

ПЕРЕОХЛАЖДЕНИЕ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЧАСТИЦ ЛЕГКОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ В МНОГОСЛОЙНЫХ ПЛЕНКАХ «УГЛЕРОД-МЕТАЛЛ-УГЛЕРОД»

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

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, Харьков, Украина

E-mail: petrushenko@univer.kharkov.ua; тел. +38(057)707-55-89

Приводятся результаты исследований фазовых переходов плавление–кристаллизация в тонких пленках легкоплавких металлов, находящихся между более толстыми слоями аморфного углерода. Установлено, что вследствие плохого смачивания в исследуемых контактных системах уже при первом нагреве тонкие слои легкоплавких металлов распадаются на отдельные островки. Такие пленки представляют собой модель системы «легкоплавкие частицы в тугоплавкой матрице». С помощью двух независимых *in situ* методик (измерения электросопротивления и электронографических исследований в процессе нагрева и охлаждения) получены величины переохлаждения при кристаллизации наночастиц жидкой фазы в многослойных пленках (С-Bi-C, С-Pb-C, С-Sn-C), равные 115, 135 и 160 К соответственно.

PACS 64.60.Mu, 64.70.D-

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря исследованиям последнего времени все большее прикладное значение приобретают материалы на основе различных форм углерода [1, 2], среди которых важное место занимают композитные структуры. В них удается добиться сочетания свойств различных веществ, в том числе и высокой стойкости к радиационным повреждениям. Особый интерес для исследователей представляют нанокompозитные материалы, включения в которых зачастую не только существенным образом изменяют свойства массивной матрицы, но и сами могут являться активными элементами отдельных электронных устройств, таких как ключи, элементы памяти, переключатели, тензодатчики [3] и др.

Свойства таких материалов связаны с фазовым состоянием включений и условиями протекания в них фазовых переходов, так как многие механические свойства кристаллических веществ существенным образом зависят от кинетики кристаллизации, в первую очередь определяющуюся достигнутой величиной переохлаждения [4, 5].

В работе [6] установлено, что при нагреве и охлаждении стекол, легированных наночастицами висмута, и многослойных пленок, в которых тонкие слои висмута чередовались со слоями Al_2O_3 , при определенных температурах происходит резкое изменение коэффициента оптического пропускания образцов. Это явление авторы связывают с плавлением и кристаллизацией внедренных наночастиц висмута. Наблюдаемый в работе [6] гистерезис плавления–кристаллизации составил около 200 К.

Прогнозирование морфологии вакуумных конденсатов также зачастую невозможно без знания границ стабильности жидкой фазы. Так, например, в работе [7] обнаружено, что при различных переохлаждениях конденсированные пленки висмута состоят из островков различной формы.

Таким образом, изучение границ стабильности жидкой фазы необходимо для многих практических приложений. В то же время исследование переохлаждения при кристаллизации расплавов достаточно сложно, так как величина переохлаждения подвер-

жена влиянию множества факторов, среди которых определяющими чаще всего оказываются разного рода примеси [8–10], являющиеся потенциальными центрами кристаллизации. Чтобы избавиться от них, применяются различные способы очистки и многократного переплава исследуемых веществ, которые могут сочетаться с бесконтейнерными методами в условиях невесомости или электростатической левитации [11]. Достаточно простым в реализации и одновременно важным для перспектив прикладного использования является метод микрообъемов, заключающийся в разбиении вещества на множество отдельных частиц, что дает возможность значительно снизить влияние примесей. Для практического осуществления этого метода могут использоваться вакуумные конденсаты, которые позволяют получить требуемую чистоту и дисперсность образцов. В частности, с помощью метода смены механизма конденсации [10, 12] получены экстремально большие переохлаждения, при которых кристаллизация переохлажденного расплава приближается к гомогенной [10]. Также для изучения переохлаждения и поведения жидкой фазы в многокомпонентных системах могут использоваться нанокалориметрические [8, 13], оптические [6, 14] и электронографические методы [7].

Результаты, полученные с помощью метода смены механизма конденсации (например [10, 12, 15, 16]) при исследовании границ стабильности жидкой фазы для свободных частиц, позволили установить, что в тех случаях, когда частицы получены в достаточно чистых вакуумных условиях, ключевым фактором, определяющим достигнутую величину переохлаждения, является характер взаимодействия расплава с материалом подложки, на которую осуществляется конденсация вещества.

В то же время надежных и непротиворечивых литературных данных о границах стабильности жидкого состояния для частиц, внедренных в более тугоплавкую матрицу, сегодня значительно меньше. Так результаты ряда работ (например [17, 18]) указывают на то, что размерная зависимость величины переохлаждения при кристаллизации жидкой фазы

для частиц в матрице отсутствует. С другой стороны, авторы [6] установили, что при уменьшении размера нановключений висмута в матрице из Al_2O_3 от 30 до 10 нм температура кристаллизации уменьшается примерно на 30 К. Однако обнаруженное ими увеличение почти на 100 К температуры плавления наночастиц висмута в тугоплавкой матрице затрудняет интерпретацию данного результата.

Значительное изменение величины переохлаждения при кристаллизации жидкой фазы легкоплавкого компонента многослойных пленок наблюдалось в работе [19]. Было установлено, что если висмут в медной матрице присутствует в виде отдельных частиц размером около 100 нм, его переохлаждение увеличивается более чем на 50 К по сравнению с тем случаем, когда он образует в медной матрице единую систему включений, характерный размер которой сопоставим с размером всего образца. Это явление связано с тем, что в образцах больших размеров, вследствие действия случайных факторов, выше вероятность образования зародыша кристаллической фазы задолго до достижения температуры максимального переохлаждения возможного в данной контактной паре [19].

Подобное явление отмечалось и в работе [13], в которой установлено, что воспроизводимость определения величины переохлаждения резко увеличивается при переходе от микро- к нанометровым частицам, что, очевидно, может быть объяснено снижением вероятности появления центров гетерогенной кристаллизации в частицах нанометрового размера.

Имеющиеся в литературе неоднозначности, вероятно, связаны не только с тем, что величина переохлаждения подвержена влиянию примесей и других случайных факторов, но и ограниченной применимостью известных методов изучения фазовых переходов к системам «наночастица в матрице». Ввиду этого особый интерес представляет сочетание вакуумных методов получения с новыми *in situ* способами определения температур фазовых переходов, которые дают возможность фиксировать плавление и кристаллизацию легкоплавкого компонента непосредственно в вакуумной камере.

Такие методы предложены в работах [19–21]. В данных методах в качестве модели системы «частица в тугоплавкой матрице» используются многослойные вакуумные конденсаты, а определение температур фазовых превращений основано на том, что плавление и кристаллизация легкоплавкого компонента в таких системах должны сопровождаться резким изменением их электрических [19, 20] и механических [21] свойств. Как показали результаты [19, 20], использование вакуумных конденсатов, морфология которых определяется условиями конденсации, позволяет не только получить данные о переохлаждении вещества при минимальном влиянии неконтролируемых примесей, но и в некоторых случаях в известных пределах управлять температурой кристаллизации жидкой фазы.

Кроме того, стоит отметить, что подобные объекты (нагрев и охлаждение которых сопровождаются значительным и резким изменением их электри-

ческих [19], механических [21] или оптических [6] свойств) могут найти применение в современных технологиях. Так они могут использоваться в качестве различного рода температурных датчиков и ключей, элементов оперативной и постоянной памяти и др. Данная работа посвящена исследованию температурных границ стабильности жидкой фазы легкоплавкого компонента в многослойных пленках, плавление и кристаллизация которого собственно и определяют изменение электрических свойств подобных систем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА

В качестве объектов исследований были выбраны многослойные пленки, в которых изначально сплошные слои легкоплавкого металла (Bi, Sn, Pb) находились между более толстыми пленками аморфного углерода. Массовая толщина слоев металла выбиралась из соображений достижения необходимого значения электрического сопротивления образца и составляла в различных экспериментах 20...100 нм. Данные системы характеризуются отсутствием химических соединений и взаимного растворения, а также практически полным несмачиванием углерода расплавами выбранных металлов [10, 22].

Осаждение углерода осуществлялось путем его испарения из вольтовой дуги, которое, как известно [23], позволяет получать аморфные углеродные пленки. Конденсация пленок металлов выполнялась на свежеконденсированный углеродный подслои в вакууме 10^{-6} мм рт. ст. путем их испарения из молибденовых (Bi, Pb) и танталовых (Sn) лодочек. Толщина осаждаемых компонентов определялась в процессе их получения при помощи кварцевого резонатора.

Для регистрации фазовых переходов применялись два независимых *in situ* метода. В первом из них использовались скачки электросопротивления образцов, сопровождающие плавление и кристаллизацию легкоплавкого компонента [19, 20]. Во втором – температуры плавления и кристаллизации определялись электронографически по исчезновению при нагреве (плавление) и появлению при охлаждении (кристаллизация) рефлексов от кристаллической решетки легкоплавкого компонента.

Для реализации первой методики пленки конденсировались на стеклянную подложку с медными электрическими контактами, подключенными к автоматической измерительной системе. Это позволяло производить измерение электросопротивления как при получении образцов, так и в процессе их нагрева и охлаждения непосредственно в вакуумной камере без ее разгерметизации. Подложка подвешивалась на тонких контактных проводах, а для ее нагрева использовалось излучение вольфрамовой спирали, расположенной на расстоянии 1...2 см от тыльной стороны подложки. Температура подложки измерялась термопарой К-типа.

Для электронно-микроскопических и электронографических исследований использовался просвечивающий электронный микроскоп Selmi ЭМВ 100БР, оснащенный разработанной в лаборатории

приставкой для *in situ* дифракционных исследований образцов при их нагреве и охлаждении непосредственно в колонне электронного микроскопа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При проведении исследований установлено, что сопротивление углеродных пленок, не содержащих легкоплавкого компонента, имеет полупроводниковый характер и монотонно убывает с ростом температуры. Энергия активации проводимости углеродной пленки составляет около 0,28 эВ, что типично для большинства полупроводников [24]. При этом в отличие от пленок Cu-Bi-Cu и Cu-Pb-Cu [19] сопротивление ведет себя обратимым образом уже в первом цикле нагрева и после охлаждения образца возвращается к значению, которое близко к исходному. Вероятно, это может быть обусловлено тем, что углерод является чрезвычайно тугоплавким материалом, и его нагрев даже до 300...400 °C не приводит к заметной активации процессов самодиффузии, обычно активно протекающих в тонких пленках [25, 26] и приводящих к отжигу дефектов и необратимому снижению сопротивления образца в случае металлических пленок [19].

На электронограммах, соответствующих пленкам углерода, присутствует лишь диффузное гало, а отжиг образцов до 400 °C непосредственно в колонне электронного микроскопа не приводит к изменению дифракционной картины.

При изучении пленок, содержащих слои легкоплавкого металла, установлено, что в первом цикле нагрева, вблизи его температуры плавления, сопротивление образцов резко возрастает. Как показали результаты электронно-микроскопических исследований (рис. 1), это обусловлено необратимым распадом изначально сплошной пленки на островковую.

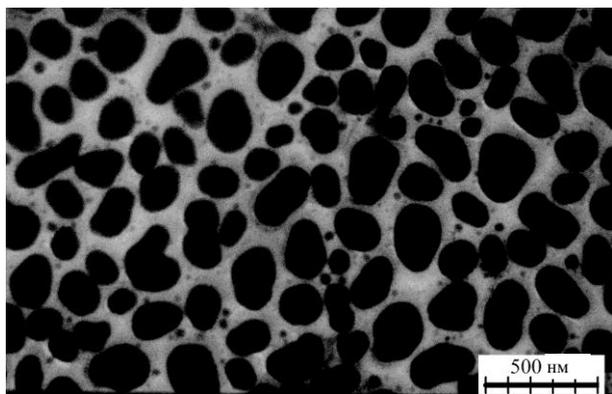


Рис. 1. Электронно-микроскопический снимок пленки C-Pb-C, после ее нагрева до температуры плавления свинца

В следующих циклах нагрева сопротивление монотонно убывает, вплоть до температуры плавления легкоплавкого компонента (T_s), вблизи которой наблюдается особенность, состоящая в более быстром уменьшении электросопротивления (рис. 2). Согласно [19, 20], это свидетельствует о плавании легкоплавкого компонента. При охлаждении электросопротивление образца монотонно увеличивается, вплоть до некоторой температуры, по достижению которой начинает наблюдаться более быстрый

рост электросопротивления, растянутый в значительном интервале температур и заканчивающийся при некоторой, характерной для каждого металла температуре T_g . Наличие таких особенностей на кривых охлаждения может быть обусловлено кристаллизацией переохлажденного расплава. При этом, даже в том случае, если легкоплавким компонентом является висмут, который обычно обеспечивает наибольшее относительное изменение сопротивления при фазовом переходе [19], величина скачка электросопротивления оказывается небольшой. Для того чтобы сделать эти скачки более заметными, вместо трехслойных пленок формировались многослойные структуры, в которых до пяти слоев легкоплавкого компонента чередовались со слоями тугоплавкой углеродной матрицы.

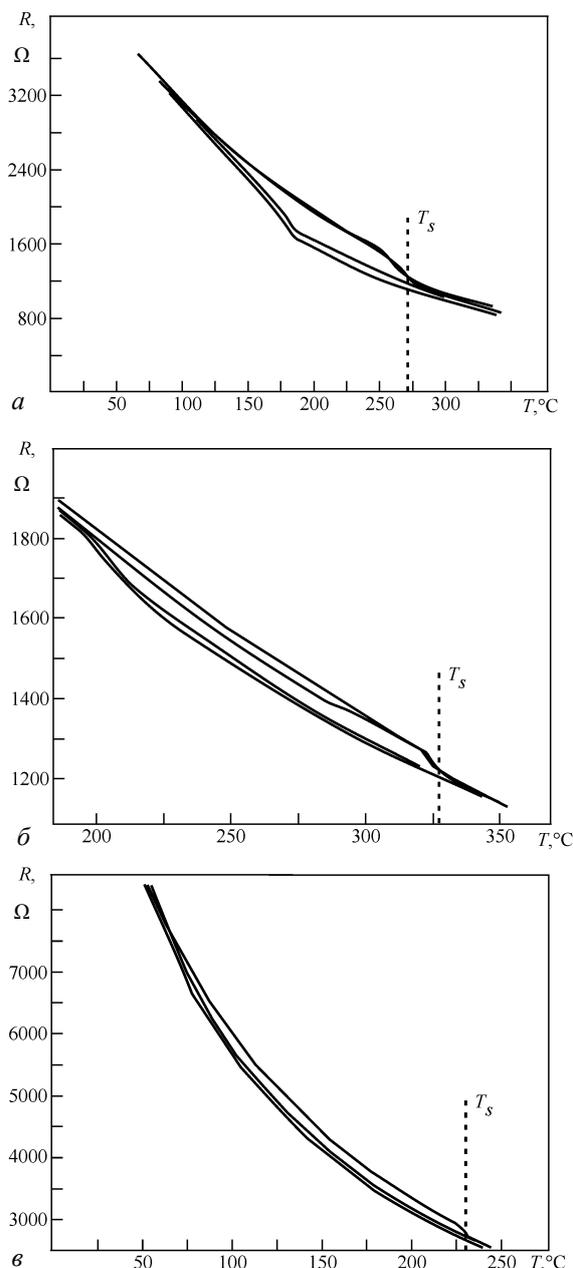


Рис. 2. Зависимость электросопротивления многослойных пленок C-Bi-C (а), C-Pb-C (б) и C-Sn-C (в) от температуры

Средняя энергия активации проводимости в полученных образцах оказывается ниже, чем в углеродных пленках, и составляет $0,12 \dots 0,2$ эВ, что позволяет рассматривать изучаемые пленки как перспективные объекты для изготовления датчиков видимого и ИК-излучений, фотопреобразователей и т. д.

Более четко появление новой фазы может быть зарегистрировано по изменению угла наклона касательной к кривой охлаждения. Для этого при помощи численного дифференцирования по методу Савицкого-Голея были получены температурные зависимости термического коэффициента сопротивления (рис. 3), явно демонстрирующие положения и характер протекания фазовых переходов. Можно видеть, что процесс плавления в исследованных пленках растянут в значительном интервале температур, существенно превышающем обнаруженный в работе [27] для поликристаллических пленок легкоплавких металлов на углеродной подложке. По-видимому, это связано со значительным разбросом частиц, составляющих исследуемые пленки, по размерам, а также возможно и с тем, что процесс падения сопротивления может быть обусловлен не только появлением жидкой фазы, но и лавинообразным увеличением активности диффузионных процессов в предплавленной области.

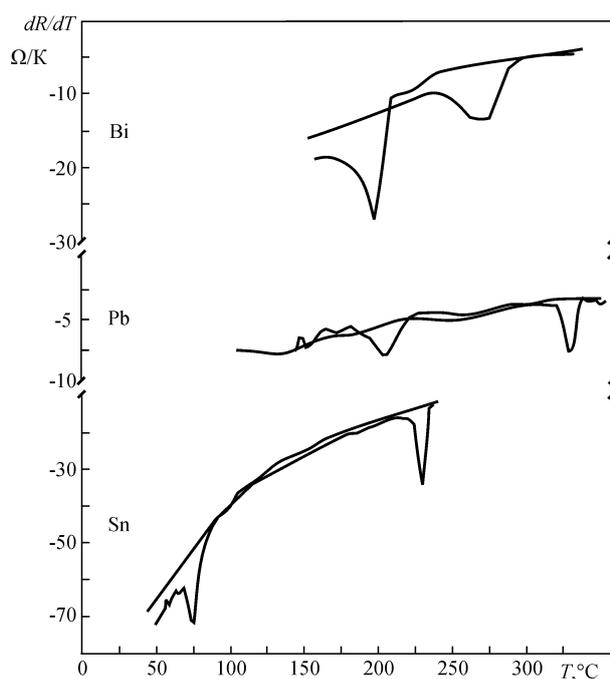


Рис. 3. Графики численного дифференцирования температурной зависимости электросопротивления для пленок C-Bi-C, C-Sn-C и C-Pb-C

При проведении *in situ* электронографических исследований (рис. 4) установлено, что на электронограммах, соответствующих нагреву образца, дифракция от легкоплавкого металла наблюдается до его температуры плавления T_s . На электронограммах, полученных выше T_s , дифракционные рефлексы от металлических слоев уже отсутствуют. Во время охлаждения эти рефлексы также отсутствуют вплоть до некоторой температуры, соответствующей

началу более быстрого роста электросопротивления на графиках охлаждения образцов. С этой температуры на электронограммах начинают наблюдаться дифракционные рефлексы от кристаллической решетки легкоплавких металлов. Их яркость постепенно возрастает, достигая начального значения после охлаждения образца до температуры T_g . Это свидетельствует о том, что в интервале температур $\Delta T = T_s - T_g$ частицы легкоплавких металлов находятся в образце в переохлажденном жидком состоянии.

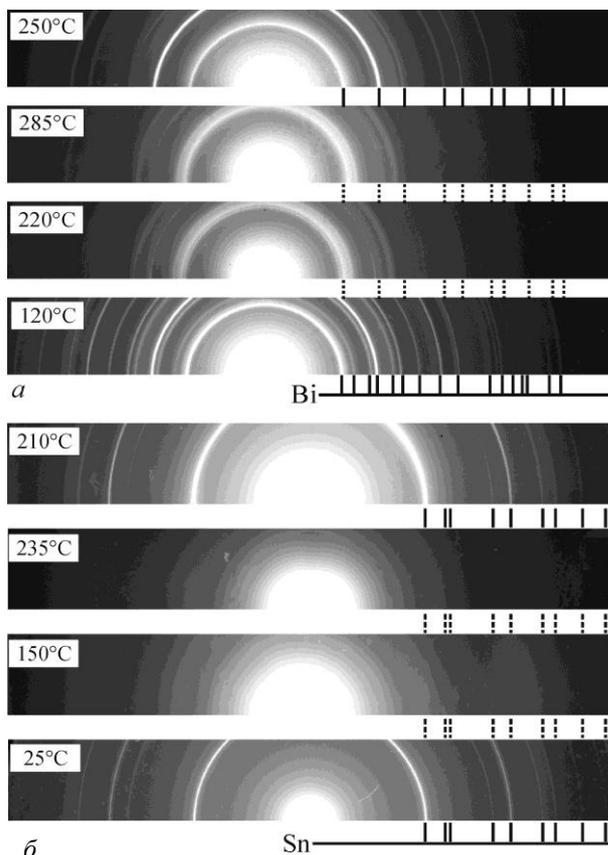


Рис. 4. Электронограммы пленок C-Bi-C (а) и C-Sn-C (б), соответствующие различным температурам (указаны на электронограммах)

Величины переохлаждений, определенные обоими способами, согласуются между собой и составляют 115, 135 и 160 К для пленок C-Bi-C, C-Pb-C, C-Sn-C соответственно.

Отметим, что [19] благодаря хорошему смачиванию, препятствующему формированию островковой пленки [28], висмут в пленках Cu-Bi-Cu при конденсации на подложку комнатной температуры, т. е. по механизму пар-кристалл, образует в матрице единую систему включений. Такая система кристаллизуется практически мгновенно по всему образцу. В исследуемых пленках на основе углерода, вследствие практически полного несмачивания, уже после первого цикла нагрева формируется массив изолированных частиц легкоплавкого металла даже в том случае, если его конденсация выполнялась по механизму пар-кристалл (см. рис. 1).

Такие частицы кристаллизуются независимо друг от друга при своей, определяемой случайными факторами, температуре, и кристаллизация всего

образца оказывается растянутой в значительном интервале температур. Кроме того, в отличие от частиц легкоплавких металлов между слоями меди, для которых направление изменения сопротивления при фазовом переходе совпадает с направлением изменения удельного сопротивления легкоплавкого компонента при его плавлении и кристаллизации [19], в случае углеродной матрицы подобной зависимости не обнаруживается, и сопротивление снижается при плавлении и возрастает при кристаллизации для всех изученных контактных пар.

Соответственно модель трех параллельных проводников, предложенная в работе [19] для объяснения причин, вызывающих скачки электросопротивления при фазовых переходах, и качественно описывающая изменение электросопротивления в пленках Cu-Bi-Cu и Cu-Pb-Cu при плавлении и кристаллизации легкоплавкого компонента, оказывается совершенно не применимой для частиц металла между слоями углерода.

Наблюдаемые изменения электросопротивления можно объяснить следующим образом. Удельное сопротивление углеродной пленки значительно выше, чем у металла. Не связанные между собой металлические частицы шунтируют отдельные участки углеродной пленки, которых они касаются, уменьшая ее общее сопротивление. В такой конфигурации образца существенное значение приобретает сопротивление интерфейса между жидким металлом и углеродной пленкой, который со стороны жидкого металла свободен от напряжений и в какой-то мере может считаться идеальным. В то же время при кристаллизации в силу различных причин, таких как скачок объема, несоответствие кристаллических решеток, разность в коэффициентах термического расширения и др., на интерфейсе неизбежно появление напряжений, увеличивающих его сопротивление.

В рамках такой модели просто объясняется и тот факт, что для висмута величина скачков сопротивления при фазовых переходах значительно больше, чем для олова и свинца. Как видно из рис. 2, относительное приращение сопротивления при фазовом переходе для пленок C-Bi-C составляет около 0,3, в то время как для образцов C-Pb-C и C-Sn-C аналогичная величина на порядок меньше и примерно равна 0,04. Здесь уже следует принять во внимание изменение электрического сопротивления собственно металла при его плавлении (кристаллизации). Сопротивление висмута при плавлении уменьшается, и этот эффект складывается с уменьшением сопротивления границы раздела. В то же время для олова и свинца при плавлении наблюдается увеличение сопротивления, которое частично компенсирует улучшение проводимости интерфейса. Поэтому при фазовых переходах изменение сопротивления пленок с частицами Sn и Pb оказывается значительно меньше.

Вклад каждого из этих механизмов можно оценить, сопоставляя величины относительного изменения сопротивления в пленках, у которых внедренный металл имеет положительный и отрицательный скачки сопротивления при плавлении (0,04 и 0,3).

Оценка на основании этих величин позволяет утверждать, что вклад изменения сопротивления интерфейса составляет около 60%, а изменения сопротивления собственно частицы – 40%.

Как видно, эти процессы практически равнозначны, что вероятно, дает возможность, изменяя морфологическую структуру внедренных частиц (например, путем добавления малых количеств третьего компонента, который повлияет на смачивание), варьировать величину эффекта и даже изменить его знак.

ВЫВОДЫ

С помощью двух независимых *in situ* методик определены величины переохлаждения частиц Bi, Sn и Pb, находящихся между сплошными пленками углерода.

Установлено, что в многослойных пленках на основе углерода все исследованные металлы после плавления формируют структуру, состоящую из отдельных изолированных частиц, независимо от условий конденсации.

Показано, что для наночастиц легкоплавких металлов, находящихся между слоями аморфного углерода, изменения сопротивления пленок при фазовых переходах обусловлены как скачком удельного сопротивления легкоплавкого компонента, так и изменением качества контакта на границе раздела металл–углерод.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. J. Robertson. Diamond-like amorphous carbon // *Material science and engineering*. 2002, v. 37, p.129-281.
2. S.O. Rudchenko, A.N. Drozdov, A.T. Pugachov, V.E. Pukha, V.V. Starikov, S.N. Lavrinenko, A.G. Mamilis. Carbon films for photovoltaic devices // *Nanotechnology Perceptions*. 2013, v. 9, N 3, p.159-166.
3. S.I. Protsenko, D.V. Velykodnyi, V.A. Kherai, C.J. Panchal, I.Yu. Protsenko. Electrophysical properties of Cu/Cr and Fe/Cr film systems within elastic and plastic deformation range // *Journal of Materials Science*. 2009, v. 42, N 13, p. 135406-135414.
4. W.C. Winegard. *An introduction to the solidification of metals*. Department of metallurgy University of Toronto. Toronto, Canada The institute of metals. London, 1964.
5. X. Zhao, X. Bian, Y. Bai, X. Li. Structure and fragility of supercooled Ga-In melts // *Journal of Applied Physics*. 2012, v. 111, p.103514.
6. M. Jiménez de Castro, R. Sernaa, J. Touderta, J.M. Fernández Navarro, E. Haro-Poniatowskib. Thermo-optical properties of Bi nanoparticles embedded in germanate glasses and alumina thin films // *Ceramics International*. 2015, v. 41, N 6, p. 8216-8222.
7. M.K. Zayed, H.E. Elsayed-Ali. Condensation on (002) graphite of liquid bismuth far below its bulk melting point // *Physical Review B*. 2005, v. 72, p. 205426.
8. L. Jia, L. Peng, Y. Chen, S. Mo, X. Li. Improving the supercooling degree of titanium dioxide nanofluids with sodium dodecylsulfate // *Applied Energy*. 2014, v. 124, p. 248-255.

9. L. Alpei, A. Braun, V. Becker, A. Feldhoff, J.A. Becker, E. Wulf, et al. Crystallization of supercooled silicon droplets initiated through small silicon nitride particles // *Journal of Crystal Growth*. 2009, v. 311, p. 1250-1255.
10. Н.Т. Гладких, С.В. Дукаров, А.П. Кришталь, В.И. Ларин, В.Н. Сухов, С.И. Богатыренко. *Поверхностные явления и фазовые превращения в конденсированных пленках*. Харьков: ХНУ им. В.Н. Каразина, 2004.
11. Paul-François Paradis, Takehiko Ishikawa, Geun-Woo Lee, Dirk Holland-Moritz, Jürgen Brillo, Won-Kyu Rhim, Junpei T. Okada. Materials properties measurements and particle beam interactions studies using electrostatic levitation // *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2014, v. 76, p. 1-53
12. N.T. Gladkikh, S.V. Dukarov, V.N. Sukhov. Supercooling during metal crystallization under conditions close to weightlessness using island vacuum condensates // *Zeitschrift für Metallkunde* 1996, v. 87, p. 233-239.
13. Li Linfang, Zhao Bingge, Yang Bin, Quanliang Zhang, Qijie Zhai, and Yulai Gao. Cooling rate dependent undercooling of Bi in a Zn matrix by differential fast scanning calorimetry // *Journal of Materials Research*. 2015, v. 30, p. 242-247.
14. Jun Wang, Rong Yang, Jiao Zheng, Jian-lin Zhao. Visualized measurement of the liquid phase diffusion by using digital holographic interferometry // *Acta Photonica Sinica*. 2016, v. 45 (4), p. 0412001.
15. N.T. Gladkikh, S.V. Dukarov, A.P. Kryshtal, V.I. Larin. Size effect during crystallization of small bismuth particles // *Fizika Metallov i Metallovedenie*. 1998, v. 85, N 5, p. 51-59 (in Russian).
16. N.T. Gladkikh, S.V. Dukarov, V.N. Sukhov, I.G. Churilov. Condensation mechanism of AgCl and NaCl island films on a nickel substrate // *Functional Materials*. 2011, v. 18, N 4, p. 529-533.
17. E.V. Charnaya, P.G. Plotnikov, D. Michel, C. Tien, B.F. Borisov, I.G. Sorina, et al. Acoustic studies of melting and freezing for mercury embedded into Vycor glass // *Physical Review B*. 2001, v. 299, p. 56-63.
18. S. Chaubey. Nucleation kinetics studies on embedded nanosized indium (In) particles // *Indian Journal of Engineering & Materials Sciences*. 2008, v. 15, p. 241-246.
19. S.I. Petrushenko, S.V. Dukarov, V.N. Sukhov. Formation and thermal stability of liquid phase in layered film systems // *Vacuum*. 2015, v. 122, p. 208-214.
20. S.I. Bogatyrenko, A.V. Voznyi, N.T. Gladkikh, A.P. Kryshtal. Supercooling upon crystallization in layered Al/Bi/Al film system // *The Physics of Metals and Metallography*. 2004, v. 97, p. 273-281.
21. M. Kolendovskii, S.I. Bogatyrenko, A.P. Kryshtal, N.T. Gladkikh. Piezoquartz resonator as an in situ method for studying the phase transitions in thin metal and alloy films // *Technical Physics*. 2012, v. 57(6), p. 849-855.
22. S.V. Dukarov, O.P. Kryshal, V.N. Sukhov. Surface Energy and Wetting in Island Films // *Wetting and Wettability*. Rijeka: InTech, 2015, p. 169-206.
23. D.R. McKenzie, D. Muller, B.A. Pailthorpe, Z.H. Wang, E. Kravtchinskaiia, D. Segal, P.B. Lukins, P.D. Swift, P.J. Martin, G. Amaratunga, P.H. Gaskell, A. Saeed. Properties of tetrahedral amorphous carbon prepared by vacuum arc deposition // *Diamond and Related Materials*. 1991, v. 1, N 1, p. 51-59.
24. В.А. Ромака, Ю.В. Стаднык, В.В. Ромака, D. Fruchart, Ю.К. Гореленко, В.Ф. Чекурин, А.М. Горынь. Особенности проводимости сильно легированного акцепторной примесью In интерметаллического полупроводника n-ZrNiSn // *Физика и техника полупроводников*. 2007, т. 41, №9, с. 1059-1065.
25. S.V. Dukarov, S.I. Petrushenko, V.N. Sukhov, I.G. Churilov. Effect of temperature on the pores growth in the polycrystalline films of fusible metals // *Problems of Atomic Science and Technology. Series "Vacuum, Pure Materials, Superconductors"*. 2014, N 1(89), p. 110-114.
26. A.A. Minenkov, S.I. Bogatyrenko, R.V. Sukhov, A.P. Kryshtal. Size dependence of the activation energy of diffusion in multilayer Cu-Ni films // *Physics of the Solid State*. 2014, v. 56, N 4, p. 823-826.
27. S.I. Petrushenko, S.V. Dukarov, V.N. Sukhov, I.G. Churilov. Inner size effect in the polycrystalline metal films of fusible metals // *Journal of Nano- & Electronic Physics*. 2015, v. 7, N 2, p. 02033(6).
28. R.I. Bigun, M.D. Buchkovs'ka, N.S. Koltun, Z.V. Stasyuk, D.S. Leonov. Influence of sublayers of germanium on a threshold of percolation of a current in thin films of copper // *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii*. 2013, v. 35, p. 85-93 (in Russian).

Статья поступила в редакцию 20.05.2016 г.

ПЕРЕОХОЛОЖДЕННЯ ПРИ КРИСТАЛІЗАЦІЇ ЧАСТОК ЛЕГКОПЛАВКИХ МЕТАЛІВ У БАГАТОШАРОВИХ ПЛІВКАХ «ВУГЛЕЦЬ-МЕТАЛ-ВУГЛЕЦЬ»

С.І. Петрушенко, С.В. Дукаров, В.Н. Сухов

Наводяться результати досліджень фазових переходів плавлення–кристалізація в тонких плівках легкоплавких металів, що знаходяться між товстими шарами аморфного вуглецю. Встановлено, що внаслідок поганого змочування в досліджуваних контактних системах вже при першому нагріві тонкі шари легкоплавких металів розпадаються на окремі острівці. Такі плівки є моделлю системи «легкоплавкі частки в тугоплавкій матриці». За допомогою двох незалежних *in situ* методик (виміри електроопору і електронографічних досліджень у процесі нагріву і охолодження) отримано величини переохолодження при кристалізації наночастинок рідкої фази в багатошарових плівках (С-Bi-C, С-Pb-C, С-Sn-C), рівних 115, 135 і 160 К відповідно.

SUPERCOOLING DURING CRYSTALLIZATION OF FUSIBLE METAL PARTICLES IN MULTILAYER “CARBON-METAL-CARBON” FILMS

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

The results of studies of phase melting–crystallization transitions in thin films of fusible metals between thicker layers of amorphous carbon are given. It has been found that, due to poor wetting in contact systems under study, thin layers of fusible metals decompose into separate islands while first heated. Such films are a model of the system “fusible particles in the refractory matrix”. Using two independent *in situ* techniques (electrical resistance measuring and electron-diffraction studies during heating and cooling) values of supercooling during crystallization of liquid phase nanoparticles in multilayer C-Bi-C, C-Pb-C, C-Sn-C films, equal to 115, 135, and 160 K, respectively have been obtained.