

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ ТА НАУКИ УКРАЇНИ
ДНІПРОПЕТРОВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені ОЛЕСЯ ГОНЧАРА

ГУСЕВИК ПАВЛО СЕРГІЙОВИЧ

УДК 537.6; 539.213; 539.231; 539.26-27

**ОСОБЛИВОСТІ НАДНЕРІВНОВАЖНОГО ТВЕРДІННЯ СИСТЕМ
МЕТАЛ-МЕТАЛ З РОЗПЛАВУ І ПАРИ**

01.04.07 – фізика твердого тіла

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Дніпропетровськ – 2016

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі експериментальної фізики та фізики металів Дніпропетровського національного університету імені Олеся Гончара Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник: кандидат фізико-математичних наук, доцент
Рябцев Сергій Іванович,
Дніпропетровський національний університет
імені Олеся Гончара, доцент
кафедри експериментальної фізики
та фізики металів

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор
Гіржон Василь Васильович,
Запорізький національний університет,
завідувач кафедри фізики металів;

доктор фізико-математичних наук, професор
Лисенко Олександр Борисович,
Дніпродзержинський державний
технічний університет,
завідувач кафедри фізики конденсованого стану.

Захист дисертації відбудеться «29» червня 2016 р. о 13⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 08.051.02 при Дніпропетровському національному університеті імені Олеся Гончара за адресою: 49010, м. Дніпропетровськ, вул. Наукова, 9, корп. 12, ауд. 512.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Дніпропетровського національного університету імені Олеся Гончара за адресою: 49010, м. Дніпропетровськ, вул. Казакова, 8.

Автореферат розіслано «27» травня 2016 року.

Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради Д 08.051.02, к. ф.-м.н.



Галдіна О.М.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Наднерівноважні структури, отримані шляхом швидкого охолодження з рідкої та парової фаз, мають унікальні фізичні властивості (магнітні та електричні), що робить їх надзвичайно цікавими для наукових досліджень та широкого практичного застосування при розробці нових магнітотвердих матеріалів на базі сплавів заліза з діамагнітними та парамагнітними домішками (для мініатюрних електродвигунів, носіїв інформації), прецизійних тонкоплівкових резисторів з високою температурною стійкістю.

Одним із ефективних способів одержання наднерівноважної структури є метод іонно-плазмового напилювання (ІПН), швидкість охолодження в якому досягає $10^{12} - 10^{14}$ К/с. Така швидкість охолодження забезпечує утворення метастабільних кристалічних та аморфних структур, що сприяє вирішенню актуальної проблеми одержання необхідних фізичних характеристик у плівкових матеріалах та їх стабілізації у широкому температурному інтервалі. Іншим перспективним методом одержання нерівноважних нанокристалічних та аморфних структур є метод гартування з рідкого стану (ГРС) зі швидкостями охолодження від 10^5 до 10^8 К/с.

Порівняння структур та властивостей плівок та ГРС-зразків, одержаних різними методами нерівноважного твердіння з пари та рідкої фази, сприятиме більш глибокому розумінню механізмів кристалізації та аморфізації сплавів (зокрема на базі легкоплавкого та тугоплавкого компонентів (MnBi, NiBi), незмішуваних або частково змішуваних систем (MoBi), магнітно-твердих сплавів з додаванням бар'єрного компонента (MnBiCr, NiBiW, FeBiMo, FeBiPt)). Крім того, визначення впливу умов одержання матеріалів на магнітні характеристики та термічну стійкість дасть можливість їх використання як магнітних носіїв інформації з високою щільністю запису та прецизійних тонкоплівкових резисторів для мікроелектроніки.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дослідження виконано на кафедрі експериментальної фізики та фізики металів Дніпропетровського національного університету імені Олеся Гончара згідно з індивідуальним планом роботи аспіранта в рамках держбюджетних тем: «Особливості формування перспективних наноструктурних та аморфних сплавів в умовах швидкого охолодження з рідкого та пароподібного станів» (2013 р., № держреєстрації 0111U001150), «Сплави, покриття та композиційні матеріали з квазікристалічною, мікро- та нанокристалічною будовою» (2014 р., № держреєстрації НДР 0113U003043).

Мета і задачі дослідження. Метою дисертаційної роботи є встановлення закономірностей процесів фазоутворення у тонких металевих плівках та ГРС-зразках, отриманих за нерівноважних умов гартування з рідини або пари; проведення порівняльного аналізу особливостей структуроутворення та фізичних властивостей матеріалів.

Відповідно до поставленої мети були вирішені такі **задачі**:

- визначення фазового складу та структури ГРС та ГПС – зразків, отриманих у нерівноважних умовах;
- визначення умов формування метастабільних фаз та поліморфних модифікацій і встановлення їх кореляції з фізичними властивостями матеріалу;
- встановлення оптимального співвідношення компонентів та умов гартування для досягнення найбільших значень магнітних характеристик та підвищення термічної стабільності у багатокомпонентних системах;
- встановлення складу й умов, за яких відбувається формування аморфної та квазікристалічної структури у плівках на основі Al.

Об’єкт дослідження – вплив процесів нерівноважного фазоутворення на структуру та фізичні властивості напилених та загартованих з рідкого стану зразків.

Предмет дослідження – структура, фазовий склад та фізичні властивості напилених та загартованих з рідкого стану зразків Mn, Bi, Ni, Mo, сплавів подвійних систем MnBi, MnCr, NiBi, MoBi, FePt та потрійних систем MnBiCr, NiBiW, FeBiMo, FeBiPt, AlCuCo, AlCuFe, AlNiCo, отриманих з високою швидкістю охолодження.

Методи дослідження. Досліджені у роботі сплави отримані методом модернізованого трьохелектродного іонно-плазмового напилування та методом гартування з рідкого стану. Структурні та дифракційні дослідження проведено за допомогою трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ), растрової електронної мікроскопії (РЕМ), рентгенівського дифрактометра ДРОН у мідному монохроматизованому випромінюванні та рентгенівської установки з використанням камери Дебая у фільтрованому Co-K_α випромінюванні. Фізичні властивості отриманих сплавів досліджено шляхом побудови температурної залежності електроопору при нагріванні у вакуумі, а також магнітних вимірювань за допомогою вібраційного магнітометру.

Наукова новизна одержаних результатів. У результаті виконання дисертаційної роботи було одержано такі нові наукові результати:

1. Вперше отримано метастабільну фазу з ОЦК кристалічною решіткою в зразках Bi при використанні методу ПН, яка стабілізується лише при тиску $\sim 7,74$ ГПа.
2. Показано, що напилені зразки Bi проявляють гістерезисні властивості, що пов’язано з формуванням α -модифікації фази Bi_2O_3 , яка відповідає за магнітне впорядкування.
3. Вперше для трьохелектродного іонно-плазмового напилування встановлена закономірність збільшення у 2-3 рази енергії активації початку фазових перетворень при додаванні бар’єрних компонентів та при зростанні енергії атомів від ~ 20 до ~ 100 еВ, що осаджуються на підкладку.
4. Вперше проведено оцінювання механічних напружень металевих плівок Bi, Mn та Ni в залежності від температури з використанням моделі у наближенні двошарової структури в умовах іонно-плазмового напилування та встановлено, що отримання нерівноважної фази ОЦК-Bi може

пояснюватися відтворенням умов високого тиску за рахунок різкого зростання рівня механічних напружень від 0,1 до 0,4 МН/м², що викликано збільшенням енергії атомів, які осідають на підкладку з ~20 до ~200 еВ.

5. Визначено оптимальні температури та режими термообробки напилених плівок MnBi, що дозволило досягти збільшення коерцитивної сили з 2 до 32 кА/м. Для зразків, отриманих методом гартування з рідкого стану, цей параметр змінюється від 10 до 400 кА/м залежно від складу Bi та досягає максимуму у ГРС-зразках Mn₄₈Bi₅₂.

Практичне значення отриманих результатів. Результати дисертаційної роботи поглиблюють розуміння проблеми впливу нерівноважних умов одержання напилених плівок та зразків, отриманих гартуванням з розплаву і пари, на газоутворення та фізичні властивості. Результати експериментальних досліджень зразків системи MnBi, отриманих методами гартуванням з розплаву та пари, можуть бути використані при розробці функціональних матеріалів з високими магнітотвердими характеристиками та підвищеною термічною стійкістю фазового складу й фізичних властивостей для магнітних носіїв інформації з високою щільністю запису. Визначені фізичні властивості та умови формування квазікристалічних фаз дають можливість створювати високоомні прецизійні тонкоплівкові резистори для мікроелектроніки.

Особистий внесок здобувача. Основні наукові результати, що наведені в дисертації, отримані здобувачем самостійно. Пошук та аналіз літературних джерел, виготовлення плівкових зразків та дослідження їх структурно-фазового стану, електрофізичних, магнітних властивостей, проведення розрахунків механічних напружень, енергії активації фазових переходів, розмірів областей когерентного розсіювання, параметрів решіток та отримання основних результатів і висновків дисертації проведені особисто автором. Рукописи наукових робіт [8; 10; 12-22; 24] були підготовлені особисто здобувачем.

Вибір тематики, постановка задач дослідження й узагальнення експериментальних результатів виконано разом із науковим керівником к.ф.-м.н., доц. Рябцевим С.І.

Апробація отриманих результатів. Результати роботи доповідались на наступних конференціях: III міжнародна конференція з високих технологій в матеріалознавстві HighMatTech, (Київ, Україна, Жовтень, 3 – 7, 2011); III міжнародна наукова конференція «Наноструктурні матеріали NANO», (Санкт-Петербург, Росія, Листопад, 19 – 22, 2012); XI международная конференция «Высокие давления. Фундаментальные и прикладные аспекты», (Судак, Украина, Сентябрь, 26 – 30, 2010); XII международная конференция «Высокие давления. Фундаментальные и прикладные аспекты», (Судак, Украина, Сентябрь, 23 – 27, 2012); I International Conference Nanomaterials: Applications & Properties NAP (Alushta, Ukraine, September, 27 – 30, 2011); II International Conference Nanomaterials: Applications & Properties NAP (Alushta, Ukraine, September, 17 – 22, 2012); III International Conference Nanomaterials: Applications & Properties NAP (Alushta,

Ukraine, September, 16 – 21, 2013); VII міжнародна конференція МЕЕ: Матеріали і покриття в екстремальних умовах: дослідження, застосування, екологічно чисті технології виробництва і утилізації виробів (Кацевелі, Україна, Вересень, 24 – 28, 2012); VII международная конференция «Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах. ФНС» (Минск, Беларусь, Июнь, 9 – 13, 2013); IV міжнародна науково-практична конференція «Нанорозмірні системи: будова, властивості, технології. НАНСИС» (Київ, Україна, Листопад, 19 – 22, 2013); International Young Scientists Forum on Applied Physics. YSF, (Dnipropetrovsk, Ukraine, September 29 – October 2, 2015); XII Міжнародна молодіжна науково-практична конференція «Людина і Космос» (Дніпропетровськ, Україна, квітень, 7 – 9, 2010); XIII Міжнародна молодіжна науково-практична конференція «Людина і Космос» (Дніпропетровськ, Україна, квітень, 13 – 15, 2011); XIV Міжнародна молодіжна науково-практична конференція «Людина і Космос» (Дніпропетровськ, Україна, квітень, 11 – 13, 2012); XV Міжнародна молодіжна науково-практична конференція «Людина і Космос» (Дніпропетровськ, Україна, квітень, 10 – 12, 2013); XVI Міжнародна молодіжна науково-практична конференція «Людина і Космос» (Дніпропетровськ, Україна, квітень, 9 – 11, 2014); XVII Міжнародна молодіжна науково-практична конференція «Людина і Космос» (Дніпропетровськ, Україна, квітень, 8 – 11, 2015).

Публікації. Результати дисертаційної роботи відображені у 24 публікаціях, у тому числі 7 статей у фахових виданнях, з яких 1 входить до наукометричної бази Scopus, та 17 публікацій у збірках матеріалів і доповідей міжнародних конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, п'яти розділів, загальних висновків і списку цитованої літератури зі 136 найменувань. Загальний обсяг роботи становить 135 сторінок, включаючи 52 рисунка та 22 таблиці.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність обраної теми, сформульовано мету і задачі роботи, визначено наукову новизну, практичне значення та особистий внесок здобувача, а також наведено дані щодо апробації матеріалів дисертаційної роботи та публікацій за темою досліджень.

У **першому розділі** наведено огляд літератури, в якому узагальнено відомості про характеристики плівкових структур за різних методів їх одержання. Виділено сучасні напрямки отримання плівок шляхом випаровування та розпилювання. Обговорено основні структурнозалежні параметри умов одержання зразків окремо для кожного методу, а також їх переваги та недоліки. Розглянуто перспективні напрямки впровадження у виробництво функціональних матеріалів з широким діапазоном фізичних властивостей, отриманих за різних умов. Значну увагу приділено методам іонно-плазмового напилювання та гартування з рідкого стану, за допомогою яких було отримано зразки, що досліджувалися у дисертаційній роботі. Крім

того, наведено роботи, в яких порівняно структури й фізичні властивості плівок та об'ємних зразків, отриманих за нерівноважних умов гартування з рідини або пару. Розглянуто вплив розмірних ефектів на структуроутворення, параметри кристалічної решітки та температури фазових переходів у плівкових зразках. Сформульовано задачі досліджень з метою встановлення залежностей структури та фізичних властивостей зразків від умов їх одержання різними методами.

У **другому розділі** представлено методики одержання й дослідження фазового складу, структури та фізичних властивостей сплавів, отриманих за нерівноважних умов. Зразки було отримано методами гартування з рідкого стану та модернізованого трьохелектродного іонно-плазмового напилювання набірних мішеней чистих компонентів. Швидкість охолодження складала від 10^6 до $5 \cdot 10^7$ К/с та 10^{12} – 10^{14} К/с відповідно. Процес іонно-плазмового напилювання здійснювали у робочому газі Ag при тиску $P = 1,6 - 12$ сПа, прискорюючій напрузі $U = -2$ кВ та анодному струмі $I = 0,8 - 5$ А. Товщину плівок вимірювали за допомогою вагового методу, шляхом прецизійного зважування підкладки до та після напилювання, а також радіочастотного методу, який ґрунтується на властивості кварцового кристалічного резонатора змінювати резонансну частоту при нанесенні на його поверхню плівки речовини.

Дослідження фазового складу проводили за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-2.0 у мідному монохроматизованому випромінюванні та рентгенівської установки УРС 2.0 з використанням камери Дебая у фільтрованому Co K_α -випромінюванні. Структурні дослідження проводили за допомогою трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ) та растрової електронної мікроскопії (РЕМ).

Фазові перетворення, які відбувались у плівкових зразках при їх нагріві та охолодженні, вивчали методом побудови температурної залежності електроопору при неперервному нагріві у вакуумі. Енергію активації фазових переходів розраховували за методом Кіссенджера шляхом дослідження зміщення температури початку фазових переходів у плівці при швидкостях нагріву від 0,075 до 0,3 К/с.

Дослідження магнітних властивостей здійснювали на вібраційному магнітометрі з напруженістю магнітного поля близько 250 кА/м шляхом порівняння сигналів від плівки та зразка чистого Fe, для якого відомі намагніченість насичення та залишкова намагніченість.

У **третьому розділі** представлено результати досліджень структури, фазового складу та фізичних властивостей напилених плівок Mn, Bi, Ni, Mo та ГРС-зразків Mn, отриманих у нерівноважних умовах.

Встановлено, що плівки Mn, одержані методом ІПН, у початковому стані являють собою суміш нанокристалічної фази β -Mn та оксиду MnO_2 , на відміну від результатів роботи [Якунин, Вісник ДНУ, 2002] щодо утворення нових фаз при надшвидкому охолодженні. У вказаних роботах зазначено, що чистий Mn, отриманий при швидкості охолодження $\sim 10^4$ К/с, має структуру β -модифікації, стійкої при 1000-1367 К, а гартування зі швидкістю $\sim 10^7$ К/с

приводить до формування нової алотропічної модифікації марганцю з гранецентрованою тетрагональною структурою.

Термообробка напилених плівок Mn при 720 K приводить до формування оксиду MnO. Відбувається зростання розмірів областей когерентного розсіювання (ОКР) фази β -Mn від 7,4 до 10,5 нм, а параметри решітки β -Mn наближуються до рівноважних значень ($\sim 0,6472$ нм).

При отриманні зразків Mn методом гартування з рідкого стану (ГРС) зі швидкістю охолодження $\sim 5 \cdot 10^7$ K/c формується метастабільна фаза γ -Mn, а при зменшенні швидкості до $5 \cdot 10^6$ K/c – суміш двох модифікацій α -Mn та γ -Mn. Одночасне існування двох модифікацій у ГРС-зразках пояснюється тим, що їх контактна та вільна поверхні охолоджуються з різною швидкістю через різницю коефіцієнтів теплопередачі цих поверхонь.

Виявлено залежність енергії активації фазових переходів від умов одержання плівок. Так, зменшення тиску робочого газу та, як наслідок, збільшення енергії атомів, що осідають на підкладку, з 20 до 100 еВ, приводить до майже трикратного зростання енергії активації, що пояснюється збільшеною рухливістю атомів на поверхні плівки (через їх високу енергію) та можливістю зайняття рівноважного положення.

Розглянуто залежність фізичних властивостей та структури напилених плівок Bi, отриманих методом ПН. Структурний та рентгенографічний аналіз показав, що плівки Bi, одержані за відносно високого тиску робочого газу (120 мПа), у початковому стані являють собою суміш фаз дисперсного Bi з ромбоєдричною решіткою та α -модифікації оксиду Bi_2O_3 , яка за літературними даними є носієм магнітної впорядкованості [Орлов, ФТТ, 1997]. У свою чергу, зменшення тиску газу Ar до 16 мПа і відповідно збільшення енергії атомів, що осідають на поверхню підкладки, приводить до формування поряд з фазою Bi з ромбоєдричною решіткою та оксидом α - Bi_2O_3 , нерівноважної фази ОЦК-Bi ($a = 0,3795$ нм), яку отримували інші автори лише в умовах високого тиску (7,74 ГПа) [Лякишев, Машиностроение, 2001] (рис. 1).

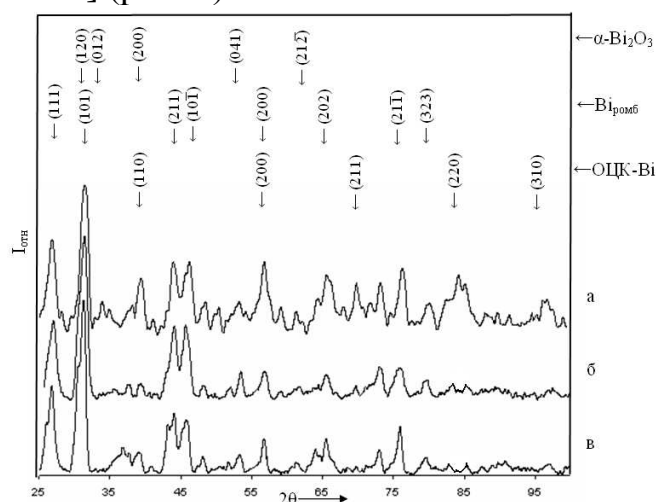


Рис.1. Фотометрована рентгенограма плівок Bi у початковому стані (а,б) та після нагріву до 750 K

Дослідження температурної залежності електроопору показали, що в інтервалі температур $\sim 580\text{--}620\text{ K}$ починається плавлення ромбоєдричного Vi , при цьому фаза $\alpha\text{-Vi}_2\text{O}_3$ залишається у твердому стані (рис. 2).

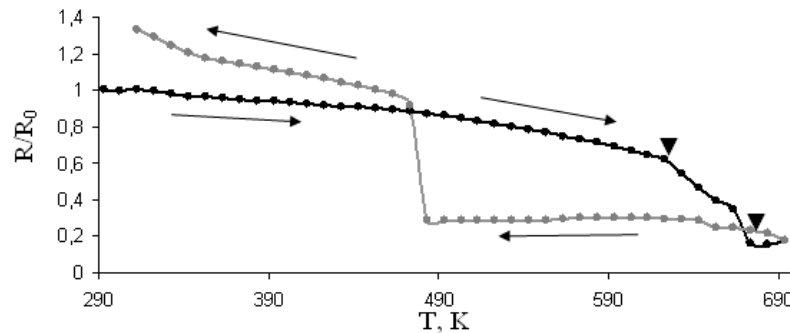


Рис.2. Температурна залежність електроопору плівок Vi

Як видно з рис.2, на кривій охолодження при температурі $\sim 480\text{ K}$ відбувається різке підвищення електроопору, що пояснюється переходом рідкого Vi у твердий стан.

При дослідженні напилених плівок Vi за допомогою вібромагнітометра виявлено гістерезисні властивості зразків завдяки формуванню α -модифікації фази Vi_2O_3 , яка характеризується магнітним впорядкуванням. Значення коерцитивної сили для початкових зразків становило близько 15 kA/m .

Досліджено вплив умов ПН на формування структури плівок Ni . Рентгенофазовий аналіз плівок Ni показав формування у початковому стані суміші фаз ГЦК $\beta\text{-Ni}$ та оксиду $\alpha\text{-NiO}$. Зміна умов одержання плівок, а саме зменшення енергії атомів шляхом збільшення тиску робочого газу до 120 mPa , привела до утворення у початковій структурі поряд з указаними фазами метастабільної фази ГПУ $\alpha\text{-Ni}$, яку, як відомо, складно синтезувати у тонких плівках (рис.3).

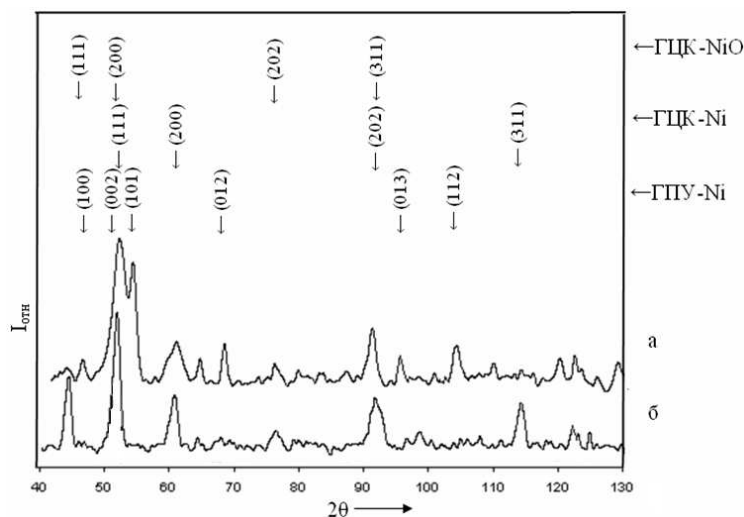


Рис.3. Фотометрована рентгенограма плівок Ni у початковому стані (а) та після нагріву до 893 K (б)

Аналіз магнітних властивостей плівок Ni у початковому стані показав, що коерцитивна сила зразків не перевищує $\sim 0.5\text{ kA/m}$. Це пояснюється відсутністю у початкових зразках дійсно доменної структури, оскільки,

наприклад, мінімальні розміри доменів для плівок заліза за теоретичними розрахунками у середньому повинні складати ~ 50 нм, а в даному випадку розміри ОКР Ni не перевищують 5-10 нм.

Досліджено структуру та властивості плівок тугоплавкого Мо, який планувалося використовувати як бар'єрний компонент та, як зазначено в літературі, для підвищення термічної та корозійної стійкості швидкоохолоджених сплавів.

Фазовий аналіз показав формування багатофазної структури із суміші нанокристалічної фази Мо з ОЦК решіткою та, залежно від умов одержання, двох різних оксидів MoO_2 та MoO_3 . Дослідження температурної залежності електроопору плівок показують високу термічну стабільність, що підтверджує відсутність необоротних змін електроопору в широкому температурному інтервалі.

Представлено розрахунки механічних напружень, які виникають унаслідок різниці термічних коефіцієнтів розширення на границі плівка-підкладка. Для обчислення механічних напружень у металевих плівках з урахуванням коефіцієнта термічного розширювання, використовували модель у наближенні двохшарової структури [Касимов, Технология и конструирование в электронной аппаратуре, 2002](1):

$$\sigma_{\Delta\alpha} = \frac{6E_{nl}(\alpha_{nd} - \alpha_{nl})d_{nl}\Delta T}{(1 - \mu_{nl})(3d_{nd} - 4d_{nl})}, \quad (1)$$

де $\sigma_{\Delta\alpha}$ – механічне напруження; E_{nl} – поздовжній модуль пружності плівки; α_{nl} , α_{nd} – температурні коефіцієнти розширювання плівки та підкладки; ΔT – різниця температур плівка-підкладка; μ – коефіцієнт Пуассона; d_{nl} , d_{nd} – товщина плівки та підкладки.

Таким чином, за умов врахування зміни коефіцієнта термічного розширення, наприклад, для Ni (табл. 1), встановлено значення пружної деформації для різних металевих плівок, одержаних на підкладках ситалу та NaCl.

Таблиця 1

Коефіцієнти лінійного розширення Ni залежно від температури

T, K	293	474	657	669	771	875	937
$\alpha, \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	13	14,2	18,6	15,9	16,7	17,25	18,95

За допомогою отриманих даних встановлено, що поява нерівноважної фази Ві з кубічною решіткою, що формується, як зазначалось, тільки за умов високого тиску, у даній роботі може пояснюватися різким зростанням рівня механічних напружень від 0,1 до 0,4 МН/м², що спричиняє збільшення енергії атомів, що осідають на підкладку, з 20 до 200 еВ. Крім того, високий рівень напружень у плівках Ві підтверджують результати досліджень температурної залежності електроопору. Так, термообробка плівок шляхом нагріву до температури 750 К та наступного охолодження до кімнатної

температури приводить до збільшення електроопору до ~ 70 Ом/кв (порівняно з початковими значеннями ~ 50 Ом/кв) за рахунок різниці електроопору зразка у рівноважному і нерівноважному станах.

У **четвертому розділі** наведено дослідження напилених плівок та ГРС-зразків подвійних та потрійних систем.

Представлено результати встановлення закономірностей фазоутворення та фізичних властивостей систем MnBi та MnBiCr залежно від умов їх одержання. Подвійна система MnBi широко відома своїми магнітними властивостями, які обумовлені наявністю низькотемпературної фази MnBi. Отримані плівки різного складу ($\text{Mn}_{59}\text{Bi}_{41}$; $\text{Mn}_{56}\text{Bi}_{44}$; $\text{Mn}_{49}\text{Bi}_{51}$; $\text{Mn}_{42}\text{Bi}_{58}$) та товщини (від 150 до 880 нм) являють собою суміш Bi з ромбоєдричною решіткою, фази $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ та оксиду MnO_2 .

Термообробка зразків при температурі 943 К приводить до збільшення розмірів ОКР фази Bi з 9 до 14 нм. При цьому найбільші значення цього параметра встановлено у плівках з найбільшим вмістом Bi ($\text{Mn}_{49}\text{Bi}_{51}$ та $\text{Mn}_{42}\text{Bi}_{58}$). Крім того, відбувається значне збільшення вмісту оксидів Bi_2O_3 та MnO_2 порівняно з початковим станом, що значною мірою впливає на магнітні властивості плівок.

Дослідження термічної стабільності плівок показали, що при нагріві структурні зміни спостерігаються в інтервалі температур від 570 до 700 К, що пов'язано з переходом Bi у рідкий стан та рекристалізаційними процесами фази $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

При досягненні температури близько 780 К починається процес значного окиснювання зразка, що проявляється у підвищенні електроопору. При охолодженні плівки до температури ~ 490 К відбувається різке підвищення електроопору (приблизно вдвічі) в результаті кристалізації ромбоєдричного Bi, що повторює результат, отриманий для плівок Bi.

Аналіз кривих намагнічування-розмагнічування показав, що плівки характеризуються анізотропією магнітних властивостей. У початковому стані коерцитивна сила плівок не перевищує 2 кА/м. Термообробка при 720 К приводить до підвищення H_c до 32 кА/м. У свою чергу плівки з підвищеним вмістом Mn ($\text{Mn}_{59}\text{Bi}_{41}$ та $\text{Mn}_{56}\text{Bi}_{44}$) мають достатньо низький рівень коерцитивної сили ($<0,5$ кА/м). Встановлено, що гістерезисні властивості плівок, отриманих методом ППН, обумовлені присутністю не низькотемпературної проміжної фази MnBi, а формуванням α -модифікації Bi_2O_3 , яка характеризується магнітним впорядкуванням.

Як і у випадку Mn, зразки системи MnBi були отримані методом гартування з рідкого стану. Так, отримана структура ГРС-зразків істотно змінюється залежно від швидкості охолодження. Наприклад, за швидкості охолодження ~ 100 К/с формується суміш фаз рівноважного Bi та пересиченого твердого розчину $\alpha\text{-Mn}$. Однак при збільшенні швидкості охолодження для всіх зразків спостерігається формування перитектичної фази $\alpha\text{-MnBi}$, іноді одночасно з фазою $\gamma\text{-Mn}$. В результаті дослідження магнітних властивостей ГРС-зразків при гартуванні розплаву від 1923 К встановлено, що значення коерцитивної сили знаходяться в інтервалі від 10

до 400 кА/м, залежно від складу Ві, та досягають максимуму в зразках Мп–52 ат.% Ві (рис. 4).

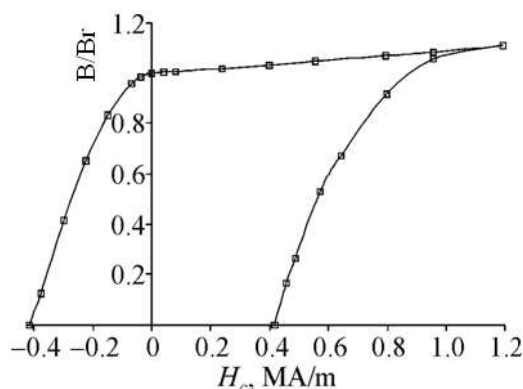


Рис.4. Петля гістерезису загартованих з рідкого стану зразків Мп–52 ат.% Ві

Можна припустити, що отриманий результат пов'язаний із формуванням наночастинок α -МпВі та оточуючих їх прошарків діамантного Ві. Це сприяє досягненню високих магнітотвердих характеристик за рахунок значного ускладнення процесів перемагнічування феромагнітних доменів α -МпВі.

Для встановлення особливостей взаємодії Мп (що легко окиснюється та погіршує магнітні характеристики зразків) з бар'єрним тугоплавким компонентом, який має забезпечувати підвищення термічної стійкості, було досліджено плівкові зразки подвійної системи МпСг.

Рентгенофазовий аналіз плівок $\text{Mn}_{93}\text{Cr}_7$, $\text{Mn}_{90}\text{Cr}_{10}$, $\text{Mn}_{86}\text{Cr}_{14}$ у початковому стані виявляє формування суміші фаз нанокристалічного β -Мп, Сг з гексагональною решіткою та оксиду MnO_2 . Термообробка плівок при температурі 773 К приводить до переходу $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{MnO}$. Найбільше відхилення параметру решітки від рівноважних значень для фази β -Мп спостерігали у плівках $\text{Mn}_{93}\text{Cr}_7$, одержаних при значенні енергії атомів близько 20 еВ ($a=0,635$ нм при $a_{\text{таб}} = 0,6315$ нм). У свою чергу плівки, отримані при підвищеній енергії атомів (100 еВ), мали незначне відхилення параметру решітки, що пов'язано зі зняттям механічних напружень у зразку за рахунок рухливості атомів та підвищенню температури підкладки.

У результаті дослідження термічної стабільності зразків шляхом побудови кривих температурної залежності електроопору встановлено, що для плівок, отриманих за високого тиску робочого газу і, відповідно, низької енергії атомів (20 еВ), енергія активації фазових переходів помітно нижча, ніж у зразків $\text{Mn}_{90}\text{Cr}_{10}$ та $\text{Mn}_{86}\text{Cr}_{14}$ ($\phi \sim 100$ еВ). Це говорить про ступінь рівноважності структури за різних умов одержання зразків.

Рентгенофазовий аналіз плівок $\text{Mn}_{68}\text{Bi}_{25}\text{Cr}_7$, $\text{Mn}_{63}\text{Bi}_{15}\text{Cr}_{22}$, $\text{Mn}_{46}\text{Bi}_{17}\text{Cr}_{37}$ та оцінка розмірів ОКР показали, що у початковому стані формується суміш фаз рівноважного Ві з розміром ОКР $\sim 10,5$ нм, кубічного Сг, β -Мп та оксидів Bi_2O_3 , CrO_3 . Характерною особливістю плівок є те, що незалежно від складу та умов одержання параметри решітки рівноважного Ві з ромбоєдричною решіткою складають 0,447 нм при $a_{\text{таб}} = 0,4546$ нм. Термообробка зразків при

температурі 713 К не приводить до значних змін фазового складу та розмірів ОКР, що свідчить про збільшення термічної стабільності матеріалу, у складі якого присутній тугоплавкий компонент. Параметри решіток фази Ві змінюються від 0,4475 нм у початковому стані до 0,4663 нм після термообробки. Таке збільшення сталої решітки ймовірно пов'язане з впливом тугоплавкого Сг на фазу Ві, яка зазнає фазових переходів плавлення та кристалізації під час термообробки. Встановлено, що додавання бар'єрного компонента зупиняє утворення оксиду MnO як у початковому стані, так і після термообробки.

Для напилених плівок потрійної системи MnBiCr температура фазового переходу Ві у твердий стан помітно знижена (440 К) порівняно з плівками Ві (480 К) та подвійною системою MnBi (490К). Зміщення температури фазового переходу може бути пов'язано зі структурними особливостями плівок на основі компонентів, що не змішуються (Ві та Сг).

Розрахунок енергії активації фазових перетворень методом Кіссенджера показав збільшення значень від 0,7 до 1×10^4 К, що підтверджує попередні висновки про формування термостійкої структури з додаванням бар'єрного компонента.

Аналіз кривих намагнічування-розмагнічування напилених плівок показав анізотропність магнітних властивостей. Коерцитивна сила при паралельній орієнтації поля у початковому стані складала $H_c \sim 16$ кА/м. У той час як для плівок MnBi у початковому стані H_c має значення близько 2 кА/м. Однак термообробка плівок MnBiCr на відміну від подвійної системи призводить до погіршення магнітотвердих властивостей, що пов'язано з ускладненням перебудови доменної структури та росту зерен Ві у матриці Сг.

Досліджено фізичні властивості плівок подвійної системи феромагнетик-легкоплавкий діаманетик (NiBi) та потрійної системи з бар'єрним компонентом – NiBiW.

Аналіз рентгенограм плівок $Ni_{49}Bi_{51}$ показав, що у початковому стані формується суміш фаз нанокристалічного ГЦК-Ni, ромбоєдричного Ві та фази δ - Bi_2O_3 . В результаті термообробки при 753 К відбувається незначне збільшення розмірів ОКР від 6,2 до 6,5 нм та формування оксиду NiO.

У свою чергу в плівках потрійної системи $Ni_{45}Bi_{47}W_8$, $Ni_{47}Bi_{45}W_8$, $Ni_{43}Bi_{47}W_{10}$ формується багатофазна структура, що нагадує склад плівок системи NiBi (ГЦК-Ni, Bi_{rhomb} , Bi_2O_3) та фази ОЦК-W. На відміну від плівок системи NiBi, термообробка потрійної системи приводить до значного збільшення розмірів ОКР ГЦК-Ni від 3,3 до 8,3 нм, а також до формування фаз WO_2 з тетрагональною решіткою та проміжної фази NiBi з гексагональною решіткою.

Криві температурної залежності електроопору напилених плівок NiBi показують, що зразки за температур вищих 800 К, сильно окиснюються (ГЦК-Ni $\rightarrow$ NiO).

У результаті аналізу кривих температурної залежності електроопору встановлено, що збільшення вмісту тугоплавкого компонента W, а також

підвищення енергії атомів від 100 до 200 еВ збільшує енергію активації матеріалів майже в два рази (від 6,8 до $12,5 \times 10^3$ К).

Наступна частина роботи присвячена дослідженню структуроутворення та фізичних властивостей систем, що не змішуються, MoVi та FeViMo залежно від умов їх одержання.

У результаті фазового аналізу встановлено, що плівки $\text{Mo}_{50}\text{Vi}_{50}$ в початковому стані являють собою суміш фаз рівноважного Vi з ромбоєдричною решіткою, оксиду Vi_2O_3 , а також слідів ОЦК-Mo та оксиду MoO_3 . Термообробка плівок при температурі 770 К, що перевищує температуру фазового переходу Vi у рідкий стан, приводить до переходу ОЦК-Mo $\rightarrow \text{MoO}_3$.

Плівки потрійної системи $\text{Fe}_{64}\text{Vi}_{18}\text{Mo}_{18}$ складаються з суміші ромбоєдричного Vi, ОЦК-Fe, а також ОЦК-Mo та оксиду MoO_3 . Розмір ОКР ромбоєдричного Vi після термообробки при 770 К збільшується з 5,6 до 7 нм, при цьому спостерігається формування оксидів FeO та Vi_2O_3 .

Аналіз термічної стабільності плівок показав, що для плівок MoVi та FeViMo температура фазового переходу Vi у твердий стан має найменші значення серед усіх розглянутих систем: ~ 380 К порівняно з 480 К для плівок Vi. Така різниця температур фазового переходу ймовірно пов'язана з впливом на структуру плівок тугоплавкого Mo.

Розрахунок значень енергії активації структурних перетворень дає можливість зробити висновок про те, що плівки системи MoVi знаходяться у наднерівноважному стані. Однак додавання Fe, який взаємодіє з Mo, приводить до значного зростання енергії активації (від 5,7 до 11×10^3 К) та стабілізації структури напиленої плівки.

Дослідження магнітних властивостей плівок потрійної системи FeViMo показали, що гістерезисні властивості проявляються лише після термообробки при 770 К, що пов'язано з формуванням магнітовпорядкованої фази Vi_2O_3 . Коерцитивна сила при цьому досягає $H_c \sim 16$ кА/м.

У наступній частині роботи викладено результати досліджень нерівноважних плівкових структур FePt та FeViPt. Рентгенофазовий аналіз показав, що у початковому стані плівки $\text{Fe}_{89}\text{Pt}_{11}$ мають нанокристалічну структуру твердого розчину ОЦК FePt з періодом решітки $a = 0,372$ нм та розміром ОКР $\sim 3,4$ нм.

У структурі плівок $\text{Fe}_{69}\text{Pt}_{31}$ у початковому стані виявлено дві наступні аморфні фази: АФ-1 з розміром ОКР $L_1 = 1,93$ нм та АФ-2 з $L_2 = 1,9$ нм. Положення розмитого максимуму АФ-1 відповідає положенню максимуму ОЦК-FePt, а АФ-2 – $\gamma\text{-Fe}$. Рентгеноструктурний аналіз указаних зразків, виконаний через два роки після їх одержання, показав, що розміри ОКР аморфних фаз змінилися і складають $L_1 = 3,97$ нм та $L_2 = 2,07$ нм відповідно. Це свідчить про продовження кристалізації аморфних фаз під час довготривалої витримки при кімнатній температурі.

Електричні характеристики сплавів, такі як електроопір та температурний коефіцієнт електроопору, є найбільш структурно-чутливими і вказують на стан матеріалу. Для всіх отриманих плівок були розраховані

температурні коефіцієнти електроопору, значення яких лежать в інтервалі $5\text{--}15 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. Структурні зміни у плівках спостерігаються при нагріванні зразків до температури близько 770 K, що проявляється у помітному зменшенні електроопору від 1,1 до 0,9 Ом/кв.

Магнітометричні дослідження плівок $\text{Fe}_{89}\text{Pt}_{11}$ та $\text{Fe}_{79}\text{Pt}_{21}$ показали, що термообробка забезпечує помітне зростання коерцитивної сили від 5 до 20 кА/м.

Дослідження зразків потрійної системи FeBiPt проводили з метою одержання матеріалів, які за різного складу та умов отримання поєднують магнітом'які та магнітотверді властивості. Фазовий аналіз показав, що, незалежно від складу зразків, у початковому стані формується багатофазна структура із суміші нанокристалічного рівноважного Bi , Pt з кубічною решіткою, оксиду FeO_2 з орторомбічною решіткою та проміжної фази FePt з тетрагональною решіткою. Термообробка плівок при 773 K приводить до формування оксиду заліза Fe_3O_4 з кубічною решіткою ($a = 0,8397 \text{ нм}$).

Дослідження температурної залежності електроопору показали, що на відміну від плівок системи FePt , для яких на початковому етапі нагріву електроопір зростає з додаванням Bi , в інтервалі 293–540 K опір падає зі зростанням температури.

У **п'ятому розділі** наведено результати досліджень потрійних квазікристалічних систем на основі Al (AlCuCo , AlCuFe та AlNiCo), отриманих у наднерівноважних умовах з метою встановлення залежності структуроутворення та фізичних властивостей від умов одержання методом ППН.

Рентгенофазовий аналіз та оцінка розмірів ОКР плівок $\text{Al}_{66}\text{Cu}_{18}\text{Co}_{16}$ та $\text{Al}_{69}\text{Ni}_{15}\text{Co}_{16}$ показали, що у початковому стані спостерігається наявність рентгеноаморфних фаз та слідів квазікристалічних фаз. Після термообробки при 920 K відбувається звуження інтерференційних ліній у результаті переходу аморфної фази в кристалічну та зняття механічних напружень. Крім того, термообробка приводить до помітного зсуву положень інтерференційних максимумів, що свідчить про зміну хімічного складу квазікристалічної декагональної D-фази, а також про дифузний перерозподіл компонентів між цією фазою та матрицею.

Дослідження температурної залежності електроопору дозволили встановити, що структурні зміни у плівках зазначених систем відбуваються у температурному інтервалі приблизно від 600 до 800 K. Енергія активації фазових переходів для цих систем суттєво відрізняється ($\sim 4.1 \times 10^3 \text{ K}$ для AlCoCu та $\sim 13.4 \times 10^3 \text{ K}$ для AlCoNi), що ймовірно пов'язано з впливом Cu та Ni на формування структури та температурну стабільність плівок.

Рентгеноструктурний аналіз плівок системи AlCuFe показав, що у початковому стані формується суміш наступних дисперсних фаз: квазікристалічної $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ та кристалічної Fe_3Al . При цьому розміри ОКР фази $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ становлять $\sim 7 \text{ нм}$.

Термообробка у вакуумі при температурі 1020 K приводить до підвищення вмісту квазікристалічної фази, а також збільшення розмірів ОКР

приблизно у два рази. Останнє побічно підтверджує такі зміни електроопору плівок при неперервному нагріві: від'ємний температурний коефіцієнт опору; різке збільшення номіналу при температурі фазового переходу до $R_S = 6 \times 10^7$ Ом/кв. Такі високі значення електроопору квазікристалічних фаз дають можливість створювати композиції кристалічних та квазікристалічних фаз із малим значенням термічного коефіцієнту опору та широким інтервалом електроопору.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі одержано такі нові наукові та практичні результати:

1. Встановлено, що формування нанокристалічної метастабільної фази β -Mn для плівок, які отримані методом ППН, або нерівноважного γ -Mn для ГРС-зразків пов'язано з високою швидкістю охолодження. При цьому формування різних метастабільних фаз пояснюється тим, що в результаті нагріву плівок при напилюванні відбувається перехід γ -Mn $\rightarrow$ β -Mn.

2. Визначено, що збільшення енергії атомів при напилюванні плівок Ві від ~ 20 до ~ 200 еВ приводить до формування метастабільної фази ОЦК-Ві внаслідок росту рівня механічних напружень у зразках через різницю температурних коефіцієнтів розширювання плівки та підкладки. Показано, що отримані плівки проявляють гістерезисні властивості, а коерцитивна сила зразків у початковому стані досягає $H_c \sim 15$ кА/м внаслідок формування фази α - Bi_2O_3 , яка характеризується магнітним впорядкуванням.

3. Вперше методом іонно-плазмового напилювання плівок Ні разом із нанокристалічною фазою ГЦК Ні отримано метастабільну фазу Ні з ГПУ решіткою. Встановлено, що стабілізація фази ГПУ-Ні при кімнатній температурі обумовлено зменшенням енергії атомів, які осідають на підкладку, збільшення енергії атомів вище ~ 20 еВ приводить до нагріву плівки і розпаду метастабільної фази.

4. Встановлено, що енергія активації початку фазових перетворень плівкових зразків систем MnBi, NiBi та FeBi зростає у 2-3 рази в наслідок впливу бар'єрних компонентів Cr, W та Mo, а також зі зростанням енергії атомів, які осідають на підкладку, з ~ 20 до ~ 100 еВ внаслідок підвищення температури плівки при напилюванні та формування більш рівноважної структури.

5. Встановлено, що гістерезисні властивості напилених плівок системи MnBi обумовлені формуванням α -фази Bi_2O_3 ($H_c \sim 2-32$ кА/м), а для ГРС-зразків – фазою α -MnBi ($H_c \sim 10-400$ кА/м). Досягнення підвищених магнітотвердих характеристик у ГРС-зразках обумовлене формуванням структури наночастинок α -MnBi та оточуючих їх прошарків діамагнітного Ві, що значно ускладнює процеси перемагнічування феромагнітних доменів α -MnBi.

6. Вперше проведено оцінювання механічних напружень металевих плівок Ві, Mn та Ni в залежності від температури з використанням моделі в

наближенні двошарової структури в умовах іонно-плазмового напилювання. Встановлено, що отримання нерівноважної фази ОЦК-Vi може пояснюватися відтворенням умов високого тиску за рахунок різкого зростання рівня механічних напружень від 0,1 до 0,4 МН/м², що викликано збільшенням енергії атомів, які осідають на підкладку, з ~20 до ~200 еВ.

7. Встановлено, що плівки системи AlCuFe, отримані в нерівноважних умовах методом іонно-плазмового напилювання, характеризуються різким збільшенням електроопору після нагріву до $\sim 6 \times 10^7$ Ом/кВ та збереженням прецизійних значень температурного коефіцієнту електроопору, що вочевидь викликано порушенням періодичності структури внаслідок утворення квазікристалічної фази.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Башев В.Ф. Структура и магнитные свойства жидкозакаленных сплавов систем марганец-диамагнитный элемент / В.Ф. Башев, С.И. Рябцев, Ф.Ф. Доценко, Г.А. Сергеев, А.И. Кушнерев, П.С. Гусевик // Физика и техника высоких давлений. – 2010. – Т. 20, № 3. – С. 37-48.
2. Рябцев С.И. Структура, термическая устойчивость и физические свойства пленок никеля, полученных ионно-плазменным напылением / С.И. Рябцев, П.С. Гусевик, В.Ф. Башев, Ф.Ф. Доценко, П.А. Евдокимов // Вісник Дніпропетровського університету. Фізика. Радіoeлектроніка. Випуск 16. – 2011. – Т.19, № 2. – С. 48-54.
3. Рябцев С.И. Структура и свойства закаленных из расплава систем марганца и никеля с диамагнитными элементами / С.И. Рябцев, В.Ф. Башев, Г.А. Сергеев, Ф.Ф. Доценко, П.С. Гусевик // РАН. Металлы. – 2012. № 4. – С. 90-97.
4. Ryabtsev S.I. A Structure and Physical Properties of Ni Films in Metastable States / S.I. Ryabtsev, P.S. Gusevik, V.F. Bashev, F.F. Dotsenko // Journal of Materials Science and Engineering A & B. – 2012. – V.2, № 9a. – P. 648-653.
5. Рябцев С.И. Особенности фазообразования и свойства неравновесно закристаллизованных пленок системы Fe-Pt / С.И. Рябцев, В.Ф. Башев, П.С. Гусевик, Ф.Ф. Доценко // Вісник Дніпропетровського університету. Серія Фізика. Радіoeлектроніка. Випуск 19. – 2012. – Т. 20, № 2. – С. 72-76.
6. Рябцев С.И. Структура и физические свойства пленок Mn, Bi и MnBi, полученных ионно-плазменным напылением / С.И. Рябцев, П.С. Гусевик, В.Ф. Башев, Ф.Ф. Доценко // Вісник Дніпропетровського університету. Серія: Фізика. Радіoeлектроніка. Вип. 20. – 2013. – Т. 21, № 2. – С. 94-99.
7. Ryabtsev S.I. A structure and physical properties of Fe-Bi-Pt films in metastable state / S.I. Ryabtsev, P.S. Gusevik, K.E. Kurdyukova // Visnik Dnipropetrovs'kogo Universtitetu. Seria Fizika, Radioelektronika. Issue 22. – 2015. – V. 23. – P. 72-76.
8. Гусевик П.С. Свойства напыленных пленок Mn-Bi / П.С. Гусевик, С.И. Рябцев, Ф.Ф. Доценко, В.В. Коваленко, Г.А. Сергеев // XII Міжнародна молодіжна науково-практична конф. Людина і космос. – 2010. – С.430.

9. Рябцев С.И. Фазовый состав и свойства пленок Fe-Pt, полученных ионно-плазменным напылением / С.И. Рябцев, В.Ф. Башев, Ф.Ф. Доценко, П.С. Гусевик // Материалы конференции: Высокие давления. Фундаментальные и прикладные аспекты. – 2010. – С. 181.
10. Гусевик П.С. Влияние условий ионно-плазменного напыления на фазовый состав и физические свойства пленок никеля / П.С. Гусевик, С.И. Рябцев, В.Ф. Башев, Ф.Ф. Доценко, В.В. Коваленко, П.А. Евдокимов // Міжнародна молодіжна науково-практична конф. Людина і космос. – 2011. – С. 487.
11. Ryabtsev S.I. A structure and physical properties of Ni films in metastable states / S.I. Ryabtsev, P.S. Gusevik, V.F. Bashev, F.F. Dotsenko, V.N. Gudzenko, P.A. Evdokimov // Nanomaterials: Applications & Properties. S.: SSU. – 2011. – V.1, № 2. – P. 386-389.
12. Гусевик П.С. Фазовый состав и физические свойства пленок никеля, полученных ионно-плазменным напылением / П.С. Гусевик, С.И. Рябцев, В.Ф. Башев, Ф.Ф. Доценко, В.Н. Гудзенко, П.А. Евдокимов // III міжнародна конференція з високих технологій в матеріалознавстві HighMatTech. Тезиси докладов. К.: – 2011. – С. 288.
13. Гусевик П.С. Влияние хрома на фазовый состав и физические свойства пленок марганца, полученных ионно-плазменным напылением / П.С. Гусевик, С.И. Рябцев, В.Ф. Башев, Ф.Ф. Доценко, А.А. Кальник // Міжнародна молодіжна науково-практична конф. Людина і космос. Д.: НЦАОМУ. – 2012. – С. 356.
14. Gusevik P.S. Phase composition and physical properties of the MnBiCr films, obtained by ion-plasma sputtering / P.S. Gusevik, S.I. Ryabtsev, V.F. Bashev, F.F. Dotsenko // Nanomaterials: applications and properties. – 2012. – V.1, № 4. – P.04PITSE06-(1-3).
15. Гусевик П.С. Структура и физические свойства пленок системы MnBiCr, полученных при сверхбыстром охлаждении / П.С. Гусевик, С.И. Рябцев, В.Ф. Башев, Ф.Ф. Доценко // Тезисы докладов: Материалы и покрытия в экстремальных условиях. – 2012. – С. 187.
16. Гусевик П.С. Фазовый состав и физические свойства пленок MnCr, полученных при неравновесных условиях, моделирующих условия высокого давления / П.С. Гусевик, С.И. Рябцев, В.Ф. Башев, Ф.Ф. Доценко // Материалы конференции: Высокие давления – 2012. Фундаментальные и прикладные аспекты. – 2012. – С. 48.
17. Гусевик П.С. Исследование влияния Cr на структуру и физические свойства пленок системы MnBi / П.С. Гусевик, С.И. Рябцев, В.Ф. Башев, Ф.Ф. Доценко // Материалы конференции: Наноструктурные материалы. СПб.: Лемма. – 2012. – С. 242.
18. Гусевик П.С. Физические свойства пленок тройной системы на основе несмешивающихся компонентов полученных при сверхбыстром охлаждении / П.С. Гусевик, С.И. Рябцев, В.Ф. Башев, Ф.Ф. Доценко, А.А. Мамотенко // Міжнародна молодіжна науково-практична конф. Людина і космос. Д.: НЦАОМУ. – 2013. – С. 394.

19. Гусевик П.С. Исследование структуры и физических свойств пленок тройных квазикристаллических систем на основе сплавов Al-Cu, Al-Co / П.С. Гусевик, И.М. Спиридонова, Г.В. Зинковский, С.И. Рябцев // Материалы конференции: Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах. – 2013. – С. 264-269.
20. Gusevik P.S. The physical properties of the FeBiMo films, obtained by ion-plasma sputtering / P.S. Gusevik, S.I. Ryabtsev, V.F. Bashev, F.F. Dotsenko // Nanomaterials: applications and properties. S: Sumy State University. – 2013. – V.2, № 1. – P. 01NTF08.
21. Гусевик П.С. Физические свойства пленок системы Bi-Mo, полученных при ионно-плазменном напылении / П.С. Гусевик, С.И. Рябцев, В.Ф. Башев, Ф.Ф. Доценко // Тезисы конференции: НАНСИС. – 2013. – С. 397.
22. Гусевик П.С. Структура и физические свойства пленок FePtBi полученных ионно-плазменным напылением / П.С. Гусевик, С.И. Рябцев, Ф.Ф. Доценко, А.А. Мамотенко // Материалы конференции: Человек и Космос. Д.: НЦАОМУ. – 2014. – С. 322.
23. Ryabtsev S.I. A Structure and Physical Properties of Pure Mn, Bi and MnBi Films obtained by method of triod ion-plasmous sputtering / S.I. Ryabtsev, V.F. Bashev, P.S. Gusevik, K.E. Kurdyukova // Фізика і технологія тонких плівок та наносистем. Матеріали XV міжнародної конференції. Івано-Франківськ, –2015. – С. 286.
24. Gusevik P.S. The Physical Properties and Temperature Stability of Fe-Pt-based Films / P.S. Gusevik, S.I. Ryabtsev, K.E. Kurdyukova // International Young Scientists Forum on Applied Physics. YSF-2015. September 29 – October 2, – 2015. Dnipropetrovsk, Ukraine, IEEE Catalog Number: CFP15YSF-CDR ISBN: 978-1-4673-6976-3, – P. MMM-9.

АНОТАЦІЯ

Гусевик П.С. Особливості наднерівноважного твердіння систем метал-метал з розплаву і пари. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. Дніпропетровський національний університет імені Олеся Гончара, Дніпропетровськ, 2016.

Дисертацію присвячено дослідженню факторів, що впливають на формування нерівноважних, нанокристалічних, аморфних та квазікристалічних структур в умовах швидкого охолодження з рідини або пару. Показано, що для плівок системи Mn, отриманих методом ПН, формується метастабільна β -модифікація, а для ГРС-зразків, залежно від швидкості охолодження – γ -модифікація та суміш α - і β -фаз. У напилених зразках Bi отримано метастабільну фазу високого тиску ОЦК-Bi. Плівкові зразки Ni при зменшенні енергії атомів, які осідають на підкладку, характеризуються формуванням нерівноважної фази α -Ni з ГПУ решіткою. Встановлено, що плівки Bi проявляють гістерезисні властивості за рахунок формування α -модифікації Bi_2O_3 , яка характеризується магнітним

впорядкуванням. При цьому коерцитивна сила зразків у початковому стані досягає $H_c \sim 15$ кА/м. Максимальне значення коерцитивної сили 400 кА/м було отримано в ГРС-зразках $Mn_{48}Bi_{52}$.

Ключові слова: нерівноважне твердіння, температурна стабільність, метастабільні фази, нанокристалічна структура, коерцитивна сила.

АННОТАЦИЯ

Гусевик П.С. Особенности сверхнеравновесного затвердевания систем металл-металл из расплава и пара. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика твердого тела. Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара, Днепропетровск, 2016.

Диссертация посвящена исследованию факторов, которые влияют на формирование неравновесных, нанокристаллических, аморфных и квазикристаллических структур в условиях закалки из жидкости либо пара.

Обнаружено, что пленочные образцы, полученные методом ионно-плазменного напыления, и образцы, полученные путем закалки из жидкого состояния, представляют смесь как равновесных, так и неравновесных фаз, впервые полученных указанными методами за счет высокой скорости охлаждения.

Так для напыленных пленок системы Mn была получена метастабильная β -модификация, а для закаленных из жидкого состояния образцов, в зависимости от скорости охлаждения – γ -модификация и смесь α -и β -фаз. В пленочных образцах Bi при определенных условиях осаждения формируется метастабильная фаза ОЦК-Bi, которая была получена ранее только при условиях высокого давления ($\sim 7,74$ ГПа).

Пленочные образцы Ni при уменьшении энергии осаждающихся атомов со 100 до 20 эВ характеризуются формированием наряду с нанокристаллической фазой ГЦК β -Ni фазы α -Ni с ГПУ решеткой, которую согласно литературным данным тяжело стабилизировать в тонких пленках.

Из анализа кривых температурной зависимости электросопротивления определена температурная устойчивость полученных метастабильных фаз и образцов в целом. Показано, что добавление барьерного тугоплавкого компонента (Mo, W, Cr) приводит к препятствованию формированию оксидов, которые влияют на физические свойства материала при его температурной обработке.

Установлено, что в зависимости от сформированной структуры пленочных материалов температуры фазовых переходов легкоплавкого Bi могут существенно изменяться. Так, пленки BiMo и FeBiMo демонстрируют самое значительное смещение температуры фазового перехода фазы Bi в твердое состояние среди всех рассмотренных Bi-содержащих образцов (~ 380 К при 480 К для Bi), что связано с влиянием тугоплавкого Mo на изменение структуры системы несмешивающихся компонентов.

Построение магнитных кривых позволило установить оптимальные условия получения и режимы термообработки, необходимые для достижения высоких магнитных свойств сплавов. Так, установлено, что пленки Bi проявляют гистерезисные свойства за счет формирования α -модификации Bi_2O_3 , которая характеризуется магнитным упорядочением. При этом коэрцитивная сила образцов в исходном состоянии достигала $H_c \sim 15$ кА/м. Максимальное значение коэрцитивной силы 400 кА/м было получено в ЗЖС-образцах $\text{Mn}_{48}\text{Bi}_{52}$.

Ключевые слова: неравновесное затвердевание, температурная стабильность, метастабильные фазы, нанокристаллическая структура, коэрцитивная сила.

ABSTRACT

Gusevik P.S. Features of ultra-nonequilibrium metal-metal systems solidification from a melt and a vapor. – Manuscript.

Thesis for a candidate's degree in Physics and Mathematics on speciality 01.04.07 – solid state physics. Oles Honchar Dnipropetrovsk National University, Dnipropetrovsk, 2016.

Thesis is devoted to non-equilibrium factors of nano-crystalline, amorphous and quasicrystalline structure formation in a quenching from a liquid or vapor. It is found that in Mn films there is metastable β -Mn phase or depending on the cooling rate – γ -Mn or the mixture α - and β -phases. It is demonstrated that energy increase of deposited atoms (from 20 to 200 eV) leads to the formation of metastable bcc-Bi phase. Ni films are characterized by the formation of metastable α -Ni phase with HCP lattice (under the low energy of atoms ~ 20 eV). It is found that the Bi films exhibit hysteresis properties due to the formation of α -modified Bi_2O_3 phase characterized by the magnetic ordering ($H_c \sim 15$ kA/m). The maximum value of the coercivity ~ 400 kA/m is obtained in the $\text{Mn}_{48}\text{Bi}_{52}$ samples.

Keywords: nonequilibrium solidification, thermal stability, metastable phases, nanocrystalline structure, coercivity.

Підписано до друку 26.05.2016 р. Формат 60×84 1/16.
Папір офсетний. Друк цифровий. Гарнітура “Times New Roman”.
Ум. авт. арк. 0,9. Тираж 100 прим. Зам. № 106.

Друкарня "Ліра ЛТД"
вул. Наукова, 5, м. Дніпропетровськ, 49050.
Свідоцтво про внесення до Держреєстру ДК № 188 від 19.09.2000