



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **100819** (13) **C2**
(51) МПК (2013.01)
G01N 25/02 (2006.01)
G01N 25/00

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

<p>(21) Номер заявки: а 2011 14775</p> <p>(22) Дата подання заявки: 13.12.2011</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: 25.01.2013</p> <p>(41) Публікація відомостей про заявку: 25.05.2012, Бюл.№ 10</p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 25.01.2013, Бюл.№ 2</p>	<p>(72) Винахідник(и): Сухов Володимир Миколайович (UA), Кришталь Олександр Петрович (UA), Богатиренко Сергій Іванович (UA), Колендовський Мирослав Мирославович (UA), Сухов Руслан Володимирович (UA)</p> <p>(73) Власник(и): ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ В.Н. КАРАЗІНА, пл. Свободи, 4, м. Харків, 61022, Україна (UA)</p> <p>(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: Mitome V. In-situ observstion of melting of fine lead particles by high-resolution tlitctron microscopy//Surface Science. -1990, v.442, p.953-958 Bogatyrenko S.I., Voznyi A.V, et all. Supercooling upon Cristallization in Layered Al/Bi/Al Film System//The Physics of Metals and Metallography.-2004, v.97, No. 3, p.273-281 Efremov M. Yu., Olson E.A., et all. Thin-film differential scanning nanocalorimetry: heat capacity analysis//Thermochimica Acta.-2004, v. 412, No.1-2, p. 13-23 SU 1 206 664 A, 23.01.1986 UA 33 399 A, 15.02.2001 UA 83 721 C2, 11.08.2008 JP 09-166561 A, 24.06.1997 CN 101788509 A, 28.07.2010 US 2009/0119057 A1, 07.05.2009 Колендовский М.М., Богатыренко С.И. и др. Переохлаждение при кристаллизации пленок висмута на германиевой подложке//Адгезия расплавов и пайка материалов.-2007. - Т.40. - С.55-62</p>
--	--

(54) СПОСІБ ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕМПЕРАТУРИ ФАЗОВИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ ПЛАВЛЕННЯ-КРИСТАЛІЗАЦІЯ В ТОНКИХ ПЛІВКАХ

(57) Реферат:

Винахід стосується способу реєстрації температури фазових перетворень плавлення кристалізація в тонких плівках і може бути використаний у фізико-хімічному аналізі фазового рівноважного стану одно- та багатокомпонентних систем для дослідження процесів плавлення-кристалізація металів та сплавів в металофізиці, металургії, металознавстві та фізиці і хімії твердого тіла. Спосіб включає випаровування в вакуумі чистих компонентів досліджуваної

UA 100819 C2

системи, конденсацію випарених компонентів у вигляді тонкої плівки на поверхню підкладки, нагрівання підкладки з конденсованою на ній плівкою до температури, що відповідає певному фазовому стану досліджуваної системи і охолодження її до кімнатної температури, як підкладку використовують кварцову пластину, добротність якої контролюють протягом всього часу дослідження і за різкою зміною добротності при нагріванні і охолодженні реєструють температуру фазових перетворень плавлення-кристалізації в досліджуваній тонкій плівці. Винахід забезпечує підвищення точності визначення температури початку і закінчення фазових перетворень у областях системи з різним фазовим складом, які відповідають діаграмі стану досліджуваної системи.

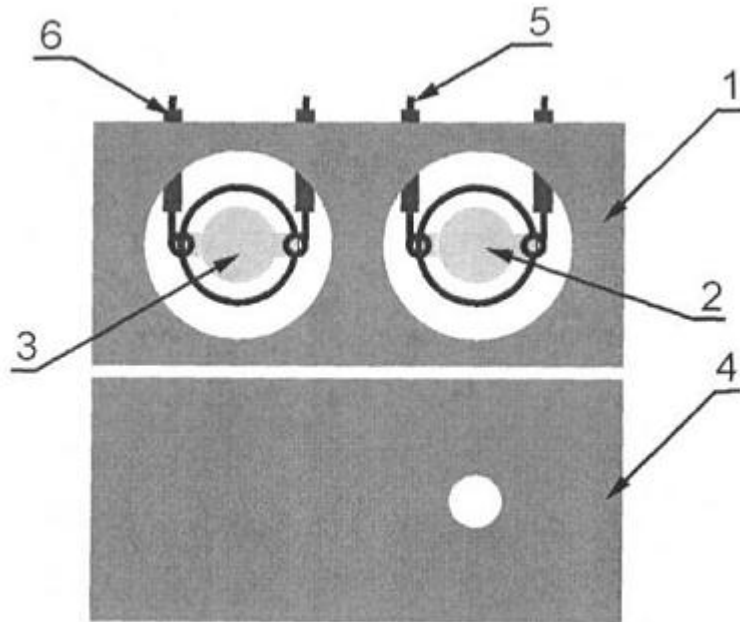


Fig. 1

Винахід стосується фізико-хімічного аналізу фазового рівноважного стану одно- та багатокомпонентних систем і може бути використаний для дослідження процесів плавлення-кристалізації металів та сплавів в металофізиці, металургії, металознавстві та фізиці і хімії твердого тіла.

Відомі способи *in situ* дослідження фазового перетворення плавлення-кристалізації для вільних частинок або для тонких плівок мають відповідні експериментальні обмеження. Так, при використанні високороздільної просвічуючої електронної мікроскопії [1] виникають труднощі з визначенням ступеня впливу електронного пучка на досліджувані ефекти.

Вимірювання електроопору плівкових систем [2, 3], в яких плівка легкоплавкого компонента знаходиться між плівками з більш тугоплавкого матеріалу, застосовується, здебільше, для полікристалічних матеріалів з гарною електричною провідністю.

Відомий найбільш прецизійний спосіб диференційної скануючої нанокалориметрії [4] добре підходить для матеріалів з високою теплопровідністю, тобто, як правило, тільки для металів.

Найбільш близьким аналогом до запропонованого винаходу є спосіб [5], що включає випаровування в вакуумі чистих компонентів досліджуваної системи, конденсацію випарених компонентів у вигляді плівки на поверхню підкладки, нагрівання підкладки з конденсованою на неї плівкою до температури, що відповідає певному фазовому стану досліджуваної системи, і охолодження до кімнатної температури.

Головним недоліком цього способу є труднощі з визначенням концентрації компонентів та температури, що відповідають межах різного фазового стану, які спостерігають на підкладці, що унеможливує отримання кількісних даних, щодо температур відповідних фазових перетворень у досліджуваних системах.

Зазначений спосіб [5] полягає у забезпеченні взаємно перпендикулярного розподілу на поверхні підкладки концентрацій компонентів досліджуваної системи від градієнта температури, що дозволяє, після охолодження, візуально спостерігати межі між областями з різним фазовим складом, положення яких відповідають діаграмі стану досліджуваної системи.

В основу запропонованого винаходу поставлено задачу створення способу дослідження фазових перетворень плавлення-кристалізації в системах з практично будь-яким типом провідності та взаємодії компонентів.

Поставлена задача вирішується у способі, вибраному за найближчий аналог, що включає випаровування в вакуумі чистих компонентів досліджуваної системи, конденсацію випарених компонентів у вигляді плівки на поверхню підкладки, нагрівання підкладки з конденсованою на ній плівкою до температури, що відповідає певному фазовому стану досліджуваної системи, і охолодження до кімнатної температури, згідно з винаходом, як підкладку використовують кварцову пластину, добротність якої контролюють протягом всього дослідження і за різкою зміною добротності, при нагріванні і охолодженні, реєструють фазові перетворення плавлення-кристалізації в досліджуваній плівці.

Ідея винаходу ґрунтується на використанні кварцового резонатора, який являє собою електромеханічну систему, засновану на явищі прямого і зворотного п'єзоефекту, як підкладку для нанесення досліджуваної плівкової системи. При цьому різка зміна резонансної частоти і добротності кварцового резонатора при нагріванні і охолодженні використовується для реєстрації зміни фазового стану конденсованої на ньому плівки.

Суть запропонованого винаходу пояснюється кресленнями:

фіг. 1. - схема термостата для реалізації способу дослідження фазових переходів у тонких плівках металів і сплавів, на якій представлено відносно розташування елементів.

фіг. 2 - залежність добротності кварцового резонатора Q від температури T для плівкової системи Bi/C в першому (■□), другому (●○) та третьому (▲Δ) циклах нагрівання - охолодження; × - відповідають нагріванню і охолодженню кварцової пластини без досліджуваної плівкової системи.

На фіг. 1 показані мідний блок з резистивним нагрівачем 1, кварцова пластинка 2, на яку конденсуються досліджувана плівкова система, еталонна кварцова пластинка 3, мідна маска 4, яка закриває кварцові пластини, контакти 5 та ізолятори 6.

Спосіб здійснювали наступним чином.

У мідний блок-термостат, забезпечений резистивним нагрівачем, вміщували дві ідентичні кварцові пластини, на одну з яких через маску у вакуумі випаровуванням з дуги наносили плівку вуглецю товщиною 20-30 нм (фіг. 1). Вуглець необхідний для запобігання взаємодії між досліджуваною плівкою і поверхнею кварцового резонатора. Потім термічним випаровуванням зі швидкістю 2-3 нм/с конденсували плівку чистого Bi (99,999 мас. %) товщиною близько 100 нм. Експерименти проводили в високовакуумній установці і тиском залишкових газів $5 \cdot 10^{-6}$ Па. Масова товщина конденсованих при цьому плівок контролювалася за зміною резонансної

частоти кварцової пластини, що є одночасно підкладкою. Друга пластина слугувала як датчик температури, оскільки безпосередньо виміряти температуру кварцової пластини не представляється можливим, і залежність її частоти від температури була заздалегідь відградуйована по каліброваних термopарах К-типу. Абсолютна точність визначення температури досліджуваного кварцового резонатора становила 2 К, а відносна сягала 0,1 К.

Нагрівання та охолодження проводили зі швидкістю 2-3 К в хвилину в діапазоні від 293 до 600 К. Для реалізації способу використовують неполіровані кристали АТ зрізу кварцу з резонансною частотою основної гармоніки 4,608 МГц і діаметром срібного електрода 6 мм. Параметри кварцового резонатора при його нагріванні й охолодженні визначали двома основними способами.

У першому випадку еталонну кварцову пластину містили в ланцюг позитивного зворотного зв'язку генератора, до виходу якого підключали цифровий частотомір, який реєстрував частоту послідовного резонансу кварцу з точністю до 1 Гц. При цьому потужність, що розсіюється на кристалі, не перевищувала 1 мВт.

У другому випадку кварцовий резонатор, який слугував підкладкою, підключали до характерографа, реалізованому на базі цифрового осцилографа і генератора частоти, яка коливається. Точність визначення частоти становила 3-5 Гц, при цьому характерограф дозволяв контролювати не тільки частоту, але і добротність кварцового резонатора, точність визначення якої склала менше 5 %.

Отримані експериментальні залежності добротності Q (фіг. 2) кварцового резонатора з плівковою системою Bi/C від температури T для перших трьох циклів нагрівання-охолодження, показують, що основні характеристики кварцового резонатора чутливі до фазових перетворень плавлення-кристалізації. Як видно, загальним для всіх залежностей є наявність відтворюваного температурного гістерезису, що відповідає утворенню та кристалізації рідкої фази в системі. Температури плавлення і кристалізації, що визначаються в точках з максимальною швидкістю зміни добротності, склали близько 545 К і 391 К відповідно. Отже, величина переохолодження при кристалізації рідкої фази в плівковій системі Bi/C на вуглецевій підкладці складає 154 К.

Таким чином, показана ефективність використання способу дослідження фазових перетворень плавлення-кристалізації в нанорозмірних плівках з різним характером сил зв'язку та типом провідності, що ґрунтується на використанні кварцового резонатора як датчик фазових перетворень.

Джерела інформації:

1. Mitome M. In-situ observation of melting of fine lead particles by high-resolution electron microscopy // Surface Science.-1999. - V.442. - P. 953-958.

2. S. I. Bogatyrenko, A. V. Voznyi, N. T. Gladkikh, A. P. Kryshthal / Supercooling upon crystallization in layered Al/Bi/Al film system // The Physics of Metals and Metallography.-2004.-V.97, No.3-P. 273-281.

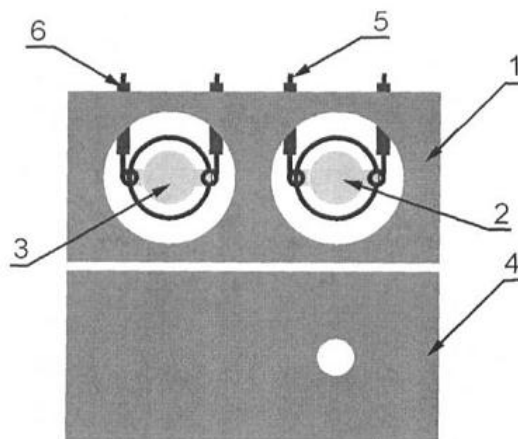
3. Колендовский М.М., Богатыренко С.И., Крышталь А.П., Дукаров С.В., Гладких Н.Т., Сухов. РВ... Переохлаждение при кристаллизации пленок висмута на германиевой подложке // Адгезия расплавов и пайка материалов. 2007 - Т. 40. – С 40-43.

4. Efremov M. Yu. Thin-film differential scanning nanocalorimetry: heat capacity analysis // Thermochemica Acta.-2004. - V. 412, № 1-2, P. 13-23.

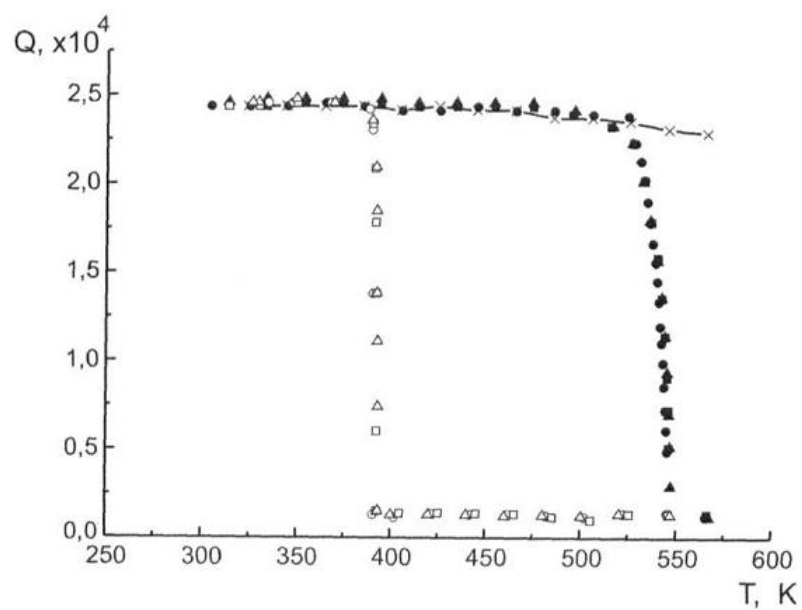
5. Гладких Н. Т., Чижик С. П., Ларин В. И. и др. Способ получения диаграмм состояния двухкомпонентных сплавов. // А. С. SU № 1206664, G01N 25/02, 23.01.1986. Бюл. № 3.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

Спосіб дослідження температури фазових перетворень плавлення-кристалізації в тонких плівках, що включає випаровування в вакуумі чистих компонентів досліджуваної системи, конденсацію випарених компонентів у вигляді тонкої плівки на поверхню підкладки, нагрівання підкладки з конденсованою на ній плівкою до температури, що відповідає певному фазовому стану досліджуваної системи, і охолодження її до кімнатної температури, який відрізняється тим, що як підкладку використовують кварцову пластину, добротність якої контролюють протягом всього дослідження і, за різкою зміною добротності при нагріванні і охолодженні, реєструють температуру фазових перетворень плавлення-кристалізації в досліджуваній тонкій плівці.



Фиг. 1



Фиг. 2

Комп'ютерна верстка Л. Купенко

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601