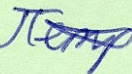


МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені В.Н. КАРАЗІНА

Петрушенко Сергій Іванович



УДК 538.975

**ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ ТА ТЕМПЕРАТУРНА ЕВОЛЮЦІЯ
МОРФОЛОГІЧНОЇ БУДОВИ БАГАТОШАРОВИХ ПЛІВОК, ЯКІ
СКЛАДАЮТЬСЯ З ШАРІВ ЛЕГКОПЛАВКИХ МЕТАЛІВ (Pb, Bi, Sn АБО In)
ТА БІЛЬШ ТУГОПЛАВКИХ РЕЧОВИН (С, Мо АБО Cu)**

01.04.07 – фізика твердого тіла

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Харків – 2018

Дисертацією є рукопис.

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

Науковий керівник:

кандидат фізико-математичних наук, доцент
Сухов Володимир Миколайович,
Харківський національний університет імені
В.Н. Каразіна Міністерства освіти
і науки України, доцент кафедри
експериментальної фізики

Офіційні опоненти:

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

доктор фізико математичних наук, професор
Малихін Сергій Володимирович
Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»
Міністерства освіти і науки України, завідувач
кафедри фізики металів та напівпровідників

Захист відбудеться 12 жовтня 2018 року о 14⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.051.03 Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна (61022, площа Свободи 4, ауд. імені К.Д. Синельникова)

З дисертацією можна ознайомитись у Центральній науковій бібліотеці Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна за адресою 61022, площа Свободи 4, а також на сайті фізичного факультету ХНУ імені В.Н. Каразіна.

Режим доступу:

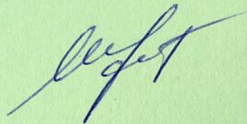
<http://dspace.univer.kharkov.ua/handle/123456789/10740>

http://physics.karazin.ua/ua/dis_zachyst.html

Автореферат розісланий

04 вересня 2018 р.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради
Д 64.051.03



О.В. Шурінова

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Кінець 20 сторіччя ознаменувався значними успіхами у напрямку мініатюризації різноманітних електронних пристроїв, що привело не тільки до зменшення їх розміру, а й закономірно сприяло зниженню енерговитратності експлуатації та підвищенню обчислювальної потужності сучасної електроніки. Однак, подальший прогрес в цьому напрямку вимагає глибоких знань щодо властивостей речовини, яка перебуває в нанодисперсному стані. Зокрема, важливу роль у сучасних технологіях відіграють питання збереження суцільності технологічних покриттів, буферних шарів і контактних доріжок, особливо при температурному впливі.

З іншого боку, поряд з розробкою методів створення надійних і стабільних функціональних шарів, вирішення багатьох технологічних завдань, які відносяться до галузі сучасної електроніки, сенсорної техніки та «зеленої» енергетики, вимагає формування на заданій підкладці або в матриці масиву окремих наночастинок, розміри яких розподілені у вузькому і контрольованому інтервалі. Такі масиви розглядаються як перспективні компоненти біосенсорів і біоміток, фотокаталітичних генераторів та сонячних батарей, світловипромінюючих діодів і квантових комп'ютерів.

Одним з перспективних методів створення функціональних масивів наночастинок може бути їх отримання шляхом вакуумної конденсації. Це забезпечує високу чистоту одержуваних зразків та можливість здійснення контролю за їх параметрами безпосередньо у процесі отримання. Відзначимо, що поширені вакуумні методи потребують або плавлення суцільної плівки, або її відпалу при температурі, яка дуже близька до температури плавлення відповідного матеріалу. Такі процеси, зазвичай, є не тільки енергетично витратними, але й можуть викликати забруднення плівок, зміну їх фазового стану та деградацію багат шарових систем.

Таким чином, актуальним завданням стає пошук шляхів спрощення формування масивів наночастинок та розробка методів, які дають можливість, запобігти диспергуванню тонких плівок, тобто підвищити їх термічну стабільність.

Крім того, поряд з дифузійним розпадом технологічних шарів, важливу роль в явищах деградації різних наноелектронних пристроїв може відігравати взаємне розчинення компонентів. Оскільки розчинність часто зростає при зменшенні характерного розміру зразка, вивчення взаємної розчинності в плівкових структурах є актуальним.

Відзначимо, що в порівнянні з «вільними» наночастинками, не менший інтерес для дослідників становлять нанокомпозитні матеріали, в яких наночастинки впроваджені в масивну матрицю. Нанорозмірні включення в таких зразках можуть не тільки істотно змінювати властивості матриці, але й самі розглядаються як активні частини електронних пристроїв з

нанорозмірними функціональними елементами, таких як ключі, комірки пам'яті, перемикачі, тензодатчики тощо.

Фізичні властивості цих композитних структур у значній мірі пов'язані з фазовим станом включень і умовами перебігу у них фазових перетворень, оскільки багато з механічних властивостей кристалічних речовин істотно залежать від кінетики кристалізації, яка, в першу чергу, визначається досягнутою величиною переохолодження.

Враховуючі вищевикладене, тема дисертаційної роботи, яка спрямована на встановлення фізичних особливостей фазових переходів в багат шарових плівках (Cu/Pb/Cu, Cu/Bi/Cu, Cu/Sn/Cu, Cu/In/Cu, Mo/Pb/Mo, Mo/Bi/Mo, Mo/Sn/Mo, Mo/In/Mo, C/Pb/C, C/Bi/C, C/Sn/C, C/I-C), а також термічної стабільності та процесів диспергування вакуумних конденсатів, є **актуальною**.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами і темами. Матеріали, що склали зміст дисертаційної роботи, були отримані в ході виконання держбюджетних науково-дослідних робіт: «Фазові перетворення в одно- та двокомпонентних нанорозмірних плівкових системах» (№ держреєстрації 0111U007956), «П'єзокварцовий резонатор як *in situ* метод дослідження фазових перетворень в нанорозмірних плівках металів та сплавів» (№ держреєстрації 0114U002586), «Фазові і структурні перетворення та електрокінетичні явища у двокомпонентних наносистемах» (№ держреєстрації 0115U000461), «Кінетика міжфазної взаємодії та дифузійних процесів в шаруватих плівкових» (№ держреєстрації 0115U000478). Модернізація наявного обладнання, що була необхідна для проведення дослідження, була частково здійснена в рамках виконання науково-технічних розробок «Модернізація вакуумного поста ВУП-5», «Модернізація високовакуумної камери «ОПУ 77М»», «Модернізація просвітлювального електронного мікроскопа ЕМВ 100 БР шляхом встановлення цифрової системи реєстрації зображень», які фінансувались Фондом розвитку і модернізації навчально-наукового обладнання Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна. Здобувач брав участь у виконанні зазначених НДР та НТР як виконавець, відповідальний виконавець та керівник.

Мета і завдання дослідження. Метою дисертаційної роботи є вирішення наукового завдання, яке полягає у визначенні границь стабільності рідкої фази в багат шарових плівкових системах (Cu/Pb/Cu, Cu/Bi/Cu, Cu/Sn/Cu, Cu/In/Cu, Mo/Pb/Mo, Mo/Bi/Mo, Mo/Sn/Mo, Mo/In/Mo, C/Pb/C, C/Bi/C, C/Sn/C), які є моделлю композитних систем типу «легкоплавка частинка у тугоплавкій матриці», а також встановлення фізичної суті впливу наявності рідкої фази і кінетики нагрівання на температурну стабільність тонкоплівкових покриттів Cu та Pb/Cu і на розвиток дифузійних процесів у шаруватих плівкових системах. Зразки для дослідження отримували шляхом послідовної вакуумної конденсації при тиску залишкових газів $10^{-4} - 10^{-5}$ Па. Для вивчення плівок використовували оригінальний метод, заснований на вимірюванні електричного

опору в циклах нагрівання-охолодження, а також стандартні методи електронної мікроскопії та *in situ* електронографії.

Для досягнення поставленої мети слід вирішити такі основні завдання:

1. Розробити програмно-апаратний комплекс який забезпечить можливість вимірювання електричного опору багат шарових плівок при їх нагріванні та охолодженні безпосередньо у вакуумній камері.

2. Розробити систему нагрівання зразків для проведення *in situ* електронографічних досліджень.

3. Розробити цифрову систему реєстрації електронно-мікроскопічних та електронографічних зображень.

4. З використанням двох незалежних *in situ* методик визначити межі термічної стабільності рідкої фази у багат шарових плівках (Cu/Pb/Cu, Cu/Bi/Cu, Cu/Sn/Cu, Cu/In/Cu, Mo/Pb/Mo, Mo/Bi/Mo, Mo/Sn/Mo, Mo/In/Mo, C/Pb/C, C/Bi/C, C/Sn/C).

5. Встановити взаємозв'язок між морфологією легкоплавких включень та величиною переохолодження при їх кристалізації.

6. Вивчити процеси розпаду плівок легкоплавких металів (Pb, Sn, In) на аморфній вуглецевій підкладці.

7. Використовуючи методику зразків змінного складу та змінного стану дослідити процеси термічного диспергування плівок Cu та Pb/Cu. Встановити вплив складу та кінетики нагрівання на термічну стабільність плівок та на розвиток дифузійних процесів у них.

8. З використанням *in situ* електронографічних досліджень вивчити розчинність у плівках Pb/Cu та Bi/Cu.

Об'єкт досліджень. Границі стабільності рідкої фази в тонких шарах легкоплавкого металу (Pb, Bi, Sn, In), який знаходиться між шарами міді, молібдену або вуглецю. Стабільність полікристалічних плівок Cu та Pb/Cu і вплив на неї рідкої фази легуючого компоненту. Збільшення розчинності у високодисперсних системах Pb/Cu та Bi/Cu.

Предмет досліджень. Багат шарові плівки, в яких шар або шари легкоплавких металів (Pb, Bi, Sn, In), розміщені між шарами міді, молібдену і вуглецю.

Методи дослідження. Препарування досліджуваних плівок здійснювали за методом термічного випаровування з незалежних джерел, в вакуумі 10^{-4} – 10^{-5} Па, який створювали з використанням безмасляних систем відкачування. Морфологію і мікроструктуру зразків вивчали з використанням растрового електронного мікроскопа Jeol JSM-840 та просвітлювальних електронних мікроскопів ПЕМ-125К, ЕМ-125 і ЕМВ-100БР. *In situ* електронографічні дослідження виконували в електронному мікроскопі ЕМВ-100БР, оснащеному розробленою в лабораторії оригінальною приставкою для *in situ* дифракційних досліджень. Вимірювання електричного опору

(електроопору) багат шарових плівок, як в процесі отримання, так і під час нагрівання та охолодження, проводили з використанням спеціально розробленої автоматизованої системи. Препарування зразків для дослідження термічної стабільності плівок Cu і Pb/Cu здійснювали за методом змінного складу.

Наукова новизна аналізу отриманих результатів. Наукова новизна дисертаційної роботи полягає у тому, що у ній:

1. Вперше з використанням незалежних *in situ* методик визначено температури максимального переохолодження при кристалізації шарів рідкої фази легкоплавких металів: Pb, Bi, Sn і In, що знаходиться між шарами тугоплавких матеріалів: C, Mo або Cu. Підтверджено зв'язок стрибків електричного опору багат шарових плівок із фазовими переходами, які відбуваються у вказаних системах.

2. Вперше показано, що морфологія включень Bi в багат шарових плівках Cu/Bi/Cu і Mo/Bi/Mo впливає на температуру і характер його кристалізації. Так, у тому випадку, коли вісмут в зразку міститься у вигляді єдиної системи включень, його кристалізація носить лавиноподібний характер і відбувається при температурі, близькій до 200°C. У той же час кристалізація вісмуту, який міститься у зразку у вигляді окремих, розрізаних частинок, відбувається в деякому інтервалі температур і завершується при 150°C та 90°C для плівок Cu/Bi/Cu і Mo/Bi/Mo відповідно.

3. Зміна електричного опору багат шарових плівок при фазовому переході легкоплавкого компонента пов'язана зі стрибком питомого електричного опору (Cu/Pb/Cu, Cu/In/Cu, Cu/Sn/Cu, Mo/In/Mo, Mo/Sn, Mo/Pb/Mo), механічними напруженнями в зразках (Cu/Bi/Cu, Mo/Bi/Mo) і контактними ефектами (C/Bi/C, C/Sn/C, C/Pb/C) на поверхні розділу між розплавом та шаром аморфного вуглецю.

4. Показано, що максимальна температура збереження електричної суцільності полікристалічних плівок міді збільшується в разі їх попереднього відпалу. Так відпал плівок міді товщиною 50 нм протягом 2 годин при температурі 150°C збільшує температуру їх переходу в кристалічний стан на 120 K.

5. Вперше встановлено, що плівки Pb/Cu, товщина яких становить 50 нм, на аморфній підкладці, незалежно від кінетики нагрівання, розпадаються на окремі острівці при температурі плавлення свинцю вже тоді, коли його вміст перевищує 3 мас. %.

6. Визначено енергію активації термічного диспергування плівок Cu і Pb/Cu і показано що утворення в плівках рідкого свинцю приводить до зниження її значення.

7. Виявлено істотне збільшення розчинності міді в кристалічних свинцю та вісмуті у високодисперсних плівках Pb/Cu і Bi/Cu порівняно з масивними зразками. Для конденсованих плівок Pb/Cu вперше побудована температурна залежність розчинності міді в кристалічному свинці.

Практичне значення отриманих результатів. Отримані результати щодо температурного інтервалу стабільності рідкого стану шарів Pb, Bi, Sn або In, які перебувають у контакті з більш тугоплавкими шарами (C, Mo або Cu) не тільки розширюють наявні уявлення про кінетику кристалізації, але й можуть бути використані у процесі розробки елементної бази нанометрових виконавчих пристроїв.

Інформація про термічну стабільність мідних плівок може бути використана як при розробці технологій, спрямованих на формування на підкладці системи ізольованих частинок, кожна з яких може виконувати роль сенсора, каталізатора, тощо, так і для вирішення завдань, що стосуються підвищення надійності існуючих та перспективних, з прикладної точки зору, тонкоплівкових провідникових і буферних шарів. Нова інформація, щодо зміни розчинності високодисперсних компонентів у контактних парах Pb/Cu та Bi/Cu, може бути використана для прогнозування стабільності компонентів у процесі подальшої мініатюризації електронних пристроїв.

Особистий внесок здобувача. Особистий внесок здобувача полягає у проведенні основного комплексу експериментальних досліджень, виготовленні необхідного ілюстративного матеріалу, дієвій участі у постановці завдань дослідження, тлумаченні отриманих результатів та написанні тексту статей, усних та стендових доповідей. Здобувач вважає за прийнятний обов'язок висловити щире вдячність Дукарову С.В., Сухову В.М., а також іншим співавторам, плідна співпраця з якими дозволила надати роботам високого наукового рівня.

У наукових працях [2, 5, 7, 12, 15, 18, 20, 21, 23, 24] доробку автора наводяться результати дослідження переохолодження під час кристалізації розплаву легкоплавкого компоненту у шаруватих плівкових системах. У цих працях здобувач визначив величини переохолодження в досліджуваних контактних парах, встановив та пояснив вплив механізму конденсації вісмуту у плівках Cu/Bi/Cu та Mo/Bi/Mo на температуру та характер його кристалізації. Програмне забезпечення, необхідне для виконання досліджень, було розроблене здобувачем.

У наукових працях [1, 3, 9, 11, 13] здобувачем, з використанням власноруч розробленого програмного забезпечення, проведено дослідження наскрізної пористості, яка формується у плівках легкоплавких металів на аморфній вуглецевій підкладці. Здобувач визначив енергію активації пороутворення. Відповідно до теоретичних моделей, наявних в літературі, ця енергія була ототожнена здобувачем з енергією активації поверхневої самодифузії. У наукових працях [6, 8, 15, 17, 21, 22] здобувачем досліджені процеси термічного диспергування плівок Cu та Cu/Pb. Він особисто встановив та пояснив збільшення термічної стабільності плівок міді, після їх низькотемпературного відпалювання. Отримав розмірну залежність температури диспергування плівок міді. Визначив вплив рідкої фази свинцю на енергію активації диспергування бінарних плівкових систем Pb/Cu.

У наукових працях [4, 10, 14, 15, 16, 19, 21], при вивченні розчинності у плівках Pb/Cu та Bi/Cu автор особисто отримав зразки та виконав їх *in situ* електронографічні дослідження.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертаційної роботи доповідались та обговорювались на наукових семінарах, що проводились на кафедрі експериментальної фізики ХНУ імені В.Н. Каразіна, доповідалися і апробувалися на таких вітчизняних і міжнародних наукових конференціях: X Міжнародна наукова конференція «Фізичні явища в твердих тілах», 6 – 9 грудня, 2011 р., Україна, м. Харків; XIV International conference “Physics and technology of thin films and nanosystems: ICPTTFN-XIV”, 20 – 25 May 2013 у., Ivano-Frankivsk, Ukraine; VII Всеросійська науково-технічна конференція «Фізичні властивості металів та сплави» ФСМиС-VII, 11 – 15 листопада 2013 р., Єкатеринбург, Росія; 11-та Міжнародна конференція. «Фізичні явища в твердих тілах», 3 – 6 грудня 2013 р., Україна, м. Харків; XV International Conference On Physics And Technology Of Thin Films And Nanosystems, 11 – 16 May, 2015 у., Ukraine, Ivano-Frankivsk; XVI International Conference On Physics And Technology Of Thin Films And Nanosystems, 15–20 May, 2017 у., Ukraine, Ivano-Frankivsk; Chemistry, physics and technology of surface, 24 – 25 May 2017 у., Ukraine, Kyiv; 7th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties (NAP-2017), 10 – 15 September, 2017 у., Ukraine, Zatoka; ЕВРИКА-2017 16 – 18 травня 2017 р., Україна, Львів; XIII Міжнародна наукова конференція «Фізичні явища в твердих тілах» 5 – 8 грудня 2017 р., Україна, м. Харків.

Публікації. За темою дисертаційної роботи здобувачем у співавторстві опубліковано 24 наукових праці. Серед них 8 статей у фахових наукових журналах, 14 тез доповідей на наукових конференціях та 2 статті, які додатково відображають результати роботи. 8 наукових праць проіндексовано міжнародною наукометричною базою Scopus.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається з вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел та 1 додатку. Зміст досліджень викладено на 174 сторінках, включаючи 61 рисунок, одну таблицю. Список використаних джерел, викладений на 22 стор. містить 178 бібліографічних найменування.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність обраної теми дисертаційної роботи. Визначено мету, завдання дослідження та показано зв'язок виконаної дисертаційної роботи з науковими програмами, темами. Сформульована наукова новизна отриманих результатів та наведено інформацію про можливе практичне використання результатів досліджень. Визначено особистий внесок здобувача, наведені результати апробації роботи та інформація про публікації та структуру дисертації.

У першому розділі «Фазові перетворення та термічна стабільність у низьковимірних системах. Літературний огляд» стисло викладені літературні дані, щодо переохолодження при

кристалізації рідкої фази наночастинок. Проаналізовано результати досліджень термічної стабільності тонких плівок і дифузійних процесів, які є основною причиною розпаду суцільних плівок на окремі острівці. Зроблено висновок про необхідність більш детального дослідження впливу морфологічної структури і елементного складу на стабільність і термічний розпад суцільних полікристалічних плівок міді.

Показано, що незважаючи на значний обсяг наукових праць, присвячених вивченню переохолодження при кристалізації розплаву різних речовин, які знаходяться на поверхні підкладки, або «підвішені» в електромагнітному полі, достовірної інформації про переохолодження при кристалізації включень, впроваджених в тверду матрицю, є значно менше. При цьому характер впливу матриці на величину переохолодження при кристалізації рідкої фази, визначений різними авторами, неоднозначний та часом навіть суперечливий. На підставі проведеного аналізу обґрунтована мета дисертаційної роботи і завдання дослідження.

У другому розділі «Об'єкти дослідження та методи проведення експериментів» описані стандартні методи і спеціально розроблені та вдосконалені експериментальні методики, використані у ході проведення дисертаційного дослідження.

Об'єктами дослідження були обрані одно- і багат шарові плівки, що містять, у залежності від завдань експерименту, шари С, Мо, Cu, Pb, Bi, Sn або In. Зразки отримували методом вакуумної конденсації з незалежних джерел. Швидкість осадження плівок складала 0,1–10 нм/с, а їх товщина визначалася завданнями конкретного експерименту і вимірювалася з використанням кварцового резонатора. Для формування зразків використовували вакуумний пост ВУП-5, вакуумна система якого була модернізована шляхом встановлення турбомолекулярного насоса, і оригінальні вакуумні камери на базі магніторазрядних насосів.

Морфологію зразків досліджували у растровому електронному мікроскопі Jeol JSM-840, обладнаному приставкою для рентгенофлуоресцентного мікроаналізу СЕЛМІ ЕДС-1, а їх мікроструктура вивчалася з використанням просвітлювальних мікроскопів: СЕЛМІ ЕМВ-100БР, оснащеного розробленою в рамках виконання роботи цифровою системою реєстрації електроннографічних і електронно-мікроскопічних зображень та СЕЛМІ ПЕМ-125К. Рентгеноструктурний аналіз зразків здійснено з використанням рентгенівського дифрактометра ДРОН-3.

Як основний засіб реєстрації фазових перетворень використовували оригінальну непряму методику, засновану на явищі різкої зміни опору багат шарових плівок при плавленні і кристалізації легкоплавкого компонента. Для цього зразки конденсували на спеціальні вимірювальні комірки, що мали нанесені на них мідні контакти. Вимірювання температури зразків, що є багат шаровими плівками, в яких шар легкоплавкого компонента (Pb, Bi, Sn, In) знаходиться між шарами більш тугоплавких речовин (С, Мо або Cu), і відповідного їй

електричного опору здійснювали з використанням розробленого автором програмно-апаратного комплексу.

Зразки для дослідження термічного диспергування і розчинності отримували за методом змінного складу та змінного стану. Величину розчинності оцінювали за зміною параметрів кристалічних ґраток компонентів, що формують твердий розчин. Для того, щоб врахувати вплив теплового розширення, отримували зразки двох типів: досліджувані плівки (Pb/Cu, Bi/Cu) і контрольні зразки, в яких шари металів були розділені шаром аморфного вуглецю. Дані щодо температурного коефіцієнту лінійного розширення параметрів ґраток, визначеного за результатами вивчення контрольних зразків, дали можливість виділити з температурної залежності параметрів ґраток досліджуваних плівок складову, відповідальну за розчинення компонентів.

У третьому розділі «Перехолодження легкоплавкого компонента в багатошарових плівках (Cu/Pb/Cu, Cu/Bi/Cu, Cu/Sn/Cu, Cu/In/Cu, Mo/Pb/Mo, Mo/Bi/Mo, Mo/Sn/Mo, Mo/In/Mo, C/Pb/C, C/Bi/C, C/Sn/C)», наведені та проаналізовані результати експериментального дослідження перехолодження при кристалізації тонких шарів легкоплавких металів, які знаходяться між суцільними шарами міді, молібдену або вуглецю. Отримано величини перехолодження при кристалізації в цих системах і встановлено вплив морфології включень вісмуту на температурний інтервал стабільності його рідкої фази.

Встановлено, що нагрівання та охолодження багатошарових плівок супроводжується різкою зміною їх електричного опору. Проведення прямих *in situ* електронографічних досліджень дало можливість встановити однозначний зв'язок «стрибків» електричного опору з температурами плавлення та кристалізації легкоплавкого компоненту багатошарових плівок (рис. 1).

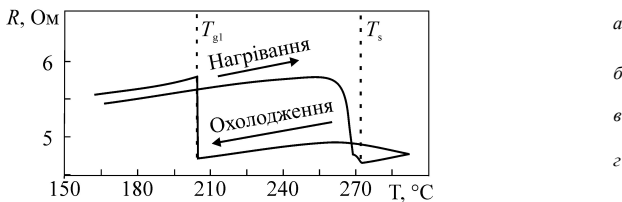


Рис. 1. Залежність електричного опору плівок Cu/Bi від температури (зліва) і електронограми (праворуч), які відповідають різним температурам (а – 265°C, б – 280°C, в – 220°C, г – 200°C).

Кристалізація вісмуту, в плівках Cu/Bi/Cu, отриманих конденсацією зразків на підкладку, що має кімнатну температуру, здійснюється лавиноподібно, тобто відбувається практично миттєво по всьому зразку. Однак, якщо конденсація вісмуту здійснюється на підкладку, температура якої

перевищує деяке значення, величина його переохолодження зростає, а сама кристалізація, як і в інших контактних парах, набуває дифузного характеру (рис. 2). Дифузна кристалізація спостерігається якщо конденсація вісмуту відбувається за механізмом пара-рідина. Збільшення величини переохолодження і дифузна кристалізація в цих зразках пов'язані з їх морфологічними особливостями. При конденсації за механізмом пара-кристал вісмут утворює в мідній матриці об'єднану систему включень (рис. 3 б, г), яка закономірно кристалізується практично миттєво. Розмір такої системи може досягати одного міліметра. Тобто у цих зразках не виконуються умови метода мікрооб'ємів. Однак, при конденсації вісмуту за механізмом пара-рідина в плівках виникає структура, що складається з розрізнених частинок розміром 10^2 - 10^3 нм, які кристалізуються незалежно (рис. 3 а, в). Для них умови методу мікрооб'ємів виявляються виконаними, а переохолодження, вірогідно, досягає значення, характерного для досліджуваної контактної пари.

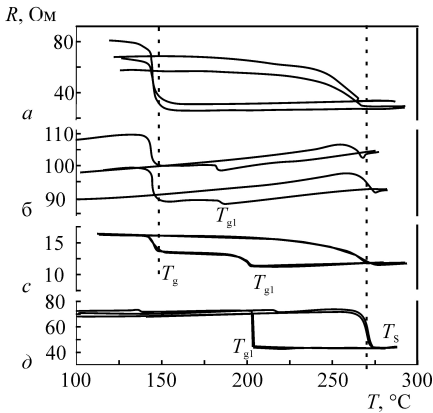


Рис. 2. Залежність електроопору від температури для плівок Cu/Bi/Cu, в яких конденсація Ві виконувалася на підкладку з температурою 220°C (а), 170°C (б), 155°C (в), 140°C (г)

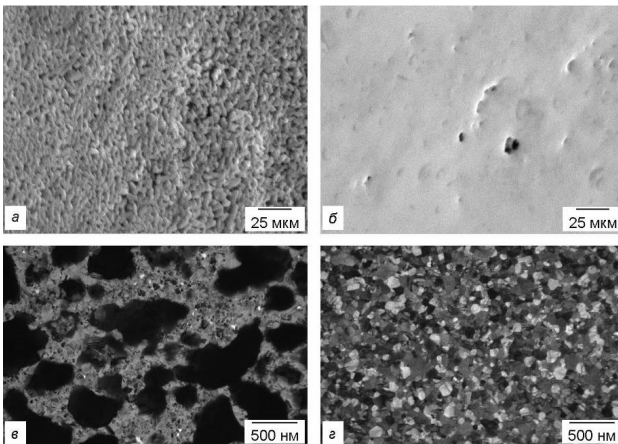


Рис. 3. Характерний вигляд плівок Ві/Cu; вісмут конденсувався на мідь при температурі 180°C (а, в) і 20°C (б, г), зображення отримані з використанням SEM (а, б. Кут зйомки 60°) і TEM (в, г) методик.

При дослідженні плівок Cu/Pb/Cu встановлено, що їх електричний опір при досягненні температури плавлення свинцю різко зростає і вони втрачають електричну провідність. Це вказує на диспергування зразків. Для уповільнення цього процесу був використаний тонкий шар молібдену, який напилували на підкладку перед конденсацією міді. Фазові перетворення у цій системі супроводжуються стрибками електроопору, а кристалізація має дифузний характер (рис.4), що не дозволяє очікувати наявності впливу температури осадження на величину переохолодження.

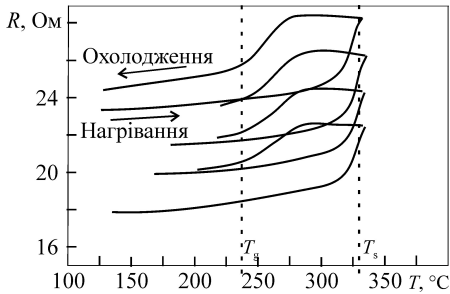


Рис. 4. Залежність електроопору від температури для плівок Cu/Pb/Cu, що знаходяться на сурфактантному шарі молібдену.

Стрибки електричного опору також спостерігаються і в плівках Cu/Sn/Cu і Cu/In/Cu. Однак ці контактні пари характеризуються більш складними фазовими діаграмами, що ускладнює тлумачення одержаних результатів. У цих зразках спостерігаються не тільки стрибки, обумовлені плавленням або кристалізацією, а й ефекти, пов'язані з утворенням і розпадом сплавів та хімічних сполук.

Плівки на основі молібдену, в цілому, поведуть себе аналогічно зразкам з шарами міді. Для плівок Mo/Vi/Mo, так само як і для Cu/Vi/Cu, конденсованих за механізмом пара-кристал, характерна лавиноподібна кристалізація та невелике переохолодження. А для плівок, в яких вісмут конденсували у рідку фазу, кристалізація має дифузний характер і відбувається при менших температурах.

Температурні залежності електроопору плівок Mo/Pb/Mo і Mo/In/Mo аналогічні тим, які спостерігаються у зразках Cu/Pb/Cu. У плівках Sn/Mo, так само як і у Cu/Sn/Cu, крім стрибків, пов'язаних з плавленням і кристалізацією олова, спостерігаються інші особливості, обумовлені складною фазовою діаграмою контактної пари. Кристалізація олова в цій системі також має дифузний характер.

У третьому підрозділі третього розділу дисертаційної роботи наведено результати дослідження переохолодження Pb, Vi та Sn між шарами вуглецю. На відміну від систем на основі міді та молібдену напрямок стрибків електроопору у цих плівках не пов'язаний зі зміною питомого опору легкоплавкого компонента при фазовому переході. Загальний електричний опір плівок на

основі вуглецю завжди знижується при плавленні і зростає при кристалізації. Кристалізація цих плівок, в тому числі й зразків C/Vi/C, отриманих конденсацією речовин у тверду фазу, має дифузний характер (рис. 5).

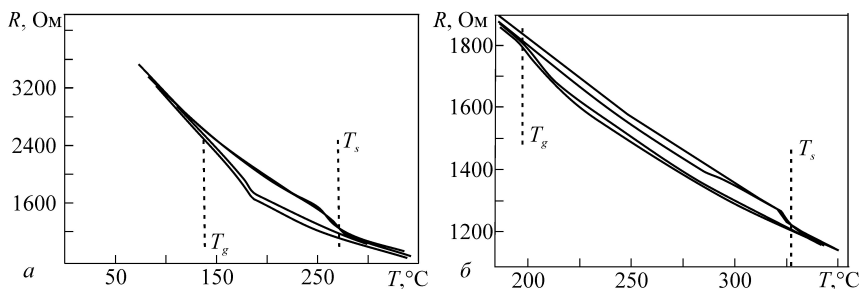


Рис. 5. Залежність електроопору багатшарових плівок C/Vi/C (а) і C/Pb/C (б) від температури.

Отримані величини максимального переохолодження для всіх вивчених контактних пар, представлені в таблиці 1.

Таблиця 1.

Величини максимального переохолодження при кристалізації легкоплавкого компонента

Тугоплавкий компонент	C	Mo	Cu
Легкоплавкий метал			
Pb	135K (0,23T _S)	110K (0,18T _S)	80K (0,13T _S)
Bi	115K (0,21T _S)	180K (0,33T _S)	120K (0,22T _S)
Sn	160K (0,32T _S)	115K (0,23T _S)	45K (0,09T _S)
In	—	75K (0,17T _S)	20K (0,05T _S)

Визначені значення загалом відповідають наявним в літературі емпіричним залежностям величин переохолодження від змочування у контактній парі.

У четвертому підрозділі третього розділу дисертації обговорюються можливі фізичні механізми стрибків електроопору плівок при фазових перетвореннях. Величину стрибків електроопору в плівках на основі міді та молібдену (за винятком тих, що містять вісмут) можна оцінити, якщо представити зразки у вигляді з'єднаних паралельно провідників, кожен з яких моделює плівку відповідного шару. Стрибки електроопору у цих системах пов'язані зі зміною питомого електричного опору легкоплавкого компонента при фазовому переході.

У той же час стрибки електроопору в плівках Cu/Bi/Cu і Mo/Bi/Mo значно перевищують очікувані. Це може бути пов'язано з механічними напруженнями, які обумовлені тим, що стрибок

питомого об'єму вісмуту при фазових перетвореннях протилежний стрибку, характерному для більшості металів.

Зміну електричного опору в плівках на основі вуглецю можна пояснити контактними явищами на межі «метал/вуглець». Через великий питомий електроопір вуглецевих шарів провідність плівок буде визначатися в першу чергу ступенем досконалості контакту між розрізненими металевими частинками та вуглецевими шарами, а не власне питомим електроопором металу. У випадку рідких частинок такий контакт можна вважати практично ідеальним. Однак, після кристалізації його якість знижується, що викликає відповідну зміну електроопору.

У четвертому розділі «Розпад суцільних плівок на окремі острівці» наведено результати дослідження границь термічної стабільності та особливостей диспергування однокомпонентних плівок легкоплавких металів, а також зразків Cu і Pb/Cu.

З методичної точки зору виявилось доцільним попередньо дослідити розпад плівок легкоплавких металів. При цьому було апробовано методику оцінки енергії активації дифузійних процесів шляхом визначення температурної залежності розмірів наскрізних пор та встановлено, що відпалювання зразків не викликає зростання кількості наскрізних пор, а лише збільшує їх розмір.

При дослідженні диспергування суцільних плівок Cu встановлено, що температура, при якій суцільні плівки розпадаються на окремі острівці, очікувано збільшується із зростанням їх товщини (рис. 6) і для плівок товщиною 50 нм становить 365°C.

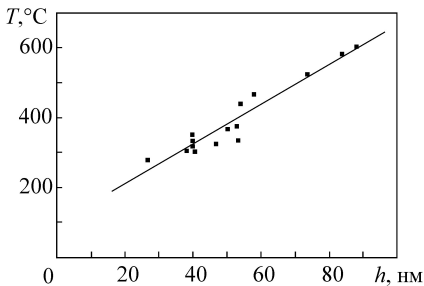


Рис. 6. Залежність температури розпаду плівок міді від товщини (час нагрівання зразків до температури, що викликає розпад плівки на окремі острівці, не перевищував 10 хв.).

У той же час температура розпаду плівок Pb/Cu, в тому випадку, коли концентрація свинцю перевищує 3 мас. %, співпадає з температурою його плавлення і лише при меншій його концентрації підвищується до температур, які є характерними для однокомпонентних плівок (рис. 7).

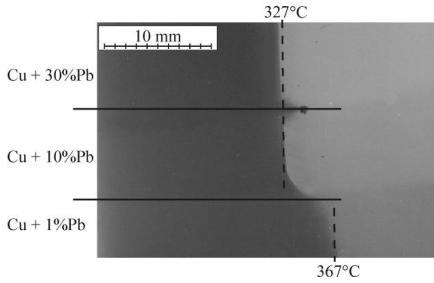


Рис. 7. Загальний вигляд поверхні плівок Pb/Cu з різною концентрацією свинцю на підкладці з градієнтом температур (масова концентрація свинцю вказана на рисунку).

Згідно з електронно-мікроскопічними дослідженнями (рис. 8), границя, яка візуально спостерігається на підкладці (рис. 7), відповідає переходу від суцільної плівки до острівцевої.

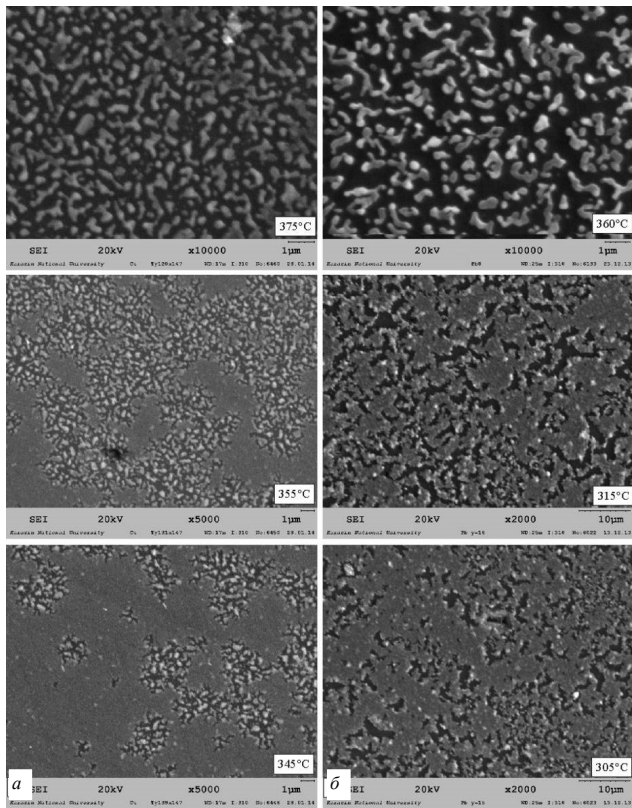


Рис. 8. Характерний вигляд поверхні плівок Cu (а) і Pb/Cu (б); температура вказана на знімках.

Температури розпаду суцільних плівок на окремі острівці (рис. 6), відповідають свіжоконденсованим зразкам, які нагрівали до температури диспергування протягом не більше ніж

10 хв. Однак, відомо, що плівки безпосередньо після конденсації є нерівноважними структурами. У свою чергу структурні дефекти, присутні в зразку безпосередньо після конденсації, можуть істотно вплинути на його термічну стабільність. Тому були отримані плівки, які перед нагріванням до температури розпаду піддавали відпалу при 150°C протягом двох годин. Обрана температура відпалювання була меншою за визначені температури диспергування. Встановлено, що, такий відпал не змінює температуру диспергування плівок Pb/Cu, а температура розпаду плівок міді товщиною 50 нм підвищується до 490°C. Це пояснено тим, що при такому термічному впливі середній розмір кристалітів збільшується, а число потрійних стиків, які мають визначальний вплив на твердофазне диспергування, відповідно, зменшується (рис. 9).

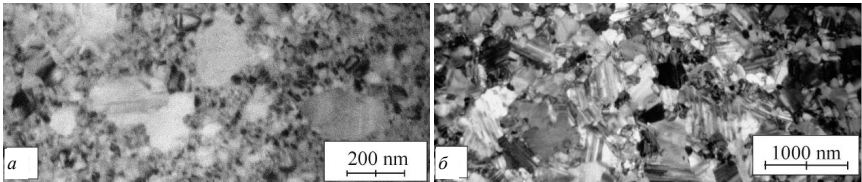


Рис. 9 Характерний вигляд структури плівок Cu до (а) і після (б) відпалювання при температурі 150°C протягом двох годин.

Шляхом дослідження температурної залежності середнього розміру пор і електроопору визначена енергія активації процесів пороутворення в вакуумних конденсатах Cu і Pb/Cu. Для зразків Cu товщиною 50 нм отримане значення енергії активації пороутворення складає близько 1,6 еВ. Цю величину слід ототожнити з енергією активації поверхневої самодифузії міді. Попереднє відпалювання не впливає на отримане значення. Енергія активації пороутворення визначена в системі Pb/Cu виявилася значно меншою і становить близько 0,2 еВ. Суттєво менше значення енергії активації у плівках з шаром свинцю дає можливість пояснити термічне диспергування зразків здійсненням не твердофазної дифузії, а масопереносом через рідку фазу. Растрові електронно-мікроскопічні дослідження плівок Pb/Cu і Cu показали (рис. 10), що середні розміри острівців у площині підкладки, на які розпадаються невідпалені зразки Pb/Cu і Cu, приблизно дорівнюють один одному та складають, для плівок товщиною 50 нм, 0,4 мкм. Однак, коефіцієнт заповнення підкладки плівкою відрізняється і становить 0,6 і 0,35 для Cu і Pb/Cu відповідно. Це вказує на те, що острівці в плівках Pb/Cu, мають більшу висоту. Подальше збільшення температури плівок супроводжується продовженням розпаду острівців, а їх коалесценція не спостерігається. Відсутність коалесценції може бути пояснена полікристалічним характером частинок, на які розпадаються плівки при зазначеному термічному впливі.

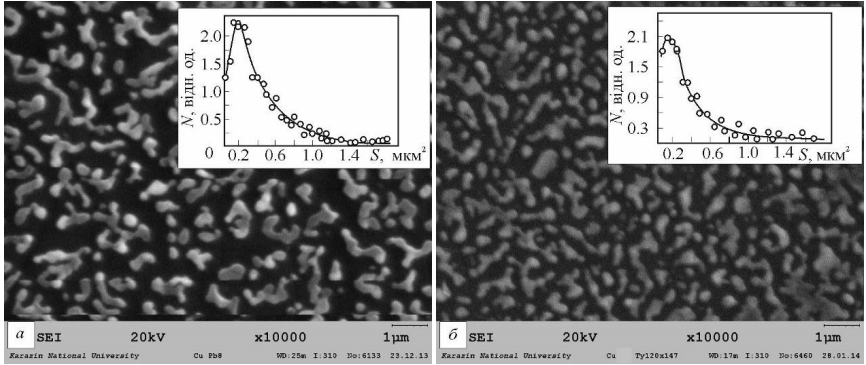


Рис. 10. Характерний вигляд острівцевих ділянок плівок Pb/Cu (а) і Cu (б). На вставках - подано розподіл частинок за розмірами. Зображення відповідають температурам 350°C (а) і 390°C (б).

Спрощення диспергування плівок, що містять рідку фазу свинцю, може бути обумовлено як концентрацією свинцю на границях кристалічних зерен, що спрощує їх зерномежеве проковзування, так і розчиненням міді у розплаві. Це обумовлює необхідність вивчення розчинності міді у свинцю, результати якого викладені в розділі 5.

У розділі 5 «Збільшення розчинності в високодисперсних системах Cu-Pb та Cu-Bi» наведені результати дослідження взаємної розчинності в плівках Pb/Cu і Bi/Cu. Електронно-мікроскопічні зображення таких плівок (рис. 11), свідчать про їх дрібнодисперсну структуру. Це дає підстави очікувати виникнення в них розмірних ефектів розчинності.

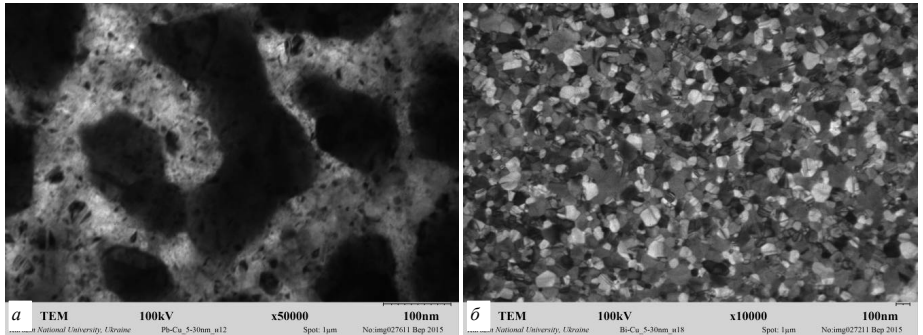


Рис. 11. Електронно-мікроскопічні зображення плівок Pb/Cu (а) і Bi/Cu (б).

Встановлено, що параметри кристалічних ґраток міді і свинцю в контрольних зразках (Cu/C/Pb) змінюються при нагріванні та охолодженні відповідно до величини температурного

розширення компонентів, характерної для масивних зразків. У той же час для плівок Cu/Pb спостерігається систематичне відхилення від величин, яких варто очікувати виходячи з коефіцієнта теплового розширення (рис. 12).

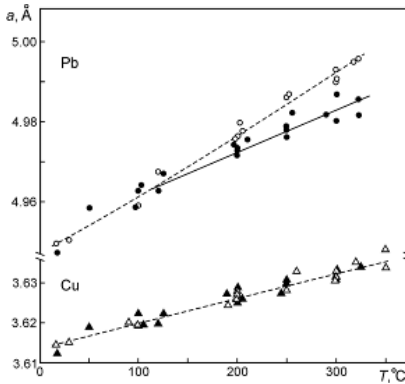


Рис. 12. Залежність параметрів кристалічних ґраток міді і свинцю в плівках Pb/C/Cu (Δ , \circ) і Pb/Cu (\blacktriangle , \bullet) від температури. Пунктирні лінії відповідають теплому розширенню для масивних зразків.

Для кількісної оцінки величини розчинності, згідно з літературними даними, в першому наближенні можна вважати, що для плівок Pb/Cu параметр кристалічної ґратки двокомпонентного розчину змінюється лінійно з концентрацією компонентів. Отримана температурна залежність розчинності в плівках Pb/Cu, наведена на рис. 13.

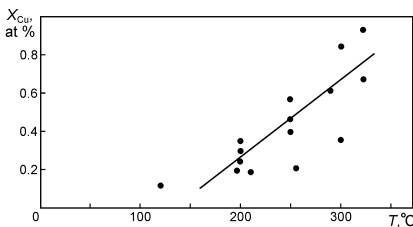


Рис. 13. Залежність розчинності міді в кристалічному свинці від температури в плівках Pb/Cu.

Аналогічне явище спостерігається і в плівках Bi/Cu. Отримане значення розчинності складає 0,9 ат.%, що не може вважатися «знехтовно малим», як це вказується в літературних джерелах, в яких розглядається розчинність компонентів контактної пари Bi/Cu у масивному стані. Варто зазначити, що отримані значення розчинності перевищують евтектичну концентрацію у досліджуваних контактних парах.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішене поставлене наукове завдання, яке полягало у визначенні границь стабільності рідкої фази в багатошарових плівкових системах (Cu/Pb/Cu, Cu/Bi/Cu, Cu/Sn/Cu, Cu/In/Cu, Mo/Pb/Mo, Mo/Bi/Mo, Mo/Sn/Mo, Mo/In/Mo, C/Pb/C, C/Bi/C, C/Sn/C), які є моделлю композитних систем типу «легкоплавка частинка у тугоплавкій матриці» а також

встановленні фізичної суті впливу рідкої фази і кінетики нагрівання на температурну стабільність тонкоплівкових покриттів Cu та Pb/Cu та на розвиток у них дифузійних процесів.

Основні наукові та практичні результати:

1. Вперше з використанням незалежних *in situ* методик визначено температури максимального переохолодження при кристалізації шарів рідкої фази легкоплавких металів: Pb, Bi, Sn і In, що знаходиться між шарами тугоплавких матеріалів: C, Mo або Cu. Підтверджено зв'язок стрибків електричного опору багатшарових плівок із фазовими переходами, які відбуваються у вказаних системах.

2. Вперше показано, що морфологія включень Bi в багатшарових плівках Cu/Bi/Cu і Mo/Bi/Mo впливає на температуру і характер його кристалізації. Так, у тому випадку, коли вісмут в зразку міститься у вигляді єдиної системи включень, його кристалізація носить лавиноподібний характер і відбувається при температурі, близькій до 200°C. У той же час кристалізація вісмуту, який міститься у зразку у вигляді окремих, розрізаних частинок, відбувається в деякому інтервалі температур і завершується при 150°C та 90°C для плівок Cu/Bi/Cu і Mo/Bi/Mo відповідно.

3. Зміна електричного опору багатшарових плівок при фазовому переході легкоплавкого компонента пов'язана зі стрибком питомого електричного опору (Cu/Pb/Cu, Cu/In/Cu, Cu/Sn/Cu, Mo/In/Mo, Mo/Sn, Mo/Pb/Mo), механічними напруженнями в зразках (Cu/Bi/Cu, Mo/Bi/Mo) і контактними ефектами (C/Bi/C, C/Sn/C, C/Pb/C) на поверхні розділу між розплавом та шаром аморфного вуглецю.

4. Показано, що максимальна температура збереження електричної суцільності полікристалічних плівок міді збільшується в разі їх попереднього відпалу. Так відпал плівок міді товщиною 50 нм протягом 2 годин при температурі 150°C збільшує температуру їх переходу в кристалічний стан на 120 K.

5. Вперше встановлено, що плівки Pb/Cu, товщина яких становить 50 нм, на аморфній підкладці, незалежно від кінетики нагрівання, розпадаються на окремі острівці при температурі плавлення свинцю вже тоді, коли його вміст перевищує 3 мас. %.

6. Визначено енергію активації термічного диспергування плівок Cu і Pb/Cu і показано що утворення в плівках рідкого свинцю приводить до зниження її значення.

7. Виявлено істотне збільшення розчинності міді в кристалічних свинцю та вісмуті у високодисперсних плівках Pb/Cu і Bi/Cu порівняно з масивними зразками. Для конденсованих плівок Pb/Cu вперше побудована температурна залежність розчинності міді в кристалічному свинці.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці у наукових фахових виданнях України:

1. Сухов В. Н. Исследование сквозной пористости в плёнках свинца на аморфной углеродной подложке / Сухов В. Н., Дукаров С. В., Чурилов И. Г., **Петрушенко С. И.**, Павлов А. В. // Вісник Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна. Серія Фізика. – 2011. – Т.962. – С.69 – 73.
2. Дукаров С. В. Переохлаждение при кристаллизации висмута в многослойных плёнках Cu-Bi-Cu и C-Bi-C / Дукаров С. В., **Петрушенко С. И.**, Сухов В. Н., Чурилов И. Г. // Фізична інженерія поверхні. – 2013. – Т.11, № 4. – С.345 – 350.
3. Dukarov S. V. Effect of temperature on the pores growth in the polycrystalline films of fusible metals / Dukarov S. V., **Petrushenko S. I.**, Sukhov V. N., Churilov I. G. // Problems of atomic science and technology. – 2014. – V. 1, №89. – P.110 – 114. (Видання входить до міжнародної наукометричної бази Scopus)
4. Dukarov S. V. In situ research on temperature dependence of the lattice parameters of fusible metals in thin Cu-Pb and Cu-Bi films / Dukarov S. V., **Petrushenko S. I.**, Sukhov V. N., Skryl O. I. // Functional materials. – 2016. – V. 23, № 2. – P.218 – 223. (Видання входить до міжнародної наукометричної бази Scopus)
5. **Petrushenko S. I.** Stability limits of the liquid phase in the layered Mo/Pb/Mo, Mo/Bi/Mo and Mo/In/Mo Film Systems / **Petrushenko S. I.**, Dukarov S. V., Sukhov V. N. // Journal of Nano-and Electronic Physics. – 2016. – V.8, №4. – P.4073 – 1. (Видання входить до міжнародної наукометричної бази Scopus)
6. **Петрушенко С. І.** Зростання наскрізних пор і термічне диспергування суцільних полікристалічних плівок міді / **Петрушенко С. І.**, Дукаров С. В., Сухов В. М. // Металлофізика і новішіє технології. – 2016. – Т.38, №10. – С.1351 – 1366. (Видання входить до міжнародної наукометричної бази Scopus)

Наукові праці у зарубіжних наукових фахових виданнях:

7. **Petrushenko S. I.** Formation and thermal stability of liquid phase in layered film systems / **Petrushenko S.I.**, Dukarov S.V., Sukhov V.N. // Vacuum. – 2015. – V.122. – P.208 – 214. (Видання входить до міжнародної наукометричної бази Scopus)
8. **Petrushenko S. I.** Effect of lead on the thermal dispersion of continuous polycrystalline copper films / **Petrushenko S. I.**, Dukarov S. V., Sukhov V. N. // Vacuum. – 2017. – V.142 – P.29 – 36. (Видання входить до міжнародної наукометричної бази Scopus)

Наукові праці апробаційного характеру (тези доповідей на наукових конференціях) за темою дисертації:

9. Образование сквозных пор в конденсированных пленках свинца / В. Н. Сухов, И. Г. Чурилов, **С. И. Петрушенко**, А. В. Павлов // Фізичні явища в твердих тілах : Матеріали Х Міжнародної конференції, 6 – 9 грудня, 2011, Україна. – м. Харків: Видавництво ХНУ імені В.Н. Каразіна. – 2011. – С. 52.
10. Mutual Solubility in Thin Cu-Pb Film / **S. I. Petrushenko**, S. V. Dukarov, V. N. Sukhov, I. G. Churilov // Physics and technology of thin films and nanosystems: ICPTTFN-XV : Proceedings of XV International conference 11–16 May, 2015, Ukraine. – Ivano-Frankivsk. – 2015. – P. 300.
11. Formation of through pores in condensed film of lead, tin and indium / I. G. Churilov, S. G. Kravchenko, S. V. Dukarov, **S. I. Petrushenko** [at. all] // Physics and technology of thin films and nanosystems: ICPTTFN-XIV : Proceedings of XIV International conference 20 – 25 May 2013, Ukraine. – Ivano-Frankivsk. – 2013. – P. 300.
12. Hysteresis of melting-crystallization in multilayer film systems / I. G. Churilov, A. O. Nevgasimov, **S. I. Petrushenko**, V. N. Sukhov // Physics and technology of thin films and nanosystems: ICPTTFN-XIV : Proceedings of XIV International conference 20 – 25 May 2013, Ukraine. – Ivano-Frankivsk. – 2013. – P. 301.
13. Образование сквозных пор в конденсированных пленках свинца, олова и индия / **С. И. Петрушенко**, С. В. Дукаров, В. Н. Сухов, И. Г. Чурилов // Физические свойства металлов и сплавов ФСМиС-VII : Материалы VII Всероссийской научно-технической конференции 11 – 15 октября 2013 г., Россия. – 2013. – Екатеринбург. – С. 157-158.
14. Увеличение растворимости меди в конденсированных пленках свинца / С. В. Дукаров, **С. И. Петрушенко**, А. Л. Самсоник, В. Н. Сухов, [та інш.] // Фізичні явища в твердих тілах : Матеріали XI Міжнародної наукової конференції 3 – 6 грудня 2013 р., Україна. – Харків: Видавництво ХНУ імені В.Н. Каразіна – 2013. – С. 73.
15. Phase transitions and thermal evolution of multilayer films morphology / **S. I. Petrushenko**, A. L. Samsonik, V. N. Sukhov // Physics and technology of thin films and nanosystems: ICPTTFN-XVI : Proceedings of XVI International conference, 15 – 20 May 2017, Ukraine. – Ivano-Frankivsk. – 2017. – P. 38.
16. Solubility in thin Cu-Pb and Cu-Bi films / **S. I. Petrushenko**, V. N. Sukhov, O. I. Skryl // Chemistry, physics and technology of surface : Proceedings of conference, 24 – 25 May 2017, Ukraine. – Kyiv. – 2017. – P. 125.

17. Thermal dispersion of polycrystalline Cu and Cu-Pb films / **S. I. Petrushenko**, V. N. Sukhov, O. O Nevgasimov // Chemistry, physics and technology of surface : Proceedings of conference, 24 – 25 May 2017, Ukraine. – Kyiv. – 2017. – P. 126.

18. Переохолодження легкоплавких металів між шарами більш тугоплавких речовин / С. В. Дукаров, **С. І. Петрушенко**, В. М. Сухов // ЕВРИКА-2017 : Матеріали конференції молодих вчених, 16 – 18 травня 2017, Україна. – Львів. – 2017. – С. D. 4.

19. Розчинність у тонких плівках Cu-Pb і Cu-Bi / **С. І. Петрушенко**, С. В. Дукаров, З. В. Bloshenko, В. М. Сухов // ЕВРИКА-2017 : Матеріали конференції молодих вчених, 16 – 18 травня 2017, Україна. – Львів. – 2017. – С. D. 6.

20. Supercooling During the Crystallization of In and Sn in Copper and Molybdenum Based Multilayer Films / **S. Petrushenko**, Z. V. Bloshenko, O. I. Skryl // Nanomaterials: Applications & Properties (NAP-2017) : Proceedings of the 2017 IEEE 7th International Conference, 10 – 15 September 2017, Ukraine. – Zatocha Part 1. – 2017. – P. 01PCSI13-1 – 01PCSI13-4. (Видання входить до міжнародної наукометричної бази Scopus)

21. Фазові перетворення та температурна еволюція морфологічної структури багат шарових плівок / **С. І. Петрушенко**, С. В. Дукаров, О. Л. Самсонік, В. М. Сухов // ФІЗИЧНІ ЯВИЩА В ТВЕРДИХ ТІЛАХ : Матеріали XIII Міжнародної конференції, 5 – 8 грудня 2017 р. Україна. – Харків: Видавництво ХНУ імені В.Н. Каразіна. – 2017. – С. 66.

22. Термічне диспергування суцільних полікристалічних плівок Cu і Cu-Pb / **С. І. Петрушенко**, В. М. Сухов, С. В. Дукаров, О. Невгасимов // ЕВРИКА-2017 : Матеріали конференції молодих вчених, 16 – 18 травня 2017, Україна. – Львів. – 2017. – С. D8.

Наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації:

23. **Петрушенко С. І.** Переохолодження при кристалізації жидкої фази легкоплавкого компонента в многослойных пленках с различным характером взаимодействия контактных пар / **Петрушенко С. І.**, Дукаров С. В., Сухов В. Н. // Журнал фізики та інженерії поверхні. – 2016. – Т.1, №3. – С.295 – 302.

24. **Petrushenko S. I.** Supercooling during crystallization of fusible metal particles in multilayer “carbon-metal-carbon” films / **Petrushenko S. I.**, Dukarov S. V., Sukhov V. N // Problems of atomic science and technology. – 2016. – V. 104, № 4. – P.118 – 124. (Видання входить до міжнародної наукометричної бази Scopus)

АНОТАЦІЯ

Петрушенко С.І. Фазові перетворення та температурна еволюція морфологічної будови багат шарових плівок, які складаються з шарів легкоплавких металів (Pb, Bi, Sn або In) та більш тугоплавких речовин (С, Мо або Cu). –Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. – Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, Харків, 2018.

Дисертація присвячена визначенню переохолодження при кристалізації шарів рідкої фази легкоплавких металів (Pb, Bi, Sn, In), що знаходяться між шарами більш тугоплавких речовин (С, Мо, Cu), дослідженню термічної стабільності одно- та багат шарових плівок і вивченню розчинності у вакуумних конденсатах.

Визначено величини переохолодження у шаруватих плівкових системах та встановлено, що у випадку плівок Bi/Cu та Bi/Мо температура та характер кристалізації вісмуту (дифузний або лавиноподібний) визначається механізмом його конденсації. Для зразків у яких вісмут конденсовано за механізмом пара-кристал характерна лавиноподібна кристалізація, яка відбувається за відносно невеликих переохолоджень. Кристалізація вісмуту у зразках, в яких його осаджували за механізмом пара-рідина є дифузною та відбувається за менших температур.

Під час дослідження особливостей диспергування плівкових систем визначено енергію активації розпаду плівок легкоплавких металів (Pb, Sn, In) на вуглецевій підкладці яку слід ототожнити з енергію активації самодифузії у зразках. Встановлено, що зародки наскрізних пор, ріст яких власне і забезпечує диспергування зразків, утворюються в плівках ще на етапі конденсації.

Попередній відпал мідних плівок, який здійснюється за температур, що суттєво нижче за ті, які забезпечують розпад плівок на окремі острівці, збільшує термічну стійкість зразків, а додавання до них свинцю (у кількості більше 3 мас. %), забезпечує диспергування плівок Pb/Cu за температури плавлення свинцю. Енергія активації диспергування у плівках Cu/Pb складає лише 0,2 eV, у той час як для плівок міді аналогічна величина дорівнює 1,6 eV. Шляхом *in situ* електронграфічних досліджень в плівках Pb/Cu та Bi/Cu визначено величини розчинності міді у легкоплавкому компоненті. Отриманні значення перевищують величини, відомі для масивних зразків.

Ключові слова: Переохолодження при кристалізації, багат шарові плівки, термічна стабільність, термічне диспергування, поверхнева дифузія, енергія активації дифузії, розмірний ефект розчинності

ABSTRACT

Petrushenko S.I. Phase transitions and temperature evolution of the morphological structure of multi-layer films consisting of layers of low-melting metals (Pb, Bi, Sn or In) and more refractory substances (C, Mo or Cu) – Manuscript.

Thesis for a Candidate Degree in specialty 01.04.07 - solid state physics. - Kharkiv National University named after VN Karazin, Kharkov, 2018.

The thesis is devoted to the determination of supercooling during the crystallization of layers of the liquid phase of low-melting metals (Pb, Bi, Sn, In) located between layers of more refractory substances (C, Mo, Cu), to the study of the thermal stability of single and multilayer films, and to the solubility in vacuum condensates.

The values of supercooling in layered film systems are determined and it is found that in the films Cu / Bi and Mo / Bi the temperature and character of the crystallization of bismuth (diffuse or avalanche) is determined by the mechanism of its condensation. For samples in which bismuth was condensed by the mechanism of vapor-crystal, an avalanche-like crystallization is characteristic. It occurs with relatively small supercoolings. The crystallization of bismuth in samples in which it was deposited by the vapor-liquid mechanism has a diffuse form and occurs at lower temperatures

In the course of the study of the features of the de-wetting of film systems, the activation energies of the decay of fusible metal films (Pb, Sn, In) on a carbon substrate were determined. It should be identified with the activation energy of self-diffusion in the samples. It is established that the germs of through-pores, the growth of which actually provides de-wetting of the samples, are formed in the films even during the condensation stage.

The preliminary annealing of copper films, which is carried out at temperatures substantially lower than those that ensure the decomposition of the films into separate islands, increases the thermal stability of the samples, but the addition of lead (in an amount of more than 3% by weight), ensures the dispersion of Cu/Pb films at a temperature melting of lead. The activation energy of the de-wetting in Pb/Cu films is only 0.2 eV, while for copper films the analogous value is 1.6 eV. By in situ electrochromographic studies in Pb/Cu and Bi/Cu films, copper solubility in the low-melting component was determined. The values obtained exceed the values known for bulk samples.

Keywords: Supercooling during crystallization, multilayer films, thermal stability, de-wetting, surface diffusion, diffusion activation energy, size solubility effect.

CONTRACT

Contract No. 335-18. The undersigned, the Publisher, has received from the author the manuscript of the book "The History of the Ukrainian People" and has accepted it for publication. The author has agreed to publish the book in the journal "The History of the Ukrainian People".

The author has agreed to publish the book in the journal "The History of the Ukrainian People" and has accepted it for publication. The author has agreed to publish the book in the journal "The History of the Ukrainian People".

The author has agreed to publish the book in the journal "The History of the Ukrainian People" and has accepted it for publication. The author has agreed to publish the book in the journal "The History of the Ukrainian People".

The author has agreed to publish the book in the journal "The History of the Ukrainian People" and has accepted it for publication. The author has agreed to publish the book in the journal "The History of the Ukrainian People".

The author has agreed to publish the book in the journal "The History of the Ukrainian People" and has accepted it for publication. The author has agreed to publish the book in the journal "The History of the Ukrainian People".

The author has agreed to publish the book in the journal "The History of the Ukrainian People" and has accepted it for publication. The author has agreed to publish the book in the journal "The History of the Ukrainian People".

Формат 60x84/16. Ум. друк. арк. 0.9. Тир. 100 прим. Зам. № 335-18.
Підписано до друку 25.06.2018. Папір офсетний.

Надруковано з макету замовника у ФОП Бровін О.В.
61022, м. Харків, вул. Трінклера, 2, корп.1, к.19. Т. (057) 758-01-08, (066) 822-71-30
Свідоцтво про внесення суб'єкта до Державного реєстру
видавців та виготовників видавничої продукції серія ДК 3587 від 23.09.09 р.



