

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«КАРАЧАЕВО-ЧЕРКЕССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени У.Д. АЛИЕВА»**

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ГОРНО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ  
(ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)»**

На правах рукописи

**Лайпанов Мурат Занарустумович**

**КОНТАКТНОЕ ПЛАВЛЕНИЕ И ФАЗООБРАЗОВАНИЕ МАКРО-,  
МИКРОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМ МЕДЬ-АЛЮМИНИЙ, НИКЕЛЬ-  
АЛЮМИНИЙ, НИКЕЛЬ-ОЛОВО**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
доктор физико-математических наук,  
профессор **Созаев В.А.**

Нальчик – 2019

## Оглавление

<b>Введение .....</b>	<b>3</b>
<b>Глава 1. Анализ литературных данных по межфазным явлениям на границе разнородных металлов.....</b>	<b>10</b>
1.1. Контактное плавление металлов .....	10
1.2. Термодинамика границ раздела твердое-твердое, твердое-жидкое. ....	12
1.3. Исследование межфазных явлений в контакте разнородных металлов в рамках электронных теорий .....	15
1.4. О контактном плавлении в системе медь-алюминий.....	17
1.5. Взаимодействие в низкоразмерных системах Cu/Al.....	27
1.6. Контактное плавление нанопленок металлических систем .....	30
<b>Глава 2. Методики исследований и структурообразование контактных прослоек .....</b>	<b>37</b>
2.1. Методика подготовки образцов. ....	37
2.2. Методика напыления и измерения толщины пленок.....	38
2.3. Методика проведения рентгенофазового анализа.....	42
2.4. Методика исследования структуры поверхности тонких пленок с помощью атомно-силовой микроскопии .....	44
2.5. Применение растровой электронной микроскопии при изучении морфологии контактных прослоек .....	45
<b>Глава 3. Результаты исследований КП в системе медь-алюминий, никель-алюминий, никель-олово.....</b>	<b>47</b>
3.1. Исследование механизма КП в системе медь – чистый алюминий. ....	47
3.2. Кинетика контактного плавления и фазообразование в контактных прослойках системы Cu–АМГ-2 и Cu–Al-0,4 ат % Li .....	51
3.3. Влияние внешних воздействий на температуру жидкофазного перехода в контакте между разрыхленными пленками и наночастицами. ....	57
3.4. Влияние формы и размеров образцов на механизм фазообразования при контактном плавлении .....	60
3.5. Диффузионное взаимодействие в двухслойных пленках медь-алюминий .....	63
3.6. Диффузионное взаимодействие в системе пленка никель-алюминий .....	69
3.7. Диффузионное взаимодействие в системе пленка никель-олово.....	74
3.8. Межфазная энергия на границе двух разнородных металлов.....	78
<b>Выводы по работе.....</b>	<b>82</b>
<b>Список обозначений и сокращений.....</b>	<b>84</b>
<b>Литература.....</b>	<b>87</b>

## ВВЕДЕНИЕ

### **Актуальность темы исследования.**

Изучение закономерностей контактного плавления (КП) [1] важно с практической точки зрения, так как позволяет оптимизировать технологии контактно-реактивной пайки, металлизации керамик, полупроводников, создания биметаллических пленок и новых композиционных материалов методом контактного плавления.

Важную практическую значимость изучения диффузионного взаимодействия меди с разнородными высокотемпературными металлами, приводящими к контактному плавлению трудно переоценить. Исследование в этом направлении дало бы возможность управлять свойствами образующихся переходных слоев, что весьма важно при использовании контактного плавления в технологии соединения разнородных материалов и изделий из них.

Важными физическими параметрами металлических пленок напыленных на различные подложки являются поверхностная энергия и структурные особенности поверхности пленок.

Несмотря на значительное количество работ посвященных физике контактного плавления между различными веществами, в частности металлами, а так же фазовым переходам в твердом и жидком состоянии, данных о кинетике и структурообразовании между тугоплавкими металлами с использованием современных методов исследования (растровой электронной, атомно-силовой микроскопии, рентгеноструктурного анализа и др.) практически отсутствуют.

Теоретические и экспериментальные исследования, посвященные контактному плавлению и его практическому использованию проводились в 90% случаях в системах (двойных, тройных и т.д.) для низкотемпературной области, в интервале как ниже нуля градусов (льдо-соляные системы) [8] так и до 300-350<sup>0</sup>С. К настоящему времени работ, посвященных указанной тематике

в области контактного плавления высокотемпературных объектов, тугоплавких металлов, например на основе меди, алюминия, никеля и др. практически нет, хотя потребность в соединениях между ними широко используются во многих областях современной техники и лежат в основе технологий изготовления отдельных узлов летательных аппаратов, станкостроении и т.д.

Применение современных электронных и атомно-силовых микроскопов позволяет выявлять на наноуровне связь между различными поверхностными свойствами и структурой поверхности пленок.

На данном этапе развития нанотехнологий есть перспективы получения совершенно новых высокодисперсных, наноструктурированных и нанокпозиционных припоев, а так же систем металлизации полупроводников и изделий из керамик.

### **Степень разработанности темы:**

Исследование контактного плавления в системах *Al-Cu*, *Ni-Al*, *Ni-Sn* проводилось в ряде работ. Особо следует отметить работу [2] в которой описаны результаты исследования кинетики и структурообразование в системе медь-алюминий при  $T_{\text{кп}} = 545 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , а температура эвтектики соответствует  $548^{\circ}\text{C}$ . Однако проявление  $\Delta T$  эффекта не обнаруживается, т.е. жидкость в контакте не образуется, хотя образцы прочно соединились, т.е. произошло твердофазное диффузионное взаимодействие в результате которого образовались химсоединения. Автор высказывает предположение, что в контактной прослойке присутствуют фазы  $\eta_2$  и  $\theta$  на основе соединений *CuAl* и *CuAl<sub>2</sub>*.

Необходимо заметить, что исследование контактных прослоек в работе [2] проводились на оптическом микроскопе с малой разрешающей способностью. Поэтому некоторые особенности морфологии поверхности зоны взаимодействия могли быть не выявлены.

**Целью** диссертационной работы является теоретическое и экспериментальное исследование процессов, протекающих в контакте систем

разнородных металлов медь-алюминий, никель-алюминий, никель-олово приводящих к их контактному плавлению и процессов фазообразования в контактных прослойках.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Изучение контактного плавления в системах  $Cu-Al$ ,  $Cu-AMГ-2$  и  $Cu-(Al-Li)$ .
2. Определение взаимосвязи между скоростью КП металлов с твердыми растворами от радиуса ячейки Вигнера-Зейтца примеси.
3. Изучение влияния формы и размеров образцов на кинетику и структуру контактных прослоек.
4. Изучение фазообразования при взаимодействии пленок меди с алюминием, никеля с алюминием и никеля с оловом.

#### **Научная новизна результатов исследования:**

1. Впервые с использованием растровой электронной микроскопии изучены сколы контактной прослойки, полученной при контактном плавлении меди с алюминием при температуре  $570^{\circ}C$  в нестационарно-диффузионном режиме. Выявлены фрагменты на основе интерметаллида  $CuAl_2$  размером 10-15 мкм и пластинчатые фазы длиной 70-200 мкм и шириной 10 мкм.
2. Контактное плавление меди с алюминием осуществлялось при температуре  $556^{\circ}C$  в течении 26 мин (образцы располагались следующим образом: снизу медь, сверху алюминий с заостренным концом). Скорость КП  $\langle v_{КП} \rangle \sim 1.42 \cdot 10^{-8}$  м/с выше, чем у образцов с плоскими торцами, что объясняется более интенсивным взаимодействием в начальный момент времени, когда может проявляться размерный эффект КП.
3. Впервые осуществлено КП меди с алюминием марки  $AMГ-2$ , содержащей от 1.8 до 2.8 масс%  $Mg$ - (щелочноземельной добавки) и меди с литий содержащим сплавом  $Al-0.4$  атм.%  $Li$ . Показано, что добавки щелочных и щелочноземельных элементов повышают скорость КП. На шлифах

контактных прослоек наблюдаются эвтектические структуры и интерметаллиды, которые являются причиной охрупчивания спая меди с алюминием.

4. Впервые получена зависимость между величиной радиуса ячеек Вигнера-Зейтца  $r_S$  атомов примеси и средней скоростью  $\langle v \rangle$  контактного плавления металлов с твердыми растворами. Показано, что эта зависимость близка к линейной и по ней можно предсказывать скорости КП в том числе и при КП нанокластеров.
5. Методом растровой электронной и атомно-силовой микроскопии выявлены эвтектические и интерметаллические кубические структуры  $AlCu_4$  на поверхности бинарных пленок  $Cu-Al$ , которые подтверждаются рентгенофазовым анализом.
6. Изучена морфология поверхности двухслойной пленки  $Ni/Al$  обнаружено, что после отжига при  $650^\circ C$  появляются эвтектические структуры.
7. Изучена морфология поверхности пленки олова, напыленной на никелевую фольгу марки НП-2. Обнаружено, что при напылении на пленках образуются сферические фазы. Дополнительный отжиг биметаллических композиций  $Ni/Sn$  приводил к образованию эвтектических фаз  $Ni_mSn_n$ , что указывает на контактное плавление при диффузионном взаимодействии олова и никеля.
8. Показано, что с увеличением толщины пленки фактор разрыхленности пленок ( $\delta \sim 1/h$ ) уменьшается, что должно приводить к росту  $T_{КП}$ . Давление приводит к увеличению температуры КП разрыхленных пленок.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

Новые экспериментальные данные о КП меди с алюминием и фазообразовании в контактных прослойках могут быть использованы для

развития теории высокотемпературного КП и оптимизации технологии контактно-реактивной пайки меди и алюминия.

Материалы диссертации используются при чтении спецкурса «Фазовые переходы в наноматериалах».

### **Методология и методы исследования**

При выполнении НИР по теме диссертации применялись современные методы изучения поверхности твердых тел: растровая электронная микроскопия с использованием микроскопа «PHENOM» и атомно-силовая микроскопия – микроскоп АСМ «SOLVER NEXT», рентгенофазовый анализ проводился на установке ДРОН-6. Для получения пленок применялось термическое вакуумное напыление (ТВН). Напыление проводилось в вакуумной установке УВН-3М. Контактное плавление осуществлялось в высокотемпературной, вакуумной камере.

### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Выявленные с использованием растровой электронной микроскопии структурные особенности сколов контактной прослойки полученной при КП меди с алюминием при температуре 570°C.
2. Установленные особенности КП меди с заостренным алюминием.
3. Установленное повышение скорости КП меди с алюминием при добавлении щелочноземельных и щелочных элементов.
4. Выявленную причину охрупчивания контактной прослойкой медь-алюминий за счет образования интерметаллидов на межфазной границе.

5. Установленную линейную зависимость между величиной радиуса ячеек Вигнера-Зейтца атомов примеси и средней скоростью КП твердых растворов с металлами.
6. Установлено, что при диффузионном взаимодействии тонких пленок медь-алюминий, никель-алюминий, никель-олово образуются, после отжига, эвтектические структуры, что указывает на появление контактного плавления в этих системах.

### **Соответствия диссертации Паспорту научной специальности**

Основные положения диссертационной работы соответствуют области исследований по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния. Научные результаты данной работы соответствуют пунктам 1 и 3 Паспорта специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

### **Степень достоверности результатов**

Результаты диссертации физически обоснованы и согласуются с современными представлениями в области физики контактного плавления.

Применение современных методов анализа поверхности растровой электронной и атомно-силовой микроскопии, рентгенофазового анализа позволяют повысить надежность исследований фазообразования в контактных прослойках по сравнению с ранее известными методами.

### **Апробация результатов**

Результаты, отраженные в диссертационной работе, докладывались на различных международных симпозиумах и конференциях: 15 международном междисциплинарном симпозиуме «Упорядочение в минералах и сплавах»

(ОМА-15) (Лоо, 2012), Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспектива -2013» (Нальчик 2013), 17 международном, междисциплинарном симпозиуме «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» (ODPO) (Туапсе, 2014), 16 международном, междисциплинарном симпозиуме «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы» (PSP PT) (Нальчик-Туапсе, 2015), на международной конференции «Высокотемпературная капиллярность» (НТС-2015) (Карлсруэ, Германия, 2015), на международном симпозиуме «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы» (PSP & PT) (Нальчик – Туапсе, 2017), «Упорядочение в минералах и сплавах» (ОМА) (Нальчик – Туапсе, 2017), 21 международном симпозиуме «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» (ODPO) (г. Москва – г. Ростов-на-Дону – пос. Шепси, 2018).

### **Личный вклад автора**

Основной объем диссертации автор выполнил самостоятельно. Тема, цель и задачи диссертации были поставлены научным руководителем Созаевым В.А.. Эксперименты проводились с участием сотрудников лаборатории физики межфазных границ и наноматериалов.

**Публикации:** диссертация отражена в 16 работах: из которых 7 входят в список журналов индексируемых ВАК, а 2 работы в систему цитирования Web of Science и Scopus.

### **Объем и структура диссертации**

Диссертационная работа состоит из 103 страниц, куда входят 60 рисунков, 5 таблиц и содержит список литературы из 153 наименований.

## ГЛАВА 1. АНАЛИЗ ЛИТЕРАТУРНЫХ ДВАННЫХ ПО МЕЖФАЗНЫМ ЯВЛЕНИЯМ НА ГРАНИЦЕ РАЗНОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ.

### 1.1. Контактное плавление металлов

Причиной контактного плавления (КП) между разнородными веществами, по мнению авторов работы [3] является присутствие раствора в твердой фазе, которая в результате взаимной диффузии компонентов приводит к образованию в зоне контакта твердого раствора с более низкой температурой плавления. Данное мнение авторов получило подтверждение во многих экспериментальных работах, например [4-6].

В работе [6] была дана теоретическая оценка протяженности  $\alpha$  и  $\beta$  твердых растворов, которые образуются в результате взаимной диффузии компонентов в системе *Pb-Bi*. Они получились равными примерно 8-10 межплоскостным расстояниям.

Однако, согласно авторам [6], диффузия из жидкости в твердые тела не наблюдается. Данное утверждение не находит подтверждения, в соответствии с результатами полученными в работах [6, 7-12].

Предположение о диффузионной модели начальной стадии контактного плавления были подвергнуты критике в работах [7, 8].

Согласно [14], началу процесса контактного плавления предшествует формирование «сопрягающихся комплексов атомов» в результате «схватывания» поверхностных атомов взаимодействующих кристаллов, что приводит к созданию гетерофазных областей, которые в последующем являются зародышами жидкой фазы.

В работе [14] предлагается использовать полевой подход для объяснения начальной стадии КП. В результате образования и воздействия вихревого электрического поля в контакте металлов толщиной примерно три или четыре межатомных расстояния, атомы становятся, более подвижными, а это приводит

к росту температуры в контактном слое.

Авторами [16] предполагается, что при контактном плавлении разнородных металлов происходит обмен электронами, излишек которых сосредотачивается в области контакта взаимодействующих металлов, что и является причиной снижения температуры плавления.

Одним из предложенных вариантов который объясняет механизм образования очагов жидкости в контакте разнородных кристаллов, является образование переходных зон с эвтектической концентрацией, которая в последующем переходит в жидкое состояние [17]. В работе [17] была рассмотрена с точки зрения механизма плавления эвтектики природа контактного плавления.

В работе [18] выдвинута гипотеза о том, что концентрация и температура определяют начальную стадию КП. Данный метод позволяет выявить расхождение в значениях для концентрации зародыша жидкой фазы в сравнении с эвтектической. Однако в данной работе не рассматривается главный вопрос, каким образом выбрать условия равновесия между жидкой и твердой фазами?

Природа и механизм КП, рассмотренные в работе [18], не соответствуют литературным данным [4, 6, 8, 10]. На диаграммах состояния показано, что плавление происходит при эвтектической температуре.

В работе [19] предпринята попытка объяснить механизм КП, основываясь на факте образования жидкой пленки на поверхности кристалла около температуры плавления [20-22], и дальнейшем росте этой пленки в контакте разнородных кристаллов.

Явление образования жидкой пленки на поверхности кристалла при температуре близкой к температуре плавления использовалось в работе [23] для неразъемного соединения образцов из олова ( $Sn-Sn$ ) и свинца ( $Pb-Pb$ ). Это явление в данной работе называется «контактным плавлением однородных веществ». Здесь, видимо, соединение происходит не за счет КП, а в результате кристаллизации жидкой пленки в момент соприкосновения.

Наиболее последовательно и полно вопрос о природе и механизме контактного плавления был рассмотрен в работе [8].

Важным результатом работы [8] является установленное автором уравнение, которое связало температуру КП с параметрами состава образующейся жидкости, что имело очень большое значение. Однако, на наш взгляд, данное предположение, по-видимому, будет справедливо только лишь при  $T_{\text{КП}}$  близкой к  $T_{\text{ЭВ}}$ .

Дальнейшие экспериментальные исследования показали: «что на стадии предплавления возникает спонтанное фрагментирование кристаллических зерен на малые дисперсные элементы» [24-26] - это фазы плавления. В данных фазах симметрия валентных электронов атомов, по мнению автора [26], не оказывает существенного влияния на упорядочение атомов и их морфологию.

В работе [27] в модели показано влияние вариационного параметра на межфазную энергию. При непосредственном контакте двух металлов как показано в работе [28] образуется за счет электронного перераспределения контактное взаимодействие.

В настоящее время существуют различные подходы для уточнения механизма КП. Например, адсорбционный механизм является подготовкой для диффузионного механизма контактного плавления.

Автором работы [30] высказан совершенно новый подход, который уточняет механизм КП в рамках размерного эффекта.

Данный подход для объяснения начальной стадии КП совпадает с точкой зрения авторов [31-34] о большой скорости протекания контактного плавления.

## **1.2. Термодинамика границ раздела твердое-твердое, твердое-жидкое.**

Основываясь на методе межфазного слоя конечной толщины авторами работы [35] была описана термодинамика для границы двух многокомпонентных фаз. Учитывая условие минимума термодинамического

потенциала Гиббса для системы находящейся в состоянии равновесия, было получено уравнение изотермы межфазного натяжения  $\sigma$ :

$$d\sigma = \frac{RT}{\omega_n} \left( \frac{da_n^\omega}{a_n^\omega} - \frac{v_n^\beta - v_n^\omega}{v_n^\beta - v_n^\alpha} \frac{da_n^\alpha}{a_n^\alpha} - \frac{v_n^\omega - v_n^\alpha}{v_n^\beta - v_n^\alpha} \frac{da_n^\beta}{a_n^\beta} \right), \quad (1.1)$$

где  $\omega_n$  - молярная площадь поверхности,  $v_n^j$  - парциальные молярные объемы,  $a_n^j$  - термодинамические активности компонентов ( $j = \alpha, \beta, \omega$ ).

Используя разные модели описывающие структуру поверхностного слоя ( $\omega$ ), из формулы (1.1) можно вывести известные термодинамические соотношения. Например, рассматривая модель жесткой системы можно получить уравнение для межфазного натяжения, ранее полученное в [36], для этого необходимо предположить, что молярные поверхности компонентов и их молярные объемы совпадают с аналогичными для чистых компонентов:  $v_n \approx v_{0n}$ ,  $\omega_n \approx \omega_{0n}$ ,

$$\sigma = \sigma_{on} + \frac{RT}{\omega_{on}} \ln \frac{a_n^\omega}{(a_n^{(\alpha)})^{\rho_n} (a_n^\beta)^{(1-\rho_n)}}, \quad (1.2)$$

где  $\sigma_{on}$  - межфазное натяжение при той же температуре между фазами  $\alpha$  и  $\beta$ , если бы они состояли из чистого n-го компонента

$$\rho_n = (v_{on}^\beta - v_{on}^\alpha) / (\omega_{on}^\beta - \omega_{on}^\alpha), \quad (1.3)$$

где  $\omega_{on}$  - молярная площадь поверхности компонента на межфазной границе.

Методом Гиббса получено соотношение, связывающее составы сосуществующих фаз [35].

В работе [37], используя понятие минимума свободной энергии двухкомпонентной системы, автор рассмотрел задачу обогащения границы раздела фаз с учетом взаимодействия между атомами, для гладкой поверхности и для поверхности атомно-шероховатой. Было показано, что если учитывать шероховатости поверхности, увеличивающей поверхность раздела, наблюдается усиление рассматриваемого эффекта обогащения в сравнении с

гладкой границей. В работе рассматриваются соприкасающиеся фазы, которые представляют собой растворы замещения, состоящие из компонентов  $A$  и  $B$ , а граница раздела этих фаз параллельна плоскости (100). Система, состоящая из двух фаз, разбивается на атомные слои, таким образом, чтобы они оказались параллельными межфазному слою. Фаза 1 расположена снизу от границы раздела, а фаза 2 – сверху. Нумерация слоев идет снизу вверх.

Для того чтобы учесть взаимодействие между атомами, вводятся параметры  $\gamma_\varepsilon$  и  $\chi_i$ :

$$\gamma_\varepsilon = 2(\varepsilon_1^{AA} + \varepsilon_2^{AA} - 2\varepsilon_B^{AA})/kT, \quad (1.4)$$

$$\chi_i = (\varepsilon_B^{AB} - \varepsilon_B^{AA} - \varepsilon_i^{AB} - \varepsilon_i^{AA})/kT, \quad i=1,2. \quad (1.5)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура,  $\varepsilon_j^{AB}$  – энергия взаимодействия ближайших атомов  $A$  и  $B$  взятая с обратным знаком в фазе 1 ( $j=1$ ), в фазе 2 ( $j=2$ ) или через границу раздела фаз ( $j=b$ ).

Весомый вклад в термодинамику границ твердое-жидкое произвела работа [37, 38]. В рамках термодинамики необратимых процессов изучены границы твердое-жидкое, образующиеся при КП металлов эвтектического типа. При этом контактное плавление рассматривается как необратимый процесс образования твердых растворов и их дальнейшего расплавления.

Производство энтропии можно представить так

$$P = \frac{d_e S}{dt} + \frac{d_i S}{dt} \quad (1.6)$$

В правой части (1.6) первое слагаемое характеризует взаимодействие системы с окружающей средой, а второе слагаемое – процессы, протекающие в самой системе.

Для замкнутых контактных прослоек значение энтропии можно записать в виде:

$$p^{A \leftrightarrow B} = \frac{1}{T} \sum_{k=1}^n \left[ \frac{dM_k^A}{dt} (\mu_k^{\text{жс}} - \mu_k^A) + \frac{dM_k^B}{dt} (\mu_k^{\text{жс}} - \mu_k^B) \right], \quad (1.7)$$

где  $M_k$  – масса компонента  $k$ . Или, учитывая, что химпотенциал  $\mu_i = \partial F / \partial C_i$  (где  $F$  – свободная энергия Гиббса для данной фазы,  $C_i$  – концентрация компонента  $i$  в этой фазе в атомных долях) можно переписать:

$$p^{A \leftrightarrow B} = \frac{1}{T} \sum_{k=1}^n \left[ \frac{dM_k^A}{dt} \left( \frac{\partial F^{\text{жс}}}{\partial C_k} - \frac{\partial F^A}{\partial C_k} \right) + \frac{dM_k^B}{dt} \left( \frac{\partial F^{\text{жс}}}{\partial C_k} - \frac{\partial F^B}{\partial C_k} \right) \right] \quad (1.8)$$

Из анализа выражений 1.7 и 1.8 можно сделать следующие выводы:

1. Основными силами, влияющими на механизм КП, являются соотношения между химпотенциалами соприкасающихся фаз.
2. На КП влияет процесс переноса компонентов твердых растворов через межфазную границу. Это приводит к образованию потоков через жидкости в твердые металлы.
3. КП будет протекать пока одна из твердых фаз, совсем не исчезнет.

### **1.3. Исследование межфазных явлений в контакте разнородных металлов в рамках электронных теорий**

В работе [39] механизм КП рассматривается так: при взаимодействии двух металлов появляется контактная разность потенциалов и электроны перетекают из одного металла в другой. Избыточные электроны на поверхности контактов изменяют энергию связи, что и является причиной понижения температуры плавления в этой области.

Из модели Томаса-Ферми авторы [39] для контакта разнородных металлов получили выражения для величины электронной плотности:

$$\delta n_1(x) = - \frac{(2m)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \frac{\varepsilon_{F_1}^{1/2} \Delta \varphi}{1 + (\varepsilon_{F_1} / \varepsilon_{F_2})^{1/4}} \exp\left(\frac{x}{a_1}\right), \quad x < 0, \quad (1.9)$$

$$\delta n_1(x) = -\frac{(2m)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \frac{\varepsilon_{F1}^{1/2} \Delta\phi}{1 + (\varepsilon_{F1} / \varepsilon_{F2})^{1/4}} \exp\left(-\frac{x}{a_1}\right), \quad x > 0, \quad (1.10)$$

где  $\Delta\phi$  - разность работ выхода из первого и второго металлов.

Авторы [39] учитывая, изменение электронной энергии на единицу массы металла и средней потенциальной энергии колебаний решетки, получили формулу для оценки понижения температуры плавления в контакте двух металлов

$$\Delta t_{\text{КП}} = \frac{\gamma}{\chi} \frac{(2m)^{3/4}}{(8\pi^3 \hbar^3 e^2)^{1/2} [1 + (\varepsilon_{F1} / \varepsilon_{F2})^{1/2}]} \frac{1}{L(c_p - \frac{p}{\rho} \beta) \rho} \quad (1.11)$$

Расчеты, проведенные по формуле (1.11) приведены в таблице 1.1, где для сравнения приводятся данные полученные в работах [40-42].

Таблица 1.1

**Температура КП вычисленная по (1.11)**

Система - +	$\Delta\phi_{\text{ЭВ}}$			$t_{\text{ЭВ}}^{\circ}$	$\Delta t_{\text{ЭКС}}^{\circ} = t_{\text{ЛД}} - t_{\text{ЭВ}}^{\circ}$	$\Delta t_{\text{ТЕОР}}^{\circ}$
	[40]	[41]	[42]			
Bi-Cd	0.36	0.3	-	144	127.3	163.5-196.2
Bi-Pb	0.26	0.29	0.34	125	146.3	141.7-185.3
Bi-Zn	0.02	0.07	0.06	254.5	16.5	10.8-38.1
Sn-Bi	0.10	0.16	0.25	138.5	93.4	92.4-231
Sn-Pb	0.36	0.45	0.27	183	48.9	249.5-415.8
Sn-Cd	0.44	0.46	0.22	177	54.9	203.3-425
Sn-Zn	0.12	0.25	0.31	199	32.9	110.9-231

Из таблицы видно удовлетворительное согласие экспериментальных и теоретических оценок [40-42].

В работах [43-45] для межфазной энергии получено соотношение

$$\sigma_{0i}(hkl) = \sum_{i=A,B} \sum_{k=0}^{-\infty} \{ \sigma_{0i(1)}^{(k)}(hkl) C_i^k(hkl) + (\alpha_{\rho_i} - 1) g_i^3 z_i C_i^k (1 - \chi_{in}(hkl)) N_s^{(k)}(hkl) \}, \quad (1.12)$$

где  $N_s = n_0 + n_B$ ,  $\alpha_{\rho_i} = \frac{\rho^{(-\infty)}}{\rho_i}$ ,  $g_i = r_j / R_j$ ,  $z$ ,  $r_j$  и  $R_j$  – соответственно валентность, радиусы иона и S-сферы j-сорта.

Для изучения поверхностных свойств металлических систем успешно применяется метод функционала электронной плотности (МФЭП). Данный метод разрабатывали такие ученые как Нобелевский лауреат Вальтер Кон Ферранте, Ланг, Пэдью, Шэм, Смит, Партенский М.Б., Ухов В.Ф., Дигилов Р.М., Кобелева Р.М., а также применительно к металлическим сплавам развивался в работах Ямауши, Войцеховского, Алонсо, Киены и других.

Теория неоднородного электронного газа отличается от других микроскопических методов тем, что позволяет производить самосогласованные оценки межфазных энергетических характеристик, как показано в работах [44, 45, 48-51].

В работах [52-54] рассматривались межфазные границы для чистых металлов в рамках МФЭП. Однако МФЭП гораздо меньше применялся к металлическим сплавам [55].

#### 1.4. О контактном плавлении в системе медь-алюминий

При изучении процессов взаимодействия на границе твердая фаза – жидкость, а так же процессов пайки и сварки, существенное значение имеют диффузионные характеристики жидких растворов. Различные методики позволяют вычислить параметры диффузионного процесса для широкого диапазона температур и исследовать кинетические характеристики роста фаз в зоне контакта.

Данные методики не совсем удобны для изучения эвтектических систем в диапазоне температур начиная от эвтектической и до температуры плавления

легкоплавкого компонента. Существующий метод описанный в работах [68, 69] используя данные по скорости КП позволяет рассчитать диффузионные параметры для указанного интервала температур когда в результате контактного плавления жидкость появляется на границе между двумя твердыми фазами А и В.

Кроме того, при КП сложных систем можно получить кинетические характеристики о росте промежуточных фаз на границе жидкость – твердая фаза.

Не малое практическое значение имеет КП в высокотемпературных системах на основе *Cu, Mn, Fe, Ti, Ni* и др., однако оно изучено недостаточно в сравнении с легкоплавкими металлическими системами, для которых имеется обширные литературе данные. Кроме того, высокотемпературные системы, на диаграммах состояния имеют несколько промежуточных фаз, так как относятся к сложным системам. Мы считаем, что более детальное изучение явления КП в высокотемпературных системах может дать новую информацию о механизме образования и кинетике роста этих фаз, а также позволит вычислить коэффициенты диффузии.

Для этих целей Темукуев И.М. доработал вакуумную печь СНВ–1.3.1/20, таким образом, что это позволило проводить КП до  $2000^{\circ}\text{C}$  в вакууме  $10^{-3}\div 10^{-5}$  мм.рт.ст. Для осуществления контакта образцов при достижении температуры опыта был разработан специальный держатель, снабженный манипулятором.

В работе [2] были исследованы системы *Cu-Ti* и *Cu-Al*, у которых на диаграммах состояния имеется ряд промежуточных фаз [70, 71]. Авторами [72–75, 77] в широком температурном интервале были определены диффузионные характеристики для различных фаз этих систем. Но данных о коэффициентах диффузии в диапазоне температур от эвтектической до температуры плавления легкоплавкого металла в литературе практически нет.

Образцы в виде цилиндров диаметром  $2.5\div 3$  мм с отполированными торцевыми поверхностями приводились в контакт с помощью манипулятора

при достижении фиксированной температуры опыта. Далее образцы определенное время находились в контакте при данной температуре и по завершению процесса КП образцы охлаждались и затем проводили металлографический анализ, результаты этих исследований отражены в виде зависимости толщины контактной зоны от времени (рисунок 1.1).

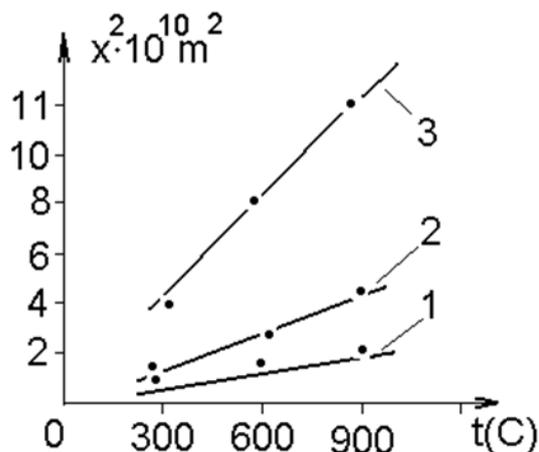


Рисунок 1.1. Зависимость квадратов толщин прослоек от времени для системы Cu-Al при  $T=545^{\circ}\text{C}$  [2]. 1 – прослойка со стороны Al; 2 – прослойка со стороны Cu; 3 – общая прослойка.

По данным рисунка 1.2 можно оценить коэффициенты диффузии в этих прослойках в твердой фазе, они оказались равны:

$$\tilde{D}_1 = 1,24 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}; \tilde{D}_2 = 2,22 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}; \tilde{D}_3 = 6,80 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}.$$

Данные значения примерно на порядок выше, чем аналогичные коэффициенты диффузии, полученные при температуре  $450\text{--}500^{\circ}\text{C}$  авторами [72–75, 77, 78]. Такую разницу можно объяснить тем, что температура, при которой проводились эксперименты всего на  $2\text{--}3^{\circ}\text{C}$  ниже температуры эвтектики. Диффузионные процессы идут намного быстрее, когда температура эксперимента близка к температуре КП, и в системе наблюдаются процессы, которые протекают до появления жидкости в зоне контакта.

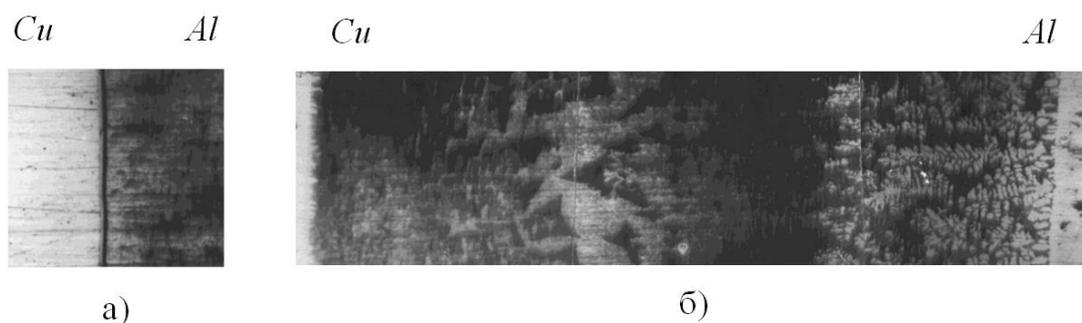


Рисунок 1.2. Контактные прослойки в системе Cu-Al: а – при  $T=545^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau=15$  минут; б) при  $T=640^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau=30$  минут.  $\times 20$

При температурах  $600^{\circ}\text{C}$  и выше появляется жидкая фаза в месте контакта, после чего из этой жидкости в процессе кристаллизации контактной прослойки образуется  $\theta$ -фаза (см. рисунок 1.2. а,б). При температуре  $640^{\circ}\text{C}$  можно заметить, что и фаза  $\eta_2$  то же образуется при охлаждении в результате частичной кристаллизации из жидкости (см. рисунок 1.2,б).

Изучая структуры контактных прослоек, образовавшихся при различных температурах и временах выдержки, можно увидеть, что толщины интерметаллидов, образующихся за счет диффузии *Al* из жидкости в *Cu*, практически остаются постоянными при данных условиях опыта. В работе [79] для системы *Bi-In* были получены аналогичные результаты.

Диффузионные характеристики для системы *Cu-Al* определяли при температурах:  $555$ ;  $570$ ;  $590$ ;  $600$ ;  $620$ ;  $640^{\circ}\text{C}$  [2], а для системы *Cu-Ti* при температурах  $900$ ;  $930^{\circ}\text{C}$ .

В работе [68] была получена формула для расчета коэффициентов взаимодиффузии  $\tilde{D}$ :

$$\tilde{D} = \frac{x^2}{2t} \frac{c_2(1-c_3)}{(c_3-c_2)(1+c_2-c_3)}, \quad (1.13)$$

где  $x$  – толщина пленки жидкости,  $t$  – время опыта,  $C_2$  и  $C_3$  – ликвидусные концентрации, взятые из равновесных диаграмм состояний.

Пользуясь данной формулой и значениями по кинетике перемещения межфазных границ при контактном плавлении, были получены результаты, представленные в таблице 1.2.

**Таблица 1.2.**

<u>Cu-Al</u>			<u>Cu-Ti</u>		
T, °C	t, C	$\tilde{D} \cdot 10^9,$ м <sup>2</sup> /с	T, °C	t, C	$\tilde{D} \cdot 10^9,$ м <sup>2</sup> /с
555	1800	0,5	900	900	0,7
570	1800	0,9	930	900	1,2
590	1800	1,1	–	–	–
600	1800	2,3	–	–	–
620	1800	3,4			
640	1800	6,3			

Данные значения хорошо согласуются с результатами, полученными рядом авторов, указанных в монографии [79]. Так, коэффициент взаимодиффузии в жидком растворе *Cu-Al* при 700<sup>0</sup>C составляет  $7,2 \cdot 10^{-9}$ , м<sup>2</sup>/с, а по данным [2] при 640<sup>0</sup>C  $\tilde{D} = 6,3 \cdot 10^{-9}$  м<sup>2</sup>/с.

Экспериментально, а затем и теоретически подтверждено существование линейной зависимости между величиной обратной абсолютной температуре и логарифмом коэффициента самодиффузии. Данная линейная зависимость, выражается Законом Аррениуса:

$$D_i^* = D_{0i}^* \exp(-Q_i^* / RT) \quad (1.14)$$

где  $D_{0i}^*$  – предэкспоненциальный множитель,  $Q_i^*$  – энергия активации самодиффузии для  $i$ -го компонента.

Но для вычисления коэффициентов взаимодиффузии формула (1.14) может дать ошибочные результаты, так как вклад в энергию активации термодинамического множителя может быть значительным в зависимости от термодинамических свойств системы.

Однако в интервале температур  $\Delta T < 200 \div 300 \text{K}$  для диффузии в жидких растворах, этот вклад в энергию активации можно не учитывать в виду малости ее величины [75].

Таким образом, при незначительном отклонении термодинамических свойств от регулярного раствора и при выполнении условия  $\Delta T < 200 \div 300 \text{K}$  можно ожидать что, зависимости  $\ln \tilde{D}$  от величины обратной абсолютной температуры будут линейными.

Пользуясь данными из таблицы 1.2 была оценён логарифм коэффициента взаимодиффузии для системы *Cu-Al* (см. рисунок 1.3). Из рисунка 1.3 видно что, зависимость логарифма  $\tilde{D}$  от  $1/T$  представляет собой прямую. Рассматривая эту зависимость не трудно оценить энергию активации и предэкспоненциальный член в уравнении (1.14).

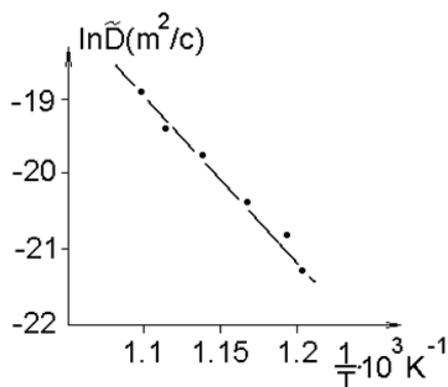


Рисунок 1.3. Температурная зависимость коэффициента взаимодиффузии

Результаты, полученные в данной работе, будут полезными для практики, а именно при получении конструкционных материалов и в процессах пайки, сварки.

В работе [80] изучалось контактное плавление *Cu-Al* и образование интерметаллических фаз.

Выявлено, что количество слоев, характер их возникновения, толщина и состав зависят от того имеются ли естественные диффузионные барьеры на поверхности исходных материалов. Предполагается, что процессом

контактного плавления можно управлять, если искусственно создавать диффузионные барьеры.

Исходные образцы готовились следующим образом. В тигель с расплавленным при 700°C алюминием АД1 опускали механически зачищенный и химически протравленный кусочек меди марки М1 и подвергали охлаждению на холодной плите. Дальнейший отжиг проводился в интервале температур 530–630°C в изохронном режиме в течение 30 мин. Процесс охлаждения производили тремя различными способами – закалкой в воде, охлаждение вместе с печью и охлаждением тигля на стальной плите. Полученные образцы разрезались пополам и поверхности срезов шлифовали, полировали и подвергали химическому травлению. Для изучения образцов применялись следующие методы исследования: растровая электронная микроскопия (РЭМ), рентгеноструктурный анализ (РСА), металлография, элементный анализ и измерение микротвердости.

Металлографические и рентгеноструктурные исследования полученных образцов, проведенные до отжига, показали, что они состоят из меди и алюминия и в контактной области не наблюдается интерметаллидных зон. Температурный интервал в котором проводился отжиг образцов был выбран экспериментально. Так при температуре ниже 530°C и длительности опыта до 2-х часов практически никаких изменений в контактной области не наблюдалось, а при температуре выше 630°C процесс контактного плавления ускорялся настолько, что становился неконтролируемым.

Анализ результатов проведенных экспериментальных исследований, методами металлографии и РЭМ, позволил сделать следующие выводы.

Во-первых, число, состав и толщина образующихся слоев, зависят от чистоты контактирующих поверхностей металлов, которую добиться бывает довольно трудно. Если естественные окислы и карбиды в зоне контакта незначительны, то диффузия меди в алюминий и дальнейшее плавление при температуре выше эвтектической, проходит с образованием только промежуточного слоя, состоящего из  $\theta$ -фазы. С ростом пограничного слоя в

сторону меди в рекристаллизованных областях наблюдаются, крупноблочные включения  $\theta$ -фазы (рисунок 1.4 а, б). А в случае когда зона контакта покрыта поверхностными окислами и карбидами, процесс образования слоев идет существенно медленнее и проявляется ряд промежуточных интерметаллидных фаз и со стороны алюминия и со стороны меди (рисунок 1.4 а,б). Основу полученного расплава составляет  $\theta$ -фазы с игловидными включениями  $\eta_2$ -фазы.

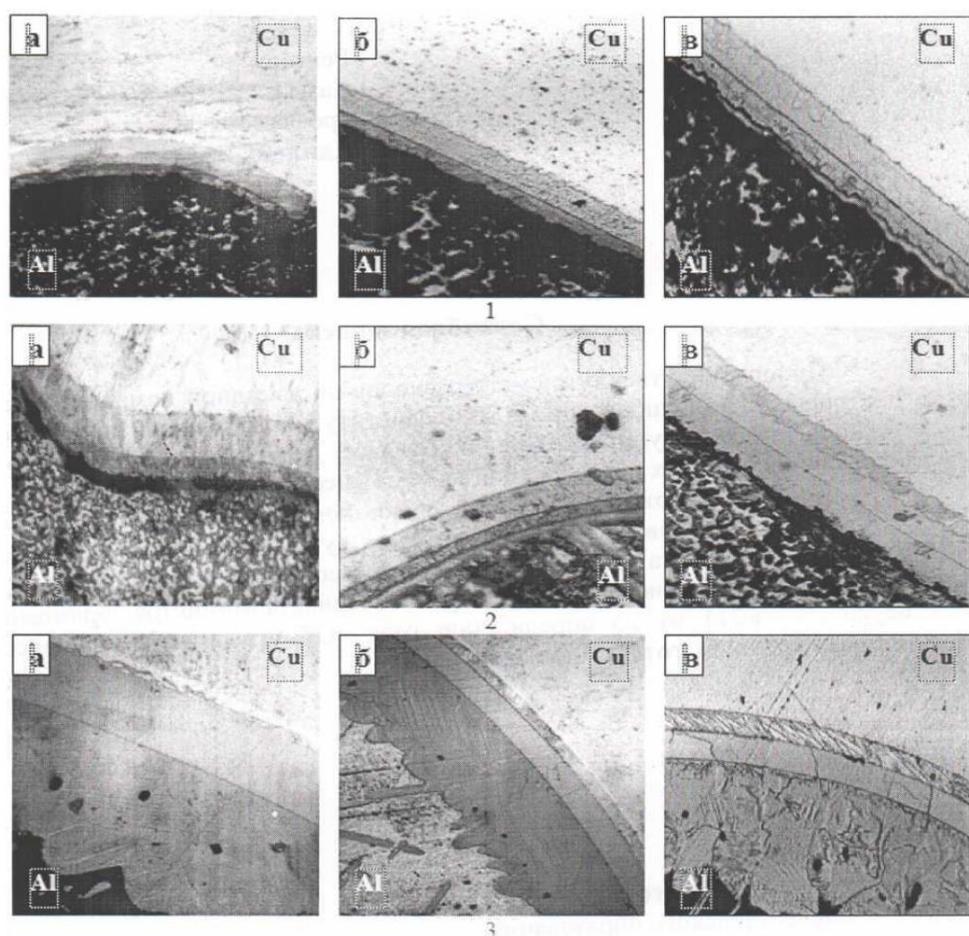


Рисунок 1.4. Снимки сечений образцов Al-Cu после отжига при 530°С (1), 550°С (2), и 630°С (3) при охлаждении вместе с печью (а), на плите (б) и в воде (в), (1а -3а) – х 500; 3б – х 400; 3в – х 200.

Если даже повышать температуру нагрева и время выдержки, то граница контакта все равно остается на месте, а динамика процесса выражается в том, что увеличивается ширина полученных слоев.

Еще одной особенностью является то что, при температурах выше  $550^{\circ}\text{C}$  после закалки и при  $630^{\circ}\text{C}$  после охлаждения на холодной плите со стороны меди появляется дополнительный слой, состоящий из  $\text{Cu}_4\text{Al}$ . А при охлаждении образцов вместе с печью данный дополнительный слой не образуется. Это свидетельствует о том, что данная фаза имеет порог температуры при которой она образуется и является метастабильной.

На рисунке 1.5 цифрами отмечены участки, которые подвергались элементному анализу образований. Рентгеноструктурные исследования показали, что в исходных образцах присутствует  $\theta$ -фаза, хотя и в малых количествах. В процессе повышения температуры отжига количество этой фазы увеличивается, пока весь образец не переходит в расплав. Так же замечено, что количественное соотношение меди и алюминия влияет на общий состав полученного сплава.

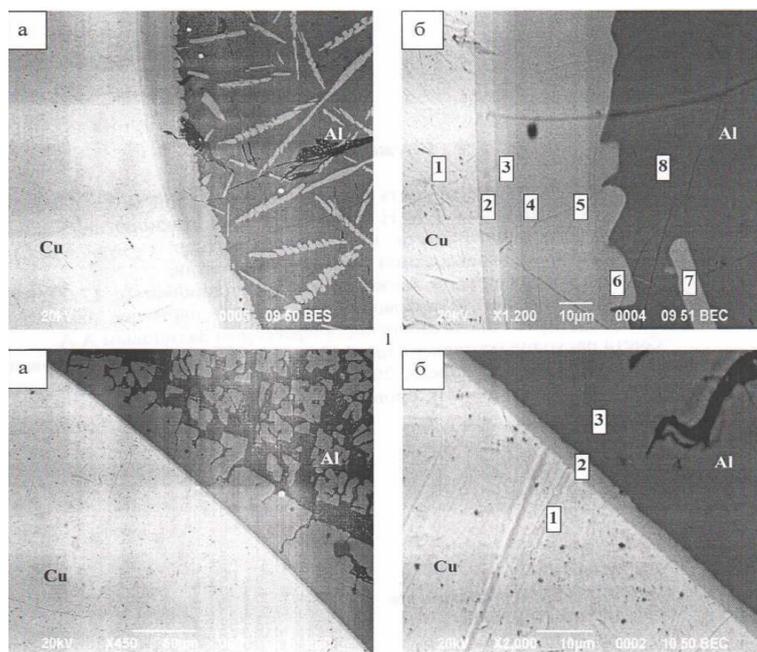


Рисунок 1.5. Снимки РЭМ системы Cu-Al после отжига при  $630^{\circ}\text{C}$  с различным увеличением (а и б) для разных участков контакта: 1 – без диффузионного барьера, 2 – с барьером.



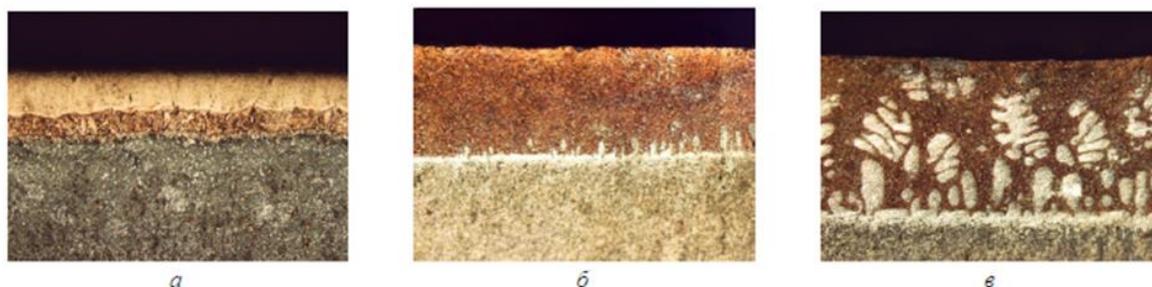


Рисунок 1.7. Микроструктура ЗВ после ТО при 560 °С в течение 5 (а)  $\times 200$ , 10 (б) и 20 мин (в)  $\times 100$ .

Дальнейшее увеличение времени отжига для изученного температурного диапазона ведет к росту толщины зоны взаимодействия и увеличению концентрации  $Cu$ . Возрастание температуры отжига изучаемых образцов приводит к увеличению твердости полученного покрытия и к образованию более мелкой структуры.

### 1.5. Взаимодействие в низкоразмерных системах Cu/Al

Композиционные материалы, полученные методом контактного плавления при спекании микро-, нано порошков  $Cu/Al$  могут найти применение в качестве теплопроводов в высокочастотных транзисторах и диодах.

Для изучения характера спекания образцы брались в равных частях в виде медного и алюминиевого порошков. Далее образцы в течение двадцати минут подвергались спеканию при температуре 560°С. Затем полученные образцы подвергали рентгенофазовому анализу (рисунок 1.8).

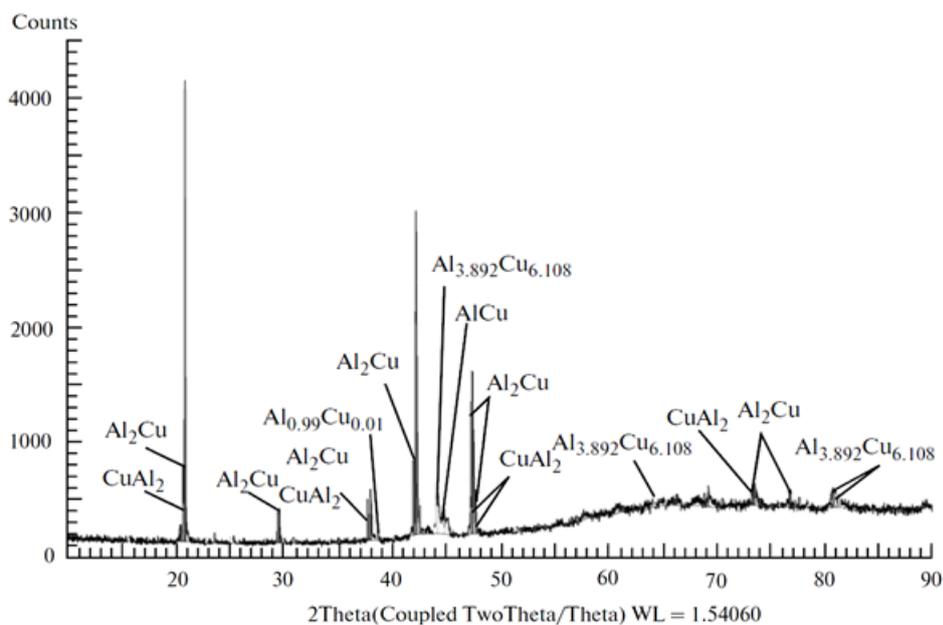


Рисунок 1.8. Диаграмма рентгенофазового анализа исследуемого образца

Из рисунка 1.8 видно, что в процессе КП образовались фазы  $Cu_nAl_m$ . Как видно из рентгенограммы большую долю составляет интерметаллическая фаза  $Al_2Cu$ .

Методами растровой электронной микроскопии образцы подвергались структурному анализу, результаты которых можно видеть на рисунке 1.9. На данной микрофотографии видно образование композиционного материала с взаимно проникающими фазами.

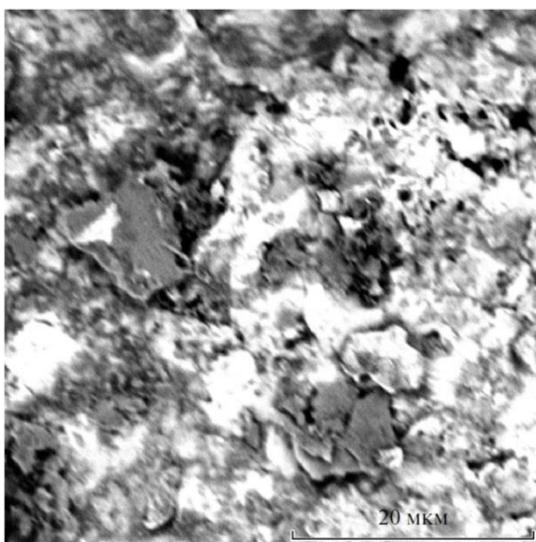


Рисунок 1.9. Микрофотография системы Cu/Al полученной спеканием методом КП при увеличении  $\times 6000$

Результаты полученные авторами [84, 85] говорят о том, что теорию обобщенной среды успешно можно применить к оценке значений величины тепло- и электропроводности микро-, нанокomпозиционных материалов [86, 87].

Ими была получена формула для оценки данных величин:

$$\lambda = \lambda_1 [c^2 + y(1-c)^2 + 2yc(1-c) \cdot (yc + 1-c)^{-1}], \quad (1.15)$$

где  $y = \lambda_2 / \lambda_1$ ,  $\lambda_1, \lambda_2$  – коэффициенты теплопроводности компонентов композиции  $Cu + Al$ .

Из формулы (1.15), учитывая закон Видемана-Франца получили:

$$\rho^{-1} = \rho_1^{-1} [c^2 + y(1-c)^2 + 2yc(1-c) \cdot (yc + 1-c)^{-1}], \quad (1.16)$$

где  $y = \rho_1 / \rho_2$ ,  $\rho_1, \rho_2$  – удельные сопротивления компонентов композиции  $Cu + Al$ , соответственно.  $c = 0.5 + A \cos(\varphi/3)$ ,  $270^\circ \leq \varphi \leq 360^\circ$ , при  $0 \leq m_2 \leq 0.5$ ,  $A = -1$ ,  $\varphi = 29r \cos(1 - 2m_2)$ .

По формулам (1.15), (1.16) были рассчитаны теплопроводность (рисунок 1.10) и эффективное удельное сопротивление  $\rho$  (рисунок 1.11) композиции  $Cu + 50\% Al$ .

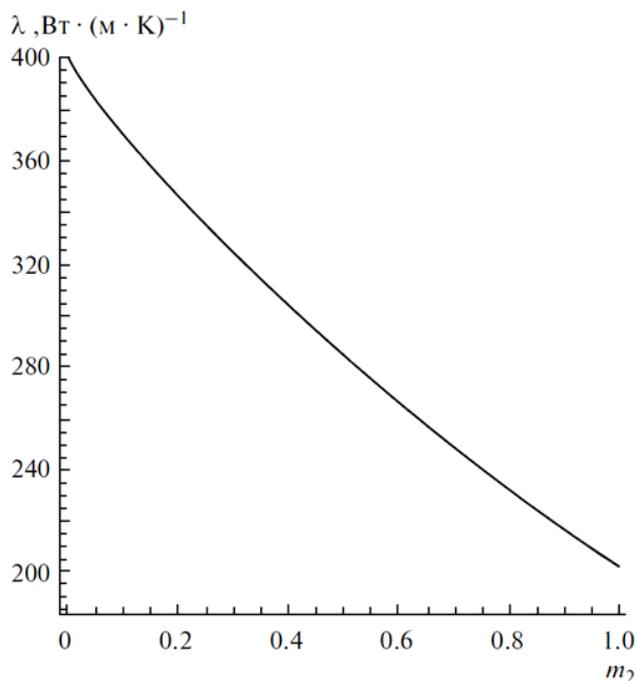


Рисунок 1.10. Зависимость коэффициента теплопроводности  $\lambda$

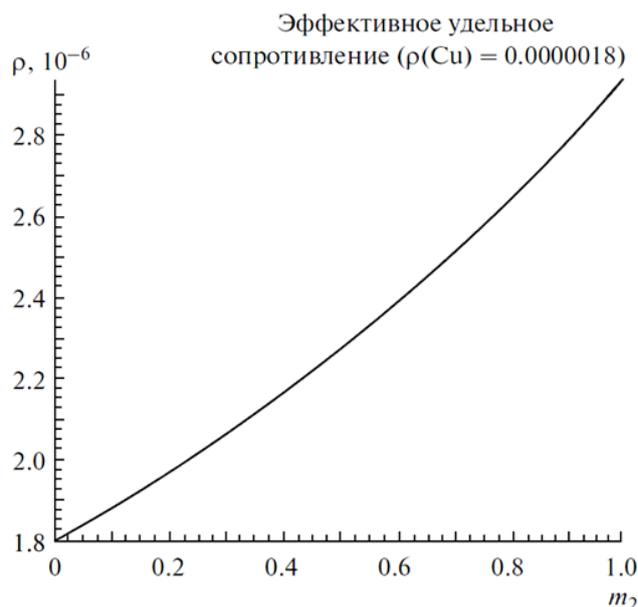


Рисунок 1.11. Зависимость удельного сопротивления  $\rho$

Из рисунка 1.10 можно сделать вывод о том, что добавление алюминия ведет к уменьшению теплопроводности  $\lambda$  и увеличению эффективного удельного сопротивления  $\rho$  микро-, нанокomпозиционного материала  $\text{Cu}+50\% \text{Al}$  (рисунок 1.11).

Необходимо заметить, что определяющую роль в конечной величине теплопроводности и электропереноса для данных композиционных материалов имеют особенности фазообразования контактных прослоек при спекании порошковых материалов. Учет этих факторов проводят в рамках теории протекания композиционного материала  $\text{Cu}/\text{Al}$  от объемной доли наполнителя алюминиевых наночастиц материала.

## 1.6. Контактное плавление нанопленок металлических систем

Приведем современные литературные данные в области контактного плавления нанопленок. Уделено внимание размерным эффектам температуры контактного плавления в зависимости от внешних воздействий.

Авторами [1, 88, 89, 90] изучен процесс КП в дисперсных и тонкопленочных системах. Так, авторы [90] для системы олово-висмут построили диаграмму состояния, изучая двухкомпонентные пленки переменного состава и переменного состояния. Анализируя диаграмму состояния можно заметить смещение эвтектической температуры в сторону более низких температур, что наблюдается при переходе к тонким пленкам.

В работах [91, 92] были получены уравнения описывающие размерный эффект температуры контактного плавления [92]:

$$T_{\text{КП}}(h) = T_{\text{КП}} \exp\left[-\frac{A}{h}\left(1-\frac{1}{x}\right)\right] \quad (1.17)$$

где  $x=h/\delta$ ,  $\delta$  – постоянная Толмена,  $h$  – толщина пленки,  $A=2\sigma\Omega/\lambda$ ,  $\sigma$  – поверхностная энергия эвтектического сплава,  $\Omega$  – атомный объем,  $\lambda$  – теплота контактного плавления.

В работах [93, 94] рассмотрено влияние различных размерных зависимостей поверхностной энергии на размерную зависимость температуры КП. Эксперименты, проведенные в двухслойных металлических пленках, подтверждают, что с уменьшением толщины пленки снижается и температура КП [93, 94].

Заслуживает внимание также, полученная в [95] формула для оценки температуры плавления нанопластин в матрицах:

$$T_m(h)/T_m = 1 - 3c(2 - u - uq)/8, \quad (1.18)$$

где  $T_m(h)$  – температура нанопластины толщиной  $h$ ;  $T_m$  – температура массивного образца;  $c = N_s/N$ ;  $N_s$  – общее число атомов в пленке;  $u$  – параметр межфазного взаимодействия в системе включение – матрица;  $q = E_m/E$  – отношение энергий когезии материалов матрицы и включений.

Экспериментальные исследования показывают, что температура эвтектической точки во всех случаях больше температуры КП и снижается с уменьшением толщины пленок, что можно считать размерным эффектом температуры КП [96].

Так же важным является изучение зависимостей между физико-химическими характеристиками двухслойных пленок и различными параметрами КП [96, 97].

Выявлена зависимость между температурой эвтектики и температурой КП двухслойных пленок (рисунок 1.12) [97].

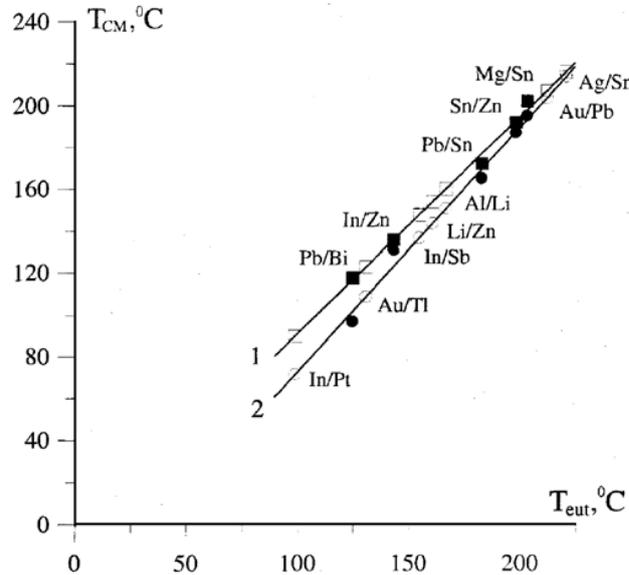


Рисунок 1.12. Зависимости температуры контактного плавления  $T_{КП}$  от температуры эвтектики  $T_{ЭВТ}$  для различных бинарных систем толщиной 250 нм (кривая 1) и 150 нм (кривая 2)

Доказано что, так же как и в массивных металлах между температурой КП двухслойных пленок и разностью работ выхода электрона (РВЭ) имеется явная зависимость (рисунок 1.13). Этот факт говорит о том, что имеет место именно процесс КП.

Структура поверхности пленок была изучена с помощью атомно-силовой микроскопии. Выявлено, что поверхности пленок разрыхлены, однако данное обстоятельство не всегда учитывалось в теории КП. В работе [98] была обнаружена зависимость между разрыхленностью поверхности пленок и температурой КП.

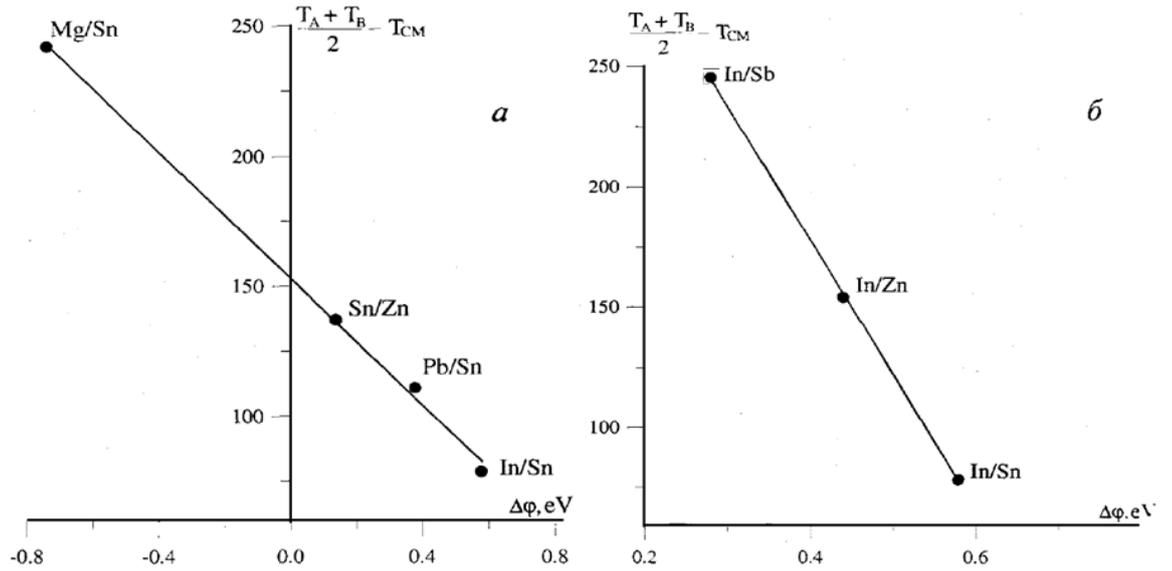


Рисунок 1.13 Зависимость температуры КП от разности работ выхода контактирующих пленок: а) одна из пленок Sn, б) одна из пленок In.

Соответствующее уравнение для зависимости температуры КП двухслойных пленок от толщины будет иметь вид:

$$T_{кп}(h) = T(\infty) \exp\left[-\frac{2\sigma_{12}\Omega}{\lambda h} \left(1 - \frac{\delta}{h}\right)\right] \quad (1.19)$$

где  $T(\infty)$  – эвтектическая температура плавления бинарной металлической системы  $\sigma_{12}$  – поверхностная энергия при  $T=0K$  макроскопической системы;  $\lambda$  – теплота контактного плавления;  $\Omega$  – атомный объем;

$$\delta_T = \frac{1}{2} \left[ (\xi_{II} + 3\xi) \delta + 0,5 |\xi| c \frac{a_0}{\xi_p} s \right] \quad (1.20)$$

$a_0, c$  – некоторые константы;  $\xi_1, \xi_p, \xi$  – параметры, связанные с внутренней и внешней частями отдельных вкладов в поверхностную энергию;  $s$  – линейный параметр.

Авторами [99-104] рассматривалась взаимосвязь между температурой КП наночастиц и нанопленок и внешним давлением, а так же электрическим полем. В работе [99] показано, что увеличение температуры КП наноструктур

не зависит от направления внешнего электрического поля, однако размерных эффектов не наблюдается.

Температура КП и внешнее электромагнитное поле связаны следующим образом:

$$T_{\text{кп}}(h) = T(\infty) \exp \left\{ \frac{\Omega}{\lambda} \left[ \left( \frac{E^2}{8\pi} + \frac{H^2}{8\pi} \right) - \frac{2\sigma_{12}}{h} \left( 1 - \frac{\sigma_T}{h} \right) \right] \right\}, \quad (1.21)$$

где  $E$  – напряженность электрического поля,  $H$  – напряженность магнитного поля соответственно.

В работах [105, 106] установлено, что напряженность поля  $2.5 \sim 5 \cdot 10^4$  В/см тормозит образование новой фазы и вызывает замедление процесса КП.

Авторами [100-103] рассмотрена зависимость процессов контактного плавления (КП) металлических систем от высокого всестороннего давления. Однозначной зависимости во всем диапазоне давлений выявлено не было [103].

Зависимость температуры КП от давления в микро- и наноразмерных образцах практически не изучено. Однако такие исследования имеют важное практическое значение [107].

Зависимость температуры контактного плавления от шероховатости поверхности пленок и давления  $P$  задается формулой:

$$T_{\text{кп}}(h) = T(\infty) \exp \left\{ \frac{\Omega}{\lambda} \left[ p - \frac{2\sigma_{12}}{h} \left( 1 - \frac{\sigma_T}{h} \right) \right] \right\}, \quad (1.22)$$

Значительное влияние на морфологию пленок, а значит и на параметры КП оказывает нагрев подложек. Используя установку УВН-3М в вакууме  $10^{-2}$  Па на медную подложку, предварительно нагретую до  $200^\circ\text{C}$  напыляли пленку олова (рисунок 1.14).

Из рисунка 1.14 видно образование поликристаллической пленки состоящей из отдельных кристаллов размером  $0.4 - 1$  мкм, что является следствием процессов перекристаллизации. В неотожжённых пленках при уменьшении толщины пленки или размеров микрокристаллов возможны фазовые переходы. В работе [108] обнаружили наличие критической толщины, ниже которой в пленках возможны фазовые превращения. Значение критической толщины вычисляется по формуле:

$$h_{кр} = (\sigma_1 - \sigma_2) / (F_2 - F_1), \quad (1.29)$$

где  $\sigma_1$  – поверхностная энергия, относящаяся к равновесной фазе,  $\sigma_2$  – поверхностная энергия неравновесной фазы, а  $F$  – свободная энергия этих фаз. Оценки  $h_{кр}$  дают  $h_{кр} \sim 10$  нм.

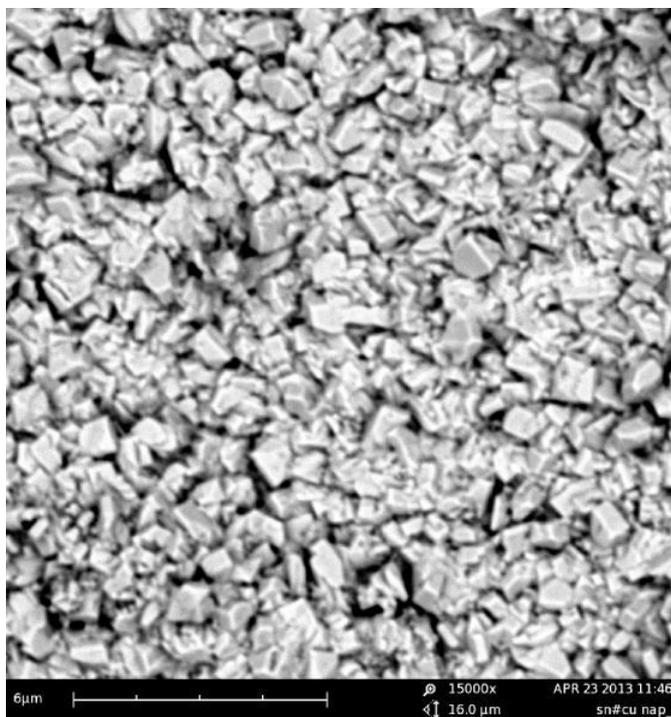


Рисунок 1.14. Микрофотография пленки олова, напыленной на медную подложку,  $\times 15000$ .

Из литературного анализа вытекает:

1. Контактное плавление в системе медь-алюминий изучалась в ряде работ [2, 80, 81, 82, 120, 122], однако ограниченность методики исследований не позволили в полной мере раскрыть механизмы контактного плавления.
2. Авторами публикации [81] экспериментально изучен механизм контактного плавления в системе  $Cu/Al$ . Изучено влияние длительности контактного плавления на структуру, состав и свойства, полученных на поверхности алюминия покрытий, однако механизм КП до конца не выявлен.
3. Авторами [80] исследовалось образование интерметаллидных слоев при контактном плавлении  $Cu/Al$ . Выявлено, что количество слоев, характер их

возникновения, толщина и состав зависят от того имеются ли естественные диффузионные барьеры на поверхности исходных материалов. Предполагается, что процессом контактного плавления можно управлять, если искусственно создавать диффузионные барьеры.

4. Наиболее подробно система медь-алюминий изучалась Темукуевым И.М.[2], однако возможности методики изучения (увеличения масштабов исследования) как и в предыдущих работах, были не достаточны, что ограничивало выявления механизмов КП.

В связи с этим нами была предпринята попытка более глубокого и детального исследования механизма КП в системе медь-алюминий, как в массивных образцах, так и в тонкопленочных системах.

Так как КП в тонкопленочных системах никель-алюминий, никель-олово не изучалось, нами было исследовано фазообразование в этих системах.

В рамках метода функционала электронной плотности в ряде работ предложена методика оценки межфазной энергии на границе металлическая наноструктура – металлическая матрица, с учетом образования переходной контактной прослойки, однако конкретные расчёты не производились в рамках данной модели, поэтому нами предпринималась попытка расчета в рамках МФЭП.

## ГЛАВА 2. МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ КОНТАКТНЫХ ПРОСЛОЕК

### 2.1. Методика подготовки образцов.

Металлы для исследований: медь, алюминий, сплав АМГ-2 и Al-0,4 ат % Li хранились в вакуумном масле.

Контактное плавление проводилось в специальном устройстве, в котором можно проводить эксперименты сразу в трех парах образцов (рисунок 2.1).

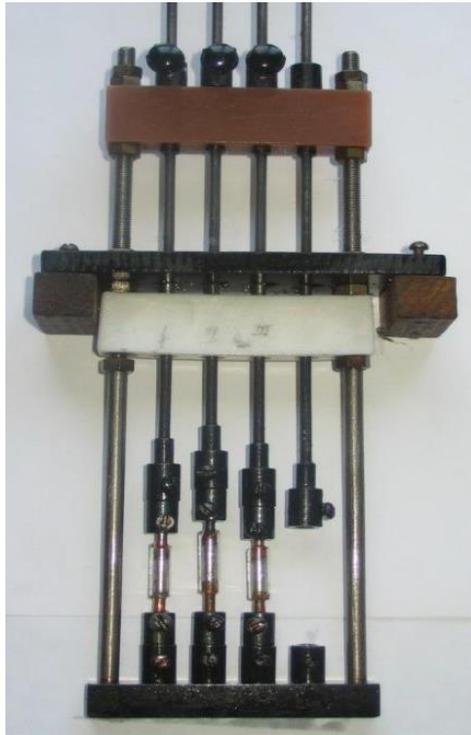


Рисунок 2.1. Устройство для закрепления образцов

Образцы для осуществления КП крепились с помощью специального устройства (см. рисунок 2.1). При исследовании метастабильного КП имеет значение, закреплен ли образец, который находится снизу, в данной установке его можно не фиксировать.

Образцы изготавливались в виде цилиндров диаметром приблизительно 2-3 мм и высотой 12–15 мм. Исследование температуры начала КП требует

тщательной шлифовки и полировки торцов. Соосность образцов достигалась с помощью специальных стеклянных трубочек, внутрь которых помещались образцы.

Для осуществления КП устройство с образцами помещают в термостат, в котором температура поддерживалась в соответствии с требованием опыта с точностью  $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ .

## 2.2. Методика напыления и измерения толщины пленок

В настоящей работе применялось термическое вакуумное напыление (ТВН). Напыление проводилось в вакуумной установке УВН-3М (см. рисунок 2.2., 2.3.).

Количество вещества, испаряемое с единицы площади в 1сек, называется скоростью испарения и вычисляется по формуле:

$$V_{исп} = 0.585 \cdot P_s (-\mu/T)^{1/2} = 6 \cdot 10^{-4} (\mu/T)^{1/2} \quad (2.1)$$

где  $V_{исп}$  - скорость испарения, г/см<sup>2</sup> сек;  $P_s$  - давление насыщенного пара,  $1.33 \cdot 10^{\circ}$  Па;  $\mu$  - молярная масса испаряемого вещества, г/моль;  $T$  - температура испарения вещества, К.

Чтобы уменьшить действие остаточных газов на свойства пленки и увеличить скорость испарения при напылении пленок, испаряемые вещества нагревают выше температуры испарения.

На процесс образования пленки оказывает существенное влияние состояние поверхности подложки, а также молекулы остаточных газов.



Рисунок 2.2. Установка УВМ-3М для напыления тонких металлических пленок на диэлектрические подложки.

В вакуумной системе остаточными газами являются  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ . Между этими газами и частицами паров напыляемого материала могут проходить химические реакции. Однако так как в пространстве источник-подложка длина свободного пробега достаточно велика, то протекание таких химических реакций маловероятно. Остаточный газ, взаимодействуя с напыленным металлом, вызывает окисление. Оксидный слой, образующийся на границе пленка-подложка, улучшает адгезию пленки. Поэтому лучшей адгезией обладают пленки, которые окисляются лучше (хром, железо, титан), в отличие от пленок, которые плохо поддаются окислению (золото, серебро, никель и др.).



Рисунок 2.3. Внутреннее пространство напылительной установки.

К преимуществу метода ТВН можно отнести то, что пленки получают в высоком вакууме, и поэтому пленка подвергается минимальной загрязненности.

В методе ТВН важно чтобы:

1. Напыление было свободным.
2. Пленку, однородную на большей поверхности подложки можно получить при напылении с постоянной скоростью на равномерно нагретые подложки.

### **Назначение и конструкция испарителей**

К физико-химическим свойствам испаряемых материалов, влияющим на выбор типа испарителя, относятся прежде всего: упругость пара и диссоциация при рабочих температурах, температура эффективного распыления, химическая активность, фазовое состояние при испарении (жидкое или твердое), снашиваемость материала испарителя, адсорбционная способность к газам и парам и др.

На выбор конструкции испарителя в основном влияют такие параметры покрытий, как толщина, площадь, конфигурация поверхности металлизации, степень чистоты напыляемого слоя и т.д.

Для получения небольших по площади покрытий толщиной менее 3 мкм могут с успехом применяться обычные резистивные испарители. По способу изготовления такие испарители подразделяют на проволочные и ленточные. Наиболее универсальным является испаритель с выпрессованным в центре углублением, что позволяет загружать испаряемый материал в любом виде, который и применялся чтобы скомпенсировать деформацию испарителя при высоких температурах.

В установке использовался молибденовый испаритель, температуру которого контролировали платино-платинородиевой термопарой. Пленки алюминия и меди напылялись при температуре испарителя 1050-1150°C на стеклянные подложки марки С-8 нагретые до температуры 100°C и 200°C.

Стеклянные подложки подвергались тщательной очистке для того чтобы обеспечить хорошие показатели адгезии пленок к подложкам. Процесс очистки включал в себя промывку и кипячение в растворах поверхностно активных веществ и дистиллированной воде, а также обработку парами изопропилового спирта.

На микроинтерферометре Линника МИИ-4 проводились измерения толщины пленок от 100 до 800 нм.

Глубина канавок в пленке оценивается с помощью винтового окулярного микрометра.

При работе с белым светом глубина царапины определяется по формуле:

$$H = 0.27 \cdot \Delta N \text{ [мкм]} \quad (2.2)$$

Высота неровностей  $H$  вычислялась по формуле 2.3.

$$H = 0.27 \frac{N_3 - N_4}{N_1 - N_2} n, \quad (2.3)$$

где  $N_1$  – расстояние между полосами в первом отсчете;

$N_2$  – расстояние между полосами в во втором отсчете;

$N_3, N_4$  – первый и второй отсчет при измерении значения изгиба полосы соответственно;

$n$  – число промежутков между полосами.

### 2.3. Методика проведения рентгенофазового анализа

Состав в сплавах изучался рентгенофлуоресцентным методом на спектрометре ARL ADVANT'X, на котором можно определять до 84 химических элементов.

В данном спектрометре используется «бесшестереночный» гониометр, с помощью которого можно выполнить количественный анализ любого элемента от *Be* до *U*.

Рентгенофазовый анализ сплавов проводили с помощью дифрактометра ДРОН-6.0, с использованием медного  $K_{\alpha}$ -излучения с длиной волны 1.54051 Å.

Рентгенограммы расшифровывали с использованием картотеки эталонных образцов (PDWIN)

Для рентгенофазового анализа также использовался рентгеновский дифрактометр D2 PHASER. Это современный настольный рентгеновский дифрактометр, предназначенный для качественного и количественного фазового анализа. D2 PHASER оснащен встроенным персональным компьютером и монитором. Новое, простое в использовании, программное обеспечение DIFFRAC.SUITE позволяет быстро и просто выполнять измерения и получать результат. Благодаря линейному детектору LYNXEYE™, можно получать достоверные данные с высокой скоростью.

Таблица 2.1. Технические характеристики дифрактометра D2 PHASER

Геометрия	Theta/Theta
Максимальный угловой диапазон	-3 ... 160 ° 2Theta (в зависимости от детектора)
Точность определения положения пика	$\pm 0.02^\circ$ во всем измерительном диапазоне
Минимальная ширина пика (FWHM)	< 0.05"
Юстировка	Не требуется, настроен на предприятии-изготовителе
Материалы анода	Cr / Co / Cu, стандартная керамическая отпаянная рентгеновская трубка
Рентгеновский генератор	30 кВ/10 мА
Детектор	Линейный детектор LYNXEYE
Конструкция прибора	Портативный, настольный
Размеры	61×60×70 см (высота × ширина × глубина)
Вес	95 кг
Электропитание	90-250 В
Внешнее водяное охлаждение	Не требуется
Компьютер	Встроенный. Возможен дополнительный ПК, подключенный к интерфейсу LAN
Интерфейсы	2 × USB и 1 × LAN

## 2.4. Методика исследования структуры поверхности тонких пленок с помощью атомно-силовой микроскопии

Морфология поверхности пленок изучалась с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) «SOLVERNEXT».

Изучение морфологии поверхности проводится путем регистрации отклонения консоли микроскопа в результате действия сил межатомного взаимодействия в зазоре зонд–подложка, что связано с контактом зонда микроскопа с исследуемой поверхностью. В случае же опасности повреждения поверхности используется бесконтактный режим; зазор составляет от 5 до 15 нм.



Рисунок 2.4. Атомно-силовой микроскоп марки «SOLVER NEXT»

В нашем случае, при изучении морфологии поверхности тонких двухслойных металлических пленок, напыленных на стекла марки С-8 исследование АСМ проводилось в полуконтактном режиме на установке SOLVER NEXT (см. рисунок 2.4), на воздухе. При этом использовались кантилеверы NSG-10 с резонансной частотой 250 кГц, радиусом кривизны острия  $\leq 10$  нм и высотой от 14 до 16 мкм.

## 2.5. Применение растровой электронной микроскопии при изучении морфологии контактных прослоек

Анализ фазообразования в контактных прослойках исследуемых систем использовали растрово-электронный микроскопа PHENOMG2 Pure, внешний вид которого показан на рисунке 2.5.



Рисунок 2.5. Растровый электронный микроскоп «PHENOM».

Электронно-оптический режим позволяет получать увеличение от 250 до 15000 раз и разрешением 20 нм; хранение информации осуществляется на носитель USB 2.0 Flash Drive; формат изображения можно выбрать JPEG, TIFF или BMP; размер образца не должен превышать 25×30 мм.

После загрузки образца микроскоп переводится в оптический режим.

Оптическая камера активируется и на экране монитора, в основном окне появляется увеличенное изображение части образца, которое полностью отображается в обзорном окне оптического режима.

Изучение контактных прослоек проводилось с помощью растрового электронного микроскопа PHENOMG2 Pure с электронной пушкой и электронной колонной, функция которой состоит в формировании острофокусированного электронного зонда средних энергий на поверхности образца. Прибор оснащен вакуумной системой. При взаимодействии зонда с

объектом возникают несколько видов излучений, каждое из которых может быть преобразовано в электрический сигнал.

### ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ КП В СИСТЕМЕ МЕДЬ-АЛЮМИНИЙ, НИКЕЛЬ-АЛЮМИНИЙ, НИКЕЛЬ-ОЛОВО

#### 3.1. Исследование механизма КП в системе медь – чистый алюминий.

Образцы для опыта брали в виде цилиндров диаметром 5 мм из меди и алюминия технической чистоты. Контактное плавление системы медь-алюминий проводили в вакууме  $10^{-2}$  Па при температуре  $570^{\circ}\text{C}$  в течение 30 минут [15]. Полученная контактная прослойка получилась весьма хрупкой, а ширина ее составила 0.3 мм.

На рисунке 3.1 схематически изображен продольный шлиф контактной прослойки с выделением соответствующих зон.

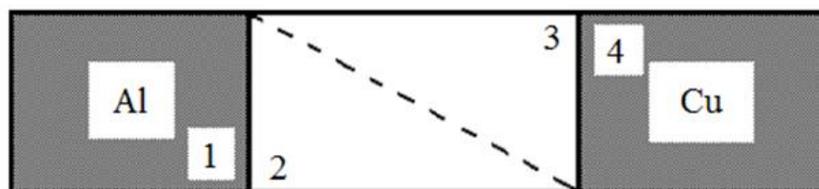


Рисунок 3.1. Схематическая структура шлифа контактной прослойки: 1 - алюминий, 2 - контактная прослойка, прилегающая к алюминию, 3 - контактная прослойка, прилегающая к меди, 4 - чистая медь.

Для изучения структуры поверхности контактной прослойки, вдоль пунктирной линии, осуществлялся скол образца. На растрово-электронном микроскопе «PHENOMG2 Pure» при увеличении в диапазоне от 500 до  $15 \cdot 10^3$  раз рассматривалась область контактной прослойки. Исследование контактной прослойки проводилось сначала для чистого алюминия, затем рассматривалась непосредственно контактная прослойка и далее медь [109, 110].

На рисунке 3.2 изображена область контактной прослойки системы медь-алюминий (переходная зона 2–3). На данной микрофотографии отчетливо видна граница раздела образованная двумя различными структурами твердого раствора (ТР) медь-алюминий.



Рисунок 3.2. Микрофотография границы раздела двух разнородных фаз в контактной прослойке Al–Cu. Увеличение  $\times 560$  раз.

На рисунке 3.3 *а, б, в* можно видеть микрофотографии контактной области ближе к чистому алюминию, которая расположена слева от границы раздела (на рисунках 3.2 и 3.3 – область 2).

На рисунке 3.3 *б, в* показаны микроскопические фазы сферической формы, рентгенофазовый анализ которых показал что это фазы  $CuAl_2$ . Размер фазовых выделений оказался приблизительно равным 10–14 мкм, а диаметр зерен из которых состоит данная фаза, оказалась порядка 1–2 мкм. На рисунке 3.3*в* четко прослеживается поликристаллическая структура образовавшейся фазы.

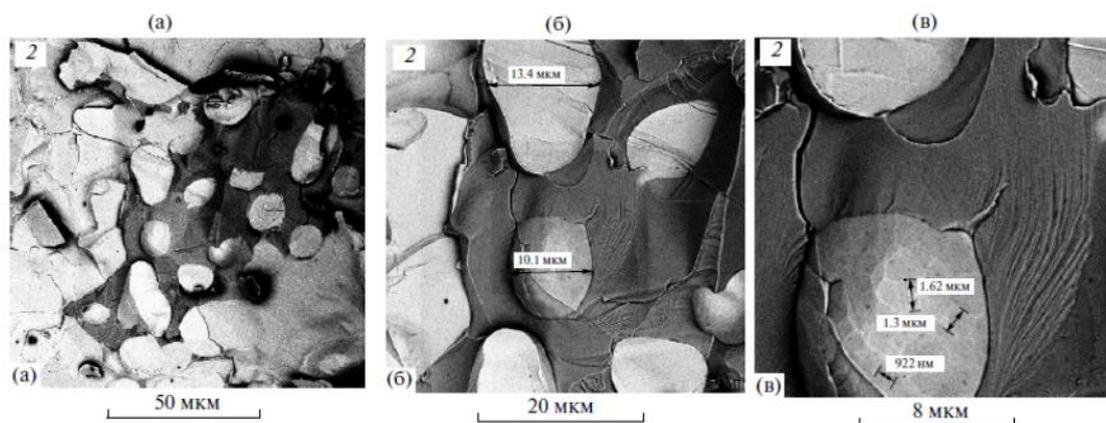


Рисунок 3.3. Микрофотографии области с зернами при разном увеличении:  $\times 2050$ (а);  $\times 5600$  (б);  $\times 13000$  (в).

На рисунке 3.4 *а, б* показаны микрофотографии контактной прослойки прилегающей к чистой меди, которая расположена справа от границы раздела (область 3 на рисунке 3.1 и 3.2). На данных микрофотографиях можно наблюдать стержнеобразные включения чистого алюминия с четкими границами. Причем в исследуемой зоне фаза алюминия представляет собой нитевидные включения протяженность которых лежит в пределах от 50 до 200 мкм, а ширина примерно равна 10 мкм [111, 112].

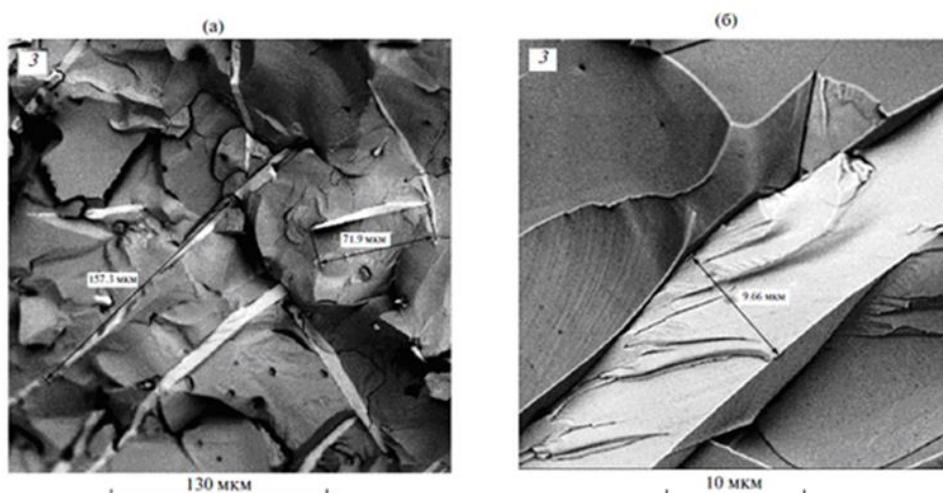


Рисунок 3.4. Микрофотография зоны на контактной прослойке Al–Cu с линейчатой структурой при разном увеличении:  $\times 900$  (а);  $\times 7600$  (б),  $T_{\text{кп}} < T_{\text{эв}}$ ,

Изучение механизма контактного плавления в системе медь-алюминий для массивных образцов осуществляли посредством взаимодействия меди и алюминия, взятых в виде цилиндриков диаметром 5 мм. Температура контакта повышалась до эвтектической равной 548°C, при которой образец находился в течение двадцати минут. Далее образец исследовался на растрово-электронном микроскопе PHENOMG2 Pure.

На рисунке 3.5 показано изображение шлифа протяженностью ~ 12.8 мкм полученной в течение двадцати минут, что позволило оценить скорость контактного плавления по формуле:

$$\langle v \rangle = \langle \delta \rangle / t, \quad (3.1)$$

которая оказалась равной  $1,42 \cdot 10^{-8}$  м/с.

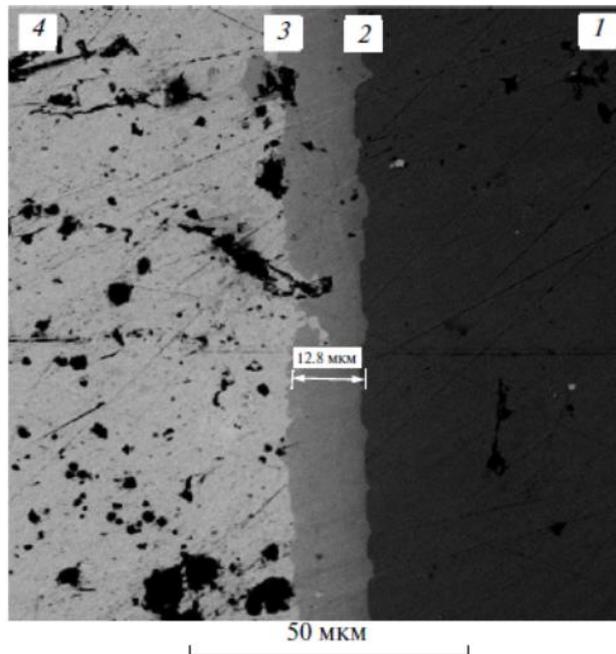


Рисунок 3.5. Микрофотография контактной прослойки системы Al-Cu, полученная с помощью микроскопа «Phenom» при увеличении  $\times 2150$ .

### 3.2. Кинетика контактного плавления и фазообразование в контактных прослойках системы Cu–АМГ-2 и Cu–Al-0,4 ат % Li

Далее изучалась кинетика КП и фазообразования в контактных прослойках в системе медь-алюминий (CuAl) марки АМГ-2 [113, 114, 115].

Результаты исследований показаны на рисунках 3.6.-3.10. Проанализируем более подробно микрофотографии шлифов экспериментально полученных контактных прослоек.

На рисунке 3.6 приводится микроструктура шлифа контактной прослойки Cu–АМГ-2 полученной в течение двадцати минут

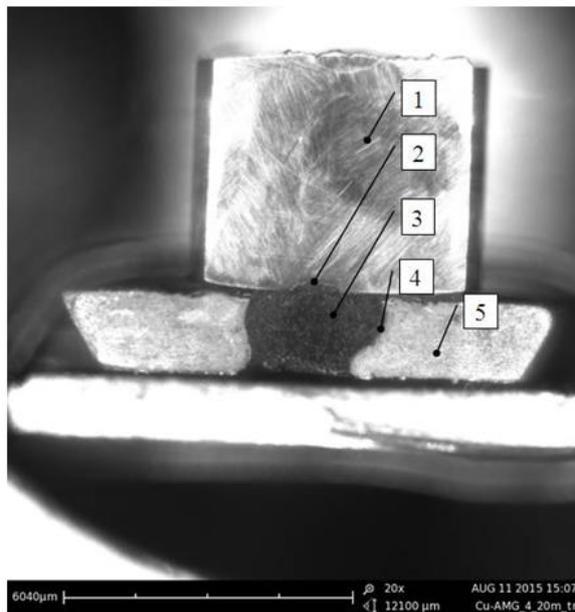


Рисунок 3.6. – Фотография продольного шлифа КП меди с АМГ-2  $\times 20$ .

Из рисунка 3.6 видно, что пластина из АМГ-2 (толщиной – 2 мм) полностью проплавляется (зона 3) в результате КП.

На рисунке 3.7 изображена переходная зона 2 между медью (зона 1) и АМГ-2 (зона 3). Толщина данной зоны лежит в пределах от 120 до 220 мкм.

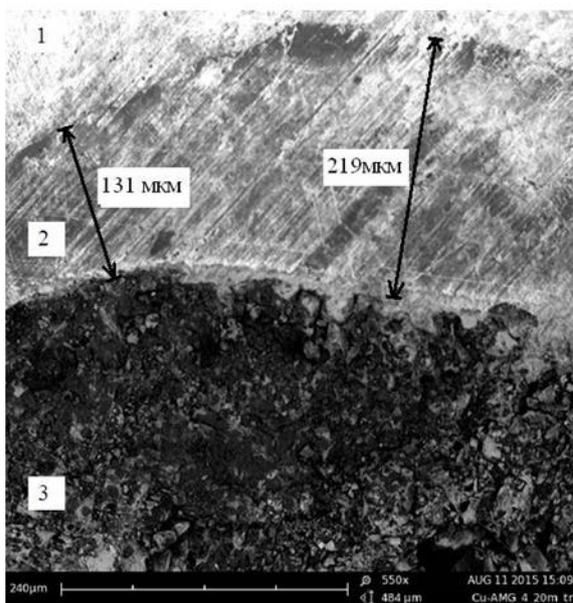


Рисунок 3.7. Фотография переходных зон в контакте меди с АМГ-2.  $\times 550$ .

На рисунке 3.8 можно увидеть микрофотографию зоны 3 в увеличенном масштабе. На ней четко просматривается пластинчатая структура.



Рисунок 3.8. – Фотография зоны 3.  $\times 17000$ .

Переходную зону между пластиной АМГ-2 (зона 5) и зоной 3 можно рассмотреть на микрофотографии (рисунок 3.9). Толщина переходной зоны  $\sim 98$  мкм.

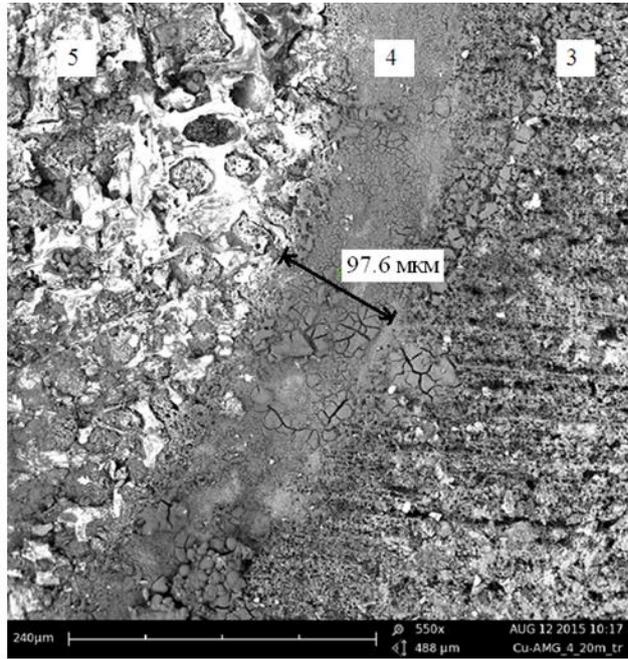


Рисунок 3.9. – Микрофотография переходной зоны 4 между зоной 3 и пластиной АМГ-2.  $\times 550$ .

Эта же зона, но на другом участке показана на рисунке 3.10. Между зоной 3 и 4 наблюдается дополнительная разрыхленная переходная зона.

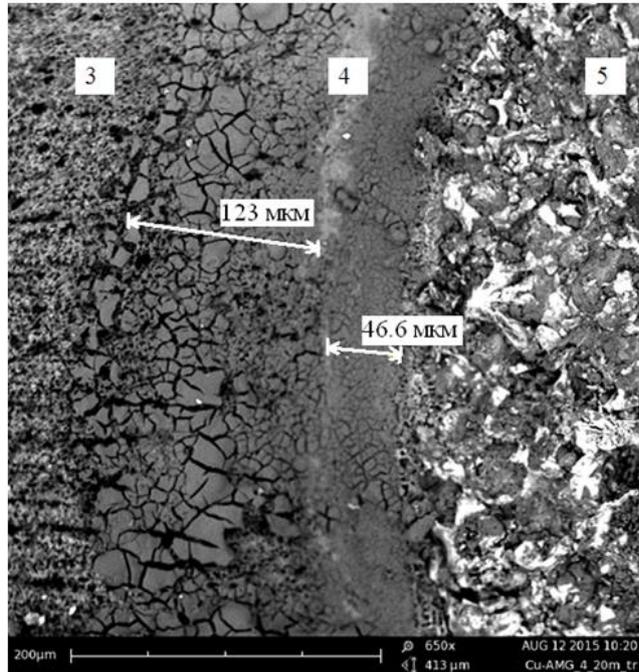


Рисунок 3.10. – Микрофотография переходной зоны.  $\times 650$ .

В переходной зоне 2 идет непосредственно образование интерметаллических соединений  $Al_nCu_m$  в виде микрокристаллов пирамидальной формы. Данные микропирамиды в основании имеют размер порядка  $\sim 2$  мкм.

Скорее всего, интерметаллические соединения  $Al_nCu_m$  являются причиной охрупчивания контактной прослойки, формирующиеся на межфазной границе  $Cu/AMГ-2$ .

Исследование скорости протекания КП в системе  $Cu/AMГ-2$  проводилось на специальных образцах. Нами была получена зависимость толщины  $\delta$  контактной прослойки от времени контактного плавления. Расположение образцов было вертикальным, сначала сверху медь снизу АМГ-2, потом образцы меняли местами. На рисунке 3.11 показана зависимость  $\delta^2$  от времени  $t$ .

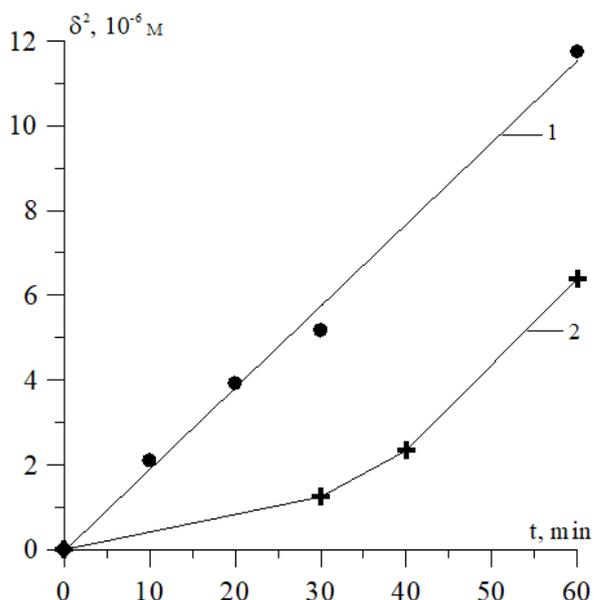


Рисунок 3.11. – Зависимость квадрата толщины контактной прослойки  $\delta^2$  в системе  $Cu/AMГ-2$  в зависимости от времени  $t$ : 1 – медь в системе сверху, 2 – медь снизу.

Из рисунка 3.11 видно, что это линейная зависимость, которая указывает на диффузионный характер КП. Если поменять местами образцы: сверху АМГ-2, снизу *Сu*, то линейная зависимость  $\delta^2(t)$  нарушается (см. рисунок 3.11). Сопоставляя полученные нами данные с данными по кинетике контактного плавления меди с чистым алюминием [110], можно сделать вывод о том, что легирование *Al* может ускорять процесс контактного плавления.

В работе изучено так же фазообразование в контактных прослойках при контактном плавлении меди со сплавом *Al-0,4 ат % Li*.

Соединение медь/*Al-Li* образовавшееся при КП в течение 20 минут является хрупким. При получении разлома в системе медь/*Al-Li* в зоне более близкой к *Al-Li* сплаву наблюдаются эвтектики (см. рисунки 3.12, 3.13) с различной структурой. Морфология разлома со стороны *Сu* характеризуется наличием интерметаллических фаз  $Al_nCu_m$  (рисунок 3.14). Данные интерметаллиды образуются на межфазной границе соединения медь-алюминий. И именно эти интерметаллические фазы являются причиной охрупчивания соединений полученных в процессе контактного плавления.

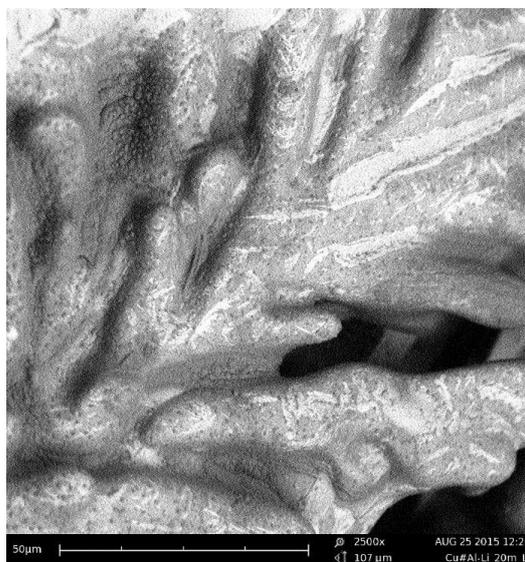


Рисунок 3.12. Микрофотография эвтектики образованной на границе медь/*Al-Li* со стороны *Al-Li* сплава.  $\times 2500$ .

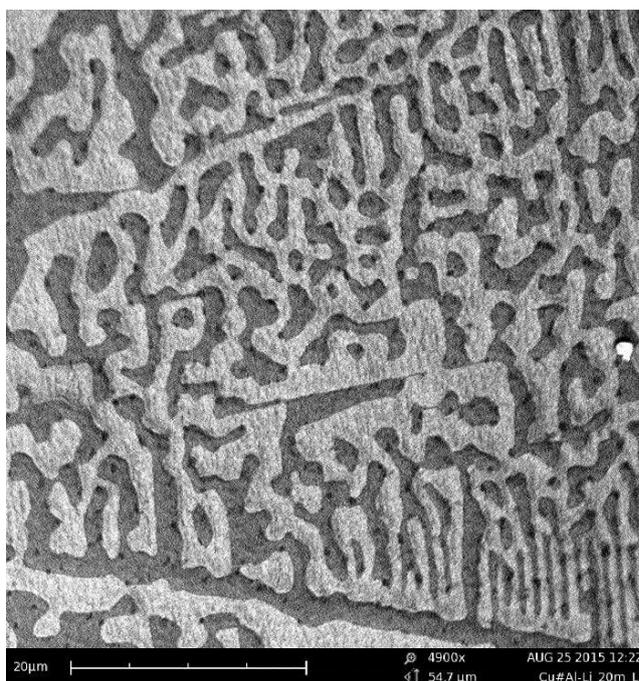


Рисунок 3.13. Микрофотография эвтектики образованной на границе медь/Al-Li со стороны Al-Li сплава.  $\times 4900$ .

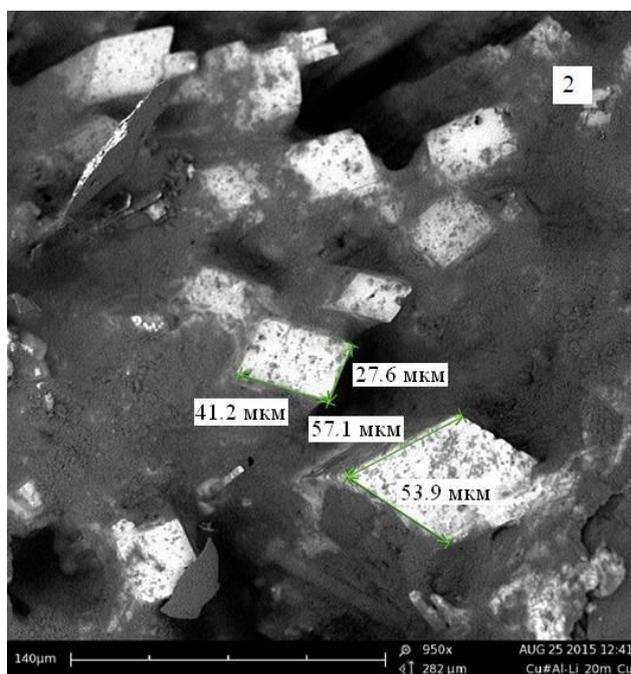


Рисунок 3.14. Микрофотография кристаллических структур образованных на границе медь/Al-Li со стороны меди.  $\times 950$ .

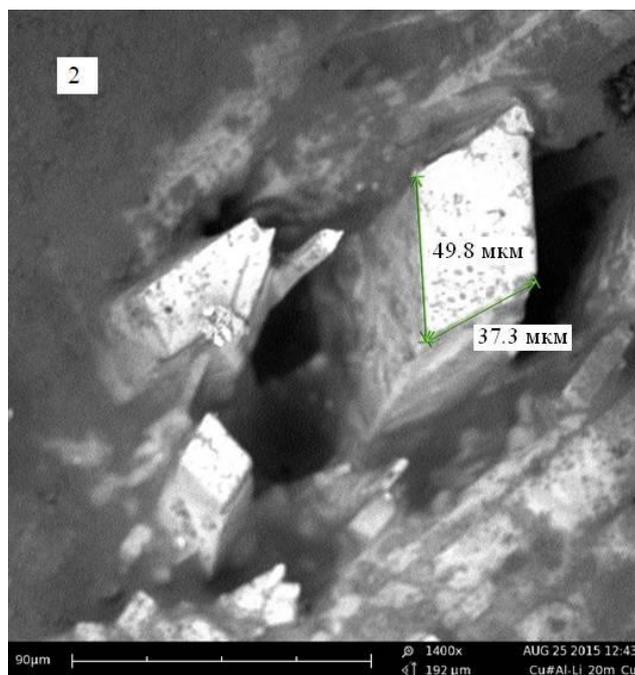


Рисунок 3.15. Микрофотография кристаллических структур образованных на границе медь/Al-Li со стороны меди.  $\times 1400$ .

### 3.3. Влияние внешних воздействий на температуру жидкофазного перехода в контакте между разрыхленными пленками и наночастицами.

В приближении диффузионного механизма [89] было показано [141], что температура контактного плавления уменьшится с уменьшением размеров микрочастицы. Равенство химических потенциалов имеет вид:

$$\mu^{(s)} + \left( \frac{2\sigma}{r} + \frac{\partial\sigma}{\partial r} - P^* \right) \Omega = \mu^{(l)}, \quad (3.2)$$

Используя (3.2) для температуры КП наночастиц можно получить:

$$T_{КП}(r)/T(\infty) = \exp \left\{ -\frac{2\sigma_{12}(\infty)\Omega}{\lambda r} \left( 1 - \frac{\delta_T}{r} \right) \right\} \exp \left\{ \frac{\Omega P^*}{\lambda} \right\}, \quad (3.3)$$

а для на нано пленок:

$$T_{КП}(h)/T(\infty) = \exp \left\{ \frac{\Omega}{\lambda} \left[ P^* - \frac{2\sigma_{12}(\infty)}{h} \left( 1 - \frac{\delta_T}{h} \right) \right] \right\}, \quad (3.4)$$

где  $\sigma$  – межфазная энергия;  $\Omega$  – атомный объем,  $\lambda$  – теплопроводность контактного плавления.

Индексы характеризуют фазы ( $S$  – твердое,  $L$  – жидкое),  $\delta_T$  – аналог постоянной Толмена для разрыхленных наночастиц [101].

Степень разрыхленности  $\delta$ , зависит как от способа приготовления пленки так и от типа металла.

При увеличении толщины пленки фактор разрыхления пленки ( $\delta \sim 1/h$ ) уменьшается, что, как следует из (3.4), должно приводить к росту температуры контактного плавления  $T_{КП}$ .

Как видно из формул (3.3, 3.4), с увеличением давления увеличивается температура контактного плавления разрыхленных нанопленок. На качественном уровне такое поведение  $T_{КП}(P)$  видимо объясняется тем, что сжатие способствует образованию более плотного состояния твердого вещества, что мешает плавлению, т.е. температура плавления растет. Приведенные соотношения (3.3, 3.4) имеют границу применения [89].

Авторами [141-145] изучались нанообъекты погруженные в матрицу второй фазы и то, какое влияние оказывает давление на фазовые переходы. Возможно как понижение, так и повышение температуры плавления.

Имеет смысл рассмотреть эмпирическую связь между величиной радиуса ячейки Вигнера-Зейтца и скоростью КП [153]. Для этого случая можно записать уравнение в виде:

$$\langle v(R) \rangle = \langle v(\infty) \rangle + A r_s^{3\beta} n^{-3\beta} \quad (3.5)$$

В литературе имеются соотношения, которые связывают скорость контактного плавления с остаточным сопротивлением твердого раствора [146], с разностью поверхностных энергий и работ выхода электрона компонентов

твердого раствора [147], предельной растворимостью примесей в твердом растворе [1]. Имеется связь поверхностной энергии и работы выхода электрона металлов с радиусом  $r_s$  ячеек Вигнера-Зейтца [151, 152] например, для РВЭ  $\Phi$  установлено, что  $\Phi = 7,3 \cdot r_s^{3/4}$  (eV), поэтому следует ожидать корреляции между скоростью КП и радиусом ячеек Вигнера-Зейтца  $r_s$ .

Так как с радиусом ВЗ связаны многие физические свойства, например, поверхностное натяжение, РВЭ, статистические обобщенные моменты, растворимость и т.д., то должны наблюдаться корреляции между скоростью КП и разностью поверхностных свойств компонентов твердых растворов, вступающих в КП с металлами.

На рисунке 3.16 приведена скорость КП от разности работ выхода компонентов [147].

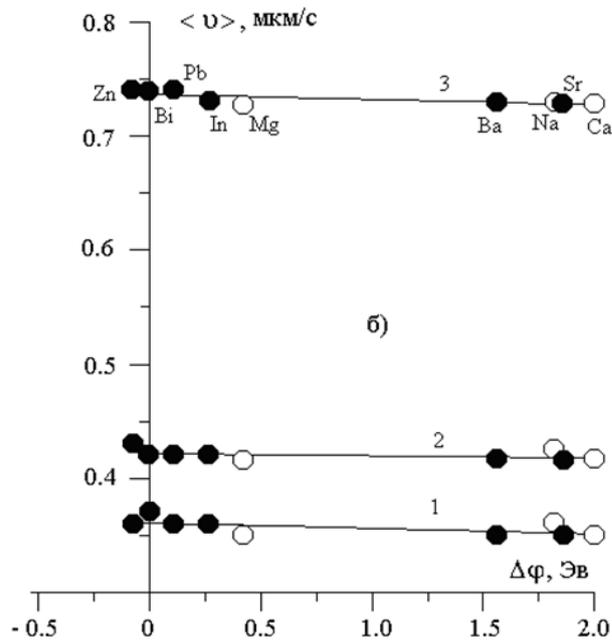


Рисунок 16. Зависимость средней скорости КП от разности работ выхода компонентов.

Из рисунка 3.16 видно, что зависимости  $\langle v_{кп} \rangle$  от  $\Delta\phi$ , близки к линейным. Данный факт указывает на важную роль в процессах контактного плавления именно поверхностных энергетических характеристик компонентов твердых растворов.

### **3.4. Влияние формы и размеров образцов на механизм фазообразования при контактном плавлении**

В работах [148-150] изучалось влияние формы поверхности и размеров контактируемых образцов на кинетику и фазообразование в контактных прослойках в области температур от комнатных до 300-350<sup>0</sup>С. Исследование в этой области температур в литературе принято называть низкотемпературной областью контактного плавления. Однако недостаточно изучено это направление при контактном плавлении в области высоких температур. Данный параграф посвящен исследованию взаимодействия в контакте разнородных высокотемпературных металлов.

Рассмотрим влияние вышеуказанных условий на кинетику и фазообразование контактных прослоек в системе медь-алюминий. Анализ экспериментальных результатов показал, что формы и размер исходных образцов существенным образом влияют на механизм, а значит и на структурообразование контактных прослоек. Как оказалось, эти изменения существенно зависят от местоположения структурных единиц переходных зон.

Таким образом изменение формы и размеров образца является эффективным приемом влияния на механизм КП в системе медь-алюминий, а потому данное направление исследований требуют дальнейшего углубленного изучения.

Эксперимент проводили в нестационарно-диффузионном режиме, т.е. с учетом их плотностей – менее плотный сверху. Исследования проводили в системе *Al/Cu*. Характерно для системы *Al/Cu* наличие в ней химических соединений. В экспериментах использовали металлы *Al* и *Cu* технической чистоты.

Рассмотрим полученные результаты исследований контактного плавления в системе медь-алюминий с заостренным торцом алюминия. Надо заметить, что контактное плавление в данной системе проводили между образцами с плоскими торцевыми поверхностями.

На рисунке 3.17 показана контактная прослойка, которую можно поделить на пять зон (справа чистая медь, слева чистый алюминий). Структуру полученных контактных прослоек исследовали методами РЭМ.

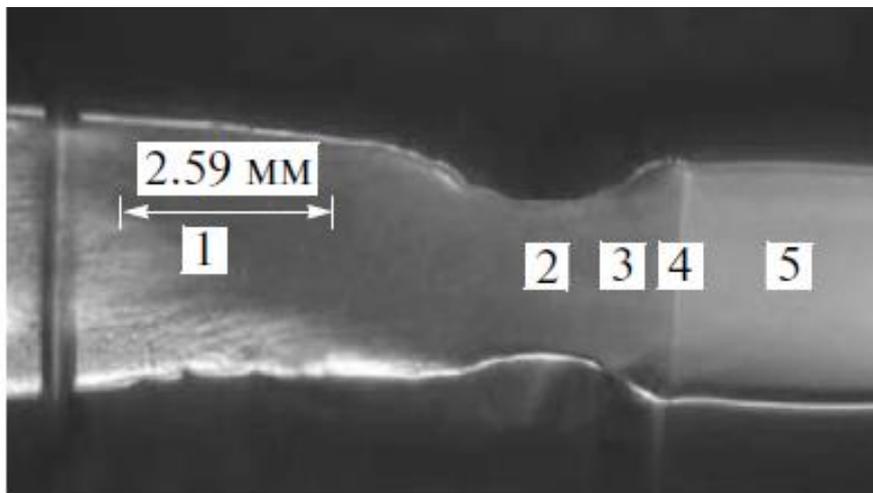


Рисунок 3.17. Фото шлифа контактной прослойки Al–Cu,  $\times 20$ .

На рисунке 3.18 показана зона 1, где отчётливо видны дендриты, размерами  $2.6 \text{ мм} \times 140 \text{ мкм}$ . Ветви дендритов расположены под некоторым углом относительно приданого направления контактной прослойки.

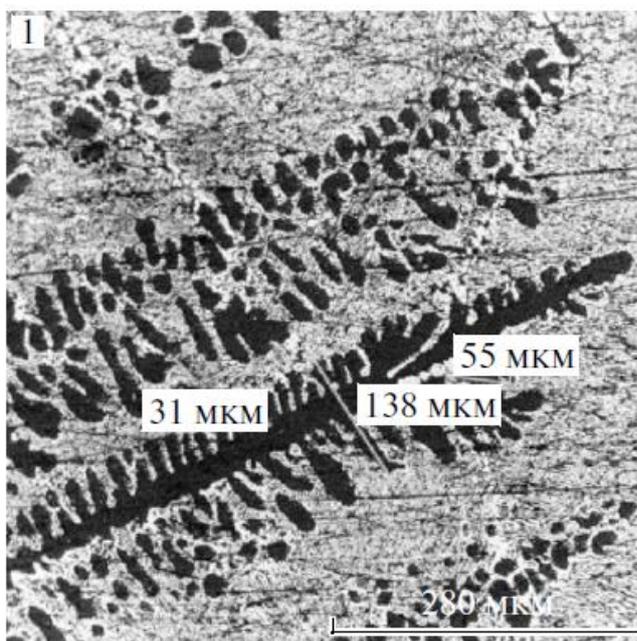


Рисунок 3.18. Микрофотография зоны 1.  $\times 460$ .

На рисунке 3.19 изображена микрофотография структуры зоны 2. Из рисунка 3.19 видна морфология контактной прослойки в виде чередующихся темных и светлых полос, которая отличается от показанной на рисунке 3.18.



Рисунок 3.19. Изображение зоны 2.  $\times 460$ .

На рисунке 3.20, 3.21 показана зона 3, где видна игольчатая структура размерами в длину порядка  $\sim 250\text{--}270$  мкм. Данные образования согласно диаграмме состояния, представляют собой интерметаллическое соединение  $\theta$ .

Игольчатые структуры располагаются под различными углами относительно меди. Рентгенофазовый анализ указывает на образование фаз  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  и  $\text{Al}_{0,0565}\text{Cu}_{0,9434}$ .

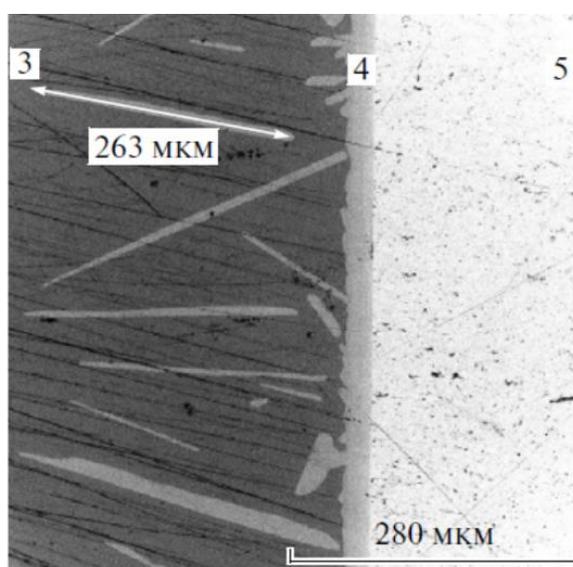


Рисунок 3.20. Микрофотография зон 3–5. С образованием игольчатых структур в зоне 3.  $\times 480$ .

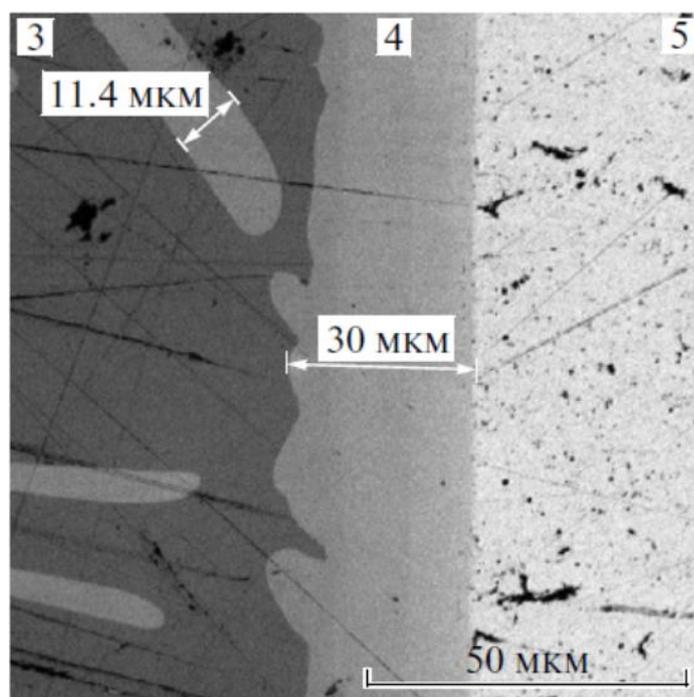


Рисунок 3.21. Микрофотография перехода от зоны 3 к зоне 5.  $\times 2450$ .

Из анализа полученных экспериментальных исследований, наблюдаемые изменения структурных единиц контактных прослоек рассматриваемых систем связано с изменением формы и размеров поверхности контактируемых образцов и могут быть обусловлены:

- различием в смачивании жидкостью контактируемых поверхностей [127];
- изменением концентрационной зависимости элементов в контактных прослойках;
- появлением движений жидкости с различными скоростями и давлениями [128].

### **3.5. Диффузионное взаимодействие в двухслойных пленках медь-алюминий**

Нами в работе [109] с использованием РЭМ были уточнены особенности структуры КП меди с алюминием при температуре  $560^{\circ}\text{C}$ , полученной в

нестационарно-диффузионном режиме. По сравнению с работой [2] нами выявлены особенности фазообразований при КП пленок алюминия с медью.

Авторами [80] изучалось КП в системе *Cu/Al* и образование интерметаллидных слоев. Выявлено, что количество слоев, характер их возникновения, толщина и состав зависят от того имеются ли естественные диффузионные барьеры на поверхности исходных материалов.

В работе [81] предположили и экспериментально подтвердили, что в процессе КП на поверхности алюминия образуются покрытия из алюминидов меди.

На рисунке 3.22 изображена микрофотография пленки *Cu-Al*, полученная с помощью РЭМ. За счет поверхностной диффузии происходило образование эвтектик (см. рисунок 3.22).



Рисунок 3.22. Микрофотография эвтектических фаз на пленке *Cu-Al*. Увеличение  $\times 7400$

Данные эвтектические структуры преимущественно наблюдались вдоль краев пленки. В основном же поверхность пленок была однородной. Температура стеклянных подложек, на которые напылялись пленки была недостаточна для контактного плавления ( $\sim 100^\circ\text{C}$ ). Предположительно причиной образования эвтектик являются диффузионные процессы на

поверхности пленок.

Эти же структуры дополнительно изучались и с помощью атомно-силовой микроскопии на микроскопе "SolverNext" (см. рисунок 3.23).

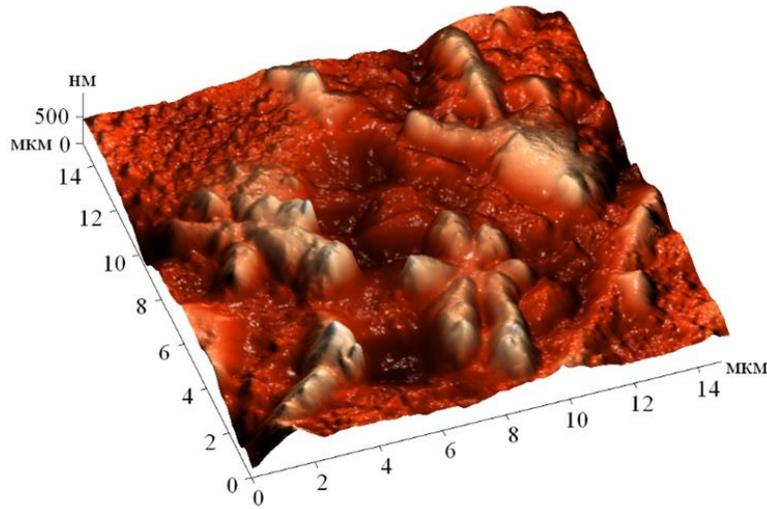


Рисунок 3.23. Трехмерная микрофотография эвтектической фазы  $Cu/Al$ .

На рисунке 3.23 изображена трехмерная микрофотография эвтектической фазы образовавшейся при взаимодействии пленок  $Cu/Al$ . Высота эвтектики порядка 500 нм.

Затем морфология поверхности пленок, отожженных при температуре  $560^{\circ}C$ , дополнительно исследовалось с помощью методов растровой электронной микроскопии и рентгенофазового анализа.

Типичные размеры кубических фаз на границе двухслойная пленка  $Cu/Al$ -вакуум показаны на рисунках 3.24, 3.25. Размеры интерметаллидов  $AlCu_4$  оказались порядка  $9.82 \times 7.40$  мкм. Снизу интерметаллической фазы прослеживаются эвтектические структуры. На рисунке 3.25 наблюдается более крупная фаза размером  $10.2 \times 8.54$  мкм.

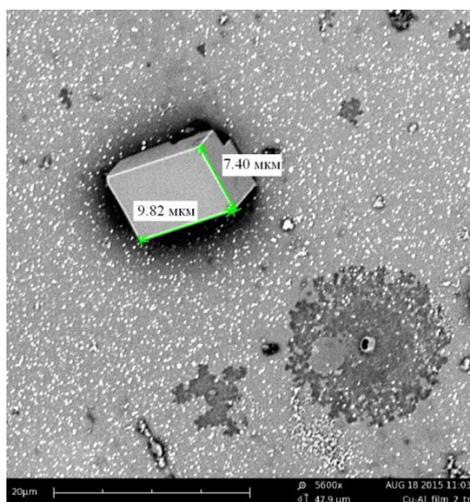


Рисунок 3.24 Микрофотография структуры поверхности двухслойной пленки Cu/Al. Увеличение  $\times 5600$

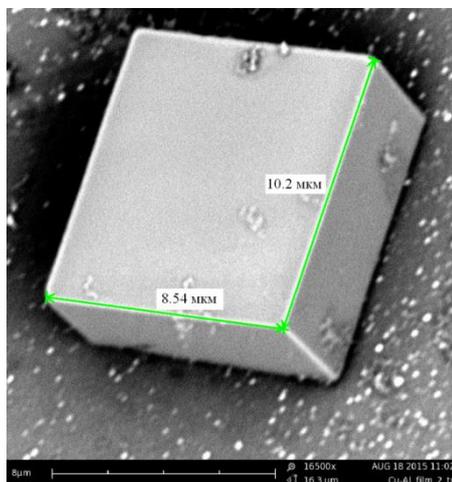


Рисунок 3.25 Микрофотография интерметаллида AlCu<sub>4</sub>. Увеличение  $\times 16500$

Как показывает рентгенофазовый анализ это интерметаллиды AlCu<sub>4</sub> ( $a = b = c = 6.26\text{\AA}$ ) (см. рис. 3.26).

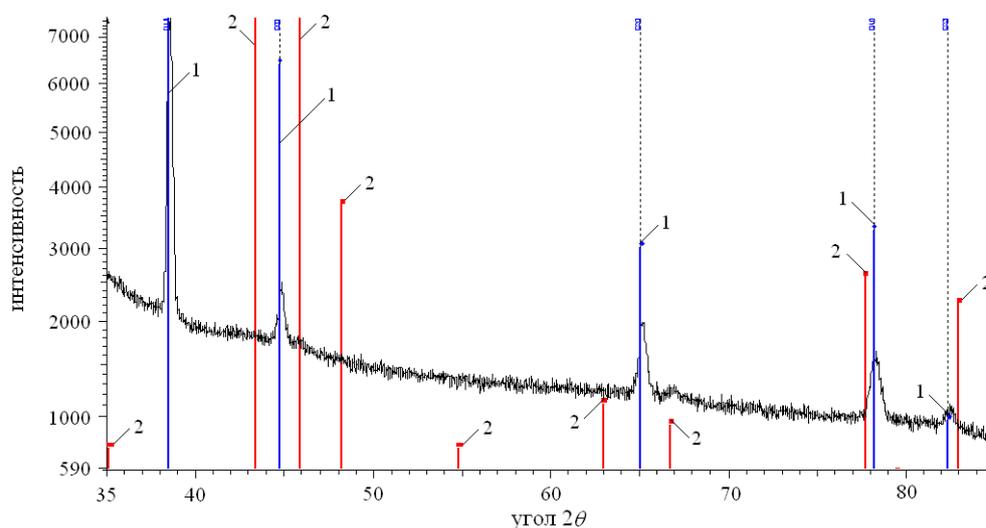


Рисунок 3.26. Диаграмма фазового анализа исследуемого образца (чистый алюминий – 1; кубическая фаза  $\text{AlCu}_4$  – 2)

Необходимо отметить, что в отличие от эвтектических структур макроскопических объектов, данные фазы появляются на границе двухслойная пленка  $\text{Cu}/\text{Al}$ -вакуум.

Рост кристаллических фаз на поверхности пленка  $\text{Cu}/\text{Al}$ -вакуум обусловлен диффузией атомов по поверхности подложки [125].

На некоторых областях пленки  $\text{Cu}/\text{Al}$  наблюдается зёрненная структура. Эвтектические образования можно проследить вдоль границ зерен (см. рисунок 3.27). На рисунке 3.28 изображен увеличенный фрагмент зёрненной структуры. Размер зерен оказался равен 41.3 мкм [126].

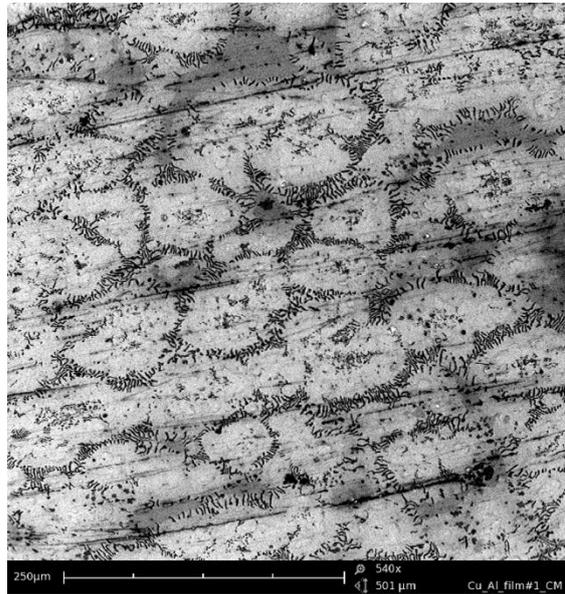


Рисунок 3.27. Микрофотография «зернистой» структуры на пленке Cu/Al,  $\times 540$

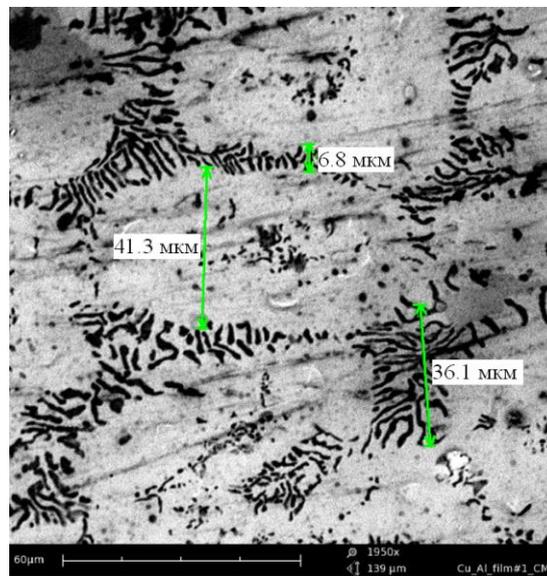


Рисунок 3.28. Микрофотография «зернистой» структуры на пленке Cu/Al,  $\times 1950$

Итак, нами обнаружены эвтектические и интерметаллиды кубической формы  $AlCu_4$  на поверхности бинарных пленок  $Cu-Al$ , которые подтверждаются рентгенофазовым анализом.

### 3.6. Диффузионное взаимодействие в системе пленка никель-алюминий

Диффузионное взаимодействие может использоваться во многих практических важных технологических процессах [129]: жидкофазном спекании микро и нанопорошков, получении биметаллических систем [130], контактно-реактивной пайки, металлизации керамик и полупроводников и т.д. [1].

Пленки никеля и алюминия напыляли методом термического испарения на предварительно нагретые до 200°C подложки, изготовленные из оптического стекла марки С-8 толщиной 1 мм и диаметром 26 мм. Отжиг пленок производили при температуре 650°C в течение 1 часа.

Исследование морфологии плёнок из *Ni/Al* проводили с помощью микроскопа Phenom

На рисунке 3.29 можно увидеть микрофотографию двухслойной пленки *Ni/Al*. Можно заметить, что на отожженных при температуре 650°C пленках появляются эвтектические структуры.

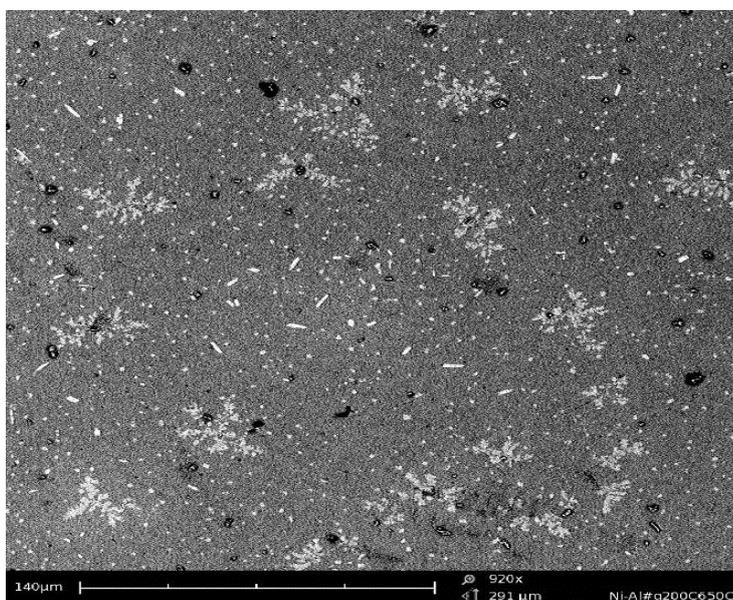


Рисунок 3.29. Микрофотография поверхности брикета из *Ni/Al*. Увеличение ×920

На рисунке 3.30 представлена увеличенная фотография эвтектики. Обычно, в центральной части эвтектических структур образуется зародыш новой фазы (рис. 3.30, 3.31). Из рисунков видно, что структура однородная, низкопористая.

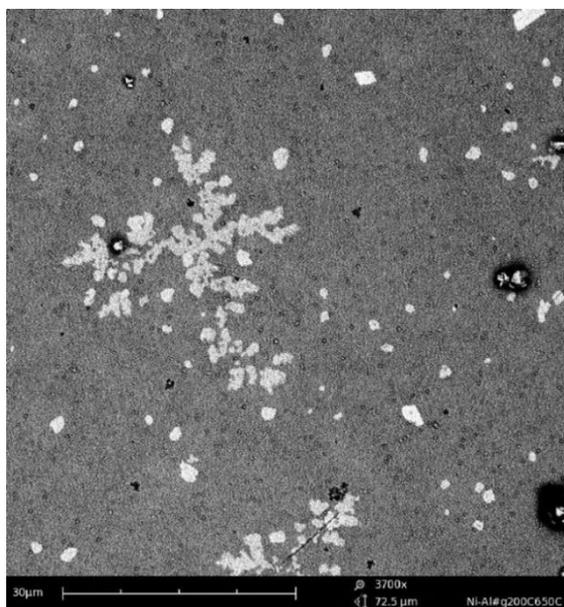


Рисунок 3.30. Микрофотография поверхности брикета из Ni/Al.  
Увеличение  $\times 3700$

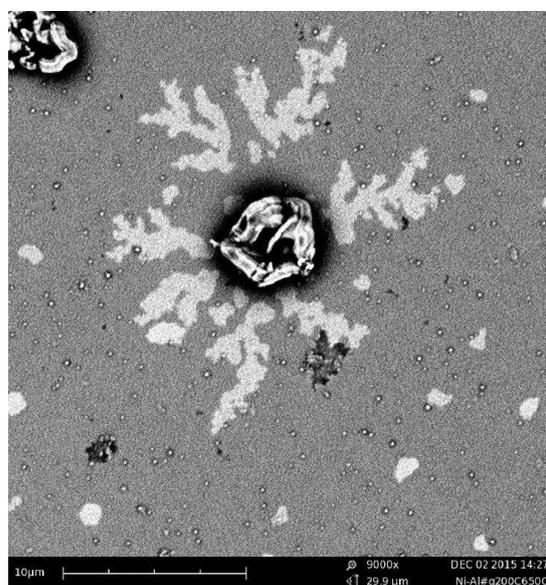


Рисунок 3.31. Микрофотография поверхности брикета из Ni/Al.  
Увеличение  $\times 9000$

Обнаруженные эвтектические структуры образуются вследствие диффузионного взаимодействия пленок *Ni* и *Al* при температуре 650°C равной температуре контактного плавления [134].

Так же нами была предпринята попытка создания методом спекания при 600°C двухслойных металлических композиций никель-алюминий. В технологии соединения материалов различными способами могут найти практическое применение соединения *Ni/Al* [131].

Система *Ni/Al* изучалась в работе [132], где на пленки никеля напылялись пленки алюминия. В настоящей работе пленка алюминия напыляется на подложку из никелевой фольги. Кроме этого, спекание проводилось на 50°C ниже чем в работе [132] (при 600°C), чтобы исключить эффекты предплавления.

Пленки алюминия напыляли на никелевые фольги методом термического испарения на установке УВН-3М. Подложки предварительно нагревали до 200°C. Далее двухслойные пленки подвергались отжигу в течение 1 часа при температуре 600°C в вакууме  $10^{-2}$  Па (температура контактного плавления композиции в системе *Ni/Al* – 650 °C). В процессе отжига между никелем и алюминием происходило диффузионное взаимодействие с образованием эвтектических структур [133].

Результаты исследований морфологий пленок *Ni/Al* с помощью микроскопа «Рheпom» показано на рисунках 3.32-3.34.

На рисунке 3.32 показана фотография двухслойной композиции *Ni/Al*. Видно, что после отжига при 600°C на поверхности алюминиевой пленки появляются эвтектические структуры.

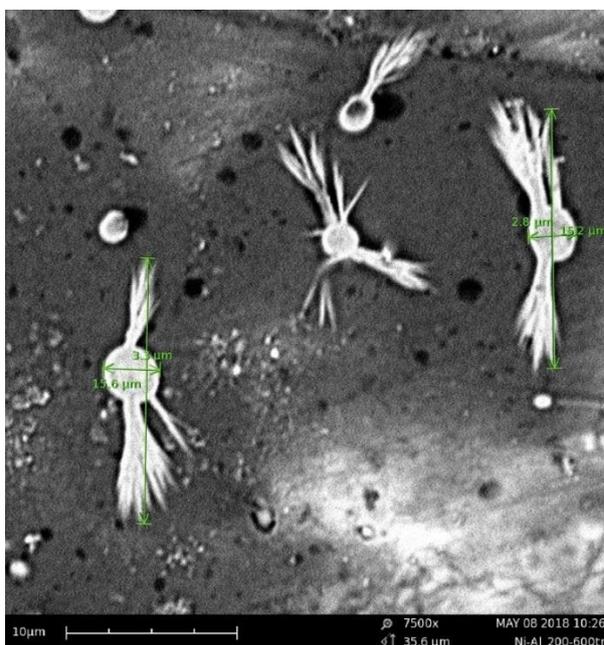


Рисунок 3.32. Эвтектическая структура на поверхности композиции Ni/Al, увеличение  $\times 7500$  раз.

На других участках алюминиевых пленок (см. рисунок 3.33) образуются более разветвленные эвтектические структуры, которые затем могут образовывать кустообразные структуры (см. рисунок 3.34).

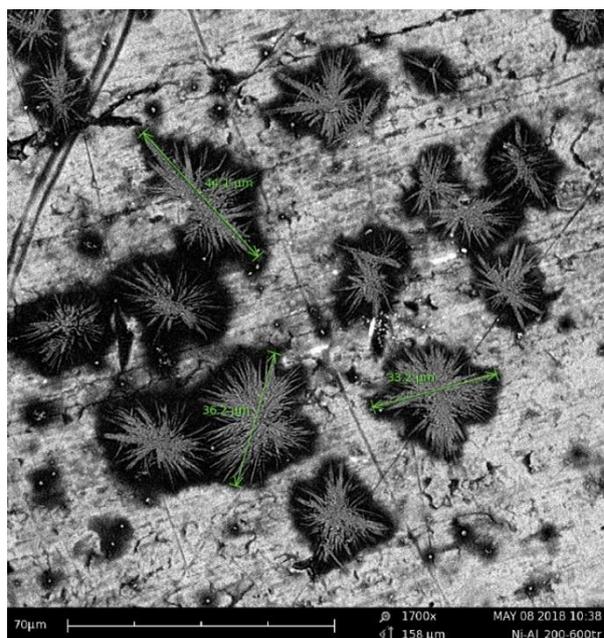


Рисунок 3.33. Разветвленные эвтектические структуры игольчатого типа на алюминиевых пленках. Увеличение  $\times 1700$  раз.

Все структуры, показанные на рисунках 3.32-3.34, проявляются одновременно на разных участках одного и того же образца, вследствие поверхностной диффузии при взаимодействии пленки алюминия и никелевой подложки.

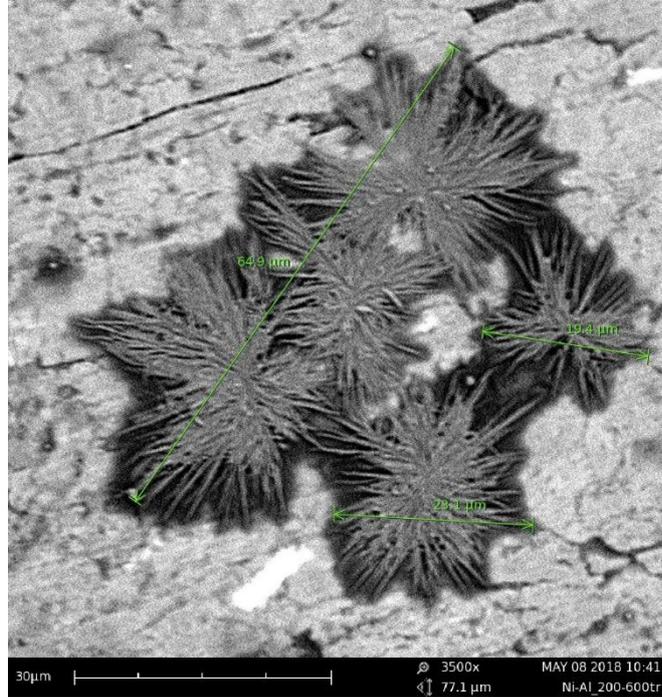


Рисунок 3.34. Кустообразные эвтектические структуры на поверхности пленок. Увеличение  $\times 3500$ .

В отличие от работы [132] исключаются эффекты предплавления, т.к. спекание проводилось при  $600^{\circ}\text{C}$  (на  $50^{\circ}\text{C}$  ниже температуры контактного плавления в системе  $\text{Ni}/\text{Al}$ ). Как видно из рисунков размеры эвтектических фаз (рисунок 3.32) в длину 15-16 мкм, диаметр сферической части порядка 3 мкм. Диаметр разветвленных эвтектических структур (рисунок 3.33) порядка 30-45 мкм.

Рентгенофазовый анализ образца указывает на то, что образуются эвтектические фазы  $\text{Ni}_m\text{Al}_n$ . Игольчатость структур видимо обеспечивает никелевая составляющая.

Управляя временем и температурой спекания можно создавать композиции с заранее заданными свойствами.

### 3.7. Диффузионное взаимодействие в системе пленка никель-олово.

Сплавы олово-никель широко используются в качестве элементов трущихся деталей, в качестве анодных материалов литий-ионных аккумуляторов [136-139]. Сплавы более коррозионно-стойкие по сравнению с никелем и лучше паяются, что связано фазовым составом сплавов и наличием в них интерметаллидов  $Ni_3Sn_4$ ,  $Ni_3Sn_2$  и  $NiSn$ . Поэтому сплавы изучаются, в том числе в рамках термодинамики [139].

В настоящей работе пленка олова напыляется на подложку из никелевой фольги марки НП-2. Пленки олова напыляли на никелевые фольги методом термического испарения на установке УВН-3М. Подложки предварительно нагревали до  $200\text{ }^\circ\text{C}$ . Далее биметаллические пленки подвергались отжигу в течение 1 часа при температуре  $200\text{ }^\circ\text{C}$  в вакууме  $10^{-2}$  Па. В процессе отжига между никелем и алюминием происходило диффузионное взаимодействие с образованием эвтектических структур [135]. На установке D2-PHASER с использованием техники малоуглового рассеяния проведен рентгенофазовый анализ пленок. Результаты исследований морфологии пленок  $Ni/Sn$  с помощью микроскопа «Phenom» показано на рисунках 3.35-3.38.

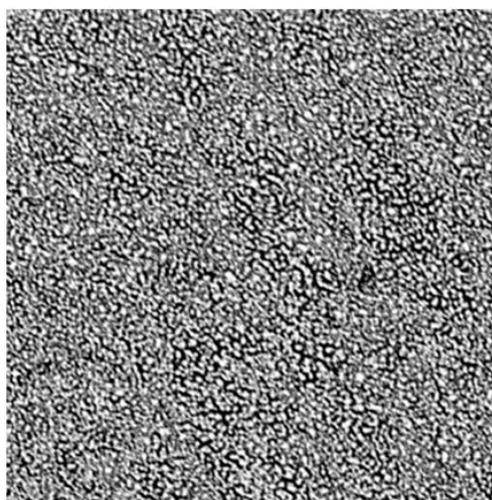


Рисунок 3.35. Фотография двухслойной композиции  $Ni/Sn$  до отжига. Увеличение  $\times 12000$ .

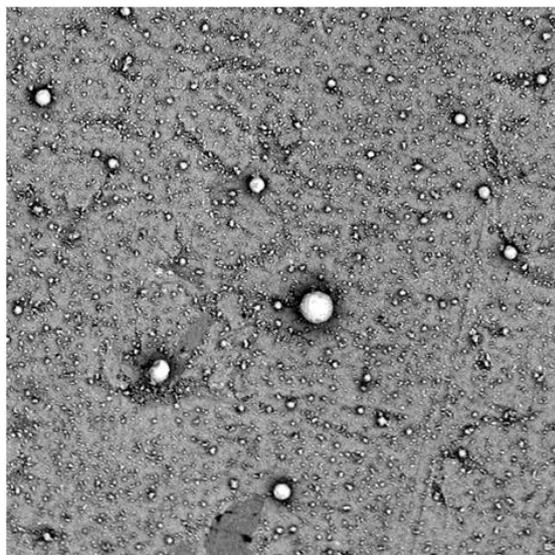


Рисунок 3.36. Сферические фазы на отдельных участках пленки олова. Увеличение  $\times 1950$ .

На рис. 3.35 показана фотография двухслойной композиции  $Ni/Sn$  до отжига. На отдельных участках пленок олова (см. рис. 3.36, 3.37) образуются сферические фазы. Далее проводился отжиг биметаллических композиций  $Ni/Sn$  при  $200^\circ\text{C}$  в вакууме. На поверхности пленок образуются эвтектические структуры (см. рис. 3.38).

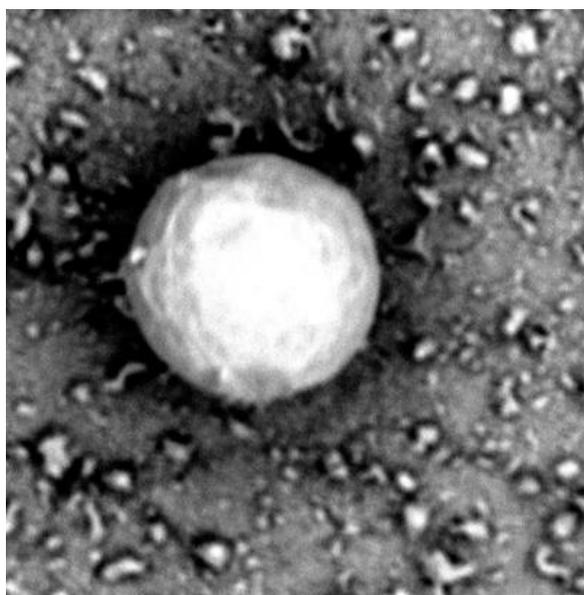


Рисунок 3.37. Фотография сферической фазы  $Ni/Sn$  после отжига. Увеличение  $\times 14000$ .

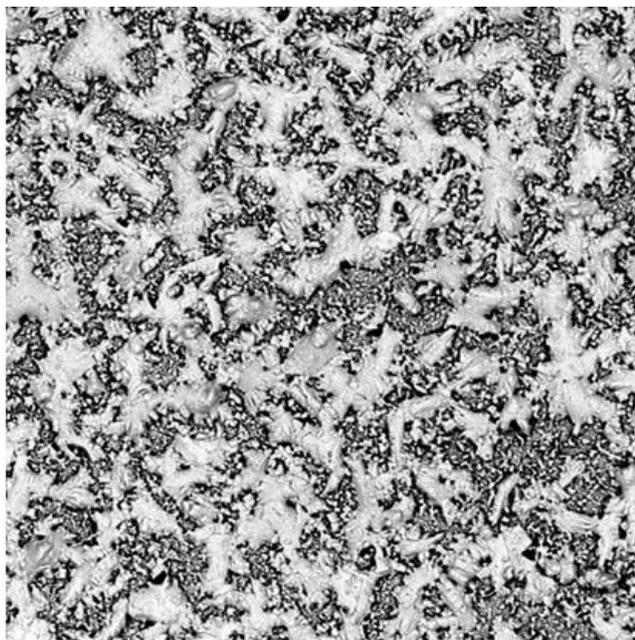


Рисунок 3.38. Фотография эвтектического участка  $Ni/Sn$ . Увеличение  $\times 7000$ .

Рентгенофазовый анализ образца также указывает на то, что образуются эвтектические фазы  $Ni_m/Sn_n$ , появление которых указывает на контактное плавление при диффузионном взаимодействии олова и никеля (см. рис. 3.39, 3.40 и данные Таблиц 3.1, 3.2).

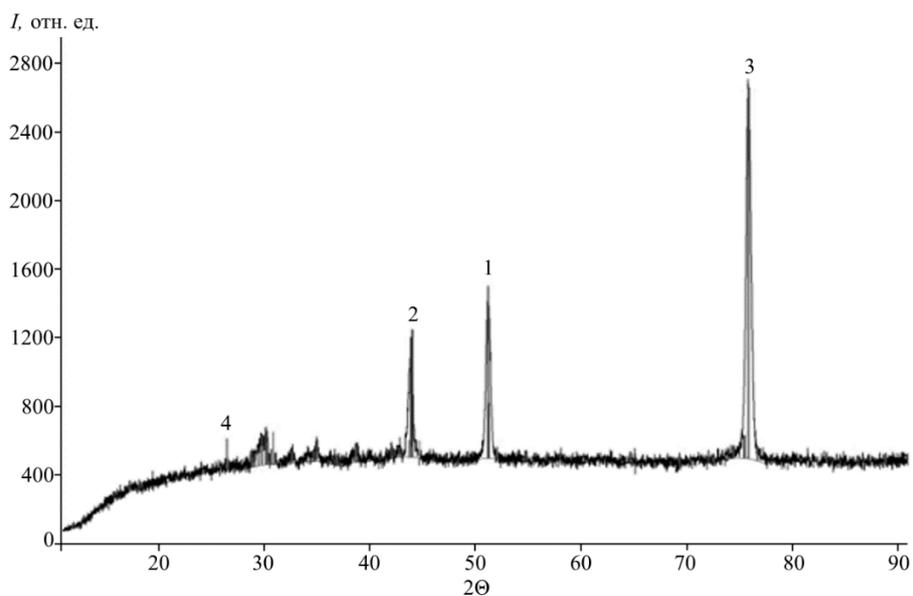


Рисунок 3.39. Диаграмма рентгенофазового анализа системы  $Ni/Sn$ : 1 –  $Ni$ , 2 –  $Ni$ , 3 –  $Ni/Sn$ , 4 –  $Sn$ . Пленка олова напылена при комнатной температуре. Длина волны  $1,54060 \text{ \AA}$ .

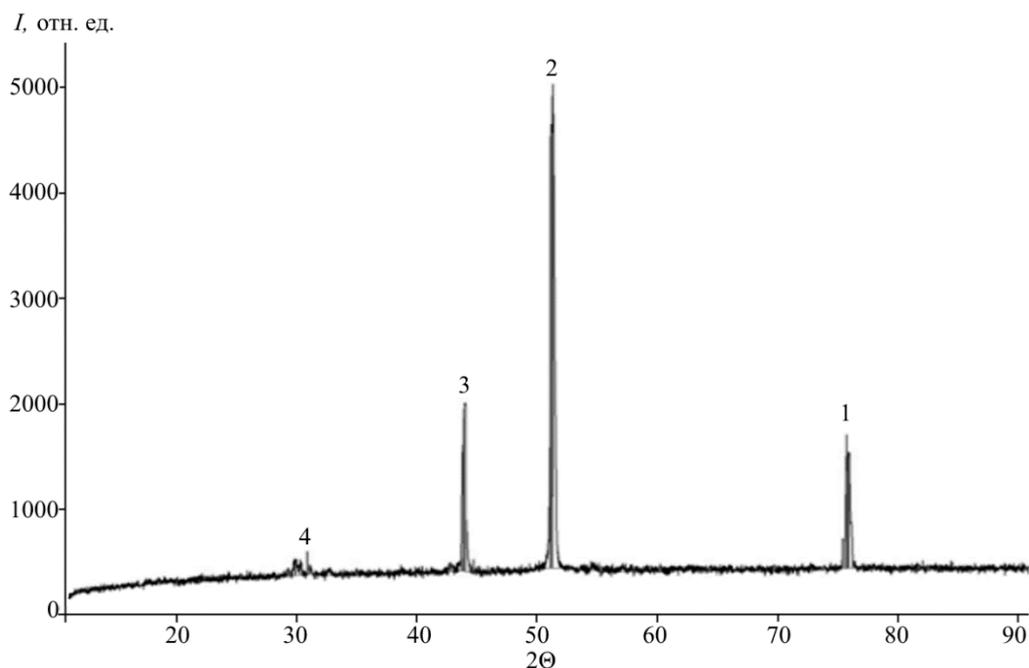


Рисунок 3.40. Диаграмма рентгенофазового анализа системы  $Ni/Sn$ : 1 –  $Ni$ , 2 –  $Ni$ , 3 –  $Ni/Sn$ , 4 –  $Sn$ . Пленка олова напылена при  $200\text{ }^\circ\text{C}$ . Длина волны  $1,54060\text{ \AA}$ .

Таблица 3.1. Результаты рентгенофазового анализа (пленка олова напылена при комнатной температуре)

Формула	$I/I_c$ DB*	Система	Группа	$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$z$	Объем, $(\text{\AA})^3$
$Ni$	10,110	Кубическая	Fm-3m (225)	3,55870	-	4	45.07
$Ni/Sn$	12,510	Гексагональная	P63mc (186)	4,04800	5,12300	-	72.70
$Sn$	18,480	Кубическая	Fm-3m (225)	5,81970	-	-	197.11

\* Нормированная интенсивность по данным прибора D2-PHASER.

Здесь  $a, c$  – параметры решетки,  $z$  – первое координационное число.

Таблица 3.2. Результаты рентгенофазового анализа. Пленка олова напылена при  $200\text{ }^\circ\text{C}$

Формула	$I/I_c$ DB*	Система	Группа	$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$z$	Объем, $(\text{\AA})^3$
$Ni$	10,110	Кубическая	Fm-3m (225)	3,56200	-	4	45,19
$Ni/Sn$	10,110	Кубическая	Fm-3m (225)	3,55870	-	4	45,07
$Ni/Sn$	12,510	Гексагональная	P63mc (186)	4,04800	5,12300	-	72,70

Анализ данных, представленных в Таблицах 3.1, 3.2 показывает, что образуются гексагональные фазы  $Ni/Sn$  со структурой P63mc.

В работе изучена морфология поверхности пленки олова, напыленной на никелевую фольгу марки НП-2. Также на установке D2-PHASER с использованием техники малоуглового рассеяния проведен их рентгенофазовый анализ. Обнаружено, что при напылении пленок на подложки НП-2, нагретые до 200 °С, на пленках образуются сферические фазы. Дополнительный отжиг биметаллических композиций  $Ni/Sn$  при 200 °С в вакууме в течение одного часа приводил к образованию эвтектических фаз  $Ni_m/Sn_n$ , что указывает на контактное плавление при диффузионном взаимодействии олова и никеля.

### 3.8. Межфазная энергия на границе двух разнородных металлов

Разработка композиционных материалов требует изучения фазовых переходов в ультрадисперсных системах [59-62].

В работах [63-67] развивается электронная теория межфазной энергии на границе двух разнородных металлов с учетом образования между ними контактной прослойки  $A_xB_{1-x}$  с концентрацией  $x$  и толщиной  $D$ .

Распределение отрицательного заряда найдем из уравнения:

$$n_-(r) = \begin{cases} n_1 - \alpha_1 ch(\beta r), & 0 < r < R \\ n_3 + \alpha_2 ch[\beta(r-R)] + \alpha_3 \exp[-\beta(r-R)], & R < r < R_0 \\ n_2 - \alpha_4 \exp[-\beta(r-R_0)], & r > R_0, \end{cases} \quad (3.6)$$

где  $\beta$  - вариационный параметр,  $\alpha$ ,  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$ ,  $\alpha_4$  - коэффициенты, находятся из условия непрерывности  $n_-(r)$  и  $n_-'(r)$ , и которые равны:

$$\begin{cases} \alpha_1 = (n_1 - n_3 - \alpha_2) e^{-\beta R} \\ \alpha_2 = e^{-\beta D} (n_2 - n_3) \\ \alpha_3 = \alpha_1 sh \beta R \\ \alpha_4 = \alpha_2 sh \beta D - \alpha_3 e^{-\beta D} \end{cases} \quad (3.7)$$

Распределение потенциала  $\varphi$  определяется из уравнения Пуассона:

$$\varphi = \begin{cases} \frac{4\pi\alpha_1}{\beta^2} ch\beta r - \frac{8\pi\alpha_1}{\beta^3} sh\beta r + C_1, & 0 < r < R \\ -\frac{4\pi\alpha_2}{\beta^3} [\beta ch\beta(r-R) - \frac{2}{r} sh\beta(r-R)] - \frac{4\pi\alpha_3}{\beta^3} [e^{-\beta(r-R)}(\beta + \frac{2}{r})] - \frac{A}{r} + C_2, & R < r < R_0 \\ -\frac{4\pi\alpha_4}{\beta^3} \cdot e^{-\beta(r-R_0)}(\beta + \frac{2}{r}) - \frac{B}{r} + C_3, & r > R_0, \end{cases} \quad (3.8)$$

где:

$$A = \frac{4\pi}{\beta^3} \left\{ \alpha_1 [(\beta^2 R^2 + 2) sh\beta R - 2\beta R ch\beta R] - 2\alpha_2 \beta R - \alpha_3 (\beta^2 R^2 + 2\beta R + 2) \right\};$$

$$B = -\frac{4\pi}{\beta^3} \left\{ \alpha_2 [(\beta^2 R_0^2 + 2) sh\beta(D) - 2\beta R_0 ch\beta(D)] - \alpha_3 e^{-\beta D} (\beta^2 R_0^2 + 2\beta R_0 + 2) - \alpha_4 (\beta^2 R_0^2 + 2\beta R_0 + 2) \right\} + A$$

$$C_3 = -\frac{4\pi n_2}{\beta^2}$$

$$C_2 = \frac{4\pi}{\beta^2} \left[ (\beta + \frac{2}{R_0})(\alpha_4 + \alpha_3 e^{-\beta D}) + \alpha_2 (\beta ch\beta D - \frac{2}{R_0} sh\beta D) \right] + C_3 + \frac{A}{R_0} - \frac{B}{R_0},$$

$$C_1 = -\frac{4\pi}{\beta^3} \left[ \beta\alpha_2 + \alpha_3 (\beta + \frac{2}{R_0}) + \alpha_1 \beta ch\beta R + 2\pi\alpha_1 sh\beta R \right] - \frac{A}{R} + C_2$$

Межфазная энергия в приближении однородного фона рассчитывается по формуле:

$$\begin{aligned} \sigma = & \frac{1}{R_0^2} \left\{ \frac{1}{2} \int_0^\infty \varphi(r) [n_-(r) - n_+(r)] r^2 dr + 0,3(3\pi^2)^{2/3} \int_0^\infty [n_-^{5/3}(r) - n_+^{5/3}(r)] r^2 dr + \right. \\ & + \frac{1}{72} \int_0^\infty \left[ |\nabla n_-(r)|^2 / n_-(r) \right] r^2 dr - 0,75(3/\pi)^{1/3} \int_0^\infty [n_-^{4/3}(r) - n_+^{4/3}(r)] r^2 dr - \\ & \left. - 0,056 \int_0^\infty \left[ \frac{n_-^{4/3}(r)}{0,079 + n_-^{1/3}(r)} - \frac{n_+^{4/3}(r)}{0,079 + n_+^{1/3}(r)} \right] r^2 dr + C_{xc}(r_s) \int_0^\infty \left[ |\nabla n_-(r)|^2 / n^{4/3}(r) \right] \cdot r^2 dr \right\}, \end{aligned} \quad (3.9)$$

$$\text{где } C_{xc}(r_s) = (2,702 - 0,174 r_s) 10^{-3}, \quad r_s = \left( \frac{4}{3} \pi n_- \right)^{-1/3}.$$

Формула (3.9) учитывает вклад в  $\sigma$ : взаимодействия электронного газа с зарядом «желе», обменно-корреляционного вклада в приближении локальной плотности с учетом поправки на не локальность к обменно-корреляционному взаимодействию, взятой в приближении Гелдарта-Резолта. Так же учитывается вклад кинетической энергии невзаимодействующего электронного газа с учетом поправки на неоднородность поля, взятой в приближении Вейцзеккера-Киржница и собственной электростатической энергии взаимодействия электронного газа.

Из рисунка 3.41 видно, что с увеличением числа атомов  $N$  в наночастице межфазная энергия увеличивается. Такая зависимость характерна для межфазной энергии на границе наночастица свинца в матрице олова (рисунок 3.41)

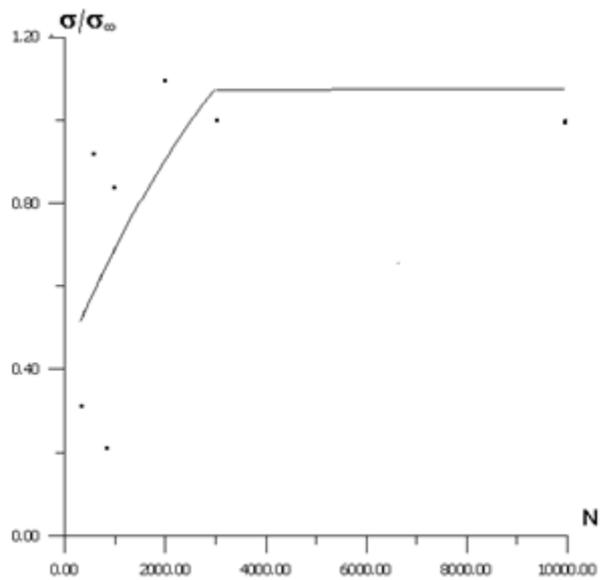


Рисунок 3.41. Межфазная энергия наночастицы свинца в матрице олова в зависимости от числа атомов Pb.

Оценка межфазной энергии на границе свинцовой микрочастицы, окруженной матрицей олова при наличии вакуумного нанозазора между ними показывают, что при  $R \geq 20$  нм и толщине зазора  $D \approx 1$  нм значения межфазной

энергии  $\sigma_j \approx 25$  мДж/м<sup>2</sup>, что согласуется с данными для плоской границы раздела[67].

## ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Показано что в системе медь-алюминий при контактном плавлении в контактных прослойках, прилегающих к *Al*, обнаруживаются фрагменты на основе интерметаллида  $CuAl_2$  размером 10-15 мкм, а на участках прилегающих *Cu*, образуются пластинчатые включения длиной 70-200 мкм и шириной 10 мкм. Выявлено, что добавки щелочных и щелочноземельных элементов увеличивают скорость КП меди с алюминием марки АМГ-2, содержащей от 1.8 до 2.8 масс% *Mg*- (щелочноземельной добавки) и меди с литий содержащим сплавом *Al-0.4 атм.% Li*. Показано, что кинетика контактного плавления меди с алюминием марки АМГ-2 подчиняется закономерности  $\delta^2 \sim t$  т.е. протекает по диффузионному механизму. На шлифах контактных прослоек наблюдаются эвтектические структуры и интерметаллиды, которые охрупчивают межфазную границу медь-алюминий.
2. Показано, что скорость КП сплавов с металлами зависит от радиуса ячеек Вигнера-Зейтца атомов примеси. По уравнениям линейных зависимостей  $\langle v \rangle$  от  $r_s$ , можно предсказывать скорости КП.
3. Методом растровой электронной, атомно-силовой микроскопии и рентгенофазового анализа выявлены эвтектика и интерметаллиды фазы  $AlCu_4$  на поверхности бинарных пленок *Cu-Al*. Установлено, что в двухслойной пленке *Ni/Al* после отжига при 650°C появляются эвтектические структуры. При напылении олова на никелевые подложки марки НП-2 на пленках образуются сферические фазы.
4. Изучено влияние давления на температуру контактного плавления разрыхленных нанопленок и наночастиц. Показано, что с увеличением толщины пленки фактор разрыхленности пленок ( $\delta \sim 1/h$ ) уменьшается, что должно приводить к росту  $T_{КП}$ . Давление приводит к увеличению температуры КП разрыхленных пленок. Также показано, что с

уменьшением размеров наночастиц уменьшается зависимость температуры КП от давления.

5. В рамках МФЭП исследована межфазная энергия на границе наночастица свинца, погруженного в металлическую матрицу олова. Показано, что при увеличении размера наночастицы свинца от 20 до 200 нм (и более) межфазная энергия возрастает и приближается к межфазной энергии на границе массивных металлов.

## СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

МФЭП – метод функционала электронной плотности

$\sigma$  – поверхностная энергия

$\Phi$  – работа выхода электрона

$n(r)$  – электронная плотность

$V(r)$  – внешний потенциал

РВЭ – работа выхода электрона

ПЭ – поверхностная энергия

$w$  – плотность энергии электронного газа

$r_S$  – радиус ячейки Вигнера-Зейтца

$\mu$  – химический потенциал

$a_0$  – боровский радиус

$\Omega$  – объем ячейки Вигнера-Зейтца

$W(r_0)$  – равновесное значение полной энергии металлической решетки

$n(hkl)$  – число атомов на единицу площади грани

$N_A$  – число Авогадро

$V_F$  – энергия Ферми

$\delta(hkl)$  – межплоскостное расстояние семейства  $\{hkl\}$

$L$  – теплота сублимации

$V_i$  – потенциал ионизации

$a$  – период кристаллической решетки

$\tilde{n}$  – объемная плотность свободных электронов

$Z_G$  – координата Гиббсовой границы раздела

$\alpha, \beta$  – вариационные параметры

$\theta(z)$  – функция Хэвисайда

$\varphi(z)$  – электрический потенциал

$E$  – напряженность электрического поля

ПР – поверхностная релаксация

$\delta$  – параметр поверхностной релаксации

ПН – поверхностное натяжение

$Z$  – число электронов на ячейку Вигнера-Зейтца

МЭ – межфазная энергия

$\sigma_j$  – межфазная энергия

$q_s$  – межфазный заряд

$\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость среды

$\rho(\alpha)$  и  $\rho(\beta)$  – плотности жидкой и газовой фаз

$d$  – диаметр образца

$T$  – абсолютная температура

$x_i^{\omega}$  – концентрация  $i$ -го компонента в поверхностной области

$\rho$  – плотность вещества

$\theta$  – угол смачивания

$W_A$  – работа адгезии

$\sigma_{LG}$  – межфазная энергия на границе жидкость – газ

П – пористость

КП – контактное плавление

$\delta$  – постоянная Толмена

$h$  – толщина пленки

$\Omega$  – атомный объем

$\lambda$  – теплота контактного плавления

$T_{КП}$  – температура контактного плавления

$T_m(h)$  – температура нанопластины толщиной  $h$

$T_m$  – температура массивного образца

$T(\infty)$  – эвтектическая температура плавления бинарной металлической системы

$F$  – свободная энергия

РЭМ – растровая электронная микроскопия

АСМ – атомно-силовая микроскопия

$T_{ПЛ}$  – температура плавления

ТР – твердый раствор

ГЗ – границы зерен

ПА – поверхностные атомы

$c$  – концентрация примеси

$\Gamma$  – адсорбция

$S_F$  – свободная площадь поверхности Ферми

$\delta A_\alpha$  – полная работа образования элемента искривленной поверхности

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ахкубеков А.А. Контактное плавление металлов и наноструктур на их основе / А.А. Ахкубеков, Т.А Орквасов., В.А Созаев. - М.: Физматлит, 2008. -152 с.
2. Темукуев И.М. Контактное плавление в системах медь-алюминий и медь-титан / И.М. Темукуев // Вестник КБГУ. Серия физическая. Нальчик, КБГУ, - 2000. - №5. - С.21-23.
3. Саратовкин Д.Д. Образование жидкой фазы в месте контакта двух кристаллов, составляющих эвтектическую пару / Д.Д. Саратовкин, П.А. Савинцев // Докл.АН СССР, - 1941. –Т.33. -№4. -С.303-304.
4. Савинцев П.А.. О природе и линейной скорости контактного плавления / П.А.Савинцев, В.Е.Аверичева, В.Я. Зленко, А.В. Вяткина // Изв. Томск. политех. ин-та, - 1960. –Т.105. –С.222-226.
5. Вайдеров Г.Ф. Об образовании легкоплавкой прослойки, обеспечивающей начало контактного плавления щелочно-галлоидных кристаллов / Г.Ф. Вайдеров, В.Я. Зленко // Изв.вузов, Физика, - 1966.– №1.–С.149-153.
6. Добровольский И.П., Карташкин Б.А., Поляков А.И., Шоршоров М.Х. О природе и механизме контактного плавления / И.П. Добровольский, Б.А. Карташкин, А.И. Поляков, М.Х. Шоршоров // Физика и химия обработки мат-ов. –1972. –№2. –С.36-39.
7. Гетажеев К.А. Оценка глубины диффузионной зоны в твердых фазах при контактном плавлении бинарных эвтектических систем в нестационарном режиме / К.А. Гетажеев, П.А. Савинцев // Изв.вузов. –1972.–№1.–С.142-144.
8. Шебзухов А.А. О природе и некоторых закономерностях контактного плавления: дисс. ... канд.физ.-мат.наук: 01.04.07 / Шебзухов Азмет Аюбович – Нальчик, 1971. – 192 с.

9. Савинцев, С.П. Кинетика роста жидкой фазы при контактном плавлении бинарных систем: дис. ...канд.физ-мат.наук: 01.04.07 / Савинцев Сергей Петрович. – Нальчик, 1986. – 177 с.
10. Рогов, В.И. Исследование контактного плавления металлических систем в диффузионном режиме: дис. ...канд.физ.-мат.наук: 01.04.07 / Рогов Владимир Ильич. –Нальчик, 1969. – 179 с.
11. Зильберман П.Ф. Контактное плавление ионных кристаллов; дис. ... докт.физ.-мат.наук: 01.04.07 / Зильберман Петр Фроимович. – Томск, 1993.– 278 с.
12. Хренов К.К. К вопросу образования эвтектической фазы при контактном плавлении / К.К. Хренов, А.А. Россошинский, В.М. Кислицын // Докл. АН СССР. – 1970. – Т.190. – №2. – С.402-403.
13. Сахно Г.А. Состав и температура образования жидкой фазы при контактном плавлении / Г.А. Сахно, И.М. Селезнева // Мецниереба – Тбилиси. – 1977.–С.81-86
14. Залкин В.М. Природа эвтектических сплавов и эффект контактного плавления / В.М. Залкин. М.: Metallurgy, 1987. –152 с.
15. Ахкубеков А.А. Процессы взаимной диффузии компонентов образующих эвтектики / А.А.Ахкубеков, С.Н. Ахкубекова, М.-А.В. Зубхаджиев, Д.А. Камболов, В.А.Созаев. –Владикавказ: СКГМИ, 2016. – 208с.
16. Выродов И.П. О физической сущности контактного плавления и формирования межфазного слоя / И.П. Выродов // Журн. физич.химии, Деп., - 1978. №1102-78. – С.10с.
17. Заселян Б.Н. О механизме плавления эвтектики / Б.Н. Заселян // Мат-лы II Всесоюзной научной конференции «Закономерности формирования структуры сплавов эвтектического типа».– Днепропетровск, май 1982 г.– С.142-143.
18. Баранов А.А. О контактном плавлении металлов / А.А. Баранов //Физика мет.и металловед.– 1990.– №4.–С.202-204.

19. Калажоков З.Х. О температуре плавления поверхности чистых металлов / З.Х. Калажоков, З.Х.(мл.) Калажоков. Тез.докл. Северо-Кавказской региональн. научн. конф. «Перспектива-98».– Нальчик: КБГУ.–1998.– С.18-19.
20. Гегузин Я.Е. Поверхностная энергия и процессы на поверхности твердых тел / Я.Е. Гегузин, Н.Н. Овчаренко // УФН.–1963.–Т.76.–№2.–С.283-288.
21. Белоусов О.К. О природе энтальпии плавления металлов / О.К. Белоусов // Металлы.–1993.–№3.–С.29-34
22. Майборода В.П. Структура алюминия вблизи температуры плавления / В.П. Майборода // Металлы.–1993.–№3.–С.43-45
23. Савинцев, П.А. О контактном плавлении однородных веществ / П.А. Савинцев, В.И. Рогов, В.И. Дорофеев // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. – Нальчик. – 1965. – С. 177-179.
24. Maiboroda V.P. Investigation of Gallium and Indium during melting / Maiboroda V.P. //Thin Solid Films.–1991.–№1-2.–P.357-366.
25. Майборода В.П. Структура и состав поверхности жидкого индия / В.П. Майборода, Г.А.Максимова, А.К. Синельниченко // Расплавы.– 1994.– №6.–С.13-21.
26. Майборода В.П. Изучение фаз плавления меди и новая модель жидкости / В.П. Майборода // Физика и химия обработки мат-ов.–1996.–№3.–С.30-35.
27. Кобелев А.В. Об электронном распределении вблизи контакта двух различных металлов / А.В. Кобелев, Р.М. Кобелева, В.Ф. Ухов // Докл. АН СССР.–1978.–Т.243.– №3.–С.692-695.
28. Дигилов Р.М. Поверхностная сегрегация в тонких пленках сплавов щелочных металлов/ Р.М. Дигилов, В.А. Созаев // Физика и технология поверхности. – Нальчик: КБГУ, 1990.–С.31-37
29. Ахкубеков А.А. К вопросу о начальной стадии контактного плавления кристаллов / А.А. Ахкубеков, М.М. Байсултанов, М.-А.В. Зубхаджиев, З.М. Кумыков // Вестник КБГУ. Нальчик: КБГУ.

30. Гегузин, Я.Е. Диффузионная зона / Я.Е. Гегузин. – Москва: Наука, 1979. – 343 с.
31. Сапожников В.Б. Особенности начальных стадий роста фазы при взаимной диффузии / В.Б. Сапожников, М.Г. Гольдинер // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1984. – № 10. – С.86-89.
32. Гуров К.П. Взаимная диффузия в многофазных металлических системах / К.П. Гуров, Б.А. Карташкин, Ю.Э. Угасте. – М.: Наука, 1981. – 251 с.
33. Новиков И.И. Некоторые вопросы атомной теории плавления / И.И. Новиков, К.М. Климов, Ю.С. Бурханов // Изв. АН СССР, Металлы. – 1983. – №6. – С.71-73.
34. Кучеренко Е.С. Кинетика плавления твердых растворов при больших скоростях нагрева / Е.С. Кучеренко // Изв. АН СССР, Металлы. – 1977. – №4. – С.96-98.
35. Шебзухов А.А. Сегрегация, избыточное напряжение и адгезия на границе многокомпонентных конденсированных фаз / А.А. Шебзухов, А.М. Карачаев // Поверхность-1984-в. 5.-С.58-67.
36. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления / А.И. Русанов. - Ленинград: Химия, 1967. - 388 С.
37. Темкин Д.Е. Обогащение примесью границы раздела фаз / Д.Е. Темкин // Кристаллография. - 1979- т. 24, в. 3. – С. 421-429.
38. Савицкая Л.К. Термодинамика и механизм контактного плавления металлов / Л.К.Савицкая, А.П. Савицкий. В кн. Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. Нальчик: Каб-Балк кн. изд. 1965. – 460с.
39. Фомичев О.И. О контактном плавлении металлов / О.И. Фомичев, С.Г. Юдин. В кн. физическая химия поверхности расплавов. Тбилиси: Мецниереба. – 1977.- С. 77-81.
40. Царев Б.М. Контактная разность потенциалов / Б.М. Царев. - М: Гостехиздат. 1955.
41. Справочник химика / М: Химия - т. 1.- 1966.

42. Грин М. Поверхностные свойства твердых тел / Грин М. - М.: Мир.- 1972.
43. Шебзухов А.А. Расчет межфазных характеристик в двойных системах электронно-статическим методом / А.А. Шебзухов, Ф.М. Кожокова. В кн. Физика межфазных явлений. – Нальчик: КБГУ.- 1977.- вып. 2.- С. 25-31.
44. Шебзухов А.А. Расчет характеристик поверхностного слоя на границе бинарный металлический раствор – вакуум электронно – статическим методом / А.А. Шебзухов. В кн. Физика межфазных явлений. – Нальчик: КБГУ.- 1976.- вып. 1.- С. 26-41.
45. Задумкин С.Н. Приближенная оценка ориентационной зависимости поверхностной энергии / С.Н. Задумкин, А.А. Шебзухов. В кн. физическая химия границ раздела контактных фаз. Киев: Наукова думка, 1976.
46. Donald M., Pearson M.B., Tombe L. // *Canad j. phys.* 1956, v. 3, p. 4.
47. Хансен М, Андерко К. Структура двойных сплавов / М. Хансен, К. Андерко. - М: Metallurgizdat.- т.1,2 – 1962.
48. Задумкин С.Н. Новый вариант статистической электронной теории поверхностного натяжения металлов / С.Н. Задумкин // ФММ.-1961.-Т.11, В.3.-С.331-346.
49. Задумкин С.Н. К статистической электронной теории свободной поверхностной энергии бинарных металлических растворов / С.Н. Задумкин // Укр. физ. журнал.-1962.-Т.7, №7.-С.715-719.
50. Хоконов Х.Б.. К расчету поверхностной энергии границ зерен в металлах. / Х.Б. Хоконов, С.Н. Задумкин. В кн.: Физическая химия поверхностных явлений при высоких температурах. Киев: Наукова думка.-1971.-С.45-50.
51. Шебзухов А.А. Поверхностное натяжение жидких щелочных металлов и их сплавов. / А.А. Шебзухов, Т.П. Осико, Ф.М. Кожокова, А.Г. Мозговой. В кн.: Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. ТФЦ. М.: ИВТАН.-1981.-№.5.-142 С.
52. Ухов В.Ф. Электронно-статистическая теория металлов и ионных кристаллов / В.Ф. Ухов, Р.М. Кобелева, Г.В. Дедков, А.И. Темроков. - М.:

- Наука.-1982.-160с.
53. Достижения электронной теории металлов. Т.1,2. Под редакцией П. Цише, Г.Леманна. - М.: Мир. -1984.
  54. Теория неоднородного электронного газа. Под редакцией С. Лундквиста, Н. Марча. - М.: Мир. - 1987. - 400 С.
  55. Созаев В.А. Электронные теории поверхностной сегрегации на межфазных границах в металлических системах / В.А. Созаев // Физика и химия обработки материалов. -1997.-№1.-С.109-114.
  56. Аталиков А.Г. Межфазная энергия на границе двух разнородных металлов / А.Г. Аталиков, Р.М. Дигилов, В.А. Созаев // физика и технология поверхности: Сб. научных трудов. Нальчик: КБГУ – 1990 – С. 52-59.
  57. Каим С.Д. // Металлофизика и новейшие технологии – 1997 – т. 19, № 7-с.3 .
  58. Каим С.Д. Микроскопическая теория термодинамических свойств границы раздела двух металлов. Энергия адгезии сферического включения и матрицы / С.Д. Каим, Я.С. Каим // Металлофизика и новейшие технологии. – 2000. – т. 22, № 4. – С. 17-28.
  59. Трефилов В. И. Дисперсные частицы в тугоплавких металлах / В. И. Трефилов, В. Ф. Моисеев. - Киев: Наукова думка.– 1978 –239с.
  60. Созаев В.А. Изучение температуры плавления свинца и оловянно-свинцового припоя в композициях на основе пористых меди и никеля / В.А. Созаев, Х.Б. Хоконов, Х.Т. Шидов // Теплофизика высоких температур. – 1995 – т. 33, №2. – С. 325-327
  61. Thoft N.B. Melting and solidification of bismuth inclusions in aluminum / N.B. Thoft, J. Behr, B. Buras, E. Johnson, A. Johansen, H.H. Andersen, L. Saihofl – Kristensen // J. Phys. D. –1995 – v.12, #3 – p.539-548
  62. Неклюдов И.М. Структурные аспекты радиационного упрочнения и охрупчивание материалов / И.М. Неклюдов, Н.В. Камышанченко. Труды IX международного совещания «Радиационная физика твердого тела».

- М.: НИИ ПМТ, 1999 – С. 14-34
63. Ахкубеков А.А. Вычисление межфазной энергии на границе металлическая микрочастица – металлическая матрица / А. А. Ахкубеков, С. Н. Ахкубекова, В. А. Созаев // *Металлургия и образование: Материалы 1-ой Международной конференции*. Екатеринбург: УТТУ.–2000, – С. 17-19
64. Ахкубеков А.А. Межфазная энергия на границе металлическая микрочастица / металлическая матрица / А.А. Ахкубеков, С.Н. Ахкубекова, В.А. Созаев // *Труды X Межнационального совещания «Радиационная физика твердого тела» Севастополь 3-8 июля 2000*. М.: МГИ ЭМ – С. 388-390
65. Ахкубеков А.А. Межфазная энергия металлических систем с пониженной размерностью на границе с металлической матрицей / А.А. Ахкубеков, С.Н. Акубекова, В.А. Созаев, Д.А. Таранов // *Поверхность – 2004 – №8 – С. 111-112*
66. Ахкубеков А.А. Межфазная энергия металлических систем с пониженной размерностью на границе с металлической матрицей / А.А. Ахкубеков, С.Н. Акубекова, В.А. Созаев, Д.А. Таранов // *Тезисы докладов X национальной конференции по росту кристаллов*. М.: ИК РАН. - 2002 – С.572.
67. Аталиков А.Ч. Межфазная энергия на границе двух разнородных металлов / А.Ч. Аталиков, Р.М. Дигилов, В.А. Созаев // *Физика и технология поверхности – Нальчик: КБГУ – 1990 – С. 52-58*
68. Савинцев П.А. Определение коэффициентов диффузии в эвтектических расплавах методом контактного плавления / П.А. Савинцев, В.И. Рогов // *Заводская лаборатория*. 1969.-№2.-С.195.
69. Савинцев П.А., Рогов В.И. Массоперенос при контактном плавлении / П.А. Савинцев, В.И. Рогов // *ВИНИТИ №5025–6.89*.
70. Волл А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем / А.Е. Волл. - М.: Физматгиз.-1962.-Т.1-2.

71. Хансен Н., Андерко К. Структуры двойных сплавов. / Н. Хансен, К. Андерко. М.-1962.
72. Funamizu Y., Watanabe K. // Trans.Jap. Inst. Metals.-1971.-V.12,-P.147.
73. Пименов В.Н., Акушкарлова К.А., Угасте Ю.Э. // ФММ.-1975.-Т.39.-С.821.
74. Funamizu Y. The difference between activation energies of the layer growth and interdiffusion in an intermediate phase formed in a poly-phase diffusion couple / Y. Funamizu, K. Watanabe // Trans.Jap. Inst. Metals.-1974.-V.15, №1.-P.46–50.
75. Гуров К.П. Взаимная диффузия в многофазных металлических системах / К.П. Гуров, Б.А. Карташкин, Ю.Э. Угасте. - М.: Наука.-1981.
76. Белашенко Д.К. Явления переноса в жидких металлах и полупроводниках. / Д.К. Белашенко. - М.: Атомиздат.-1970. 47с.
77. Huet J.J. Etude des reactions a lietat solide entre Al et Cu. / J.J. Huet // Metallurgie.-1962.-V.III, №3.-P.49-53.
78. Лариков Л.Н. Диффузионные процессы в твердой фазе при сварке. / Л.Н. Лариков, В.Р. Рябов, В.М. Фальченко. - М.: Машиностроение.-1975. 128с.
79. Байсултанов М.М. Об образовании химических соединений при контактном плавлении в системе индий–висмут / М.М. Байсултанов // Физика межфазных явлений. Нальчик: КБГУ-1979, С.165.
80. Кадирсизова А.А. Образование интерметаллидных слоев при контактном плавлении / А.А. Кадирсизова, Х.Р. Хаздаев, Р.Б. Верменичев, Д.У. Смагулов // Вестник КазНТУ, 2015, № 2. С.420-427.
81. Шморгун В.Г. Механизм контактного плавления в системе Al-Cu / В.Г. Шморгун, В.П. Кулевич, В.В. Савченко // Известия ВолГТУ. – 2016. С.21-24.
82. Ахкубеков А.А. О роли оксидной пленки в процессе высокотемпературного контактного плавления в системе Al-Cu / А.А. Ахкубеков, С.Н. Ахкубекова, Т.Е. Гуппоев // Труды 12-го Международного симпозиума «Порядок, беспорядок и свойства оксидов». ODPO-12. Ростов-на-Дону. 2009. Т.1. С. 196-197.

83. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем. / Н.П. Лякишев, О.А. Банных, Л.Л. Рохлин. - М.: Машиностроение, 1996. Т. 1. 991 с.; 1997. Т. 2. 1023 с.; 2001. Т. 3. Книга 1. 872 с.; 2000. Т. 3. Книга 2. 448 с.
84. Компан М.Е. Теплопроводность композитной среды с дисперсным графеновым наполнителем / М.Е. Компан, Ф.М. Компан, П.В. Гладких, Е.И. Теруков, В.Г. Рупышев, Ю.В. Четаев // ЖТФ. 2011. Т. 81. Вып. 8. С. 15-19.
85. Гасанли Ш.М. Электрофизические характеристики композитных нелинейных резисторов на основе полимера и кремния / Ш.М. Гасанли, А.Я. Иманова // ЖТФ. 2011. Т. 81. Вып. 8. С. 150-152.
86. Дульнев Г.Н. Процессы переноса в неоднородных средах / Г.Н. Дульнев, В.В. Новиков. - Л.: Энергоатомиздат, 1991. 248 с.
87. Дульнев Г.Н., Заричняк Ю.П. Теплопроводность смесей и композитных материалов / Г.Н. Дульнев, Ю.П. Заричняк. – Л.: Энергия, 1974. 195 с.
88. Ахкубеков А.А. Физические основы контактного плавления нанопленок металлических систем / А.А. Ахкубеков, С.Н. Ахкубекова, О.В. Гудиева, К.М. Елекоева, П.К. Коротков, А.Р. Манукянц, В.А. Созаев, Б.М. Хуболов // Пятый Международный междисциплинарный симпозиум «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы». Труды симпозиума. Вып.
89. Гладких Н.Т. Контактное плавление в слоистых пленочных системах эвтектического типа / Н.Т. Гладких, А.П. Крышталь, Р.В. Сухов // ФТТ. 2010. Т. 52. Вып. 3. С. 585-592.
90. Гладких Н.Т. Исследование двухкомпонентных диаграмм состояния с применением конденсированных пленок / Н.Т. Гладких, С.П. Чижик, В.И. Ларин, Л.К. Григорьева, В.Н. Сухов // ДАН СССР. 1985. Т. 280. № 4. С.858-861.

91. Савинцев П.А. О смещении инертных меток при диффузии в эвтектически расплавах / П.А. Савинцев, В.И. Рогов // Известия вузов СССР. Физика. 1967. Т.8. С. 151-153.
92. Савинцев П.А. О применении контактного плавления в процессах пайки / П.А. Савинцев, А.А. Шебзухов, Н.Я. Диденко, М.Х. Афаунов // Электронная техника. 1970. Вып. 3(35). Серия 10. С.71-77.
93. Коротков П.К. Размерный эффект контактного плавления металлов / П.К. Коротков, Т.А. Орквасов, В.А. Созаев // Письма в ЖТФ. 2006. Т. 32. Вып. 2. С. 28-32.
94. Коротков П.К. Контактное плавление металлических микро- и наноструктур / П.К. Коротков, Т.А. Орквасов, В.А. Созаев // Известия РАН. Серия. Физическая. 2006. Т. 70. № 4. С. 586-588.
95. Qi W.H. Size- and coherence-dependent thermodynamic properties of metallic nanowires and nanofilms / W.H. Qi // Mod. Phys. Lett. 2006. V.20. P. 1943-1951.
96. Елекоева К.М. О корреляции между температурами плавления эвтектик и контактного плавления двуслойных металлических пленок / К.М. Елекоева, П.К. Коротков, Р.А. Мусуков, В.А. Созаев // Известия РАН. Серия Физическая. 2011. Т.75, №5. С.742-743.
97. Ахкубеков А.А. Связь поверхностных свойств и параметров контактного плавления твердых растворов с металлами / А.А. Ахкубеков, С.Н. Ахкубекова, К.М. Елекоева, Р.А. Мусуков, В.А. Созаев // Известия РАН. Серия Физическая. 2014. Т.78, № 4. С.426-429.
98. Елекоева К.М. Температура контактного плавления разрыхленных малых частиц и нанопленок / К.М. Елекоева, П.К. Коротков, Р.А. Мусуков, В.А.Созаев, Х.Б. Хоконов // Известия КБГУ. Серия физическая. 2013. Т.3, №1. С. 9-12.
99. Канчукоев В.З. Влияние электрического поля на температуру контактного плавления микро- и наноструктур / В.З. Канчукоев, П.К. Коротков, Т.А.

- Орквасов, В.А. Созаев // Вестник КБГУ. сер. Физические Науки. Нальчик. 2005. Вып. 10. С. 18-19.
100. Савинцев П.А. Влияние высокого всестороннего давления на кинетику контактного плавления в системе висмут-олово / П.А. Савинцев, И.К. Малкандуев, В.И. Рогов, И.М. Темукуев // ФММ. 1974. Т. 37. В.2. С. 438-440.
101. Савинцев П.А. О влиянии высокого давления на диффузию в расплаве Вi-Sn / П.А. Савинцев, И.К. Малкандуев // Изв. АН СССР. Металлы. 1975. № 4. С. 72-75.
102. Савинцев П.А. О состоянии границ кристалл-жидкость при контактном плавлении и влияние малых примесей и всестороннего сжатия на эти границы / П.А. Савинцев, И.К. Малкандуев // Физика и химия обработки материалов. 1978. № 4. С. 146-148.
103. Малкандуев И.К. О влиянии высоких давлений на контактное плавление металлов / И.К. Малкандуев. Автореф. канд. физ.-мат. наук: 01.04.07. – Ростов-на-Дону. РГУ. 1979. 107с.
104. Гудиева О.В. Размерный эффект температуры контактного плавления металлов, находящихся под давлением / О.В. Гудиева, П.К. Коротков, В.А. Созаев // Международная научно-техническая конференция «Микро- и нанотехнологии в электронике». 11-16 октября 2010 г. – Нальчик. Каб – Балк. ун.-т. 2010. С. 45-46.
105. Ахкубеков А.А. Влияние электрического поля на кинетику начальной стадии контактного плавления / А.А. Ахкубеков, С.Н. Ахкубекова, З.М. Кумыков, В.А. Созаев // Вестник Кабардино-Балкарского государственного университета, Серия Физические науки. Нальчик: КБГУ. 2002. Вып. 7. С. 17- 18.
106. Эпштейн Э.М. Зародышеобразование на заряженной подложке / Э.М. Эпштейн // Кристаллография. 1993. Т. 38. Вып. 3. С.194
107. Малкандуев И.К. Контактнo-реактивная пайка под давлением / И.К. Малкандуев, Н.И. Гаврилов, В.И. Рогов, П.А. Савинцев // Материалы 1-й

- Республиканской научно-технической конференции «Теплопроводность и диффузия в технологических процессах». – Рига, редакц. отдел МИПКСМХ Латвийской ССР. 1977. С. 156-157.
108. Гегузин Я.Е. Борис Яковлевич Пинес / Я.Е. Гегузин // Порошковая металлургия. 2006. № 5/6. С.109-124.
109. Коротков П. К. Микроструктура межфазных границ в контакте меди с алюминием / П.К. Коротков, М.З. Лайпанов, А.Р. Манукянц, М.Х. Понежев, В.А. Созаев, Р.А. Мусуков // Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы. – 2013. С.154-157
110. Коротков П.К. Микроструктура контактных прослоек, образовавшихся при контактном плавлении меди с алюминием / П.К.Коротков, М.З.Лайпанов, А.Р.Манукянц, М.Х.Понежев, В.А.Созаев // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2014. № 7, С.109–112
111. Korotkov P.K.. Microstructure of contact layers formed by the contact melting of copper and aluminum / P.K. Korotkov, A.R. Manukyants, V.A.Sozaeв, M.K.Ponezhev, M.Z Laypanov. // Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques. - 2014. Т. 8. № 4. С.722-725.
112. Ахкубеков А.А. Структура контактной прослойки в системе медь-алюминий / А.А.Ахкубеков, П.К. Коротков, М.З.Лайпанов, А.Р. Манукянц, М.Х. Понежев, В.А. Созаев // Труды 17 международного симпозиума «Порядок, беспорядок и свойства оксидов», 5-10 сентября 2014, г. Ростов-на-Дону-п. Южный, С.376-379.
113. Ahkubekov A.A. The phase transformation in process of contact melting in copper-aluminum system / A.A.Ahkubekov, P.K.Korotkov, M.Z.Laypanov, A.R.Manukyants, M.Kh.Ponegev, V.A.Sozaeв, B.M.Khubolov // XV international conference on intergranular and interphase boundaries in materials (iib-2016) book of abstracts. - 2016. С.137.
114. Ахкубеков А.А. Контактное плавление и фазообразование в системе медь/алюминий марки амг-2. / А.А. Ахкубеков, П.К. Коротков, М.З.

- Лайпанов, А.Р. Манукянц, М.Х. Понежев, В.А. Созаев // В сборнике: Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы Труды Международного междисциплинарного симпозиума. 2016. С. 85-88.
115. Ахкубеков А.А. Скорость контактного плавления и фазообразование в системе медь-алюминий амг-2 / А.А. Ахкубеков, П.К. Коротков, М.З. Лайпанов, А.Р. Манукянц, М.Х. Понежев, В.А. Созаев // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. - 2016. № 8. С.32-35.
116. Манукянц А.Р. Поверхностные свойства металлических систем / А.Р. Манукянц, В.А. Созаев. - Владикавказ: СКГМИ, 2017. – 219с.
117. Лахно В.Д. Кластеры в физике, химии, биологии / В.Д. Лахно. - М.: Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 201-256с.
118. Shi Z., Wynblatt P. // Abstr 4 Int. Conf. High Temperature Capillarity (HTC-2004), Sanremo, 2004, p.6.
119. Гладких Н.Т. Поверхностные явления и фазовые превращения в конденсированных пленках / Гладких Н.Т., Дукаров С.В., Крышталь А.П. и др. ХНУ им. В.Н.Карамзина. – Харьков, 2004. – 276с.
120. Шморгун В.Г. Механические свойства СИК системы Cu-Al с интерметаллидной прослойкой, сформированной в твердожидкой фазе / В.Г. Шморгун, Ю.П. Трыков, О.В. Слаутин, С.А. Абраменко // Известия Волг. ГТУ. 2010. Вып.4. № 4. С. 48-51.
121. Eivani A.R. Interface properties and shear bond strength of Al/Cu bimetallic rods produced by equal channel angular pressing / A.R. Eivani, H.R. Mirzakouchakshirazi, Sh. Kheirandish // XV International conference on intergranular and interphase boundaries in materials. – Moscow. Russia. NUST “MIS&S”, May 23-27. 2016. P. 23.
122. Трыков Ю.П. Кинетика роста диффузионных прослоек в биметалле медь-алюминий, полученном по комплексной технологии / Ю.П. Трыков, В.Г. Шморгун, О.В. Слаутин // Перспективные материалы, 2013, № 3, С. 83-88.

123. Елекоева К.М. Фазообразование на границе двухслойной пленки медь-алюминий / К.М.Елекоева, П.К.Коротков, М.З.Лайпанов, А.Р.Манукянц, В.А.Созаев, Б.М.Хуболов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. - 2017. № 9. С.182-188.
124. Елекоева К.М. Образование интерметаллических фаз на границе двухслойная пленка *Cu/Al*-вакуум / К.М. Елекоева, П.К. Коротков, Т.Т. Магкоев, А.Р. Манукянц, В.А. Созаев, Б.М. Хуболов // Труды пятого международного междисциплинарного симпозиума «Физика низкоразмерных систем и поверхностей». Ростов-на-Дону, Фонд науки и образования. 2016. Выпуск 5. Том 1. С. 43-47.
125. Ролдугин В.И. Физикохимия поверхности / В.И. Ролдугин. – Долгопрудный: Интеллект, 2008. - 568с.
126. Ахкубеков А.А. Диффузионное взаимодействие двухслойных пленок медь-алюминий / А.А.Ахкубеков, Н.В.Далакова, М.З.Лайпанов, А.Р.Манукянц, В.А.Созаев, Б.М.Хуболов // В трудах Международного симпозиума «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы» (PSP & PT) Нальчик – Туапсе. – 2017. С.150-153.
127. Ахкубеков А.А. Понижение температуры контакта при взаимодействии однородных и разнородных металлов, не образующих интерметаллиды / А.А. Ахкубеков, Б.С. Карамурзов, С.Н. Ахкубекова, А.М.Багов, Р.И. Васелян // Изв. РАН. Сер. физ. 2011. Т. 75. № 8. С. 1146.
128. Ахкубеков А.А. Влияние геометрии образцов на кинетику и структуру контактных прослоек / А.А. Ахкубеков, С.Н. Ахкубекова, А.М. Багов, М.-А.В. Зубхаджиев, П.К. Коротков, М.З. Лайпанов, М.Х. Понежев, В.А. Созаев // Известия РАН. Серия физическая. – 2015. том 79, №11, С.1548-1552.
129. Ахкубеков А.А. Процессы взаимной диффузии компонентов, образующих эвтектики / А.А. Ахкубеков, С.Н. Ахкубекова, М.-А.В. Зубхаджиев, Д.А. Камболов, В.А. Созаев. - Владикавказ: СКГМИ, Изд-во Терек.- 2016.- 208с.

130. Eivani A.R., Mirzakouchakshirazi H.R., Kheirandish Sh. Interface properties and shear bond strength of Al/Cu bimetallic rods produced by equal channel angular pressing / A.R. Eivani, H.R. Mirzakouchakshirazi, Sh. Kheirandish // XV International conference on intergranular and interphase boundaries in materials. – Moscow. Russia. NUST “MIS&S”, May 23-27. 2016. P. 23.
131. Мержанов, А.Г. Процессы горения и синтез материалов / А.Г. Мержанов.- Черноголовка, изд. ИСМАН, 1998.- 511с.
132. Кумыков В.К. Контактное плавление в системе никель-алюминий / В.К.Кумыков, М.З.Лайпанов, А.Р.Манукянц, В.А.Созаев, Б.М.Хуболов // Труды Международного симпозиума «Упорядочение в минералах и сплавах (ОМА-20)». - 2017, Вып.20, Т.1. – С.213-216.
133. Ахкубекова С.Н. Диффузионное взаимодействие и фазообразование в пленках никель-алюминий / С.Н. Ахкубекова, В.К. Кумыков, М.З. Лайпанов, А.Р. Манукянц, В.А. Созаев, Б.М. Хуболов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2017. № 9. С. 45-48.
134. Далакова Н.В. Диффузионное взаимодействие в системы никель-алюминий / Н.В.Далакова, В.К.Кумыков, М.З.Лайпанов, А.Р.Манукянц, В.А.Созаев, Б.М.Хуболов // В сборнике: Порядок, беспорядок и свойства оксидовМатериалы 21-й Международного междисциплинарного симпозиума. -2018. С.132-135.
135. Лайпанов М.З. Диффузионное взаимодействие в системе пленка олова-никель / М.З.Лайпанов, А.Р.Манукянц, В.А.Созаев, Б.М.Хуболов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. - 2018. № 10. С.427-433.
136. Kamali A.R. Tin-based materials as advanced anode materials for lithium ion batteries. A review / A.R. Kamali, D.J. Fray // Reviews on Advanced Materials Science. – 2011.– V. 27. – № 11.– P. 14-24.

137. Dong, Q.F. Preparation and performance of nickel-tin alloys used as anodes for lithium-ion battery / Q.F. Dong, C.Z. Wu, M.G. Jin, et al. //Solid State Ionic.–2004.–V.167.–I.1-2.– P. 49-54.
138. Hassoun, J. Electrodeposited *Ni–Sn* intermetallic electrodes for advanced lithium ion batteries / J. Hassoun, S. Pacero, B. Scrosati //Journal of Power Sources.–2006.–V.160.–I. 2. –P. 1336-1341.
139. Kublanovsky, V. Cobalt-molybdenum phosphorus alloys: electroplating and corrosion properties / V. Kublanovsky, O. Bersirova, Yu. Yapontseva, H. Cesiulis, E. Podlaha-Murphy //Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces.–2009.–V.45.–I.5.– P. 588-594.
140. Glibin, V.P. New thermodynamic assessment of nickel – tin solid and liquid alloys/ V.P. Glibin, T.N. Vorobyova, B.V. Kuznetsov //Thermochimica Acta. 2010.–V.507-508.– P. 35-44
141. Rosner H. The impact of altered interface structures on the melting behavior of embedded nanoparticles / H. Rosner, G.Wilde // Scripta mater, vol. 55, 2006. P. 119-122.
142. Mei Q.S. Pressure-induced superheating at Al nanoparticles encapsulated in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> shells without epitaxial interface / QS. Mei, S.C. Wang, H.T. Cong, Z.H. Jin, K. Lu // Alta-Mater, vol.53, 2005. P.1059-1066.
143. Hou M. Zhang Growth and lattice dynamics of Co nanoparticles embedded in Ag: A combined molecular-dynamics simulation and crossbar study / M. Hou, M. El. Azzaoi, H. Pattyn, J. Verheyden, G. Koops, G. // Phys. Rev. B, vol.62, 2000. P.5117-5127.
144. Yang C.C. Quasi-Isochoric Superheating of nanoparticles embedded in rigid matrixes / C.C.Yang, S.Li // J. Phys. Chem.13, vol.111, 2007. P.7318-7320.
145. Chernyshev A.P. Effect of pressure on melting and solidification of metal nanoparticles/ A.P Chernyshev // Phys. Lett, vol.373, 2009. P. 1070-1073
146. Ахкубеков А.А. О связи между скоростью контактного плавления металлов с твердыми растворами и их остаточным электросопротивлением / А.А. Ахкубеков, Н.В. Далакова, О.Л.

- Еналдиева, Т.А. Орквасов, В.А. Созаев // Письма в ЖТФ, 32(7), 1-5, (2006).
147. Еналдиева О.Л. Контактное плавление твёрдых растворов на основе свинца с металлами / О.Л. Еналдиева, Т.А. Орквасов, М.Х. Понежев, В.А. Созаев // Письма в ЖТФ, 31(18), 1-3, (2005).
148. Ахкубеков А.А. Понижение температуры контакта при взаимодействии однородных и разнородных металлов не образующих интерметаллиды / А.А. Ахкубеков, С.Н. Ахкубекова, Б.С. Карамурзов, А.М. Багов, Р.И. Василян // Известия РАН. Серия физическая, 2011. Т.75. №8. С.1146-1149.
149. Ахкубеков А.А. Влияние формы поверхности образцов на контактное плавление / А.А. Ахкубеков, А.М. Багов // 17 междисциплинарный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов». Туапсе. 2014. С.17-20.
150. Ахкубеков А.А. Влияние формы поверхности образцов на контактное плавление / А.А. Ахкубеков, С.Н. Ахкубекова, А.М. Багов, М.-А.В. Зубхаджиев // <http://pti-nt.ru> 2016, №3
151. Lang N.D. In: Solid State Physics, ed. F. Seitz, D. Turnbull, N. Ehrenreich, 28 / N.D. Lang. - New York: Academic Press. - 1973. 225с.
152. Марча Н. Теория неоднородного электронного газа, под ред. С. Лундквиста и Н. Марча. – М.: 1987. 333с.
153. Ахкубеков А.А. Зависимость скорости контактного плавления металлов с твердыми растворами от радиуса ячейки Вигнера-Зейтца примеси / А.А. Ахкубеков, К.М. Елекоева, П.К. Коротков, М.З. Лайпанов, В.А. Созаев // Материалы международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспектива-2013», Нальчик, КБГУ. – 2013. Т.4, С.126-129.