

МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОВЕРХНОСТИ И ПЛЁНКИ

PACSnumbers: 64.70.D-, 64.70.kd, 68.35.Dv, 68.37.-d, 68.55.J-, 73.61.At, 81.15.Ef, 81.40.Ef

Переохлаждение при кристаллизации тонких слоёв сплава Bi + 7% масс. Sn, находящихся в контакте с кристаллической медью

С. В. Дукаров, С. И. Петрушенко, В. Н. Сухов,
Р. И. Бигун*, З. В. Стасюк*, Д. С. Леонов**

*Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина,
пл. Свободы, 4,
61022 Харьков, Украина*

**Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Университетская, 1,
79000 Львов, Украина*

***Технический центр НАН Украины,
ул. Покровская, 13,
04070 Киев, Украина¹*

В работе представлены результаты изучения влияния условий получения образцов на величину переохлаждения легкоплавкого сплава в многослойных плёнках Cu/(Bi + 7% масс. Sn). Путём прямых *in situ* электронографических исследований установлено, что отжиг плёнок Cu/Bi, выполняемый перед осаждением слоя олова, увеличивает величину переохлаждения от 65 К в неотожжённых плёнках до 140 К в образцах, отожжённых при 300°C в течение 5 минут. Это связано с последующим диспергированием отожжённых плёнок, происходящим в первом цикле нагрева плёнок Cu/(Bi + 7% масс. Sn). Так, легкоплавкий сплав в неотожжённых образцах присутствует в виде частиц размером более 50 мкм. Кристаллизация таких частиц будет происходить на сторонних центрах. Однако в

Corresponding authors: Roman Ivanovych Bihun
E-mail: bihun28@ukr.net

V. N. Karazin Kharkiv National University, 4 Svobody Sqr., 61022 Kharkiv, Ukraine

**Ivan Franko National University of Lviv, 1 Universytetska Str., 79000 Lviv, Ukraine*

***Technical Centre, N.A.S. of Ukraine, 13 Pokrovs'ka Str., 04070 Kyiv, Ukraine*

Please cite this article as: S. V. Dukarov, S. I. Petrushenko, V. M. Sukhov, R. I. Bihun, Z. V. Stasyuk, and D. S. Leonov, Supercooling During a Crystallization of Thin Layers of the Bi + 7% wt. Sn Alloy Being Contact to Crystalline Copper, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 39, No. 8: 1069–1086 (2017) (in Russian), DOI: 10.15407/mfint.39.08.1069.

диспергированных плёнок условия метода микрообъёмов оказываются выполненными, и имеется возможность регистрировать переохлаждения, характерные для контактной пары Cu/(Bi + 7% масс. Sn).

Ключевые слова: переохлаждение сплавов, многослойные плёнки, условия конденсации, термическое воздействие.

У роботі представлено результати вивчення впливу умов одержання зразків на величину переохолодження легкоплавкого стопу в багатошарових плівках Cu/(Bi + 7% мас. Sn). Шляхом прямих *in situ* електроннографічних досліджень встановлено, що відпал плівок Cu/Bi, виконаний перед осадженням шару цини, збільшує величину переохолодження від 65 К в невідпалених плівках до 140 К у зразках, відпалених при 300°C впродовж 5 хвилин. Це пов'язано з наступним диспергуванням відпалених плівок, що відбувається в першому циклі нагрівання плівок Cu/(Bi + 7% мас. Sn). Так, легкоплавкий стоп у невідпалених зразках присутній у вигляді частинок розміром більше 50 нм. Кристалізація таких частинок буде відбуватися на сторонніх центрах. Однак у диспергованих плівках умови методи мікрооб'ємів виявляються виконаними, і є можливість реєструвати переохолодження, характерні для контактної пари Cu/(Bi + 7% мас. Sn).

Ключові слова: переохолодження стопів, багатошарові плівки, умови конденсації, термічний вплив.

The results of studies of supercooling of the Bi + 7% wt. Sn alloy in multilayer Cu/Bi/Sn films are presented. The crystallization temperature is determined by direct *in situ* electron diffraction methods during heating and cooling of the samples. Effects of the distinctions in conditions of samples' fabrication on both the temperature of supercooling of a low-melting alloy and the pattern of its crystallization are revealed. Annealing of Cu/Bi films at 300°C for 5 minutes, performed before the deposition of the tin layer, increases the supercooling value from 65 K to 140 K. Additionally, because of intermediate annealing, crystallization becomes diffusive instead of avalanche-like one, and crystallization period stretches to a 20 K interval. This is due to the dispersion of the pre-annealed samples that occurs in the first heating cycle of Cu/(Bi + 7% wt. Sn) films.

Key words: supercooling of alloys, multilayer films, condensation conditions, thermal effect.

(Получено 15 июля 2017 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Дальнейшее развитие современных технологий требует всё большей миниатюризации всевозможных исполнительных устройств и их компонентов [1–3]. Действие многих наноразмерных структур, например, датчиков, ключей и элементов памяти может быть основано на протекающих в них фазовых переходах, что делает задачу

определения границ стабильности жидкой фазы актуальной. В этой связи особое значение приобретает изучение переохлаждения сплавов, поскольку можно ожидать, что изменяя их состав можно варьировать не только температуру плавления, но и кристаллизации образца. Также сведения о величине переохлаждений представляются актуальными в связи с разработкой различных нанокompозитных материалов, свойства которых могут в значительной степени определяться кинетикой кристаллизации [4, 5]. С общенаучной точки зрения изучение переохлаждения позволяет получить информацию о термодинамических процессах, происходящих при фазовых переходах, и об их влиянии на свойства закристаллизовавшегося материала. В образцах, находящихся в условиях экстремально больших переохлаждений, возможны различные метастабильные состояния, оказывающие влияние на процессы кристаллизации. Исследование переохлаждения расплавов, находящихся в контакте с другими веществами, позволяет понять процессы, происходящие на интерфейсах. В свою очередь информация о смачивании в различных системах (особенно тех, которые рассматриваются в качестве перспективной замены свинцовых припоев) является необходимой для развития экологически чистых технологий.

На сегодняшний день достаточно подробно исследовано переохлаждение при кристаллизации свободных однокомпонентных частиц. При исследовании переохлаждения расплавов металлов, находящихся в контакте с твёрдой фазой другого вещества, роль которого может играть как материал тигля, так и присутствующие в расплаве нерастворимые примеси, установлено, что при наличии в образце интерфейса «твёрдое тело–жидкость» достижимая величина переохлаждения обычно оказывается меньше, чем в случае свободных частиц [6, 7]. Эффект металл-индуцированной кристаллизации может не только уменьшить величину достижимого переохлаждения, но и привести к переходу аморфного образца в кристаллическое состояние [8, 9, 10]. Обычно повышение температуры фазового перехода объясняется тем, что на межфазной границе снижается работа образования зародыша новой фазы, что закономерно уменьшает величины максимального переохлаждения в таких системах. В качестве численной меры такого взаимодействия обычно используется краевой угол смачивания расплавом твёрдого вещества, с которым он контактирует. В частности установлено, что переохлаждение возрастает с увеличением краевого угла смачивания и при углах более 120° выходит на постоянное значение равное примерно одной трети от равновесной температуры плавления [6, 11].

Таким образом, исследование переохлаждений при кристаллизации требует использования образцов максимально свободных от примесей. Для достижения этого применяются методы химической и зонной очистки, которые сочетаются с получением образцов в

условиях высокого вакуума. Весьма эффективным способом создания образцов для исследования переохлаждения является метод микрообъёмов. Суть данного метода заключается в разбиении исходного, уже максимально очищенного образца на отдельные частицы. Поскольку число сторонних центров кристаллизации в исходном веществе конечно, при должной степени диспергирования возможно появление частиц, вообще не содержащих примесей. В [6, 11–15] при помощи сочетания метода микрообъёмов с вакуумными способами препарирования для островковых плёнок металлов, находящихся на аморфной углеродной или оксидной подложке, достигнуты величины максимальных переохлаждений на уровне 0,3–0,4 температуры плавления T_s .

Исследование влияния условий препарирования образцов на величины переохлаждений проведено в работах [16, 17]. Установлено, что температура и характер кристаллизации висмута в плёнках Cu–Bi–Cu и Mo–Bi–Mo, которые моделируют системы вида «легкоплавкая частица в тугоплавкой матрице», зависят от температуры подложки при конденсации образцов. Это связывается с изменением морфологии плёнок при изменении температуры осаждения.

Отметим, что нанокompозитные материалы, в которых наночастицы внедрены в массивную матрицу, достаточно сложны для изучения. Так, в ряде работ [18, 19, 20] отмечается, что в подобных системах может наблюдаться явление перегрева, т.е. увеличение температуры плавления по сравнению со свободными частицами. Перегрев обычно объясняется механическими напряжениями на границе между внедрёнными расплавленными частицами и окружающей их твёрдой матрицей [19, 20]. Благодаря перегреву температура плавления частиц, внедрённых в более массивную матрицу, может увеличиваться с уменьшением их размера [20]. Это само по себе усложняет интерпретацию результатов исследований и определение понижения температуры кристаллизации легкоплавкого компонента. А литературные данные о размерном эффекте величины переохлаждения неоднозначны и подчас противоречивы. В различных работах отмечается как возрастание, так и неизменность или даже уменьшение относительного переохлаждения с уменьшением размера частиц [21–23].

Ещё более ограниченными представляются сведения о переохлаждении сплавов. В [24] отмечается, что кристаллизация переохлаждённого расплава In–Sn (при эвтектической концентрации компонентов) в алюминиевой матрице происходит в три этапа. Схожие результаты также получены в работе [25], в которой показано, что кристаллизация переохлаждённых сплавов Pb–Sn, находящихся в контакте с алюминием, также является многоэтапной. Сложный характер кристаллизации в таких системах связывается авторами с зернограничной кристаллизацией [26–29] части распла-

ва, которая наблюдается при более высоких температурах, и последующей кристаллизацией отдельных фаз, каждая из которых характеризуется собственной величиной переохлаждения. В то же время плавление легкоплавкого сплава, согласно [24, 25], происходит в рамках одного этапа. Однако, исходя из предложенного авторами объяснения причин многоэтапного характера кристаллизации, следовало бы ожидать, что плавление также будет происходить в несколько этапов.

В этой связи представляется интересным изучение переохлаждения при кристаллизации в тонких слоях легкоплавких сплавов, находящихся в контакте с кристаллической фазой более тугоплавких веществ. Данная работа посвящена исследованию переохлаждения в многослойных плёнках Cu/(Bi + 7% масс. Sn).

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Основным объектом исследования были поликристаллические плёнки меди толщиной 30 нм, на которые наносился сплав Bi + 7% масс. Sn. Содержание легкоплавкого сплава в этих плёнках составляло 60% масс. В отдельных случаях для выяснения особенностей изменения морфологии плёнок в процессе термического воздействия исследовались образцы с другими толщинами слоёв и соотношениями компонентов. Образцы для исследований получались методом последовательной вакуумной конденсации компонентов из независимых источников в вакууме 10^{-6} мм. рт. ст. Массовая толщина каждого из слоёв определялась в процессе их получения при помощи кварцевого резонатора. Плёнки конденсировались на находящиеся при комнатной температуре свежие сколы монокристаллов KCl с предварительно осаждённым подслоем аморфного углерода. Были получены две серии образцов: в первой из них до полной конденсации всех компонентов плёнки не подвергались термическому воздействию. Во второй серии после последовательной конденсации слоёв Cu и Bi образцы в течение 10 мин отжигались при температуре, обеспечивающей плавление висмута. После отжига образцы второй серии охлаждались до комнатной температуры, и на них конденсировался слой олова требуемой толщины. Далее образцы извлекались из вакуумной камеры и исследовались методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии и *in situ* электронной дифракции.

In situ дифракционные исследования проводились в просвечивающем электронном микроскопе СЕЛМИ ЭМВ-100БР, оснащённом оригинальной системой для нагрева образцов непосредственно в колонне электронного микроскопа. Электронно-микроскопические исследования выполнялись при помощи просвечивающего микроскопа СЕЛМИ ПЭМ-125 и растрового JEOL JSM840. Для построения температурной зависимости сопротивления плёнок использо-

валась методика, описанная в работах [11, 16, 17]. Соответствующие образцы конденсировались на низкоинерционные нагревательные ячейки с предварительно нанесёнными медными электрическими контактами. Нагрев ячейки осуществлялся излучением вольфрамовой спирали, а её температура измерялась термопарой К-типа. Регистрация сопротивления и температуры выполнялась при помощи прецизионного АЦП Advantech USB 4718.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 представлены электронограммы, соответствующие плёнкам Cu/(Bi + 7% масс. Sn), которые в процессе послойной конденсации не подвергались отжигу. Электронограммы были получены в третьем цикле нагрев–охлаждение. Видно, что дифракционные рефлексы, соответствующие висмуту, присутствуют при нагреве образца до температуры около 270°C. Дифракционные линии олова ввиду его низкой концентрации обнаруживаются на электро-

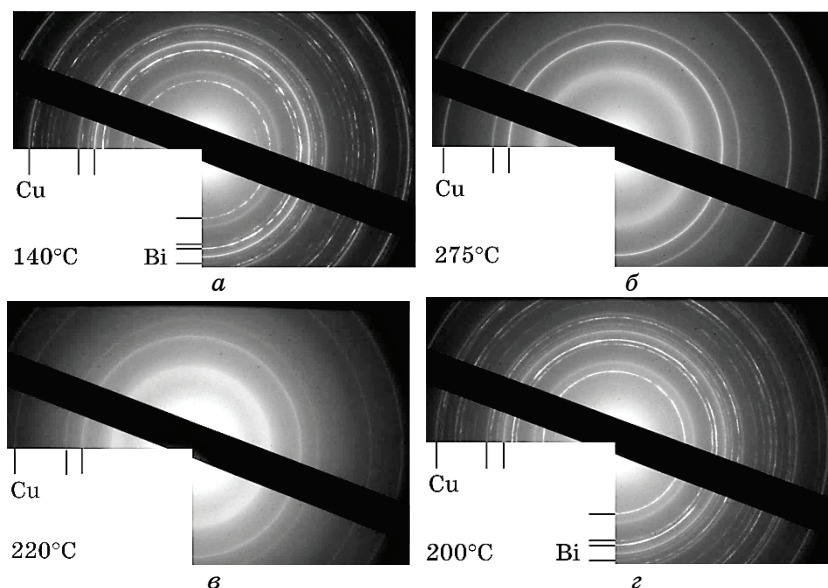


Рис. 1. Электронограммы плёнок Cu/(Bi + 7% масс. Sn), которые до завершения конденсации не подвергались отжигу. Температуры образцов указаны на изображениях; *a* и *б* соответствуют нагреву, *в* и *г* — охлаждению.

Fig. 1. Electron diffraction patterns of Cu/(Bi + 7% wt. Sn) films, which were not annealed before the end of condensation. Temperatures of the samples are shown on the patterns. The images correspond to heating (*a*, *б*) and cooling (*в*, *г*) of samples.

нограммах в виде следов. При больших температурах на месте дифракционных линий от висмута наблюдается диффузное гало, что указывает на полное плавление сплава. Однако при охлаждении рефлексы, свидетельствующие о кристаллизации расплава, появляются при значительно меньшей температуре — около 200°C . Таким образом, при охлаждении образцов, конденсированных таким способом, исследуемый сплав в интервале температур $200\text{--}270^{\circ}\text{C}$ присутствует в них в переохлаждённом жидком состоянии. При этом дифракционные рефлексы появляются практически мгновенно, что свидетельствует о лавинообразной кристаллизации, происходящей в интервале температур, меньшем $0,1\text{ К}$. Отметим, что полученная температура кристаллизации при переохлаждении легкоплавкого компонента в этой системе и характер его кристаллизации в целом соответствуют тем, которые наблюдались в работах [16, 17] для плёнок Cu-Bi-Cu и Mo-Bi-Mo , конденсированных по механизму пар-кристалл. При этом температура кристаллизации сплавов Bi-Sn содержащих от 0 до 15% олова практически не зависит от его концентрации, а сама кристаллизация имеет лавинообразный характер и происходит в интервале температур, меньшем $0,1\text{ К}$. При дальнейшем увеличении содержания олова величина переохлаждения возрастает, а кристаллизация происходит диффузионно. В частности, кристаллизация в образцах $\text{Cu}/(\text{Bi} + 20\% \text{ масс. Sn})$ растягивается в интервале температур около 20 К , т.е. имеет диффузионный характер и завершается при температуре 105°C .

Наличие на электронограммах (рис. 1, *a, z*) прерывистых линий указывает на то, что в образцах этой серии формируется крупнокристаллитная структура. В то же время до проведения первого цикла нагрев-охлаждение, на электронограммах наблюдаются сплошные однородные дифракционные линии (рис. 2, *a*). Это свидетельствует о мелкодисперсной структуре плёнок. Образование крупных кристаллитов происходит в первом цикле нагрев-охлаждение непосредственно при первой кристаллизации переохлаждённого расплава (рис. 2, *б*). Отметим, что на электронограммах от плёнок, содержащих в легкоплавком сплаве более 15% масс. олова, даже после нескольких циклов нагрев-охлаждение, не появляются прерывистые линии, наблюдаемые в образцах с меньшей концентрацией олова.

В то же время при исследовании переохлаждения в плёнках $\text{Cu}/(\text{Bi} + 7\% \text{ масс. Sn})$ второй серии, т.е. в образцах, которые после конденсации слоёв Cu и Bi подвергались отжигу, установлено, что их кристаллизация растягивается в интервале температур около 20 К , т.е. происходит диффузионно, и завершается при более низкой температуре: 130°C (рис. 3). Это соответствует относительному переохлаждению на уровне $0,25T_s$ и несколько превышает значения, характерные для чистого висмута в контакте с медью [17]. Отме-

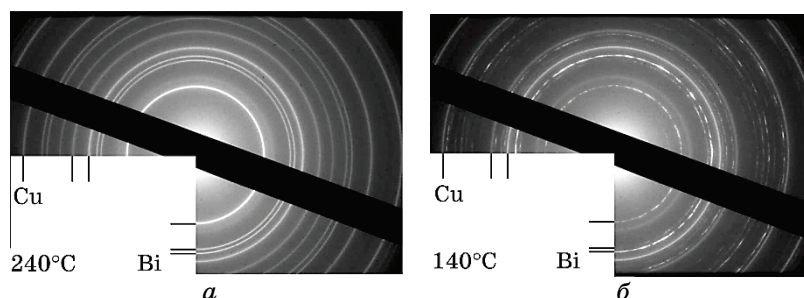


Рис. 2. Электронограммы, полученные в первом цикле нагрев–охлаждение плёнок Cu/(Bi + 7% масс. Sn), которые в процессе конденсации не подвергались отжигу; *a* соответствует первому нагреву; *б* — охлаждению образца после плавления сплава.

Fig. 2. Electron diffraction patterns obtained in the first heating–cooling cycle of processing Cu/(Bi + 7% wt. Sn) films, which were not annealed during the condensation process; *a* corresponds to the first sample heating, *б* corresponds to the sample cooling after alloy melting.

тим, что на увеличение относительного переохлаждения сплавов в сравнении с чистыми веществами указывается в работах [4, 30]. В образцах этой серии как до (рис. 3, *a*), так и после (рис. 3, *з*) нагрева электронографические картины представлены непрерывными кольцами, которые не распадаются на отдельные рефлексы.

Электронно-микроскопические исследования плёнок выполнялись при помощи растровой и просвечивающей электронной микроскопии. На рисунке 4 представлены электронно-микроскопические изображения плёнок Cu/Bi, компоненты которых осаждались на подложки комнатной температуры, после чего образцы подвергались серии циклов нагрев–охлаждение. Видно, рис. 4, *a*, что висмут, конденсированный на плёнку меди при комнатной температуре, после проведения циклов нагрев–охлаждение растекается по всей её поверхности, а не собирается в отдельные частицы, которые наблюдаются после плавления легкоплавкого компонента в других контактных парах [6, 11, 31]. Отметим, что первый нагрев, как однослойных плёнок меди, так и плёнок Cu/Bi, сопровождается резким и необратимым снижением их электросопротивления, а также уменьшением ширины дифракционных колец на электронограммах [17, 33]. Это связано с тем, что свежесконденсированные медные слои одно- и многослойных плёнок содержат большое количество неравновесных дефектов, которые отжигаются в первом цикле нагрева при температуре 100–200°C [33].

На рисунке 5 приведены электронно-микроскопические изображения свежесконденсированных плёнок (Bi + 7% масс. Sn) (рис. 5,

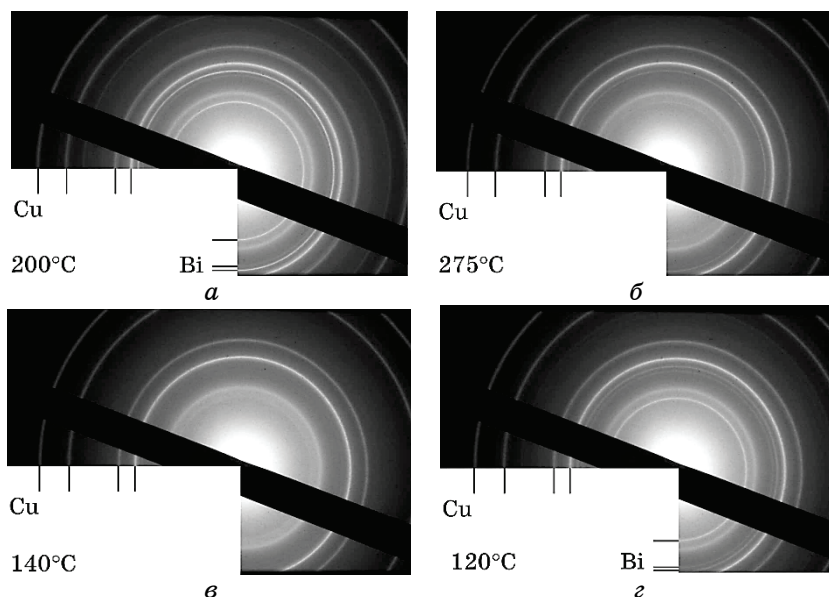


Рис. 3. Электронограммы плёнок Cu/(Bi + 7% масс. Sn), которые после конденсации слоёв Cu и Bi подвергались отжигу; *a, б* соответствуют нагреву; *в, г* — охлаждению.

Fig. 3. Electron diffraction patterns of Cu/(Bi + 7% wt. Sn) films, which were exposed to annealing after condensation of the Cu and Bi layers. The images correspond to heating (*a, б*) and cooling (*в, г*) of the sample.

a), и таких же образцов после проведения пяти циклов нагрев-охлаждение (рис. 5, б). Содержание сплава (Bi + 7% масс. Sn) в этих плёнках составляет 60% масс. Видно, что свежесконденсированные плёнки являются мелкодисперсными с множеством кристаллитов, соотнести которые с тем или иным компонентом затруднительно. В то же время микроструктура плёнок после пяти циклов нагрев-охлаждение существенно меняется. Так, поскольку во время проведения циклов нагрев-охлаждение плёнки находились в нагретом состоянии около двух часов, в них происходила рекристаллизация медного слоя, и размер кристаллитов меди увеличивался до 100–200 нм.

Рост зёрен закономерно приводит к уменьшению площади их границ, с которой связана значительная избыточная энергия [32]. Это соответствует результатам работ [33, 34], согласно которым отжиг плёнок меди при температуре 150°C в течение двух часов приводит к такому же эффекту. Кроме того, поверхность образцов, подвергшихся нескольким циклам нагрева-охлаждения, оказывается практически полностью покрытой легкоплавким сплавом, что

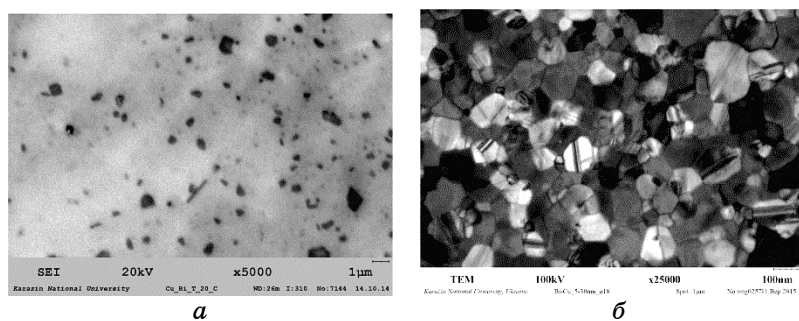


Рис. 4. СЭМ- (*a*) и ПЭМ- (*б*) изображения плёнок Cu/Bi после нескольких циклов нагрев-охлаждение; *a* соответствует плёнкам Cu/Bi, содержащим 70% масс., *б* — 15% масс. висмута.

Fig. 4. SEM (*a*) and TEM (*б*) images of Cu/Bi films after several heating-cooling cycles. The samples contain 70% wt. (*a*) and 15% wt. (*б*) Bi.

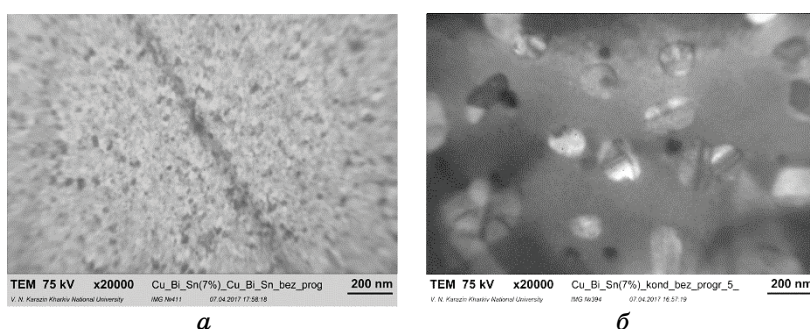


Рис. 5. Электронно-микроскопические изображения плёнки Cu/(Bi + 7 мас.% Sn) до (*a*) и после (*б*) проведения пяти циклов нагрев-охлаждение. Содержание сплава (Bi + 7% масс. Sn) в плёнке Cu/(Bi + 7% масс. Sn) составляет 60% масс. Образец при конденсации не подвергался отжигу.

Fig. 5. TEM images of Cu/(Bi + 7% wt. Sn) film before (*a*) and after (*б*) five heating-cooling cycles. The Cu/(Bi + 7 wt.% Sn) film contains 60% wt. of fusible alloy. The sample was not annealed during condensation.

наряду с дифракционными исследованиями, позволяет предположить формирование в этих плёнках крупных кристаллитов Bi-Sn.

Отметим, что в отдельных местах наблюдаются разрывы сплошной плёнки (рис. 6). В отличие от сквозных пор, возникающих путём твердофазной диффузии в одно- и многокомпонентных плёнках [11, 33, 34], в данных разрывах наблюдается множество отдельных частиц, форма которых характерна для объектов, находившихся в жидком состоянии. Отметим, что согласно [33], жидкая фаза лег-

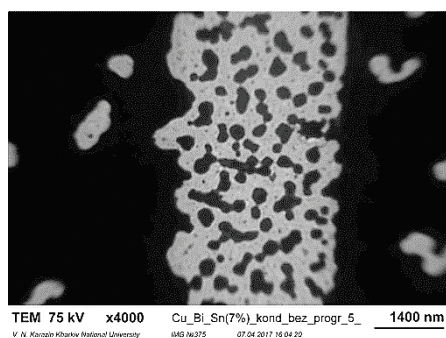


Рис. 6. Электронно-микроскопическое изображение плёнки Cu/(Bi + 7% масс. Sn) после пяти циклов нагрев–охлаждение. Образец при конденсации не подвергался отжигу.

Fig. 6. TEM image of Cu/(Bi + 7% wt. Sn) film after five heating–cooling cycles. The sample was not annealed during condensation.

коплавкого компонента, если её концентрация превышает 3%, может существенно интенсифицировать распад поликристаллических плёнок меди на отдельные островки. Это может быть обусловлено возрастанием растворимости, которое наблюдается в тонкоплёночных структурах [35–37]. Таким образом, можно предположить, что важную роль в образовании таких отдельных разрывов, как и в диспергировании образцов в целом, играет расплав, возникающий при нагреве плёнок.

На рисунке 7 представлены электронно-микроскопические изображения плёнок Cu/(Bi + 7% масс. Sn) второй серии, которые перед осаждением олова подвергались отжигу при температурах, превышающих температуру плавления висмута. Как видно из сравнения рисунков 5, а и 7, а, изначально образцы Cu/(Bi + 7% масс. Sn) обеих серий являются мелкодисперсными, а рост кристаллитов, происходящий при однократном нагреве плёнок Cu/Bi, незначителен. Однако, в отличие от плёнок первой серии, образцы Cu/(Bi + 7% масс. Sn) второй серии после пяти циклов нагрев–охлаждение распадаются на отдельные островки. При этом, как следует из электронографических исследований, в плёнках этой серии не образуются крупнокристаллических включений висмута. Отметим, что возможность, варьируя условия препарирования, облегчить диспергирование изначально сплошных плёнок имеет самостоятельный прикладной интерес. Так, многими исследователями массивы металлических частиц и частиц оксидов, легированных металлическими или редкоземельными элементами, рассматриваются как основа датчиков, биосенсоров, фотокаталитических генераторов и иных элементов современной электроники [38–40].

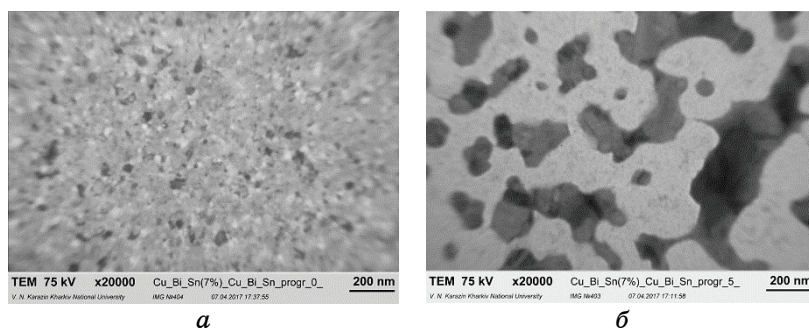


Рис. 7. Электронно-микроскопические изображения свежесконденсированных плёнок Cu/(Bi + 7% масс. Sn) (а) и образцов после проведения пяти циклов нагрев–охлаждение (б). Содержание сплава (Bi + 7% масс. Sn) в плёнках Cu/(Bi + 7% масс. Sn) составляет 60% масс. Образцы подверглись отжигу перед осаждением олова.

Fig. 7. TEM images of as-deposited (a) Cu/(Bi + 7% wt. Sn) films and of samples after five heating–cooling cycles (b). The sample contained 60% wt. of fusible alloy. Samples were exposed to annealing before condensation of Sn.

Таким образом, изменение температуры и характера кристаллизации в образцах, которые подверглись предварительному отжигу, по сравнению с плёнками первой серии, выглядит закономерным. Так, в образцах первой серии легкоплавкий сплав представлен преимущественно частицами с характерным размером более 50 мкм. Соответственно, в них не реализуются условия метода микрообъёмов. Сплошные участки плёнки, на которые приходится основная масса легкоплавкого компонента в образцах этой серии, будут полностью кристаллизоваться после появления одного зародыша кристаллической фазы критического размера. Учитывая достаточно большой объём структурных объектов в этих плёнках, такой зародыш с высокой вероятностью возникнет на сторонних примесях. Это обуславливает небольшую величину переохлаждения и лавинообразную кристаллизацию, наблюдаемую в многослойных плёнках, полученных по такой методике. В то же время в образцах второй серии, в которых плёнка распадается на отдельные островки с характерным размером не более сотен нанометров, условия метода микрообъёмов уже будут выполнены. Кристаллизация отдельных островков, содержащих сторонние центры зародышеобразования, не приведёт к кристаллизации соседних. В результате степень максимального переохлаждения в образцах этой серии возрастает, а сама кристаллизация становится диффузионной. Подобное явление обнаружено и в работах [16, 17]. Авторы [16, 17] показали, что кристаллизация единой системы включений, характерной для плёнок Cu/Bi/Cu и Mo/Bi/Mo, полученных конденсацией компонентов по

механизму пар–кристалл, происходит лавинообразно при небольших степенях переохлаждения, которые в целом не зависят от материала тугоплавкой матрицы. В то же время кристаллизация висмута в плёнках Cu/Bi/Cu и Mo/Bi/Mo, полученных по механизму конденсации пар–жидкость, в которых висмут присутствует в виде отдельных частиц, растягивается в некотором интервале температур, и завершается при более низких температурах.

Относительно причин, по которым отожжённые образцы в отличие от неотожжённых распадаются при нагреве на отдельные островки, можно высказать следующие соображения. Вначале отметим, что сплошность плёнок Cu/(Bi–Sn), в которых легкоплавкий сплав содержит более 20% масс. олова, частично нарушается уже при первом нагреве. Об этом свидетельствует необратимый рост электросопротивления таких образцов (рис. 8), начинающийся при температуре близкой к эвтектической. В то же время сплошность плёнок, не содержащих олова, при таком нагреве сохраняется [34]. Следовательно, именно олово приводит к диспергированию изначально сплошных плёнок, а увеличение его концентрации закономерно интенсифицирует этот процесс.

В то же время необходимо напомнить, что свежесконденсированные плёнки меди являются неравновесными структурами, содержащими множество дефектов, которые являются путями ускоренной диффузии. Кроме того, тонкие плёнки сами по себе являются структурами, для которых характерна высокая диффузионная активность [41, 42]. В результате при первом нагреве плёнок Cu–Bi происходит не только отжиг дефектов медных слоёв, но и проникновение висмута в медную плёнку по неравновесным путям ускоренной диффузии. Так, из рис. 4, а и 5, б видно, что поверхность плёнок Cu/Bi и Cu/(Bi +

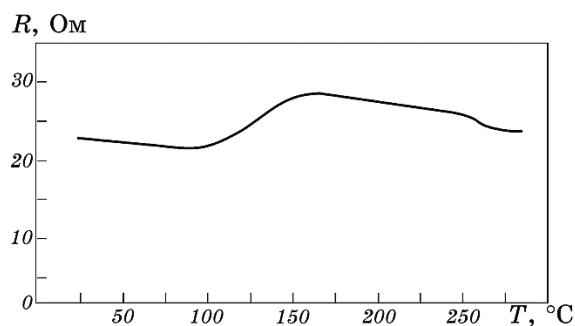


Рис. 8. Зависимость сопротивления от температуры плёнок Cu/(Bi + 20% масс. Sn) при первом нагреве.

Fig. 8. Dependence of the Cu/(Bi + 20% wt. Sn) film resistance on temperature during the first heating.

+ 20% масс. Sn), содержащих 60–70% масс. легкоплавкого компонента, остаётся покрытой сплошным слоем висмута даже после проведения нескольких циклов нагрев–охлаждение. В плёнках, содержащих лишь 15% масс. висмута (рис. 4, б), после циклов нагрев–охлаждение такого поверхностного слоя висмута уже не обнаруживается. Это можно объяснить диффузией висмута по межзёрненным границам и другим путям ускоренной диффузии, которая приводит к уменьшению концентрации висмута на поверхности медной плёнки.

Также на существенную роль миграции висмута в поликристаллические слои более тугоплавких металлов при формировании внутренней структуры образцов указывают результаты работы [17]. Авторы [17] отмечают, что именно висмут обеспечивает наибольшее по сравнению с другими легкоплавкими металлами изменение сопротивления многослойных плёнок при плавлении и кристаллизации легкоплавкого компонента. Поскольку состояние межзёрненных границ вносит существенный вклад в общее электросопротивление поликристаллических плёнок, отмеченный факт можно также рассматривать как указание на то, что значительная доля висмута в плёнках Cu/Bi/Cu [17] и Mo/Bi/Mo [16] сосредоточена на межзёрненных границах меди или молибдена.

Таким образом, относительно влияния предварительно отжига плёнок Cu/Bi на диспергирование образцов Cu/(Bi + 7% масс. Sn), можно высказать следующие соображения. Поскольку увеличение содержания олова закономерно интенсифицирует диспергирование плёнок, можно предположить, что его концентрация в этих образцах оказывается недостаточной для распада образцов, не подвергавшихся предварительному нагреву после конденсации висмута. Однако при первом нагреве плёнок Cu/Bi происходит не только отжиг медного слоя, но и диффузия висмута вглубь медной плёнки. При этом концентрация висмута на поверхности образца снижается. В результате относительное содержание олова в поверхностном слое этих плёнок оказывается достаточным для диспергирования. В дальнейшем, после плавления легкоплавкого сплава, благодаря высокой скорости диффузии компонентов, находящихся в жидком состоянии, можно ожидать, что указанное локальное возрастание концентрации нивелируется, и концентрация олова в образце приобретает равновесное значение, соответствующее массовым концентрациям компонентов.

4. ВЫВОДЫ

Определена величина переохлаждения при кристаллизации сплава (Bi + 7% масс. Sn), находящегося в контакте с медью. Показано, что небольшие добавки олова способствуют диспергированию единой

системы включений, возникающей в плёнках Cu/Vi.

Установлено, что термическая обработка образцов в процессе конденсации оказывает существенное влияние на величину переохлаждения и характер кристаллизации переохлаждённого сплава. Так, температура кристаллизации сплава Vi–Sn в плёнках Cu–Vi–Sn, которые после осаждения меди и висмута перед конденсацией олова подвергались отжигу, составляет 130°C, а сама кристаллизация растягивается в некотором интервале температур. В то же время кристаллизация в плёнках, которые до полного формирования образца не подвергались термическому воздействию, происходит лавинообразно при температуре 200°C.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Р. І. Бігун, З. В. Стасюк, О. В. Строганов, В. М. Гаврилюх, Д. С. Леонов, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **13**, № 3: 459 (2015).
2. Р. І. Бігун, В. М. Гаврилюх, З. В. Стасюк, Д. С. Леонов, *Металлофиз. новейшие технол.*, **38**, № 3: 329 (2016).
3. R. I. Bihun, Z. V. Stasyuk, and O. A. Balitskii, *Physica B: Condensed Matter*, **487**: 73 (2016).
4. L. Hu, W. L. Wang, S. J. Yang, L. H. Li, D. L. Geng, L. Wang, and B. Wei, *J. Appl. Phys.*, **121**, No. 8: 085901 (2017).
5. J. Chang, H. P. Wang, K. Zhou, and B. Wei, *Appl. Phys. A*, **109**, No. 1: 139 (2012).
6. Н. Т. Гладких, С. В. Дукаров, В. Н. Сухов, *Физика металлов и металловедение*, **78**, № 3: 87 (1994).
7. С. И. Богатыренко, А. В. Возный, Н. Т. Гладких, А. П. Крышталь, *Физика металлов и металловедение*, **97**, № 3: 54 (2004).
8. V. Neimash, V. Poroshin, P. Shepeliavyi, V. Yukhymchuk, V. Melnyk, A. Kuzmich, V. Makara, and A. O. Goushcha, *J. Appl. Phys.*, **114**, No. 21: 213104 (2013).
9. A. P. Kryshstal, A. A. Minenkov, and P. J. Ferreira, *Appl. Surf. Sci.*, **409**: 343 (2017).
10. V. Neimash, P. Shepeliavyi, G. Dovbeshko, A. O. Goushcha, M. Isaiev, V. Melnyk, O. Didukh, and A. Kuzmich, *Journal of Nanomaterials*, **2016**: 7920238 (2016).
11. С. И. Петрушенко, С. В. Дукаров, В. Н. Сухов, *Вопросы атомной науки и техники*, **104**, № 4: 118 (2016).
12. Н. Т. Гладких, С. В. Дукаров, А. П. Крышталь, В. И. Ларин, *Физика металлов и металловедение*, **85**, № 5: 51 (1998).
13. S. V. Dukarov, *Thin Solid Films*, **323**, Nos. 1–2: 136 (1998).
14. N. T. Gladkikh, S. V. Dukarov, V. N. Sukhov, and I. G. Churilov, *Functional Materials*, **18**, No. 4: 529 (2011).
15. М. М. Коленовский, С. И. Богатыренко, А. П. Крышталь, and Н. Т. Гладких, *Technical Physics*, **57**, No. 6: 849 (2012).
16. S. I. Petrushenko, S. V. Dukarov, and V. N. Sukhov, *Journal of Nano- and Electronic Physics*, **8**, No. 4: 04073 (2016).

17. S. I. Petrushenko, S. V. Dukarov, and V. N. Sukhov, *Vacuum*, **122**: 208 (2015).
18. P. Y. Khan and K. Biswas, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **15**, No. 1: 309 (2015).
19. M. Peterlechner, A. Moros, H. Rösner, S. Lazar, P. Ericus, and G. Wilde, *Acta Mater.*, **128**: 284 (2017).
20. S. Bhatt and M. Kumar, *J. Phys. Chem. Solids*, **106**: 112 (2017).
21. S. Chaubey, *Indian Journal of Engineering and Materials Sciences*, **15**, No. 3: 241 (2008).
22. M. J. Castro, R. Serna, J. Toudert, J. F. Navarro, and E. Haro-Poniatowski, *Ceramics International*, **41**, No. 6: 8216 (2015).
23. E. Johnson, H. H. Andersen, and U. Dahmen, *Microsc. Res. Tech.*, **64**: 356 (2004).
24. V. Bhattacharya and K. Chattopadhyay, *Mater. Sci. Eng. A*, **375–377**: 932 (2004).
25. P. Y. Khan, M. M. Devi, and K. Biswas, *Metall. Mater. Trans. A*, **46**, No. 8: 3365 (2015).
26. J. H. Lee, D. Y. Kim, and Y. W. Kim, *Journal of the European Ceramic Society*, **26**, No. 7: 1267 (2006).
27. O. Nast and A. J. Hartmann, *J. Appl. Phys.*, **88**, No. 2: 716 (2000).
28. V. B. Neimash, A. O. Goushcha, P. E. Shepeliavyi, V. O. Yukhymchuk, V. A. Dan'ko, V. V. Melnyk, and A. G. Kuzmich, *Ukr. J. Phys.*, **59**, No. 12: 1168 (2014).
29. C.-F. Han, G.-S. Hu, T.-C. Li, and J. F. Lin, *Thin Solid Films*, **599**: 151 (2016).
30. S. B. Luo, W. L. Wang, J. Chang, Z. C. Xia, and B. Wei, *Acta Mater.*, **69**: 355 (2014).
31. А. П. Крышталь, А. А. Миненков, С. С. Джус, *Журнал нано- и электронной физики*, **7**, № 1: 01024 (2015).
32. С. И. Петрушенко, С. В. Дукаров, В. Н. Сухов, И. Г. Чурилов, *Журнал нано- и электронной физики*, **7**, № 2: 02033-1 (2015).
33. S. I. Petrushenko, S. V. Dukarov, and V. N. Sukhov, *Vacuum*, **142**: 29 (2017).
34. С. И. Петрушенко, С. В. Дукаров, В. Н. Сухов, *Металлофиз. новейшие технол.*, **38**, № 10: 1351 (2016).
35. S. V. Dukarov, S. I. Petrushenko, V. N. Sukhov, and O. I. Skryl, *Functional Materials*, **23**, No. 2: 218 (2016).
36. А. А. Миненков, С. И. Богатыренко, А. П. Крышталь, *Журнал нано- и электронной физики*, **6**, № 4: 04026 (2014).
37. А. Р. Kryshstal, S. I. Bogatyrenko, R. V. Sukhov, and A. A. Minenkov, *Appl. Phys. A*, **116**, No. 4: 1891 (2014).
38. V. O. Yukhymchuk, O. M. Hreshchuk, M. Ya. Valakh, M. A. Skoryk, V. S. Efanov, and N. A. Matveevskaya, *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, **17**, No. 3: 217 (2014).
39. H.-H. Jeong, A. G. Mark, M. Alarcyn-Correa, I. Kim, P. Oswald, T.-C. Lee, and P. Fischer, *Nature Communications*, **7**: 11331 (2016).
40. J. Chen, H. Che, K. Huang, C. Liu, and W. Shi, *Appl. Catalysis B: Environmental*, **192**, No. 5: 134 (2016).
41. А. А. Миненков, С. И. Богатыренко, Р. В. Сухов, and А. Р. Крышталь, *Phys. Solid State*, **56**, No. 4: 823 (2014).
42. S. I. Bogatyrenko, N. T. Gladkikh, A. P. Kryshstal, A. L. Samsonik, and V. N. Sukhov, *Phys. Met. Metallogr.*, **109**, No. 3: 255 (2010).

REFERENCES

1. R. I. Bihun, Z. V. Stasyuk, O. V. Stroganov, V. M. Gavrylyukh, and D. S. Leonov, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **13**, No. 3: 459 (2015) (in Ukrainian).
2. R. I. Bigun, V. M. Gavrylyukh, Z. V. Stasyuk, and D. S. Leonov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **38**, No. 3: 329 (2016) (in Ukrainian).
3. R. I. Bihun, Z. V. Stasyuk, and O. A. Balitskii, *Physica B: Condensed Matter*, **487**: 73 (2016).
4. L. Hu, W. L. Wang, S. J. Yang, L. H. Li, D. L. Geng, L. Wang, and B. Wei, *J. Appl. Phys.*, **121**, No. 8: 085901 (2017).
5. J. Chang, H. P. Wang, K. Zhou, and B. Wei, *Appl. Phys. A*, **109**, No. 1: 139 (2012).
6. N. T. Gladkikh, S. V. Dukarov and V. N. Sukhov, *Fiz. Met. Metalloved.*, **78**, No. 3: 87 (1994) (in Russian).
7. S. I. Bogatyrenko, A. V. Voznyy, N. T. Gladkikh, and A. P. Kryshthal, *Fiz. Met. Metalloved.*, **97**, No. 3: 54 (2004) (in Russian).
8. V. Neimash, V. Poroshin, P. Shepeliavyyi, V. Yukhymchuk, V. Melnyk, A. Kuzmich, V. Makara, and A. O. Goushcha, *J. Appl. Phys.*, **114**, No. 21: 213104 (2013).
9. A. P. Kryshthal, A. A. Minenkov, and P. J. Ferreira, *Appl. Surf. Sci.*, **409**: 343 (2017).
10. V. Neimash, P. Shepeliavyyi, G. Dovbeshko, A. O. Goushcha, M. Isaiev, V. Melnyk, O. Didukh, and A. Kuzmich, *Journal of Nanomaterials*, **2016**: 7920238 (2016).
11. S. I. Petrushenko, S. V. Dukarov, and V. N. Sukhov, *Voprosy Atomnoy Nauki i Tekhniki*, **104**, No. 4: 118 (2016) (in Russian).
12. N. T. Gladkikh, S. V. Dukarov, A. P. Kryshthal and V. I. Larin, *Fiz. Met. Metalloved.*, **85**, No. 5: 51 (1998) (in Russian).
13. S. V. Dukarov, *Thin Solid Films*, **323**, Nos. 1–2: 136 (1998).
14. N. T. Gladkikh, S. V. Dukarov, V. N. Sukhov, and I. G. Churilov, *Functional Materials*, **18**, No. 4: 529 (2011).
15. M. M. Kolendovskii, S. I. Bogatyrenko, A. P. Kryshthal, and N. T. Gladkikh, *Technical Physics*, **57**, No. 6: 849 (2012).
16. S. I. Petrushenko, S. V. Dukarov, and V. N. Sukhov, *Journal of Nano- and Electronic Physics*, **8**, No. 4: 04073 (2016).
17. S. I. Petrushenko, S. V. Dukarov, and V. N. Sukhov, *Vacuum*, **122**: 208 (2015).
18. P. Y. Khan and K. Biswas, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **15**, No. 1: 309 (2015).
19. M. Peterlechner, A. Moros, H. Rösner, S. Lazar, P. Ericus, and G. Wilde, *Acta Mater.*, **128**: 284 (2017).
20. S. Bhatt and M. Kumar, *J. Phys. Chem. Solids*, **106**: 112 (2017).
21. S. Chaubey, *Indian Journal of Engineering and Materials Sciences*, **15**, No. 3: 241 (2008).
22. M. J. Castro, R. Serna, J. Toudert, J. F. Navarro, and E. Haro-Poniatowski, *Ceramics International*, **41**, No. 6: 8216 (2015).
23. E. Johnson, H. H. Andersen, and U. Dahmen, *Microsc. Res. Tech.*, **64**: 356 (2004).
24. V. Bhattacharya and K. Chattopadhyay, *Mater. Sci. Eng. A*, **375–377**: 932

- (2004).
25. P. Y. Khan, M. M. Devi, and K. Biswas, *Metall. Mater. Trans. A*, **46**, No. 8: 3365 (2015).
 26. J. H. Lee, D. Y. Kim, and Y. W. Kim, *Journal of the European Ceramic Society*, **26**, No. 7: 1267 (2006).
 27. O. Nast and A. J. Hartmann, *J. Appl. Phys.*, **88**, No. 2: 716 (2000).
 28. V. B. Neimash, A. O. Goushcha, P. E. Shepeliavyi, V. O. Yukhymchuk, V. A. Dan'ko, V. V. Melnyk, and A. G. Kuzmich, *Ukr. J. Phys.*, **59**, No. 12: 1168 (2014).
 29. C.-F. Han, G.-S. Hu, T.-C. Li, and J. F. Lin, *Thin Solid Films*, **599**: 151 (2016).
 30. S. B. Luo, W. L. Wang, J. Chang, Z. C. Xia, and B. Wei, *Acta Mater.*, **69**: 355 (2014).
 31. A. P. Kryshstal, A. A. Minenkov, and S. S. Dzhus, *Journal of Nano- and Electronic Physics*, **7**, No. 1: 01024 (2015) (in Russian).
 32. S. I. Petrushenko, S. V. Dukarov, V. N. Sukhov, and I. G. Churilov, *Journal of Nano- and Electronic Physics*, **7**, No. 2: 02033-1 (2015) (in Russian).
 33. S. I. Petrushenko, S. V. Dukarov, and V. N. Sukhov, *Vacuum*, **142**: 29 (2017).
 34. S. I. Petrushenko, S. V. Dukarov, and V. N. Sukhov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **38**, No. 10: 1351 (2016) (in Russian).
 35. S. V. Dukarov, S. I. Petrushenko, V. N. Sukhov, and O. I. Skryl, *Functional Materials*, **23**, No. 2: 218 (2016).
 36. A. A. Minenkov, S. I. Bogatyrenko, and A. P. Kryshstal, *Journal of Nano- and Electronic Physics*, **6**, No. 4: 04026 (2014) (in Russian).
 37. A. P. Kryshstal, S. I. Bogatyrenko, R. V. Sukhov, and A. A. Minenkov, *Appl. Phys. A*, **116**, No. 4: 1891 (2014).
 38. V. O. Yukhymchuk, O. M. Hreshchuk, M. Ya. Valakh, M. A. Skoryk, V. S. Efanov, and N. A. Matveevskaya, *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, **17**, No. 3: 217 (2014).
 39. H.-H. Jeong, A. G. Mark, M. Alarcyn-Correa, I. Kim, P. Oswald, T.-C. Lee, and P. Fischer, *Nature Communications*, **7**: 11331 (2016).
 40. J. Chen, H. Che, K. Huang, C. Liu, and W. Shi, *Appl. Catalysis B: Environmental*, **192**, No. 5: 134 (2016).
 41. A. A. Minenkov, S. I. Bogatyrenko, R. V. Sukhov, and A. P. Kryshstal, *Phys. Solid State*, **56**, No. 4: 823 (2014).
 42. S. I. Bogatyrenko, N. T. Gladkikh, A. P. Kryshstal, A. L. Samsonik, and V. N. Sukhov, *Phys. Met. Metallogr.*, **109**, No. 3: 255 (2010).