

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

*Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису*

Чурілов Ігор Георгійович

УДК 538.975(043.5)

ДИСЕРТАЦІЯ
ОСОБЛИВОСТІ ТЕРМІЧНОГО ВПЛИВУ
НА МОРФОЛОГІЧНІ ЗМІНИ
І МЕХАНІЗМ УТВОРЕННЯ РІДКОЇ ФАЗИ У КОНДЕНСОВАНИХ
ОДНОКОМПОНЕНТНИХ ПЛІВКАХ (РВ, SN, ІN, ВІ)
ТА У БІНАРНИХ ШАРУВАТИХ ПЛІВКАХ (ВІ/SN, РВ/SN, РВ/ІN)

Спеціальність 01.04.07 – Фізика твердого тіла
(фізико-математичні науки)

Подається на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело



І. Г. Чурілов

Науковий керівник – кандидат фізико-математичних наук, старший
науковий співробітник Петрушенко Сергій Іванович

Суми – 2024

АНОТАЦІЯ

Чурілов І. Г. Особливості термічного впливу на морфологічні зміни і механізм утворення рідкої фази у конденсованих однокомпонентних плівках (Pb, Sn, In, Bi) та у бінарних шаруватих плівках (Bi/Sn, Pb/Sn, Pb/In). – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла (фізико-математичні науки). – Міністерство освіти і науки України Сумський державний університет, Суми, 2024.

Метою дисертаційної роботи є вирішення наукового завдання, яке полягає у визначенні особливостей утворення рідкої фази, а також з'ясуванні особливостей морфологічних змін, що відбуваються за участі рідкої фази у одношарових полікристалічних плівках металів (Sn, Bi, Pb, In) та шаруватих бінарних плівках (Bi/Sn, Pb/Sn, Pb/In).

Зразки для досліджень особливостей плавлення нанокристалічних структур (внутрішнього розмірного ефекту) та отримання концентраційної залежності кінетичних параметрів отримували конденсацією компонентів у високому вакуумі на погано змочувані підкладки. Плівки, призначені для визначення особливостей їх диспергування, конденсували на підкладку, речовина якої визначалася завданнями експерименту. Застосування методів змінного складу, змінного стану та їх комбінації дає можливість отримувати великій набір зразків, що були препаровані в однакових умовах, проте відрізняються заданим параметром. Дослідження зразків проводили з використанням растрової електронної та оптичної мікроскопії. Для аналізу отриманих зображень використовувалося програмне забезпечення, розроблене співавторами здобувача.

Варто відзначити, що розмірні ефекти температури плавлення були передбачені більше ста років тому, та експериментально спостерігалися ще у середині минулого століття. Проте, на сьогоднішній час увагу дослідників привертають нанокompatитні структури, які будучи фактично масивними

зразками, завдяки внутрішній нанобудові демонструють унікальні властивості, які прийнято називати внутрішніми розмірними ефектами. Природа таких явищ не може бути прямо ототожнена з розмірними ефектами, що спостерігаються на розрізаних частинках. На сьогодні вона визначена ще не повністю.

У той же час внутрішні розмірні ефекти, які, відповідно до виконаних досліджень, зокрема, забезпечують утворення рідкої фази при температурі, нижчій за рівноважну температуру плавлення, мають суттєвий вплив на умови збереження суцільності вакуумних конденсатів та на особливості диспергування плівок. У свою чергу, питання термічної стабільності є надзвичайно важливими для сучасної електроніки, яка потребує створення тонких, надійних та подекуди багатокomпонентних функціональних шарів.

З іншого боку, необхідно відзначити, що термічне диспергування суцільних плівок багатьма дослідниками розглядається як перспективний метод створення впорядкованих функціональних масивів. Так на сьогодні одно- та багатокomпонентні впорядковані масиви, завдяки прояву колективних ефектів (зокрема плазмонного резонансу) розглядаються у контексті можливості широкого прикладного застосування: від біологічних сенсорів до функціональних компонентів відновлюваної енергетики.

У зв'язку з тим, що вакуумні методи можуть забезпечувати високу хімічну чистоту зразків, атомарний контакт між шарами та відтворюваність результатів, саме їх використання часто є доцільним для проведення наукових досліджень, спрямованих на вивчення особливостей утворення впорядкованих масивів. Завдяки процесам, що обумовлюють диспергування плівки речовини, такі структури можуть формуватися безпосередньо під час відпалу плівок, а дослідження кінетики їх утворення дає можливість відповісти на актуальні загальнонаукові та прикладні питання.

Враховуючи викладене вище, обрана тема дослідження є актуальною, а запропонований план роботи є необхідним для успішного виконання поставленого наукового завдання.

Структура обраного плану досліджень, який передбачає вивчення особливостей утворення рідкої фази та дослідження процесів термічного диспергування полікристалічних плівок, які у вихідному стані були суцільними, зумовлена ключовою роллю рідкої фази (термодинамічно рівноважної, тієї, що виникла за рахунок розмірних ефектів, або метастабільної) у процесі формування впорядкованих масивів.

У дисертації розв'язана поставлена наукова задача, яке полягає у визначенні особливостей утворення рідкої фази у одношарових полікристалічних плівках металів (Sn, Bi, Pb, In) та в багатошарових бінарних зразках (плівки Bi/Sn, Pb/Sn, Pb/In).

Основні наукові та практичні результати:

1. Встановлено, що пори, зростання яких забезпечує перетворення початково суцільної полікристалічної плівки в острівцеву, утворюються на потрійних стиках ще при конденсації, тобто до початку відпалювання.

2. Уперше експериментально встановлено, що наявність кінцевого температурного інтервалу плавлення в полікристалічних плівках Pb, Sn, In, Bi та Bi/Sn, Pb/Sn, є проявом дії внутрішнього розмірного ефекту.

3. Показано, що розмірні ефекти, пов'язані з внутрішніми границями, які зникають при плавленні, можна кількісно описати виходячи з тих самих міркувань, що і для розмірних ефектів, зумовлених зміною поверхневої енергії при плавленні малих частинок.

4. Показано, що енергетичними чинниками початку утворення рідкої фази в одношарових плівках Pb, Sn, In, Bi та бінарних системах Bi/Sn і Pb/Sn є енергія міжзеренних та міжфазних меж.

5. Уперше шляхом порівняльного аналізу масивів частинок, що утворюються при плавленні плівок олова, які конденсовані за механізмом пара-кристал, та тих, що виникають внаслідок конденсації безпосередньо у рідку фазу, розкрито механізми морфологічної еволюції плівок різної товщини. Встановлено, що для плівок, які конденсовані у рідку фазу, характерні великі коефіцієнти заповнення. Для розплавлених плівок, що

конденсовані у тверду фазу, такі коефіцієнти спостерігаються при деякій масовій товщині, меншій за критичну.

Результати роботи поглиблюють існуючі загальнонаукові уявлення щодо механізму твердо фазного розпаду плівок, суцільних у вихідному стані, та є корисними для прогнозування термічної стабільності при розробці функціональних шарів сучасної нанoeлектроніки.

Результати стосовно внутрішнього розмірного ефекту, який спостерігається у фактично масивних зразках, розширюють теоретичні уявлення про механізми еволюції морфології плівок під час їх диспергування та про вплив міжзеренних і міжфазних меж на особливості фазових перетворень у нанокристалічних структурах.

Отримані результати щодо впорядкування речовини, та умов, що впливають на зміну морфології шарів при їх диспергуванні та при конденсації речовини у рідку фазу, можуть бути використані при розробці технологій формування функціональних наномасивів, які є складовою частиною фото каталітичних генераторів, сенсорів, термоелементів тощо.

За темою дисертації здобувачем у співавторстві опубліковано 22 наукові праці, серед яких 2 розділи у монографіях, опублікованих у Springer Nature, 10 статей (4 – у журналах, що індексуються у Scopus 5 – у фахових наукових журналах України, 1 – яка додатково відображає результати роботи), 10 тез доповідей на наукових конференціях.

Дисертаційна робота складається з вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел та 1 додатку. Зміст досліджень викладено на 125 сторінках, включаючи 60 рисунків, обсяг основного тексту складає 100 сторінок. Список використаних джерел, викладений на 20 сторінках містить 171 бібліографічне найменування.

Ключові слова: внутрішній розмірний ефект, плавлення плівок, масиви що самовпорядковуються, термічне диспергування, гістограми розподілу, коефіцієнт заповнення підкладки плівкою, надлишкова енергія

ABSTRACT

Churilov I. G. Peculiarities of thermal influence on morphological changes and mechanism of liquid phase formation in condensed single-component films (Pb, Sn, In, Bi) and in binary layered films (Bi/Sn, Pb/Sn, Pb/In) - Qualifying scientific paper, manuscript.

The thesis for the scientific degree of the candidate of physical and mathematical sciences by speciality 01.04.07 – solid state physics. Sumy State University, Sumy, 2024.

The purpose of the dissertation is to solve the scientific problem, which is to determine the peculiarities of the formation of the liquid phase, as well as to clarify the peculiarities of morphological changes that occur with the participation of the liquid phase in single-layer polycrystalline films of metals (Sn, Bi, Pb, In) and layered binary films (Bi/Sn, Pb/Sn, Pb/In).

Samples for studying the melting characteristics of nanocrystalline structures (inner size effect) and determining the concentration dependence of kinetic parameters were prepared by condensation of the components in a high vacuum on poorly wetted substrates. Films intended for determining the peculiarities of their dispersion were condensed on a substrate whose substance was determined by the objectives of the experiment. The methods of variable composition, variable state, and their combination make it possible to obtain a large set of samples that were prepared under the same conditions but differ in a given parameter. The samples were examined using scanning and optical microscopy. The software developed by the applicant's co-authors was used to analyze the images.

It is worth noting that the size effects of the melting point were predicted more than a hundred years ago and experimentally observed in the middle of the last century. Today, however, researchers are attracted to nanocrystalline structures, which, being actually massive samples, display unique properties due to their internal nanostructure, commonly referred to as inner size effects. The nature of such phenomena differs significantly from the size effects observed on separated particles. To date, it has not been understood fully .

At the same time, inner size effects, which, in particular, ensure the formation of the liquid phase at a temperature below the equilibrium melting point, have a significant impact on the conditions for maintaining the continuity of vacuum condensates and on the features of film de-wetting. In turn, thermal stability issues are extremely important for modern electronics, which requires the creation of thin, reliable, and sometimes multicomponent functional layers.

On the other hand, it should be noted that thermal de-wetting of continuous films is used by many researchers as a perspective method for creating ordered functional arrays. Thus, today, single- and multi-component ordered arrays, due to the manifestation of collective effects (in particular, plasmon resonance), are considered in the context of the ability to extremely wide applications: from biological sensors to functional components of alternative energy

Due to the fact that vacuum methods can ensure high chemical purity of samples, atomic contact between layers, and reproducibility of results, they are extremely promising for scientific research aimed at studying the peculiarities of the formation of ordered arrays. Due to the processes that cause the de-wetting of a substance film, such structures can be formed directly during the annealing of the films, and the study of the kinetics of their formation makes it possible to provide answers to topical general scientific and applied questions.

In view of the above, the chosen research topic is relevant, and the proposed work plan is necessary for the successful completion of the research problem.

The structure of the chosen research plan, which involves studying the peculiarities of the formation of the liquid phase and investigating the processes of thermal de-wetting of polycrystalline films that were solid in the initial condition, is due to the essential role of the liquid phase (thermodynamically equilibrium, the one that arose due to size effects, or metastable) in the formation of ordered arrays.

The dissertation solves the scientific problem, which is to determine the peculiarities of liquid phase formation in single-layer polycrystalline films of metals (Sn, Bi, Pb, In) and in multilayer binary samples (Bi/Sn, Pb/Sn, Pb/In films).

The main scientific and practical results:

1. It was found that the pores, whose growth ensures the transformation of an initially continuous polycrystalline film into an island film, are formed at the triple joints during condensation, i.e. before the start of annealing.

2. For the first time, it was experimentally determined that the presence of a terminal melting temperature interval in polycrystalline films of Pb, Sn, In, Bi and Bi/Sn, Pb/Sn, is a manifestation of the inner size effect.

3. It is shown that the size effects associated with inner boundaries that disappear during melting can be quantitatively explained on the same basis as for the size effects caused by changes in surface energy during melting of small particles.

4. It has been shown that the energy of grain boundaries and interfacial boundaries are the energy factors of the liquid phase formation in single-layer films of Pb, Sn, In, Bi and binary systems Bi/Sn and Pb/Sn.

5. The mechanisms of morphological evolution of tin films of various thicknesses were investigated for the first time by a comparative analysis of particle arrays formed during the melting of tin films condensed by the paracrystalline mechanism and those resulting from condensation directly into the liquid phase. It was found that the films condensed into the liquid phase are typical of large filling factors. For molten films condensed into the solid phase, such coefficients are observed at a specific mass thickness less than the critical one.

The results of the work expand the existing general scientific understanding of the mechanism of solid-phase de-wetting of films that are continuous in the initial condition and are useful for predicting thermal stability in the development of functional layers of modern nanoelectronics.

The results on the internal size effect observed in actually massive samples further extend the theoretical knowledge of the mechanisms of film morphology evolution during de-wetting and the influence of inter-grain and interfacial boundaries on the peculiarities of phase transformations in nanocrystalline structures.

The obtained results on the ordering of the substance and the conditions affecting the morphology of the layers during their de-wetting and condensation of

the substance into the liquid phase can be used in the development of technologies for the formation of functional nanoarrays, which are an integral part of photocatalytic generators, sensors, thermocells, etc.

The subject of the dissertation research by the applicant co-authored 22 scientific papers, including 2 chapters in monographs published in Springer Nature, 10 articles (4 in journals indexed in Scopus, 5 in professional scientific journals of Ukraine, 1 that additionally reflects the results of the work), 10 abstracts at scientific conferences.

The dissertational work consists of an introduction, 5 chapters, conclusion, list of sources used and 1 appendix. The content of the research is presented on 125 pages, including 60 figures, the main text is 100 pages. The list of references, which is 20 pages long, includes 171 bibliographic references.

Keywords: inner size effect, film melting, ordered arrays, thermal de-wetting, density histogram, film filling factor of substrate, excess energy

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВОЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Розділи монографій:

1. Petrushenko S.I. Effect of Temperature on the Growth of Pores in Binary Bi/Sn Films / S.I. Petrushenko, S.V. Dukarov, Z.V. Bloshenko, **I.G. Churilov**, V.N. Sukhov // *Advances in Thin Films, Nanostructured Materials, and Coatings, Lecture Notes in Mechanical Engineering*. – 2019. – P. 159 – 168. (Scopus) *(Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експерименту, обговоренні та тлумаченні результатів)*.
2. Dukarov S.V. Thermal Dispergation of Pb-In Alloys Films on the Molybdenum Substrate / S.V. Dukarov, S.I. Petrushenko, **I.G. Churilov**, A.O. Lyalka, Z.V. Bloshenko, V.N. Sukhov // *Microstructure and Properties of Micro- and Nanoscale Materials, Films, and Coatings (NAP 2019)*. Springer Proc. In Physics. – 2020. – Vol. 240. – P. 379 – 388. (Scopus) *(Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експерименту, обговоренні та тлумаченні результатів)*.

Наукові праці в зарубіжних спеціалізованих виданнях, які індексуються в міжнародних наукометричних базах:

3. Dukarov S.V. Effect of temperature on the pores growth in the polycrystalline films of fusible metals / S.V. Dukarov, S.I. Petrushenko, V.N. Sukhov, **I.G. Churilov** // *Problems of atomic science and technology*. – 2014. – Vol. 1, № 89. – P. 110 – 114. (Scopus) *(Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експерименту, обговоренні та тлумаченні результатів)*.
4. Petrushenko S.I. Inner size effect in the polycrystalline metal films of fusible metals / S.I. Petrushenko, S.V. Dukarov, V.N. Sukhov, **I.G. Churilov** // *Journal of Nano- & Electronic Physics*. – 2015. – Vol. 7, № 2, – P. 02033. (Scopus) *(Особистий внесок здобувача: формулювання завдання, проведення експерименту, участь в обговоренні та тлумаченні результатів, написання статті)*.

5. Dukarov S.V. Inner Size Effect in Layered Films with Eutectic Interaction of Components /, S.I. Petrushenko, V.N. Sukhov, **I.G. Churilov**, A.L. Samsonik, O.I. Skryl // Acta Physica Polonica A. – 2018. – Vol. 133, № 5. – P. 1186 – 1190. (Scopus) *(Особистий внесок здобувача: проведення експерименту, участь в обговоренні та тлумаченні результатів, написання статті).*

6. Dukarov S.V. Formation of Island Structures During Melting Process of Tin Films on Amorphous Carbon Substrate / S.V. Dukarov, S.I. Petrushenko, V.M. Sukhov, **I.G. Churilov** // Metallophysics and Advanced Technologies. – 2019. – Vol. 41, № 4. – P. 445 – 459. (Scopus) *(Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експерименту, обговоренні та тлумаченні результатів).*

Наукові праці у наукових фахових виданнях України:

7. Дукаров С.В. Особенности плавления металлических пленок на несмачиваемых поверхностях / С.В. Дукаров, В.М. Сухов, **І.Г. Чурілов** // Вісник Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна. Серія «Фізика». – 2009, № 865. – С. 77 – 80. *(Особистий внесок здобувача: формулювання завдання, проведення експерименту, участь в обговоренні та тлумаченні результатів, написання статті).*

8. Сухов В.М. Исследование сквозной пористости в плёнках свинца на аморфной углеродной подложке/ В.М. Сухов, С.В. Дукаров, **І.Г. Чурілов**, С.І. Петрушенко, А.В. Павлов // Вісник Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна. Серія Фізика. – 2011, № 962. – С. 69 – 73. *(Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експерименту, обговоренні та тлумаченні результатів).*

9. Дукаров С.В. Плавление поликристаллических плёнок свинца и висмута на аморфных углеродных подложках / С.В. Дукаров, В.М. Сухов, **І.Г. Чурілов**, С.І. Петрушенко, А.В. Павлов // Фізична інженерія поверхні. – 2012. – Т. 10, № 4. – С. 423 – 429. *(Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експерименту, обговоренні та тлумаченні результатів).*

10. Дукаров С.В. Переохлаждение при кристаллизации висмута в многослойных плёнках Cu-Bi-Cu и C-Bi-C / С.В. Дукаров, С.І. Петрушенко, В.М. Сухов, **І.Г. Чурилов** // Фізична інженерія поверхні. – 2013. – Т. 11, № 4. – С. 345 – 350. *(Особистий внесок здобувача: участь у обговоренні та тлумаченні результатів).*

11. Churilov I.G. Morphological structure of the Pb island films melted on the Ta layer surface / **I.G. Churilov**, O.O. Nevgasimov, S.I. Petrushenko, S.V. Dukarov, V.M. Sukhov // The journal of V.N. Karazin Kharkiv National University. Series “Physics” – 2023 – Iss. 38, p. 7-14. *(Особистий внесок здобувача: формулювання завдання, проведення експерименту, участь в обговоренні та тлумаченні результатів, написання статті)*

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

12. Petrushenko S.I. 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: 11–16 May 2015, abstracts. – Ivano-Frankivsk, 2015. – P. 300. *(Особистий внесок здобувача: формулювання завдання, проведення експерименту, участь в обговоренні та тлумаченні результатів, заочна участь).*

13. Dukarov S.V. Inner size effect in Bi-Sn and Sn-Pb films / S.V. Dukarov, S.I. Petrushenko, V.N. Sukhov, **I.G. Churilov** // Physics and technology of thin films and nanosystems: ICPTTFN-XVI: 15–20 May 2017, abstracts. – Ivano-Frankivsk, 2017. – P. 276. *(Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експерименту, участь в обговоренні та тлумаченні результатів, виступ із стендовою доповіддю).*

14. Чурилов І.Г. Внутренний размерный эффект в бинарных пленочных системах / **И.Г. Чурилов**, С.В. Дукаров, С.І. Петрушенко, В.Н. Сухов // Сенсорна електроніка і мікросистемні технології: VIII Міжнародна науково-технічна конференція, 28 травня – 1 червня 2018,

тези доп. — Одеса, 2018. – С. 65. *(Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експерименту, участь в обговоренні та тлумаченні результатів, підготовка презентації, виступ перед учасниками конференції на пленарному засіданні секції).*

15. Dukarov S.V. Creation of Self-Organizing Nanoparticle Arrays by Thermal Dispergation of Continuous Film / S.V. Dukarov, S.I. Petrushenko, **I.G. Churilov**, G.O. Orlov, V.N. Sukhov // International Freik Conference on the Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems: ICPTTFN-XVII, 20–25 May 2019, abstracts. – Ivano-Frankivsk, 2019. – P. 25. *(Особистий внесок здобувача: формулювання завдання, проведення експерименту, участь в обговоренні та тлумаченні результатів, підготовка презентації, виступ перед учасниками конференції на пленарному засіданні секції).*

16. Dukarov S.V. Formation of nanoparticle array by melting of continuous tin films on carbon substrate // S.V. Dukarov, S.I. Petrushenko, **I.G. Churilov**, O.O. Bulgakova, V.N. Sukhov / Nanotechnologies and Nanomaterials: 7th International Conference NANO-2019, 27–30 August 2019. abstracts. – Lviv, 2019. – С. 639. *(Особистий внесок здобувача: формулювання завдання, проведення експерименту, участь в обговоренні та тлумаченні результатів, заочна участь).*

17. Petrushenko S.I. Thermal dispergation of Pb-In alloys films on the molybdenum substrate // S.I. Petrushenko, S.V. Dukarov, Z.V. Bloshenko, **I.G. Churilov**, A.O. Lyalka, V.N. Sukhov / Applications & Properties: 9th IEEE International Conference on Nanomaterials, 15–20 Sep 2019, abstracts. – Odesa. – С. 01ТА34. *(Особистий внесок здобувача: формулювання завдання, проведення експерименту, участь в обговоренні та тлумаченні результатів, заочна участь).*

18. Чурілов І.Г. Дослідження плавлення та термічного диспергування одно- та двохкомпонентних плівок. // **І.Г. Чурілов**, С.В. Дукаров, С.І. Петрушенко, В.М. Сухов / Фізичні явища в твердих тілах: ХІУ Міжнародна наукова конференція, 3–6 грудня 2019, тези доп. – Харків. –

С. 100. *(Особистий внесок здобувача: формулювання завдання, проведення експерименту, участь в обговоренні та тлумаченні результатів, підготовка презентації, виступ перед учасниками конференції на пленарному засіданні секції)*

19. Дукаров С.В. Термічне диспергування плівок сплавів In-Pb на молібденовій підкладці. // С.В. Дукаров, А.О. Лялька, **І.Г. Чурілов**, С.І. Петрушенко, В. М. Сухов / Фізичні явища в твердих тілах: XIV Міжнародна наукова конференція, 3 – 6 грудня 2019, тези доп. – Харків. – С. 101. *(Особистий внесок здобувача: формулювання завдання, проведення експерименту, участь в обговоренні та тлумаченні результатів, заочна участь)*.

20. Dukarov S.V. Formation of liquid fase during annealing of single- and multilauer vacuum condensate / S.V. Dukarov, S.I. Petrushenko, **I.G. Churilov**, O.O. Bulgakova, V.N. Sukhov // Proceedings of Ukrainian Conference with International participation "Chemistry, Physics and Technology of Surface" dedicated to the 90th birthday of Aleksey Chuiko, Academician of NAS of Ukraine – Kyiv, 2020. – P. 141. *(Особистий внесок здобувача: формулювання завдання, проведення експерименту, участь в обговоренні та тлумаченні результатів, підготовка презентації. Виступ перед учасниками конференції на пленарному засіданні секції)*.

21. Петрушенко С.І. Переохолодження, розмірні ефекти та явища самоорганізації у вакуумних конденсатах металів та сплавів / С.І. Петрушенко, С.В. Дукаров, **І.Г. Чурілов**, В.М. Сухов // Information technologies: science, engineering, technology, education, health – Харків, 2022. – P. 209. *(Особистий внесок здобувача: участь в обговоренні та тлумаченні результатів, заочна участь)*.

**Наукові праці, які додатково відображають наукові результати
дисертації:**

22. Сухов В.Н., Внутренний размерный эффект плавления в слоистых пленочных системах эвтектического типа / В.Н. Сухов, **И.Г. Чурилов** // Адгезия расплавов и пайка материалов, 2008, N 41. – С. 9–14. *(Особистий внесок здобувача: формулювання завдання, проведення експерименту, участь в обговоренні та тлумаченні результатів, написання статті)*

Під час роботи над науковими працями [4, 7, 9, 14, 15], які присвячено внутрішньому розмірному ефекту у полікристалічних плівках металів та їх твердофазному диспергуванню, здобувач забезпечив виготовлення та удосконалення технологічної оснастки експериментального та дослідницького обладнання, брав участь в отриманні зразків, консультував своїх колег з приводу особливостей вакуумного експерименту, та брав участь у обговоренні текстів статей. У наукових працях [5, 13, 14, 22], що присвячені внутрішньому розмірному ефекту у бінарних системах автор особисто отримав зразки, та приймав участь у їх електронно-мікроскопічному дослідженні. Внесок здобувача в підготовку тексту роботи [22] є визначальним.

У роботах [11, 22] у яких наводяться результати дослідження твердофазного диспергування при плавленні бінарних систем, внесок автора полягає у самостійному отриманні зразків, вирішені складних технічних питань пов'язаних з забезпеченні можливістю електронно-мікроскопічних досліджень, пошуку літературних джерел та дієвій участі у роботі над текстами статей та доповідей.

Внесок здобувача у роботах [2, 3, 6, 8, 9, 11, 12, 15, 16, 17, 18, 19, 20] в яких наведено результати дослідження структур ,що впорядковуються, та які утворюються під час плавлення відпочатку суцільних плівок, полягає у виготовленні графічного матеріалу, пошуку літературних джерел, підготовці тексту доповіді [18] та участі у обговоренні результатів.

Під час підготовки наукових праць [10, 21] у яких наведено результати досліджень особливостей морфологічної будови вакуумних конденсатів, осаджених у переохолоджену рідку фазу, автор самостійно отримав зразки, виконав їх електронно-мікроскопічне дослідження та брав визначальну участь у підготовці тексту публікацій.

Результати спільних наукових праць [3, 8, 10, 12] були частково використані у дисертації Петрушенка С. І. «Фазові перетворення та температурна еволюція морфологічної будови багатошарових плівок, які складаються з шарів легкоплавких металів (Pb, Bi, Sn або In) та більш тугоплавких речовин (C, Mo або Cu).» За темою дисертації здобувачем у співавторстві опубліковано 22 наукові праці, з яких 2 розділу у монографіях, опублікованих у Springer Nature, 10 статей (4 – у журналах, що індексуються у Scopus 5 – у фахових наукових журналах України, 1 – яка додатково відображає результати роботи), 10 тез доповідей на наукових конференціях.

Дисертаційна робота складається із вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел та 1 додатку. Зміст досліджень викладено на 125 сторінках, включаючи 60 рисунків, обсяг основного тексту складає 100 сторінок. Список використаних джерел, викладений на 20 сторінках містить 171 бібліографічне найменування.

ЗМІСТ

	стр.
АНОТАЦІЯ	2
СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВОЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ	10
ЗМІСТ	18
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ.....	20
ВСТУП	22
РОЗДІЛ 1 ПЛАВЛЕННЯ ТА ТЕРМІЧНА СТАБІЛЬНІСТЬ ПЛІВКОВИХ СТРУКТУР. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД.....	32
1.1 Розмірний ефект температури плавлення.....	32
1.2 Прикладне використання наномасивів	34
1.3 Термічне диспергування вакуумних конденсатів.....	36
1.4 Участь рідкої фази в диспергування плівок	41
1.5 Морфологічний критерій як засіб визначення фазового стану.....	43
1.6 Висновки до розділу 1	45
РОЗДІЛ 2 ОБ'ЄКТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА МЕТОДИ ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТІВ	47
2.1 Об'єкти дослідження.....	47
2.2 Вакуумні системи.....	48
2.3 Метод кварцового резонатора	50
2.4 Методи препарування зразків.....	50
2.5 Електронно-мікроскопічні дослідження плівок і цифрова обробка отриманих зображень	54
2.6 Метод відколу.....	56
Висновки до розділу 2	58
РОЗДІЛ 3 ТВЕРДОФАЗНЕ ДИСПЕРГУВАННЯ ПЛІВОК, СУЦІЛЬНИХ У ВИХІДНОМУ СТАНІ.....	59
3.1 Термічне диспергування однокомпонентних плівок	59
3.2 Твердофазне диспергування бінарних плівок.....	65
Висновки до розділу 3	69

РОЗДІЛ 4 ВНУТРІШНІЙ РОЗМІРНИЙ ЕФЕКТ І ПЛАВЛЕННЯ ПЛІВОК...	71
4.1. Плавлення однокомпонентних плівок	71
4.2. Внутрішній розмірний ефект у шаруватих бінарних плівках	85
Висновки до розділу 4	93
РОЗДІЛ 5 ПРОЦЕСИ ВПОРЯДОВУВАННЯ, ЯК ЗАСІБ СТВОРЕННЯ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ МАСИВІВ	95
5.1. Термічне диспергування плівок металів на вуглеці	95
5.2. Термічне диспергування плівок металів на металевих підкладках	107
5.3 Структури, що формуються при конденсації речовини в рідку фазу ..	115
Висновки до розділу 5	118
ВИСНОВКИ.....	120
ПРИМІТКА	123
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	124
ДОДАТОК 1.....	144

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ

T_g – температура плавлення матеріалу;

EDX – енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія;

$NM1, NM2$ - магніторозрядні насоси

NL – пластинчасто-роторний насос

CV - вакуумна камера

BL - пастка

$PT1, PT2$ - термонарні датчики тиску

PA – іонізаційний датчик тиску

ρ^{Quartz} – густина кварцу;

f_0 – резонансна частота кварцу;

S_0 – площа електродів, нанесених на поверхню кварцу;

F – частотна стала для робочої кристалографічної площини;

ρ_m – густина конденсованого металу;

θ – крайовий кут змочування

H – висота частинки

d – радіус основи частинки

r - середній розмір пор

D – коефіцієнт дифузії

Ω – атомарний об'єм

σ – питома поверхнева енергія

L – середня довжина межі пори

R_c – середній розмір кристалітів

h – товщина плівки

T_s - межа плавлення

T_d - межа диспергування

N – кількість кристалітів, площа яких потрапляє в крок побудови гістограми

A – площа поверхні об'єкта

R - характерний розмір зерна

$\Phi(\theta)$ – геометричний показник, що визначає об'єм сферичного сегмента з кутом θ біля основи

f – надлишкової енергії

BSE – режим роботи растрового електронного мікроскопа з реєстрацією зворотньо-розсіяних електронів;

SE – режим роботи растрового електронного мікроскопа з реєстрацією вторинних електронів.

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження. Тенденцією у розвитку сучасних технологій є мініатюризація конструкційних елементів, яка приводить до того, що розмірні ефекти на сьогодні стали важливим чинником, який необхідно враховувати при створенні електронних пристроїв та приладів. Наприклад, згідно з [1, 2, 3, 4] розмірні ефекти температури плавлення суттєво змінюють властивості зразка, характерний розмір якого становить менш ніж 15 нм. Оскільки характерний розмір активних елементів при виробництві напівпровідникових пристроїв зменшився до десятка нанометрів, врахування проявів розмірних ефектів є критичним для практичного використання. У той же час дослідження розмірних ефектів, які спостерігаються у вільних частинках, почалося ще на початку минулого століття [5] і на теперішній час ці ефекти вивчені досить добре. Однак надзвичайно перспективними з прикладної точки зору є дослідження нанокристалітних структур, які є фактично масивними зразками, нанорозмірний характер яких обумовлений їх внутрішньою будовою. Наприклад, важливим об'єктом дослідження є структури типу «частинка в матриці» [6, 7], для дослідження яких зручно використовувати модельні об'єкти, наприклад, багат шарові полікристалічні плівки [8, 9, 10].

Загальною рисою полікристалів з нанометровим розміром зерна є існування великої кількості меж, з якими закономірно пов'язана надлишкова енергія. Це істотно ускладнює дослідження розмірних ефектів у подібних структурах, про результати дослідження яких в літературі є лише окремі відомості [11]. У той же час значний внесок надлишкової енергії, яка пов'язана з наявними в нанокристалічних структурах межами, може приводити до того, що розмірні ефекти будуть спостерігатися навіть у досить масивних структурах. Таким чином, вивчення внутрішніх розмірних ефектів дає можливість не тільки отримати нову інформацію про унікальні явища, які

обумовлені внутрішньою взаємодією між фазами та кристалітами, але є необхідним і для вирішення багатьох прикладних завдань.

Поряд з розмірними ефектами плавлення важливим явищем можна назвати термічну деградацію функціональних шарів. Зазвичай цей процес полягає у диспергуванні відпочатку суцільних плівок, що відбувається під дією температури. Інтенсивність цих процесів зростає із зменшенням характерного розміру зразка. Це обмежує можливість подальшої мініатюризації компонентів при збереженні прийнятної надійності кінцевих пристроїв. У той же час диспергування плівок є досить складним процесом, висока інтенсивність якого у тонких плівках визначається не тільки малою масою речовини, масоперенесення якої необхідно забезпечити для порушення суцільності шару, а також розмірною залежністю коефіцієнта дифузії, величина якого в тонких плівках може зростати на багато порядків [12, 13, 14].

Ще більш складними стають процеси диспергування, якщо поряд із кристалічною фазою у зразку присутня рідка фаза. У праці [15] було показано, що навіть невелика кількість свинцю, який присутній у полікристалічній плівці міді, різко інтенсифікує процеси її диспергування. У праці [16] показано, що електричний опір плівок Pb/Ag різко та необоротньо зростає при їх нагріванні до температури плавлення свинцю. Це може свідчити про те, що утворення рідкої фази спрощує процеси масоперенесення у вакуумних конденсатах.

Таким чином, розширення наявних наукових знань щодо явищ твердофазного термічного диспергування має важливе значення для вирішення актуальних завдань сучасних технологій.

Необхідно відзначити, що вирішення багатьох прикладних задач пов'язано з використанням ефектів плазмонного резонансу та інших явищ колективної взаємодії, які спостерігаються у масивах металевих частинок. Такі структури знаходять застосування у виготовленні наносенсорів та в альтернативній енергетиці. Для промислового створення наномасивов

широкого поширення набули хімічні методи [17]. Однак деякі обмеження, що притаманні такому підходу, ускладнюють застосування зразків, отриманих з використанням хімічних методів, для вивчення фундаментальних фізичних властивостей наномасивів.

У цьому випадку досить перспективними є вакуумні методи, які дають можливість звести до незначного рівня вплив сторонніх домішок. Крім того, завдяки тому, що вакуумна конденсація створює умови для формування окремих частинок на підкладці, вона дає можливість відмовитись від використання стабілізаторів, необхідних для отримання зразків хімічними методами.

Найпростіші вакуумні методи засновані на термічному диспергуванні вакуумних конденсатів, суцільних у вихідному стані. Таке диспергування може відбуватися у твердій або в рідкій фазі [18, 19]. При правильній організації експерименту, завдяки процесам впорядкування у цьому випадку вдається отримати масиви частинок, розмір і форму яких можна задавати, варіюючи параметри конденсації і відпалу плівок. Інший метод полягає в осадженні речовини безпосередньо в рідку фазу, чого можна досягти нагрівши підкладку до температури, яка перевищує температуру максимального переохолодження конденсованої речовини [20].

Однак, незважаючи на значну кількість досліджень структур, які впорядковуються під час відпалювання вакуумних конденсатів, багато питань, що стосуються таких процесів, вимагають уточнення.

Враховуючі вищевикладене та з огляду на перспективність вакуумних методів створення функціональних масивів тема дисертаційної роботи, «Особливості термічного впливу на морфологічні зміни і механізм утворення рідкої фази у конденсованих однокомпонентних плівках (Pb, Sn, In, Bi) та у бінарних шаруватих плівках (Bi/Sn, Pb/Sn, Pb/In)» є **актуальною**.

Мета і задачі дослідження. Встановлення фізичної суті процесів, що впливають на термічне диспергування плівок, які були суцільними у вихідному стані. Визначення особливостей утворення рідкої фази у одношарових полікристалічних плівках металів (Pb, Sn, In, Bi) та багатошарових бінарних системах (Bi/Sn, Pb/Sn, Pb/In).

Зразки для дослідження отримували методом послідовної вакуумної конденсації в умовах безмасляного вакууму. Більшість плівок була отримана з використанням різних варіантів методів змінного складу та змінного стану. Після отримання, плівки досліджували стандартними методами просвітлювальної та растрової електронної мікроскопії.

Для досягнення зазначеної мети необхідно було розв'язати такі задачі:

1. Дослідити кінетику твердофазного диспергування однокомпонентних плівок Pb, Sn, In, Bi та визначити енергії активації поверхневої самодифузії за даними температурної залежності середнього розміру наскрізних пор, які спостерігаються в плівках.

2. Шляхом дослідження кінетики пороутворення отримати концентраційну залежність енергії активації процесів диспергування для бінарних систем Bi/Sn, Pb/Sn з евтектичним характером взаємодії.

3. Виконати дослідження процесів формування острівцевих структур та впливу рідкої фази під час плавлення одношарових плівок Pb, Sn, In, Bi, та бінарних систем Bi/Sn, Pb/Sn різної товщини та різного складу.

4. Дослідити вплив внутрішнього розмірного ефекту на зміну температури утворення рідкої фази в одношарових плівках металів Pb, Sn, In, Bi та у шаруватих плівках евтектичного типу Bi/Sn, Pb/Sn.

5. Виконати порівняльний аналіз морфологічних особливостей структур, які утворюються під час рідкофазного диспергування плівок, що конденсовані у тверду фазу, та таких, що одразу осаджені у рідку фазу.

Об'єкт досліджень – процеси пороутворення, термічне диспергування та утворення рідкої фази в одношарових та багатошарових конденсованих

плівках, кінетика утворення масивів металевих частинок, формування яких обумовлено рідкою фазою у вакуумних конденсатах.

Предмет досліджень – вакуумні конденсати одношарових (Pb, Sn, In, Bi) та багатошарових (Bi/Sn, Pb/Sn, Pb/In) плівок. Мікроструктура плівкових систем, та її еволюція що відбувається під час відпалювання плівок в умовах однорідного та градієнтного нагрівання.

У рамках дослідження використовували методи вакуумної конденсації зразків, растрову електронну мікроскопію, цифрові методи обробки зображень, та методи кількісного аналізу експериментальних даних, що базуються на моделях Палатника та Павлова.

Методи досліджень. У рамках дослідження використовували методи вакуумної конденсації зразків, растрової електронної мікроскопії, цифрової обробки зображень, та кількісного аналізу експериментальних даних, що базуються на моделях Палатника та Павлова

Наукова новизна отриманих результатів.

1. Встановлено, що термічне диспергування плівок Sn та Pb, а також шаруватих плівок Bi/Sn, які були суцільними у вихідному стані, починається у твердій фазі. Це обумовлено поступовим ростом середнього розміру наскрізних пор, які виникають на потрійних стиках кристалітів ще у процесі конденсації зразків.

2. З використанням моделі Палатника визначено енергію активації поверхневої самодифузії, що складає 1.2 еВ, 1.1 еВ та 0.6 еВ для плівок свинцю, олова та індію відповідно. Для двошарових зразків Bi/Sn побудовано концентраційну залежність енергії активації дифузійних процесів, які обумовлюють твердофазне диспергування плівок. Експериментально показано, що зі збільшенням вмісту вісмуту енергія активації швидко зменшується до мінімуму 0.7 еВ при концентрації компонентів, яка відповідає граничній розчинності вісмуту в олові. Після цього вона швидко зростає, досягаючи значення 1.6 еВ при концентрації 30 мас.%, і надалі практично не змінюється. Тобто енергія активації поверхневої дифузії в

двофазній концентраційній області виявляється незалежною від концентрації компонентів.

3. Уперше встановлено що досить широкий розподіл кристалітів за розмірами (відхилення площі кристалітів від середнього розміру складає близько 70%) у полікристалічній структурі вакуумних конденсатів Pb, Bi, Sn та In є причиною поступового плавлення однокомпонентних плівок навіть за умови мікронних розмірів кристалітів, з яких вони складаються.

4. Показано, що ширина температурного інтервалу плавлення полікристалічних плівок зростає зі зменшенням середнього розміру кристалітів, та може досягати 5 К у плівках з розміром зерен на рівні 1 мкм. Для бінарних шаруватих плівок у порівнянні із двошаровими плівками температурний інтервал контактного плавлення збільшується у 5 разів. Так в контактній парі Bi/Sn інтервал контактного плавлення зростає від 0.4 до 2 К. У плівках Pb/Sn цей інтервал змінюється від 0.9 до 4.5 К. Згідно з новими уявленнями щодо впливу міжзеренних та міжфазних меж показано, що підходи, використані в класичних моделях розмірних ефектів плавлення, засновані на розгляді різниці поверхневих енергій рідкої та твердої фаз, можуть бути поширені на нанокмпозитні структури.

5. Здійснено подальший розвиток методів аналізу структурного стану, які ґрунтуються на використанні моделі Павлова та показано, що вона може бути застосована для нанокристалітів, якщо під енергетичним чинником ефекту розуміти енергію внутрішніх меж, які зникають при плавленні. Беручі до уваги вплив міжзеренних та міжфазних меж як основних чинників причин зниження температури початку утворення рідкої фази, було визначено середнє значення енергії міжзерених меж для одношарових плівок Pb – 230 мДж/м², Sn – 140 мДж/м², а також значення міжфазної енергії меж розділу шарів бінарних систем Pb/Sn – 45 мДж/м² та Bi/Sn – 33 мДж/м².

6. На основі порівняльного аналізу масивів частинок, що утворюються при плавленні плівок олова та внаслідок його конденсації безпосередньо у рідку фазу встановлено, що для плівок, конденсованих у тверду фазу,

товщиною понад 500 нм після плавлення коефіцієнт заповнення практично не залежить від товщини і становить 0.13 – 0.15. Однак зі зменшенням товщини. по досягненню деякого критичного значення, що для плівок Sn складає близько 300 нм, змінюється характер розмірної залежності коефіцієнта заповнення. При конденсації за механізмом пара-рідина, для плівок Sn навіть товщиною понад 800 нм, коефіцієнт заповнення підкладки плівкою перевищує 0.4, тобто має значення, які в разі плівок, конденсованих в тверду фазу, спостерігаються лише при товщині зразка менше ніж 100 нм.

7. Запропоновано нові фізичні міркування стосовно механізмів морфологічної еволюції вакуумних конденсатів при їх осадженні та різних етапах відпалювання

Практичне значення отриманих результатів.

Результати роботи поглиблюють існуючі загальнонаукові уявлення щодо механізму твердофазного розпаду плівок, суцільних у вихідному стані, та є корисними для прогнозування термічної стабільності при розробці функціональних шарів сучасної наноелектроніки.

Результати стосовно внутрішнього розмірного ефекту, який спостерігається у фактично масивних зразках, розширюють теоретичні уявлення про механізми еволюції морфології плівок під час їх диспергування та про вплив міжзеренних і міжфазних меж на особливості фазових перетворень у нанокристалічних структурах.

Отримані результати щодо впорядкування речовини, та умов, що впливають на зміну морфології шарів при їх диспергуванні та при конденсації речовини у рідку фазу, можуть бути використані при розробці технологій формування функціональних наномасивів, які є складовою частиною фотокаталітичних генераторів, сенсорів, термоелементів тощо.

Особистий внесок здобувача.

Особистий внесок здобувача полягає в формулюванні завдання, плануванні та проведенні експериментів. Автор особисто отримував окремі зразки, та брав участь у їх електронномікроскопічних дослідженнях.

Приймав дієву участь у виготовлення та удосконалення технологічного оснащення експериментального та дослідницького обладнання. Спільно із співавторами статей та науковим керівником дисертаційної роботи брав участь у обговоренні та тлумаченні отриманих результатів, а також у підготовці текстів статей та доповідей наукових публікацій.

Під час роботи над науковими працями [4, 7, 9, 14, 15], які присвячено внутрішньому розмірному ефекту у полікристалічних плівках металів та їх твердофазному диспергуванню, здобувач забезпечив виготовлення та удосконалення технологічної оснастки експериментального та дослідницького обладнання, брав участь в отриманні зразків, консультував своїх колег з приводу особливостей вакуумного експерименту, та брав участь у обговоренні текстів статей. У наукових працях [5, 13, 14, 22], що присвячені внутрішньому розмірному ефекту у бінарних системах автор особисто отримав зразки, та приймав участь у їх електронно-мікроскопічному дослідженні. Внесок здобувача в підготовку тексту роботи [22] є визначальним.

У роботах [11, 22] у яких наводяться результати дослідження твердофазного диспергування при плавленні бінарних систем, внесок автора полягає у самостійному отриманні зразків, вирішені складних технічних питань пов'язаних з забезпеченні можливістю електронно-мікроскопічних досліджень, пошуку літературних джерел та дієвій участі у роботі над текстами статей та доповідей.

Внесок здобувача у роботах [2, 3, 6, 8, 9, 11, 12, 15, 16, 17, 18, 19, 20] в яких наведено результати дослідження структур, що впорядковуються, та які утворюються під час плавлення відпочатку суцільних плівок, полягає у виготовленні графічного матеріалу, пошуку літературних джерел, підготовці тексту доповіді [18] та участі у обговоренні результатів.

Під час підготовки наукових праць [10, 21] у яких наведено результати досліджень особливостей морфологічної будови вакуумних конденсатів, осаджених у переохолоджену рідку фазу, автор самостійно отримав зразки,

виконав їх електронно-мікроскопічне дослідження та брав визначальну участь у підготовці тексту публікацій.

Результати спільних наукових праць [3, 8, 10, 12] були частково використані у дисертації Петрушенка С. І. «Фазові перетворення та температурна еволюція морфологічної будови багатошарових плівок, які складаються з шарів легкоплавких металів (Pb, Bi, Sn або In) та більш тугоплавких речовин (C, Mo або Cu).»

Апробація результатів дисертації. Основні результати кваліфікаційної роботи обговорювалися та доповідались на наукових семінарах, що проводились Лабораторією фізики тонких плівок та кафедрою експериментальної фізики Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна, та апробовувалися на таких міжнародних наукових конференціях:

XV International conference «Physics and technology of thin films and nanosystems: ICPTTFN-XV», 11–16 May, 2015, Ivano-Frankivsk, Ukraine; XVI International conference «Physics and technology of thin films and nanosystems: ICPTTFN-XVI», 15–20 May, 2017, Ivano-Frankivsk, Ukraine; VIII Міжнародна науково-технічна конференція «Сенсорна електроніка і мікросистемні технології», 28 травня – 1 червня, 2018, Одеса, Україна; XVII International Freik Conference on the Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems ICPTTFN-XVII, May, 20–25, 2019, Ivano-Frankivsk, Ukraine; 9th IEEE International Conference on Nanomaterials: «Applications & Properties», Sep 15–20, 2019, Odesa, Ukraine; XIV Міжнародна наукова конференція «Фізичні явища в твердих тілах», 3–6 грудня, 2019, Харків, Україна; Proceedings of Ukrainian Conference with International participation "Chemistry, Physics and Technology of Surface" dedicated to the 90th birthday of Aleksey Chuiko, Academician of NAS of Ukraine, 2020, Kyiv, Ukraine, Information technologies: science, engineering, technology, education, health – Харків, 2022.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, грантами. Робота виконана на кафедрі експериментальної фізики

Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна у рамках держбюджетних науково-дослідних робіт:

«Плавлення-кристалізація в конденсованих плівках металів та хімічних сполук» (№ держреєстрації 0109U001325). «Фазові перетворення в одно- та двокомпонентних нанорозмірних плівкових системах» (№ держреєстрації 0111U007956), «П'єзокварцевий резонатор як *in situ* метод дослідження фазових перетворень в нанорозмірних плівках металів та сплавів» (№ держреєстрації 0115U000478). «Фазові і структурні перетворення та електрокінетичні явища у двокомпонентних наносистемах» (№ держреєстрації 0115U000461), «Термічна стабільність та умови утворення впорядкованих острівцевих структур в полікристалічних плівках металів» (№ держреєстрації 0117U004867), Модернізація наявного обладнання, необхідна для виконання дослідження, була частково здійснена в рамках виконання науково-технічних розробок «Модернізація високовакуумної камери «ОПУ 77М»» яка фінансувалась Фондом розвитку і модернізації навчально-наукового обладнання Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна. Здобувач брав участь у виконанні зазначених НДР як виконавець.

Публікації. За темою дисертації здобувачем у співавторстві опубліковано 22 наукові праці, з яких 2 розділу у монографіях, опублікованих у Springer Nature, 10 статей (4 – у журналах, що індексуються у Scopus 5 – у фахових наукових журналах України, 1 – яка додатково відображає результати роботи), 10 тез доповідей на наукових конференціях.

Структура і обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається з вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел та 1 додатку. Зміст досліджень викладено на 125 сторінках, включаючи 60 рисунків, обсяг основного тексту складає 100 сторінок. Список використаних джерел, викладений на 20 стор. містить 171 бібліографічне найменування.

РОЗДІЛ 1 ПЛАВЛЕННЯ ТА ТЕРМІЧНА СТАБІЛЬНІСТЬ ПЛІВКОВИХ СТРУКТУР. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1 Розмірний ефект температури плавлення

Одним з перших розмірних ефектів, які були передбачені теоретично, можна назвати явище зниження температури плавлення малих частинок, термодинамічна модель якого вперше наведена в статті П. Павлова, опублікованій у 1909 році [5]. Він визначив точку плавлення виходячи з умови рівності хімічних потенціалів трьох фаз, що знаходяться в рівновазі і показав, що температура плавлення сферичних часток знижується зі зменшенням їх розміру за гіперболічним законом. З того часу створено багато теоретичних моделей, які описують зниження температури плавлення однокомпонентних [21, 22, 23, 24], і бінарних [25, 26, 27, 28] частинок. Але підхід, запропонований П. Павловим, завдяки своїй простоті та наочності, продовжує активно використовуватися для опису розмірних ефектів.

Експериментально зменшення температури плавлення вперше спостерігалось М. Такагі [29] майже через півстоліття після теоретичного передбачення цього явища. Зразки для досліджень були отримані шляхом конденсації плівок на свіжі відколи різних монокристалів (цинкова обманка, галеніт, молебденіт, карбід кремнію) безпосередньо у камері електроннографа, який забезпечував реєстрацію картини електронної дифракції у відбитих електронах. Із використанням цієї методики М. Такагі, для плівок з масовою товщиною 5 нм (що, для різних металів забезпечує формування частинок діаметром 7 – 9 нм), спостерігала зниження температури плавлення на 23, 30 і 41 К для частинок Bi, Sn і Pb відповідно. Згодом розмірний ефект температури фазових перетворень спостерігався для металевих частинок неодноразово [4, 30, 31, 32, 33]. Незважаючи на те, що для опису експериментальних результатів автори використовували різні моделі, основний результат, теоретично отриманий П. Павловим – гіперболічна залежність температури плавлення від розміру, був підтверджений.

У той же час, для бінарних частинок залежність температури плавлення відрізняється від гіперболічної [34], що може бути пояснено особливостями зміни фазових діаграм, які були передбачені для низькорозмірних систем [35, 36, 37].

Зниження температури плавлення окремих частинок пояснюється зміною поверхневої енергії, яка супроводжує фазові перетворення. Зазвичай вважається, що різниця між поверхневою енергією твердої і рідкої фази становить близько однієї третини вільної енергії рідкої фази. Цього цілком достатньо для того, щоб спостерігати розмірні ефекти для зразків із характерним розміром менше ніж 15 нм. Температура фазових перетворень для більш масивних зразків фактично не залежить від розміру та має сталі значення.

Однак, можна очікувати, що фазові перетворення в нанокристалітних структурах матимуть деякі особливості, обумовлені наявністю великої кількості додаткових меж і пов'язаної з ними надлишкової енергії.

Так, добре відомим явищем, що спостерігається в нанокристалітних системах, є перегрів, що полягає у збільшенні температури плавлення легкоплавкої частинки, введеної у більш тугоплавку матрицю [38, 39, 40]. Тобто, завдяки перегріву, температура плавлення наночастинки збільшується зі зменшенням її розміру. Для теоретичного опису цього явища використовуються різні підходи [39, 41, 42]. Серед них поширення набули ті, що зводяться до врахування впливу механічного тиску, що чинять межі, які зберігаються при плавленні.

Прямо протилежна ситуація має місце в тому випадку, коли межі зникають при плавленні. Це збільшує енергетичний виграв при фазовому перетворенні і дає можливість спостерігати зниження температури плавлення. Згідно з [43, 44] межі кристалітів вносять значний внесок у вільну енергію зразка, що призводить до відповідних змін умов фазової рівноваги. Таким чином можна очікувати, що полікристалічний стан плівок дозволить спостерігати розмірні ефекти плавлення у зразках великих розмірів.

Оскільки енергія межзеренної межі визначається розміром кристалітів та їх взаємною орієнтацією, то можна очікувати, що її внесок для кожного з кристалітів буде визначатися випадковими чинниками, але, як і в разі вільних частинок, в середньому буде зростати при зменшенні їх розміру. Це повинно приводити до того, що температура плавлення однокомпонентної полікристалічної плівки виявиться розмитою в деякому інтервалі температур.

Зниження температури плавлення можна очікувати і в інших структурах, в яких є «додаткові» межі, що зникають при плавленні. Так, наприклад, в бінарних евтектичних системах, в яких два компоненти контактують між собою, в процесі нагрівання, завдяки контактному плавленню [45] зникає міжфазна межа, з якою також пов'язана певна енергія. Для спостереження ефектів у таких системах зручно використовувати шаруваті плівкові системи, які отримані за методом послідовної вакуумної конденсації. Такий метод препарування зразків забезпечує контакт компонентів на атомарному рівні, що критично для спостереження контактного плавлення. Оскільки внесок межі розділу в загальний енергетичний баланс зразка визначається відносною площею міжфазних меж компонентів, при збільшенні кількості шарів, можна забезпечити впевнене спостереження розмірних ефектів навіть у фактично масивних зразках.

У той же час, незважаючи на велике значення подібних явищ, більшість дослідників обмежується вивченням систем, міжфазні межі в яких зберігаються при фазовому перетворенні.

1.2 Прикладне використання наномасивів

Впорядковані масиви металевих частинок мають великі перспективи прикладного використання. Вони знаходять застосування у відновлювальній енергетиці та наносенсорах. Особливостям їх використання присвячені оригінальні і оглядові наукові праці [46, 47, 48, 49, 50]. Наприклад, масиви металевих частинок знайшли використання у фотоелектрохімічних комірках [51, 52, 53], що використовують сонячне світло для електролізу води.

Також нанесення масивів наночастинок на поверхню напівпровідникових функціональних шарів розглядається як перспективний метод підвищення їх ефективності [54, 55, 56, 57, 58]. Висока чутливість плазмонного резонансу до умов навколишнього середовища дає можливість використовувати суспензії наночастинок в якості ефективних біосенсорів і лікувальних систем [59, 60, 61].

Унікальні властивості металевих наномасивів пояснюються на основі ефектів сукупних взаємодій, які виникають при попаданні випромінювання певної частоти на наномасиви частинок [62, 63, 64]. Ефективність їх сенсорних властивостей може бути підвищена шляхом створення структур з розвиненою поверхнею [59].

Для створення таких масивів в промислових умовах широко використовують методи хімічного синтезу. Головною перевагою такого підходу варто назвати високу економічну ефективність і технологічність цих методів. Так, варіюючи умови реакцій, вдається отримати частинки необхідного розміру, з дуже вузьким розподілом. Також хімічні методи дають можливість виконувати необхідну модифікацію поверхні, кардинально змінюючи властивості зразка.

У той же час у більшості випадків частинки, які були одержані в наслідок проходження хімічних реакцій, виявляються не в повній мірі вільними від домішок. Це істотно обмежує можливість їх використання для проведення досліджень, спрямованих на встановлення фундаментальних властивостей наноструктурованих матеріалів. Зручним способом отримання масивів наночастинок, придатних для дослідження фундаментальних властивостей, є різні вакуумні методи [65]. Переважна більшість вакуумних способів формування наномасивів ґрунтується на процесах термічного розпаду, які відбуваються при відпалі вакуумних конденсатів.

Отримання зразків в умовах високого вакууму дає можливість значно підвищити чистоту наночастинок, в порівнянні з тими, які можуть бути отримані хімічними методами. Крім того фізичне рознесення частинок на

підкладці дає можливість обійтися без поверхневих стабілізаторів, часто неминучих для структур, отриманих в розчині.

1.3 Термічне диспергування вакуумних конденсатів

Дослідженню процесів, які відбуваються при відпалі плівок, присвячено велику кількість наукових праць. Більшість дослідників вивчає процеси, що відбуваються в твердій фазі. Так, в праці [65] автори відзначають, що процеси термічного диспергування плівок, які були суцільними у вихідному стані, виявляються ефективними в тому випадку, якщо плівка відпалюється при температурі вище $0.2 T_g$, де T_g – температура плавлення матеріалу. Відпал при менших температурах призводить до формування суцільних плівок, що містять велику кількість нанопор. Такі структури також можуть мати практичне використання.

При дослідженні плівок золота, конденсованих на скляні підкладки, було встановлено, що вихідні плівки товщиною 10 – 16 нм є перколяційними, тобто займають проміжне положення між суцільними і острівцевими станами плівки [66]. Середній розмір кристалітів, виміряний в напрямку їх перетину площиною підкладки, у таких структурах є близьким до товщини конденсату. Їх відпал при температурі 550°C призводить до значного збільшення розміру кристалітів, які ростуть переважно в напрямку осі $[1\ 1\ 1]$. При відпалі, проведеному при цій температурі, структура плівок визначається двома процесами: розпадом плівок і рекристалізацією. Те, який процес виявиться більш ефективним визначається початковою структурою плівки, яка в свою чергу залежить від товщини зразка. Так, для плівок Au, у яких в початковому стані спостерігаються наскрізні пори (згідно з [66] це має місце при товщині плівки менше 13 нм), більш інтенсивними виявляються процеси розпаду. Повне диспергування таких плівок може займати 120 – 150 с, після чого утворюються розрізнені частинки, розміри яких розподілені у широкому інтервалі значень: від острівців радіусом менше 50 нм, до субмікронних частинок. У той же час для більш товстих зразків, у яких пори не мають

наскрізний характер, більш інтенсивними є процеси рекристалізації. Морфологічні зміни, що відбуваються в таких плівках (товщина цих зразків, які досліджені в праці [66] становить 13 – 16 нм) при температурі 550°C повністю завершуються протягом 300 с.

Автори праці [67] встановили, що при термічному диспергуванні плівок паладію товщиною 5 нм, нанесених на скляну підкладку, їх відпал протягом 60 хв. при 900°C приводить до формування острівцевої структури. Діаметр острівців, які спостерігаються на підкладці після цього процесу знаходиться у інтервалі від 20 до 200 нм. Найбільша кількість частинок мають діаметр 20 – 25 нм. Острівці, що утворилися в цьому процесі, мають поверхню досить складної та нерегулярної форми. Показано, що такі плівки можуть бути ефективними функціональними структурами після поверхневої модифікації.

При вивченні диспергування плівок на більш активних підкладках [68], встановлено, що при відпалі плівок платини, конденсованих на підкладку SrTiO_3 , поряд з процесами диспергування відбувається модифікація підкладки з утворенням міжфазної межі товщиною близько 10 нм, яка істотно змінює електричні властивості усього зразка.

При дослідженні кінетики диспергування плівок золота, на підкладках з оксидних матеріалів, при відпалі у повітряній атмосфері авторами праці [69] встановлено, що для плівки товщиною 100 нм, досить повільне диспергування починається при 800°C. Так, для того, щоб в зразках відбулися помітні зміни морфології, плівки при цій температурі необхідно відпалювати протягом 5 хв. За цей час у відпочатку суцільних плівках спостерігаються утворення наскрізних пор, а відпал протягом години приводить до формування острівцевої структури. Для таких плівок характерні досить великі коефіцієнти заповнення, а частинки, з яких вони складаються, мають в цілому плоску поверхню і неправильну форму.

Як і слід було очікувати, для процесів, що забезпечуються дифузійними механізмами, невелике збільшення температури істотно активізує процеси розпаду. Так, п'ятихвилинний відпал плівок при температурі 900°C вже

приводить до початку їх фрагментації. А морфологія цих плівок після годинного відпалу значно відрізняється від тієї, яка спостерігається при 800°C . Зокрема, для таких зразків зменшується коефіцієнт заповнення підкладки плівкою, а частинки набувають більш округлу форму, що наближає їх до структур, які характерні для рідкого стану [4]. Подальше збільшення температури ще більше прискорює процес диспергування, а форма острівців, що утворилися після розпаду плівки, наближається до сферичної.

Порівняння результатів, описаних в працях [69] і [70], показує, що надзвичайно важливу роль в процесі диспергування відіграє підкладка. Так, автори праці [70] показали, що навіть дуже товсті плівки на підкладках ZrO_2 повністю розпадаються на островці вже протягом 10 хв. У той же час диспергування зразків, досліджених у праці [69], після 10-ти хвилинного відпалу перебувало лише на початкових етапах.

Це явище знайшло своє використання в праці [71]. При вивченні температурної залежності опору плівок Cu/Pb/Cu на скляних підкладках у [71] встановлено, що їх електричний опір різко і необоротно зростає при нагріванні до температури плавлення свинцю. Вочевидь це вказує на їх швидке диспергування. Для уповільнення цього процесу в праці [71] запропоновано до конденсації досліджуваної контактної пари осаджувати на поверхню скла тонкий сурфактантний шар молібдену. Це дало можливість значно підвищити термічну стабільність багат шарових плівок.

При дослідженні можливості формування ультратонких «електрично суцільних» плівок [72, 73], виявлено, що використання сурфактантів, поряд із застосуванням методу «замороженої» конденсації, дозволяє сповільнити масоперенесення по поверхні підкладки, що істотно збільшує термічну стабільність зразків.

При вивченні диспергування плівок міді на підкладці Al_2O_3 в праці [74] показано, що при однаковій тривалості відпалу, температура формування острівцевих структур, яка визначалася як за зміною електричного опору, так і

за результатами електронно-мікроскопічних досліджень, лінійно залежить від масової товщини початкової плівки. За графіком температурної залежності середнього розміру пор визначена енергія активації процесу, що призводить до диспергування плівок. Отримана величина, яка дорівнює 0.35 eV, істотно нижче значення енергії активації об'ємної дифузії.

Цікавий результат, отриманий авторами [74], стосується кінетики плавлення. Так, було встановлено, що температура розпаду плівок міді істотно зростає в тому випадку, коли плівки перед нагріванням до температури розпаду (для плівок товщиною 50 нм це трохи нижче 400°C) відпалювалися при менших температурах. Це було пояснено процесами рекристалізації і відповідає результатам, що були отримані в праці [65], в якій автори вказують на наявність конкуруючих механізмів (термічний розпад плівок і рекристалізаційне зростання зерен), що відбуваються при відпалі плівок.

У порівнянні з металевими однокомпонентними наномасивами, формування і властивості бінарних структур значно менш досліджені. Так, в праці [75] автори вивчали можливість застосування бінарних наночастинок Pd/Au як безконтактних водневих датчиків. Компоненти бінарної структури були осаджені на підкладку крізь спеціальну маску. Створення однорідних сплавів в цьому випадку забезпечувалося шляхом подальшого відпалу сформованих структур у нейтральній атмосфері.

На відміну від раніш розглянутих праць, в яких відпал був засобом створення масивів, у праці [75] автори підбирали умови термічного впливу таким чином, щоб вони, забезпечували створення однорідного сплаву, та не приводили до подальшого розпаду острівців, сформованих конденсацією крізь маску.

На відміну від [75] автори праці [76] використовували термічний відпал не для створення однорідних частинок, а навпаки формували таким шляхом бінарні структури із чіткими гетеромежами. Вони показали, що відпал однорідних частинок Cu/Ag розміром 10 – 50 нм при температурі 500°C дає

можливість створити бінарні «жолуді», які складаються з областей практично чистих міді та срібла, що контактують між собою. Як встановлено в праці [76], кристалографічна площина, за якою контактують метали ($[1\ 0\ 0]$ або $[1\ 1\ 1]$), визначається розміром первинної однорідної частинки.

У праці [77] для формування функціональних наномасивів однорідних частинок Pd/Au було запропоновано два підходи. У першому з них зразки отримували за методом одночасної конденсації. У другому плівки, що були суцільними у вихідному стані, були дисперговані шляхом дводенного відпалу при температурі 400°C . Отримані при такому відпалі структури забезпечили прийнятні сенсорні характеристики, однак результати морфологічних досліджень, необхідних для розуміння фізичної суті цього процесу не наведені.

Можливості застосування послідовної і одночасної конденсації як засобу управління параметрами плазмонного резонансу в наномасивах розглянуті в праці [78]. Автори показали, що після термічного диспергування суцільних плівок Au/Cu, що були суцільними у вихідному стані, отриманих за методом послідовної конденсації, утворюються частинки, склад яких визначається концентрацією компонентів у початковій плівці. У той же час, після диспергування плівок In/Sn утворюється острівцева плівка з частинками двох типів: одна з них – та, що виникла на основі індію, а інша – та що виникла на основі олова. У той же час після диспергування плівок In/Sn, які отримані одночасною конденсацією компонентів, два типи частинок, які спостерігаються на підкладці, містять обидва компоненти і одні з них складаються з In_3Sn , а інші – InSn_4 .

Використання послідовної вакуумної конденсації для формування бінарних наномасивов запропоновано в праці [79]. Автори досліджували диспергування плівок Ag/Au з трьома різними складами, але однаковою загальною товщиною 14 нм. Плівки відпалювали при температурі 700°C протягом однієї години. Нагрівання зразків до температури відпалу здійснювали зі швидкістю $20\ \text{K/хв}$. Було встановлено, що такий відпал

виявляється достатнім для розпаду плівок на окремі острівці із проявами рідкої фази. Згідно з даними EDX досліджень частинки, що утворилися, є однорідними, тобто початкова шарувата структура повністю гомогенізована.

При дослідженні розподілу за розмірами частинок, що утворюються при такому диспергуванні, автори праці [79] показали, що воно є одномодальним, а його напівширина залежить від складу зразка. У той же час значення найбільш ймовірного радіусу частинок, що утворюються у процесі диспергування, при постійній сумарній товщині двошарової плівки практично не залежить від концентрації компонентів.

Дослідження термічного розпаду плівок Ag/Au у широкому інтервалі концентрацій компонентів було також виконано в праці [80]. На відміну від праці [79], автори праці [80] використовували одночасну конденсацію компонентів. Це забезпечувало формування однорідного сплаву ще на початковому етапі, тобто до термічного диспергування. Після завершення конденсації плівки товщиною 10 нм відпалювали при 500°C протягом однієї години. За даними EDX, в поєднанні з STEM, частинки, що були отримані в результаті цих процесів, є однорідними. Автори праці [80] наводять деякі дані щодо розподілу за розмірами частинок, що виникають при термічному диспергуванні плівок Ag/Au, які були отримані методом одночасної конденсації. Однак, вони носять в першу чергу якісний характер. Представлені в праці [80] гістограми розподілу вказують на те, що в значному інтервалі концентрацій компонентів системи Ag/Au, найбільш ймовірний радіус зберігає постійне значення. І тільки при переході до чистих речовин спостерігається зміна цієї величини.

1.4 Участь рідкої фази в диспергування плівок

Рідка фаза, яка утворюється при відпалі зразків, може робити значний внесок в особливості диспергування плівок.

Наприклад, автори праці [15] досліджуючи термічний розпад плівок Cu і Pb/Cu, отриманих методом послідовної конденсації, встановили, що

наявність навіть невеликої кількості свинцю значно активізує розпад плівок. Формування острівцевої структури при відпалі плівок Pb/Si відбувається при температурі плавлення свинцю, в той час як однокомпонентні плівки міді тієї ж товщини зберігають суцільність до значно більших температур.

Кінетика диспергування плівок міді, в контексті впливу рідкої фази на цей процес вивчалася в праці [81]. Зразками що були використані для досліджень були суцільні у вихідному стані плівки міді завтовшки 10 – 50 нм, конденсовані на аморфну вуглецеву підкладку. Автори вивчали температурну залежність електричного опору і показали, що зв'язок між часом, протягом якого відбувається необоротне збільшення електричного опору, і температурою процесу добре описується рівнянням Арреніуса. Згідно з електронно-мікроскопічними дослідженнями, збільшення опору, що було зареєстроване, пояснюється термічним диспергуванням плівки.

Для пояснення особливостей, які спостерігаються в експерименті, у праці [81] запропонована модель поверхневого плавлення. Автори припустили, що рідка фаза міді, яка утворюється на поверхні, поступово проникає вглиб плівки і, досягнувши незмочуваної підкладки, забезпечує диспергування шару, що був суцільним у вихідному стані. Використання цього підходу виявилось досить ефективним і дало можливість добре описати розмірну залежність енергії активації процесу диспергування, яка була отримана експериментально.

Аналогічний підхід, який розглядає процес утворення острівцевих структур як результат впливу рідкої фази, використовувався і в працях [82, 83, 84].

Дослідження структур, що утворюються при повному плавленні плівок на аморфній вуглецевій підкладці, яка не змочується розплавом досліджуваного матеріалу, виконане в працях [85, 86]. Автори показали, що у результаті повного плавлення плівок металів і сплавів на такій підкладці, формуються масиви розрізнених частинок сферичної форми. Розподіл за розмірами частинок, які утворюються при цьому, має одномодальний

характер. Виявлено, що кількість частинок, що утворюються при диспергуванні, лінійно залежить від товщини вихідної плівки [85, 86]. Таким чином, варіюючи товщину вихідної плівки можна забезпечити формування на підкладці частинок правильної форми з необхідним значенням характерного розміру.

1.5 Морфологічний критерій як засіб визначення фазового стану

Наукові праці, що були розглянуті в попередніх підрозділах, вказують на те, що рідка фаза є найважливішим фактором диспергування плівок, які були суцільними у вихідному стані. Таким чином, важливим питанням виявляється методика визначення наявності рідкої фази в досліджуваному зразку. Так, розмірний ефект температури плавлення вперше був зареєстрований М. Такагі електроннографічно [29]. Згодом електроннографія широко використовувалася для вивчення фазових перетворень у різних тонкоплівкових структурах.

На сьогодні для дослідження плавлення малих часток поширене використання *in situ* мікроскопії, яка дає можливість досліджувати тонкі ефекти, що передують плавленню. Зокрема з використанням цієї методики можна спостерігати поверхневе плавлення, яке раніше фіксували лише за непрямими ознаками [87, 88, 89]. Досить затребуваним методом визначення температур фазових перетворень є скануюча нанокалориметрія, яка є основою багатьох досліджень [90, 91, 92].

Крім розглянутих вище методів, які певною мірою можна назвати прямим способом реєстрації фазового стану, велика кількість наукових праць, присвячених плавленню та кристалізації в шаруватих плівкових системах, була здійснена з використанням непрямих методик досліджень [93, 94, 95]. Позитивною рисою багатьох з таких підходів є можливість багаторазового нагрівання та охолодження зразків і виконання всього комплексу досліджень (починаючи від безпосередньо конденсації до проведення серії циклів нагрів-охолодження) у межах одного експерименту.

Так метод вимірювання електроопору, використаний в працях [93, 94] для вивчення переохолодження при кристалізації метастабільних розплавів, заснований на припущенні про те, що плавлення та кристалізація легкоплавкого компонента в шаруватих плівкових системах супроводжується стрибком їх провідності. Незважаючи на те, що механізми цих стрибків вивчені недостатньо і, мабуть, причини цього явища значно залежать від мікроструктури зразка що досліджується, такий підхід виявився надзвичайно ефективним у вивченні переохолодження в різних системах.

Також, зручним непрямим способом реєстрації фазових перетворень можна назвати метод кварцового резонатора, що заснований на різкій зміні власної частоти і добротності п'єзоелектричного кристала, які відбуваються при зміні фазового стану плівки, що конденсована на його поверхню. Даний метод був використаний у праці [95], що дало можливість отримати унікальні результати щодо вивчення фазоутворення в різних структурах.

Як було зазначено вище, на даний час існує багато методів визначення фазового стану, кожен з них має свої особливості, недоліки та переваги. Однак ті з них, що були розглянуті вище, погано підходять для вирішення завдань дисертаційної роботи. У нашому випадку найбільш зручним виглядає підхід, заснований на визначенні факту утворення рідкої фази за морфологічним критерієм.

У основі цього підходу лежить прагнення плівки мінімізувати свою вільну енергію. Для плівок на поверхні, які погано змочуються (найчастіше в якості прикладу таких контактних пар розглядають шари легкоплавких металів, що знаходяться на поверхні аморфного вуглецю, деяких тугоплавких оксидів або лужногалоїдних кристалів) така мінімізація може бути досягнута шляхом зменшення вільної поверхні. Це приводить до прагнення речовини зібратися в частинки сферичної форми, яке власне і забезпечує мінімум поверхні при даному об'ємі.

У випадку часткового змочування умови енергетичного балансу приводять до зміни форми частинок, які з поліпшенням змочування

набувають більш плоскої форми, що дещо ускладнює застосування даного критерію [96].

Найбільш розповсюджений такий підхід при вивченні переохолодження, у поєднанні з методом зміни механізму конденсації [20]. Перевагою цього підходу варто відзначити його простоту і можливість використання у поєднанні з методом змінного складу і змінного стану.

1.6 Висновки до розділу 1

1. Незважаючи на те, що розмірний ефект температури плавлення вивчається вже понад сто років, багато питань, пов'язаних з цим явищем, навіть у випадку вільних частинок, вивчені ще недостатньо. Зокрема, неоднозначними виглядають результати, які присвячені дослідженню розмірної залежності температури плавлення бінарних систем. Ще більш обмеженою є інформація щодо внутрішніх розмірних ефектів, тобто явищ, у яких ключову роль відіграє внутрішня наноструктура фактично масивного зразка. Наявність в таких структурах безлічі міжкристалітних та міжфазних меж може приводити до прояву унікальних явищ, що спостерігаються в зразках, розмір яких, зазвичай, не дає можливості очікувати спостереження розмірних ефектів, характерних для розрізнених частинок.

2. Вакуумні методи є зручним способом формування наномасивів, які в свою чергу, мають незаперечне прикладне значення [46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58]. Багато дослідників для формування таких структур використовують методи твердофазного термічного диспергування. Однак, ефективне застосування таких методик вимагає поглиблення розуміння дифузійних процесів, що відбуваються при відпалі плівок.

3. Рідка фаза відіграє суттєве значення у диспергуванні вакуумних конденсатів, що були суцільними у вихідному стані. Водночас, недостатніми виглядають як дослідження, що присвячені структурам, які утворилися після повного плавлення зразка, так і встановленню взаємозв'язку між проявом

рідкої фази (яка може виникнути як рівноважна чи метастабільна структура, або як прояв розмірного ефекту в зразку) та зміною морфології плівки.

Враховуючі вищевикладене, метою дисертаційної роботи є вирішення наукового завдання, яке полягає у встановленні фізичної суті процесів, які відповідальні за термічне диспергування, і визначенні особливостей утворення рідкої фази у одношарових полікристалічних плівках металів (Sn, Bi, Pb, In) та шаруватих бінарних системах (Bi/Sn, Pb/Sn, Pb/In).

Для досягнення зазначеної мети необхідно було розв'язати такі задачі:

1. Шляхом дослідження кінетики пороутворення отримати концентраційну залежність енергії активації процесів диспергування для бінарних систем Bi/Sn, Pb/Sn з евтектичним характером взаємодії.

2. Виконати дослідження процесів формування острівцевих структур та впливу рідкої фази під час плавлення одношарових плівок Pb, Sn, In, Bi, та бінарних систем Bi/Sn, Pb/Sn різної товщини та різного складу.

3. Дослідити вплив внутрішнього розмірного ефекту на зміну температури утворення рідкої фази в одношарових плівках металів Pb, Sn, In, Bi та у шаруватих плівках евтектичного типу Bi/Sn, Pb/Sn.

4. Виконати порівняльний аналіз морфологічних особливостей структур, які утворюються під час рідкофазного диспергування плівок, що конденсовані у тверду фазу, та таких, що одразу осаджені у рідку фазу

РОЗДІЛ 2 ОБ'ЄКТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА МЕТОДИ ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТІВ

У розділі описані об'єкти, що були обрані для дослідження, та способи їх отримання. Описано обладнання, використане для осадження та дослідження зразків і методи змінного складу та змінного стану, метод послідовної конденсації, диференційний метод та спосіб *in situ* визначення товщини зразків із використанням методу кварцового резонатора. Описані особливості оригінального програмного забезпечення, яке було використано для кількісного аналізу електронно-мікроскопічних зображень.

2.1 Об'єкти дослідження

Для дослідження були обрані одношарові плівки легкоплавких металів Sn, Bi, Pb, In, а також шаруваті плівки бінарних систем Pb/Sn, Bi/Sn та Pb/In. Компоненти зразків випаровували з човників, що були зроблені з молібдену, танталу або вольфраму, конденсували на підкладки з аморфного вуглецю, або молібдену. Речовину підкладки зазвичай обирали так щоб вона погано змочувалась компонентами та не утворювала з ними нових фаз і хімічних сполук.

Фазові діаграми бінарних систем Bi/Sn і Pb/Sn є евтектичними, з досить невеликими однофазними ділянками. Вони представлені на рисунку 2.1 [97]. Контактна пара Pb/In формує діаграму з необмеженою розчинністю компонентів в твердій фазі (рисунок 2.1 в) [97]. В системі Pb/In мають місце дві проміжні фази, що спостерігаються в твердому стані.

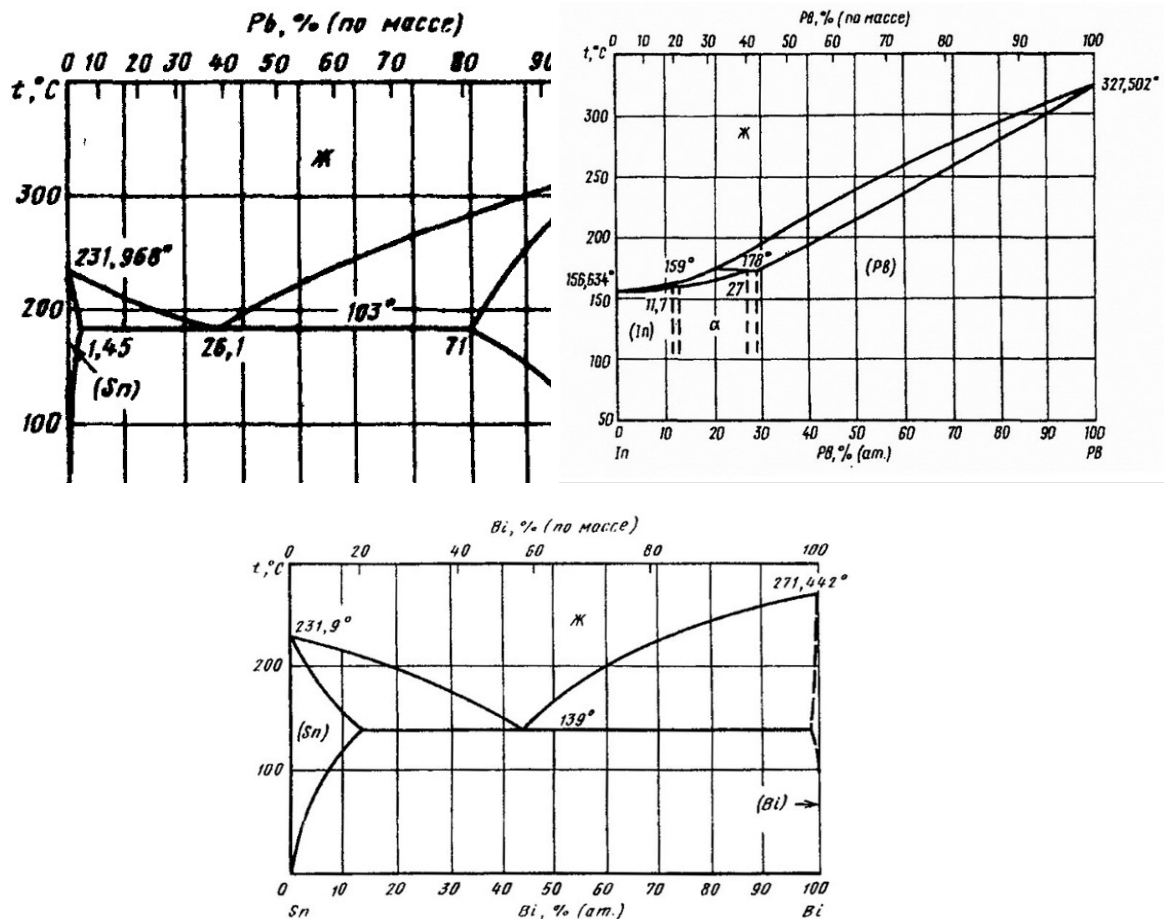


Рисунок 2.1 – Фазові діаграми бінарних систем що вивчалися [97].

2.2 Вакуумні системи

Комплекс експериментальних досліджень був виконаний у оригінальних високовакуумних установках (рисунок 2.2) що були модернізовані для використання магніторозрядних насосів НОРД-250 або НМД-0.4 (NM2). Попередній вакуум, створювався двоохступневими пластинчастими насосами 2НВР-5ДМ (NL). Для запобігання забруднення вакуумної камери (CV) парами масла пластинчасто-роторні насоси були обладнані пастками (BL), що охолоджуються рідким азотом. Форвакуумна лінія, може відсікатися вентилем VT1. Для покращення старту основних магніторозрядних насосів використовуються допоміжні насоси НОРД-100 (NM1), такі, що відсікаються вентилем VT, та не контактують з атмосферою під час розгерметизації камери. Вакуумні системи обладнані термопарними датчиками тиску ПМТ-2

(PT1, PT2), та іонізаційними ПМІ-2 або ПМІ-27 (РА). Робочий вакуум не гірше ніж $5 \cdot 10^{-7}$ мм. рт. ст.

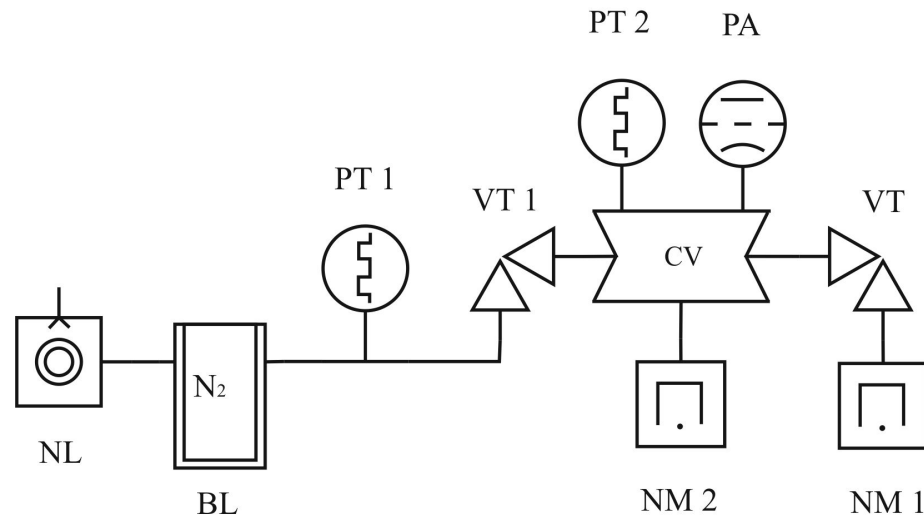


Рисунок 2.2 – Схема вакуумної системи.

Вакуумні камери були обладнані струмовими вводами, що використовуються для живлення резистивних випарників і нагрівачів, низькострумовими вводами, які застосовуються для підключення термопар і кварцових резонаторів та високовольтними вводами, які можна використовувати для живлення систем електронно-променевого напилення, а також системами, що дають можливість здійснити охолодження зразків.

З метою створення умов, необхідних для використання різних методів формування зразків, робочі камери були обладнані рухомими і стаціонарними екранами випарників та підкладки. Геометрію розташування елементів можна було змінювати в залежності від завдань дослідження. Комбінування положення екранів та випарників дозволило отримувати зразки із потрібними параметрами. Наприклад із товщиною, що змінюється вздовж зразка, або декілька зразків із різною кількістю шарів на одній підкладці. Це давало можливість отримувати досліджуваній набір зразків, які відрізняються товщиною, складом, кількістю шарів у одному експерименті, тобто у однакових умовах, та виключити вплив випадкових чинників на поведінку досліджуваних зразків.

2.3 Метод кварцового резонатора

Контроль товщини конденсованих плівок здійснювали *in situ* з використанням методу кварцового резонатора [98, 99, 100], який за своєю суттю є методом мікрозважування. В цьому методі вимірювання маси конденсату засноване на залежності резонансної частоти п'єзоелектричної пластини від її маси.

Резонансну частоту кварцового кристала можна визначити таким чином:

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

де ρ^{Quartz} – густина кварцу, f_0 – резонансна частота кварцу, S_0 – площа поверхні кварцового резонатора, або площа електродів, нанесених на поверхню кварцу, F – частотна стала для робочої кристалографічної площини.

У тому випадку, коли маса речовини, що конденсована, набагато менше маси п'єзоелектричного кристала, вираз 2.1 можна перетворити до такого вигляду:

$$h = \frac{F\rho^{\text{Quartz}}S_0}{f_0^2S} \frac{\Delta f}{\rho_M}, \quad (2.2)$$

де S – площа електрода, на яку конденсується метал, ρ_M – густина конденсованого металу. Перший множник виразу 2.2 не залежить від конденсованого металу і його прийнято називати частотною сталою кристала. Визначивши частотну постійну конкретного датчика можна легко оцінювати масову товщину плівки, безпосередньо в процесі її осадження.

2.4 Методи препарування зразків

Згідно до змісту постановленої задачі та потреб експерименту при препаруванні зразків використовували різні методи. Комбінування декількох методів давало можливість виконати більш ефективно поставлене завдання.

Зразки препарували у високому вакуумі на підкладки з вуглецю, скла, нікелю або молібдену. Вуглецеву підкладку наносили з використанням

вольтової дуги, що запалюється між двома вуглецевими стрижнями. Нікель наносився методом електронно-променевого випаровування.

Температуру підкладки, на яку здійснювали конденсацію плівок, обирали в залежності від завдання дослідження. Зазвичай використовували підкладки кімнатної температури, охолоджені до температури рідкого азоту, або такі, що були нагріті вище за температуру кристалізації конденсованої речовини. Ві, Рб, Іп випаровували з окремих молібденових човників, що нагріваються прямим пропусканням електричного струму. Для випаровування Sn використовували човники з танталу або вольфраму.

Для формування зразків бінарних систем використовувався метод послідовної конденсації. Тобто для отримання зразка певної товщини, з потрібними концентраціями компонентів, конденсували спочатку шар одного компонента, а потім шар іншого.

Метод змінного складу дає можливість отримувати зразки із неперервним градієнтом товщини. Для цього, один випаровувач розташовується з одного краю підкладки, а інший – на великій відстані від неї (рисунок 2.3), що забезпечує отримання зразка із необхідним градієнтом концентрації компонентів. Знаючи геометрію експерименту можна отримувати серії зразків склад яких безперервно і передбачуване змінюється.

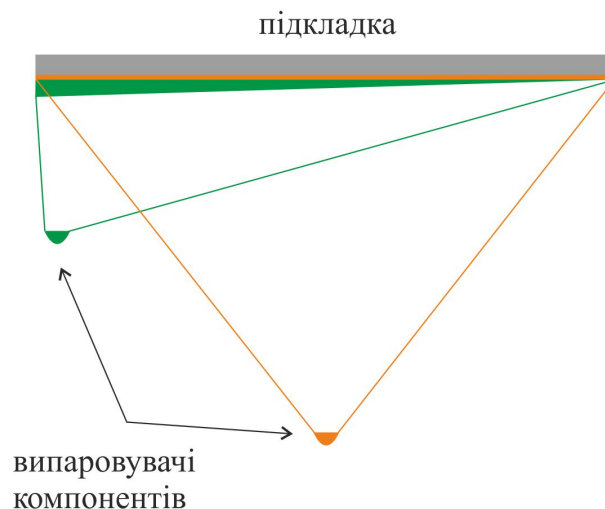


Рисунок 2.3 – Схема розташування випарників при одній з реалізацій методу змінного складу.

У разі, коли дослідження потребує створення зразків із дискретною зміною товщини або складу, більш доцільним виглядає використання рухомих екранів. Такий метод зручно використовувати для формування шаруватих систем.

Отримання дискретних зразків дозволяє використовувати диференціальний підхід, у якому ефекти у досліджуваних плівках порівнюються зі зразком, поведінка якого добре відома (зазвичай масивний однокомпонентний шар). При використанні цього методу досліджувані зразки та контрольні плівки конденсують на підкладку поряд, внаслідок чого вони в подальшому зазнають однакового термічного впливу. Використання еталону, поряд з можливістю нанесення на одну підкладку серії плівок, що відрізняються досліджуваним параметром (наприклад, товщиною) дає можливість впевнено фіксувати температурні ефекти, величина яких знаходиться на рівні 0.1 К.

При використанні методу змінного стану на підкладці створювався градієнт температури з використанням нагрівача, притиснутого до одного краю основи підкладки (рисунок 2.4). Таким чином, отримували набір зразків, що були осаджені в однакових умовах та нагріті до різної температури. У ролі нагрівача, в різних експериментах, використовувався або масивний мідний теплообмінник з вбудованою ніхромовою або вольфрамовою спіраллю, або ж танталова фольга, що нагрівається, як і випарник, завдяки пропусканню через неї електричного струму.

Градієнт температури підкладки визначали за даними декількох хромель-алюмелевих термопар, які були приварені або притиснуті до її тильної сторони. Такий метод дає можливість з високою точністю реєструвати відносну зміну температури зразків.



Рисунок 2.4 – Схема створення градієнта температури підкладки для методу змінного стану з використанням нагрівача та охолоджувача.

У низці експериментів використовували активну підкладку. Така підкладка є клином, вирізаним із металевої фольги (рисунок 2.5). У залежності від необхідної температури нагріву можна використовувати нікелеві, танталові або вольфрамові фольги. Нагрівання підкладки здійснюється шляхом пропускання через неї електричного струму. Градієнт температур досягається завдяки клиноподібній формі, яка забезпечує плавну зміну опору вздовж підкладки. Отже, відповідно до закону Джоуля-Ленца кількість тепла, що виділяється при протіканні електричного струму, буде різною на різних ділянках. Значною перевагою такого підходу є висока швидкість нагрівання (встановлення стаціонарного розподілу температур займає менше хвилини) і охолодження. У той же час, варто відзначити, що максимальна ширина клина, що був використаний в якості підкладки, обмежена струмом, на який розраховані вакуумні вводи, товщиною фольги і необхідною температурою.



Рисунок 2.5 – Форма підкладки для методу змінного стану.

Використання набору рухомих екранів (рисунок 2.6) дає можливість отримувати набір зразків, що мають різну товщину, або різну кількість шарів. Такий метод зручно використовувати для формування шаруватих систем.

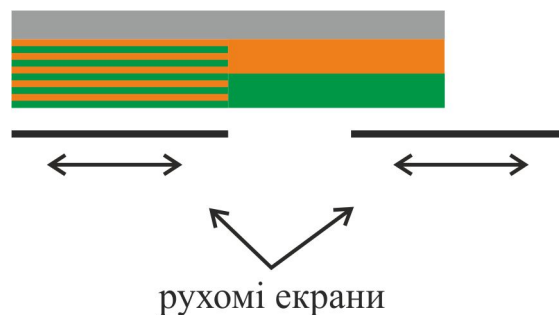


Рисунок 2.6 – Схема розташування рухомих екранів підкладки.

2.5 Електронно-мікроскопічні дослідження плівок і цифрова обробка отриманих зображень

Електронно-мікроскопічні дослідження плівок проводили з використанням растрових електронних мікроскопів: Jeol JSM-840 і Vega3 Tescan LMH. Мікроскопи обладнані детекторами вторинних, зворотньорозсіяних електронів та енергодисперсійного рентгенівського випромінювання (з можливістю побудови елементних карт, Vega3 Tescan LMH). Пристрої мають штатну (Vega3 Tescan LMH) і оригінальну (Jeol JSM-840) системи цифрової реєстрації зображень.

Для можливості найбільш повного дослідження зразків були розроблені і виготовлені оригінальні тримачі об'єктів. Конструкція поєднує можливість надійного утримання об'єктів для їх пересування і їх нахилу в камері електронного мікроскопа.

На сьогоднішній день є багато різних підходів до отримання кількісної інформації (найчастіше геометричних розмірів об'єктів) за зображеннями, одержаних з використанням систем оптичної або електронної мікроскопії. Завдяки розвитку обчислювальної техніки на сьогоднішній день багато класичних методик визначення геометричних розмірів (метод січних, використання палетки, набору шаблонів тощо) становлять в першу чергу історичний інтерес. У той же час поширені системи цифрової обробки в більшості випадків погано пристосовані для вирішення вельми специфічних завдань, що виникають перед дослідниками. Тому для ефективної обробки великих масивів даних (наприклад, побудова гістограм розподілу для одного зразка вимагає визначення розмірів декількох тисяч частинок) співавторами здобувача було розроблено кілька систем цифрової обробки зображень, призначених для вирішення конкретних завдань.

Основною проблемою у цифровій обробці зображень є виокремлення об'єктів, наявних на зображенні. Незважаючи на величезні успіхи технологій комп'ютерного зору, людський мозок на сьогоднішній день залишається найбільш ефективним засобом ідентифікації графічних образів. Сьогодні

велика кількість методів комп'ютерного зору, для виділення меж на зображенні, базуються на використанні оператора Кенні. Однак, незважаючи на те, що такий алгоритм, в поєднанні із застосуванням шаблонів, може непогано впоратися із завданням визначення меж об'єктів на зображеннях (наприклад, пошук особи, номера автомобіля, встановлення факту посмішки і ін.) застосування такого підходу для аналізу електронно-мікроскопічних виявляється недоцільним і неефективним.

Досвід застосування різних методів обробки показав, що найбільш ефективний підхід до цифрового аналізу електронно-мікроскопічних зображень, що були одержані у цій роботі, може використовувати простий пороговий критерій, що заснований на різниці яскравості об'єктів (найчастіше це окремі частинки або пори) та фону (підкладка або суцільна плівка відповідно). У разі «простих» зображень (рисунок 2.7) це забезпечує швидку і набагато більш ефективну обробку зображень, ніж застосування складніших алгоритмів.

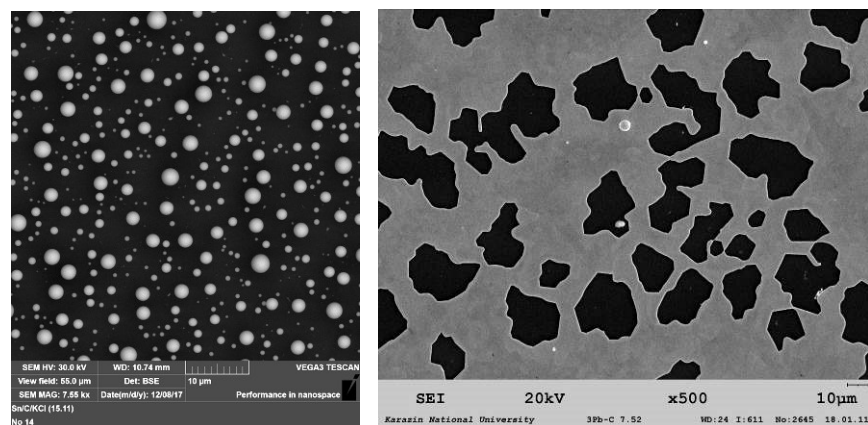


Рисунок 2.7 – Приклади растрових електронно-мікроскопічних зображень, які передбачають просту обробку.

У той же час завдання повністю автоматичної обробки більш складних зображень (рисунок 2.8) важко розв'язати навіть з використанням більш потужних алгоритмів.

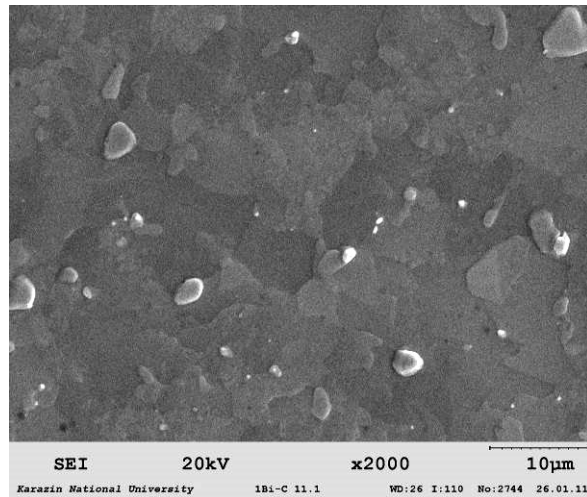


Рисунок 2.8 – Растрові електронно-мікроскопічні зображення плівок індію. Межі кристалітів, що спостерігаються на зображенні, виявилися недоступними для автоматичної ідентифікації

Розроблене програмне забезпечення дає можливість визначати коефіцієнт заповнення підкладки плівкою (в залежності від завдання дослідження можливе інтегральне або построкове визначення цього коефіцієнта), а також площі, довжини межі і положення кожного з об'єктів, наявних на зображенні. Обчислення площі та довжини межі здійснюється незалежно, без будь-яких припущень про форму об'єкта. У разі досить контрастних зображень (рисунок 2.7) робота програми здійснюється в повністю автоматичному режимі. Однак в кількох випадках (див. наприклад, рисунок 2.8) потрібна попередня ручна або напівавтоматична обробка зображення.

2.6 Метод відколу

Змочування є однією з найважливіших характеристик контактної пари. Так, змочування визначає морфологію плівок і величини граничного переохолодження при кристалізації рідкої фази, що досяжні в даній контактній парі [4].

Як чисельну характеристику змочування прийнято використовувати контактний кут, поняття якого пояснює схема, наведена на рисунку 2.9, де

θ – крайовий кут змочування, R – радіус краплі, H – її висота (тобто відстань від площини підкладки до верхньої точки краплі), d – радіус основи.

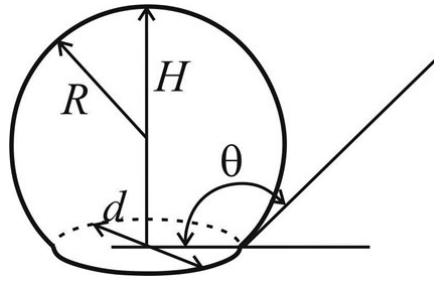


Рисунок 2.9 – Схематичне зображення рідкої краплі на погано змочуваній поверхні [101]

Для визначення кута змочування в вакуумних конденсатах розроблені різні методи, які, врешті-решт, зводяться до визначення профілю краплі. Так, при дослідженні плівок широко використовуються методи нахилоного спостереження, згортки і відколу.

Саме метод відколу [4, 101] виявився найкращим для наших досліджень.

Суть цього методу полягає в такому. Кристал (зазвичай відколи монокристалів KCl або NaCl) на який була конденсована плівка, що вивчається, розколювався у напрямку, перпендикулярному поверхні зразка. Далі його торець досліджувався методами растрової електронної мікроскопії. На зображеннях (рисунок 2.10) отриманих таким засобом можна спостерігати профіль крапель, що утворилися під час плавлення. До розмірів близько 100 мкм вплив сили тяжіння дуже малий і краплі на незмочуваній підкладці внаслідок дії сил поверхневого натягу мають форму сферичного сегмента. Така форма з високою точністю зберігається і при кристалізації [4, 101]. Дослідження профілю краплі в методі сколу дає можливість незалежно визначити геометричні параметри сферичного сегмента: радіус кривизни вільної поверхні краплі R , діаметр її основи d ($d = 2r$) і висоту H . Будь-яка пара з цих величин визначає крайовий кут змочування відповідно за такими співвідношеннями:

$$\theta_1 = 2 \arctg \frac{2H}{d}; \quad \theta_2 = \arccos \left(1 - \frac{H}{R} \right); \quad \theta_3 = \begin{cases} \arcsin \frac{d}{2R}, \theta < 90^\circ, \\ 180^\circ - \arcsin \frac{d}{2R}, \theta > 90^\circ \end{cases} \quad (2.3)$$

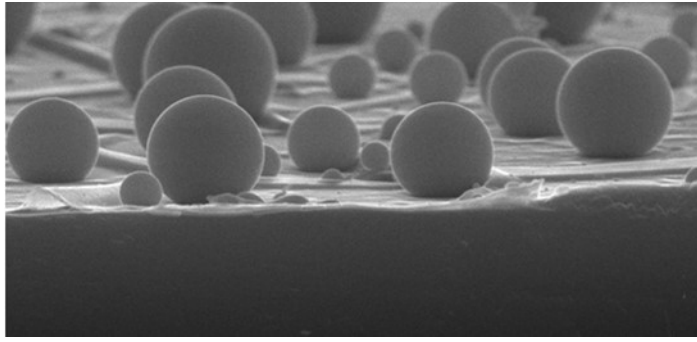


Рисунок 2.10 – Приклад SEM зображення частинок олова на вуглецевій підкладці. Зразки отримані методом відколу

На практиці величини θ_1 , θ_2 і θ_3 дещо відрізняються. Тому для підвищення точності визначення кутів знаходили середнє значення між θ_1 , θ_2 і θ_3 . Інтервал зміни величин θ_1 , θ_2 і θ_3 навколо середнього значення зазвичай складає $2^\circ - 3^\circ$ і характеризує точність вимірювань геометричних параметрів краплі, що досліджується.

Висновки до розділу 2

1. Для покращення умов проведення експерименту були модернізовані системи відкачування високовакуумних установок. Для чого розроблені та виготовлені перехідна арматура, для більш продуктивних насосів, та пастки до форвакуумних насосів, що охолоджуються рідким азотом.

2. Розроблена та виготовлена оснастка, для формування зразків різними методами, та їх комбінаціями. Відпрацьована методика отримання шаруватих зразків з використанням методу послідовної конденсації та диференційного методу.

3. Розроблена та виготовлена адаптована оснастка для удосконалення методики електронно мікроскопічних досліджень.

Практичні результати щодо методики формування зразків, що отримані у ході виконання дисертаційної роботи, опубліковані в працях [20, 103, 113, 130, 141, 145].

РОЗДІЛ 3 ТВЕРДОФАЗНЕ ДИСПЕРГУВАННЯ ПЛІВОК, СУЦІЛЬНИХ У ВИХІДНОМУ СТАНІ

У цьому розділі наводяться та аналізуються результати експериментальних досліджень, спрямованих на вивчення твердофазного диспергування плівок. Шляхом аналізу температурної залежності середнього розміру наскрізних пор, що спостерігаються в плівках металів Sn та Pb, сконденсованих на аморфну вуглецеву підкладку, визначена енергія активації поверхневої самодифузії, а в плівках Bi/Sn побудована концентраційна залежність енергії активації процесів, що забезпечують диспергування зразків.

3.1 Термічне диспергування однокомпонентних плівок

Зразки для досліджень отримували за методом змінного стану. Спочатку на підкладку конденсували плівки постійної товщини, після чого один з кінців підкладки нагрівався до заданої температури, а інший підтримувався при кімнатній температурі. Таким чином уздовж підкладки утворювалася серія зразків, які мають однакову товщину, та були конденсовані в абсолютно однакових умовах, але нагріті до різної температури. Після цього зразок охолоджували у вакуумі, діставали з камери та досліджували методами растрової електронної мікроскопії.

Згідно з електронно-мікроскопічними дослідженнями безпосередньо після осадження плівки металів, товщиною більше 100 нм, що були конденсовані на підкладку кімнатної температури, закономірно є суцільними. Елементи їх мікроструктури є мало контрастними та обмежено розрізняються на растрових електронно-мікроскопічних зображеннях (рисунок 3.1). Згідно [102], для всіх металів, що були досліджені, за винятком індію, плівки, отримані конденсацією на підкладку кімнатної температури повинні мати крупнокристалічну структуру. Товщина кожного з кристалітів, згідно з [102] повинна збігатися з товщиною конденсованої плівки.

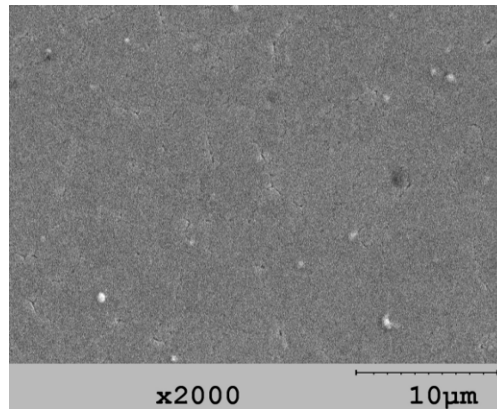


Рисунок 3.1 – СЕМ зображення свіжосконденсованої плівки Рв

У той же час із збільшенням температури відпалу в плівках починають спостерігатися наслідки процесів термічної деградації і в першу чергу, наскрізні пори, середній розмір яких збільшується з температурою (рисунок 3.2) [103, 113]. Разом з тим закономірно із зростанням пор зменшується коефіцієнт заповнення підкладки плівкою, який для вихідних плівок становить близько 1, а після повного диспергування зменшується приблизно до 0.1.

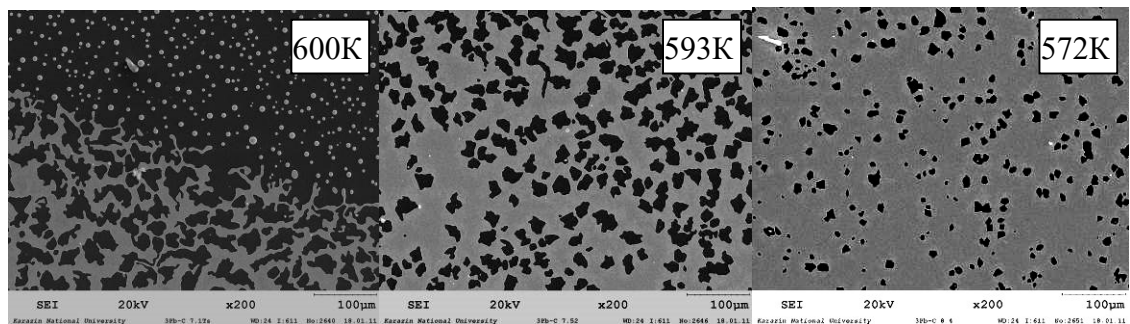


Рисунок 3.2 – СЕМ зображення плівки Рв при різній температурі [113].

На рисунку 3.3 наведені отримані в дослідженні для плівок Рв/С температурні залежності середнього розміру пор (r) і коефіцієнта заповнення підкладки (η) [103, 113].

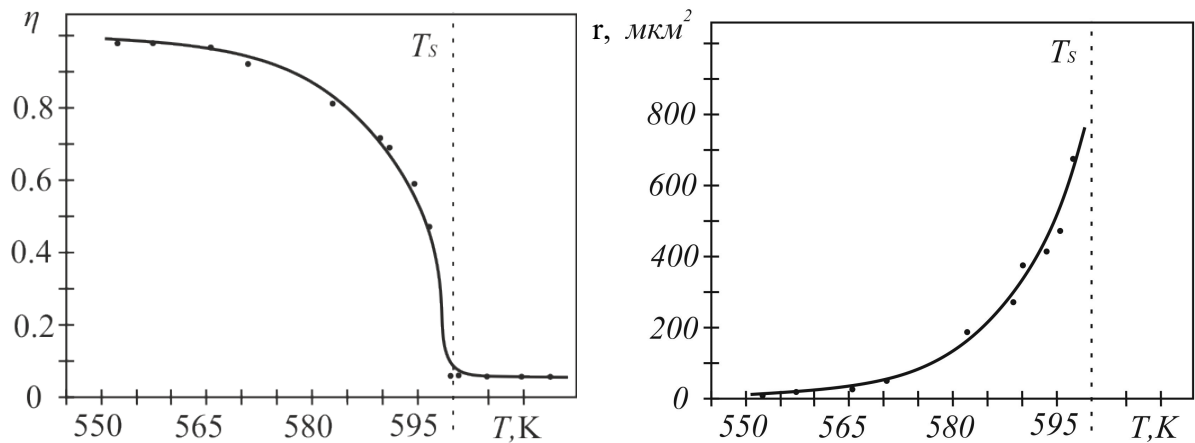


Рисунок 3.3 – Залежності середнього розміру пор (r) і коефіцієнта заповнення підкладки (η), для плівок Pb/C товщиною 750 нм.

Можна бачити, що температурна залежність середнього розміру пор добре описується експоненціальною залежністю, характерною для дифузійних процесів. Побудувавши графік, представлений на рисунку 3.3, у координатах « $\ln(r) - 1/T$ » бачимо, що експериментальні точки добре апроксимуються лінійною залежністю (рисунок 3.4).

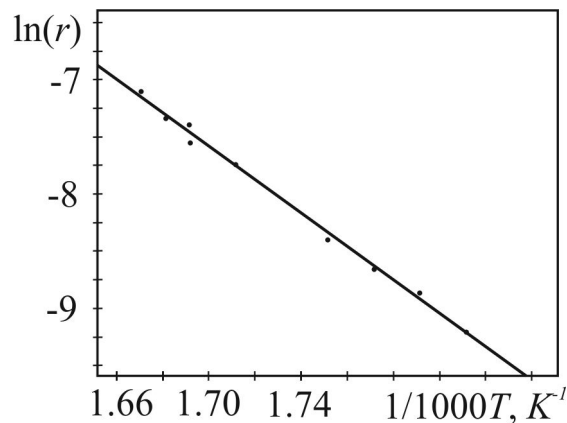


Рисунок 3.4 – Залежність середнього розміру пор від зворотної температури для Pb [113, 124].

Для кількісного опису процесів пороутворення зручно скористатися моделлю, запропонованою Л.С. Палатніком [104]. Розглядаючи тиск, що діє на зростаючу пору, Л.С. Палатнік отримав вираз, який описує кінетику зростання наскрізної пори:~

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D\sigma\Omega}{\lambda kT}, \quad (3.1)$$

де, R – радіус зростаючої пори, k – тут, стала Больцмана, D – коефіцієнт дифузії, що забезпечує масоперенесення при пороутворенні, t – час відпалу, Ω – атомний об'єм, а σ – питома поверхнева енергія.

Явний вигляд розв'язання диференціального рівняння, залежить від кількісного значення параметра λ , тут, той що відповідає за мікроструктуру плівок:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{L} + \frac{1}{h} + \frac{1}{R_c} \quad (3.2)$$

де L – середня довжина межі пори, R_c – середній розмір кристалітів, h – товщина плівки

Для значення λ , яке характерно для досліджених плівок, розв'язок рівняння 3.1 має вигляд:

$$R - R_0 = \frac{2D\sigma\Omega}{h^2 kT}, \quad (3.3)$$

а сам процес зростання пори визначається поверхневою самодифузєю [103, 113, 124, 125].

Підставивши у вираз (3.3) рівняння Арреніуса і нехтуючи логарифмічною зміною температури в порівнянні з гіперболічною [103], остаточно маємо:

$$\ln(R) \approx \frac{E_a}{kT} \quad (3.4)$$

Використовуючи вираз (3.4), за даними температурної залежності середнього розміру пор, які спостерігаються в плівках Pb/C, була визначена енергія активації самодифузії, яка дорівнювала 1.2 еВ. Отримане значення узгоджується з літературними даними [105, 106]. Це підтверджує можливість використання запропонованої методики для визначення енергії активації процесів, що викликають диспергування плівок, суцільних у вихідному стані.

Температурна залежність густини пор (тобто їх кількості на одиницю площі плівки) для плівок Pb/C різної товщини наведена на рисунок 3.5.

Можна побачити, що при зменшенні масової товщини плівки, густина пор очікувано зростає [107, 108]. У той же час, аж до початку переходу плівки з лабіринтної структури в острівцеву, густина пор практично не змінюється з температурою. Такий характер поведінки густини пор у залежності від температури відпалу, свідчить про те, що пори не утворюються під час нагрівання і відпалу плівки, а виникають у процесі конденсації [107, 108, 109, 110, 111], причому кількість пор зростає зі зменшенням товщини.

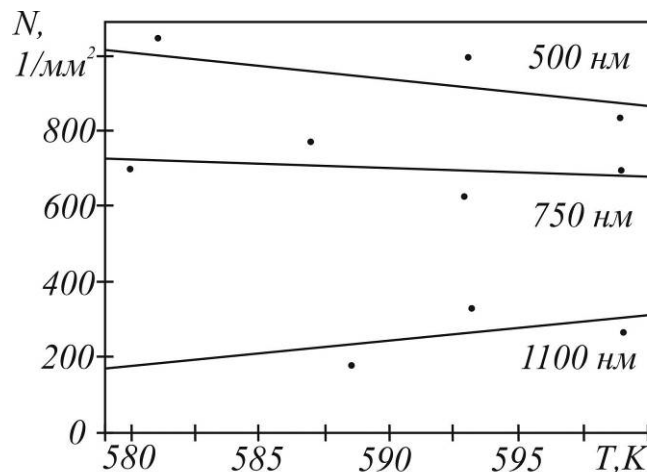


Рисунок 3.5 – Температурна залежність густини пор, які спостерігаються в плівках Рв різної товщини [113]

Як і слід було очікувати [44], зародкові пори утворюються переважно в місцях концентрації великої кількості дефектів, якими в полікристалічних зразках в першу чергу є потрійні стики зерен [44, 104]. На електронно-мікроскопічних зображеннях (рисунок 3.6) можна бачити, що при температурі, значно меншій за температуру початку активного диспергування плівки, зародкові пори в плівці виникають саме на деяких потрійних стиках.

Таким чином, можна вказати кілька можливих напрямків підвищення термічної стабільності плівок. Знизити інтенсивність пороутворення поряд зі збільшенням товщини плівки, можна шляхом низькотемпературного відпалу. Згідно з [65] при низькотемпературному відпалі процеси рекристалізації відбуваються більш активно ніж розпад плівки. Це дає можливість зменшити

кількість кристалітів і пов'язану з нею кількість потрійних стиків, у яких переважно і утворюються наскрізні пори. Експериментально збільшення термічної стабільності плівок забезпечене шляхом низькотемпературного відпалу спостерігалось в [112]. Автори показали, що відпал плівок міді товщиною 50 нм при температурі 150° С протягом 2 годин збільшує температуру їх диспергування майже на 200°С.

Із геометричних міркувань випливає, що кількість потрійних стиків у разі монокристалічних за товщиною плівок, які складаються з гексагональних кристалітів, у два рази перевищує кількість зерен. При цьому зародками пор в досліджених плівках РЬ стають лише близько 0.75% потрійних стиків [113]. Це пов'язано з тим, що згідно з [104] зародками пор можуть стати тільки потрійні стики, утворені зернами, які мають високу ступінь разорієнтування, і пов'язану з нею надлишкову енергію.

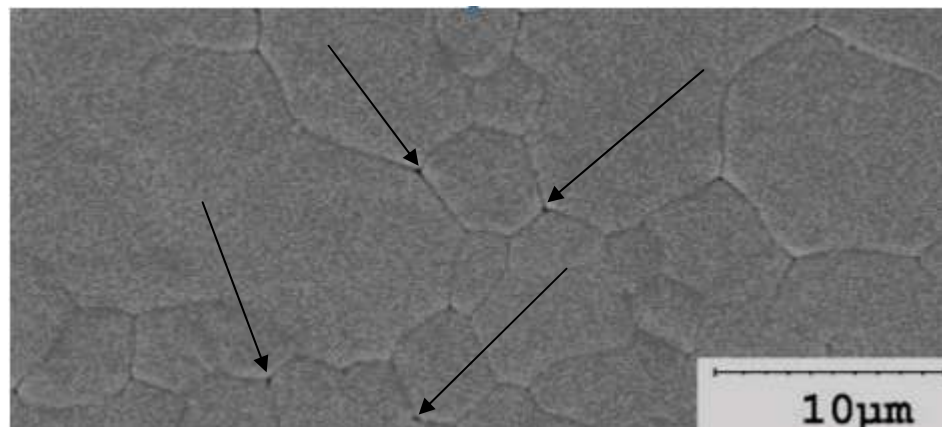


Рисунок 3.6. – Пори, що утворилися у плівці РЬ на вуглецевій підкладці. Товщина плівки 1100 нм, температура відпалювання 570 К.

Закономірності, встановлені для плівок свинцю, були підтвержені нами і для інших конденсатів [113]. Так, зі збільшенням температури відпалу суцільних у вихідному стані плівок вісмуту, олова або індію на аморфній вуглецевій підкладці, середній розмір пор, що спостерігаються в зразку, швидко, збільшується. При цьому температурна залежність середнього розміру пор у координатах $\ln(r) - 1/T$ добре описується лінійною залежністю (дивись рисунки 3.4 та 3.7)

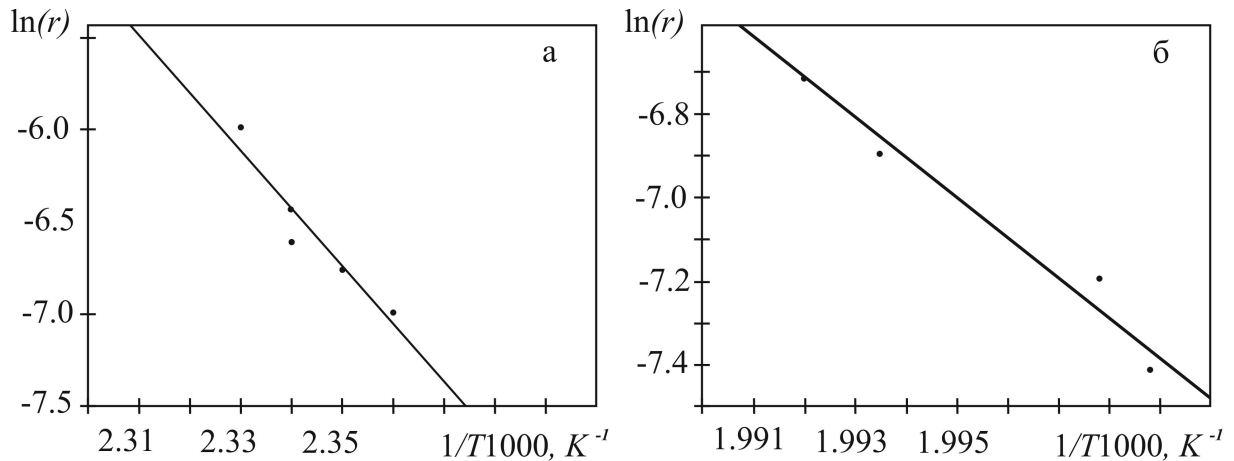


Рисунок 3.7 – Залежність логарифма середнього розміру пори r (у метрах) від зворотної температури в плівках індію (а) та олова (б)

Значення енергії активації поверхневої самодифузії, отримані для плівок олова та індію, складають 1.1 еВ і 0.6 еВ відповідно. Враховуючи, що ці величини визначені в безпосередній близькості до температури плавлення при якій, згідно з даними, наведеними у праці [105], варто очікувати істотного зростання енергії активації, отримані величини не суперечать літературним даними.

3.2 Твердофазне диспергування бінарних плівок

Розглядаються питання твердофазного диспергування бінарних систем Bi/Sn , конденсованих із використанням методу послідовної конденсації на аморфну вуглецеву підкладку. Зразки формувалися пошарово, із створенням градієнта товщини впоперек підкладки. Потім один край підкладки нагрівався, а інший знаходився при кімнатній температурі, тобто вздовж підкладки утворювався градієнт температури.

При растрових електронно-мікроскопічних дослідженнях зразків, отриманих таким методом, було встановлено в [125], що нижче лінії солідусу плівки залишаються суцільними полікристалічними. При цьому, так само як і в однокомпонентних зразках, в безпосередній близькості від температури початку плавлення, в плівках виявляються наскрізні пори. Їх розмір при

однаковій тривалості термічної дії визначається температурою, до якої була нагріта дана область, і концентрацією компонентів бінарної системи (рисунок 3.8)

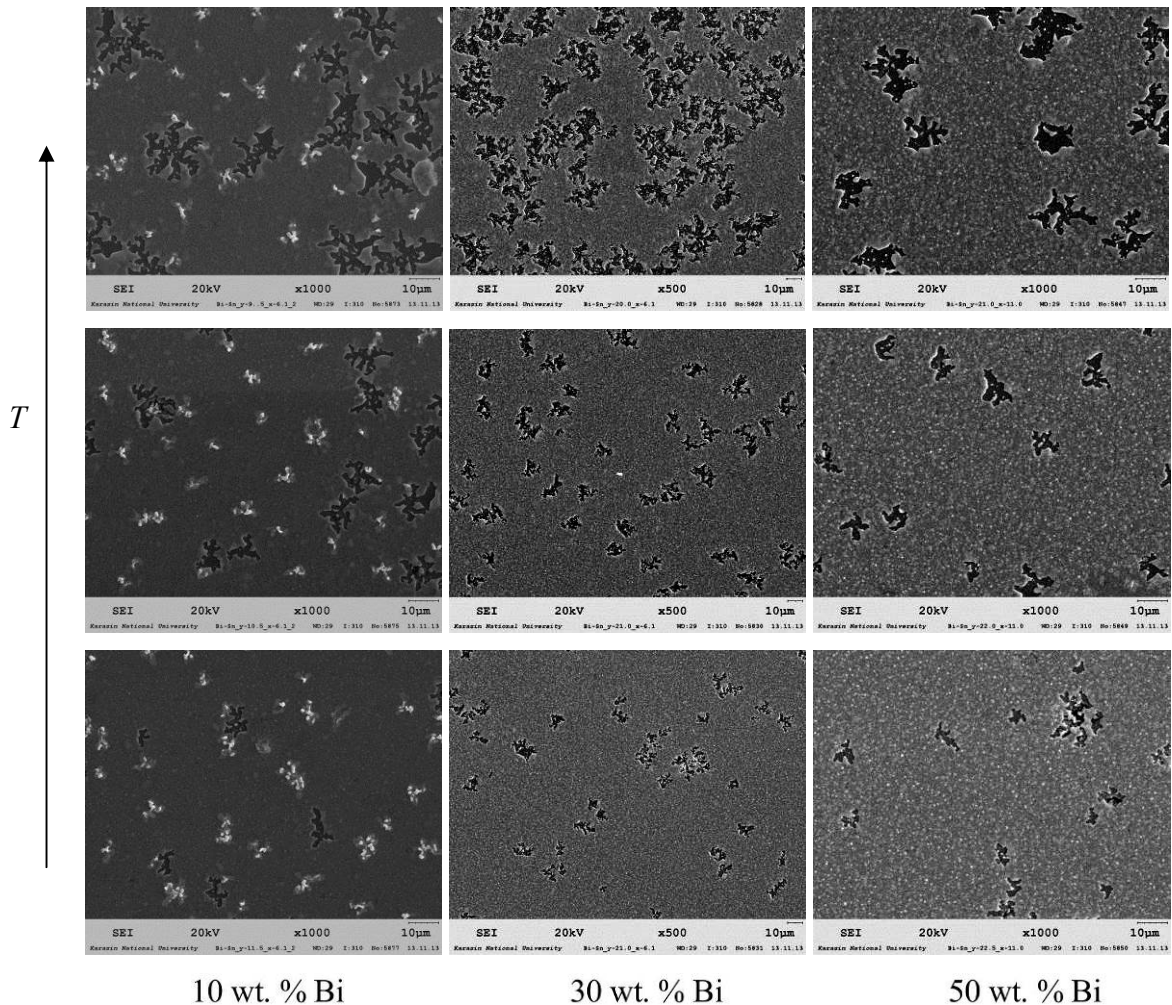


Рисунок 3.8 – СЕМ зображення плівок Bi/Sn, які відповідають різним концентраціям компонентів і температурі відпалу [125].

Температурні залежності середнього розміру пор, які спостерігаються в плівках із різною концентрацією компонентів, побудовані у координатах $\ln(r)$ – $1/T$ наведені на рисунок 3.9. Можна бачити, що так само як для однокомпонентних так і для бінарних плівок, добре описуються лінійною функцією. Це дає можливість визначити концентраційну залежність енергії активації, використовуючи підхід, використаний для однокомпонентних металевих плівок.

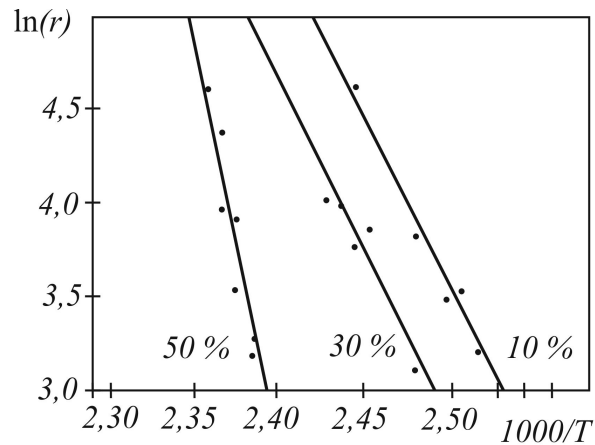


Рисунок 3.9 – Графіки Арреніуса, які відповідають різним концентраціям компонентів контактної пари Bi-Sn [125].

Відповідно до проведених досліджень, енергія активації дифузії в плівках Bi/Sn значно залежить від концентрації компонентів контактної пари (рисунок 3.10) [125]. Так, спочатку при збільшенні вмісту вісмуту енергія активації досить швидко зменшується до мінімуму в 0.6 – 0.7 eV при концентрації, яка приблизно відповідає граничній розчинності вісмуту в олові. Після цього вона швидко зростає, досягаючи значення близько 1.6 eV при концентрації в 25 – 30 мас.%, і надалі практично не змінюється. Тобто енергія активації поверхневої дифузії в двофазній концентраційній області виявляється незалежною від концентрації компонентів.

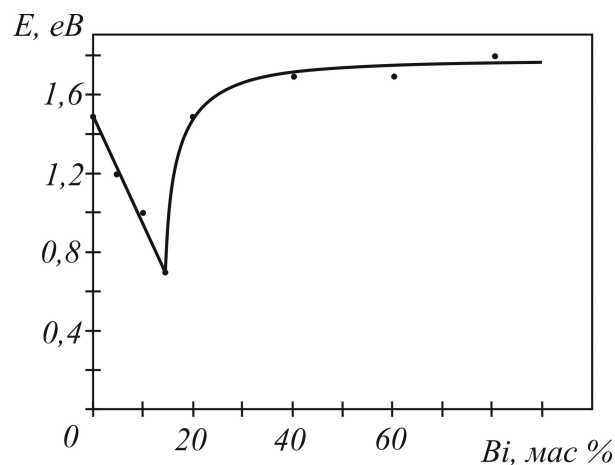


Рисунок 3.10 – Залежність енергії активації дифузії від концентрації вісмуту в плівках Bi/Sn.

Наявність мінімуму на концентраційній залежності енергії активації дифузії спостерігалася авторами праці [116] для сплавів Mn-Bi. Мінімальне значення енергії активації має місце при 55 ат.% Mn. Однак невелика кількість досліджених авторами концентрацій змушує з обережністю порівнювати їх результати з фазової діаграмою контактної пари [117]. Проте, концентрація, що відповідає мінімальній енергії активації дифузії, виявлена в праці [116], близька до концентраційної межі існування α -твердого розчину на основі магнію [117]. Про інтенсифікацію дифузійних процесів в гомогенній концентраційній області свідчать і результати праць [118, 119], в яких проводили вивчення кінетики при контакті евтектичного [118] і гомогенного [119] сплавів Bi-Sn з міддю. Немонотонний характер концентраційної залежності енергії активації процесів, що забезпечують масоперенесення, як було виявлено також у праці [120], у якій теоретично досліджені процеси рідкофазного масопереносу. Автори встановили, що енергія активації дифузійного перемішування в бінарних розплавах Pb-Li має мінімум, який спостерігається при концентрації компонентів, що відповідає початку евтектичної частини фазової діаграми. Концентраційну залежність параметрів, що відповідають явищам переносу, також досліджували у праці [121]. Автори в [121] встановили, що температурний коефіцієнт електроопору сплавів Cu-Sn має мінімум при концентрації компонентів, що відповідають граничній розчинності олова в міді. Більш того, при дослідженні в'язкості розплавів у праці [121] було встановлено, що вона має максимальне значення при даній концентрації компонентів. Авторами це було пов'язано з формуванням в розплаві кластерів, співвідношення елементів у яких відповідає концентрації, що забезпечує мінімальне значення температурного коефіцієнта опору.

Таким чином, результати багатьох наукових досліджень вказують на те, що концентрація, яка відповідає межі існування твердого розчину на основі одного з компонентів відповідає області порушення монотонності

концентраційної залежності параметрів переносу. У той же час наявні в літературі міркування щодо природи даного явища недостатні.

Варто звернути увагу на явище, виявлене в праці [15], в якій було показано, що енергія активації дифузії в плівках міді може різко зменшуватися за присутності рідкого свинцю. У досліджених бінарних плівкових системах, при концентрації вісмуту нижче його граничної розчинності в твердому олові, завдяки контактному плавленню [8, 9, 122, 123] можна очікувати не тільки формування твердого розчину, а й рідкої фази евтектичного складу. Виходячи з результатів [15] можна очікувати, що вона може спростити дифузійні процеси в зразках. У зв'язку з цим зменшення енергії активації з ростом концентрації вісмуту виглядає закономірним, оскільки вміст рідкої фази повинен зростати із збільшенням концентрації вісмуту. Зниження інтенсивності дифузійних процесів у двофазній області та відповідне зростання енергії активації можуть бути пов'язані з наявністю двох різнорідних фаз. Розумно припустити, що міжфазні межі, на відміну від, наприклад, міжзеренних, можуть уповільнювати дифузійні процеси, закономірно ускладнювати дифузійний розпад плівок.

Інтенсифікація дифузійних процесів, яка згідно з результатами отриманими і наведеними в працях [118, 119] має місце в гомогенних зразках, пояснює те, що в цій концентраційній області спостерігаються пори більших розмірів, ніж в двофазній (рисунки 3.8).

Висновки до розділу 3

У цьому розділі наведено результати дослідження твердофазного термічного диспергування суцільних у вихідному стані плівок металів і бінарних систем.

Серед основних результатів варто відзначити такі:

1. Визначено енергії активації поверхневої самодифузії в плівках легкоплавких металів, конденсованих на аморфну вуглецеву підкладку.

2. На прикладі плівок свинцю показано, що пори, зростання яких власне і забезпечує розпад початково суцільної полікристалічної плівки, утворюються на потрійних стиках ще при конденсації, тобто задовго до початку процесу термічного диспергування.

3. Отримана концентраційна залежність енергії активації термічного диспергування бінарних плівок Bi/Sn і показано, що вона має мінімум поблизу евтектичної концентрації U досліджених нами бінарних плівкових системах, при концентрації вісмуту нижче його граничної розчинності в твердому олові, завдяки контактному плавленню

Результати досліджень, описаних у третьому розділі, наведені в публікаціях: [103, 113, 124, 124, 125].

РОЗДІЛ 4 ВНУТРІШНІЙ РОЗМІРНИЙ ЕФЕКТ І ПЛАВЛЕННЯ ПЛІВОК

У цьому розділі наведені та проаналізовані експериментальні результати, присвячені внутрішньому розмірному ефекту утворення рідкої фази у вакуумних конденсатах (однокомпонентні плівки Sn, Bi, Pb, In, а також бінарні системи Pb/Sn і Bi/Sn на аморфній вуглецевій підкладці). Визначено величини зміни температури фазового перетворення і енергії міжфазних меж, наявність яких створює умови для прояву ефекту.

4.1. Плавлення однокомпонентних плівок

Зразки для досліджень отримували за механізмом пара-кристал, з використанням поєднання диференційного методу та методу змінного стану. На підкладці формували плівки постійної товщини, після чого уздовж неї створювався необхідний градієнт температури.

На рисунку 4.1 представлене зображення підкладки з конденсованими плівками Sn різної товщини [126]. Зображення отримане після завершення термічного впливу і охолодження зразка у вакуумі до кімнатної температури.

Як бачимо, після плавлення на підкладці утворюється перехідна зона деякої ширини, яка спостерігається візуально. Мікроскопічні дослідження показали, що вона відповідає зміні структури від суцільної плівки до острівцевої.

Візуалізація цієї зони забезпечується зміною світлорозсіювання від дзеркального, що спостерігається в разі плоскої поверхні суцільної ділянки, до дифузного яке характерне для острівцевої плівки [127, 128, 156].

Товщини плівок (зліва направо) 100, 300, 600 нм. Позначені границя плавлення T_s та границя диспергування T_d . [126, 127].

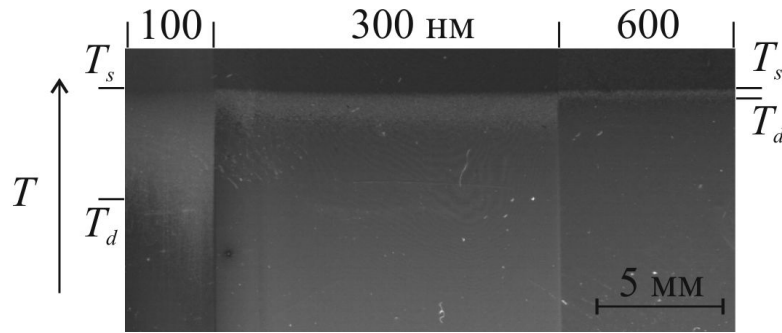


Рисунок 4.1 – Плівки Sn різної товщини на ділянці де відбулося плавлення

При цьому перехідна зона ($T_d - T_s$), що спостерігається на підкладці, має досить велику ширину, і межа з боку більш низької температури T_d , дещо менша ніж температура плавлення речовини (T_s) (рисунок 4.1). Необхідно відзначити, що межа перехідної зони з боку більш високої температури, для плівок, товщина яких перевищує 50 нм, має постійне значення і збігається з температурою плавлення компонента масивних зразків. У той же час температура T_d швидко знижується із товщиною плівки. Результати вимірювань показують, що різниця між температурами T_s і T_d для плівок олова товщиною 100, 300 і 600 нм склала приблизно 6 К, 2 К і 1 К відповідно. Для вісмуту ця величина зростає від 4 К для плівок товщиною 400 нм до 8 К для зразків, товщина яких становить 200 нм.

Вплив масової товщини зразка на температуру T_d ілюструють рисунки 4.3 та 4.4 на яких представлено електронно-мікроскопічне зображення плівки Sn змінної товщини [128].

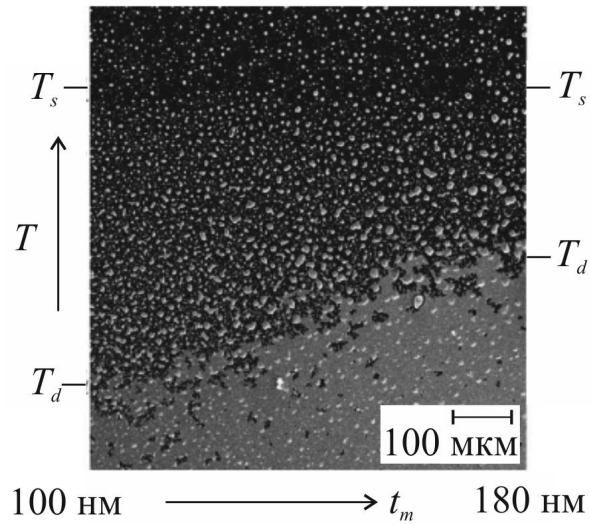


Рисунок 4.3 – Растрове електронно-мікроскопічне зображення плівки Sn змінної товщини на підкладці із градієнтом температури. Позначені границя плавлення T_s та границя диспергування T_d .

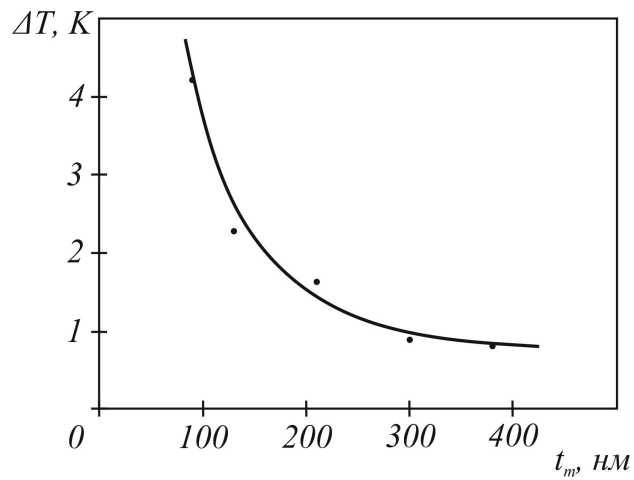


Рисунок 4.4 – Залежність температурної інтервалу при диспергуванні плівки Sn від масової товщини плівки [127, 128, 156].

Еволюцію морфології, що відбувається при плавленні зразків, спостерігали навіть з використанням оптичної мікроскопії рисунок 4.5 [128, 156].

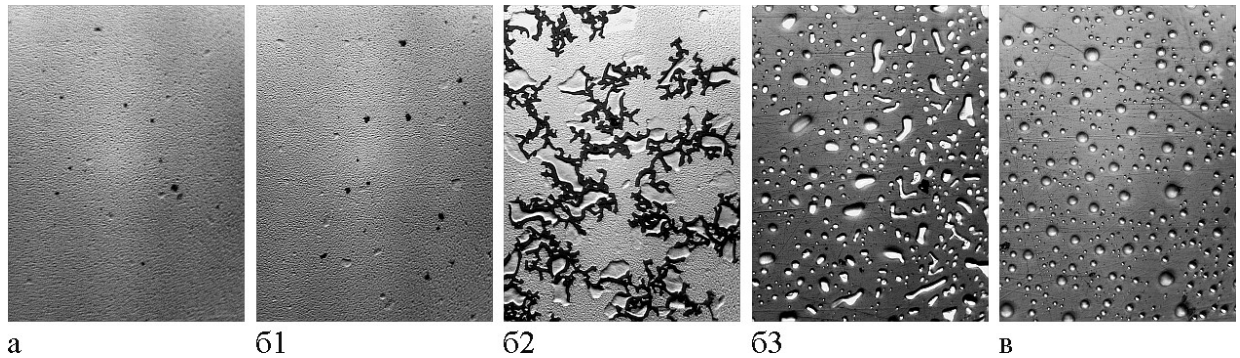


Рисунок 4.5 – Мікроструктура плівки Sn товщиною 100 нм при різних температурах. а) 217°C – суцільна плівка; б1) 222°C, б2) 228°C, б3) 231°C – різні стадії диспергування плівки; в) 232°C – розплавлена плівка

Як бачимо, з боку низьких температур, як і очікувалося, плівка є суцільною і в ній не виявляється елементів розвинутої мікроструктури. Із збільшенням температури відпалу в плівці з'являються окремі пори. З ростом температури ці пори швидко ростуть, що, врешті-решт, приводить спочатку до утворення розвинутої мікроструктури, а далі до розпаду плівки на окремі острівці. При подальшому нагріванні еволюція морфології плівки триває. Зразки, температура відпалу яких перевищувала температуру плавлення досліджуваного компонента, складаються із розрізних острівців сферичної форми, яка, згідно з морфологічним критерієм, свідчить про їх повне плавлення. Зменшення товщини плівок закономірно спрощує їх диспергування (рисунок 4.6).

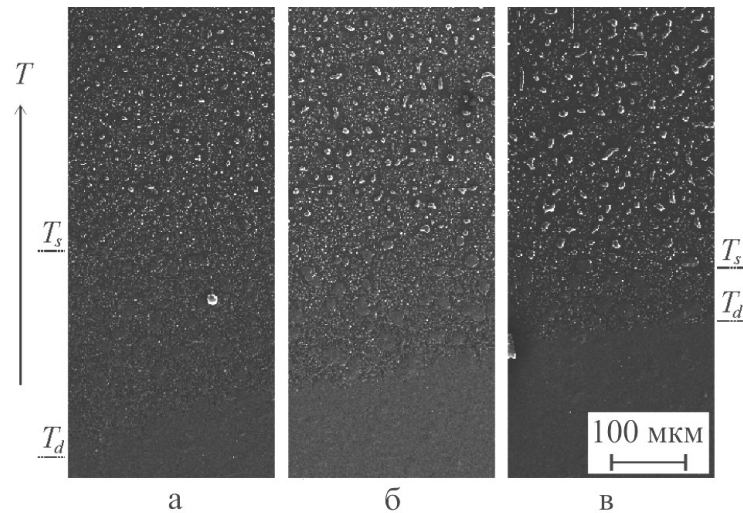


Рисунок 4.6 – СЕМ зображення плівки Sn різної товщини (130 (а), 210 (б) та 300 (в) нм) на підкладці із градієнтом температури [127, 128, 156].

Таким чином, досить тонкі плівки ще до плавлення розбиваються на окремі частинки, масоперенесення між якими практично неможливе. У результаті середній розмір сферичних частинок, що утворюються після плавлення, буде обмежений об'ємом речовини, що містить середній острівець. Тому можна очікувати, що розмір сферичних частинок, що утворюються з острівцевої плівки виявиться менший, а коефіцієнт заповнення підкладки плівкою більший, ніж в тому випадку, якщо б вони формувалися безпосередньо з суцільної плівки (рисунок 4.6).

Застосування морфологічного критерію [4] при порівнянні результатів візуальних та мікроскопічних досліджень дає підставу стверджувати, що саме межа перехідної зони з боку більшої температури відповідає повному плавленню плівки. У той же час деякі з частинок, що спостерігаються в інтервалі температур $T_g < T < T_s$, мають округлу форму. Як вже зазначалося у розділі 2, морфологічний критерій добре підходить для визначення температури плавлення у контактних парах із поганим змочуванням, де слід очікувати формування правильних сферичних частинок.

Однак, з поліпшенням змочування форма частинок, що утворюються, стає більш пласкою, але, найчастіше, рідка фаза добре ідентифікується за

появою характерних округлих поверхонь. Нагадаємо, що кристал зазвичай добре змочується власним розплавом. Тому появу оплавлених частинок, що спостерігаються у інтервалі $T_g < T < T_s$, можна пояснити тим, що плавлення зразків розпочалося дещо нижче T_s і призвело до часткового плавлення плівки. У цьому випадку рідка фаза контактує з плівкою, яка ще залишилася в твердому стані. Завдяки доброму змочуванню розплав розтікається по поверхні кристала та формує структури, які спостерігаються на електронно-мікроскопічних зображеннях у перехідній зоні.

Як бачимо, плівки, що були досліджені у працях [126, 128], демонструють ознаки часткового плавлення, яке відбувається при температурі нижче T_s . Однак спостереження цього ефекту ускладнюється тим, що паралельно з процесами плавлення відбувається дифузійне диспергування плівки, внесок якого збільшується зі збільшенням тривалості відпалу і зменшенням товщини плівки. Процеси термічного розпаду призводять до того, що початкова, суцільна полікристалічна плівка, ще до появи в ній рідкої фази стає острівцевою. У свою чергу формування острівцевої структури є ефективним механізмом зниження вільної енергії системи. У результаті, після того як плівка розпалася і кожний з острівців такої структури став незалежним, енергетичні стимули їх плавлення кардинально зменшуються, і це ще більше ускладнює спостереження очікуваних ефектів.

На рисунку 4.6 показана серія електронно-мікроскопічних зображень плівки Рb, товщиною 1000 нм, які відповідають різним температурам. Як і в раніше вивчених зразках, плівки, після плавлення складаються з частинок правильної сферичної форми (рисунком 4.7 в). При температурах, істотно нижчих за температуру плавлення, плівка залишається суцільною, полікристалічною (рисунком 4.7 а). Як бачимо з рисунку 4.5 крім зародкових пор, у цій області спостерігаються межі кристалітів, візуалізація яких, ймовірно, обумовлена термічним травленням.

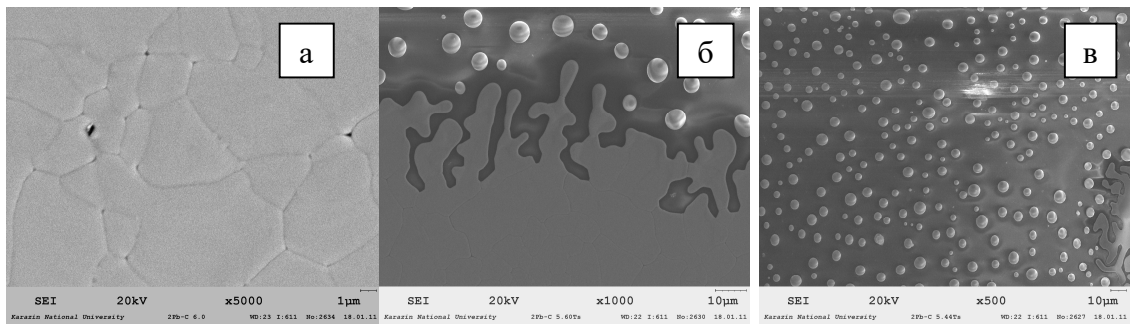


Рисунок 4.7 – Растрові зображення різних областей плівок свинцю товщиною 1 мкм а) 603 К, б) 600 К, в) 585 К [112, 152, 152]

Як було встановлено нами в працях [152, 156, 152] перехід між зазначеними областями відбувається не при конкретній температурі, а має кінцевий температурний інтервал (рисунок 4.7 б). Чіткіше мікроструктуру перехідної зони можна бачити на рисунку 4.8, який зроблений під кутом до площини підкладки. Добре видно, що в розривах суцільної плівки наявні частинки сферичної форми. Крім того, навіть елементи суцільної плівки, які спостерігаються, мають сліди плавлення.

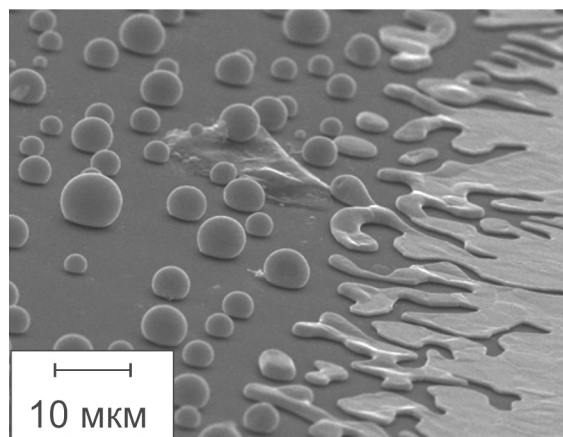


Рисунок 4.8 – SEM зображення плівки Рb, отримане під кутом 60° до площини підкладки [152].

Таким чином, з використанням морфологічного критерію можна стверджувати, що плавлення суцільної полікристалічної плівки свинцю, відбувається в деякому інтервалі температур.

Кількісний аналіз зображень виконано з використанням оригінального програмного забезпечення, яке було розроблене у лабораторії. Коефіцієнт заповнення підкладки плівкою визначався по лініях, перпендикулярних градієнту температур. Для типових значень температурного градієнта температурна ширина однієї лінії електронно-мікроскопічного зображення становила 0.005 – 0.01 К, що виглядає достатнім для визначення кількісного значення ефектів, що спостерігалися.

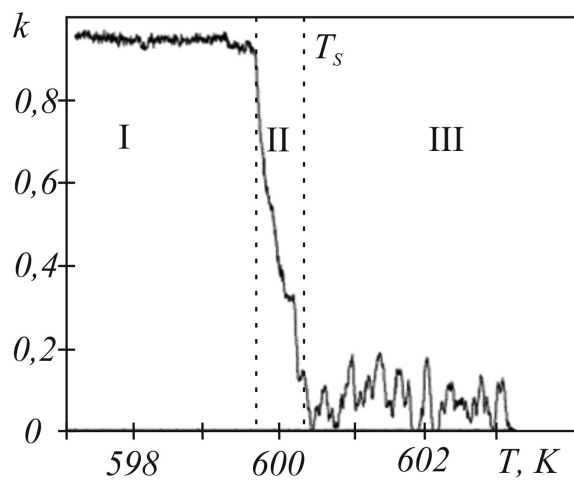


Рисунок 4.9 – Залежність коефіцієнта заповнення від температури для плівки свинцю товщиною 1100 нм [152].

Як можна бачити (рисунок 4.9), нижче температури плавлення коефіцієнт заповнення підкладки плівкою перевищує 90% і при зменшенні температури збільшується несуттєво. Температурна залежність коефіцієнту заповнення підкладки плівкою в цьому інтервалі температур обумовлена зростанням пор у плівках, що відпалюються (дивись розділ 3). Вище температури плавлення коефіцієнт заповнення має практично постійне значення, а його осциляції пов'язані зі статистичним розподілом розрізнених частинок по поверхні підкладки (III на рисунку 4.9). Між цими ділянками спостерігається перехідна ділянка (II на рисунку 4.9), для якої характерна швидка зміна коефіцієнта заповнення. Температурна залежність коефіцієнта

заповнення для області II має практично лінійний характер, а її температурна ширина, для плівок Pb товщиною 1100 нм становить близько 1 К. Ця область є перехідною між повністю розплавленою плівкою, і тією, яка весь час залишалася в кристалічному стану. Як зазначено вище у ній відбувається часткове плавлення плівки, тобто рідка фаза співіснує із залишками кристалічної.

Для пояснення плавлення у певному інтервалі температур необхідно відзначити, що наші зразки складаються з величезного числа хаотично орієнтованих кристалітів (рисунок 4.7 а). У такій нанодисперсній системі надзвичайно великою є кількість меж, і, отже, внесок міжкристалітної енергії є істотним.

Результати багатьох праць, присвячених вивченню перегріву нанокристалітів [38, 39, 40, 41, 42, 130] і кінетичним ефектам, які спостерігалися під час плавлення в шаруватих системах [131, 132], вказують на важливість врахування впливу меж на особливості плавлення нанокристалітних структур.

Однак, багато наявних в літературі досліджень присвячені системам, в яких межі зберігаються при фазовому перетворенні. У той же час, зрозуміло, що при плавленні кристалітів, що контактують між собою, зникають поверхні, які їх розділяють. Оскільки енергія міжзеренних меж забезпечує помітний внесок у загальну вільну енергію полікристалічного зразка, це робить можливим його плавлення нижче рівноважної температури.

На важливу роль кристалічної межі вказують багато поширених теоретичних моделей [133, 134, 135, 136]. При цьому, оскільки внесок міжкристалітної енергії зростає зі зменшенням розміру кристалітів, то їх плавлення буде відбуватись при різних температурах. Отже, процес плавлення однокомпонентного полікристала, що складається з кристалітів різних розмірів, буде відбуватися не при конкретній температурі, а в деякому температурному інтервалі, величина якого, вочевидь, визначається значенням міжкристалітної енергії і розподілом кристалітів за розмірами.

Розподіл кристалітів, що спостерігаються в суцільній ділянці плівки, за розмірами є досить широким (рисунок 4.10). Зокрема середньостатистичне відхилення площі кристалітів від середнього розміру складає близько 70%. Саме наявність великої кількості кристалітів різного розміру, з кожним з яких пов'язана власна енергія межзеренної межі, призводить до того, що в зразках, які відпалюють на підкладках з градієнтом температур, виникає перехідна зона, в якій плівка зазнає часткове плавлення.

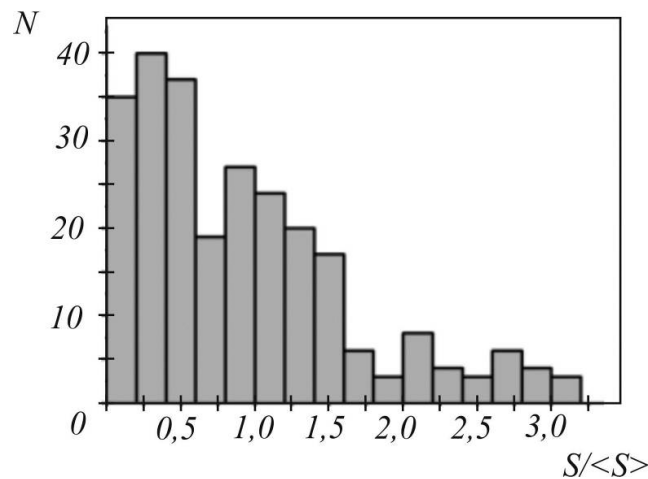


Рисунок 4.10 – Розподіл кристалітів за розмірами в плівках свинцю товщиною 1 мкм. S – площа кристалітів, $\langle S \rangle$ – середня площа кристалітів на зразку, N – кількість кристалітів, площа яких потрапляє в крок побудови гістограми.

Визначити енергію міжзеренних меж можна з використанням моделі Павлова, яка дає можливість отримати вираз, що описує зниження температури фазового перетворення:

$$\frac{\Delta T}{T_s} \approx \frac{1}{\lambda} \Delta \left(\frac{A\sigma}{V} \right), \quad (4.1)$$

де T_s – температура плавлення масиву, ΔT – зниження температури плавлення, λ – питома теплота плавлення, V – об'єм об'єкту, A – площа поверхні об'єкту. Під об'єктом у даному випадку варто розуміти окремий кристаліт полікристалічного зразка. Величина σ описує складову вільної

енергії, яка вивільняється при плавленні частки. У нашому випадку ця величина, вочевидь, є енергією міжзеренних меж.

Згідно з результатами електронно-мікроскопічних досліджень (рисунок 4.7 в) середній розмір перетину кристалітів значно перевищує товщину досліджуваної плівки: середня площа кристалітів становить 18 – 30 мкм². Відповідно середній характерний розмір кристалітів у площині підкладки становить 5 мкм. Тобто, для всіх плівок характерний розмір кристалітів, виміряний в площині підкладки, перевищує товщину плівки в 5 – 10 разів.

Використовуючи очевидні співвідношення для об'єму кристалітів $V = hS$, де S – тут, площа поверхні зерна, h – товщина плівки, а також для площі міжкристалітної межі $A = hl$, де l – довжина межі кристалітів, із рівняння (4.1) отримаємо ([152])

$$\sigma_{12} = \frac{2\Delta T \lambda h S}{T h l} = \frac{2\Delta T \lambda S}{T l} \quad (4.2)$$

При записі виразу (4.2) враховано, що міжзеренна межа в суцільний полікристалічній плівці належить одночасно двом кристалітам, тому площа міжкристалітної межі, що входить в рівняння (4.2), повинна бути зменшена у два рази.

Використовуючи отримані дані про розміри кристалітів, довжини їх меж, та величину температурного інтервалу існування перехідної зони, визначені за електронно-мікроскопічними зображеннями, оцінено середнє значення енергії міжкристалітних меж у полікристалічних плівках свинцю, яке становить 230 мДж/м². Відповідно до даних теоретичних праць [137, 138] для металів з ГЦК структурою, до яких відноситься і свинець, значення енергії міжкристалітної межі становить приблизно одну третину від поверхневої енергії у твердому стані при температурі $0.8T_s$. За даними [138, 139, 140] величина поверхневої енергії кристалічного свинцю при температурі $0.8T_s$ дорівнює 530 – 580 мДж/м² [152, 156, 157]. Отримане нами значення міжкристалітної енергії становить близько 40% від величини

поверхневої енергії свинцю у твердому стані, що добре узгоджується з літературними даними [44, 137].

Відзначимо, що згідно з електронно-мікроскопічними дослідженнями, для різних зразків, відношення середньої площі кристалітів до середньої довжини межі практично не змінювалося і становило приблизно 1 мкм. Це виглядає закономірним, оскільки товщина плівки не входить у вираз (4.2), а також вказує на те, що внесок енергії міжкристалітної межі у поведінку зразка, не повинен залежати від товщини.

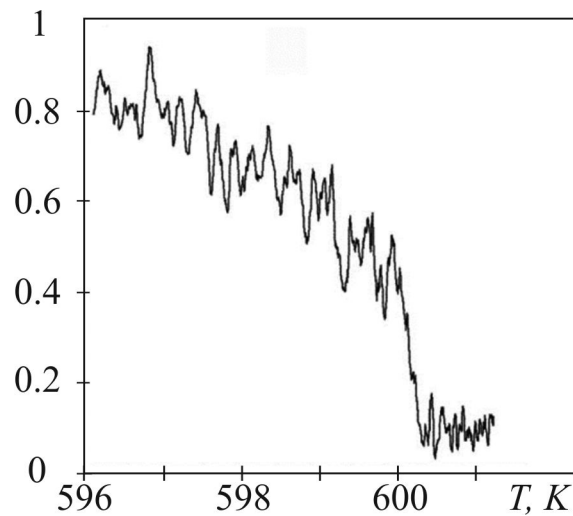


Рисунок 4.11 – Залежність коефіцієнту заповнення від температури для плівки Рb товщиною 750 нм.

У той же час зменшення товщини зразка приводить до значної інтенсифікації дифузійних процесів, що проявляється в розмитті ділянок температурної залежності коефіцієнта заповнення підкладки плівкою (рисунок 4.11). На рисунку 4.11 представлена температурна залежність коефіцієнта заповнення підкладки для плівок Рb товщиною 750 нм. Можна бачити, що при збільшенні температури відбувається зниження коефіцієнта заповнення, обумовлене дифузійним розпадом. Не зважаючи на це, впевнено спостерігається перехідна зона. Це явище ускладнює спостереження внутрішнього розмірного ефекту. Крім того, як зазначалося раніше, попереднє диспергування плівки, суцільної у вихідному стані, знижує внесок енергії межзеренних меж у сумарну вільну енергію зразка. Таким чином, у

наших експериментах виявилося найбільш доцільним використовувати досить товсті плівки та максимальну швидкість нагрівання.

Внутрішній розмірний ефект спостерігався нами і для плівок інших металів. Для плівок вісмуту (рисунок 4.12), після короткочасного відпалу, ефект виявляється набагато більш істотним і явним, ніж в разі плівок свинцю. Чітко видно сферичні частинки, які свідчать про часткове плавлення плівки в перехідній області. Для вісмуту на вуглеці температурний інтервал перехідної зони досягає 2.5 К, що істотно перевищує величину ефекту, який спостерігався в інших однокомпонентних плівках [141]. Напевно, це вказує на малий розмір кристалітів, які не спостерігаються на растрових електронно-мікроскопічних зображеннях.

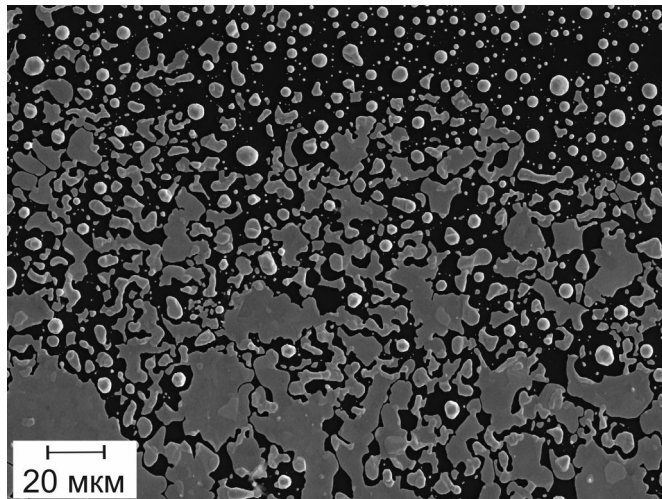


Рисунок 4.12 – Плівка Ві, товщиною 800 нм.

Розмиття температури плавлення як прояв внутрішнього розмірного ефекту спостерігається також у плівках Sn та In (рисунок 4.13) [141]. Відзначимо, що так само як і для плівок свинцю в зразках олова відбувається термічне травлення меж зерен, що дає можливість спостерігати їх на растрових електронно-мікроскопічних зображеннях. Так, середнє значення характерного розміру кристалітів, які спостерігаються в плівках Sn становить 7 мкм, а їх межі мають довжину 10 – 20 мкм. Це дозволило оцінити енергію міжзеренних меж, характерну для полікристалічної плівки олова, яка дорівнює 140 мДж/м^2 . Отримане значення становить 20% величини

поверхневої енергії металів у твердому стані при $0.8T_s$, що не суперечить літературним даними.

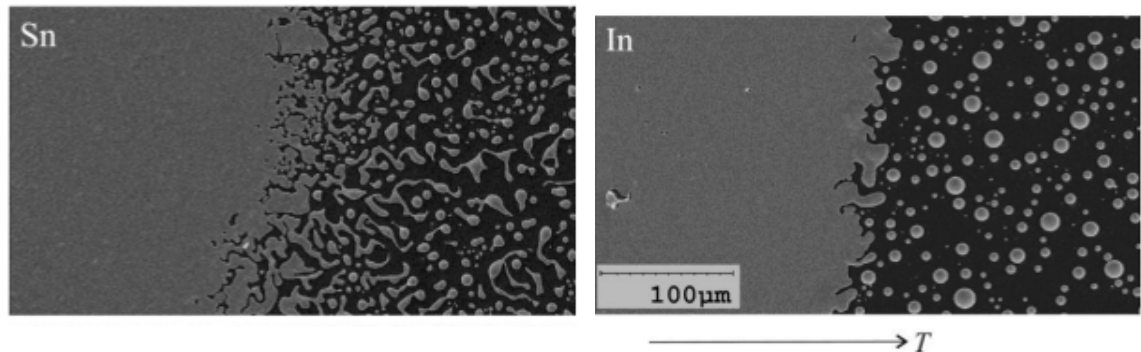


Рисунок 4.13 – Електронно-мікроскопічні знімки плівок олова, та індію в кристалічному (зліва) і розплавленому (праворуч) станах.

Раніше зазначалося, що температурний інтервал перехідної зони повинен зростати при зменшенні середнього розміру зерен, з яких складаються полікристалічні плівки. У свою чергу добре відомо, що мікроструктура плівок багато в чому визначається умовами їх препарування. Згідно з [144], поряд зі швидкістю конденсації, температура підкладки, на яку конденсується плівка, є найважливішим чинником, який визначає її мікроструктуру. Тому була проведена серія експериментів, у яких плівки конденсували на примусово охолоджувану підкладку. Це забезпечувало керовану зміну мікроструктури, яку реєстрували з використанням растрових електронно-мікроскопічних досліджень.

На рисунку 4.14 а представлена залежність температурного інтервалу перехідної зони від характерного розміру кристалітів, яку спостерігали в плівці [152]. Можна бачити, що, як і очікувалося, величина спостережуваного внутрішнього розмірного ефекту зростає зі зменшенням середнього розміру кристалітів. Більш чітко характер розмірної залежності температурного інтервалу перехідної зони ілюструється графіком, представленим на рисунку 4.14 б. Видно, що, як і слід було очікувати виходячи з використаної моделі Павлова, температурний інтервал перехідної зони лінійно залежить від зворотного характерного розміру зерен, з яких складаються полікристалічні зразки.

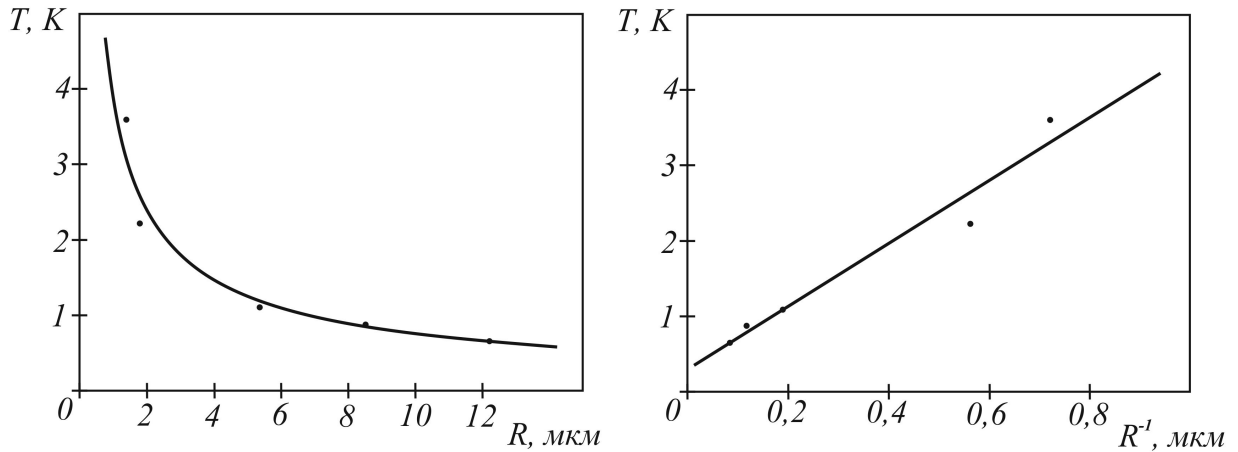


Рисунок 4.14 – Залежність ширини температурного інтервалу плавлення полікристалічної плівки Pb від характерного розміру зерен в координатах « $T - R$ » (а) і « $T - R^{-1}$ » (б) [152].

Разом з тим, у вивченому інтервалі розмірів зерен не було виявлено розмірної залежності міжзеренної енергії. Середнє значення енергії міжзерених меж у полікристалічній плівці Pb, отримане усередненням величин які відповідають різним розмірам зерен, становить 230 мДж/м^2 .

4.2 Внутрішній розмірний ефект у шаруватих бінарних плівках

Як було показано вище спостереження внутрішнього розмірного ефекту в одношарових плівках ускладнюється процесами термічного диспергування, яке може відбуватися при температурах, значно нижчих до утворення рідкої фази. Це вимагає використання при вивченні явищ, обумовлених внутрішньою наноструктурою, великої товщини і швидкості нагріву зразків. Ще більш складним для спостереження є зменшення температури плавлення у плівках бінарних систем, у яких, відповідно до фазової діаграми плавлення відбувається у значному температурному інтервалі, а кількість рідкої фази визначається за правилом важеля. Крім того в процесі термічного впливу, внаслідок випадкових чинників, можлива сегрегація зразків, тобто утворення ділянок, які збагачені одним з компонентів. У свою чергу температурний інтервал утворення перехідної зони залежить від концентрації компонентів.

Ці чинники також значно ускладнюють спостереження тонких ефектів, зумовлених внутрішньою наноструктурою зразка.

Найбільш зручними для дослідження розмірної залежності температури плавлення виявляються бінарні системи евтектичного типу. Це обумовлено тим, що навіть при формуванні зразків методом послідовної конденсації, завдяки контактному плавленню [145], температура початку утворення рідкої фази є постійною у всій двофазній області.

Результати вивчення прояву розмірного ефекту в шаруватих структурах були докладно висвітлені нами в працях [145, 154]. У цих дослідженнях на підкладці по її довжині формували декілька плівок, що відрізнялися кількістю шарів. Потім вздовж підкладки створювали градієнт температури.

Наприклад, на одну частину підкладки пошарово конденсували велику кількість шарів, які чергуються між собою. Співвідношення товщин між шарами різних компонентів визначалося необхідною концентрацією, а загальна товщина зразка – кількістю шарів. Після цього, паралельно до смужки багатошарової плівки, конденсували контрольний зразок. Як контрольний зразок використовували двошарову плівку, яка мала теж саме співвідношення компонентів і ту ж загальну товщину, що і багатошаровий зразок.

Концентрацію компонентів в отриманих плівках вибирали таким чином, щоб вона відповідала двофазній ділянці фазової діаграми. Градієнт температури, створювався такий, щоб з одного краю підкладки гарантувати повне плавлення плівок, а на іншому – забезпечити збереження кристалічного стану. Після встановлення стаціонарного температурного розподілу підкладки з плівкою витримували впродовж кількох хвилин, охолоджували до кімнатної температури, діставали з вакуумної камери і досліджувалися методами растрової мікроскопії, а також візуально.

Відзначимо, що на відміну від однокомпонентних плівок, в яких єдиною причиною розмиття температури плавлення є існування міжзеренних меж, міжфазні межі в бінарних плівках є лише однією з рушійних сил

внутрішнього розмірного ефекту. Міжзеренні межі також можуть вносити помітний внесок у прояв ефекту, і саме для його врахування використовували контрольні двошарові зразки.

Експерименти підтвердили (рисунок 4.15) що, на підкладці між кристалічною і розплавленою ділянками бінарних плівок спостерігається перехідна зона, а її «температурна» ширина для багатошарової системи відрізняється від контрольних, двошарових зразків. Для багатошарових зразків формування перехідної зони починається при менших температурах, ніж в контрольних зразках. Однак температура межі перехідної зони з боку високої температури однакова як для багатошарових, так і для двошарових плівок. Для плівки Bi/Sn що складається з 10 шарів вісмуту і 10 шарів олова, які чергуються між собою, і мають товщину 13 нм і 23 нм відповідно, температурний інтервал плавлення становить 2 К, а в плівках Pb/Sn (по 10 шарів олова і свинцю з товщиною кожного шару 10 нм) – 4.5 К. У контрольних зразках перехідна зона також має деяку ширину, яка дорівнює 0.4 К для системи Pb/Sn, а в плівках Bi/Sn досягає 0.9 К [145, 146, 154, 155].

Згідно з електронно-мікроскопічними дослідженнями під час нагрівання в області, що розділяє повністю розплавлені і кристалічні ділянки плівки, у багатошарових зразках одночасно співіснує тверда і рідка фази. Про часткове плавлення плівки в цій перехідній зоні свідчить наявність у ній сферичних частинок, форма яких однозначно вказує на те, що вони перебували в рідкому стані. Кристалічна фаза, яка не зазнала плавлення, в цій області представлена безформними структурами з плоскою поверхнею (рисунок 4.16). У той же час морфологія двошарових плівок свідчить про те, що вони при температурі, що відповідає перехідній зоні багатошарових плівок, продовжували залишатися в кристалічному стані. У них, поряд з порами, типовими для тонкоплівкових зразків поблизу температури плавлення (дивись Розділ 3), спостерігаються кристалічні виділення, які, вірогідно, є кристалами евтектики, що сформувалася шляхом контактного плавлення (рисунок 4.16).

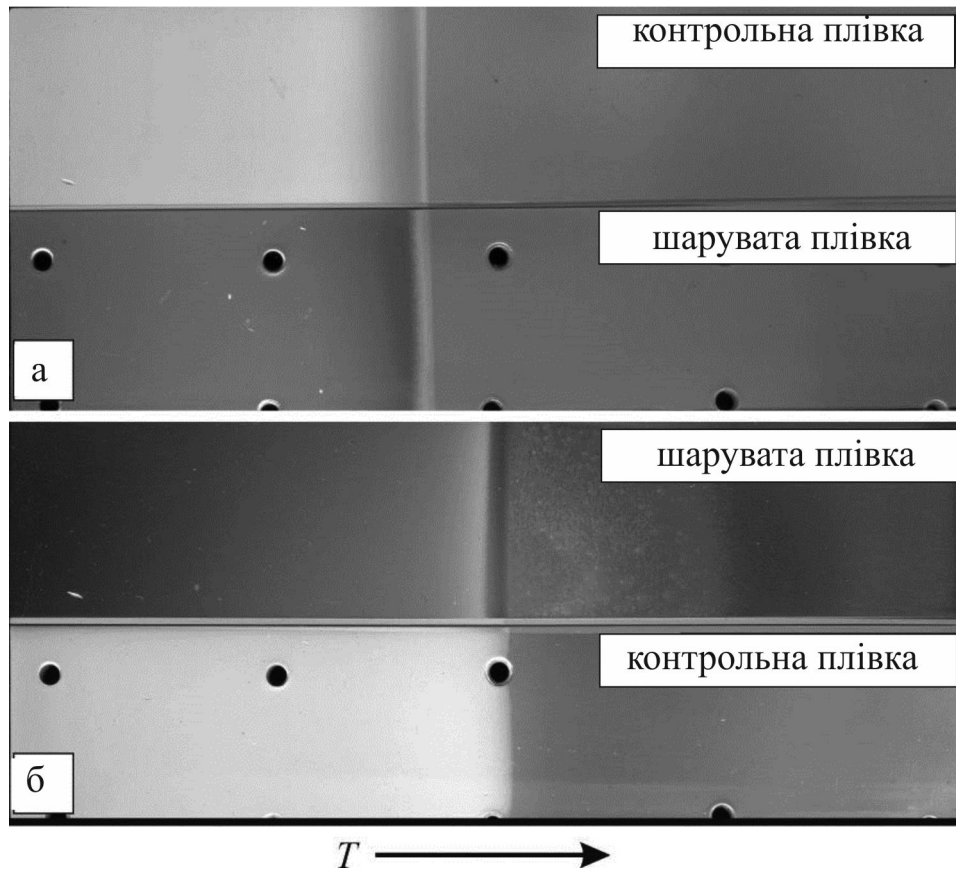


Рисунок 4.15 – Зображення підкладок з двошаровими та багатошаровими плівками Bi/Sn (a) і Pb/Sn (b) після відпалу [154, 155].

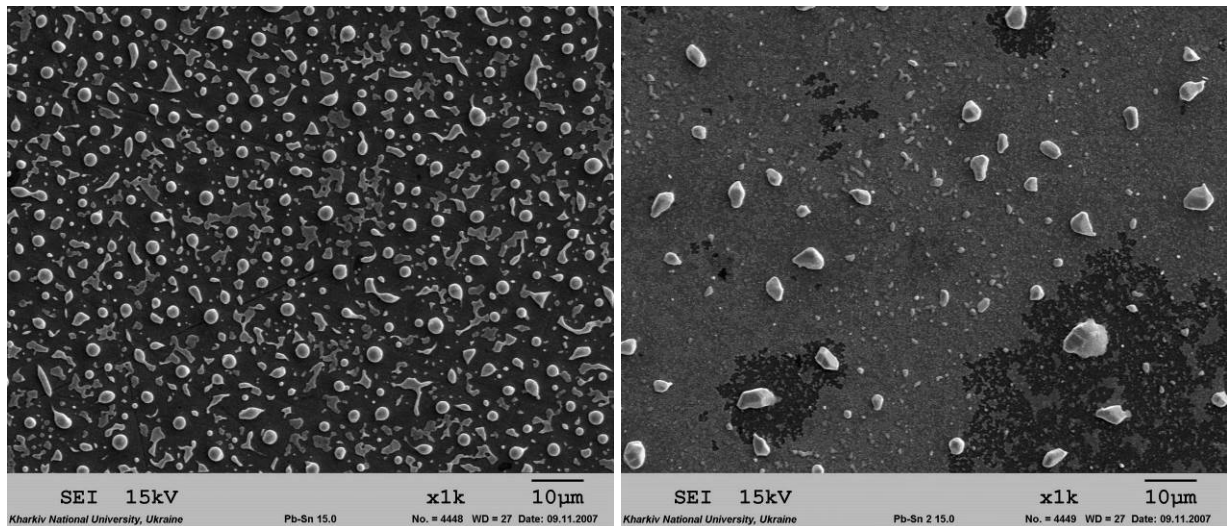


Рисунок 4.16 – Растрові електронно-мікрокопічні зображення багатошарової (a) та двошарової (б) плівок Pb/Sn, які зазнали відпалу при температурі 187° С [154, 155]

Таким чином, електронно-мікроскопічні дослідження підтверджують, що плавлення багатошарових плівок із нанорозмірною товщиною шарів відбувається в деякому температурному інтервалі і починається раніше, ніж в масивних зразках.

Відповідно до існуючих термодинамічних уявлень, зниження температури початку плавлення багатошарових плівок, у порівнянні з контрольними зразками, вірогідно обумовлено наявністю великої кількості міжфазних меж, які розділяють окремі шари в плівках Bi/Sn і Pb/Sn, та яка складається з почергових шарів компонентів А і В, для зниження температури плавлення може бути отриманий такий вираз:

$$\frac{\Delta T}{T_S} \approx \frac{\sigma_A + \sigma_B + \sigma_{AB}(n-1) - 2\sigma_\ell}{\frac{n}{2}(d_A + d_B)\lambda} \quad (4.3),$$

де σ_A , σ_B , σ_{AB} – поверхнева енергія вільних поверхонь компонентів А і В і їх межі, відповідно, σ_ℓ поверхнева енергія рідкої фази на основі компонентів А і В з урахуванням їх концентрації, n – загальна кількість шарів компонентів А і В товщиною кожного з компонентів d_A і d_B , λ – питома теплота плавлення, нормована на одиницю об'єму.

Цей вираз можна ([154, 155]) представити у вигляді

$$\frac{\Delta T}{T_S} = \frac{\sigma_A + \sigma_B - 2\sigma_\ell}{\frac{n}{2}(d_A + d_B)\lambda} + \frac{(n-1) \cdot \sigma_{AB}}{\frac{n}{2}(d_A + d_B) \cdot \lambda} \quad (4.4)$$

Легко показати, що при великих n першим доданком в цьому виразі можна знехтувати; аналогічно в цьому випадку можна знехтувати також величиною $1/n$ в порівнянні з одиницею у другому. Тоді для зниження температури евтектичного плавлення у шаруватій плівковій системі ...A/B/A/B... за рахунок впливу міжфазної поверхневої енергії межі А/В отримаємо

$$\frac{\Delta T}{T_S} \approx \frac{2\sigma_{AB}}{(d_A + d_B)\lambda}. \quad (4.5)$$

Звідки

$$\sigma_{AB} \approx \frac{1}{2}(d_A + d_B)\lambda \frac{\Delta T}{T_S} \quad (4.6)$$

Використовуюючи значення прихованої теплоти плавлення [148], з цього виразу отримаємо, що для багат шарових плівок значення міжфазної енергії межі розділу шарів олово-вісмут становить 33 мДж/м², а олово-свинець – 45 мДж/м² [154, 155].

На жаль, надійні дані щодо значень величин міжфазних енергій в досліджених системах у літературі відсутні. У той же час варто відзначити, що значення σ для плівок Sn/Pb виявилось близько до енергії межі тверде тіло-рідина [146, 150]. У цілому отримані нами значення міжфазних енергій мають типові значення для контактних пар легкоплавких металів [151] і виглядають обґрунтованими. Слід зазначити, що модель потрійної точки, що була використана при доведенні рівняння 4.3, заснована на припущенні про збереження форми при фазовому перетворенні. Насправді ж в процесі плавлення шаруватих плівкових систем відбувається розпад суцільної плівки, який приводить до утворення масиву окремих частинок і вивільненню поверхні підкладки. Ці процеси також пов'язані з деякими змінами поверхневих енергій, які не враховуються у використаній моделі. Тому отримані нами значення міжфазних енергій необхідно розглядати лише як наближені (оціночні).

Відзначимо, що розмиття температури плавлення, хоч і в меншому ступені спостерігається і в двошарових зразках, в яких, відповідно до виразу 4.6 внесок міжфазної межі є несуттєвим. Ймовірно, в цьому випадку ми маємо справу з проявом внутрішнього розмірного ефекту характерного для однокомпонентних плівок.

Так, відповідно до результатів електронно-мікроскопічних досліджень контрольні зразки Pb/Sn при температурі 158°C є полікристалічними і складаються з кристалітів із середнім розміром зерна рівним 300 нм (рисунок 4.17).

Використовуючи вираз 4.2 і отримані за даними растрової електронної мікроскопії значення середньої площі кристалітів і довжини їх межі, які в двошарових плівках Pb/Sn складають приблизно 0.1 мкм² і 1.5 мкм відповідно можна отримати значення енергії межзеренної межі в плівках Pb/Sn рівне 50 мДж/м². На жаль, тлумачення цієї величини дещо ускладнене. Так, розрахунок значно ускладнюється тим, що в багатошарових полікристалічних плівках існують міжфазні та міжзеренні межі, які сприяють температурному розмиттю інтервалу плавлення. Крім того, здійснити ідентифікацію межі і визначити їх взаємне розташування, зокрема для нижнього рівня, з використанням лише скануючої електронної мікроскопії неможливо.

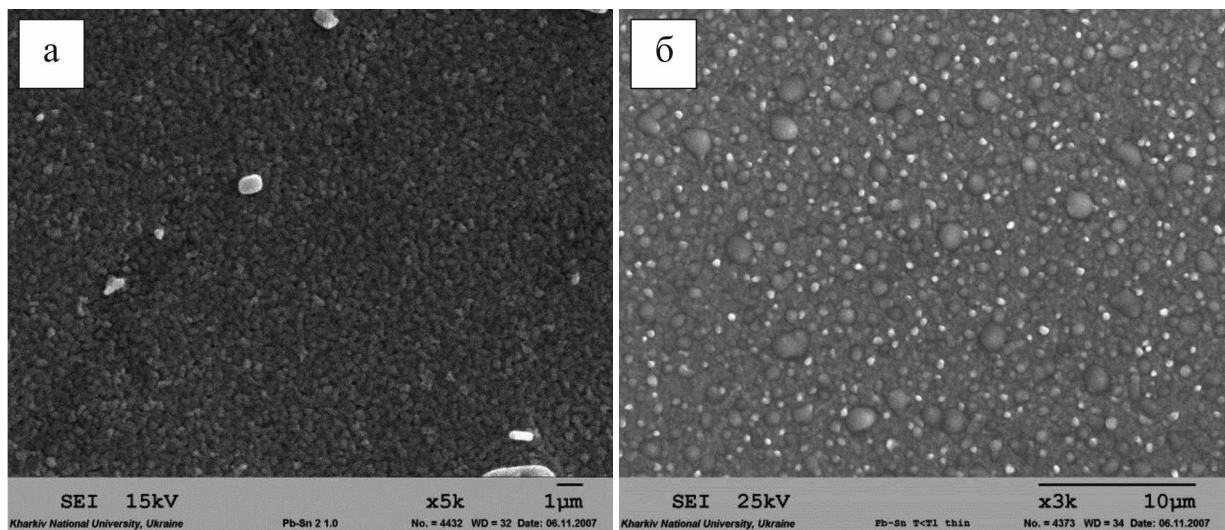


Рисунок 4.17 – СЕМ зображення двошарової (а) та багатошарових (б) плівок Pb/Sn, який відповідає температурі 158 ° С [154, 155].

Також необхідно відзначити, що морфологічна структура плівок Pb/Sn, істотно відрізняється від тієї, яка характерна для однокомпонентних плівок свинцю. Так, у праці [141], було встановлено, що розмір кристалітів в плівках свинцю, отриманих конденсацією речовин на підкладки кімнатної температури, повинен становити 10 – 15 мкм. У двошарових бінарних плівках з евтектичною концентрацією компонентів, розмір кристалітів істотно менший. Це, ймовірно, обумовлено формуванням у зразках евтектичних структур, для яких, як відомо, характерна дрібнодисперсність структури. Цей факт може бути використаний для пояснення механізму візуалізації лінії евтектики в методі зразків змінного складу і змінного стану [4].

Необхідно відзначити, що морфологія кристалічних ділянок двошарових та багатошарових плівок, поблизу температури плавлення, істотно відрізняється. Так, в багатошарових плівках поверхня багатьох кристалітів більш округла, а їх площа зростає приблизно у 15 разів, у порівнянні з площею кристалітів контрольних зразків. При цьому слід припустити, що безпосередньо після конденсації розмір кристалітів багатошарової плівки і контрольних зразків збігаються один з одним. Однак під час нагрівання і відпалу в зразках повинна проходити рекристалізація, що приводить до збільшення розміру кристалітів. Якщо плівки знаходяться в умовах однакового термічного впливу, кінцевий розмір кристалітів буде визначатися коефіцієнтом дифузії, характерним для системи що досліджувалась. Таким чином, збільшення розміру кристалітів у багатошарових плівках, у порівнянні з контрольними плівками, дає підставу стверджувати, що усереднений коефіцієнт дифузії в шаруватих плівкових системах із товщиною шару 10 нм зростає в порівнянні з масивом як мінімум на порядок. Збільшення коефіцієнта дифузії в низьковимірних системах спостерігалось і в працях [13, 142]. Воно, зазвичай, пояснюється збільшенням доли меж, які, як правило, збагачені вакансіями, що значно полегшує проходження дифузійних процесів на межах.

При тлумаченні результатів досліджень плівок, які плавляться на підкладці з градієнтом температур, необхідно відзначити, що в реальних експериментах підкладка нагрівається поступово з одного її краю. Це призводить до того, що з плином часу, від початку нагрівання до встановлення уздовж підкладки стаціонарного розподілу температур фронт розплаву рухається вздовж зразка і спричинює прояв деяких кінетичних ефектів, що забезпечує свій внесок до морфологічної будови зразка.

Наприклад, завдяки тому, що розплав, практично не змочує вуглець, але добре змочує металеву плівку, що залишилася в твердому стані, при мікроскопічних дослідженнях можна спостерігати сліди руху крапель, що були захоплені фронтом плавлення (рис. 4.18). При цьому видно (рис. 4.18 а), що рух краплі забезпечується стрибковим механізмом. Ймовірно, такий механізм масопереносу пов'язаний з тим, що при захопленні фронтом плавлення краплі вона починає деформуватися, при цьому кут змочування нею підкладки зменшується і коли він досягає граничного значення, що відповідає куту відтікання, крапля стрибком пересувається до нового положення.

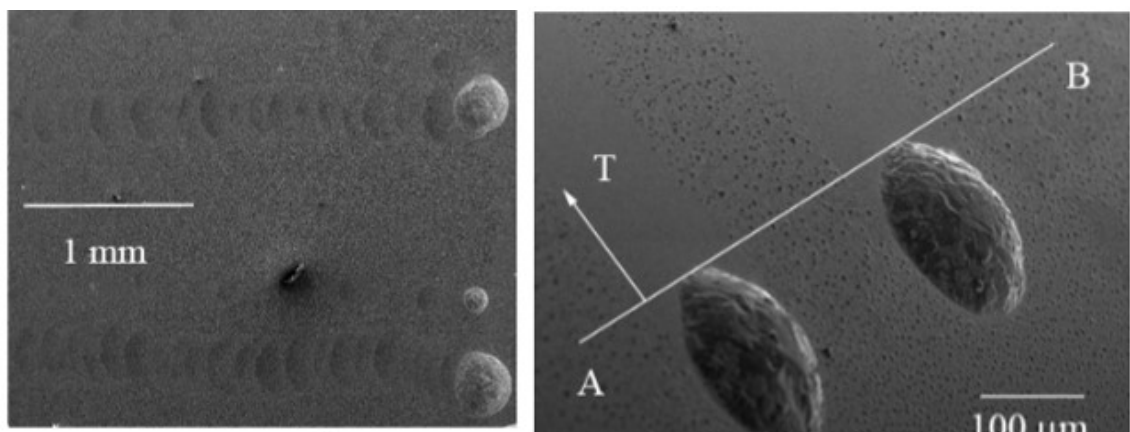


Рисунок 4.18 – Рух крапель розплаву за фронтом плавлення [128, 156].

Висновки до розділу 4

З використанням оригінальної диференціальної методики вивчення фазових перетворень на підкладці з градієнтом температур проведено дослідження процесів плавлення полікристалічних плівок свинцю, вісмуту,

олова та індію, а також двошарових та багатошарових плівок Bi/Sn і Pb/Sn конденсованих на аморфну вуглецеву підкладку.

1. Встановлено, що плавлення полікристалічних однокомпонентних плівок відбувається у деякому інтервалі температур.

2. Показано, що ширина температурного інтервалу плавлення полікристалічних плівок зростає зі зменшенням середнього розміру кристалітів.

3. На підставі даних про розміри кристалітів, отриманих при растрових електронно-мікроскопічних дослідженнях, у рамках моделі потрібної точки визначена середня енергія межзеренних меж у полікристалічних плівках свинцю і олова.

4. Показано, що як в двошарових, так і в багатошарових плівках Bi/Sn і Pb/Sn, загальною товщиною 400 і 200 нм відповідно, спостерігається розширення інтервалу температур плавлення, величина якого в багатошарових зразках є істотно більшою, ніж в двошарових.

5. Відповідно до існуючих термодинамічних уявлень про зміну температури плавлення нанооб'єктів, розмиття температури плавлення в багатошарових плівках визначається сумарною товщиною двох контактуючих тонких шарів, із яких складається шарувата плівкова система, і міжфазної енергією їх межі. Основний внесок у розширення інтервалу плавлення в двошарових зразках, ймовірно, обумовлений їх полікристалічною структурою.

6. Порівняння мікроструктури плівок Pb і Pb/Sn вказує на суттєву інтенсифікацію дифузійних процесів у бінарних плівкових системах.

Основні результати досліджень, описаних у цьому розділі, наведені в публікаціях: [128, 145, 152, 153, 154, 156, 157].

РОЗДІЛ 5 ПРОЦЕСИ ВПОРЯДОВУВАННЯ, ЯК ЗАСІБ СТВОРЕННЯ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ МАСИВІВ

У цьому розділі представлені результати дослідження морфології плівок, в яких уся речовина перебувала в рідкому стані. Як об'єкти дослідження використовували плівки металів і бінарні системи, які конденсували в тверду фазу, після чого нагрівалися до температури плавлення, а також зразки, які відразу конденсували у рідку фазу. Для плівок Sn різної товщини побудовані гістограми розподілу частинок, що утворюються при плавленні, за розмірами. Отримано розмірні залежності найбільш ймовірного радіусу і напівширини гістограм, а також надлишкової енергії, яка забезпечує термічне диспергування зразків, що були суцільними у вихідному стані. Для зразків Pb/In побудована концентраційна залежність параметрів розподілу і показано, що у значному концентраційному інтервалі їх напівширина і значення найбільш ймовірного радіусу є постійними.

5.1. Термічне диспергування плівок металів на вуглеці

Зразки, результати дослідження яких представлені в цьому розділі, були отримані з використанням варіації методу змінного складу і стану, яка забезпечує формування на підкладці серії зразків різної товщини. Масова товщина плівок була розрахована виходячи із зсуву частоти кварцового резонатора і даних про геометричне положення елементів вакуумної оснастки. Додатково товщина уточнювалася шляхом аналізу растрових електронно-мікроскопічних зображень плівок, які зазнали повного плавлення.

Результати дослідження термічного диспергування плівок свинцю наведено в працях [167, 168]. За результатами електронно-мікроскопічних досліджень встановлено, що, плівки Sn конденсовані за механізмом паракристал, після плавлення складаються з частинок сферичної форми. Їх розмір залежить від масової товщини шару олова. Мікронімки острівцевих

структур, отриманих при плавленні плівок олова різної товщини на вуглецевій підкладці, наведені на рисунку 5.1.

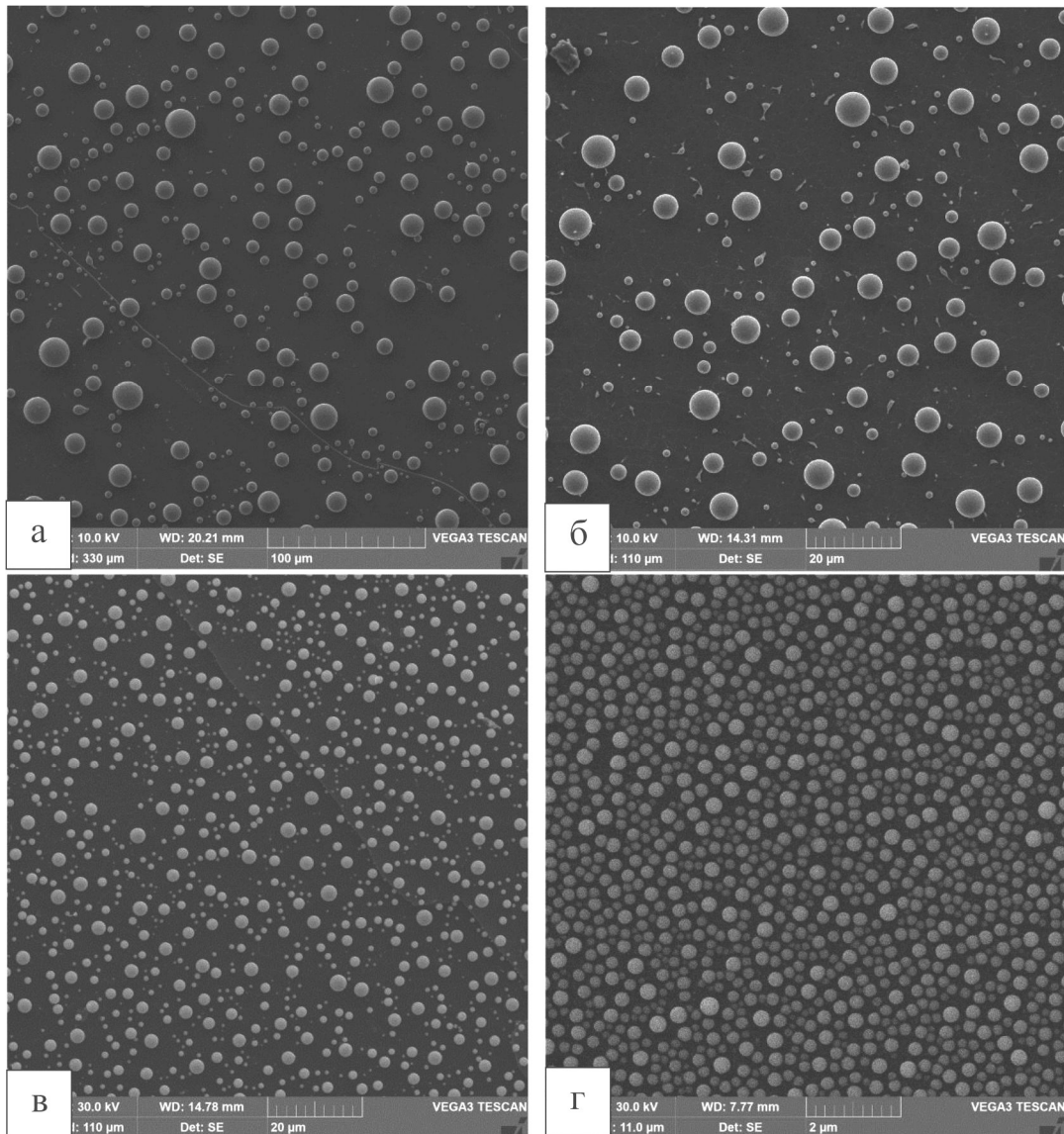


Рисунок 5.1 – СЕМ зображення плівок Sn після плавлення. Масова товщина шару олова: а) 1000 нм, б) 420 нм, в) 275 нм, г) 70 нм [168]

Як бачимо, зі зменшенням масової товщини плівки спостерігається не тільки зменшення середнього розміру частинок, але й значне зростання коефіцієнта заповнення підкладки плівкою.

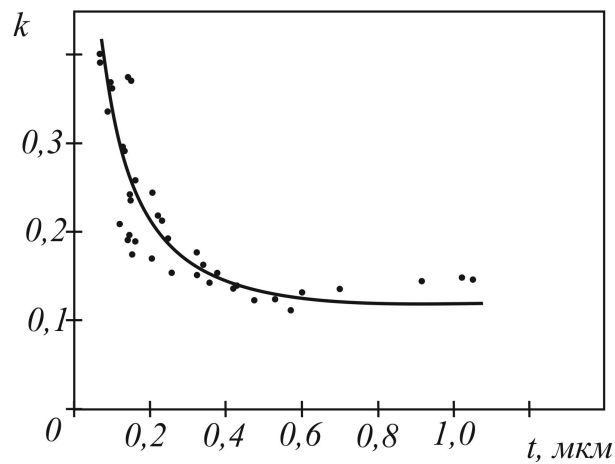


Рисунок 5.2 – Залежність коефіцієнта заповнення від товщини для розплавлених плівок Sn.

Побудована залежність коефіцієнта заповнення від товщини плівки (рисунок 5.2) має нелінійний характер. Можна бачити, що для плівки, яка повністю розпалася на острівці, характерний відносно невеликий коефіцієнт заповнення підкладки плівкою (η), який практично не змінюється у широкому інтервалі товщин. Для плівок товщиною понад 500 нм коефіцієнт заповнення практично не змінюється і становить 0.13 – 0.15. Однак зі зменшенням товщини спостерігається досить швидке зростання і вочевидь, що існує деяка критична товщина (для плівок Sn критична товщина складає близько 300 нм), менше від якої змінюється характер розмірної залежності коефіцієнта заповнення.

Для аналізу отриманих результатів, згідно [167, 168], розглянемо енергетичний баланс процесу розбиття плоскопаралельної плівки на окремі острівці. Рідка суцільна плівка на незмочуваній підкладці є нестійкою. Їй енергетично вигідно утворити структуру з меншою поверхнею. Візьмемо ділянку рідкої плоскопаралельної плівки товщиною t і площею S , яка збирається в один острівець рівноважної форми. Такою формою буде крапля у вигляді сферичного сегмента з радіусом кривизни поверхні R крайовим кутом θ (рисунок 5.3).

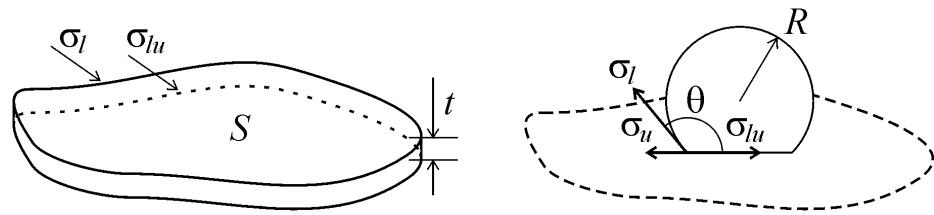


Рисунок 5.3 – Зміна форми ділянки плівки при плавленні.

Величина кута змочування θ залежить від ступеня взаємодії розплаву з підкладкою і є індивідуальною характеристикою даної контактної пари. Для великих крапель ($R > 50$ нм) крайовий кут не залежить від розміру [4]. Радіус краплі, що знаходиться на частково змочуваній поверхні, може бути визначений з умови збереження об'єму.

$$tS = \frac{4}{3}\pi R^3 \Phi(\theta), \quad (5.1)$$

де $\Phi(\theta)$ – геометричний показник, що визначає об'єм сферичного сегмента з кутом θ біля основи

$$\Phi(\theta) = (2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2 \quad (5.2)$$

Поверхнева енергія даної ділянки вихідної плівки становить

$$E_0 = S\sigma_l + S\sigma_{lu}, \quad (5.3)$$

де σ_l – поверхнева енергія вільної поверхні плівки (в даному випадку рідкого розплаву) і σ_{lu} – міжфазна енергія границі плівка-підкладка.

При утворенні острівця змінюється площа вільної рідкої і міжфазної поверхні і звільняється частина поверхні підкладки. Поверхнева енергія кінцевого стану розглянутої ділянки може бути визначена за такою формулою:

$$E = S_l\sigma_l + S_{lu}\sigma_{lu} + (S - S_{lu})\sigma_u, \quad (5.4)$$

де S_l – площа вільної поверхні краплі, а S_{lu} – міжфазної поверхні крапля-підкладка

$$S_l = 2\pi R^2(1 - \cos \theta), \quad S_{lu} = \pi R^2 \sin^2 \theta. \quad (5.5)$$

Формула для визначення виграшу енергії при утворенні острівця (нормованої на одиницю площі) виглядає так

$$f = \frac{E_0 - E}{S} = \sigma_l + \sigma_{lu} - \sigma_u - \frac{S_{lu}}{S}(\sigma_{lu} - \sigma_u) - \frac{S_l}{S}\sigma_l. \quad (5.6)$$

Беручи до уваги рівняння Юнга і вирази для площ поверхонь, що обмежують краплю (5.6), співвідношення (5.7) після проведення перетворень матиме такий вигляд:

$$f = \sigma_l \left[1 - \cos \theta + \eta \left(\cos \theta - \frac{2}{1 + \cos \theta} \right) \right], \quad (5.7)$$

де σ_l відносна частка міжфазної поверхні. У реальних умовах плівка розбивається на ділянки з різною площею. Відповідно після плавлення вона буде складатися з частинок різного розміру, які подібні до сферичних сегментів з одним і тим же крайовим кутом. Величина η в разі змочування ($\theta < 90^\circ$) дорівнює коефіцієнту заповнення η , а при $\theta > 90^\circ$ пов'язана з ним таким співвідношенням: $\eta = k \sin^2 \theta$.

Відзначимо, що вираз, аналогічний (5.7), був отриманий в праці [158] для опису процесу термічного диспергування плівки, яке відбувається без її плавлення, тобто у твердій фазі. Величина f в цьому випадку була тлумачена як додаткова енергія полікристалічної плівки, зосереджена в недосконалостях її структури, зокрема, в міжзерних межах.

Вочевидь, що під час повного плавлення суцільна плівка перетворюється на острівцеву, тим самим зменшується вільна поверхня плівки і пов'язана з нею енергія, яка в першу чергу і обумовлює диспергування. Крім того під час плавлення зникають всі дефекти кристалічної структури, що також сприяє розпаду плівки. У той же час, наявність у свіжоконденсованих плівках дефектної полікристалічної структури повинно призводити до прояву внутрішнього розмірного ефекту [128, 145], який забезпечує локальне зниження температури плавлення. Крім того нерівноважний характер конденсатів повинен позначитися на особливостях їх твердофазного диспергування [159]. Таким чином, наявність

різних дефектів у плівці, що була суцільною у вихідному стані, чинить певний вплив на її рідкофазне розбиття.

Для контактних пар із поганим змочуванням рівняння (5.7) може бути в такому вигляді [159, 101]:

$$f = \sigma_l(1 - \cos \theta - 4k\Phi(\theta)) \quad (5.8)$$

Отримане значення надлишкової енергії за формулою 5.8 потребує знання контактного кута, характерного для досліджуваної контактної пари, яке в наших дослідженнях здійснювали з використанням методу відколу (рисунок 5.4).

Характерний приклад електронно-мікроскопічного зображення, що був використаний для визначення крайового кута змочування, наведений на рисунку 5.4. Середнє значення крайового кута змочування θ , визначене таким способом становить 135° . Це свідчить про те, що рідина погано змочує поверхню у контактній парі, і дає підставу зробити висновок про те що плівки перебувають у стані, близькому до вільного.

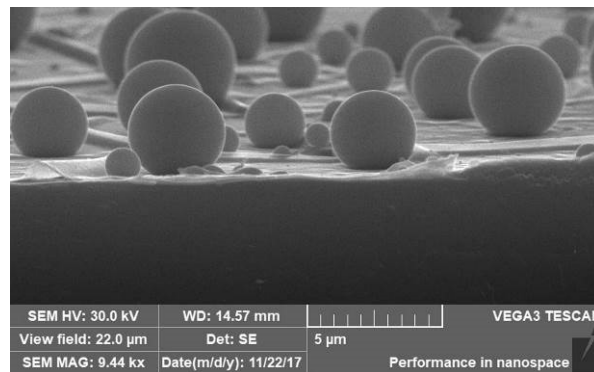


Рисунок 5.4 – Характерне електронно-мікроскопічне зображення зразка Sn, яке ілюструє спосіб визначення крайових кутів змочування за методом відколу.

Розмірна залежність надлишкової енергії, яка визначається рівнянням (5.8), побудована з використанням розмірної залежності коефіцієнта заповнення (рис. 5.2) і виміряного крайового кута наведено на рисунку 5.5.

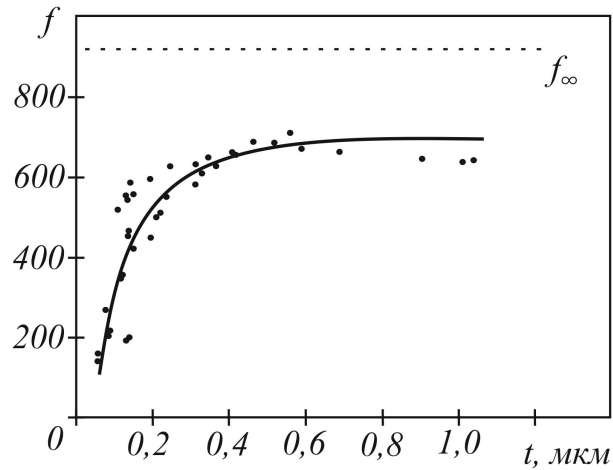


Рисунок 5.5 – Залежність надлишкової енергії плівок Sn від масової товщини плівки олова. Пунктирна лінія відповідає граничному значенню надлишкової енергії f_{∞} .

Як і слід було очікувати, розмірна залежність надлишкової енергії якісно повторює хід кривої залежності коефіцієнта заповнення від товщини. У значному інтервалі товщин надлишкова енергія f зберігає практично постійне значення. Зі зменшенням масової товщини плівки, починаючи приблизно з 300 нм, спостерігається зменшення f аж до 0. Це свідчить про те, що зі зменшенням товщини зразків змінюється механізм розпаду плівок. Для досить тонких зразків відбувається навіть зміна знака величини f , що в рамках цієї моделі є фізично неможливим. Злам на залежностях коефіцієнта заповнення і надлишкової енергії від масової товщини, мабуть, відповідає зміні механізму диспергування плівки. Вочевидь, що пояснення спостережуваних зламів полягає в тому, що плівки таких товщин розпадаються на окремі острівці задовго до плавлення або навіть є острівцевими безпосередньо після конденсування. Таким плівкам відповідно притаманне інше значення E_0 і використання до них співвідношення (5.8) є

неправомірним. Порушення суцільності плівки, яке мало місце безпосередньо після її конденсації, або ж виникло в процесі нагрівання ще до її плавлення, мабуть і є причиною зниження f зі зменшенням масової товщини.

Нагадаємо, що згідно з результатами, викладеними у розділі 3, а також у працях [160, 161] інтенсивність розпаду суцільної плівки на окремі острівці зростає із зменшенням її товщини. Таким чином, температурну залежність коефіцієнта заповнення для досить товстих зразків можна пояснити тим, що плівки товщиною більш ніж 300 нм зберігають суцільність практично аж до температури плавлення, при якій їх розпад здійснюється шляхом рідкофазного масоперенесення. У той же час більш тонкі зразки до моменту утворення рідкої фази вже розбиваються на окремі острівці, які в порівнянні з суцільними плівками стають більш вільними від надлишкових напружень. Поступово, зі збільшенням ступеня дисперсності, частка надлишкової енергії, що міститься в острівці, зменшується і для плівок товщиною менш 40 нм кожний з острівців кристалічної плівки, ймовірно, породжує ізольовану сферичну частинку.

Зображення поверхні плівки (рисунок 5.1) дало можливість побудувати гістограми розподілу часток за розмірами (рисунок 5.6). На рисунку 5.6 за вертикальною віссю відкладена величина W , що визначається співвідношенням

$$W = \frac{4 \pi N(R) R^3}{3 A \Delta R}, \quad (5.9)$$

де $N(R)$ кількість частинок, радіусу R які потрапляють в обраний крок побудови гістограми ΔR ; A – тут, площа поверхні плівки, з якої проводився розрахунок гістограми. Вибір такого нормування гістограми дає можливість відобразити розподіл острівців за об'ємом. Цей підхід може бути використаний при цілеспрямованій розробці функціональних матеріалів для мікроелектронної техніки [162].

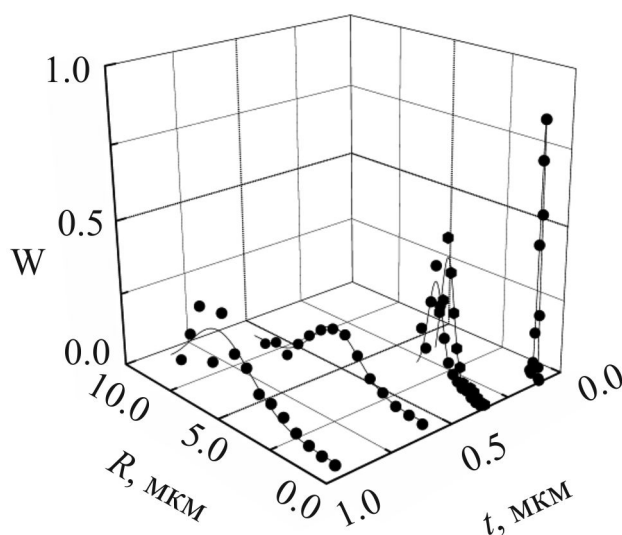


Рисунок 5.6 – Гістограми розподілу часток за розмірами в плівках Sn різної товщини після їх плавлення.

Розподіл за розмірами частинок, на які розпадаються плівки досліджених товщин, має один максимум, рисунок 5.6. Для більш тонких плівок характерні вузькі діаграми з максимумом в області малих розмірів. Зі збільшенням товщини початкової плівки ширина розподілів збільшується, а їх максимум зміщується у області більших розмірів. Результати кількісного аналізу розподілів плівок різних товщин представлені на рисунок 5.7.

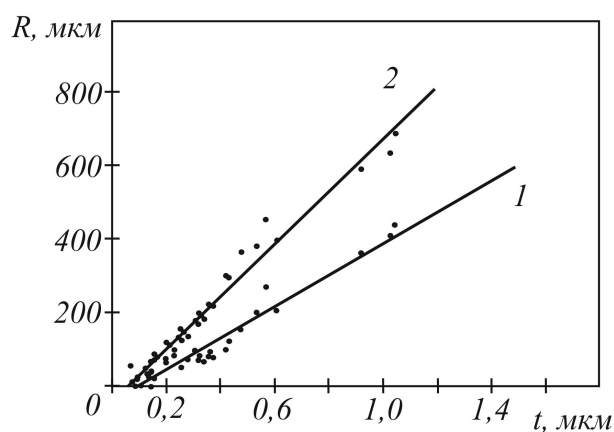


Рисунок 5.7 – Залежність найбільш ймовірного радіусу (1) і півширини гістограми об'ємного розподілу (2) від товщини плівки Sn.

Для їх побудови експериментальні дані (рисунок 5.6) були апроксимовані Гауссівським розподілом, з якого визначалися напівширина

кривих і їх максимум, тобто найбільш ймовірний радіус частинок у плівках після їх диспергування. Бачимо, що обидві величини практично лінійно зростають із товщиною вихідної плівки.

Зменшення масової товщини зразка приводить до звуження гістограм (рис. 5.6, 5.7). Після плавлення досить тонких плівок виникають масиви сферичних частинок із досить вузькою гістограмою розподілу і великим коефіцієнтом заповнення підкладки плівкою. Такі об'єкти виглядають привабливими з точки зору можливості практичного їх використання. У той же час не менш важливою виглядає можливість керувати розподілом частинок за розмірами. Це завдання досить просто може бути вирішено шляхом відповідного вибору товщини плівки.

Відзначимо, що у вираз (5.8) не входить в явному вигляді залежність від масової товщини вихідної плівки t . Тоді, припустивши, що плівка розбивається на краплі однакового розміру, вираз (5.8) можна записати не через коефіцієнт заповнення, а через t і R , використовуючи явні вирази для об'єму краплі і площі її заснування. Вираз, отриманий таким способом, має такий вигляд:

$$f = \sigma_l \left(1 - \cos \theta - \frac{3t}{R} \right) \quad (5.10)$$

Він дає можливість використовувати для оцінки надлишкової енергії значення найбільш ймовірного радіусу частинок, яке можна отримати з гістограм розподілу, наведених на рисунок 5.6. Отримана за таким методом розмірна залежність надлишкової енергії наведена на рис 5.8.

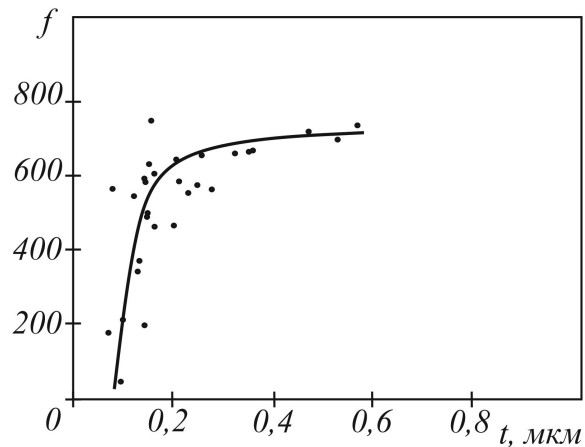


Рисунок 5.8 – Залежність надлишкової енергії суцільної плівки, отримана за даними розмірної залежності найбільш ймовірного радіусу частинок, що утворюються при плавленні.

Як бачимо, розмірні залежності надлишкової енергії, визначені за допомогою обох підходів, якісно повторюють одна одну (порівняння рисунків 5.5 і 5.8). Надлишкова енергія практично не змінюється для плівок товщиною більших ніж 300 нм, а із зменшенням товщини швидко зменшується.

Це можна пояснити тим, що за малих товщин, розпад плівки на острівці здійснюється дифузійно в твердій фазі, а при великих – вже після плавлення шляхом рідкофазної течії. Більш того, оскільки плівки Sn ростуть за острівцевим механізмом [4], досить тонкі плівки ніколи не стають суцільними. Релаксаційні процеси, що відбуваються задовго до того, як стануть ефективними процеси рідкофазного масопереносу, закономірно супроводжуються зниженням частки надлишкової енергії у диспергованій структурі та відповідними змінами в морфології плівок, яка характерна для зразків після плавлення. Це вказує на напрямок управління параметрами гістограм. Оскільки більш вузькі розподіли характерні для плівок з меншою часткою надлишкової енергії, можна припустити, що попередній відпал, під час якого плівки тим чи іншим способом позбавляються від наявних

механічних напружень, повинен забезпечувати більш вузькі розподіли для частинок, що утворюються при подальшому плавленні плівки.

Поведінка плівок РЬ, конденсованих на вуглецеву підкладку, в цілому аналогічна тій, що була описана нами на прикладі зразків Sn. З серії характерних електронно-мікроскопічних зображень, представлених на рис 5.9., бачимо, що зі зменшенням масової товщини вихідної плівки РЬ, зменшується розмір частинок, які формуються в зразку після плавлення. Разом з тим, коефіцієнт заповнення підкладки плівкою при зниженні масової товщини менше деякого критичного значення починає швидко зростати, досягаючи значень, характерних для плівок, отриманих конденсацією в рідку фазу.

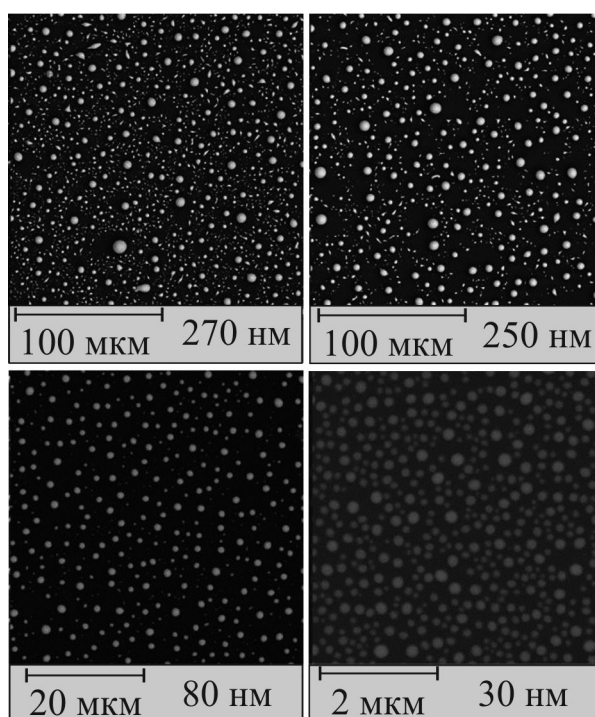


Рисунок 5.9 – Серія електронно-мікроскопічних зображень плівок РЬ/С, які відповідають зразкам із різною масовою товщиною.

5.2. Термічне диспергування плівок на підкладках тугоплавких металів.

Об'єктами дослідження, результати яких описані у цьому підрозділі, є конденсовані на погано змочувані підкладки більш тугоплавких металів плівки легкоплавких металів, що зазнали плавлення. Контактній парі метал-метал зазвичай притаманні більш активні взаємодії, і тому очікувалися деякі відмінності морфології поверхні ніж на підкладках з вуглецю. Крім того такі системи дозволяють формувати електрично суцільні плівки. Було досліджено плавлення системи Pb/In на підкладці Mo, та плавлення плівок Pb на Ta.

При дослідженні плавлення бінарної системи Pb/In на підкладці з молібдену зразки із заданою концентрацією компонентів формували послідовною конденсацією. Після чого їх нагрівали до необхідної температури. Згідно фазових діаграм контактні пари Pb-Mo і In-Mo при температурах плавлення легкоплавкого компонента не утворюють нових фаз і хімічних сполук, а розчинність у цих системах є незначною. Тобто молібден, обраний в наших дослідженнях як матеріал підкладки, не входив до складу легкоплавкого сплаву, який утворюється під час термічного впливу. Для визначення концентрації компонентів крім методу кварцового резонатора використовували рентгеноспектральні дослідження (рисунок 5.11). Крім ліній, що відповідають характеристичному випромінюванню свинцю, індію і молібдену присутня також велика кількість піків, породжених елементами скляної підкладки. Однак інтенсивність випромінювання від легкоплавких компонентів як виявилася є цілком достатньою для надійного визначення їх відносної концентрації.

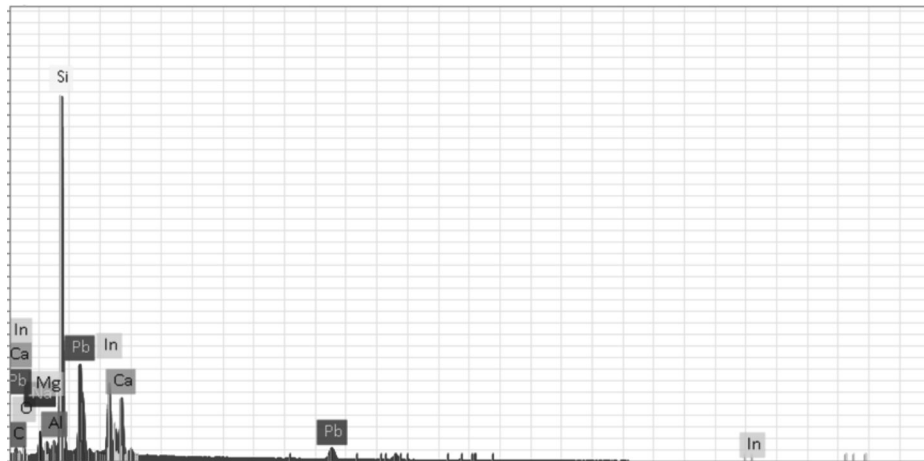


Рисунок 5.11 – Приклад EDS спектрів отриманих від диспергованих плівок Pb/In/Mo.

Була отримана серія зразків, концентрація компонентів у яких відповідає всьому концентраційному інтервалу системи Pb/In. Плівки отримували методом послідовної конденсації шарів. Масові товщини окремих шарів вибирали таким чином, щоб від експерименту до експерименту зберігалася загальна маса легкоплавкого компонента, яка припадає на одиницю поверхні підкладки. Як і в експериментах, результати яких розглянуті в попередньому розділі, після завершення конденсації зразки нагрівалися до температури плавлення.

На рисунок 5.12 представлено електронно-мікроскопічне зображення плівки Pb/In, що містить в легкоплавких сплавів 65 мас. % свинцю. Сумарна масова товщина легкоплавкого сплаву в зразку становить 220 нм.

Відзначимо, що коефіцієнт заповнення підкладки плівкою, характерний для плівок товщиною 220 нм, які містять від 20 до 80 мас. % свинцю, становить близько 0.08. Це істотно менше, ніж в раніше досліджених плівках Sn тієї ж товщини і вказує на те, що товщина, починаючи з якої вакуумні конденсати Pb/In набувають суцільний характер, повинна бути істотно нижче, ніж в разі плівок Sn, осаджених на вуглецеву підкладку.

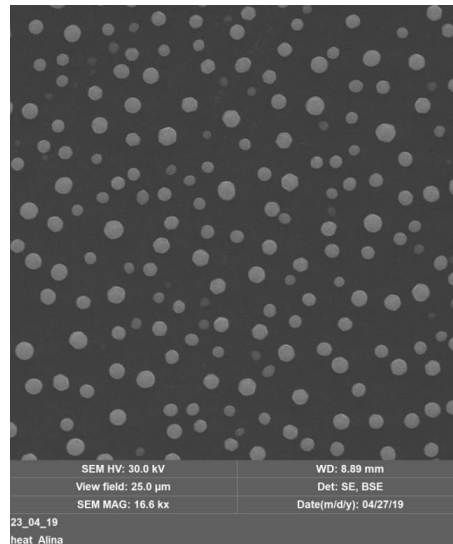


Рисунок 5.12 – Растрове електронно-мікроскопічне зображення плівки Pb/In після плавлення легкоплавкого сплаву. Зразок в легкоплавкому сплаві містить 65 мас. % свинцю.

Мабуть, важливу роль в цьому відіграє шар молібдену, що використовується як підкладка. Так, згідно з [153] металевий підшар, нанесений на інертну підкладку перед конденсацією металевої плівки, перешкоджає коалесценції кристалітів. Це, в поєднанні з методом «замороженої» конденсації [164], дає можливість формувати електричносуцільні плівки при товщині конденсату всього в декілька нанометрів. Отже, і розпад таких структур повинен демонструвати основні риси властиві термічному диспергуванню плівок, суцільність яких, однак, обумовлена їх товщиною.

Розмір частинок, що спостерігаються в зразках Pb/In на молібдені, недостатній для побудови карт розподілу елементів методом рентгенофлуоресцентного мікроаналізу, виконаного з використанням растрової електронної мікроскопії. Однак BSE знімки (рисунок 5.13) вказують на приблизну незмінність складу частинок. Таким чином, можна стверджувати, що метод, заснований на пошаровій конденсації компонентів, дає можливість сформувати на підкладці масив наночастинок практично однакового складу та розміру.

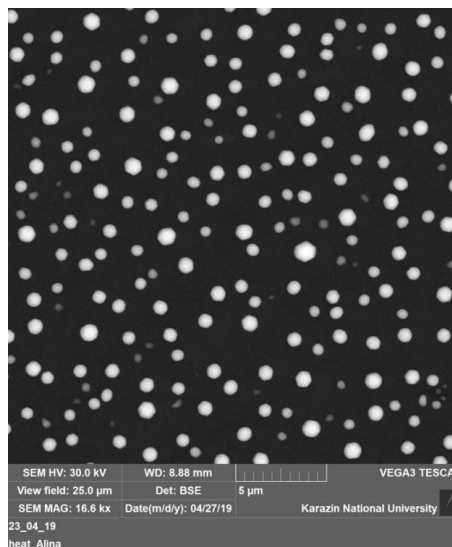


Рисунок 5.13 – Растрове електронно-мікроскопічне зображення плівок Pb/In, отримане у режимі максимального контрасту BSE детектора.

Як бачимо, в цьому концентраційному інтервалі має місце вузький одномодальний розподіл за розмірами частинок, що утворюються у результаті термічного диспергування. Середнє значення найбільш ймовірного радіусу частинок і півширини гістограм розподілу в плівках Pb/In з сумарною товщиною шарів легкоплавких компонентів 220 нм становить 450 нм і 200 нм відповідно. Як бачимо, для системи In/Pb, що містить від 20 до 80 мас.% свинцю, параметри розподілів практично не залежать від концентрації компонентів.

У той же час для плівок In і Pb характерні більш вузькі розподіли, яким відповідає менше значення найбільш ймовірного радіусу і півширини. Ці параметри гістограм практично однакові для обох контактних пар і для плівок масової товщиною 220 нм дорівнюють відповідно 220 нм і 130 нм. рисунок 5.15.

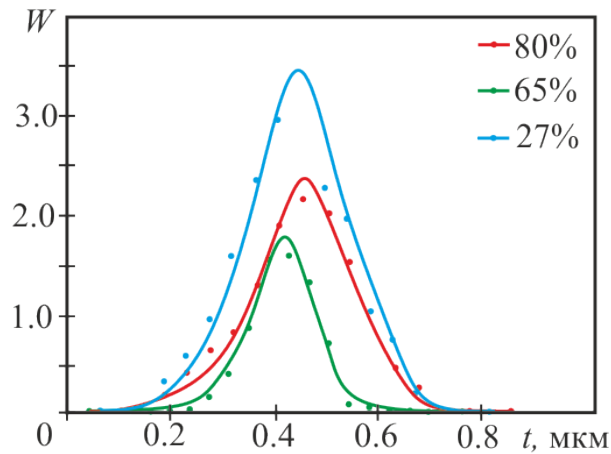


Рисунок 5.14. – Гістограми розподілу острівців за розмірами, що відповідають системі Pb/In з різною концентрацією компонентів (% вміст Pb).

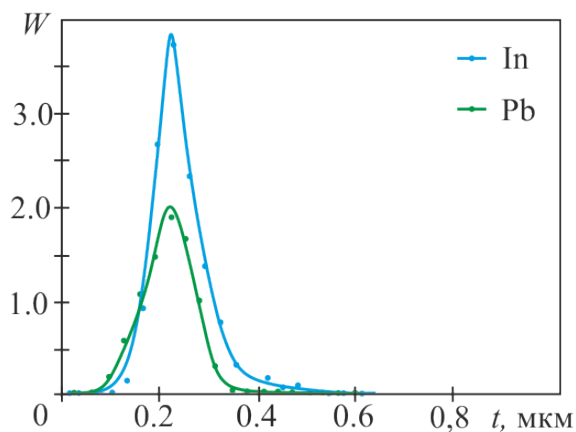


Рисунок 5.15. – Гістограми розподілу за розмірами частинок, що утворюються при плавленні однокомпонентних плівок індію і свинцю на молібденовій підкладці.

Незважаючи на те, що маса легкоплавкої речовини у всіх зразках підтримувалася постійною, в плівках чистих компонентів стрімко зростає густина частинок, тобто їх кількість, яка припадає на одиницю площі зображення. Внаслідок цього коефіцієнт заповнення підкладки плівкою зростає і набуває значення близько 0.4.

Відзначимо, що, як і для плівок Sn і Pb на вуглеці, збільшення товщини зразка закономірно призводить до укрупнення структур, які виникають під

час плавлення плівки. Це супроводжується збільшенням півширини гістограм розподілу та зміщенням їх максимуму до області більших значень
Рисунок 5.16.

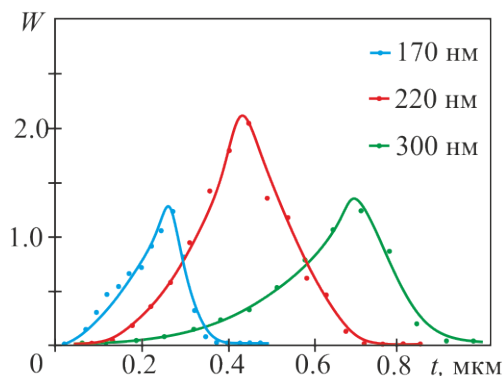


Рисунок 5.16. – Гістограми розподілу частинок за розміром в плівках Pb-In/Mo з сумарною товщиною шарів легкоплавких металів.

Побудована розмірна залежність найбільш ймовірного радіусу частинок, що спостерігаються в плівках Pb/In, для зразків, які містять 65 мас.% свинцю (рис 5.17). Можна бачити, що значення найбільш ймовірного радіусу лінійно пов'язане з товщиною конденсату. Аналогічним чином змінюється і напівширина гістограм розподілу часток за розмірами.

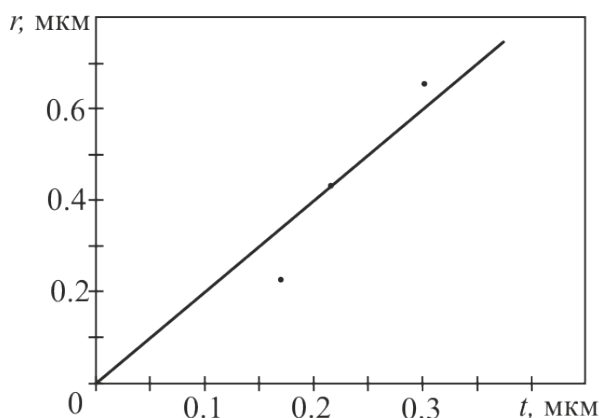


Рисунок 5.17. – Залежність найбільш ймовірного радіусу від загальної товщини легкоплавкого шару в плівках Pb/In які містять 65 мас.% свинцю.

При дослідженні плавлення свинцю на підкладці з танталу спочатку, електронно-променевим випаровуванням, формувався шар танталу, а потім

на нього термічним розпилюванням наносилася плівка свинцю. Після нагрівання основи із скла, до повного плавлення свинцю, система охолоджувалася.

На SEM зображенні можна бачити сформований масив частинок, за морфологією характерний для повного плавлення, із стежками, вільними від речовини, що закінчується сферичною частинкою, рисунок 5.18. Рух крапель підкладкою виглядає випадковим, але такий ефект був спостережений у роботі [145] і пояснювався слідуванням крапель за фронтом плавлення. Тобто, у нашому випадку формування такої структури можна пояснити певною нерівномірністю нагрівання пов'язаними із технічними чинниками та утворенням температурних градієнтів на поверхні підкладки.

Припускаючи, що нерівномірність нанесення підкладки Ta може бути підставою для руху крапель, було зроблено BSE дослідження ділянок, що відрізнялися морфологією.

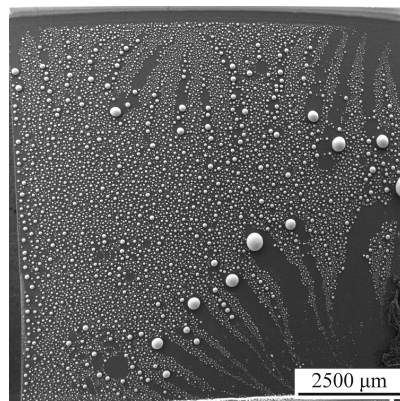


Рисунок 5.18. – SEM зображення плівки Pb на шарі Ta після плавлення.

Порівняння даних, наведених на рисунку 5.19, вказує, що відмінності між товщиною танталу в різних частинах підкладки є незначними та сумірними з точністю використаного методу оцінки. Тому капілярний рух крапель спричинений не складом та будовою початкової плівки, а побічними чинниками. Як-то, температурними градієнтами що утворилися на підкладці. Тобто цей ефект потрібно розглядати окремо від процесів впорядкування речовини.

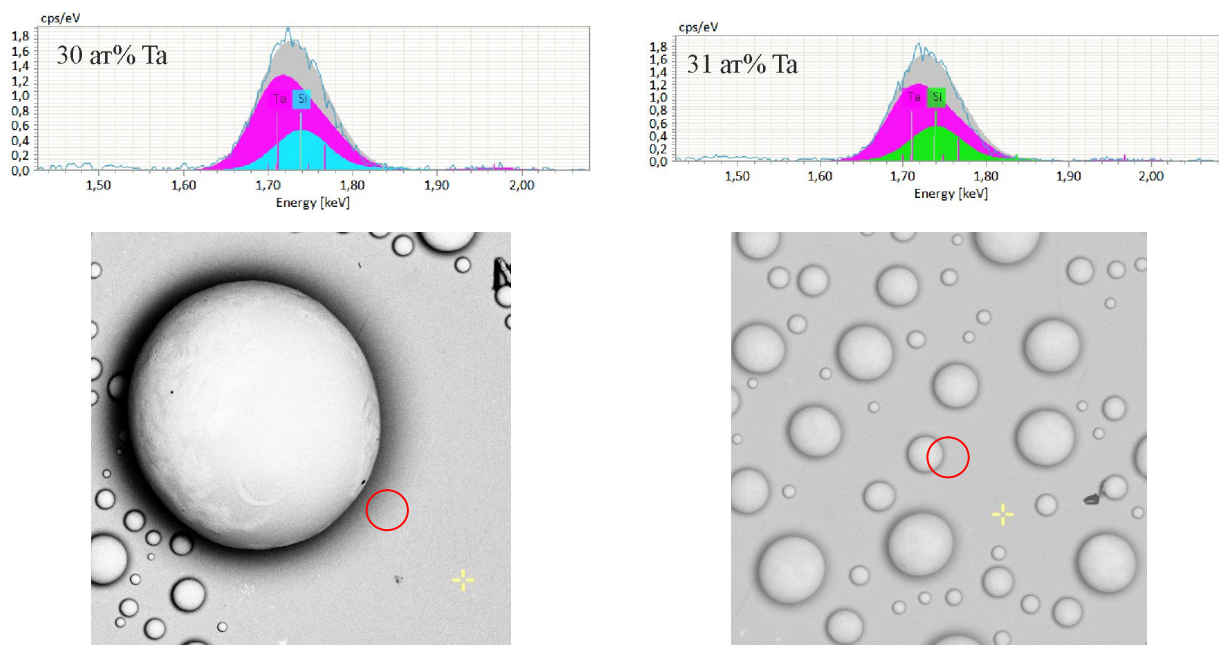


Рисунок 5.19. – BSE зображення ділянок плівки Pb/Ta різного типу та фрагменти відповідних їм EDS спектрів.

Було проведено аналіз морфології ділянки [171], на якій спостерігалось впорядкована структура рисунок 5.20.

Для ділянки, де не було спостережено капілярного руху крапель, з використанням (5.9), було побудовано гістограми розподілу частинок за розмірами рисунок 5.21. Гістограма розподілу має одномодальний вигляд, однак, наявна асиметрія піка вказує на те, що ця гістограма може бути описана як така, що складається з двох піків.

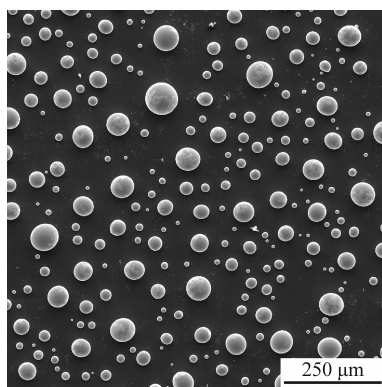


Рисунок 5.20. – SEM зображення впорядкованої структури плівки Pb після плавлення на шарі Ta.

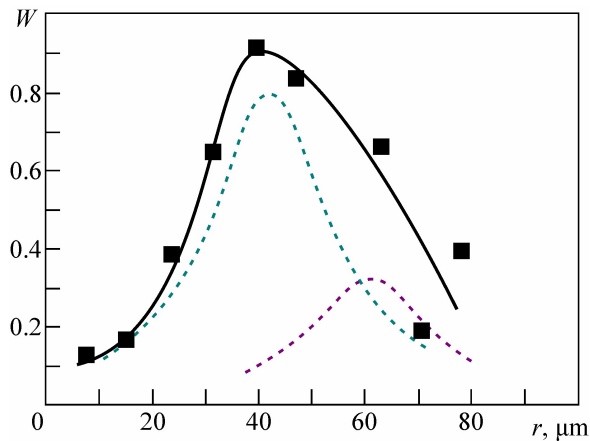


Рисунок 5.21. – Гістограма розподілу за розмірами частинок, які утворюються при плавленні суцільної плівки свинцю на поверхні танталу. Пунктирні лінії проведено шляхом екстраполяції експериментальних точок двома функціями Гаусу

5.3 Структури, що формуються при конденсації речовини в рідку фазу

Для зразків, конденсованих за механізмом пара-кристал, рідка фаза, що фактично забезпечує вільне масоперенесення, є визначальним чинником формування острівцевих структур. У той же час рідка фаза може виникнути в зразку не тільки при його відпалі, а й безпосередньо у процесі конденсації. Вочевидь, що цього можна досягти у тому випадку, якщо температура підкладки при конденсації перевищує температуру плавлення речовини що конденсується. Висока температура підкладки і рідка фаза, що виникає на ній при конденсації, дають підставу очікувати, що морфологічна структура зразків, отриманих таким чином, буде відрізнятися від тих, які плавилися після конденсації в тверду фазу.

Порівняння плівки, рисунок 5.22, на якому наведено зображення, отриманої конденсацією в рідку фазу, і плівки, представленої на рисунок 5.1, вказує на істотні морфологічні відмінності в структурі плівок, отриманих двома способами.

Так, найбільш явна відмінність між зразками полягає у коефіцієнті заповнення підкладки плівкою. При конденсації за механізмом пара-рідина,

навіть для плівок Sn товщиною понад 800 нм, коефіцієнт заповнення підкладки плівкою перевищує 0.4, тобто досягає значень, які в разі плівок, конденсованих в тверду фазу, спостерігаються лише при товщині зразка менше ніж 100 нм. Відзначимо також, що завдяки високим коефіцієнтам заповнення, характерним для плівок Sn, незалежно від їх товщини, використання формули (5.8) призводить до від'ємного значення надлишкової енергії.

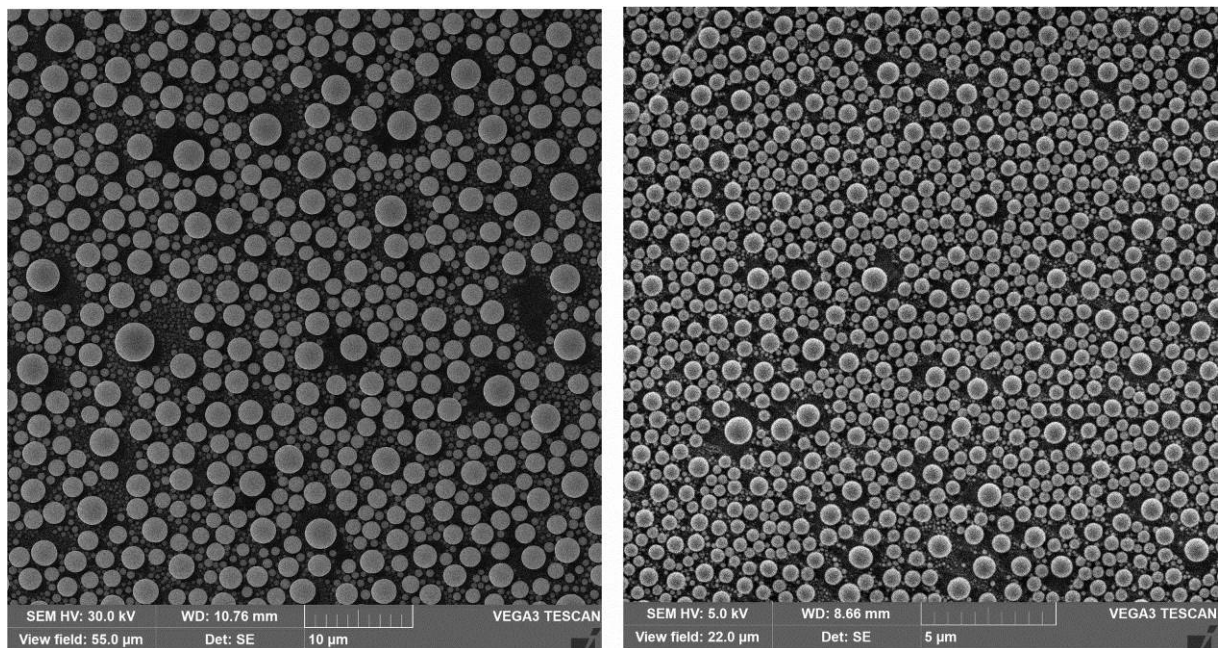


Рисунок 5.22. – Електронно-мікроскопічні знімки плівок Sn, отриманих конденсацією олова в рідку фазу

Відмінності у морфології плівок, отриманих безпосередньо конденсацією в рідку фазу і тих, які конденсували за механізмом паракристал, після чого нагрівали до температури плавлення, можна пояснити тим, що при конденсації за механізмом пара-рідина плівки, вже безпосередньо у процесі конденсації виявляються острівцевими. Таким чином, їх поведінка стає повністю аналогічною тій, яка має місце в плівках, конденсованих в тверду фазу, але товщина яких ще недостатня для формування суцільних шарів.

Ще однією важливою особливістю, слід назвати бімодальний розподіл за розмірами частинок, що формуються в зразках, конденсованих безпосередньо в рідку фазу. Згідно [159] такі морфологічні особливості можна пояснити високою швидкістю міграції атомів по підкладці, характерною для зразків, конденсованих за механізмом пара-рідина. Так, згідно з [159] на початкових етапах конденсації для острівцевих плівок, конденсованих у рідку фазу, характерним є одномодальний розподіл. Однак після досягнення товщини, що перевищує довжину дифузійного пробігу, розподіл стає бімодальним. Це пояснюється процесами коалесценції рідких крапель, у результаті якої не тільки утворюються великі частинки, але й звільняється поверхня підкладки, площа якої достатня для вторинного виникнення частинок. Експериментально встановлено [159], що розмір частинок, які виникають при вторинному зародженні, практично не залежить від товщини, а найбільш ймовірний радіус крапель, утворених у результаті коалесценції зростає значно швидше, ніж це можна було очікувати виходячи з моделювання процесу осадження пари на поверхню рідкої краплі. Це можна пояснити тим, що завдяки високій рухливості атомів, активна площа, з якої крапля що зростає «збирає» речовину, значно перевищує її діаметр.

Таким чином, можна зробити висновок, що бімодальний розподіл, обумовлений двома процесами які протікають паралельно: коалесценцією крапель і процесами вторинного зародження. При цьому значенням найбільш ймовірного радіусу частинок, що виникли завдяки поглинанню менших крапель (саме в них зосереджена основна маса речовини) можна керувати, змінюючи масову товщину конденсату.

Відзначимо, що згідно з результатами багатьох праць [3, 165, 166] механізм конденсації пар-рідина здійснюється і в тому випадку, якщо температура підкладки перевищує величину максимального переохолодження, для конкретних умов. Зазвичай це явище використовується для визначення граничної величини переохолодження у

досліджуваній системі, але його також можна використовувати для формування впорядкованих наномасивів.

Такий підхід може виявитися актуальним в тому випадку, якщо потрібно мінімізувати термічний вплив на систему. Наприклад, полімерні або біорозкладні підкладки, що використовуються при створенні перспективних компонентів «гнучкої» електроніки, мають невисоку термічну стійкість. У зв'язку з цим розробка методик, що дають можливість мінімізувати температуру нагрівання, безумовно мають важливе прикладне значення.

Крім того, створення масивів шляхом конденсації речовини у переохолоджену рідку фазу може бути актуальним для тих матеріалів, для яких характерна висока швидкість сублімації. Так, наприклад, плівки міді, нагріті до температури плавлення, швидко випаровуються, що не дає можливості створити будь-які структури. У той же час масиви розрізаних мідних частинок вдається впевнено формувати в тому випадку, якщо речовина конденсується у переохолоджену рідку фазу.

Результати досліджень, наведені в праці [170], вказують на те, що морфологічна структура плівок металів, конденсованих у переохолоджену рідку фазу, практично не відрізняється від тих, які були сконденсовані на підкладку, температура якої перевищувала рівноважну температуру плавлення.

Висновки до розділу 5

1. Для плівок Sn і бінарної системи (Pb/In) конденсованих на підкладку, що погано змочується розплавами компонентів, показано, що найбільш вірогідний радіус частинок, які утворюються при їх плавленні, та напівширина відповідних гістограм зростають із масовою товщиною зразка практично лінійно.

2. Встановлено, що для зразків Sn та Pb існує критичне значення масової товщини. Для плівок, товщина яких перевищує критичне значення, коефіцієнт заповнення підкладки плівкою після плавлення, має практично постійне значення і становить 10 – 15%. У більш тонких плівках коефіцієнт заповнення різко зростає. За даними про розмірну залежність коефіцієнта заповнення і найбільш ймовірний радіус частинок отримана залежність надлишкової енергії від товщини плівки і показано, що вона швидко зменшується для плівок, масова товщина яких менша ніж критичне значення. Це вказує на те, що диспергування таких плівок і відповідна релаксація наявних в них напружень відбувається ще в твердій фазі, тобто до плавлення.

3. При дослідженні зразків Pb/In показано, що застосування методу послідовної конденсації з подальшим плавленням плівок дає можливість отримати масив однорідних наночастинок з малими відхиленнями складу. Гістограми розподілу за розмірами частинок, що виникають при термічному диспергування плівок системи In/Pb на молібденовій підкладці, є одномодальним. Напівширина максимуму гістограми і значення найбільш ймовірного радіусу визначаються товщиною конденсату, проте у значному інтервалі концентрацій вони не залежать від складу. Коефіцієнт заповнення підкладки плівкою виявляється істотно нижче, ніж в разі однокомпонентних плівок тієї ж товщини. Це вказує на високе значення надлишкової енергії свіжоконденсованих плівок, що стимулює їх розпад

4. Показано, що конденсація плівок у рідку фазу є ефективним методом формування масивів розрізаних частинок. Для таких зразків, незалежно від товщини, характерні високі значення коефіцієнтів заповнення.

Результати досліджень, описані у цьому розділі, наведені в публікаціях:
[20, 167, 168, 169]

ВИСНОВКИ

У дисертації встановлена фізична суть процесів, що відповідальні за термічне диспергування, і визначенні особливостей утворення рідкої фази у одношарових полікристалічних плівках металів (Pb, Sn, In, Bi) та шаруватих бінарних плівках (Bi/Sn, Pb/Sn).

Основні наукові та практичні результати:

1. Встановлено, що термічне диспергування плівок Sn та Pb, а також шаруватих плівок Bi/Sn, які були суцільними у вихідному стані, починається у твердій фазі. Це обумовлено поступовим ростом середнього розміру наскрізних пор, які виникають на потрійних стиках кристалітів ще у процесі конденсації зразків.

2. З використанням моделі Палатника визначено енергію активації поверхневої самодифузії, що складає 1.2 eV, 1.1 eV та 0.6 eV для плівок свинцю, олова та індію відповідно. Для двошарових зразків Bi/Sn побудовано концентраційну залежність енергії активації дифузійних процесів, які обумовлюють твердофазне диспергування плівок. Експериментально показано, що зі збільшенням вмісту вісмуту енергія активації швидко зменшується до мінімуму 0.7 eV при концентрації компонентів, яка відповідає граничній розчинності вісмуту в олові. Після цього вона швидко зростає, досягаючи значення 1.6 eV при концентрації 30 мас.%, і надалі практично не змінюється. Тобто енергія активації поверхневої дифузії в двофазній концентраційній області виявляється незалежною від концентрації компонентів.

3. Уперше встановлено що досить широкий розподіл кристалітів за розмірами (відхилення площі кристалітів від середнього розміру складає близько 70%) у полікристалічній структурі вакуумних конденсатів Pb, Bi, Sn та In є причиною поступового плавлення однокомпонентних плівок навіть за умови мікронних розмірів кристалітів, з яких вони складаються..

4. Показано, що ширина температурного інтервалу плавлення полікристалічних плівок зростає зі зменшенням середнього розміру кристалітів, та може досягати 5 К у плівках з розміром зерен на рівні 1 мкм. Для бінарних шаруватих плівок у порівнянні із двошаровими плівками температурний інтервал контактного плавлення збільшується у 5 разів. Так в контактній парі Bi/Sn інтервал контактного плавлення зростає від 0.4 до 2 К. У плівках Pb/Sn цей інтервал змінюється від 0.9 до 4.5 К. Згідно з новими уявленнями щодо впливу міжзеренних та міжфазних меж показано, що підходи, використані в класичних моделях розмірних ефектів плавлення, засновані на розгляді різниці поверхневих енергій рідкої та твердої фаз, можуть бути поширені на нанокмпозитні структури.

5. Здійснено подальший розвиток методів аналізу структурного стану, які ґрунтуються на використанні моделі Павлова та показано, що вона може бути застосована для нанокристалітів, якщо під енергетичним чинником ефекту розуміти енергію внутрішніх меж, які зникають при плавленні. Беручи до уваги вплив міжзеренних та міжфазних меж як основних чинників причин зниження температури початку утворення рідкої фази, було визначено середнє значення енергії міжзеренних меж для одношарових плівок Pb – 230 мДж/м², Sn – 140 мДж/м², а також значення міжфазної енергії меж розділу шарів бінарних систем Pb/Sn – 45 мДж/м² та Bi/Sn – 33 мДж/м².

6. На основі порівняльного аналізу масивів частинок, що утворюються при плавленні плівок олова та внаслідок його конденсації безпосередньо у рідку фазу встановлено, що для плівок, конденсованих у тверду фазу, товщиною понад 500 нм після плавлення коефіцієнт заповнення практично не залежить від товщини і становить 0.13 – 0.15. Однак зі зменшенням товщини. по досягненню деякого критичного значення, що для плівок Sn складає близько 300 нм, змінюється характер розмірної залежності коефіцієнта заповнення. При конденсації за механізмом пара-рідина, для плівок Sn навіть товщиною понад 800 нм, коефіцієнт заповнення підкладки

плівкою перевищує 0.4, тобто має значення, які в разі плівок, конденсованих в тверду фазу, спостерігаються лише при товщині зразка менше ніж 100 нм.

7. Запропоновано нові фізичні міркування стосовно механізмів морфологічної еволюції вакуумних конденсатів при їх осадженні та різних етапах відпалювання.

ПРИМІТКА

За результатами багаторічних досліджень, автором у співавторстві з Дукаровим С.В., Петрушенко С.І., Блошенко З.В., Суховим В.М., Невгасимовим О.О., Самсоніком О.Л., Гладких М.Т., опубліковано низка наукових праць.

Автор висловлює щирю вдячність усім своїм колегам, та в першу чергу співробітникам лабораторії фізики тонких плівок за доброзичливе ставлення, постійну допомогу у вирішенні наукових, технічних та організаційних питань, що виникали під час дослідження. Автор дякує Кришталю А.П., Богатиренко С.І та Міненкову О.О., дбайливе та терпляче ставлення яких дало можливість автору засвоїти та успішно використовувати методики растрової та просвітлювальної електронної мікроскопії.

Окремо автор висловлює глибоку вдячність Сухову В.М., Дукарову С.В., Петрушенко С.І. та Пойді В.П. за неоцінену допомогу у підготовці кваліфікаційної роботи.

Так само, хотілося відзначити допомогу завідувача майстерні фізичного факультету Заварзіна В.В. у виготовленні і відновленні експериментального оснащення та обладнання.

Автор стверджує, що допомога всіх вище вказаних фахівців зробили можливим повне виконання завдань дослідження та успішне завершення дисертаційної роботи.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Азаренков Н.А. Наноматериалы, нанопокрyтия, нанотехнологии / Н.А. Азаренков, В.М. Береснев, А.Д. Погребняк, Л.В. Маликов, П.В. Турбин // ХНУ им. В. Н. Каразина, 2009. – 209 с.
2. Kuncser V. Size Effects in Nanostructures. / Vi. Kuncser, L. Miu // Springer Berlin, Heidelberg, 2014. – 325 p.
3. Johal M.S. Understanding Nanomaterials / M.S. Johal // CRC Press, 2011. – 328 p.
4. Гладких Н.Т. Поверхностные явления и фазовые превращения в конденсированных пленках. / Н.Т. Гладких, С.В. Дукаров, А.П. Крышталь, В.И. Ларин, В.Н. Сухов, С.И. Богатыренко // Харьков, ХНУ им. В.Н.Каразина. – 2004. – 276 с.
5. 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.
6. Proença M. Gas Sensing with Nanoplasmonic Thin Films Composed of Nanoparticles (Au, Ag) Dispersed in a CuO Matrix / M. Proença, M.S. Rodrigues, J. Borges, F. Vaz. // Coatings 2019, 9(5), 337p.
7. João Oliveiraa D.C. Development of biocompatible plasmonic thin films composed of noble metal nanoparticles embedded in a dielectric matrix to enhance Raman signals / D.C. João Oliveiraa, M.S. Rodrigues, J. Borgesa, C. Mouraa, P. Sampaio, F. Vaza // Applied Surface Science 2019, V. 496, P. 143701.
8. Kryshstal A.P. Critical thickness of contact melting in the Au/Ge layered film system Author links open overlay panel. / A.P. Kryshstal, R.V. Sukhov, A.A. Minenkov // Journal of Alloys and Compounds 2012, V. 512, I. 1, P. 311 – 315.
9. Gladkikh N.T. Contact melting in layered film systems of the eutectic type / N.T. Gladkikh, A.P. Kryshstal', R.V. Sukhov // Physics of the Solid State March 2010, V. 52, I. 3, P. 633 – 640.

10. Богатыренко С.И. Плавление и кристаллизация в слоистой плёночной системе Ge-Bi / С.И. Богатыренко, Н.Т. Гладких; С.В. Дукаров; А.П. Крышталь // Физическая инженерия поверхности. – 2004. – Т. 2, № 1-2. – С. 32 – 36.
11. 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, №12. – P. 1235-16.
12. Bogatyrenko S.I. Diffusion in nanodisperse layered film systems / S.I. Bogatyrenko, N.T. Gladkikh, A.P. Kryshthal', A.L. Samsonik, V.N. Sukhov // Phys. Met. Metallogr. – 2010. – V. 109, № 3. – P. 255–260.
13. 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. Kryshthal // Physics of the Solid State. – 2014. – V. 56, № 4, – P. 823 – 826.
14. Malik R. Particle Size Dependence of the Ionic Diffusivity / R. Malik, D. Burch, M. Bazant, G. Ceder. // Известия РАН. Nano Lett.. – 2010. – V. 10, №10. – p. 4123–4127.
15. Petrushenko S.I. Effect of lead on the thermal dispersion of continuous polycrystalline copper films / S.I. Petrushenko, S.V. Dukarov, V.N. Sukhov // Vacuum. – 2017. – V.142 – P.29 – 36.
16. Dukarov S.V. Crystallization of the fusible component in Ag/Bi/Ag and Ag/Pb/Ag layered film systems / S.V. Dukarov, S.I. Petrushenko, V.N. Sukhov, R.V. Sukhov // Functional Materials. – 2018. – Т. 25, № 3. – С. 601 – 607.
17. Gold Nanobipyramid-Enhanced Hydrogen Sensing with Plasmon Red Shifts Reaching ≈ 140 nm at 2 vol% Hydrogen Concentration / Hang Kuen Yip Xingzhong Zhu Xiaolu Zhuo Ruibin Jiang Zhi Yang Jianfang Wang // V. 5, I. 2
18. Lugo J.M. Thermal Properties of Metallic Films at Room Conditions by the Heating Slope / Lugo J.M., Andrés Iván Oliva // Journal of Thermophysics and Heat Transfer 30(2): 2015.

19. Schelling P. Thermal properties of metallic films / P. Schelling // *Metallic Films for Electronic, Optical and Magnetic Applications Structure, Processing and Properties* 2014, P. 590 – 619.
20. Gladkikh N.T. Condensation mechanism of AgCl and NaCl island films on a nickel substrate / N.T. Gladkikh, S.V. Dukarov, V.N. Sukhov, **I.G. Churilov** // *Functional materials* 2011. V. 18, No 4. P. 529 – 533.
21. Calvo F. Melting and structural transitions / F. Calvo // *Frontiers of Nanoscience* V. 12, 2018, P. 295.
22. Xianhe Zhang Size and shape dependent melting temperature of metallic nanomaterials / Xianhe Zhang, Weiguo Li¹, Dong Wu¹, Yong Deng¹, Jiaying Shao¹, Liming Chen¹ Daining Fang // *Journal of Physics: Condensed Matter*, V. 31, N. 7
23. Couchman P.R. Thermodynamic theory of size dependence of melting temperature in metals / P.R. Couchman, W.A. Jesser // *Nature*, V. 269, p. 481 – 483.
24. Kaptay G.J. Theoretical Analysis of Melting Point Depression of Pure Metals in Different Initial Configurations / G.J. Kaptay, G. Janczak-Rusch, P.H. PigozziL. // *Jeurgens Journal of Materials Engineering and Performance* 2014, V. 23, I. 5, P 1600 – 1607.
25. Monji F. Thermodynamic Model for Prediction of Binary Alloy Nanoparticle Phase Diagram Including Size Dependent Surface Tension Effect. / F. Monji; M.A. Jabbareh // *CALPHAD* 2017, V. 58, 1 – 5.
26. Qi W.H. Nanoscopic Thermodynamics. / W.H. Qi // *Acc. Chem. Res.* 2016, V. 49(9), P. 1587 – 1595.
27. Zhao Z. Phase Diagram and Segregation of Ag-Co Nanoalloys: Insights from Theory and Simulation. / Z. Zhao; A. Fisher; D.J. Cheng // *Nanotechnology* 2016, V. 27(11), P. 115702.
28. Forrest H. Size, shape, and compositional effects on the order–disorder phase transitions in Au–Cu and Pt–M (M = Fe, Co, and Ni) nanocluster alloys /

Forrest H Kaatzl, Adhemar Bultheel // Nanotechnology, Advanced Optic Materials V. 29, N. 34.

29. Takagi M. Electron-Diffraction Study of Liquid-Solid Transition of Thin Metal Films / M. Takagi // J. Phys. Soc. Jpn. 9, 1954, P. 359 – 363

30. Buffat P. Size effect on the melting temperature of gold particles / P. Buffat, J. P. Borel // Phys. Rev. A, V. 13, 1976, P. 2287 – 2298

31. Foster D.M. Atomic-resolution imaging of surface and core melting in individual size-selected Au nanoclusters on carbon. / D. M. Foster, T. Pavludis, J. Kioseoglou, R. E. Palmer // Nature communications, V. 10(1), 2019, P. 2583

32. Nam Tran Metal Nanoparticle – Carbon Matrix Composites with Tunable Melting Temperature as Phase-Change Materials for Thermal Energy Storage / Nam Tran Wenyang Zhao Fletcher Carlson Jane H. Davidson Andreas Stein // ACS Appl. Nano Mater. 2018, V. 14, 1894 – 1903

33. Chang-dong ZOU Size-dependent melting properties of Sn nanoparticles by chemical reduction synthesis / Chang-dong ZOU Yu-lai GAO Bin YANG Qi-jie ZHAI // Transactions of Nonferrous Metals Society of China V. 20, I. 2, 2010, P. 248 – 253

34. Ting Su Haolin Nonlinear Size-Dependent Melting of Silica-Encapsulated Ag–Cu Alloy Nanoparticles / Ting Su Haolin XiaoWei Shen Chaohao Hu Chengying Tang J. // Phys. Chem. C 2018 12248 P. 27761 – 27768

35. Grégory Guisbiers Electrum, the Gold–Silver Alloy, from the Bulk Scale to the Nanoscale: Synthesis, Properties, and Segregation Rules / Grégory Guisbiers Rubén Mendoza-Cruz Lourdes Bazán-Díaz J. Jesús Velázquez-Salazar Rafael Mendoza-Perez José Antonio Robledo-Torres José-Luis Rodríguez-Lopez Juan Martín Montejano-Carrizales Robert L. Whetten Miguel José-Yacamán // ACS Nano 2016 V. 10 P. 188 – 198

36. Shirinyan A. Solidification loops in the phase diagram of nanoscale alloy particles: from a specific example towards a general vision / A. Shirinyan, G. Wilde, Y. Bilogorodskyy // Journal of Materials Science 2018, V. 53, P. 2859 – 2879.

37. Shirinyan A. S. Phase diagrams of decomposing nanoalloys / A. S. Shirinyan, A. M. Gusak // *Philosophical Magazine*. – 2004. – V. 84 (6). – P. 579 – 593.
38. MeiK. Lu Melting and superheating of crystalline solids: From bulk to nanocrystals / Q. S. MeiK. Lu // *Progress in Materials Science* 2007, V 52, I. 8, , P. 1175 – 1262.
39. Dudekula Althaf Size-dependent solubility and phase transformation behavior of Sn–Cd nanoparticles in an Al matrix / Dudekula Althaf Basha N. Ravishankar K. Chattopadhyay // *Journal of Materials Science* 2017, V. 52, I. 9, P. 5194 – 5207.
40. Mohamed M. Melting and Solidification of in Nanoparticles Embedded in an Al-Matrix / M. Mohamed, G. Wilde, M. Peterlechner // *Stability and Metastability Under Confinement Conditions*. 2019.
41. Q Jiang Melting thermodynamics of nanocrystals embedded in a matrix / Q Jiang Zhang J. C Li // *Acta Materialia* 2000, V. 48, I. 20, P. 4791 – 4795.
42. Zhan Shia Melting behavior of nanosized lead particles embedded in an aluminum matrix / Zhan Shia Paul Wynblatta S.G Srinivasanb // *Acta Materialia* 2004, V. 52, I. 8, P. 2305 – 2316.
43. Volovich P. M. Perkolyacionnye modeli smachivaniya granic zeren / P.M. Volovich, L. Barrale, Z.N. Skvorcova, V. Yu. Traski // *Ros. him. zh. (Zh. him. ob-va im. D.I. Mendeleeva)*. – 2008. – T. LII, № 1. – P. 13 – 20.
44. Glejtner G. Bol'sheuglovye granicy zeren / G. Glejtner, B. Chalmes Per. s angl. S. N. Gorina, V. M. Polovova // M.: Mir, 1975.
45. Ahkubekov A. Contact Melting of Metals and Nanostructures Based on Them. / A. Ahkubekov, T. Orkvasov, V. Sozaev // *Book on Demand Ltd.*, 2015. – 152 p.
46. Krasnok A. Spectroscopy and Biosensing with Optically Resonant Dielectric Nanostructures / A. Krasnok, M. Caldarola, N. Bonod, A. Alú // *Advanced Optical Materials* V. 6, I. 5.

47. Volk Ki. In-Plane Surface Lattice and Higher Order Resonances in Self-Assembled Plasmonic Monolayers: From Substrate-Supported to Free-Standing Thin Films / K. Volk, P. S. Joseph, F. M. Karg // ACS Appl. Mater. Interfaces 2019.– P. 16096 – 16106.

48. Taerin Chung Au/Ag Bimetallic Nanocomposites as a Highly Sensitive Plasmonic Material / Taerin Chung, Charles Soon, Hong Hwang, Myeong-Su, AhnKi-Hun Jeong // Plasmonics April 2019, V. 14, I. 2, P. 407 – 413.

49. Sytwu K. Bimetallic nanostructures: combining plasmonic and catalytic metals for photocatalysis / K. Sytwu ORCID Icon, M. Vadai, Jennifer A. Dionne // Advances in Physics: 2018, V. 4,– I. 1

50. Sreekanth K. V. Perfect Light Absorption in Thin and Ultra-Thin Films and Its Applications / K. V. Sreekanth, M. El Kabbash, V. Caligiuri, R. Singh, A. De Luca, G. Strangi // New Directions in Thin Film Nanophotonics P. 3 – 27.

51. Fang-Xing Xiao Plasmon-Dictated Photo-Electrochemical Water Splitting for Solar-to-Chemical Energy Conversion: Current Status and Future Perspectives / Fang-Xing Xiao Bin Liu // Advanced Materials Interfaces V. 5, I. 6.

52. Seungkyu Kim Plasmonic gold nanoparticle-decorated BiVO₄/ZnO nanowire heterostructure photoanodes for efficient water oxidation / Seungkyu Kim, Yejong Yu, Sang Yun Jeong, Mi Gyoung Lee, Hye Won Jeong, Yeong Min Kwon, Jeong Min Baik, Hyunwoong Park, Ho Won Jang and Sanghan Lee // Catalysis Science & Technology 2018, I. 15.

53. Jung Kyu Enhancing Mo:BiVO₄ Solar Water Splitting with Patterned Au Nanospheres by Plasmon-Induced Energy Transfer / Jung Kyu Kim Xinjian Shi Myung Jin Jeong Joonsuk Park Hyun Soo Han Suk Hyun Kim Yu Guo Tony F. Heinz Shanhui Fan Chang-Lyoul Lee Jong Hyeok Park Xiaolin Zheng // Advanced Energy Materials V. 8, I. 5.

54. Sang Yun Jeong Plasmonic Silver Nanoparticle-Impregnated Nanocomposite BiVO₄ Photoanode for Plasmon-Enhanced Photocatalytic Water Splitting / Sang Yun Jeong, Hye-Min Shin, Yong-Ryun Jo, Yeong Jae Kim, Seungkyu Kim, Won-June Lee, Gil Ju Lee, Jaesun Song, Byung Joon Moon,

Sehun Seo, Hyunji An, Sang Hyun Lee, Young Min Song, Bong-Joong Kim, Myung-Han Yoon, Sanghan Lee // *J. Phys. Chem. C* 2018 – P. 7088 – 7093.

55. Klochko N.P. Nanostructured ZnO Arrays Fabricated via Pulsed Electrodeposition and Coated with Ag Nanoparticles for Ultraviolet Photosensors / N.P. Klochko, K.S. Klepikova, S.I. Petrushenko, V.R. Kopach, G.S. Khrypunov, V.E. Korsun, V. M. Lyubov, M.V. Kirichenko, S.V. Dukarov, A.L. Khrypunova // *Journal of Nano- and Electronic Phusycs* 2018, V. 10, N. 3.

56. Kopach V.R. Structure and properties of nanostructured ZnO arrays and ZnO/Ag nanocomposites fabricated by pulsed electrodeposition / V.R. Kopach, K.S. Klepikova, N.P. Klochko, G.S. Khrypunov, V.E. Korsun, V.M. Lyubov, M.V. Kirichenko, A. V. Kopach // *Semiconductors* 2017, V. 51, I. 3, P. 335 – 343.

57. Kopach V.R. Solar active Ag/ZnO nanostructured arrays obtained by a combination of electrochemical and chemical methods / V.R. Kopach, K.S. Klepikova, N.P. Klochko, I.I. Tyukhov, G.S. Khrypunov, V.E. Korsun, V.M. Lyubov, A.V. Kopach, R.V. Zaitsev, M.V. Kirichenko // *Solar Energy* 2016, V. 136, P. 23 – 31.

58. Jun-Cao Bian Mechanisms in photoluminescence enhancement of ZnO nanorod arrays by the localized surface plasmons of Ag nanoparticles / Jun-Cao Bian, Fei Yang Zhe, Li Jie-Liang, Zeng Xi-Wen Zhang, Zhong-Dong Chen, Jeannie Ziang Yie Tan, Rui-Qun Peng, Hai-Yan He, Juan Wang // *Applied Surface Science* 2012, V. 258, I. 22, P. 8548 – 8551

59. Jeong H.H. Dispersion and shape engineered plasmonic nanosensors / H.H. Jeong, A. G. Mark, M. Alarcón-Correa, I. Kim, P. Oswald, T. C. Lee, P. Fischer // *Nature Communications*. – 2016. – V. 7. – P. 11331.

60. Ellis E. Biocompatible pH-responsive nanoparticles with a core-anchored multilayer shell of triblock copolymers for enhanced cancer therapy / E. Ellis, K. Zhang, Q. Lin, E. Ye, A. Poma, G. Battaglia, X. Jun Loh, T.-C. Lee // *Journal of Materials Chemistry B* 2017, I. 23.

61. Jeong H.-H. Active Nanorheology with Plasmonics / H.-H. Jeong, G. Andrew, Mark, T.-C. Lee, M. Alarcón-Correa, S. Eslami, T. Qiu, J. G. Gibbs, P. Fischer // Nano Lett. 2016 – 168 – 4887 – 4894.
62. Behrooz Eftekharinia Efficient Nanoporous Hematite Photoanodes Prepared by Electron Beam Evaporation and Au Modification / Behrooz Eftekharinia, Ahmad Moshaii, Nader Sobhkhiz Vayghan, Ali Dabirian // Chemcatchem V.10, I. 20.
63. Auguié B. Collective resonances in gold nanoparticle arrays / B. Auguié, W. L. Barnes // Physical review letters – 2008. – V.101, №14. – P.143902.
64. Kravets A.V. Plasmonic Surface Lattice Resonances / A.V. Kravets, A.V. Kabashin, W.L. Barnes, A.N. Grigorenko // Review of Properties and Applications Chem. Rev. 2018, V. 11812, P. 5912 – 5951.
65. Chung T. Nanoislands as plasmonic materials / T. Chung, Y. Lee, M.-S. Ahn, W. Lee, S.-I. Bae, C. Soon, H. Hwanga, K.-H. Jeong // Nanoscale Issue 18, 2019.
66. Tesler A.B. Solid-State Thermal Dewetting of Just-Percolated Gold Films Evaporated on Glass: Development of the Morphology and Optical Properties / A.B. Tesler, M. Ben, Y. Maoz, A.V. Feldman, I. Rubinstein, // J. Phys. Chem. C. 2013, V. 11721, P. 11337–11346.
67. Kracker M. Optical properties of palladium nanoparticles under exposure of hydrogen and inert gas prepared by dewetting synthesis of thin-sputtered layers / M. Kracker, C. Worsch, C. Rüssel // Journal of Nanoparticle Research 2013, I. 15, P. 1594.
68. Atiya G. Solid-state dewetting of Pt on (100) SrTiO₃ / G. Atiya, V. Mikhelashvili, G. Eisenstein, W.D. Kaplan, // Journal of Materials Science 2014, V. 49, I. 11, P. 3863 – 3874.
69. Габ И.И. Кінетика диспергування при відпалі на повітрі золотих наноплівоч, нанесених на оксидні матеріали / И.И. Габ, Б.Д. Костюк, Т.В. Стецюк, С.В. Дукаров, А.П. Крышталь // Адгезия расплавов и пайка материалов, 2010, Вып. 43, С. 64 – 71.

70. Габ И.И. Исследование изменения морфологии нанопленок золота, нанесенных на оксидные материалы, при отжиге / И.И.Габ, Б.Д. Костюк, Т.В. Стецюк, Д.И. Куркова, А.В. Шевченко, С.В. Дукаров, Крышталь А.П. // Адгезия расплавов и пайка материалов. – 2009. – Вып. 42. – С. 70 – 76.

71. Petrushenko S.I. Formation and thermal stability of liquid phase in layered film systems / S.I. Petrushenko, S.V. Dukarov, V.N. Sukhov // Vacuum. – 2015. – V.122. – P.208 – 214.

72. Бігун Р.І. Вплив підшарів германію на формування плівок хрому / Р.І. Бігун, М.Д. Бучковська, В.М. Гаврилюх, З.В. Стасюк, Д.С. Леонов // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології: Зб. наук. пр. – К.: РВВ ІМФ, 2016. – Т. 14, № 2. – С. 285 – 292.

73. Бігун Р.І. Вплив сурфактантних підшарів германію на структуру та електропровідність тонких полікристалічних плівок міді нанометрової товщини / Р.І. Бігун, З.В. Стасюк // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології: Зб. наук. пр. – К.: РВВ ІМФ, 2008. – Т. 6, № 1. – С. 17–24.

74. Petrushenko S.I. Growth of Through Pores and Thermal Dispersion of Continuous Polycrystalline Films of Copper / S.I. Petrushenko, S.V. Dukarov, V.N. Sukhov // Metallofiz. Noveishie Tekhnol., 2016, V. 38, I. 10, P. 1351 – 1366.

75. Wadell C. Hysteresis-Free Nanoplasmonic Pd-Au Alloy Hydrogen Sensors / C. Wadell, F. Anggoro, A. Nugroho, E. Lidström, Be. Iandolo, J.B. Wagner, C. Langhammer // Nano Lett. 2015, V. 13; I. 15(5), P. 3563 – 70.

76. Tang L. Novel Interface in CuAg Nanostructure Induced by Size Effect / L. Tang, W. Wu, L. He, K. Yu, T. Xu, Q. Zhang, L. Zhang, L. Sun // J. Phys. Chem. Lett.– 2019 – V. 108 – P. 1973 – 1980.

77. Johannes L. Direct Comparison of PdAu Alloy Thin Films and Nanoparticles upon Hydrogen Exposure / L. Johannes, F. Anggoro, A. Nugroho, H. Schreuders, B. Norder, T. T. Trinh, N.-J. Steinke, A.A. van Well, C. Langhammer, B. Dam // ACS Appl. Mater. Interfaces 2019 – V. 11 – P. 15489 – 15497.

78. Dubkov S. Alloying effects at bicomponent Au-Cu and In-Sn particle arrays formation by vacuum-thermal evaporation / S. Dubkov, D. Gromov, A. Savitskiy, A. Trifonov, S. Gavrilov // *Materials Research Bulletin* 2019, V. 112, P. 438 – 444.

79. Kang M. Bioplasmonic Alloyed Nanoislands Using Dewetting of Bilayer Thin Films / M. Kang, M.-S. Ahn, Y. Lee, K.-H. Jeong, // *Appl. Mater. Interfaces* 2017 – V. 942 – P. 37154 – 37159.

80. Soon C. Ag/Au Alloyed Nanoislands for Wafer-Level Plasmonic Color Filter Arrays / C. Soon, H. Hwang, M.-S. Ahn, Y. Lee, T. Chung, K.-H. Jeong // *Scientific Reports* 2019, V. 9, 9082.

81. Gromov D.G. Kinetics of the melting-dispersion process in copper thin films. / D.G. Gromov, S.A. Gavrilov, E.N. Redichev, R.M. Ammosov // *Physics of the Solid State*, 2007 – № 49(1), p. 172 – 178.

82. Gromov D. G. Investigation of the early stages of condensation of Ag and Au on the amorphous carbon surface during thermal evaporation under vacuum / D.G. Gromov, E. Lebedev, A.I. Savitskiy, Yu.A. Trifonov // *Journal of Physics Conference Series* V. 643(1), P. 012014.

83. Gromov D.G. Specific features of the formation of arrays of silver clusters from a thin film on a SiO₂ surface / D.G. Gromov, O.V. Pyatilova, S.V. Bulyarskii, A.N. Belov, A.A. Raskin // *Physics of the Solid State*, 2013, T. 55, B. 3, p. 562 – 566.

84. Xue J. Effects of periods on the evolution of microstructure and mechanical properties of multilayered Cu-W films during thermal annealing / J. Xue, Y. Li, L. Gao, D. Qian, Z. Song, X. Wang, X. Zhu, J. Chen // *Surface and Coatings Technology*, 2020 – V. 381, p 125179.

85. Гладких Н.Т. Формирование островковых наносистем в результате самоорганизации при плавлении конденсированных пленок Bi и Sn на Si / Н.Т. Гладких, А.П. Крышталь, Р.В. Сухов // *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*. – 2010. – Т. 8, В. 1. – С. 79 – 90.

86. Гладких Н.Т. Изменение морфологической структуры конденсированных пленок Sn, Bi и Sn-Bi на C-подложке при плавлении ↔ кристаллизации / Н.Т. Гладких; А.П. Крышталь; Р.В. Сухов; Л.Н. Чепурная // Вопросы атомной науки и техники. – 2009. – № 4. – С. 293 – 297.

87. Li Y. *In situ* study on atomic mechanism of melting and freezing of single bismuth nanoparticles / Y. Li, L. Zang, D.L. Jacobs, J. Zhao, X. Yue, C. Wang // Nature Communications 2017, V. 8, P. 14462.

88. Mitome M. *In situ* observation of melting of fine lead particles by high-resolution electron microscopy / M. Mitome // Surface Science 1999, V. 442, I. 1, P. L953 – L958.

89. Aretz A. *In situ* investigation of production processes in a large chamber scanning electron microscope / A. Aretz, L. Ehle, A. Haeusler, K. Bobzin, M. Öte, S. Wiesner, A. Schmidt, A. Gillner, R. Poprawe, J. Mayer // Ultramicroscopy. 2018;V. 193: P. 151 – 158.

90. Olson E.A. The design and operation of a MEMS differential scanning nanocalorimeter for high-speed heat capacity measurements of ultrathin films / E.A. Olson; M.Yu. Efremov;M. Zhang; Z. Zhang; L.H. Allen // Journal of Microelectromechanical Systems 2003, P. 355 – 364.

91. van Drongelen M. Microfocus wide-angle X-ray scattering of polymers crystallized in a fast scanning chip calorimeter / M. van Drongelen, T. Meijer-Vissers, D. Cavallo, G. Portale, G. V. Poel, R. Androsch // Thermochemica Acta. 2013. V. 563. P. 33.

92. Allen L.H. MEMS-based scanning calorimeter for thermodynamic properties of nanostructures / L.H.Allen, S.L. Lai // Microscale Thermophysical Engineering. 1998. I. 2(1). P. 11.

93. Petrushenko S. Supercooling during the crystallization of the liquid phase of the fusible component in multilayer films with different nature of contact pairs interaction / S. Petrushenko, S. Dukarov, V. Sukhov // Journal of Surface Physics and Engineering, 2016, V. 1, I. 3, P. 295 – 302.

94. Колендовский М.М. Переохлаждение при кристаллизации пленок висмута на германиевой подложке / М.М. Колендовский, С.И. Богатыренко, А.П. Крышталь, Н.Т. Гладких, С.В. Дукаров, А.Л. Самсоник, Р. В. Сухов // Адгезия расплавов и пайка материалов, 2007. Вып. 40. С. 55.
95. Колендовский М. М. Пьезокварцевый резонатор как in-situ метод изучения фазовых переходов в тонких пленках металлов и сплавов / М.М. Колендовский, С.И. Богатыренко, А.П. Крышталь, Н.Т. Гладких // Журнал технической физики. – 2012. – Т. 82, Вып. 6. – С. 115-121.
96. Гладких Н.Т. Капиллярные свойства островковых пленок и малых частиц: монография / Н.Т. Гладких, С.В. Дукаров, А.П. Крышталь, В.И. Ларин, В.Н. Сухов. // ХНУ имени В. Н. Каразина, 2015. – 212 с.
97. Kubaschewski Goldbeck O. IRON—Binary Phase Diagrams / O. Kubaschewski Goldbeck. // Springer Berlin, Heidelberg, 1982. 185p..
98. Sauerbrey G. Use of a quartz vibrator from weighing thin films on a microbalance / G. Sauerbrey // Z. Phys. – 1959. – V. 155. – P. 206.
99. Sauerbrey G. Wagung dunner Schichten mit Schwingquarzen / G. Sauerbrey // Angewandte Chemie-International Edition. – 1957. – V. 69, № 23. – P.761 – 761.
100. Maissel L.I. Handbook of Thin Film Tehnology / L.I. Maissel, R. Glang – McGraw-Hill, // Maidenhead, Berks, UK, and New York, 1970.
101. Гладких Н.Т. Размерные эффекты при смачивании в конденсированных пленках: учебное пособие / Н.Т. Гладких, С.В. Дукаров, А.П. Крышталь, Р.В. Сухов, В. И. Фареник // Х. : ХНУ имени В. Н. Каразина, 2013. – 92 с.
102. Chamani H. Pore wetting in membrane distillation: A comprehensive review /H. Chamani, J. Woloszyn, T. Matsuura, D. Rana, C.Q. Lan // Progress in Materials Science – 2021. – V. 122.– P.100843.
103. Сухов В.Н. Исследование сквозной пористости в плёнках свинца на аморфной углеродной подложке / В.Н. Сухов, С.В. Дукаров, И.Г. Чурилов,

С.И. Петрушенко, А.В. Павлов // Вісник ХНУ, № 962, серія «Фізика», В. 15, С. 201.

104. Палатник Л.С. / Поры в плёнках. / Л.С. Палатник, П.Г. Черемский, М. Я. Фукс // М.: Энергоатомиздат, 1982. – 216с.

105. Zhoukhovitzky A.A. Use of radioactive isotopes in investigations of the diffusion and thermodynamic characteristics of solid solutions / A.A. Zhoukhovitzky // The International Journal of Applied Radiation and Isotopes. – 1959. – V.. 5, I 3. – С. 159 – 174.

106. Лариков Л. Н. Diffusion in Metals and Alloys / Л. Н. Лариков, В.И. Исайчев //– Physical Metallurgy 2014. –р. 387-559;

107. Frey H. Handbook of Thin Film Technology / H. Frey, H.R. Khan. // Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2015 p. 380.

108. Zhang Z. Correlating point defects with mechanical properties in nanocrystalline TiN thin film / Z. Zhang, A. Ghasemi, N. Koutná, Z. Xu, T. Grünstäudl, K. Song, D. Holec, Y. He, P.H. Mayrhofer, M. Bartosik // Materials & Design – 2021. – V. 207,. – P. 109844.

109. Марченко И.Г. Кинетика формирования пористости в тонких пленках ниобия при низкотемпературном осаждении / И.Г. Марченко // «Вісник Харківського Університету», № 710, 2005. С. 109.

110. Haddeman E.F.C. Thin film growth and ion-beam modification: MD simulations going beyond simple systems / E. F. C. Haddeman, B. S. Bunnik, B.J. Thijsse // MRS Online Proceedings Library Archive – Cambridge University Press. –1999. – V. 585. – P. 103.

111. Марченко И.Г. Особенности начальной стадии формирования структуры тонких пленках меди в первой температурной зоне / И.Г. Марченко, И.М. Неклюдов // Вестник Харьковского национального университета имени В.Н. Каразина. – 2006. – Т. 732. – С. 67 – 72 .

112. Петрушенко С.І. Зростання наскрізних пор і термічне диспергування суцільних полікристалічних плівок міді / С.І. Петрушенко,

С.В. Дукаров, В.М. Сухов // *Металлофизика и новейшие технологии*. – 2016. – Т. 38, № 10. – С. 1351 – 1366.

113. Dukarov, S.V. Effect of temperature on the pores growth in the polycrystalline films of fusible metals / S.V. Dukarov; S. I. Petrushenko; V.N. Sukhov; I.G. Churilov // *Voprosy Atomnoj Nauki i Tekhniki*; Worldcat; P. 110–114.

114. Smith R.W. Void formation during film growth: A molecular dynamics simulation study / R.W. Smith, D.J. Srolovitz // *Journal of applied physics*. – 1996. – V. 79, № 3. – P. 1448 – 1457.

115. Muller K.H. Ion-beam-induced epitaxial vapor-phase growth: A molecular-dynamics study / K.H. Muller // *Physical review B*. – 1987. – V. 35, № 15. – P. 7906.

116. Xiang Z. Microstructural evolution and phase transformation kinetics of MnBi alloys / Z. Xiang, T. Wang, S. Ma, L. Qian, Z. Luo, Y. Song, H. Yang, W. Lu // *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, V. 741, P. 951 – 956.

117. Wang C.P. Thermodynamic assessments of the Bi–U and Bi–Mn systems / C.P. Wang, W.J. Yu, Z.S. Li, X.J. Liu, A.T. Tang, F.S. Pan, // *Journal of Nuclear Materials*, 2011. V. 412 No 1, P. 66 – 71.

118. Yoon J.-W. Interfacial Reactions Between Sn-58 mass%Bi Eutectic Solder and (Cu, Electroless Ni-P/Cu) Substrate / J.-W. Yoon, C.-B. Lee, S.-B. Jung, // *MATERIALS TRANSACTIONS*. 2002. V. 43 No 8, P. 1821 – 1826.

119. Yoon J.-W. Investigation of interfacial reactions between Sn–5Bi solder and Cu substrate / J.-W. Yoon, S.-B. Jung // *Journal of Alloys and Compounds*, 2003. V. 359, P. 202 – 208.

120. Wang B. Diffusion properties of liquid lithium–lead alloys from atomistic simulation / B. Wang, S. Xiao, X. Gan, H. Deng, X. Li, X. Sun, W. Hu, // *Computational Materials Science*, 2014 .V. 93, P. 74 – 80.

121. Jia P. Correlation between the resistivity and the atomic clusters in liquid Cu-Sn alloys / P. Jia, J. Zhang, X. Hu, C. Li, D. Zhao, X.Y. Teng, C. Yang // *Physica B: Condensed Matter*, 2018.V. 537, P. 58 – 62.

122. Akhkubekov A.A. Effect of electrotransfer and indium additions on contact melting and phase formation in bismuth–tin systems / A.A. Akhkubekov, S.N. Akhkubekova, A.M. Bagov, A.V. Zubkhadjiev, V.A. Sozaev, T.Kh. Tamaev // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, 2016. V. 80, No 11, P. 1322 – 1325.

123. Gudieva O.V. Contact melting temperature of small-dimensional phases / O.V. Gudieva, D.A. Kambolov, P.K. Korotkov, V.A. Sozaev // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, 2015. V. 79 No 6, P. 784 – 785.

124. Сухов В.Н. 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 X Міжнародної конференції, 6 – 9 грудня, 2011, Україна. –м. Харків: Видавництво ХНУ імені В.Н. Каразіна. – 2011. – С. 52.*

125. Petrushenko S.I. Effect of Temperature on the Growth of Pores in Binary Bi/Sn Films / S.I. Petrushenko, S.V. Dukarov, Z.V. Bloshenko, I. G. Churilov, V.N. Sukhov // *Advances in Thin Films, Nanostructured Materials, and Coatings, Lecture Notes in Mechanical Engineering*. 2019, p 159 – 168.

126. Дукаров С.В. Плавлення конденсованих плівок олова і вісмуту на вуглецевій підкладці / С.В. Дукаров, В.Н. Сухов, И.Г. Чурилов // *Международная научная конференция «Физико-химические основы формирования и модификации микро- и наноструктур» 21 – 23 октября, 2009, Харьков, С. 129 – 133*

127. Mohammadtaheri M. A New Metallographic Technique for Revealing Grain Boundaries in Aluminum Alloys / M. Mohammadtaheri // *Metallography, Microstructure, and Analysis*; 2012 V.1p. 224–226.

128. Дукаров С.В. Особенности плавления металлических пленок на несмачиваемых поверхностях / С.В. Дукаров, В.Н. Сухов, И.Г. Чурилов // *Вісник ХНУ, № 865, серія «Фізика», 2009. – С. 77 – 80.*

129. Yang C.C. Size-Dependent Phase Stability of Silver Nanocrystals / C.C. Yang, S. Li // *Phys. Chem. C* 2008. V.11242. P 16400 – 16404.

130. Yang C.C. Determinants of Thermal Stability in Nano-sized Binary Alloys / C.C. Yang Y.-W. // Mai Book Editor(s): TMS First published: 2012.

131. Melting Point Depression and Fast Diffusion in Nanostructured Brazing Fillers Confined Between Barrier Nanolayers / G. Kaptay, J. Janczak-Rusch, L. P. H. Jeurgens // Journal of Materials Engineering and Performance 2016, V. 25, I. 8, P. 3275 – 3284.

132. Araullo-Peters V. Tailoring Fast Directional Mass Transport of Nano-Confined Ag–Cu Alloys upon Heating: Effect of the AlN Barrier Thickness / V. Araullo-Peters, C. Cancellieri, M. Chiodi, J. Janczak-Rusch, L.P.H. Jeurgens // ACS Appl. Mater. Interfaces 2019. V. 11. P. 6605 – 6614.

133. Hüter C. Influence of short-range forces on melting along grain boundaries / C. Hüter, F. Twiste, E. A. Brener, J. Neugebauer, R. Spatschek // Phys. Rev. 2014. B 89.

134. Brener E.A. Steady-state migration of the liquid film along a grain boundary during melting of alloys / E.A. Brener, D.E. Temkin // Acta Materialia 2008, V. 56, I. 10, P. 2290 – 2295.

135. Sai V. From wetting to melting along grain boundaries using phase field and sharp interface methods / V. Sai, P.K. Bhogireddy, C. Hütera, J. Neugebauer, O. Shchyglob, I. Steinbach, R. Spatscheka // Computational Materials Science 2015, V. 108, Part B, P. 293 – 300.

136. V. Sai Phase-field modeling of grain-boundary premelting using obstacle potentials / V. Sai, P.K. Bhogireddy, C. Hüter, J. Neugebauer, I. Steinbach, A. Karma, R. Spatschek // Phys. Rev. E 2014, V.90, P. 012401.

137. Volovich P.M. Grain Boundary Wetting in Polycrystals: Percolation Model of the Connectivity of Liquid Phase and Experimental Studies of Zinc–Melt Systems / P.M. Volovich, P.V. Protsenko, Z.N. Skvortsova, L. Barrallier, V.Yu. Traskin // Colloid Journal, – 2002. – V. 64, I 3. – p. 274 – 278.

138. Fuh-Shuenn Shyr. An approximate method to determine the surface tension from a sessile drop // Journal of Materials Science Letters. – 1991. – V. 10, – P. 946 – 948.

139. Pierre L. Melting point depression of nanosolids: Nonextensive thermodynamics approach / L. Pierre, M. Alain, T. Murielle. // *Phys. Rev. B.* – 2007. – Vol. 76, No. 4 – P. 045428/1–045428/8.

140. Гладких Н.Т. Температурная зависимость энергии твердых тел / Н.Т. Гладких, В.И. Ларин, С.В. Дукаров // *Функциональные материалы.* – 1994. – Т. 1, № 2. – С. 50 – 54.

141. Петрушенко, С.И. Внутренний размерный эффект в поликристаллических плёнках легкоплавких металлов. / С.И. Петрушенко, С.В. Дукаров, В.Н. Сухов, И.Г. Чурилов // *Журнал нано и электронной физики.* – 2015. – Т. 7, № 2. – С. 02033(6).

142. Богатыренко С.И. Диффузия в нанодисперсных слоистых пленочных системах. / С.И. Богатыренко, Н.Т. Гладких, А.П. Крышталь, А.Л. Самсоник, В.Н. Сухов // *Физика металлов и металловедение*, 2010. № 109(3), 276 – 283.

143. Kryshstal A.P. Interfacial kinetics in nanosized Au/Ge films: An *in situ* TEM study / A.P. Kryshstal, A.A. Minenkov, P.J. Ferreirac // *Applied Surface Science* 2017, V. 409, P. 343 – 349.

144. Zangwill A. *Physics at Surfaces* / Э. Зенгуил; ред. В. Ф. Киселев; пер. С. А. Венкстерн // Cambridge University Press, 1988 . – 454 с.

145. Сухов В.Н. Внутренний размерный эффект плавления в слоистых пленочных системах эвтектического типа / В.Н. Сухов, И.Г. Чурилов // *Адгезия расплавов и пайка материалов*, 2008, N 41. – С. 9 – 14.

146. Petrushenko S.I. Inner Size Effect in Layered Films with Eutectic Interaction of Components / S.V. Dukarov, S.I. Petrushenko, V.N. Sukhov, I.G. Churilov, A.L. Samsonik, O.I. Skryl // *Acta Physica Polonica*, A. . May 2018, V. 133 I. 5. – P. 1186 – 1190.

147. Chopra K. *Thin film device applications.* / K. Chopra // Springer Science & Business Media. 1983.

148. Morando C. Fluidity of Sn-based eutectic solder alloys / C. Morando, O. Fornaro, O. Garbellini, H. Palacio // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 2015. V. 26, P. 9478 – 9483.

149. Lu H.M. Surface Tension and Its Temperature Coefficient for Liquid Metals / H.M. Lu, Q. Jiang // *J. Phys. Chem. B.* 2005. V. 109, I 32, P. 15463–15468.

150. Gündüz M. The measurement of solid-liquid surface energies in the Al-Cu, Al-Si and Pb-Sn systems / M. Gündüz, J. D. Hunt: *Acta Metallurgica.* 1985, V. 33, P.1651.

151. Altıntas Y. Thermal conductivity and interfacial energy of solid Bi in the Bi–Ag eutectic system / Y. Altıntas, E. Öztürk, S. Aksöz, K. Keşlioğlu, N.Maraşlı: // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.* 2015, V. 122, P. 65.

152. Petrushenko S.I. Inner size effect in the polycrystalline metal films of fusible metals / S.I. Petrushenko, S.V. Dukarov, V.N. Sukhov, I.G. Churilov // *Journal of Nano-& Electronic Physics* – 2015. – №7(2), С. 02033.

153. Дукаров С.В. Термічне диспергування плівок сплавів In-Pb на молібденовій підкладці. / С.В. Дукаров, А.О. Лялька, І.Г. Чурилов, С.І. Петрушенко, В.М. Сухов // *XIY Міжнародна наукова конференція «Фізичні явища в твердих тілах»*, 3 – 6 грудня 2019 р., Харків.

154. Чурилов И.Г. Внутренний размерный эффект в бинарных пленочных системах / И.Г. Чурилов, С.В. Дукаров, С.И. Петрушенко, В.Н. Сухов // *VIII Міжнародна науково-технічна конференція «Сенсорна електроніка і мікросистемні технології»* Одеса, 28 травня –1 червня 2018 р.

155. Dukarov S.V. Inner size effect in Bi-Sn and Sn-Pb films / S.V.Dukarov, S.I. Petrushenko, V.N. Sukhov, I.G. Churilov // *XVI International Conference On Physics And Technology Of Thin Films And Nanosystems Ivano-Frankivsk*, May, 15-20, 2017 P. 276.

156. Дукаров С.В. Особенности плавления металлических пленок на несмачиваемых поверхностях / С.В. Дукаров, В.Н. Сухов, И.Г. Чурилов // *9ая*

Международная конференция «Физические явления в твердых телах», 1–4 декабря, 2009, г. Харьков, С. 75.

157. Сухов В.Н. Плавление поликристаллических плёнок свинца и висмута на аморфных углеродных подложках / В.Н. Сухов, С.В. Дукаров, И.Г. Чурилов, С.И. Петрушенко, А.В. Павлов // Фізична інженерія поверхні. – 2012. – Т. 10, № 4. – С. 423–429.

158. Vassilev P.G. / Bulgarian Journal of Physics 19766 V. 3 P. 184.

159. Dukarov S. V. Formation of Island Structures During Melting Process of Tin Films on Amorphous Carbon Substrate / S. V. Dukarov, S. I. Petrushenko, V. M. Sukhov, I. G. Churilov // Metallophysics and Advanced Technologie, 2019. V.41, No. 4: P. 445 – 459

160. Богатыренко С.И. Взаимная растворимость компонентов в наноразмерной системе Au-Ni. / С.И. Богатыренко // Физическая инженерия поверхности, 2015, т. 13, № 3, vol. 13, No. 3 P. 313.

161. 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.

162. Dukarov S.V. Growth of Island Films during Vapor-liquid Condensation / S.V.Dukarov, S.I. Petrushenko, V.N. Sukhov // Journal of Nano- and Electronic Physics 2018, V.10, I. 1, P. 01023(7).

163. Bihun R.I. Crossover from quantum to classical electron transport in ultrathin metal film / R.I. Bihun, Z.V. Stasyuk, O.A. Baliskii, // Physica B: Condensed Matter, 2016. V. 487, P. 73 – 77.

164. Бігун Р.І. Формування металевої електропровідності у плівках вакуумних конденсатів металів / Р.І. Бігун, М.Д. Бучковська, В.М. Гаврилюх, О.Є. Кравченко, З.В. Стасюк, Д.С. Леонов // Металлофізика и новейшие технологии. – 2014. – Т. 36, № 4. – С. 531 –546.

165. Petrushenko S.I. Supercooling during crystallization of fusible metal particles in multilayer “carbon-metal-carbon” films / S.I. Petrushenko,

S.V. Dukarov, V.N. Sukhov / Problems of Atomic Science and Technology 2016. № 104(4): P.118 – 124.

166. Søndergård E. Production of nanostructures by self-organization of liquid Volmer-Weber films / E. Søndergård, R. Kofman, P. Cheyssac, A. Stella, // Surface Science 1996, V. 364, I. 3, P. 467 – 476.

167. Dukarov S.V. Creation of Self-Organizing Nanoparticle Arrays by Thermal Dispergation of Continuous Film. / S.V. Dukarov, S.I. Petrushenko, **I.G. Churilov**, G.O. Orlov, V.N. Sukhov // International Freik Conference on the Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems ICPTTFN-XVII 2019, May, 20–25.

168. Dukarov S.V. Formation of nanoparticle array by melting of continuous tin films on carbon substrate / S.V. Dukarov, S.I. Petrushenko, **I.G. Churilov**, O.O. Bulgakova, V.N. Sukhov // 7th International Conference «Nanotechnologies and Nanomaterials» NANO-2019, Lviv, 27 – 30 August 2019.

169. Petrushenko S.I. Thermal dispergation of Pb-In alloys films on the molybdenum substrate // S.I. Petrushenko, S.V. Dukarov, Z.V. Bloshenko, **I.G. Churilov**, A.O. Lyalka, V.N. Sukhov / 9th IEEE International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties, Sep 15 - 20, 2019, Odesa.

170. Gladkikh N.T. Supercooling during metal crystallization under conditions close to weightlessness using island vacuum condensates / N.T. Gladkikh , S.V. Dukarov, V.N. Sukhov // Zeitschrift für Metallkunde V. 87 № 3 P.233 – 239.

171. Nevgasimov O.O. Morphology of island structures formed by self-organization processes during melting of lead filmset / O.O. Nevgasimov, V.V. Bohomaz, S.I. Petrushenko, S.V. Dukarov // Materials Today: Proceedings, 2022, V. 62(9), P. 5787 – 5795.

ДОДАТОК 1

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Розділи монографій:

1. Petrushenko S.I. Effect of Temperature on the Growth of Pores in Binary Bi/Sn Films / S.I. Petrushenko, S.V. Dukarov, Z.V. Bloshenko, **I.G. Churilov**, V.N. Sukhov // Advances in Thin Films, Nanostructured Materials, and Coatings, Lecture Notes in Mechanical Engineering. – 2019. – P. 159 – 168. (Scopus) *(Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експерименту, обговоренні та тлумаченні результатів).*

2. Dukarov S.V. Thermal Dispergation of Pb-In Alloys Films on the Molybdenum Substrate / S.V. Dukarov, S.I. Petrushenko, **I.G. Churilov**, A.O. Lyalka, Z.V. Bloshenko, V.N. Sukhov // Microstructure and Properties of Micro- and Nanoscale Materials, Films, and Coatings (NAP 2019). Springer Proc. In Physics. – 2020. – Vol. 240. – P. 379 – 388. (Scopus) *(Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експерименту, обговоренні та тлумаченні результатів).*

*Наукові праці в зарубіжних спеціалізованих виданнях,**та фахових виданнях України,**які індексуються в міжнародних наукометричних базах:*

3. Dukarov S.V. Effect of temperature on the pores growth in the polycrystalline films of fusible metals / S.V. Dukarov, S.I. Petrushenko, V.N. Sukhov, **I.G. Churilov** // Problems of atomic science and technology. – 2014. – Vol. 1, № 89. – P. 110 – 114. *(Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експерименту, обговоренні та тлумаченні результатів).*

4. Petrushenko S.I. Inner size effect in the polycrystalline metal films of fusible metals / S.I. Petrushenko, S.V. Dukarov, V.N. Sukhov, **I.G. Churilov** // Journal of Nano- & Electronic Physics. – 2015. – Vol. 7, № 2, – P. 02033. (Scopus) *(Особистий внесок здобувача: формулювання завдання, проведення*

експерименту, участь в обговоренні та тлумаченні результатів, написання статті).

5. Dukarov S.V. Inner Size Effect in Layered Films with Eutectic Interaction of Components /, S.I. Petrushenko, V.N. Sukhov, **I.G. Churilov**, A.L. Samsonik, O.I. Skryl // Acta Physica Polonica A. – 2018. – Vol. 133, № 5. – P. 1186 – 1190. (Scopus) *(Особистий внесок здобувача: проведення експерименту, участь в обговоренні та тлумаченні результатів, написання статті).*

6. Dukarov S.V. Formation of Island Structures During Melting Process of Tin Films on Amorphous Carbon Substrate / S.V. Dukarov, S.I. Petrushenko, V.M. Sukhov, **I.G. Churilov** // Metallophysics and Advanced Technologies. – 2019. – Vol. 41, № 4. – P. 445 – 459. (Scopus) *(Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експерименту, обговоренні та тлумаченні результатів).*

Наукові праці у наукових фахових виданнях України:

7. Дукаров С.В. Особливості плавлення металевих плівок на поверхнях що не змочуються / С.В. Дукаров, В.М. Сухов, **І.Г. Чурілов** // Вісник Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна. Серія «Фізика». – 2009, № 865. – С. 77 – 80. *(Особистий внесок здобувача: формулювання завдання, проведення експерименту, участь в обговоренні та тлумаченні результатів, написання статті).*

8. Сухов В.М. Дослідження наскрізний пористості в плівках свинцю на аморфній вуглецевої підкладці / В.М. Сухов, С.В. Дукаров, **І.Г. Чурілов**, С.І. Петрушенко, А.В. Павлов // Вісник Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна. Серія Фізика. – 2011, № 962. – С. 69 – 73. *(Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експерименту, обговоренні та тлумаченні результатів).*

9. Дукаров С.В. Плавлення полікристалічних плівок свинцю і вісмуту на аморфних вуглецевих підкладках / С.В. Дукаров, В.М. Сухов, **І.Г. Чурілов**, С.І. Петрушенко, А.В. Павлов // Фізична інженерія поверхні. –

2012. – Т. 10, № 4. – С. 423 – 429. *(Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експерименту, обговоренні та тлумаченні результатів).*

10. Дукаров С.В. Переохолодження при кристалізації вісмуту в багатошарових плівках Cu-Bi-Cu и С-Bi-C / С.В. Дукаров, С.І. Петрушенко, В.М. Сухов, **І.Г. Чурилов** // Фізична інженерія поверхні. – 2013. – Т. 11, № 4. – С. 345 – 350. *(Особистий внесок здобувача: участь у обговоренні та тлумаченні результатів).*

11. Churilov I.G. Morphological structure of the Pb island films melted on the Ta layer surface / I.G. Churilov, O.O. Nevgasimov, S.I. Petrushenko, S.V. Dukarov, V.M. Sukhov // The journal of V.N. Karazin Kharkiv National University. Series “Physics” – 2023 – Iss. 38, p. 7-14. *(Особистий внесок здобувача: формулювання завдання, проведення експерименту, участь в обговоренні та тлумаченні результатів, написання статті)*

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

12. Petrushenko S.I. 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: 11–16 May 2015, abstracts. – Ivano-Frankivsk, 2015. – P. 300. *(Особистий внесок здобувача: формулювання завдання, проведення експерименту, участь в обговоренні та тлумаченні результатів, заочна участь).*

13. Dukarov S.V. Inner size effect in Bi-Sn and Sn-Pb films / S.V. Dukarov, S.I. Petrushenko, V.N. Sukhov, **I.G. Churilov** // Physics and technology of thin films and nanosystems: ICPTTFN-XVI: 15–20 May 2017, abstracts. – Ivano-Frankivsk, 2017. – P. 276. *(Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експерименту, участь в обговоренні та тлумаченні результатів, виступ із стендовою доповіддю).*

14. Чурилов И.Г. Внутренний размерный эффект в бинарных пленочных системах / **И.Г. Чурилов**, С.В. Дукаров, С.И. Петрушенко,

В.Н. Сухов // Сенсорна електроніка і мікросистемні технології: VIII Міжнародна науково-технічна конференція, 28 травня – 1 червня 2018, тези доп. — Одеса, 2018. – С. 65. *(Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експерименту, участь в обговоренні та тлумаченні результатів, підготовка презентації, виступ перед учасниками конференції на пленарному засіданні секції).*

15. Dukarov S.V. Creation of Self-Organizing Nanoparticle Arrays by Thermal Dispergation of Continuous Film / S.V. Dukarov, S.I. Petrushenko, **I.G. Churilov**, G.O. Orlov, V.N. Sukhov // International Freik Conference on the Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems: ICPTTFN-XVII, 20–25 May 2019, abstracts. – Ivano-Frankivsk, 2019. – P. 25. *(Особистий внесок здобувача: формулювання завдання, проведення експерименту, участь в обговоренні та тлумаченні результатів, підготовка презентації, виступ перед учасниками конференції на пленарному засіданні секції).*

16. Dukarov S.V. Formation of nanoparticle array by melting of continuous tin films on carbon substrate // S.V. Dukarov, S.I. Petrushenko, **I.G. Churilov**, O.O. Bulgakova, V.N. Sukhov / Nanotechnologies and Nanomaterials: 7th International Conference NANO-2019, 27–30 August 2019. abstracts. – Lviv, 2019. – С. 639. *(Особистий внесок здобувача: формулювання завдання, проведення експерименту, участь в обговоренні та тлумаченні результатів, заочна участь).*

17. Petrushenko S.I. Thermal dispergation of Pb-In alloys films on the molybdenum substrate // S.I. Petrushenko, S.V. Dukarov, Z.V. Bloshenko, **I.G. Churilov**, A.O. Lyalka, V.N. Sukhov / Applications & Properties: 9th IEEE International Conference on Nanomaterials, 15–20 Sep 2019, abstracts. – Odesa. – С. 01TA34. *(Особистий внесок здобувача: формулювання завдання, проведення експерименту, участь в обговоренні та тлумаченні результатів, заочна участь).*

18. Чурілов І.Г. Дослідження плавлення та термічного диспергування одно- та двохкомпонентних плівок. // **І.Г. Чурілов**, С.В. Дукаров,

С.І. Петрушенко, В.М. Сухов / Фізичні явища в твердих тілах: ХІУ Міжнародна наукова конференція, 3–6 грудня 2019, тези доп. – Харків. – С. 100. *(Особистий внесок здобувача: формулювання завдання, проведення експерименту, участь в обговоренні та тлумаченні результатів, підготовка презентації, виступ перед учасниками конференції на пленарному засіданні секції)*

19. Дукаров С.В. Термічне диспергування плівок сплавів In-Pb на молібденовій підкладці. // С.В. Дукаров, А.О. Лялька, **І.Г. Чурілов**, С.І. Петрушенко, В. М. Сухов / Фізичні явища в твердих тілах: ХІУ Міжнародна наукова конференція, 3 – 6 грудня 2019, тези доп. – Харків. – С. 101. *(Особистий внесок здобувача: формулювання завдання, проведення експерименту, участь в обговоренні та тлумаченні результатів, заочна участь)*.

20. Dukarov S.V. Formation of liquid fase during annealing of single- and multilauer vacuum condensate / S.V. Dukarov, S.I. Petrushenko, **I.G. Churilov**, O.O. Bulgakova, V.N. Sukhov // Proceedings of Ukrainian Conference with International participation "Chemistry, Physics and Technology of Surface" dedicated to the 90th birthday of Aleksey Chuiko, Academician of NAS of Ukraine – Kyiv, 2020. – P. 141. *(Особистий внесок здобувача: формулювання завдання, проведення експерименту, участь в обговоренні та тлумаченні результатів, підготовка презентації. Виступ перед учасниками конференції на пленарному засіданні секції)*.

21. Петрушенко С.І. Переохолодження, розмірні ефекти та явища самоорганізації у вакуумних конденсатах металів та сплавів / С.І. Петрушенко, С.В. Дукаров, **І.Г. Чурілов**, В.М. Сухов // Information technologies: science, engineering, technology, education, health – Харків, 2022. – P. 209. *(Особистий внесок здобувача: участь в обговоренні та тлумаченні результатів, заочна участь)*.

**Наукові праці, які додатково відображають наукові результати
дисертації:**

22. Сухов В.Н., Внутренний размерный эффект плавления в слоистых пленочных системах эвтектического типа / В.Н. Сухов, **И.Г. Чурилов** // Адгезия расплавов и пайка материалов, 2008, N 41. – С. 9–14. *(Особистий внесок здобувача: формулювання завдання, проведення експерименту, участь в обговоренні та тлумаченні результатів, написання статті)*

Особистий внесок здобувача полягає у дієвій участі у забезпеченні технічної частини експериментів, пошуку та дослідженні літературних джерел, підготовці ілюстративного матеріалу та обговоренні результатів. Здобувач вважає за приємний обов'язок висловити щирю вдячність Дукарову С.В., Сухову В.М., Петрушенко С.І., а також іншим співавторам, плідна співпраця з якими дозволила надати роботам високого наукового рівня.

Під час роботи над науковими працями [7, 13, 14, 15], які присвячено внутрішньому розмірному ефекту у полікристалічних плівках металів та їх твердофазному диспергуванню, здобувач забезпечив виготовлення та удосконалення технологічної оснастки експериментального та дослідницького обладнання, брав участь в отриманні зразків, консультував своїх колег з приводу особливостей вакуумного експерименту, та брав участь у обговоренні текстів статей. У наукових працях [1, 10, 21, 22], що присвячені внутрішньому розмірному ефекту у бінарних системах автор особисто отримав зразки, та приймав участь у їх електронно-мікроскопічному дослідженні. Внесок здобувача в підготовку тексту роботи [22] є визначальним.

У роботах [11, 22] у яких наводяться результати дослідження твердофазного диспергування при плавленні бінарних систем, внесок автора полягає у самостійному отриманні зразків, вирішені складних технічних

питань пов'язаних з забезпеченні можливістю електронно-мікроскопічних досліджень, пошуку літературних джерел та дієвій участі у роботі над текстами статей та доповідей.

Внесок здобувача у роботах [2, 3, 5, 6, 9, 12, 16, 17, 18, 23, 24] в яких наведено результати дослідження структур ,що впорядковуються, та які утворюються під час плавлення відпочатку суцільних плівок, полягає у виготовлені графічного матеріалу, пошуку літературних джерел, підготовці тексту доповіді [18] та участі у обговоренні результатів.

Під час підготовки наукових праць [10, 21] у яких наведено результати досліджень особливостей морфологічної будови вакуумних конденсатів, осаджених у переохолоджену рідку фазу, автор самостійно отримав зразки, виконав їх електронно-мікроскопічне дослідження та брав визначальну участь у підготовці тексту публікацій.

Результати спільних наукових праць [3, 8, 10, 12] були частково використані у дисертації Петрушенка С.І. «Фазові перетворення та температурна еволюція морфологічної будови багатошарових плівок, які складаються з шарів легкоплавких металів (Pb, Bi, Sn або In) та більш тугоплавких речовин (C, Mo або Cu).»