

ПЕРЕОХЛАЖДЕНИЕ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ВИСМУТА В МНОГОСЛОЙНЫХ ПЛЁНКАХ Cu-Bi-Cu И C-Bi-C

С.В. Дукаров, С.И. Петрушенко, В.Н. Сухов, И.Г. Чурилов

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина
Украина

Поступила в редакцию 11.11.2013

В работе методами измерения электросопротивления и *in situ* электронографии проведено исследование фазовых переходов плавление-кристаллизация в тонких слоях висмута, находящихся между сплошными толстыми плёнками меди и углерода. Определены величины предельного переохлаждения жидкой фазы в исследуемых слоистых системах. Обнаружены различия в кинетике кристаллизации расплава висмута в медной и углеродной матрицах, обусловленные различным контактным взаимодействием компонентов.

Ключевые слова: переохлаждение, гистерезис плавление-кристаллизация, *in situ* электронография.

ПЕРЕОХОЛОДЖЕННЯ ПРИ КРИСТАЛІЗАЦІЇ ВІСМУТУ В БАГАТОШАРОВИХ ПЛІВКАХ Cu-Bi-Cu ТА C-Bi-C

С.В. Дукаров, С.І. Петрушенко, В.М. Сухов, І.Г. Чурилов

У роботі методами вимірювання електричного опору та *in situ* електронографії проведено дослідження фазових перетворень плавлення-кристалізація в тонких шарах вісмуту, що знаходяться між суцільними товстими плівками міді та вуглецю. Визначено величини максимального переохолодження рідкої фази в досліджуваних багатошарових плівках. Виявлено відмінності у кінетиці кристалізації розплаву вісмуту у мідній та вуглецевій матрицях, обумовленні різною взаємодією компонентів.

Ключові слова: переохолодження, гістерезис плавлення-кристалізація, *in situ* електронографія.

SUPERCOOLING DURING CRYSTALLIZATION OF BISMUTH IN MULTILAYER FILM Cu-Bi-Cu AND C-Bi-C

S.V. Dukarov, S.I. Petrushenko, V.N. Sukhov, I.G. Churilov

The paper, with the methods of measurement of electrical resistance and *in situ* electron diffraction, was studied the phase transitions melting-crystallization in thin layers of bismuth, that are located between thick continuous films of copper and carbon. It has been determined the value of limiting supercooling during the crystallization of bismuth in contact with copper and carbon. There has been detected the differences in the kinetics of crystallization of a melt of bismuth in the copper and carbon matrixes which are caused by the various contact interaction of the components.

Key words: supercooling, hysteresis melting-crystallization, *in situ* electron diffraction.

ВВЕДЕНИЕ

Фазовые переходы в конденсированных плёнках, а также условия образования и температурный интервал существования в них равновесных и метастабильных фаз являются объектом пристального изучения в течение многих лет [1 – 11]. За это время создано множество экспериментальных методик, в частности, методы, основанные на изменении акустических свойств среды в процессе фазового перехода [5 – 7], методы, использующие подложки с температурным градиентом и основанные на изменении морфологической структуры плёнки при фазовом переходе [1 – 4] и др. Построены различные теоретические

модели, например [8 – 10], накоплен обширный эмпирический материал, касающийся закономерностей плавления и кристаллизации в однокомпонентных высокодисперсных системах.

Весьма эффективным способом исследования границ и условий стабильности переохлаждённой жидкой фазы в высокодисперсных системах является метод, основанный на изучении механизма конденсации исследуемых веществ при различных температурах [1, 2, 11]. В этом методе предельное переохлаждение жидкой фазы, которое может быть достигнуто в данных условиях, определяется по температуре смены механизма конденсации

данного вещества на подложке от механизма пар→жидкость к механизму пар→кристалл. С использованием этого метода накоплен обширный экспериментальный материал [11], касающийся как влияния вакуумных условий, так и материала подложки на величину переохлаждения.

Необходимо отметить, что изучение фазовых переходов в высокодисперсных материалах и нанокompозитных структурах важно не только для фундаментального понимания явлений зародышеобразования при плавлении и кристаллизации, но и для различных технологических применений, для которых важно знание границ и условий существования стабильных и метастабильных фаз. Однако величина переохлаждения чувствительна к большому числу различного рода плохо контролируемых факторов, главными из которых являются примеси. Ограничить влияние неконтролируемых примесей можно использованием двухкомпонентных материалов типа “легкоплавкий компонент – тугоплавкая матрица”. В этом случае можно создать условия, при которых единственной примесью, влияющей на переохлаждение, будет твёрдая матрица, защищающая переохлаждённый расплав от других веществ. Хорошей моделью, значительно упрощающей проведение исследований подобных систем, являются многослойные, в частности двухкомпонентные, плёнки, в которых легкоплавкий компонент размещён между слоями тугоплавкого, играющего роль матрицы.

Перспективным способом исследования закономерностей фазовых переходов в бинарных плёночных системах, может служить терморезистивный метод, основанный на измерении электросопротивления образца при его нагреве и охлаждении. Как установлено в работах [11 – 15] на кривых зависимости электросопротивления многослойных плёнок от температуры при нагреве и охлаждении наблюдаются особенности, состоящие в резком изменении электросопротивления. При этом температура одного скачка сопротивления, наблюдающегося при нагреве, совпадает с температурой плавления легкоплавкого компонента (T_1), а температура второго, наблюдающегося на кривых охлаждения, авторами

[11 – 15] была интерпретирована как температура кристаллизации соответствующего переохлаждённого расплава (T_g).

Однако метод определения температуры кристаллизации по измерению электросопротивления является косвенным и нуждается в независимом подтверждении. В связи с этим представляется целесообразным провести исследования фазовых переходов в слоистых плёночных системах с привлечением прямых методов определения существования жидкой фазы, а также с использованием в качестве тугоплавкой матрицы веществ, существенно различающихся по степени взаимодействия с легкоплавким компонентом.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объектов исследования были выбраны многослойные плёнки Cu-Bi-Cu и C-Bi-C, в которых тонкий слой легкоплавкого компонента (массовая толщина 5 – 30 нм) находился между более толстыми сплошными плёнками более тугоплавких веществ. Данные системы характеризуются низкой растворимостью компонент в твёрдом состоянии и отсутствием химических соединений. Система Bi-Cu относится к эвтектическому типу с вырожденной эвтектикой, температура которой равна 270,6 °C и незначительно отличается от температуры плавления чистого вещества.

Осаждение плёнок проводили в вакууме $\sim 10^{-6}$ мм.рт.ст. В первой серии экспериментов осуществлялись терморезистивные исследования указанных систем. Для этого исследуемые вещества путём последовательной конденсации осаждались на стеклянную, либо поликорковую подложку с предварительно нанесёнными медными контактами. Измерение электросопротивления поликристаллических плёночных систем выполнялось по четырёхточечной схеме. После завершения конденсации, без разгерметизации вакуумной камеры, производилась серия циклов нагрев-охлаждение образцов с автоматической регистрацией температуры и соответствующего ей сопротивления. Разработанный для решения данной задачи программно-аппаратный комплекс, позволяет варьировать скорость нагрева в диапазоне 0.1 – 1 К/с и производить до десяти измерений в секунду.

Во второй серии экспериментов конденсация образцов Cu-Bi-Cu выполнялась на свежие сколы KCl, на которые предварительно была осаждена углеродная плёнка толщиной около 20 нм. После завершения конденсации образцы извлекались из вакуумной камеры и помещались для электронографических исследований в просвечивающий электронный микроскоп ЭМВ 100БР, оснащенный разработанной в лаборатории приставкой для *in situ* нагрева образцов. Система управления нагревом позволяет производить нагрев и охлаждение с необходимой скоростью и длительное время удерживать заданную температуру образца с точностью не хуже 1 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследования зависимости сопротивления от температуры для систем Cu-Bi-Cu и C-Bi-C представлены на рис. 1.

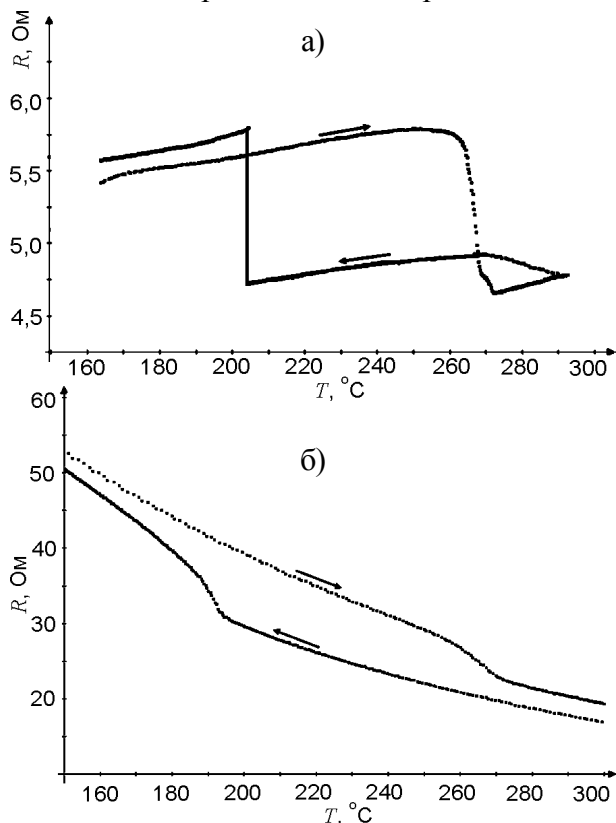


Рис. 1. Графики зависимости сопротивления от температуры для систем Cu-Bi-Cu (а) и C-Bi-C (б).

Кривая нагрева образцов не имеет особенностей до температуры плавления. Однако, при приближении к ней наблюдается спад электросопротивления, происходящий в интервале температур 10 – 15 К, который соот-

ветствует плавлению висмута. Некоторое размытие интервала плавления наблюдалось и в других работах [16], и связано как с увеличением роли диффузионных процессов при предплавильных температурах, так и с разбросом частиц, составляющих плёнку, по размерам.

Кривая охлаждения также не имеет особенностей до температуры T_g , по достижении которой наблюдается возрастание электросопротивления, свидетельствующее, по нашему предположению, о кристаллизации переохлаждённого расплава. Величина T_g зависит от материала матрицы и равна 205 °С для плёнок Cu-Bi-Cu и 170 °С для C-Bi-C.

Величина абсолютного переохлаждения $\Delta T = (T_s - T_g)$ в случае плёнок Cu-Bi-Cu равна 65 К, что составляет 0.12 T_s , а для C-Bi-C $\Delta T = 100$ К, что соответствует относительно переохлаждению равному 0.19 T_s . Величина относительного переохлаждения, определённая для системы C-Bi-C соответствует значению, полученному авторами [5, 11] для плёнок, осажденных в вакууме 10^{-6} мм рт. ст.

Как видим, переход от матрицы сильно взаимодействующей с легкоплавким компонентом к инертной увеличивает величину переохлаждения примерно в полтора раза. Это согласуется с результатами работ [1, 2, 11] в соответствии с которыми величина переохлаждения жидкой фазы определяется степенью взаимодействия расплава с подложкой.

Стоит отметить, что скачки электросопротивления не могут быть связаны с диффузионными процессами, а образующаяся в системе переохлаждённая жидкость достаточно стабильна, поскольку длительная выдержка (около 1 часа) образца при температуре выше T_g , но ниже температуры плавления не приводит к кристаллизации.

При этом, как видно из рис. 1а), кристаллизация переохлаждённой фазы в случае медной матрицы происходит практически мгновенно (быстрее, чем за 0.1 с и в температурном интервале менее чем 0.01 К). Это может быть свидетельством существования в плёнках Cu-Bi-Cu единой системы включений легкоплавкого материала.

В случае углеродной матрицы кристаллизация происходит в интервале температур

около 20 К (рис. 1б)). Поскольку кристаллизация, начавшись в одном месте, быстро распространяется по всему расплаву, находящемуся в контакте с образовавшейся кристаллической фазой, такой характер кристаллизации свидетельствует о существовании в системе C-Bi-C большого количества отдельных включений Bi, кристаллизирующихся независимо.

Отличия в процессе кристаллизации плёнок Cu-Bi-Cu и C-Bi-C вероятно связаны с различным характером смачивания в данных системах. Поскольку висмут хорошо смачивает медь, его расплав распространяется по всему образцу и границам кристаллитов, образуя единую систему включений, которая кристаллизуется как целое. В отличие от медной, углеродная матрица практически не смачивается расплавом висмута. При этом жидкий металл, стремясь собраться в изолированные частички сферической формы, каждая из которых имеет свою температуру кристаллизации.

Строго говоря, измерение электросопротивления является косвенным методом обнаружения фазовых переходов и нуждается в независимом подтверждении. Для обоснования связи скачков электросопротивления с фазовыми переходами образцы Cu-Bi-Cu исследовались электронографически в процессе *in situ* нагрева и охлаждения в колонне электронографа. На рис. 2 приведена серия электронограмм, полученных от данной системы и соответствующих различным температурам.

Как видно из рис. 2 на электронограммах соответствующих нагреву образца и снятых до температуры T_s , присутствуют дифракционные рефлексии от кристаллических висмута и меди. На электронограмме снятой выше T_s линии кристаллического висмута уже отсутствуют. При охлаждении в диапазоне температур $T_s < T < T_g$ на электронограммах также отсутствуют линии кристаллического висмута, которые обнаруживаются лишь после охлаждения плёнки до температуры $T_g \approx 210^\circ\text{C}$, соответствующей температуре предельного переохлаждения, полученной по данным терморезистивных исследований. Это свидетельствует о том, что в интервале температур $T_s < T < T_g$ в исследуемых образцах

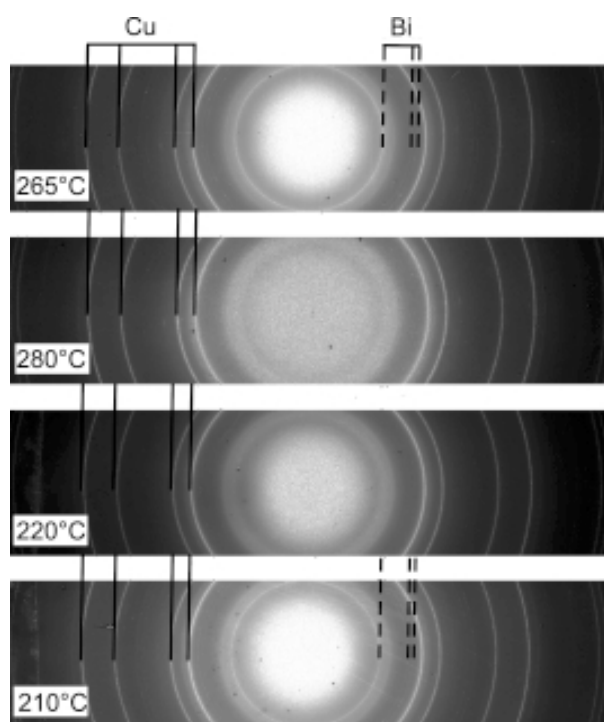


Рис. 2. Электронограммы системы Cu-Bi-Cu, соответствующие различным температурам.

висмут находится в жидком переохлаждённом состоянии. Совпадение температур предельного переохлаждения полученных электронографически и терморезистивным методом является достаточным основанием для сопоставления скачков электросопротивления с фазовыми переходами.

Стоит отметить, что длительная выдержка образца при температуре $T_s < T < T_g$ не приводит к появлению линий кристаллического висмута. Следовательно, формирующийся в системе переохлаждённый расплав легкоплавкого компонента стабилен в интервале температур $T_s < T < T_g$ и кристаллизуется лишь при охлаждении до T_g .

ВЫВОДЫ

Проведено исследование гистерезиса плавление-кристаллизация в слоистых плёночных системах Cu-Bi-Cu и C-Bi-C. Определены величины относительного переохлаждения включений висмута в матрице из меди и углерода, равные 0.12 и 0.19 соответственно. С помощью *in situ* электронографических исследований получены прямые подтверждения связи скачков, наблюдающихся на зависимостях электросопротивления плёнок от температуры, с фазовыми переходами. Установлено, что кри-

таллизация легкоплавкого компонента в случае металлической матрицы происходит практически мгновенно по всему образцу, в то время как процесс кристаллизации в углеродной матрице растянут по температуре и, по-видимому, представляет собой серию независимых фазовых переходов, происходящих в отдельных частицах. Полученные результаты указывают на то, что основным фактором, определяющим величину переохлаждения, является степень взаимодействия легкоплавкого компонента с тугоплавкой матрицей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гладких Н.Т., Дукаров С.В., Сухов В.Н. Переохлаждение при кристаллизации металлов в островковых вакуумных конденсатах//Физика металлов и металловедение. – 1994. – Т. 78, № 3. – С. 87-92.
2. Glagkikh N.T., Dukarov S.V., Sukhov V.N. Investigation of supercooling during metal crystallization under conditions close to weightlessness using island vacuum condensates//Z. fur Metallkunde. – 1996. – Vol. 87, No. 3. – P. 233-239.
3. Палатник Л.С., Комник Ю.Ф. О критической температуре конденсации Bi, Pb и Sn//Физика металлов и металловедение. – 1960. – Т. 10. – С. 632-636.
4. Gladkikh N.T., Bogatyrenko S.I., Kryshstal A.P., Anton R. Melting point lowering of thin metal films (Me = In, Sn, Bi, Pb) in Al/Me/Al film system//Appl. Surf. Science. – 2003. – Vol. 219, № 3-4. – P. 338-346.
5. Колендовский М.М., Богатыренко С.И., Крышталь А.П., Гладких Н.Т. Пьезокварцевый резонатор как in situ метод изучения фазовых переходов в тонких пленках металлов и сплавов//Журнал технической физики. – 2012. – Т. 82, Вып. 6. – С. 115-121.
6. Черная Е.В. Акустические исследования фазовых переходов в кристаллах и нанокompозитах//Акустический журнал. – 2008. – Т. 54, № 6. – С. 926-938.
7. Charnaya E.V., Plotnikov P., Michel D. Tien C. Borisov B.F., Soronina I.G., Martinova E.I. Acoustic studies of melting and freezing for mercury embedded into Vycor glass//Physica B. – 2001. – Vol. 299, № 1-2. – P. 56-63.
8. Бембель А.Г., Зубов Е.Г., Зубков В.В. Термодинамические модели плавления кристаллизации малых частиц//Вестник ТвГУ. Серия “Физика”. – 2004. – № 4(6). – С. 144-147.
9. Замулин И.С., Гафнер С.Л. Исследование методом молекулярной динамики некоторых физических свойств нанокластеров Pt и Pd при процессах плавления//Матер. московской междунар. науч.-тех. конф. INTERMATIC (Москва). Ч. 1. – 2012. – С. 15-18.
10. Бембель А.Г., Васильев С.А., Михеева А.А. Компьютерное моделирование структурных и фазовых превращений металлических нанокластеров//Матер. московской междунар. науч.-тех. конф. INTERMATIC (Москва). Ч. 1. – 2012. – С. 45-48.
11. Гладких Н.Т., Дукаров С.В., Крышталь А.П., Ларин В.И., Сухов В.Н., Богатыренко С.И. Поверхностные явления и фазовые превращения в конденсированных плёнках/Под ред. проф. Н.Т. Гладких. – Харьков: ХНУ имени В.Н. Каразина, 2004. – 276 с.
12. Колендовский М.М., Богатыренко С.И., Крышталь А.П., Гладких Н.Т., Дукаров С.В., Самсоник А.Л., Сухов Р.В. Переохлаждение при кристаллизации пленок висмута на германиевой подложке//Адгезия расплавов и пайка материалов. – 2007. – № 40. – С. 55-62.
13. Богатыренко С.И., Гладких Н.Т., Дукаров С.В., Крышталь А.П. Плавление и кристаллизация в слоистой пленочной системе Ge-V//Физическая инженерия поверхности. – 2004. – Т. 2, № 1-2. – С. 32-36.
14. Богатыренко С.И., Дукаров С.В., Колендовский М.М., Крышталь А.П. Плавление-кристаллизация наночастиц Sn, Bi и Pb в контакте с Al//36. Наук. праць “Фізико-хімічні основи формування і модифікації мікро- та наноструктур”. Харків: НФТЦ. – 2007. – С. 38-42.
15. Колендовский М.М., Богатыренко С.И., Крышталь О.П. Переохлаждение при кристаллизации в слоистой пленочной системе Al/Pb/Al//Металлофизика и новейшие технологии. – 2009. – Т. 31, № 6. – С. 855-862.
16. Сухов В.Н., Дукаров С.В., Чурилов И.Г., Петрушенко С.И., Павлов А.В. Плавление поликристаллических плёнок свинца и висмута на аморфных углеродных подложках//Физическая инженерия поверхности. – 2012. – Т. 10, № 4. – С. 423-429.

LITERATURA

1. Gladkikh N.T., Dukarov S.V., Suhov V.N. Pereohlazhdenie pri kristallizacii metallov v ostrovkovykh vakuumnykh kondensatah//Fizika metallov i metallovedenie. – 1994. – Т. 78, № 3. – С. 87-92.
2. Glagkikh N.T., Dukarov S.V., Sukhov V.N. Investigation of supercooling during metal crystal-

- lization under conditions close to weightlessness using island vacuum condensates//Z. fur Metallkunde. – 1996. – Vol. 87, No. 3. – P. 233-239.
3. Palatnik L.S., Komnik Yu.F. O kriticheskoj temperature kondensacii Bi, Pb i Sn//Fizika metallov i metallovedenie. – 1960. – T. 10. – S. 632-636.
 4. Gladkikh N.T., Bogatyrenko S.I., Kryshthal' A.P., Anton R. Melting point lowering of thin metal films (Me = In, Sn, Bi, Pb) in Al/Me/Al film system//Appl. Surf. Science. – 2003. – Vol. 219, № 3-4. – P. 338-346.
 5. Kolendovskij M.M., Bogatyrenko S.I., Kryshthal' A.P., Gladkikh N.T. P'ezokvarcevyj rezonator kak in-situ metod izucheniya fazovyh perehodov v tonkih plenkah metallov i splavov//Zhurnal tehnicheckoj fiziki. – 2012. – T. 82, Byp. 6. – S. 115-121.
 6. Chernaya E.V. Akusticheskie issledovaniya fazovyh perehodov v kristallah i nanokompozitah//Akusticheskij zhurnal. – 2008. – T. 54, № 6. – S. 926-938.
 7. Charnaya E.V., Plotnikov P., Michel D. Tien C. Borisov B.F., Soronina I.G., Martinova E.I. Acoustic studies of melting and freezing for mercury embedded into Vycor glass//Physica B. – 2001. – Vol. 299, № 1-2. – P. 56-63.
 8. Bembel' A.G., Zubov E.G., Zubkov V.V. Termodinamicheskie modeli plavljenja kristallizacii malyh chastic//Vestnik TvGU. Seriya "Fizika". – 2004. – № 4(6). – S. 144-147.
 9. Zamulin I.S., Gafner S.L. Issledovanie metodom molekulyarnoj dinamiki nekotoryh fizicheskikh svojstv nanoklasteroV Pt i Pd pri processah plavljenja//Mater. moskovskoj mezhdun. nauch.-teh. konf. INTERMATIC (Moskva). Ch. 1. – 2012. – S. 15-18.
 10. Bembel' A.G., Vasil'ev S.A., Miheeva A.A. Komp'yuternoe modelirovanie strukturnyh i fazovyh prevraschenij metallicheskih nanoklasteroV//Mater. moskovskoj mezhdun. nauch.-teh. konf. INTERMATIC (Moskva). Ch. 1. – 2012. – S. 45-48.
 11. Gladkikh N.T., Dukarov S.V., Kryshthal' A.P., Larin V.I., Suhov V.N., Bogatyrenko S.I. Poverhnostnye yavleniya i fazovye prevrascheniya v kondensirovannyh plenkah//Pod red. prof. N.T. Gladkikh. – Har'kov: HNU imeni V.N. Karazina, 2004. – 276 s.
 12. Kolendovskij M.M., Bogatyrenko S.I., Kryshthal' A.P., Gladkikh N.T., Dukarov S.V., Samsunik A.L., Suhov R.V. Pereohlazhdenie pri kristallizacii plenok vismута na germanievoj podlozhke //Adgeziya rasplavov i pajka materialov. – 2007. – № 40. – S. 55-62.
 13. Bogatyrenko S.I., Gladkikh N.T., Dukarov S.V., Kryshthal' A.P. Plavljenje i kristallizaciya v sloistoj plenochnoj sisteme Ge-B//Fizicheskaya inzheneriya poverhnosti. – 2004. – T. 2, № 1-2. – S. 32-36.
 14. Bogatyrenko S.I., Dukarov S.V., Kolendovskij M.M., Kryshthal' A.P. Plavljenje-kristallizaciya nanochastic Sn, Bi i Pb v kontakte s Al//Zb. Nauk. prac' "Fiziko-himichni osnovi formuvannya i modifikacii mikro- ta nanostruktur". Harkiv: NFTC. – 2007. – S.38-42.
 15. Kolendovskij M.M., Bogatyrenko S.I., Kryshthal' O.P. Pereohlazhdenie pri kristallizacii v sloistoj plenochnoj sisteme Al/Pb/Al//Metallofizika i novejshe tehnologii. – 2009. – T. 31, № 6. – S.855-862.
 16. Suhov V.N., Dukarov S.V., Churilov I.G., Petrushenko S.I., Pavlov A.V. Plavljenje polikristallicheskikh plenok svinca i vismута na amorfnyh ugerodnyh podlozhkah//Fizicheskaya inzheneriya poverhnosti. – 2012. – T. 10, № 4. – S. 423-429.