат.% для 25 нм и ≈ 17 ат.% для 13 нм. Эти значения существенно превышают величину X_a , характерную для макроскопических образцов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Diffusion in Condensed Matter / ed. P. Heitjans, J. Kärger. – Springer, 2005. – 965 p.
2. Lefakis, H. Low temperature interdiffusion in Cu/Ni thin films / H. Lefakis, J. F. Cain and P.S. Ho. // Thin Solid films. – 1983. – V. 101 (3). – P. 207 – 218.
3. Horvath, J. Diffusion in nanocrystalline material / J. Horvath, R. Birringer, H. Gleiter // Solid State Commun. – 1987. – V.62. – P. 319 – 322.
4. Gleiter, H. Diffusion in Nanostructured Metals / H. Gleiter // Phys. Stat. Sol.(b). – 1992. – V. 172 (1). – P. 41 – 51.
5. Gleiter, H. Nanostructured Materials: State of the Art and Perspectives / H. Gleiter // Z. Metallkd. – 1995. – V. 86 (2). – P. 78 – 83.
6. Hoefler, H. J. Diffusion of bismuth and gold in nanocrystalline copper / H. J. Hoefler, R. S. Averback, H. Hahn // J. Appl. Phys. – 1993, – V.74, N6. – P. 3832 – 3839
7. Френкель, Я. И. Кинетическая теория жидкостей / Я. И. Френкель. – Ленинград: Наука, – 1975. – 592 с.
8. Maier, K. Self-diffusion in copper at “low” temperatures / K. Maier // Phys. Stat. Sol. (a). – 1977. – V. 44 (2). – P. 567 – 576.
9. Gust, W. Generalized representation of grain boundary self-diffusion data / W. Gust, S. Mayera, A. Boegel, B. Predel // J. Physique. – 1985. – V.49. – C4. – P. 537 – 544.
10. Investigation of self-diffusion in nanocrystalline copper by NMR / W. Dickenscheid, R. Birringer, H. Gleiter [et al.] // Solid State Commun. – 1991. – V. 79 (8). – P.683 – 686.
11. Hoefler, H. J. Ph. D. Thesis / H. J. Hoefler // Universität des Saarlandes. Saarbruecken, 1991.
12. Schuhmacher, S. Diffusion of silver in nanocrystalline copper between 303 and 373 K / S. Schuhmacher, R. Birringer, R. Strauss, H. Gleiter // Acta metall. – 1989. – V. 37. – P. 2485 – 2488.

13. Зубарев, Е.Н. Реакционная диффузия в наноразмерных слоистых системах металл/кремний / Е.Н. Зубарев // Успехи физических наук. – 2011. – Т. 181, № 5. – С. 491 – 520.
14. Kosevich, V.M. Interdiffusion in two-layer Pd/Ag films. I. The effects of interphase boundaries / V.M. Kosevich, A.N. Gladkikh, M.V. Karpovsky, V.N. Klimenko // Interface science. – 1994. – V. 2. – P. 247 – 261.
15. Paritskaya, L.N. Size-Dependent Interdiffusion in Nanomaterials / L.N. Paritskaya, Yu. Kaganovskii, V.V Bogdanov // Solid State Phenomena. – 2005. – V. 101-102. – P. 123 – 130.
16. Baither, D. Diffusion-induced recrystallization in silver-palladium layers / D. Baither, T. H. Kim, G. Schmitz // Scripta Materialia. – 2008. – V. 58 (2). – P. 99 – 102.
17. Гегузин, Я.Е. Диффузионная зона / Я.Е. Гегузин – М.: Наука, 1979. – 344 с.
18. Chizhik, S.P. Size Dependence of Diffusion Coefficient in Small Particles / S.P. Chizhik, N.T. Gladkikh, L.K. Grigor'eva, R.N. Kuklin // Fiz. Tverd. Tela. – 1984. – V. 26, № 5. – P. 1514 – 1517.
19. Muetschele, T. Hydrogen as a probe for the average thickness of a grain boundary / T. Muetschele, R. Kirchheim // Scripta metall. – 1987. – V. 21. – P. 1101 – 1104.
20. Gladkikh, N.T. On the size dependence of the vacancy formation energy / N.T. Gladkikh, O.P. Kryshtal // Functional materials. – 1999. – V. 6, № 5. – 823–837.
21. McLean, D. Grain Boundaries in Metals / D. McLean. – Clarendon Press: Oxford. London. 1957.
22. Wang, J. Assessment of diffusion mobilities in FCC Cu-Ni alloys / J. Wang, H. S. Liu, L. B. Liu, Z. P. Jin // Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. – 2008. – V. 32. – P. 94 – 100.
23. Miller, M. K. Atom Probe Field Ion Microscopy / M. K. Miller, A. Cerezo, M. G. Hetherington, G. D. W. Smith. – Oxford Science. Oxford. 1996.

24. An investigation of grain boundary diffusion and segregation of Ni in Cu in an electrodeposited Cu/Ni micro-multilayer system / B.P. Shu, L. Liu, Y.D. Deng [et al.] // *Materials letters*. – 2012. – V. 89, – P. 223 – 225.
25. Chellali, M.R. Triple junction and grain boundary diffusion in the Ni/Cu system / M.R. Chellali, Z.Balogh, L. Zheng, G. Schmitz // *Scripta materialia*. – 2011. – V. 65. – P. 343 – 346.
26. Chellali, M.R. Triple junction transport and the impact of grain boundary width in nanocrystalline Cu / M.R. Chellali, Z. Balogh, H. Bouchikhaoui [et al.] // *Nano Lett.* – 2012. – V. 12, – P. 3448 – 54.
27. Chellali, M.R. Nano-analysis of grain boundary and triple junction transport in nanocrystalline Ni/Cu / M.R. Chellali, Z. Balogh, G. Schmitz // *Ultramicroscopy*. – 2013. – V. 132. – P. 164 – 170.
28. Mackliet, C.A. Diffusion of Iron, Cobalt, and Nickel in Single Crystals of Pure Copper / C.A. Mackliet // *Physical Review*. – 1958. – V. 109. – P. 1964–1970.
29. Frolov, T. Molecular dynamics modeling of self-diffusion along a triple junction / T. Frolov, Y.Mishin // *Physical Review B*. – 2009. – V. 79. –174110.
30. Bokstein, B. Direct experimental observation of accelerated Zn diffusion along triple junctions in Al / B. Bokstein, V. Ivanov, O. Oreshina, A. Peteline, S. Peteline // *Materials Science Engineering A*. – 2001. – V. 302. – P. 151–153.
31. Поверхностные явления и фазовые превращения в конденсированных пленках / Гладких Н. Т., Дукаров С. В., Крышталь А. П. [и др.]; под ред. Н. Т. Гладких. – Х.: ХНУ имени В. Н. Каразина, 2004. – 276 с.
32. Gorecki, T. Vacancies and a generalised melting curve of metals / T. Gorecki // *High Temp. – High Press.* – 1979. – V. 11, № 6. – P. 683–692.
33. Gorecki, T. Vacancies and Changes of Physical Properties of Metals at the Melting Point / T. Gorecki // *Z. Metallkd.* – 1974. – V. 65, № 6. – P. 426–431.
34. Calculations of vacancy formation and migration energies offcc Cs by the LMTO-method: Application to self diffusion / Fuks D., Pelleg J., Rashkeev S. N. [et al.] // *Z. Phys. B*. – 1993. – V. 92 (4). – P. 469–473.

35. Korhonen, T. Vacancy-formation energies for fcc and bcc transition metals / T. Korhonen, M. J. Puska, R. M. Nieminen // *Physical Review B*. – 1995. – V. 51, № 15. – P. 9526–9534.
36. Smargiassi, E. First-principles free-energy calculations on condensed-matter systems: Lattice vacancy in silicon / E. Smargiassi, R. Car // *Phys. Rev. B*. – 1996. – V. 53, № 14. – P. 9760–9763.
37. Buffat, Ph. Size effect on the melting temperature of gold particles / Ph. Buffat, J. P. Borel // *Phys. Rev. A*. – 1976. – V. 13, № 6. – P. 2287–2298.
38. Миссол, В. Поверхностная энергия раздела фаз в металлах / В. Миссол – М.: Металлургия, 1978. – 176 с.
39. Vogelsberger, W. Some general consideration on a curvature dependent surface tension in the capillarity of liquids / W. Vogelsberger, J. Sonnefeld, G. Rudakoff // *Z. Phys. Chem., Leipzig*. – 1985. – V. 226, № 2. – P. 225–238.
40. Преобразование структуры дефектов при изменении размеров кристаллов / В.М. Маевский, Н.И. Витриховский, Е.Р. Зусманов [и др.] // *Укр . физ. ж.* – 1993. – Т. 38, № 3. – С. 442–447.
41. Физические величины. Спр. / Под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. – М: Энергоатомиздат, 1991. – 1230 с.
42. Pashley, D.W. The nucleation, growth, structure and epitaxy of thin surface films / D.W. Pashley // *Advances in Physics*. – 1965. – V. 14, № 55. – P. 327–416.
43. Miki-Yoshida, M. On the high temperature coalescence of metallic nanocrystals / M. Miki-Yoshida, S. Tehuacanero, M. Jose-Yacamán // *Sur. Sci. Lett.* – 1992. – V. 274. – P. 1569–1576.
44. Hutchinson, T. E. Direct observation of the nucleation of crystallites by electron beam heating in amorphous Nb films / T. E. Hutchinson // *Applied Physics Letters*. – 1963. – V. 3. – P. 51–57.
45. Denbigh, P. N. Structure of very thin tantalum and molybdenum films / P. N. Denbigh, R. B. Marcus // *Journal of Applied Physics*. – 1966. – V. 37. – P. 4325–4329.

46. Комник, Ю. Ф. Физика металлических пленок. Размерные и структурные эффекты. / Ю. Ф. Комник. – Москва: Атомиздат, 1979. – 264 с.
47. Superconductivity in films of β -tungsten and other transition metals / W. L. Bond, A. S. Cooper, K. Andres [et al.] // *Physical Review Letters*. – 1965. – V. 15. – P. 260–265.
48. Chopra, K. L. Metastable thin films epitaxial structures / K. L. Chopra // *Solid Status Solidi*. – 1969. – V. 32. – P. 489–493.
49. Морохов, И. Д. Структура и свойства малых металлических частиц / И.Д. Морохов, В. И. Петинов, Л. И. Трусов, В. Ф. Петрунин // *Успехи Физических Наук*. – 1981. – Т. 133 (4). – С. 653–689.
50. Wautelet, M. On the phase diagram of non-spherical nanoparticles / M. Wautelet, J. P. Dauchot, M. Hecq // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2003. – V. 15. – P. 3651–3655.
51. Гиббс, Дж. Термодинамика. Статистическая механика. / Дж. Гиббс. Перевод с нем. – М.: Наука, 1982. – 584 с.
52. Pawlow, P. J. Uher die Ahhangigkeit des Schmelzpunktes von der Oberflächenenergie eines festen Körpers / P. J. Pawlow // *Zs. Phys. Chem*. – 1909. – V. 65. – P. 1–35.
53. Пинес, Б.Я. Очерки по металлофизике / Б.Я. Пинес. – Харьков. Изд-во ХГУ, 1961. – 371 с.
54. Chopra, K. L. Thin Film Phenomena / K.L. Chopra. – McGraw-Hill, N.-Y, 1969. – 848 p.
55. Палатник, Л. С., Фукс М. Я., Косевич В. М. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок / Л. С. Палатник, М. Я. Фукс, В. М. Косевич. – М.: Наука, 1972. – 320 с.
56. Петров, Ю. И. Физика малых частиц / Ю. И. Петров. – М.: Наука, 1982. – 360 с.
57. Mei, Q. S. Melting and superheating of crystalline solids: From bulk to nanocrystals / Q. S. Mei, K. Lu // *Progress in Materials Science*. – 2007. – V. 52. – P. 1175–1262.

58. Hanszen, K. J. Theoretische Untersuchungen über den Schmelzpunkt kleiner Kugelchen Ein Beitrag zur Thermodynamik der Grenzflächen / K. J. Hanszen // *Ztschr. Physik.* – 1960. – V. 157, № 1. – P. 523–557.
59. Size dependence Melting Point of Small Tin Particles: Nanocarimetric Meagerments / S. L. Lai, J. V. Guo, V. Petrova [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – V. 77. – P. 99–102.
60. Melting of Al surfaces / A. W. Denier van der Gon, R. J. Smith, J. M. Gay [et al.] // *Surf. Sci.* – 1990. – V. 227. – P. 143–149.
61. Surface melting of nanometre-sized Pb particles embedded in an Al matrix studied by internal friction technique / X. M. Chen, G. T. Fei, P. Cui [et al.] // *Journal of Physics: Condensed Matter.* – 2006. – V. 18. – P. 7013–7020.
62. Allen, G. L. Small particle melting of pure metals / G. L. Allen, R. A. Bayles, W.W. Gile, W.A. Jesser // *Thin Solid Films.* – 1986. – V. 144, № 2. – P. 297–308.
63. Скрипов, В.П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей / В.П. Скрипов, В.П. Коверда. – М.: Наука, 1984. – 230 с.
64. Molecular dynamics simulation of surface melting behaviours of the V (110) plane / Y. Xi-Yuan, H. Wang-Yu, Y. Xiao-Jian [et al.] // *Chinese Physics B.* – 2008. – V. 17, № 7. – P. 2633–2638.
65. Chernyshev, A. P. Effect of nanoparticle size on the onset temperature of surface melting / A. P. Chernyshev // *Materials Letters.* – 2009. – V. 63, № 17. – P. 1525–1527.
66. Numerical and experimental investigations of the size ordering of nanocrystals / L. Haderbache, R. Garrigos, R. Kofman [et al.] // *Surface science.* – 1998. – V. 410. – P. 748–756.
67. Takagi, M. Electron–diffraction study of liquid–solid transition of thin metal films / M. Takagi // *J. Phys. Soc. Japan.* – 1954. – V. 9. – P. 359–363.
68. Палатник, Л.С. Исследование температуры плавления тонких конденсированных слоев Sn и Bi / Л. С. Палатник, Ю. Ф. Комник // *ФММ.* – 1960. – Т. 9. – С. 374–378.

69. Gladkich, N.T. Nachweis grober Schmelzpunkts–erniedrigungen bei dünnen Metallschichten / N. T. Gladkich, R. Niedermayer, K. Spiegel // *Phys. Status solidy.* – 1966. – V. 15. – P. 181–192.
70. Skripov, V.P. Size effect on melting of small particles / V.P. Skripov, V.P. Koverda, V.N. Skokov // *Phys. Stat. Sol. (a).* – 1981. – V. 66. – P. 109–118.
71. Size-dependent melting point depression of nanostructures: Nanocalorimetric measurements / M. Zhang, M. Yu. Efremov, F. Schiettekatte [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2000. – V. 62, № 15. – 10548.
72. Castro, T. Size-dependent melting temperature of individual nanometer-sized metallic clusters / T. Castro, R. Reifengerger // *Phys. Rev. B.* – 1990. – V. 42, № 13. – P. 8548–8556.
73. Mitome, M. In-situ observation of melting of fine lead particles by highresolution electron microscopy / M. Mitome // *Surface Science.* – 1999. – V. 442. – P.953–958.
74. Size-dependent melting of Bi nanoparticles / E. A. Olson, M. Yu. Efremov, M. Zhang [et al.] // *Journal of Applied Physics.* – 2005. – V. 97. – 034304.
75. Zayed, M. K. Melting and solidification study of as-deposited and recrystallized Bi thin films / M. K. Zayed, H. E. Elsayed-Ali // *Journal Of Applied Physics.* – 2006. – V. 99. – 123516.
76. Solid-liquid transition in ultra-fine lead particles / T. B. David, Y. Lereah, G. Deutscher [et al.] // *Philosophical Magazine A.* – 1995. – V. 71, № 5. – P. 1135–1143.
77. Singh, A. Melting behavior of bismuth nanoparticles embedded in Al–Cu–Fe quasicrystalline matrix / Singh A., Tsai P. // *Scripta Material.* – 2001. – V. 44. – P. 2005–2008.
78. Jiang, Q. Melting thermodynamics of nanocrystals embedded in a matrix / Q. Jiang, Z. Zhang, J.C. Li // *Acta Material.* – 2000. – V. 48. – P. 4791–4795.
79. Saka, H. Melting temperature of particles embedded in an Al matrix / H. Saka, Y. Nishikawa, T. Imura // *Phil. Mag. A* – 1988. – V. 57, № 6. – P. 895–906.

80. Aldrich, R. G. Investigation of the Contact Angle between Indium (I) and an Aluminum Substrate in Ultrahigh Vacuum / R.G. Aldrich, J.D.V. Keller // *J. Appl. Phys.* – 1965. – V. 36, № 11. – P. 3546–3548.
81. Melting process of nanometre-sized In particles embedded in an Al matrix synthesized by ball-milling / Sheng H. W., Xu J. [et al.] // *J. Mater. Res. Soc.* – 1996. – V. 11, № 11. – P. 2841–2851.
82. Sheng, H.W. Melting and freezing behavior of embedded nanoparticles in ball-milled Al-10 Wt % M (M–In, Sn, Bi, Cd, Pb) mixtures / H. W. Sheng, K. Lu, E. Ma // *Acta Mater.* –1998. – V. 46, № 14. – P. 5195–5205.
83. Wautelet, M. Phase diagrams of small particles of binary systems: a theoretical approach / M. Wautelet // *Nanotechnology.* – 2000. – V. 11. – P. 6-9.
84. Springer handbook of Nanotechnology, with 972 figures and 71 tables / [Under the editor Bhushan B.]. – Berlin: Springer-Verlag, 2004. – 1258 p.
85. Kasap, S.O. Principles of electronic materials and devices. Second edition. / S. O. Kasap. – New York: McGraw-Hill Higher Education. Inc., 2002. – 740 p.
86. Векшинский, С.А. Новый метод металлографического исследования сплавов / С.А. Векшинский – М.: Гостехиздат, 1944. – 252 с.
87. Палатник, Л. С. О диаграмме состояния сплавов Al-Cu в тонких пленках / Л.С. Палатник, Б.Т. Бойко // *ФММ.* — 1961. — Т. 11, № 1. — С. 123–127.
88. Okamoto, H. Phase diagrams for binary alloys / H. Okamoto. – USA: ASM International, 2000. – 828 p.
89. Смещение границ растворимости в высокодисперсных системах / С. П. Чижик, Н. Т. Гладких, Л. К. Григорьева [и др.] // *Известия АН СССР. – Металлы.* – 1985. – № 2. – С. 175–178.
90. Исследование двухкомпонентных диаграмм состояния с применением конденсированных пленок / Н. Т. Гладких, С. П. Чижик, В. Н. Ларин [и др.] // *Доклады АН СССР.* – 1985. – Т. 280, № 4. – С. 858–861.
91. Исследование структуры двойных сплавов в конденсированных пленках / Гладких Н. Т., Чижик С. П., Ларин В. И. [и др.] // *Изв. АН СССР. Сер. Металлы.* – 1987. – № 1. – С. 176–184.

92. Сухов, Р.В. Понижение температуры эвтектики в наноразмерной слоистой пленочной системе Au–Ge / Р.В. Сухов, А.А. Миненков, А.П. Крышталь. // Вестник ХНУ: серия «Физика». – 2010. – № 915 (14). – С. 88–90.
93. Диаграммы состояния бинарных сплавов в конденсированных пленках / Н.Т. Гладких, С.П. Чижик, В.И. Ларин [и др.] // Докл. АН СССР. – 1988. – Т. 300, №3. – С. 588–592.
94. Jesser, W.A. Equilibrium phase diagrams of isolated nano-phases / W.A. Jesser, G.J. Shiflet, G.L. Allen, J.L. Crawford // Mat. Res. Innovat. – 1999. – V. 2. – P. 211–216.
95. Allen, G.L. The structure and melting character of sub-micron In-Sn and Bi-Sn particles / G.L. Allen, W.A. Jesser // Journal of Crystal Growth. – 1984. – V. 70. – P. 546–551.
96. Lee, J. G. Direct evidence for reversible diffusional phase change in nanometer-sized alloy particles / J. G. Lee, H. Mori // Physical Review Letters. – 2004. – V. 93. – P. 235501.
97. Lee, J.G. Solid solubility in isolated nanometer-sized alloy particles in the Sn-Pb system / J.G. Lee, H. Mori // Eur. Phys. J. D – 2005. – V. 34. – P. 227–230.
98. Ouyang, G. Solid solubility limit in alloying nanoparticles / G. Ouyang, X. Tan, C. X. Wang and G. W. Yang // Nanotechnology – 2006. – V. 17. – P. 4257–4262.
99. Molecular dynamic simulation of the size- and shape-dependent lattice parameter of small Platinum nanoparticles / W. H. Qi, B. Y. Huang, M. P. Wang [et al.] // Journal of Nanoparticle Research. – 2009. – V. 11. – P. 575–580.
100. Calvo, F. Numerical simulations of the shape and ‘phase transitions’ in finite systems / F. Calvo, P. Labastie // European Journal of Physics. – 2005. – V. 26. – P. S23–S30.
101. Huang, S. P. Melting of bimetallic Cu-Ni nanoclusters / S. P. Huang, P. B. Balbuena // Journal of Physical Chemistry B. – 2002. – Vol. 106. – P. 7225–7236.

102. Коренчук, Н. М. Классификация простейших типов диаграмм состояния бинарных объемных и пленочных систем / Н. М. Коренчук, В. В. Корнев // ЖФХ. – 1979. – Т. 53. – С. 1930–1932.
103. Tanaka, T. Thermodynamic Evaluation of Nano-Particle Binary Alloy Phase Diagrams / T. Tanaka, S. Hara // Z. Metallkd. – 2001. – V. 92, № 11. – P. 1236–1241.
104. Hosford, W. F. Materials Science: an intermediate text / W. F. Hosford. – New York: Cambridge University Press, 2007. – 253 p.
105. Кан, Р. Физическое материаловедение. Выпуск 2: Фазовые превращения. Metallogрафия. / Р. Кан. – Москва: Издательство «Мир». – 1968. – 490 с.
106. Кристиан, Дж. Теория превращений в металлах и сплавах, т. 1. / Дж. Кристиан. – М.: Мир, 1978. – С. 254–280.
107. Wautelet, M. Effects of size, shape and environment on the phase diagrams of small structures / M. Wautelet // Nanotechnology. – 1992. – V. 3, № 1. – P. 42–43.
108. Shirinyan, A.S. Phase diagram versus diagram of solubility: What is the difference for nanosystems? / A.S. Shirinyan, A.M. Gusak, M. Wautelet // Acta Materialia. – 2005. – V. 53. – P. 5025–5032.
109. Shirinyan, A.S. Phase diagrams of decomposing nanoalloys / A.S. Shirinyan, A.M. Gusak // Philosophical Magazine. – 2004. – V. 84 (6). – P. 579–593.
110. Shirinyan, A.S. Phase separation in nanoparticles / A.S. Shirinyan, M. Wautelet // Nanotechnology. – 2004. – V. 15. – P. 1720–1731.
111. Park, J. Phase diagram reassessment of Ag–Au system including size effect / J. Park, J. Lee // Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. – 2008. – V. 32. – P. 135–141.
112. Garzel, G. Reassessment of the Ag–Cu phase diagram for nanosystems including particle size and shape effect / G. Garzel, J. Janczak-Rusch, L. Zabdyr // CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. – 2012. – V. 36. – P. 52–56.

113. Vasilyev, A.D. Influence of free surface and interfaces on diffusion coefficients in Pd–Ag and Pd–Au polycrystalline thin films systems / A.D. Vasilyev, A.N. Bekrenev // *Appl. Surf. Sci.* – 2000. – V.161. – P. 14–19.
114. Sinclair, R. In situ HREM: application to metal-mediated crystallization / R. Sinclair, T.J. Konno // *Ultramicroscopy.* – 1994. – V. 56. – P. 225–232.
115. Палатник, Л. С. Ориентированная кристаллография / Л. С. Палатник, И. И. Папилов. – М. : Металлургия, 1964. – 408 с.
116. Бардамид, А. Ф. Структура пленок аморфного германия: дис. кандидата физ. – мат. наук: 01.04.10 / А. Ф. Бардамид. – Киев, 1984. – 149 с.
117. Kryshnal, A.P. Critical thickness of contact melting in the Au/Ge layered film system / A.P. Kryshnal, R.V. Sukhov, A.A. Minenkov // *Jalcom.* – 2012. – V. 512. – P. 311–315.
118. Технология тонких пленок: Справочник / [Под ред. Л. Майсела]. – М. : Советское радио, 1977. – Т. 1. – 662 с.
119. Берндт, К. Г. Методы контроля и измерения толщины пленок и способы получения, пленок однородных по толщине / К. Г. Берндт // *Физика тонких пленок.* – М. : Мир, 1968. – Т.3. – С. 7–57.
120. Goodhew, P. J. *Electron Microscopy and Analysis* / P. J. Goodhew, J. Humphreys, R. Beanland. – Third Revised edition. – London: Taylor and Francis, 2001. – 251 p.
121. Hobbs, L. W. *Introduction to analytical electron microscopy*, ed. J. J. Hren, J. I. Goldstein, and D. C. Joy. – New York: Plenum Press, 1979.
122. Liu, L. Realtime hotstage highvoltage transmission electron microscopy precipitation of CdS nanocrystals in glasses: Experiment and theoretical analysis / L. Liu, S.H. Risbud // *J. Appl. Phys.* – 1994. – V. 76. – P.4576–4580.
123. Yokota, T. In situ Transmission-Electron-Microscopy Investigation of Melting in Submicron Al-Si Alloy Particles under Electron-Beam Irradiation / T. Yokota, M. Murayama, J.M. Howe // *Phys. Rev. Lett.* – 2003. – V. 91. – 265504–1–4.

124. Gladkikh, N.T. Melting point lowering of thin metal films (Me = In, Sn, Bi, Pb) in Al/Me/Al film system / N.T. Gladkikh, S.I. Bogatyrenko, A.P. Kryshtal, R. Anton // *Appl. Surf. Sci.* – 2003. – V. 219. – P. 338–346.
125. Bogatyrenko, S.I. Diffusion in nanodisperse layered film systems / S.I. Bogatyrenko, N.T. Gladkikh, A.P. Kryshtal', A.L. Samsonik, V. N. Sukhov // *Phys. Met. Metallogr.* – 2010. – V. 109, № 3. – P. 255–260.
126. *Thin Films: Interdiffusion and Reactions* / Ed. J. Poate, K. Tu, and J. Mayer. – Wiley, New York, 1978; (Mir, Moscow, 1982).
127. Kryshtal, A.P. The kinetics of the formation of a solid solution in an Ag–Pd polycrystalline film system / A.P. Kryshtal, S.I. Bogatyrenko, R.V. Sukhov, A.A. Minenkov // *Appl. Phys. A* – 2014. – V.02. – P. 116 (4).
128. 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 // *МФИНТ.* – 2014, – Т. 36, № 1. – С. 31–38.
129. 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.
130. 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. Kryshtal // *Physics of the Solid State.* – 2014. – V. 56, № 4, – P. 823–826.
131. 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. Kryshtal // *International Conference on Diffusion in Materials DIMAT August 17-22, 2014.:* – Münster, Germany, 2014. – p44.
132. Крышталь, А.П. In situ ПЭМ исследование гомогенизации слоистой пленочной системы Ag-Pd / А.П. Крышталь, С.И. Богатыренко, А.А. Миненков, Р.В. Сухов // *XI міжнародна конференція «Физические явления в твердых телах» 3–6 декабря 2013 року:* – Харьков, 2013 – С. 61.

133. 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.: – Münster, Germany, 2014. – p33.
134. 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: – Ивано-Франковск, 2013. – P. 353.
135. Миненков, А.А. О диффузионной активности в слоистой пленочной системе Cu/Ni / А.А. Миненков, С.И. Богатыренко, Р.В. Сухов, А.П. Крышталь // XI міжнародна конференція «Физические явления в твердых телах» 3–6 декабря 2013 року: – Харьков, 2013 – С. 64.
136. Kuhrt, C. On the origin of a lattice expansion in palladium and Pd-Au vapour deposits on various substrates / C. Kuhrt, R. Anton // Thin Solid Films. – 1991. – V. 198. – P. 301–315.
137. Beke, D.L. Kinetic pathways of diffusion and solid-state reactions in nanostructured thin films / D.L. Beke, G.A. Langer, G. Molnar, G. Erdelyi, G.L. Katona, A. Lakatos, K. Vad // Phil. Mag. – 2013. – V. 93. –P. 1960-1970.
138. Carlton, C. E. In situ TEM nanoindentation of nanoparticles / C. E. Carlton and P. J. Ferreira // Micron. – 2012. – V. 43. – 1134–9.
139. Размерный вакансионный эффект / И.Д. Морохов, С.П.Чижик, Н.Т. Гладких [и др.] // ДАН СССР. – 1979. – Т. 248, № 3. – С.603-605.
140. Adams, J.B. Self-diffusion and impurity diffusion of FCC metals using the 5-frequency model and the Embedded Atom Method / J.B. Adams, S.M. Foiles, W.G. Wolfer // J. Mater. Res. – 1989. – V. 4. – P. 102–112.
141. Богатыренко, С.И. Зависимость коэффициента диффузии в малых частицах от их размера / С.И. Богатыренко, Н.Т. Гладких, А.П. Крышталь, А.А. Филиппов. – Известия РАН. Серия физическая. – 2002. – Т. 66, №1. – С.120–123.

142. Bokstein, B.S. Thermodynamics and Kinetics of Grain Boundaries in Metals / B.S. Bokstein, C.V. Kopetskii, L.S. Shvindlerman. – Metallurgiya: Moscow, 1986.
143. Chopra, K. L. Thin Film Phenomena / K. L. Chopra. –Wiley: New York, 1969.
144. Shirinyan, A. Solubility diagram of the Cu-Ni nanosystem / A. Shirinyan, M. Wautelet, Y. Belogorodsky // Journal of physics: condensed matter. – 2006. – V. 18. – P. 2537–2551.
145. 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.
146. 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: – Ивано-Франковск, 2015. – P. 241.
147. Миненков, А.А. Критическая толщина контактного плавления в двух- и трехслойных системах Al-Ge, Ag-Ge / А.А. Миненков, Р.В. Сухов, А.П. Крышталь // Сучасне матеріалознавство: матеріали та технології 16–18 ноября 2011 года: – Киев, 2011. – С. 185.
148. Миненков, А.А. Особенности контактного плавления в наноразмерных пленочных системах Al-Ge, Ag-Ge / А.А. Миненков, А.П. Крышталь, Р.В. Сухов // Физико-химические основы формирования и модификации микро- и наноструктур 12–14 октября 2011 года: – Харьков, 2011. – Т. 1. – С. 292–293.
149. 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).

150. Gladkikh, N.T. Contact melting in layered film systems of the eutectic type / N.T. Gladkikh, A.P. Kryshstal, R.V. Sukhov // *Phys. Solid State.* – 2010. – V. 52. – P. 633–640.
151. Lee, J. Phase Diagrams of Nanometer-Sized Particles in Binary Systems / J. Lee, J. Lee, T. Tanaka, H. Mori, K. Penttilä // *JOM.* – 2005. – V. 57. – P. 56-59.
152. Chen, C.L. Quantitative analysis on size dependence of eutectic temperature of alloy nanoparticles in the Ag–Pb system / C.L. Chen, J.G. Lee, K. Arakawa, H. Mori // *Applied Physics Letters.* – 2011. – V. 98. – P. 083108–1–3.
153. Spencer, P.J. A brief history of CALPHAD / P.J. Spencer // *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry.* – 2008. – V. 32. – P. 1–8.
154. Kaptay, G. Nano-Calphad: extension of the Calphad method to systems with nano-phases and complexions / G. Kaptay // *J Mater Sci.* – 2012. – V. 47(24). – P. 8320-8335.
155. Dehm, G. In-situ Electron Microscopy: Applications in Physics, Chemistry and Materials Science / G. Dehm, J.M. Howe, J. Zweck. – John Wiley & Sons, 2012.
156. 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. – V. 6, №. 4, – 04026 (4pp).
157. 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.:* – Ивано-Франковск, 2015. – P. 223.
158. Богатыренко, С.И. Взаимная растворимость компонентов в твердом состоянии в пленочной системе Au-Ni / С.И.Богатыренко, А.П.Крышталь, А.А. Миненков, Р.В. Сухов // *XI міжнародна конференція «Фізическіє явлєніє в твєрдєх тєлєх» 3–6 дєкєбрє 2013 гєдє:* – Харьков, 2013 – С. 55.
159. 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.
160. 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: – Ивано-Франковск, 2013. – P. 320.
161. Petersen, J. Dewetting of Ni and NiAg solid thin films and formation of nanowires on ripple patterned substrates / J. Petersen, S. G. Mayr // J. Appl. Phys. – 2008. – V. 103. – 023520.
162. Mizutani, U. Hume-Rothery Rules for Structurally Complex Alloy Phases / U. Mizutani. – CRC Press, 2010. – 356 p.
163. Axon, H. J. The Lattice Spacings of Solid Solutions of Different Elements in Aluminium / H. J. Axon, W. Hume-Rothery // Proc. R. Soc. Lond. A. – 1948. – V. 193. – P. 1–24.
164. Pal, S.K. An X-ray determination of the thermal expansion of silver and copper-base alloys at high temperatures. III. Ag-Ge and Cu-Ge / S. K. Pal, S. K. Halder, S. P. Sen Gupta // Acta Cryst. – 1978. – A34. – P. 140–141.
165. Filipponi, A. Lattice Expansion and Ge Solubility in the $Ag_{1-9}Ge_9$ Terminal Solid Solution / A. Filipponi, V. M. Giordano, M. Malvestuto // Phys. stat. sol. (b). – 2002. – V. 234. – P. 496–505.
166. Гладких, Н.Т. Структура тонких пленок ванадия и хрома / Н.Т. Гладких, Н.А. Жукова, И.Е. Проценко, М.А. Чекарев // ФММ. – 1973. – Т. 36. – С. 84–90.