

11;12

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

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина,
61077 Харьков, Украина
e-mail: kryshtal@univer.kharkov.ua

(Поступило в Редакцию 15 июня 2011 г.)

Предложен новый метод для исследования фазовых переходов плавления–кристаллизация в наноразмерных пленках металлов и сплавов, основанный на использовании кварцевого резонатора. Приведены результаты исследования температурного гистерезиса плавление–кристаллизация и величины переохлаждения при кристаллизации для пленок висмута золото–германий на углеродной подложке. Показано хорошее соответствие данных полученных новым методом со значениями, имеющимися в литературе.

Введение

К настоящему времени имеются обширные данные по исследованию фазовых превращений плавление–кристаллизация для свободных частиц или тонких пленок большого количества металлов, находящихся, как правило, на аморфных невзаимодействующих подложках [1,2]. Для бинарных систем таких данных значительно меньше, особенно в области малых размеров. Это связано с тем, что при переходе к наноразмерным объектам в силу их огромной чувствительности к различного рода примесям, достоверную информацию, за некоторым исключением, дают лишь in-situ методы, т.е. методы, в которых препарирование и исследование нанообъектов происходит в едином цикле. Естественно, каждая из in-situ методик накладывает определенные экспериментальные ограничения. Так, при использовании высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии [3] возникают трудности с определением степени влияния электронного пучка на исследуемые эффекты. Измерение электросопротивления пленочных систем, в которых пленка легкоплавкого компонента находится между пленками более тугоплавкого, применимо в основном для поликристаллических материалов с хорошей электрической проводимостью [4,5]. Наиболее же прецизионная дифференциальная сканирующая нанокалориметрия хорошо подходит для материалов с высокой теплопроводностью, т.е. как правило, только для металлов [6].

Поэтому существует необходимость поиска метода, который бы позволял исследовать фазовые переходы в системах с практически любым типом взаимодействия компонентов и проводимости. В настоящей работе предложено для этих целей использовать кварцевый резонатор, который представляет собой электромеханическую систему, основанную на явлениях прямого и обратного пьезоэффектов. Кварцевые резонаторы имеют высокую добротность (10^4 – 10^7) и стабильность частоты (10^{-6} и более), у них практически отсутствует гистерезис

при механических, температурных или электрических воздействиях. Эти свойства позволили кварцу найти широкое применение в опорных генераторах частоты, датчиках температуры, давлениях, силы и т.д. [7].

Применение кварцевого кристаллического резонатора для определения малых количеств осажденного вещества было предложено Зауэрбреем (Sauerbrey) в работе [8]. Показано, что тонкая пленка, осажденная на поверхность электрода кварца, уменьшает его резонансную частоту пропорционально массе пленки

$$\Delta f = -\frac{2f_0^2}{\sqrt{\rho_q \mu_q}} \Delta m, \quad (1)$$

где Δm — масса пленки на единицу площади электрода, ρ_q, μ_q — плотность и модуль сдвига кварца, f_0 — резонансная частота.

Этот метод широко используется в настоящее время и позволяет контролировать массовую толщину конденсируемых пленок с точностью до долей нанометров. При этом основным условием применимости выражения Зауэрбрея является жесткая связь конденсата с поверхностью кварцевой пластины, т.е. оно не учитывает вязкоупругие свойства пленки. Позже была показана возможность получения устойчивых колебаний кварца в контакте с жидкостью, и в работе [9] получено выражение, описывающее изменение резонансной частоты в зависимости от вязкости η_l и плотности ρ_l , контактирующей с ним жидкости

$$\Delta f = -f_0^{3/2} \sqrt{\frac{\rho_l \eta_l}{\pi \rho_q \mu_q}}. \quad (2)$$

Поскольку резонансная частота кварца чувствительна к массовой толщине и вязкости, находящейся на его поверхности пленки, то при ее плавлении или кристаллизации в силу скачкообразного изменения вязкости изменится и резонансная частота кварцевого резонатора. К настоящему времени кварцевый резонатор использовался для изучения фазовых переходов, как правило, в

пленках полимеров при нагреве [10,11] и в пленках NaCl при изменении влажности [12].

В настоящей работе изложены результаты изучения плавления и кристаллизации тонких пленок металлов и сплавов с использованием кварцевого резонатора в качестве подложки. При этом скачкообразное изменение резонансной частоты и добротности кварцевого резонатора при нагреве и охлаждении используется для регистрации изменения фазового состояния конденсированной на него пленки.

Методика и объекты исследований

Эксперименты проводились следующим образом. В медный блок-термостат, снабженный резистивным нагревателем, помещались две идентичные кварцевые пластины, на одну из которых через маску в вакууме испарением из дуги наносилась пленка углерода толщиной 20–30 нм (рис. 1). Углерод необходим для предотвращения взаимодействия между исследуемой пленкой и поверхностью кварцевого резонатора. Затем препарировалась исследуемая пленочная система путем последовательной конденсации компонентов при термическом испарении их из независимых источников со скоростью 2–3 нм/с. Эксперименты проводились как в стандартном вакуумном poste ВУП-5М на базе диффузионного насоса с давлением остаточных газов $5 \cdot 10^{-5}$ Торр, так и в высоковакуумной установке с безмасляной системой откачки и давлением остаточных газов $5 \cdot 10^{-8}$ Торр. Массовая толщина конденсируемых при этом пленок контролировалась по уходу резонансной частоты кварцевой пластины, являющейся одновременно подложкой. Вторая пластина служила в качестве датчика температуры, поскольку непосредственно измерить температуру кварцевой пластины не представлялось воз-

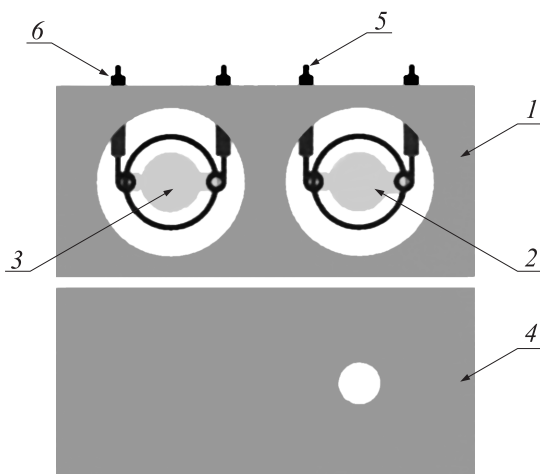


Рис. 1. Схема термостата: 1 — медный блок с резистивным нагревателем, 2 — кварцевая пластина, на которую конденсировалась исследуемая пленочная система, 3 — эталонная кварцевая пластина, 4 — медная маска, закрывающая кварцы (показана отдельно), 5 — контакты, 6 — изоляторы.

можным, и зависимость ее частоты от температуры была заранее отградуирована по калиброванным термометрам К-типа. Абсолютная точность определения температуры исследуемого кварцевого резонатора составляла 2°C , а относительная достигала 0.1°C . Нагрев и охлаждение проводились со скоростью $2\text{--}3^\circ\text{C}/\text{min}$ в диапазоне от 20 до 400°C . В некоторых экспериментах для повышения точности в области комнатных температур на вторую кварцевую пластину закреплялся миниатюрный Pt-резистор, и величина его сопротивления использовалась для определения температуры в термостате.

Для исследований применялись неполированные кристаллы АТ-среза кварца с резонансной частотой основной гармоники 4.608 МГц и диаметром серебряного электрода 16 мм. Параметры кварцевого резонатора при его нагреве и охлаждении определялись двумя основными способами.

В первом случае кварцевая пластина помещалась в цепь положительной обратной связи задающего генератора, к выходу которого подключался цифровой частотомер, регистрирующий частоту последовательного резонанса кварца с точностью 1 Hz. При этом мощность, рассеиваемая на кристалле, не превышала 1 мВт.

Во втором случае кварцевый резонатор подключался к характеристографу, реализованному на базе цифрового осциллографа и генератора качающейся частоты. Точность определения частоты составляла 3–5 Hz. При этом характеристограф позволял контролировать не только частоту, но и добротность кварцевого резонатора, точность определения которой составила менее 5%.

Все элементы системы нагрева и измерения параметров кварцевых резонаторов были объединены в программно-аппаратный комплекс, позволяющий полностью автоматизировать процессы нагрева, охлаждения и получения данных.

После охлаждения до комнатной температуры кварцевый резонатор извлекался на воздух, и пленочная система на его поверхности исследовалась в растровом электронном микроскопе Jeol JSM-840, укомплектованном приставкой для рентгеновского микроанализа ЭДС-1 с возможностью регистрации элементов, начиная с бора.

В качестве объектов исследований были выбраны пленки Al толщиной 300 нм, Bi толщиной 30 и 100 нм и слоистая пленочная система Au/Ge общей толщиной 120 нм и эвтектическим соотношением масс-компонентов, находящиеся на аморфной углеродной подложке.

Выбор Al обусловлен необходимостью исследований чувствительности кварцевого резонатора к процессам релаксации и рекристаллизации, интенсивно протекающим в неравновесных поликристаллических пленках Al при низкотемпературном отжиге.

Плавление и кристаллизация Bi на углеродной подложке достаточно хорошо изучены, в литературе имеется большое количество данных по фазовым переходам для пленок и частиц висмута различного размера, конденсированных в разнообразных вакуумных условиях,

и сопоставление этих результатов с данными, полученными при помощи кварцевого резонатора, позволит хорошо апробировать новый метод.

Компоненты системы Au–Ge образуют фазовую диаграмму эвтектического типа с весьма ограниченной растворимостью в твердом состоянии и неограниченной растворимостью в жидком [13], с температурой плавления эвтектики 361°C , что значительно ниже температур плавления чистых Au и Ge. В настоящее время фазовые переходы в бинарных системах изучены недостаточно, нет единого мнения о механизме и природе эвтектического плавления, поэтому получение новых данных об образовании и температурной устойчивости жидкой фазы в таких системах является актуальной задачей.

Результаты и их обсуждение

1. Система Al/C

Полученная зависимость резонансной частоты чистого кварцевого резонатора от его температуры в цикле нагрев–охлаждение приведена на рис. 2. Видно, что кварцевый резонатор АТ-среза обнаруживает значительные изменения резонансной частоты, начиная с температуры $80\text{--}100^\circ\text{C}$, и при температуре 300°C чувствительность кварца достигает $180\text{ Hz}/^\circ\text{C}$. При этом температурная зависимость резонансной частоты удовлетворительно описывается полиномом 3-й степени, что согласуется с имеющимися данными [7]. Также необходимо обратить внимание, что кривые $F(T)$, полученные при нагреве и охлаждении кварцевой пластины, совпадают в пределах точки измерений, что указывает, с одной стороны, на отсутствие температурного гистерезиса и с другой — на достоверность определения температуры исследуемого кварцевого резонатора.

Далее на кварцевую пластину, находящуюся при комнатной температуре, без нарушения вакуума последо-

вательно конденсировались аморфная пленка углерода толщиной $20\text{--}30\text{ nm}$ и пленка алюминия толщиной 300 nm . Зависимость резонансной частоты кварцевого резонатора с пленочной системой Al/C от температуры при отжиге до $\approx 320^\circ\text{C}$ приведена на рис. 2.

Полученная зависимость также представляет собой монотонно возрастающую функцию, смещенную по частоте относительно зависимости для чистого кварца. При этом величина смещения при комнатной температуре соответствует массовой толщине нанесенного на него алюминия и плавно увеличивается с ростом температуры. Совпадение температурных зависимостей частоты в системе Al/C при нагреве и остывании свидетельствует о том, что резонансная частота кварцевого резонатора нечувствительна к процессам, происходящим при низкотемпературном отжиге пленок. Следовательно, при исследовании фазовых переходов плавление–кристаллизация в конденсированных пленках при помощи предложенного метода не должны возникнуть трудности с трактовкой полученных результатов, т.е. возможно однозначное сопоставление сдвига резонансной частоты температурам плавления и кристаллизации.

2. Плавление–кристаллизация пленок висмута

Пленки висмута толщиной 30 nm конденсировались в вакууме 10^{-5} Torr на кварцевую пластину с предварительно нанесенной пленкой углерода, находящуюся при комнатной температуре. После этого проводились измерения резонансной частоты в двух циклах нагрев–охлаждение в диапазоне $100\text{--}300^\circ\text{C}$ (рис. 3, *a*).

Видно, что при нагревании частота кварца монотонно возрастает, при достижении температуры 271°C наблюдаются скачкообразное уменьшение резонансной частоты и ее дальнейший монотонный рост. При охлаждении частота резонатора монотонно убывает и при 175°C резко увеличивается, возвращаясь к значениям, которые были при нагреве. На этом же рисунке для сравнения приведена зависимость $F(T)$ для исследуемого кварца до нанесения пленки висмута (рис. 3, *a*).

Особенно хорошо наблюдаемый эффект виден на рис. 3, *b*, на котором приведены температурные зависимости разности частоты исследуемого кварца до и после препарирования пленки Bi для двух следующих друг за другом циклов нагрев–охлаждение. Отчетливо виден температурный гистерезис, связанный с резким изменением вязкоупругих характеристик исследуемой пленочной системы и соответствующий плавлению (T_s) и кристаллизации (T_g) пленки Bi.

Электронно-микроскопические исследования поверхности кварцевого резонатора после циклов нагрев–охлаждение показали, что пленка Bi состоит из отдельных островков, имеющих форму сферического сегмента (рис. 4), что однозначно указывает на факт ее плавления [14,15].

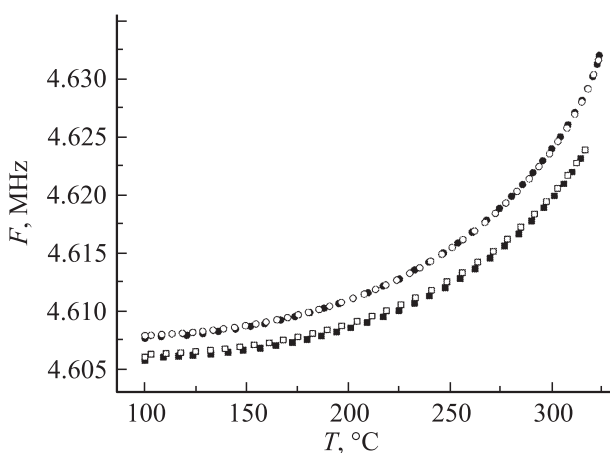


Рис. 2. Зависимости резонансной частоты кварцевой пластины от температуры до (●○) и после (■□) нанесения системы Al/C (заполненные точки соответствуют нагреву, незаполненные — охлаждению).

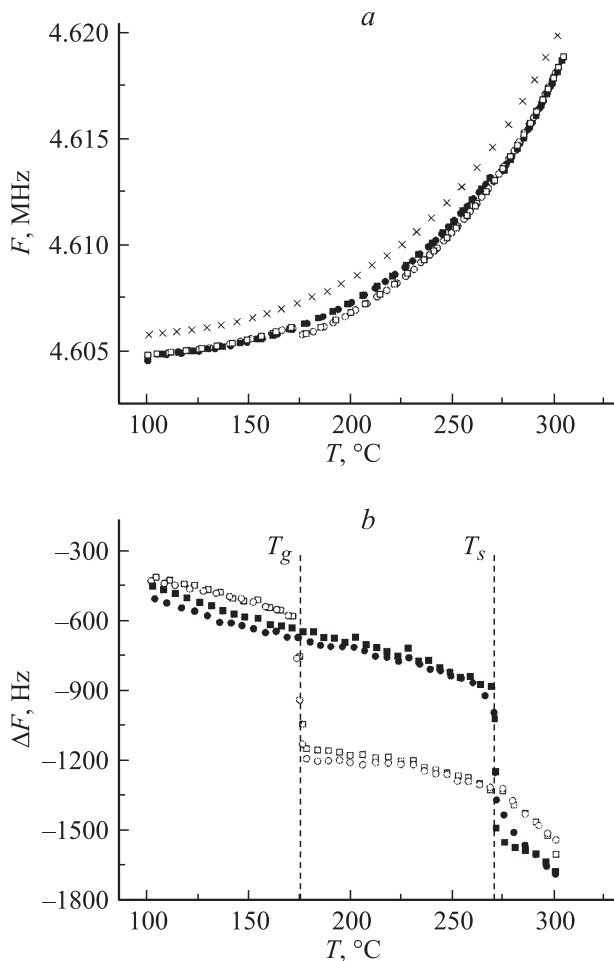


Рис. 3. Зависимость резонансной частоты (а) и разности частот (b) чистого кварца и с пленкой Вi от температуры: \times — чистый кварц, \blacksquare —1, \bullet —2 — циклы нагрев—охлаждение пленки висмута толщиной 30 nm (заполненные точки соответствуют нагреву, незаполненные — охлаждению).

Необходимо отметить, что в настоящее время не существует строгой модели, описывающей отклик кварцевого резонатора на изменение фазового состояния тонкой пленки на его поверхности. Обзор существующих подходов и методов приведен, например, в [16]. Как правило, рассматривается взаимодействие идеально гладкой поверхности кварца с вязкой ньютоновской жидкостью, при этом осциллирующая поверхность кварца создает плоскопараллельный ламинарный поток в жидкости, что вызывает демпфирование резонатора и уменьшение его резонансной частоты пропорционально $(\rho_l \eta_l)^2$. В случае же шероховатой поверхности, что имеет место в реальном эксперименте, взаимодействие с жидкостью существенно усложняется, появляются новые механизмы, такие как турбулентное течение, захват жидкости впадинами и порами поверхности и соответственно отклик кварца начинает зависеть от многих параметров [16,17]. Более того, при толщине жидкого слоя, сравнимой с $\delta = (\eta_l / \pi f \rho_l)^{1/2}$ (δ — величина, обратная коэффициенту поглощения, и определяется как расстояние, на котором амплитуда поперечной (сдвиговой) звуковой волны

уменьшается в e раз), резонансная частота немонотонно зависит от толщины, т.е. пленки разной толщины будут приводить к одинаковому изменению резонансной частоты. При толщине пленки $t < \delta$ в рамках использованной модели изменения резонансной частоты кварца для твердых и жидких пленок практически совпадают [12].

Анализируя полученные температурные зависимости частоты кварцевого резонатора в двух циклах нагрев—охлаждение, необходимо отметить следующее. Морфологическая структура пленок висмута существенно различается перед началом первого и второго циклов. Так, конденсация Вi на аморфную углеродную подложку, находящуюся при комнатной температуре, происходит по механизму Фольмера—Вебера, и при толщине 30 nm пленка Вi представляет собой практически сплошную поликристаллическую пленку [15]. При ее плавлении в первом цикле она распадается на островки с наиболее вероятным размером, примерно в 12 раз большим толщины исходной пленки [15,18]. При этом характер изменения частоты, величина скачка при фазовом переходе, как видно из рис. 3, в обоих циклах практически полностью совпадает. Также совпадают значения частоты кварцевого резонатора при комнатной температуре в случае сплошной и островковой пленки. Все это указывает на то, что для кристаллической пленки частота кварцевого резонатора зависит только от ее массовой толщины и не зависит от морфологической структуры. Более того, если воспользоваться представлениями, развиваемыми в работах [12,16], совпадение частот для сплошной и островковой пленок свидетельствует об отсутствии трения между поверхностью кварца и островками, т.е. несмот-

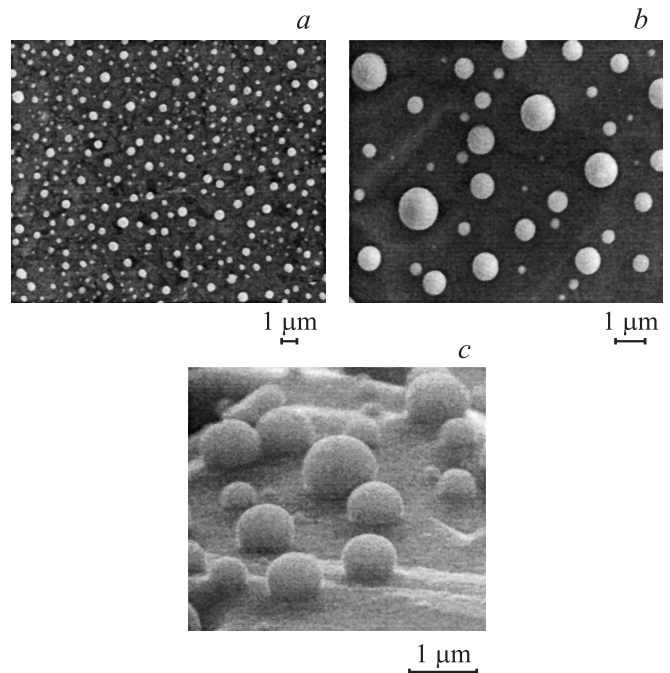


Рис. 4. Электронно-микроскопический снимок системы Вi/C на кварцевой пластине с массовой толщиной висмута 30 (a) и 100 nm (b,c) после плавления. Снимок (c) сделан под углом 75° к оптической оси микроскопа.

ря на незначительный контакт закристаллизовавшихся капель с поверхностью (контактный угол $\approx 120^\circ$), они остаются с ней жестко связанными, по крайней мере, при использованных в работе амплитудах колебания кварцевой пластины.

Было обнаружено, что величина скачка резонансной частоты при фазовом переходе зависит от толщины пленки висмута. При массовых толщинах Vi $h < 15$ nm изменение частоты при плавлении или кристаллизации зарегистрировать не удавалось. Возможно, это связано с тем, что размер частиц, формирующихся при плавлении такой пленки, становится сравним или меньше δ (~ 100 nm для Vi), и резонансная частота кварца оказывается практически нечувствительной к фазовому состоянию частиц на его поверхности [12]. Также при уменьшении массовой толщины пленки величина скачка становится сопоставимой с температурным изменением частоты кварцевого резонатора, что затрудняет ее надежную регистрацию. При $h > 100$ nm происходит значительное демпфирование колебаний кварцевой пластины, что приводит к самовозбуждению генератора и срыву генерации.

Поэтому при дальнейших исследованиях для регистрации параметров кварцевого резонатора использовался характеристический график, позволяющий регистрировать не только частоту, но и добротность кварцевого резонатора. При этом эксперименты проводились в сверхвысоковакуумной установке при давлении остаточных газов $5 \cdot 10^{-8}$ Торр.

На рис. 5 приведены температурные зависимости добротности чистого кварца и кварцевого резонатора с пленочной системой Vi/C толщиной 100 nm для первых трех циклов нагрев–охлаждение. Видно, что добротность чистого кварца, определяемая как отношение частоты к ширине пика на $1/\sqrt{2}$ его амплитуды, и характеризующая потери энергии в колебательной системе в отличие от резонансной частоты практически не зависят от

температуры. При этом при образовании жидкой фазы в системе часть энергии кварца начинает расходоваться на колебательное движение пленки и соответственно одновременно со скачком частоты резко уменьшается и добротность резонатора (рис. 5), а при ее кристаллизации скачкообразно возвращается к первоначальному значению. Кроме того, так как зона контакта жидкой капли с кварцевой пластиной незначительна, то могут возникать эффекты, связанные со скольжением капель по поверхности, что будет приводить к дополнительным потерям энергии на трение.

Таким образом, проведенные исследования температурной зависимости добротности кварцевого резонатора показали, что она чувствительнее и удобнее для регистрации фазовых превращений, чем измерение резонансной частоты.

Температура плавления в системе Vi/C , определяемая в точке с максимальной скоростью изменения добротности, составила 272°C , а температура кристаллизации переохлажденной жидкой фазы — 118°C . При этом в последующих циклах нагрев–охлаждение, как и в предыдущем эксперименте, ход температурной зависимости добротности кварцевого резонатора практически полностью повторяет ее изменение в первом цикле.

Необходимо отметить различие температур кристаллизации T_g , полученных в двух экспериментах с системой Vi/C (рис. 3 и 5) при совпадении значений температур плавления в системе. Существенным отличием этих экспериментов являются условия приготовления пленочной системы. Хорошо известно, что температура кристаллизации зависит не только от характера взаимодействия с подложкой, но и от наличия различного рода примесей, в том числе газовых [12]. Так, для пленок Vi на углеродных подложках, полученных при одинаковых скоростях конденсации в различных вакуумных условиях, температура кристаллизации варьировалась от 88 до 157°C . При этом показано, что значительное изменение температуры кристаллизации начинается с некоторого критического давления остаточных газов, и для достоверного определения T_g необходимо проведение экспериментов в вакууме не более $5 \cdot 10^{-8}$ Торр при скорости конденсации в несколько нанометров в секунду. Значения T_g , полученные в настоящей работе, составляя 118 и 175°C при давлении остаточных газов $5 \cdot 10^{-8}$ и 10^{-5} Торр соответственно, что несколько больше температур, полученных в работе [2] по методу смены механизма конденсации пар–кристалл/пар–жидкость. Указанное различие, вероятно, обусловлено различными величинами краевых углов натекания и оттекания. Так, в случае конденсации висмута в переохлажденную жидкую фазу угол смачивания углеродной подложки составляет $\approx 130^\circ$ и определяется по сути углом смачивания жидкого зародыша, формирующегося на начальных стадиях роста пленки. При плавлении сплошных пленок островки формируются в результате ее распада и последующего собирания вещества пленки в капли. Контактный угол

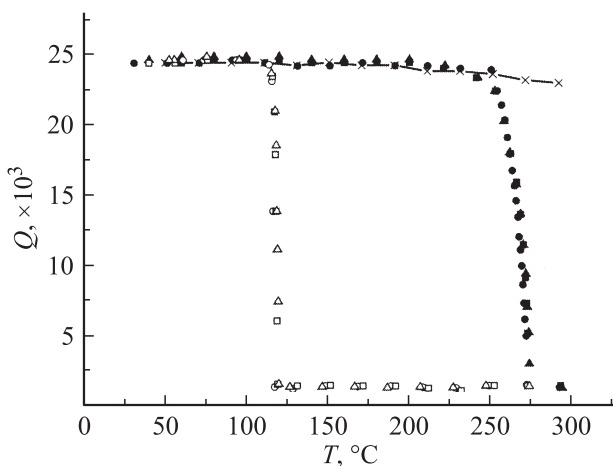


Рис. 5. Зависимость добротности кварцевого резонатора от температуры чистого кварца (\times) и с пленкой висмута для \blacksquare —1, \bullet —2, \blacktriangle —3 циклов (заполненные точки соответствуют нагреву, незаполненные — охлаждению).

при этом соответствует углам оттекания и оказывается меньше равновесного значения. Таким образом, температура кристаллизации 118°C , определенная в „чистых“ вакуумных условиях с использованием кварцевого резонатора, и измеренный угол смачивания в системе 120° коррелируют с имеющимися в литературе данными, полученными для данной системы, а также с обобщенной зависимостью величины переохлаждения при кристаллизации от степени взаимодействия с подложкой [2].

3. Эвтектическая система Au–Ge

На кварцевую пластину с предварительно нанесенной пленкой углерода, и находящуюся при комнатной температуре в вакууме $5 \cdot 10^{-8}$ Торр, последовательно конденсировались пленка Ge толщиной 40 nm и пленка Au толщиной 80 nm . Далее система нагревалась до температуры около 400°C и регистрировалось изменение параметров кварцевого резонатора. На рис. 6 приведены зависимости добротности кварцевого резонатора с пленочной системой Au/Ge от температуры для первых трех циклов нагрев–охлаждение. Как видно, общим для всех зависимостей является наличие воспроизводимого температурного гистерезиса, соответствующего образованию и кристаллизации жидкой фазы в системе. Температуры плавления и кристаллизации, определяемые в точках с максимальной скоростью изменения добротности, составили 361 и 194°C соответственно. Следовательно, величина переохлаждения при кристаллизации жидкой фазы в пленочной системе Au/Ge на углеродной подложке составила 165 K .

При этом существенным отличием данной системы от системы Bi/C является механизм образования жидкой фазы. Поскольку система Au/Ge формировалась путем последовательной конденсации и учитывая, что растворимость золота в германии ничтожна, то в начальный момент времени в системе существовала четкая межфазная граница. В процессе нагрева при температуре

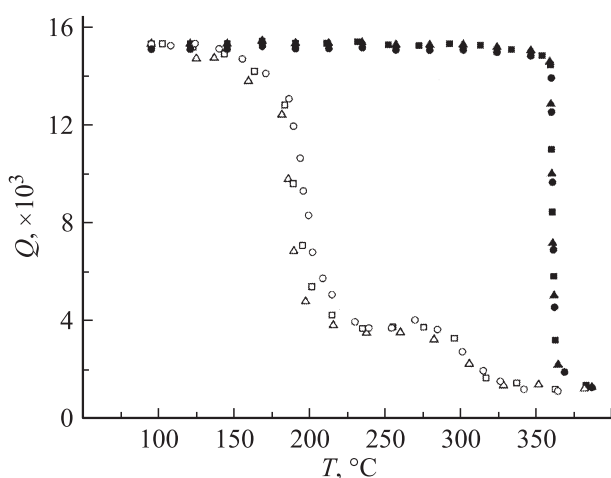


Рис. 6. Зависимость добротности кварцевого резонатора от температуры с пленочной системой Au/Ge (заполненные точки соответствуют нагреву, незаполненные — охлаждению); ■□-1, ●○-2, ▲△-3 циклы.

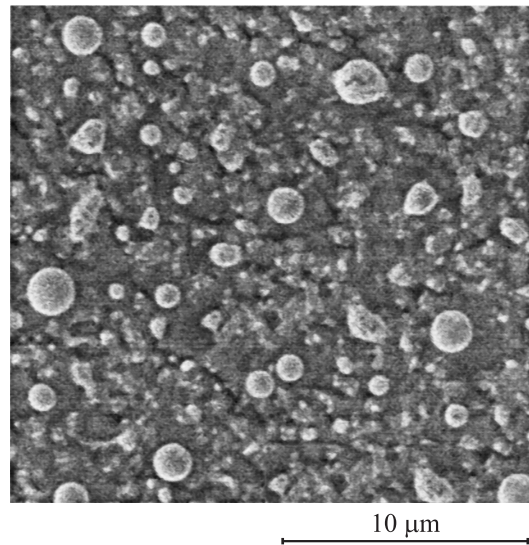


Рис. 7. Электронно-микроскопический снимок системы Au/Ge/C на кварцевой пластине с массовой толщиной 120 nm после нагрева до 400°C .

361°C в зоне контакта пленок происходило контактное плавление и формировалась жидкая фаза на основе золота и германия. Поскольку соотношение массовых толщин пленок соответствовало эвтектическому, то, согласно фазовой диаграмме, количество жидкой фазы постепенно увеличивалось, что приводило к нарушению сплошности пленки и ее распаду на островки. В силу большой шероховатости поверхности кварца и толщины пленочной системы, неоднородный распад приводил к различному соотношению компонентов в островках. При этом в тех островках, где соотношение масс золота и германия было близким к эвтектическому, практически все вещество переходило в жидкое состояние и, так как жидкая эвтектика Ge–Au не смачивает углеродный подслои, собиралось в капли. В других же островках избыточный компонент в соответствии с фазовой диаграммой оставался в виде твердой фазы на его основе.

В пользу этого свидетельствуют электронно-микроскопические исследования морфологии пленочной системы на поверхности кварцевого резонатора после его охлаждения до комнатной температуры (рис. 7). Отчетливо видны сферические и близкие к сферическим частицы, представляющие собой закристаллизовавшуюся эвтектику, островки неправильной формы с оплавленными краями и мелкие частицы эвтектики ($\sim 0.3 \mu\text{m}$), находящиеся в контакте с пленкой германия.

Количественный анализ состава отдельных частиц методом рентгеновской спектроскопии (рис. 8) подтверждает, что сферические частицы имеют близкий к эвтектическому состав, и по мере ухудшения формы количество избыточного компонента (в данном случае золота) увеличивается. При этом интегральный анализ состава пленочной системы с области $100 \times 100 \mu\text{m}$ дает почти эвтектическое соотношение масс золота и германия.

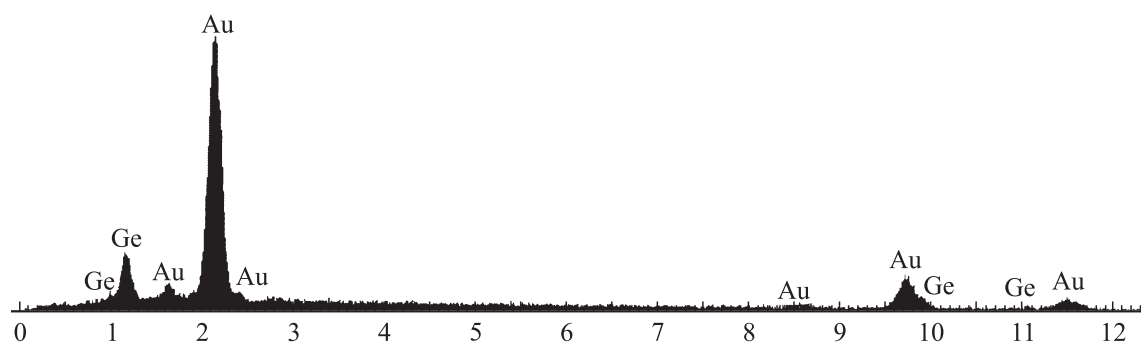


Рис. 8. Рентгеновский спектр от сферической частицы.

При охлаждении до температуры кристаллизации происходит распад жидкой фазы на практически чистый германий и твердый раствор на основе золота, что приводит к резкому изменению условий распространения акустических колебаний в кварцевом резонаторе и соответственно изменению его добротности (рис. 6). При этом в отличие от однокомпонентной системы кристаллизация жидкой фазы в системе происходит в интервале температур 150–210°C, что объясняется зависимостью температуры кристаллизации от состава жидкой фазы в бинарной системе [2]. Также во всех циклах наблюдается незначительное изменение добротности при температуре $\approx 310^\circ\text{C}$. Данный эффект можно предположить связан с тем, что кроме частиц эвтектики, находящихся на углеродном подслое и дающих основной вклад в наблюдаемые эффекты, на снимках присутствуют небольшие частицы эвтектики, находящиеся в контакте с пленкой германия (рис. 7). Если принять, что эвтектика смачивает германий, то температура $\approx 310^\circ\text{C}$ соответствует кристаллизации жидкой фазы Au–Ge в контакте с германием.

Заключение

В работе показана эффективность использования кварцевого резонатора для регистрации фазовых превращений плавление–кристаллизация в наноразмерных пленочных системах с различным характером сил связи и типом проводимости. Исследован температурный гистерезис плавление–кристаллизация в системе Bi/C и показано соответствие наблюдаемых температур фазовых переходов данным, полученным другими методами. Определена величина переохлаждения при кристаллизации эвтектики Ge–Au на аморфной углеродной подложке, равная 165 K.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Украины (проект № 0109U001331).

Список литературы

- [1] Mei Q.S., Lu K. // *Progr. Mater. Sci.* 2007. Vol. 52. P. 1175–1262.
- [2] *Поверхностные явления и фазовые превращения в конденсированных пленках* / Под ред. Н.Т. Гладких. Харьков: ХНУ им. В.Н. Каразина, 2004. 276 с.
- [3] Mitome M. // *Surf. Sci.* 1999. Vol. 442. P. 953–958.
- [4] Bogatyrenko S.I., Voznyi A.V., Gladkikh N.T., Kryshstal A.P. // *Phys. Met. Metallogr.* 2004. Vol. 97. N. 3. P. 273–281.
- [5] Колендовский М.М., Богатыренко С.И., Крыштал А.П., Дукаров С.В., Гладких Н.Т., Сухов Р.В. // *Адгезия расплавов и пайки материалов.* 2007. Т. 40. С. 40–43.
- [6] Zang M., Efremov M.Yu., Schiettekatte F. et al. // *Phys. Rev. B.* 2000. Vol. 62. N 15. P. 10 549–10 557.
- [7] *Freden J. Handbook of Modern Sensors — Physics, Designs and Applications* (3rd Edition). Springer–Verlag, 2004. 589 p.
- [8] Sauerbrey G. // *Zeitschrift für Physik.* 1959. Vol. 155. P. 206–222.
- [9] Kanazawa K.K., Gordon J.G. // *Analytical Chemistry.* 1985. Vol. 57. P. 1770–1771.
- [10] Sang-Mok C., Jong-Min K., Muramatsu H., Ataka T., Won-Jei C., Chang-Sik H.I. // *Polymer.* 1996. Vol. 37. N 16. P. 3757–3759.
- [11] Kremera F.J.B., Ringsdorf H., Schustera A., Seitz M., Weberskircha R. // *Thin Solid Films.* 1996. Vol. 284–285. P. 436–438.
- [12] Rodahl M., Kasemo B. // *Sensor. Actuat. A. Phys.* 1996. Vol. 54. P. 448–456.
- [13] Okamoto H. *Phase Diagrams for Binary Alloys.* ASM International, 200. 828 p.
- [14] Чепурная Л.Н., Крыштал А.П., Богатыренко С.И., Колендовский М.М., Гладких Н.Т. // *Физическая инженерия поверхности.* 2007. Т. 5. № 1–2. С. 79–83.
- [15] Kryshstal A.P., Gladkikh N.T., Sukhov R.V. // *Appl. Phys. Sci.* 2011. Vol. 257. P. 338–346.
- [16] *Piezoelectric Sensors* / Ed. by A. Langhoff, C. Steinem. Heidelberg: Springer, 2007. Vol. 5. 495 p.
- [17] Urbakh M., Daikhin L.I. // *Colloid. Surfac. A.* 1998. Vol. 134. P. 75–84.
- [18] Гладких Н.Т., Крыштал А.П., Сухов Р.В. // *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии.* 2010. Т. 8. № 1. С. 79–90.