

PACS numbers: 64.75.Lm, 68.35.bd, 68.35.Fx, 68.55.Nq, 68.65.Ac, 81.40.Ef

Моделювання процесу дифузійного оксидування на поверхні нанорозмірних металевих плівок

А. І. Олешкевич, С. І. Сидоренко, А. М. Гусак*, С. М. Волошко

*Національний технічний університет України «КПІ»,
пр. Перемоги, 37,
03056 Київ, Україна*

**Черкаський національний університет України ім. Б. Хмельницького,
бульв. Шевченка, 81,
18031 Черкаси, Україна*

Методами Оже-електронної спектроскопії, Рентгенівського локального мікроаналізу, Резерфордівського оберненого розсіювання, рентгенофазового аналізу, растрової електронної мікроскопії досліджено початкові стадії низькотемпературної дифузії у нанорозмірних плівкових системах Cu(180 нм)/Mn(60 нм)/SiO₂ та Sn(60 нм)/Cu(180 нм)/Mn(60 нм)/SiO₂. Показано, що марганець дифундує по межах зерен «верхніх» шарів, і реакція його окиснення на зовнішній поверхні створює додаткову рушійну силу масопереносу. Концентрація Mn на поверхні тришарової системи після відпалу у вакуумі 10⁻⁶ Па за температури 200°C впродовж 20 хв. є більшою, ніж за аналогічних умов відпалу двошарової системи, що пов'язується з розвитком фазових перетворень. Запропоновано теоретичну модель, яка дозволяє прогнозувати кінетику росту оксиду Mn₃O₄ на поверхні системи Cu/Mn, виконано кількісні розрахунки. Показано, що найбільша швидкість росту оксиду спостерігається в області стику межі зерна з поверхнею плівкової системи.

Методами Оже-електронної спектроскопії, рентгеновського локального мікроаналізу, резерфордівського оберненого розсіювання, рентгенофазового аналізу, растрової електронної мікроскопії досліджені початкові стадії низькотемпературної дифузії в нанорозмірних тонкопленочних системах Cu(180 нм)/Mn(60 нм)/SiO₂ і Sn(60 нм)/Cu(180 нм)/Mn(60 нм)/SiO₂. Показано, що марганець дифундує по границям зерен «верхніх» шарів, і реакція його окиснення на зовнішній поверхні створює додаткову рушійну силу масопереносу. Концентрація Mn на поверхні трьохшарової системи після відпалу у вакуумі 10⁻⁶ Па при температурі 200°C впродовж 20 хв. є більшою, ніж за аналогічних умов відпалу двошарової системи, що пов'язується з розвитком фазових перетворень. Запропоновано теоретичну модель, яка дозволяє прогнозувати кінетику росту оксиду

Mn_3O_4 на поверхні системи Cu/Mn, виконані кількісні розрахунки. Показано, що найбільша швидкість росту оксиду спостерігається в області стику меж зерен з поверхнею плівочної системи.

Initial stages of low-temperature diffusion in nanosized film systems Cu(180 nm)/Mn(60 nm)/SiO₂ and Sn(60 nm)/Cu(180 nm)/Mn(60 nm)/SiO₂ are studied with Auger Electron Spectroscopy, local X-ray micro analysis and X-Ray diffraction analysis, Rutherford backscattering spectroscopy, and scanning electron microscopy. As shown Mn diffuses through grain boundaries of 'upper' layers and its oxidation reaction on the free surface creates additional driving force to mass transfer. Concentration of Mn on the surface of three-layer system after annealing in vacuum at 10⁻⁶ Pa at 200°C during 20 minutes is higher than as at the same annealing conditions of two-layer system, and it can be related to development of phase transformation. The theoretical model that allows predicting kinetics of Mn₃O₄ oxide growth on the surface of Cu/Mn system is proposed and quantitative calculations are performed. As shown, the highest oxide growth speed is observed in the area of the joint between the grain boundary and the surface of thin films system.

Ключові слова: нанорозмірні плівки, поверхня, межа зерна, дифузія, оксидоутворення.

(Отримано 27 березня 2013 р.)

1. ВСТУП

Процеси оксидоутворення, які розвиваються при підвищених температурах на зовнішній поверхні багат шарових нанорозмірних систем термодинамічно обумовлюють закономірності дифузійного масопереносу в об'ємі [1–3]. Ці закономірності мають ознаки суперпозиції процесів формування структурно-концентраційних та концентраційно-фазових перерозподілів внаслідок розподілу в часі різних домінуючих механізмів дифузійного масопереносу (граничної дифузії, дифузії по об'єму, поверхневої дифузії) із «спотворенням» — особливо внаслідок фактора нанорозмірності — балансу тих рушійних сил, уявлення про які історично склалися. Внаслідок цього — на відміну від процесів у масивному стані — в ході дифузійних перерозподілів у нанорозмірних системах градієнти концентрації не зникають, однорідність концентраційних розподілів не досягається.

На початкових стадіях дифузії зовнішня поверхня грає роль «кисневого насоса», що прокачує матеріал «нижнього» шару крізь «верхній» за зерномежовим механізмом без проникнення атомів дифузанта в об'єм зерен верхнього шару [2]. Рушійною силою масопереносу атомів матеріалу «нижнього» шару до поверхні є градієнт концентрації. Якщо дифузانت, що виходить на поверхню, відводиться (за механізмом поверхневої дифузії) в напрямку від стику «межа зерна–поверхня» або окиснюється, то градієнт концентрації не знижується, і

рушійна сила процесу, обумовлена градієнтом концентрації, продовжує діяти достатньо довго. Термодинамічний аналіз показує, що енергія Гіббса реакції окиснення міді, мангану, нікелю, олова, хрому і алюмінію від'ємна, що також можна розглядати як рушійну силу процесу перерозподілу компонентів у зразку шляхом масопереносу, при якому система переходить у стан з меншою енергією.

Як рушійна сила на початкових стадіях дифузії може розглядатися і зменшення зерномежової енергії при насиченні меж зерен «верхнього» шару атомами матеріалу «нижнього» шару. Якщо прийняти, що співвідношення між величинами зерномежової енергії металів таке ж, як і між поверхневими енергіями, і що насичення межі зерна металу з більшою зерномежовою енергією металом з меншою зерномежовою енергією призводить до зниження енергії межі зерна, а вихід дифузанта на поверхню зразка і масоперенос по поверхні — до зменшення поверхневої енергії системи в цілому, то рушійна сила такого роду виявляється досить наочно для таких бінарних систем, як мідь–нікель, мідь–хром, нікель–золото та ін.

Метою даної роботи є експериментальне дослідження ролі поверхні в розвитку процесів масопереносу в нанорозмірних плівкових системах Cu/Mn та Sn/Cu/Mn, а також моделювання процесу росту оксиду мангану на їх зовнішній поверхні в умовах дії «кисневого насоса».

2. МЕТОДИКА

Зразки Cu(180 нм)/Mn(60 нм)/SiO₂, Sn(60 нм)/Cu(180 нм)/Mn(60 нм)/SiO₂ одержані методом магнетронного розпорошення (робочий газ — аргон, $P = 10^{-1}$ Па) на монокристалічний кремній з шаром SiO₂. Відпал здійснено у вакуумі 10^{-6} Па за температури 200°C впродовж 20 хв. для аналізу початкових стадій низькотемпературної дифузії, коли утворення суцільного оксидного шару на поверхні ще не спостерігається. Для досліджень застосовано Оже-електронну спектроскопію (Оже-мікрозонд JAMP 9500F, JEOL) з можливістю одержання зображення з високою роздільною здатністю (8 нм) у вторинних електронах та виконано Рентгенівський локальний мікроаналіз, Резерфордівське обернене розсіяння (тандемний прискорювач з енергією іонів He⁺ 2 MeV, кут відбору обернено розсіяних іонів — 186°), рентгенофазовий аналіз (дифрактометр Siemens D5000, CuK_α-випромінення при дотичному (кут 3°) падінні променя).

Аналіз даних Резерфордівського оберненого розсіяння (ROP) виконано шляхом моделювання спектрів із використанням спеціалізованого програмного забезпечення (SIMNRA). Систему умовно поділяли на n шарів певної товщини. Комп'ютерним «перебором» значень концентрацій основних елементів (Sn, Cu, Mn) у межах кожного шару та співвідношення товщини шарів досягався найкращий збіг розрахункових та експериментальних спектрів. Таким чи-

ном одержано концентраційний розподіл компонентів за товщиною досліджуваних нанорозмірних систем.

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Дані Резерфордівського оберненого розсіяння для системи Cu(180 нм)/Mn(60 нм)/SiO₂ представлені на рис. 1. Виконаний аналіз спектрів показав, що у вихідному стані система є квазідвошаровою, «верхній» шар містить чисту мідь, а у «нижньому шарі» мангану концентрація Cu складає 4 ат.%. Після відпалу при температурі 200°C впродовж 20 хв. криві зміщуються в область менших енергій, що свідчить про вихід атомів мангану на поверхню. Його концентрація в поверхневому шарі товщиною 16 нм складає 9 ат.%. Кількісні дані аналізу спектрів ROP наведено в табл. 1.

За даними рентгеноструктурного аналізу параметр ґратки міді не змінюється після відпалу, що свідчить про зерномежовий механізм дифузії мангану. Процес виходу вздовж меж зерен шару міді атомів мангану на зовнішню поверхню плівкової системи і його подальше окиснення є доцільним з термодинамічної точки зору. Ентальпія утворення оксиду міді Cu₂O становить -168,6 кДж/моль, а оксиду мангану Mn₃O₄ — -1387,21 кДж/моль [4].

Розглянемо тепер дифузю мангану в потрійній системі Sn(60 нм)/Cu(180 нм)/Mn(60 нм)/SiO₂. За даними рентгенофазового аналізу

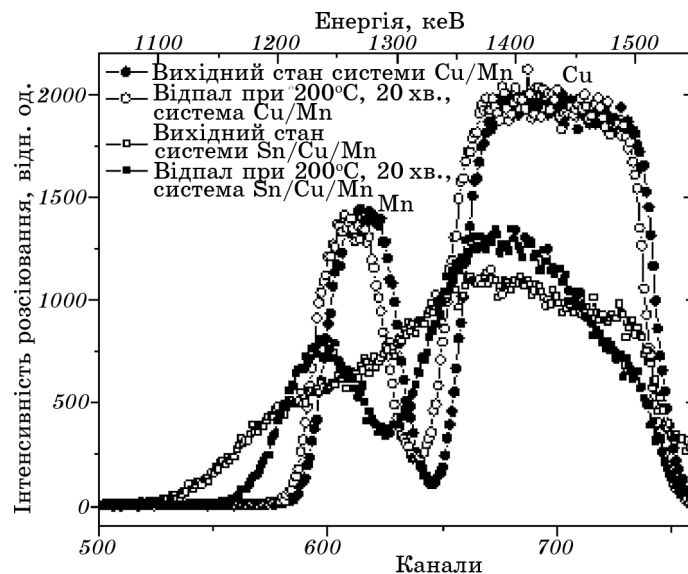


Рис. 1. Спектри Резерфордівського оберненого розсіяння для систем Cu/Mn та Sn/Cu/Mn у вихідному стані та після відпалу впродовж 20 хв. при 200°C.

ТАБЛИЦЯ 1. Хімічний склад шарів по товщині системи Cu/Mn/SiO₂.

| № шару | Кількість речовини, 10 ¹⁵ атомів/см ² | Товщина шару, нм | Mn, ат. % | Cu, ат. % | O, ат. % |
|--|---|------------------|-----------|-----------|----------|
| Вихідний стан | | | | | |
| 1 | 120 | 11 | 0 | 80 | 20 |
| 2 | 1250 | 150 | 1 | 99 | 0 |
| 3 | 490 | 60 | 96 | 4 | 0 |
| Відпал при температурі 200°C впродовж 20 хв. | | | | | |
| 1 | 150 | 16 | 9 | 80 | 11 |
| 2 | 1270 | 150 | 2 | 98 | 0 |
| 3 | 500 | 61 | 90 | 10 | 0 |

для цієї системи у вихідному стані фіксується наявність фаз — Cu₆Sn₅, Cu та Mn. Це узгоджується з одержаними нами раніше результатами щодо інтенсивної взаємної дифузії Cu та Sn і формування фази Cu₆Sn₅ у тонких плівках Sn/Cu у процесі конденсації шарів [5–11]. Таким чином, у даному випадку дифузія мангану до поверхні буде відбуватися не крізь шар чистої міді, а крізь шар фази Cu₆Sn₅.

Дані електронної Оже-спектроскопії (ЕОС) для системи Sn/Cu/Mn у вихідному стані підтверджують (див. рис. 2) факт інтенсивної взаємної дифузії Cu та Sn. Вона відбувається за об'ємним механізмом у

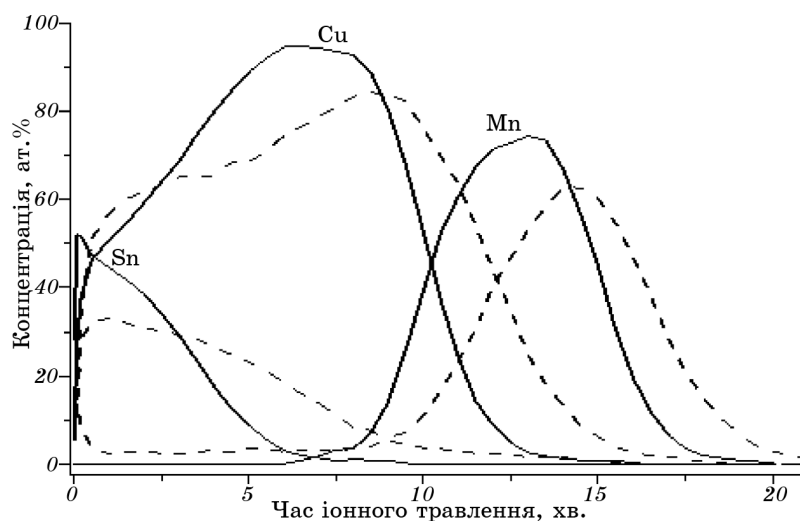


Рис. 2. Концентраційний розподіл компонентів за даними ЕОС: вихідний стан (суцільні лінії) та після відпалу при 200°C впродовж 20 хв. (пунктирні лінії).

зв'язку із формуванням фази Cu_6Sn_5 в приповерхневій області.

Дані РОР добре узгоджуються з результатами ЕОС. Спектри РОР показані на рис. 1. Товщина шару чистого олова на поверхні за розрахунками складає $\cong 8$ нм. Мідь хоча і витрачається на утворення шару ($\cong 40$ нм) фази Cu_6Sn_5 , деяка кількість речовини в шарі Cu залишається незв'язаною.

За даними рентгенофазового аналізу після відпалу за температури 200°C впродовж 20 хв. відбувається фазове перетворення: $\text{Cu}_6\text{Sn}_5 \rightarrow \text{Cu}_3\text{Sn}$, також спостерігається оксид мангану Mn_3O_4 . Результати ЕОС (рис. 2) та РОР (табл. 2) підтверджують наявність фази Cu_3Sn , товщина шару цієї фази є вдвічі більшою, ніж товщина шару фази Cu_6Sn_5 . Відбувається інтенсивна зерномежова дифузія Mn до зовнішньої поверхні. Кількість Mn на поверхні є підвищеною, порівняно з його концентрацією в приповерхневих шарах, і досягає $\cong 16$ ат.%. Аналогічний характер концентраційного розподілу кисню та мангану в приповерхневій області (рис. 3) також свідчить про формування оксиду мангану на поверхні за цих умов відпалу. Порівняння ентальпії утворення оксидів Mn_3O_4 , Cu_2O та SnO_2 , що становлять відповідно $-1387,21$, $-168,6$ і $-578,3$ кДж/моль [4], свідчить, що вихід мангану на поверхню з подальшим його окисненням є, в даному випадку, термодинамічно обґрунтованим.

Таким чином, розвинуті нами раніше теоретичні уявлення щодо дії зовнішньої поверхні як «кисневого насоса» в нанорозмірних металевих плівках [6–10] можна розповсюдити і на той випадок, коли

ТАБЛИЦЯ 2. Хімічний склад шарів по товщині системи $\text{Sn}/\text{Cu}/\text{Mn}/\text{SiO}_2$.

| № шару | Кількість речовини, 10^{15} атомів/см ² | Товщина шару, нм | Mn, ат.% | Cu, ат.% | O, ат.% | Sn, ат.% |
|--|--|------------------|----------|----------|---------|----------|
| Вихідний стан | | | | | | |
| 1 | 50 | 8 | 0 | 0 | 69 | 31 |
| 2 | 225 | 45 | 0 | 59 | 0 | 41 |
| 3–10 | 1150* | 155* | 0–3 | 70–96,8 | 0 | 35–0,2 |
| 11 | 610* | 71* | 26 | 74 | 0 | 0 |
| 12 | | | 90 | 10 | 0 | 0 |
| Відпал при температурі 200°C впродовж 20 хв. | | | | | | |
| 1 | 100 | 10 | 16 | 35 | 34 | 15 |
| 2 | 300 | 46 | 3 | 73 | 0 | 24 |
| 3–7 | 1620* | 192* | 3–31 | 78–67 | 0 | 19–2 |
| 8 | 330 | 40 | 46 | 8 | 46 | 0 |

* Загальна кількість речовини та товщини шарів з i -го по j -й.

матеріал «нижнього шару» дифундує вздовж меж зерен «верхнього» інтерметалідного шару, в якому відбуваються фазові перетворення за рахунок насичення іншим компонентом.

Кількість мангану на поверхні тришарової системи Sn(60 нм)/Cu(180 нм)/Mn(60 нм)/SiO₂ є більшою, ніж на поверхні двошарової системи Cu(180 нм)/Mn(60 нм)/SiO₂ після аналогічних умов відпалу. За даними Рентгенівського мікроаналізу наявність Mn після відпалу (рис. 3, на вкладці) фіксується в локальних ділянках поверхні темного кольору. У вихідному стані ці області характеризуються підвищеною концентрацією міді, а області білого кольору — олова. Відпал призводить до деякого зменшення розміру білих областей та концентрації Sn, завдяки об'ємній дифузії атомів олова з поверхні в об'єм системи. Зустрічна дифузія Mn вздовж меж зерен від підкладки до поверхні сприяє формуванню на поверхні окремих окиснених ділянок різної геометричної форми.

Інтерес викликає питання, за яким механізмом і з якою швидкістю відбудеться формування суцільного оксидного шару на зовнішній поверхні. Для відповіді на це питання нами запропоновано математичний опис кінетики росту оксиду мангану на поверхні двошарової системи Cu/Mn.

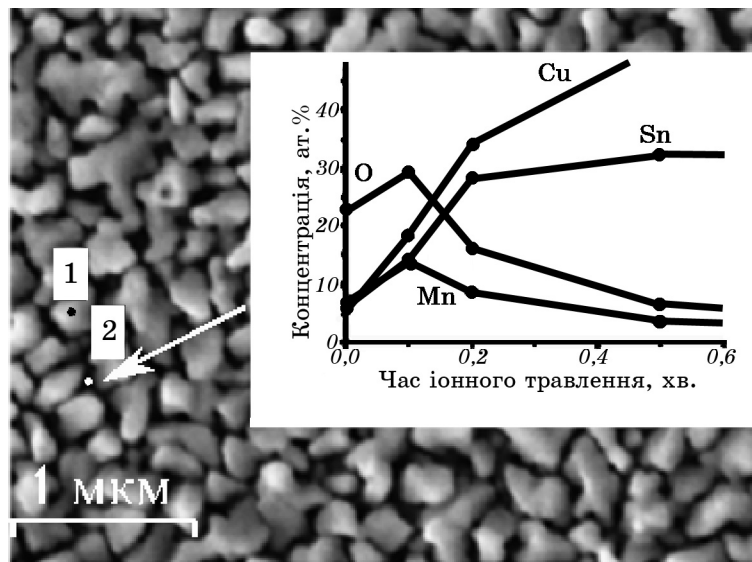


Рис. 3. Мікроструктура поверхні тонкоплівкової системи Sn/Cu/Mn після відпалу впродовж 20 хв. при температурі 200°C. Концентрація основних елементів становить: в точці 1 (біла область) Sn — 16 ат.%, Cu — 72 ат.%; в точці 2 (темна область) Sn — 7 ат.%, Cu — 68 ат.%, Mn — 11 ат.%; інше — домішки. На вкладці показано розподіл елементів у приповерхневій області системи Sn/Cu/Mn після відпалу 200°C впродовж 20 хв.

4. ТЕОРЕТИЧНА МОДЕЛЬ ТА РЕЗУЛЬТАТИ МОДЕЛЮВАННЯ

Будемо вважати, що оксид мангану росте на поверхні шару міді за деяким комбінованим механізмом — поверхневої та об'ємної дифузії [11], тобто в двох напрямках, добудовуючись по краях за рахунок дифузії вздовж інтерфейсу «метал–оксид» та перпендикулярно до інтерфейсу за рахунок об'ємної дифузії Mn крізь оксид (рис. 4). Така модель близька до моделі зерномежової дифузії Фішера [12] з відтоком дифузанта до об'єму зерен, але додатково враховує наявність рухливих зовнішніх міжфазних границь.

Оксид, що росте на поверхні, має форму, показану на рис. 4, тобто дифузія атомів мангану йде як вздовж міжфазного інтерфейсу, тобто по вісі x , так і в об'єм утвореного оксиду Mn_3O_4 , тобто по вісі y .

Запишемо закон збереження речовини для точки 1

$$L^{gb} \frac{\mu_1 - \mu'}{H} l \delta = -L^{int} \left. \frac{\partial \mu}{\partial x} \right|_{x \rightarrow 0} 2\delta^{int} l, \quad (1)$$

де L^{gb} та L^{int} — коефіцієнти Онзагера для зерномежової дифузії та дифузії вздовж інтерфейсу, μ' — хімічний потенціал мангану в міді на границі з Mn_3O_4 , μ_1 — хімічний потенціал чистого мангану.

Закон збереження речовини для інтервалу 2 шириною dx в наближенні квазістаціонарності матиме вигляд:

$$\delta^{int} l \left[-L^{int} \frac{\partial \mu}{\partial x} - \left(-L^{int} \left. \frac{\partial \mu}{\partial x} \right|_{x+dx} \right) \right] n^{int} = n^{Mn_3O_4} L^{Mn_3O_4} \frac{\mu(x) - \mu_3}{h(t, x)} dx l, \quad (2)$$

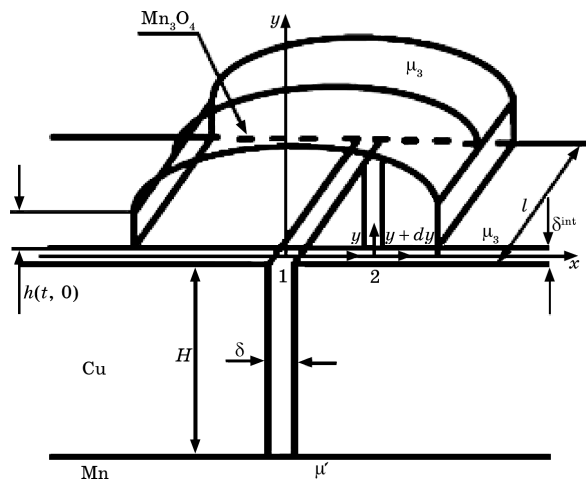


Рис. 4. Формування оксиду Mn_3O_4 за рахунок поверхневої та об'ємної дифузії мангану.

$$n^{\text{int}} L^{\text{int}} \frac{\partial^2 (\mu(x) - \mu_3)}{\partial x^2} dx = n^{\text{Mn}_3\text{O}_4} \frac{L^{\text{Mn}_3\text{O}_4}}{\delta^{\text{int}}} \frac{\mu(x) - \mu_3}{h(t, x)} dx, \quad (3)$$

$$\frac{\partial^2 (\mu(x) - \mu_3)}{\partial x^2} = \frac{L^{\text{Mn}_3\text{O}_4} n^{\text{Mn}_3\text{O}_4}}{L^{\text{int}} \delta^{\text{int}} n^{\text{int}}} \frac{\mu(x) - \mu_3}{h(t, x)}, \quad 0 < x < x(t), \quad (4)$$

де $\mu(x)$ — хімічний потенціал мангану в міді на границі з Mn_3O_4 в точці на осі x , $h(t, x)$ — висота оксидного шару в точці x в момент часу t .

Тепер запишемо рівняння швидкості росту оксиду для дифузії Mn вздовж міжфазної поверхні

$$-n^{\text{int}} L^{\text{int}} \left. \frac{\partial \mu}{\partial x} \right|_{x(t)} l \delta^{\text{int}} dt = \frac{3}{7} n^{\text{Mn}_3\text{O}_4} dx h(t, 0) l, \quad (5)$$

$$\frac{\partial x}{\partial t} = \frac{3 \delta^{\text{int}} n^{\text{int}}}{2 h(t, 0) n^{\text{Mn}_3\text{O}_4}} \left(-L^{\text{int}} \left. \frac{\partial \mu}{\partial x} \right|_{x(t)} l \right). \quad (6)$$

Коефіцієнт $3/7$ — доля атомів мангану в одиниці об'єму речовини Mn_3O_4 .

Далі виведемо рівняння швидкості росту оксиду для об'ємної дифузії Mn вздовж осі y

$$n^{\text{Mn}_3\text{O}_4} L^{\text{Mn}_3\text{O}_4} \frac{\mu(x) - \mu_3}{h(t, x)} dx l dt = \frac{3}{7} n^{\text{Mn}_3\text{O}_4} dh(t, x) dx l. \quad (7)$$

Із нього одержуємо

$$\frac{dh(t, x)}{dt} = \frac{7 L^{\text{Mn}_3\text{O}_4} (\mu(x) - \mu_3)}{3 h(t, x)}. \quad (8)$$

Система рівнянь (1), (3)–(5) розв'язувалася методом стрільби. Розв'язок дає залежності $h(t, x)$ та $x(t)$. Результати моделювання наведено в табл. 2 для наступних даних: $H = 180$ нм, $\mu_1 - \mu_3 = 4,5 \cdot 10^{-19}$ Дж/атом, $\delta = \delta_{\text{int}} = 5$ Å, $n = 5$ (n — кількість дифузійних каналів, по яких атоми мангану рухаються в об'єм вздовж осі x , враховуючи, що $n = 1$ відповідає центральному каналу на початку координат), $T = 473$ К, $h_0 = 1$ нм, де h_0 — початковий розмір оксидного шару. Значення коефіцієнтів дифузії для системи Cu/Mn становили [13]: $D_{\text{gb}} = 1 \cdot 10^{-10}$ см²/с для зерномежової дифузії, $D_{\text{int}} = 3 \cdot 10^{-9}$ см²/с для поверхневої дифузії, $D_{\text{bulk}} = 1 \cdot 10^{-13}$ см²/с для об'ємної дифузії.

Для того, щоб оцінити кінетику процесу дифузійного оксидування, проаналізовано три випадки, в яких тривалість росту оксиду становила $t_{\text{max}} = 1200$ с, 2400 с та 3600 с. Результати моделювання (рис. 5) дозволяють зробити наступний висновок: розмір ок-

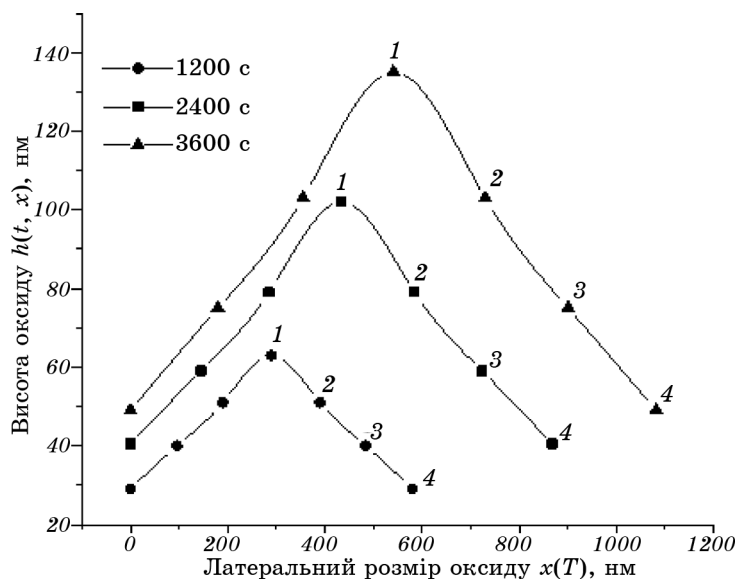


Рис. 5. Моделювання росту оксиду для різного часу дифузії. Канали позначені номерами, де 1 — центральний канал, а канали 2, 3, та 4 розташовані симетрично відносно центрального.

сиду вздовж осі x більший, ніж вздовж осі y для всіх випадків. Крім того, максимальне значення $h(t, x)$ спостерігається для того каналу, який є центральним, тобто збігається з виходом на поверхню межі зерна. Для часу 1200 с, який використовувався в експериментальних дослідженнях, розрахована висота оксиду становить 64 нм, а латеральний розмір — 600 нм. Розмір темних областей на рис. 3, в яких спостерігається наявність мангану, коливається в межах 500–650 нм. Тобто результати експерименту та моделювання задовільно узгоджуються між собою.

Також розраховано показник ефективного росту оксиду за формулою $K = d \ln R / d \ln t$ (табл. 3). Значення цього показника розраховано для двох напрямків росту оксиду: вздовж осі x в латеральному

ТАБЛИЦЯ 3. Показники ефективного росту оксиду.

| Показник | $t_{\max} = 1200$ с | $t_{\max} = 2400$ с | $t_{\max} = 3600$ с |
|----------|---------------------|---------------------|---------------------|
| K_x | 0,606 | 0,555 | 0,5305 |
| K_{y1} | 0,698 | 0,699 | 0,694 |
| K_{y2} | 0,634 | 0,639 | 0,636 |
| K_{y3} | 0,557 | 0,569 | 0,566 |
| K_{y4} | 0,448 | 0,479 | 0,481 |

напрямку — K_x та вздовж осі y — $K_{y1}, K_{y2}, K_{y3}, K_{y4}$ для відповідних каналів, причому K_{y1} відповідає центральному каналу.

Аналіз одержаних даних свідчить, що оксид найбільш інтенсивно зростає в області першого каналу, який збігається з виходом границі зерна на поверхню. Із збільшенням часу до 2400 с, швидкість росту оксиду в латеральному напрямку до поверхні зменшується, а у нормальному, навпаки, збільшується. Проте подальше збільшення часу дифузії до 3600 с, призводить до незначного зменшення всіх показників ефективного росту оксиду, окрім K_{y4} . Значення цього показника, який відповідає крайовому каналу, найбільш віддаленому від межі зерна, збільшується через поступове насичення цієї границі дифузантом.

5. ВИСНОВКИ

Доведено, що оксидування на зовнішній поверхні чинить суттєвий вплив на дифузію мангану в нанорозмірних плівкових системах Cu(180 нм)/Mn(60 нм)/SiO₂, Sn(60 нм)/Cu(180 нм)/Mn(60 нм)/SiO₂. У тришаровій системі концентрація Mn на поверхні після відпалу у вакуумі за температури 200°C впродовж 20 хв. є більшою, ніж за аналогічних умов відпалу двошарової системи. Формування оксиду Mn₃O₄ підтверджено методами рентгенофазового аналізу, РОР, ЕОС. Запропоновано теоретичну модель, яка дозволяє прогнозувати кінетику росту оксиду на поверхні системи Cu/Mn і може бути поширена на цілу низку інших нанорозмірних систем. У подальшому планується розробити модель оксидування в тришаровій системі з врахуванням фазових перетворень у процесі відпалу.

Автори висловлюють подяку колегам — Prof. D. L. Beke, Dr. G. A. Langer з Університету м. Дебрецен (Угорщина) за надану можливість одержання зразків.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. С. І. Сидоренко, Ю. М. Макогон, С. М. Волошко, *Матеріалознавство тонкоплівкових наноструктур. Дифузія і реакції* (Київ: Наукова думка: 2000); С. І. Сидоренко, Ю. Н. Макогон, С. М. Волошко, *Актуальные проблемы тонкопленочного материаловедения* (Київ: Наукова думка: 2009).
2. С. І. Сидоренко, С. М. Волошко, *Роль поверхні в дифузійному формуванні покриттів: дослідження та технології*, Свідоцтво про реєстрацію авторського права № 25767 (23.09.2008 р).
3. С. М. Волошко, С. І. Сидоренко, Ю. В. Черкащенко, Г. В. Луценко, *Металлофиз. новейшие технол.*, **21**, № 9: 67 (1999).
4. The Landlot-Börnstein database <http://www.springermaterials.com/docs/index.html>
5. A. Oleshkevych, A. Zamani, I. Kotenko, S. Sidorenko, S. Voloshko, and A. R. Rennie, *J. Alloys Compd.*, **535**: 108 (2012).
6. S. Sidorenko, M. Vasylyev, S. Voloshko, V. Kostiuchenko, and I. Kotenko, *De-*

- fect and Diffusion Forum*, No. 85: 261 (2007).
7. S. M. Voloshko, M. A. Vasiliev, and S. I. Sidorenko, *Defect and Diffusion Forum*, No. 156: 215 (1998).
 8. С. М. Волошко, С. И. Сидоренко, И. Н. Макеева, *Металлофиз. новейшие технол.*, **15**, № 8: 61 (1993).
 9. M. I. Danylenko, A. V. Krajnikov, and M. A. Vasiliev, *Thin Solid Films*, **444**: 75 (2003).
 10. С. М. Волошко, С. И. Сидоренко, Т. В. Литвинова, *Изв. РАН. Металлы*, № 1: 141 (1993).
 11. А. И. Олешкевич, А. М. Гусак, С. И. Сидоренко, С. М. Волошко, *УФЖ*, **55**, № 9: 1005 (2010).
 12. J. C. Fisher, *J. Appl. Phys.*, **27**: 8 (2005).
 13. D. B. Butrymowicz, J. R. Manning, and M. E. Read, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **4**: 177 (1975).