

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ
ДНЕПРОПЕТРОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени ОЛЕСЯ ГОНЧАРА

На правах рукописи

Гусевик Павел Сергеевич

УДК 537.6; 539.213; 539.231; 539.26-27

**ОСОБЕННОСТИ СВЕРХНЕРАВНОВЕСНОГО ЗАТВЕРДЕВАНИЯ
СИСТЕМ МЕТАЛЛ-МЕТАЛЛ ИЗ РАСПЛАВА И ПАРА**

01.04.07 – Физика твердого тела

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
кандидат физико-математических наук,
доцент
Рябцев Сергей Иванович

Днепропетровск - 2016

СОДЕРЖАНИЕ

	стр.
ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	5
ВВЕДЕНИЕ	6
РАЗДЕЛ 1. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ НЕРАВНОВЕСНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР, ИХ СВОЙСТВА И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ	12
1.1. Обзор и сравнение методов формирования пленочных структур осажденных из пара	12
1.1.1. Основные направления физического осаждения из пара испарением и распылением вещества	15
1.1.2. Методы ионного распыления и осаждения	20
1.2 Методы закалки из жидкого состояния	26
1.3 Структура и свойства пленок полученных методами физического осаждения.	28
1.3.1. Микроструктура тонких пленок	28
1.3.2. Физические свойства тонких пленок	29
1.3.3. Размерные эффекты в пленочных структурах	30
1.4 Постановка задачи	31
РАЗДЕЛ 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ	32
2.1. Характеристика объектов экспериментальных исследований	32
2.2. Метод ионно-плазменного напыления пленок	34
2.3. Метод определения толщины пленок	36
2.4. Методика исследований структуры и фазового состава	37
2.5. Методы исследований электрофизических свойств и температурной устойчивости тонких пленок	37
2.6. Методика определения энергии активации фазовых превращений	39
2.7. Методы исследования магнитных свойств пленок	39
2.8. Методика закалки из жидкого состояния	40

РАЗДЕЛ 3. ФАЗООБРАЗОВАНИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОБ-	42
РАЗЦОВ Mn, Bi, Ni И Mo ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ВЫСО-	
КИХ СКОРОСТЯХ ОХЛАЖДЕНИЯ	
3.1. Формирование структуры образцов Mn в условиях сверхбы-	43
строго охлаждения из пара и жидкости	
3.2. Структура и физические свойства пленок Bi в неравновес-	50
ном состоянии	
3.3. Влияние условий осаждения на структуру и физические	58
свойства пленок Ni	
3.4. Структура и физические свойства металлических пленок ту-	64
гоплавкого Mo, полученных при неравновесных условиях	
3.5. Расчет упругих механических напряжений пленок	67
Выводы к разделу 3	72
РАЗДЕЛ 4. НЕРАВНОВЕСНОЕ ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ФИ-	74
ЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ	
СПЛАВОВ, БЫСТРООХЛАЖДЕННЫХ ИЗ ЖИДКОСТИ И	
ПАРА	
4.1. Влияние состава и условий получения на структуру и физи-	75
ческие свойства многокомпонентных систем MnBi и MnBiCr	
4.1.1 Структура и физические свойства пленок и ЗЖС-образцов	75
системы MnBi	
4.1.2 Физические свойства пленок системы MnCr, полученных	84
при закалке из пара	
4.1.3 Влияние барьерного компонента на физические свойства	88
пленок MnBiCr в метастабильном состоянии	
4.2. Физические свойства пленок NiBi и NiBiW в неравновесном	92
состоянии	
4.3. Структура и физические свойства пленок на основе несме-	98
шивающихся компонентов MoBi и FeBiMo	
4.4. Физические свойства неравновесных пленочных структур	104

FePt и FeBiPt	
Выводы к разделу 4	112
РАЗДЕЛ 5. ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КВАЗИ- КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ Al	114
5.1. Структура и физические свойства пленок AlCuCo и AlNiCo	114
5.2. Фазовый состав, структура и свойства пленок AlCuFe полу- ченных при неравновесных условиях	119
Выводы к разделу 5	120
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	121
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	123

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

U_M	– ускоряющее напряжение
I_A	– анодный ток
P	– рабочее давление
d	– средняя толщина пленки
Δm	– разница масс
S	– площадь образца
ρ	– плотность пленочного образца
T_e	– электронная температура плазмы
$V_{охл}$	– эффективная скорость охлаждения
γ	– атомный поток вещества
φ	– кинетическая энергия осаждающихся атомов
E_A	– энергия активации начала фазового перехода
$E_{пл}$	– модуль Юнга для пленки
$\alpha_{пл}$	– температурный коэффициент расширения пленки
$\alpha_{нд}$	– температурный коэффициент расширения подложки
ΔT	– разность температур пленка/подложка
μ	– коэффициент Пуассона
B_r	– остаточная индукция
B_s	– индукция насыщения
H_C	– коэрцитивная сила
$РКД$	– рентгеновская камера Дебая
$ЗЖС$	– закалка из жидкого состояния
$ВРТ$	– высокотемпературного регулятора температур
$ЗПС$	– закалка из парообразного состояния
$АФ$	– аморфная фаза
$ОКР$	– область когерентного рассеяния
$ТКС$	– температурный коэффициент электросопротивления

ВВЕДЕНИЕ

Структура и свойства сплавов в первую очередь определяются условиями твердения расплавов и их последующей температурной обработкой. Целенаправленное воздействие на структуро- и фазообразование требует понимания общих закономерностей и механизмов в процессе неравновесного твердения металлов и сплавов.

Остаются еще недостаточно изученными те закономерности твердения, которые определяют формирование структуры во время закалки из жидкого либо парообразного состояний, что связано с экспериментальными трудностями надежного определения параметров неравновесной кристаллизации.

Сверхнеравновесные структуры, полученные путем закалки из жидкости либо пара, имеют уникальные физические свойства, что обуславливает интерес к их научному исследованию и широкому практическому применению при разработке магнитотвердых материалов с повышенной температурной устойчивостью, как уже широко исследованных систем (MnBi, FePt, NiBi) так и малоизученных с добавлением барьерного компонента (MnBiCr, NiBiW, FeBiMo).

Одними из эффективных способов получения нанокристаллических и аморфных структур являются методы ионно-плазменного напыления (ИПН), скорость охлаждения в котором достигает $10^{12} - 10^{14}$ К/с и метод закалки из жидкого состояния (ЗЖС) со скоростями охлаждения от 10^5 до 10^8 К/с.

Сравнение структуры и свойств образцов, полученных разными методами неравновесного затвердевания из пара и жидкости, способствует более глубокому пониманию механизмов кристаллизации и аморфизации систем (в том числе на основе легкоплавкого компонента (MnBi, NiBi); не смешивающихся, либо частично смешивающихся (MoBi); магнитотвердых систем с добавлением барьерного компонента (MnBiCr, NiBiW, FeBiMo, FeBiPt)).

Актуальность темы. Актуальность темы диссертационной работы определяется необходимостью получения и обработки данных по влиянию условий быстрого охлаждения из жидкости либо пара на структурообразование и физи-

ческие свойства сплавов металлических систем, а также ограниченностью экспериментальных данных и теоретических обоснований, касающихся формирования аморфных, нанокристаллических и квазикристаллических структур в неравновесных условиях при сверхбыстром охлаждении;

Связь работы с научными программами, планами, темами. Исследования, результаты которых приведены в диссертации, выполнены на кафедре экспериментальной физики и физики металлов Днепропетровского национального университета имени Олеся Гончара согласно с индивидуальным планом работы аспиранта и научным направлением кафедры в рамках госбюджетных тем: «Особенности формирования перспективных наноструктурных и аморфных сплавов в условиях быстрого охлаждения из жидкого и парообразного состояний» (2013 г. № госрегистрации 0111U001150), «Сплавы, покрытия и композиционные материалы с квазикристаллической, микро- и нанокристаллической структурой» (2014 № госрегистрации НДР: 0113U003043).

Цель и задачи исследования. Целью диссертационной работы является установление закономерностей процессов фазообразования и анализа физических свойств образцов, полученных в неравновесных условиях быстрого охлаждения из жидкости либо пара.

Соответственно поставленной цели были решены такие задачи:

- определение фазового состава и структуры быстроохлажденных из жидкости и пара образцов, полученных в неравновесных условиях.
- определение условий формирования метастабильных фаз, а также установление их корреляции с физическими свойствами материала.
- установление оптимального соотношения компонентов и условий получения для достижения высоких магнитотвердых характеристик и повышению термической устойчивости в многокомпонентных образцах.
- установление составов и условий, при которых происходит формирование аморфной и квазикристаллической структуры в пленках тройных систем на основе Al.

Объект исследования. Влияние процессов неравновесного фазообразования на структуру и физические свойства быстроохлажденных из жидкости и пара образцов.

Предмет исследования. Структура, фазовый состав и физические свойства быстроохлажденных из жидкого состояния образцов и напыленных пленок из однокомпонентных мишеней Mn, Bi, Ni, Mo; сплавов двойных систем MnBi, MnCr, NiBi, MoBi, FePt; тройных систем MnBiCr, NiBiW, FeBiMo, FeBiPt, а также квазикристаллических систем AlCuCo, AlCuFe, AlNiCo, полученных при сверхбыстром охлаждении.

Методы исследования. Исследованные в работе сплавы получены методами модернизированного трехэлектродного ионно-плазменного напыления и закалкой из жидкого состояния (ЗЖС).

Оценка толщины напыленных пленок проводилась с помощью весового метода, путем прецизионного взвешивания подложки до и после напыления, а также радиочастотным методом.

Структурные и рентгенофазовые исследования проведены с помощью трансмиссионной электронной микроскопии; растровой электронной микроскопии; рентгеновского дифрактометра типа ДРОН в медном монохроматизированном излучении и фотометодом с использованием камеры Дебая в Co-K_α -излучении.

Физические свойства полученных сплавов исследовано путем построения температурной зависимости электросопротивления при нагреве в вакууме, а также магнитных измерений с помощью вибрационного магнитометра.

Научная новизна полученных результатов. Основные результаты диссертационной работы, которые отвечают критерию научной новизны, могут быть сформулированы следующим образом:

1. Установлено влияние скорости охлаждения при закалке из жидкости и пара на формирование метастабильных фаз Mn. Для напыленных пленок ($V_{охл} = 10^{12}$ - 10^{14} К/с) формируется нанокристаллическая неравновесная фаза β -Mn, а при получении образцов закалкой из жидкого состояния, образуется либо од-

нофазная структура неравновесного γ -Mn ($V_{oxl} = 5 \cdot 10^7$ K/c), либо двухфазная структура α -Mn и γ -Mn ($V_{oxl} = 5 \cdot 10^6$ K/c).

2. Установлено, что увеличение энергии осаждающихся атомов при напылении пленок Bi от 20 до 200 эВ приводит к формированию метастабильной фазы ОЦК-Bi, которая была стабилизирована ранее только в условиях высокого давления. Также формируется α -фаза Bi_2O_3 , которая приводит к проявлению гистерезисных свойств, а коэрцитивная сила образцов в исходном состоянии достигает $H_c \sim 15$ кА/м.

3. Впервые методом ионно-плазменного напыления пленок Ni вместе с нанокристаллической фазой ГЦК β -Ni получена метастабильная фаза α -Ni с ГПУ решеткой, и определены условия ее формирования, вызванные понижением энергии осаждающихся атомов от 100 до 20 эВ.

4. Установлено, что проявление гистерезисных свойств в напыленных пленках системы MnBi формированием α -фазы Bi_2O_3 ($H_c \sim 2 - 32$ кА/м), а в ЗЖС-образцах ($H_c \sim 10 - 400$ кА/м) – промежуточной фазой α -MnBi.

5. Впервые определено влияние неравновесных условий ионно-плазменного напыления, а также внедрение в структуру барьерных компонентов на температурную устойчивость пленочных образцов. Установлена закономерность роста энергии активации начала фазовых переходов в 2-3 раза с увеличением энергии осаждающихся атомов от 20 до 100 эВ.

6. Впервые, модель расчетов механических напряжений пленок в приближении двухслойной структуры была применена к металлическим пленкам Bi, Mn и Ni в условиях ионно-плазменного напыления. Установлено, что получение неравновесной фазы ОЦК-Bi может объясняться резким ростом уровня механических напряжений, вызванного повышением энергии осаждающихся атомов от 20 до 200 эВ.

Практическое значение полученных результатов. Результаты экспериментальных исследований образцов системы MnBi, полученных методами закалики из жидкости и пара, могут быть использованы при разработке функциональных материалов с высокими магнитотвердыми характеристиками и повы-

шенной термической устойчивостью фазового состава и физических свойств в качестве магнитных носителей информации с высокой плотностью записи.

Полученные результаты влияния условий напыления пленок многокомпонентных систем AlCuFe, AlCuCo, AlCoNi на физические свойства и структуру дают возможность создавать прецизионные тонкопленочные резисторы для микроэлектроники.

Личный вклад автора. Преимущественное большинство исследований, результаты которых приведены в диссертации, реализовано автором на кафедре экспериментальной физики и физики металлов Днепропетровского национального университета имени Олеся Гончара.

Автором самостоятельно выполнены: сбор и систематический анализ литературных данных по теме диссертационной работы, приготовление пленочных образцов и исследование их структурно-фазового состава, исследование электрофизических и магниторезистивных свойств, расчеты механических напряжений, энергии активации начала фазовых переходов, размеров областей когерентного рассеяния, параметров решеток, интерпретация и обработка, анализ и обобщение полученных экспериментальных данных.

Выбор тематики, постановка задач исследований и обобщение экспериментальных результатов осуществлялось совместно с научным руководителем к.ф.-м.н. Рябцевым С.И.

Апробация полученных результатов. Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях:

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, Сентября, 26 – 30, 2010); XII международная конференция "Высокие давления. Фундаментальные и прикладные аспекты", (Судак, Украина, Сентября, 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 (Кацивелі, Україна, Вересень, 24 – 28, 2012); VII международная конференция "Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах. ФНС" (Минск, Белорусь, 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 Международная молодежная научно-практическая конференция "Человек и Космос" (Днепропетровск, Украина, апрель, 7 – 9, 2010); XIII Международная молодежная научно-практическая конференция "Человек и Космос" (Днепропетровск, Украина, апрель, 13 – 15, 2011); XIV Международная молодежная научно-практическая конференция "Человек и Космос" (Днепропетровск, Украина, апрель, 11 – 13, 2012); XV Международная молодежная научно-практическая конференция "Человек и Космос" (Днепропетровск, Украина, апрель, 10 – 12, 2013); XVI Международная молодежная научно-практическая конференция "Человек и Космос" (Днепропетровск, Украина, апрель, 9 – 11, 2014); XVII Международная молодежная научно-практическая конференция "Человек и Космос" (Днепропетровск, Украина, апрель, 8 – 11, 2015).

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 24 печатных работы, в том числе 7 статей в специализированных журналах и тезисы докладов на 17 международной конференции.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, пяти разделов, выводов и списка цитируемых литературных источников (136). Общий объем диссертации составляет 135 страниц, включая основной текст на 122 страницах, содержит 52 рисунка и 22 таблицу.

РАЗДЕЛ 1

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ НЕРАВНОВЕСНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР, ИХ СВОЙСТВА И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

На данный момент в литературных источниках представлена информация о множестве различных методик получения пленочных материалов и фольг из жидкой и газовой фазы. Каждый из методов обладает характерными преимуществами и недостатками, и применяется в соответствии с поставленной задачей получения материалов с определенными свойствами. С целью расширения областей применения и улучшению свойств тонких пленок и фольг, в последнее время стало актуальным разработка и применение комбинированных и модифицированных методов. Такой подход дает возможность совмещать в себе преимущества сразу нескольких методов и позволяет получать материалы с уникальными свойствами. В работе [1] рассматривается ряд перспективных методик осаждения пленок, таких как: вакуумное полимерное осаждение (VPD); атомное послойное осаждение (ALD); высокоимпульсное магнетронное распыление (HPPMS или HIPIMS); осаждение при угле скольжения (GLAD) и другие.

В данном разделе приведен краткий анализ опубликованных в литературе работ по тематике диссертационной работы. Проведено сравнение методов формирования тонких пленок и фольг, а также физических свойств получаемых материалов.

1.1. Обзор и сравнение методов формирования пленочных структур осажденных из пара.

Как известно, пленочная структура представляет собой тонкий слой связанного конденсированного вещества, для которого присущи в основном свойства объемного тела, но из-за размерных эффектов ее характеристики могут заметно меняться [2]. На поверхности пленки, также как и в приповерхностном

слое (до 10-20 нм), особенно явно проявляются эффекты квантовой механики. Пленочные технологии лежат в основе многих методов получения наноструктур и обладают определенными преимуществами перед объемными материалами. Поскольку большинство процессов, применяемых для получения тонких пленок, являются неравновесными по своей природе, то состав таких пленок не ограничивается равновесными диаграммами состояния. Структура и фазовый состав конденсированных пленок в значительной степени зависят от выбора методов получения и условий осаждения. Практически любые свойства тонких пленок, в том числе микроструктура, морфология поверхности, трибологические, электрические и оптические свойства контролируются условиями формирования пленок и могут быть изменены в процессе осаждения тонкопленочных структур.

Свойства пленочного материала одного состава, полученного при различных условиях, будут также отличаться, и могут быть использованы в различных устройствах. Каждый метод осаждения обладает своими особенностями, как например, высокая адгезия, скорость охлаждения, однородность состава и т.д. В связи с этим, условия осаждения выбираются в соответствии с требуемыми свойствами и применением. Некоторые свойства материалов могут быть получены только с помощью технологий вакуумного осаждения, например, возможность изменять концентрацию дефектов в широком интервале, получать аморфные материалы за счет высокой скорости закалки, контролировать получаемую микроструктуру и другие [3].

Такие структуры как сверхрешетки, наноламинаты, нанотрубки, нанокompозиты и другие, значительно расширяют функциональность тонких пленок и покрытий, используемых в различных областях. Применение новых, а также комбинирование уже известных методов осаждения пленок используются для осаждения и формирования улучшенных тонкопленочных материалов и структур, получение которых при помощи традиционных методов было невозможным еще десять лет назад. Например, совмещение процессов несбалансированного магнетронного распыления и катодного дугового осаждения дает возмож-

ность достигать рекордную твердость для тонкопленочных материалов при борировании на Co, Ni- содержащих подложках [1]. Комбинированные методы осаждения сочетают в себе преимущества отдельных процессов и находят все новые применения, поскольку эти же процессы по отдельности не дают возможности достичь оптимальной производительности для многослойных и нанокompозитных тонкопленочных покрытий.

В данном разделе рассматриваются физические методы осаждения пленок в вакууме или газовых средах, в основе которых лежат два основных физических процесса: испарение атомов либо молекул с поверхности конденсированного материала и выбивание атомов с поверхности мишени под действием потоков высокоэнергетических частиц [4].

Процессы физического осаждения из пара (PVD) включают в себя ряд основных направлений, имеющих принципиальные различия, как в физических процессах осаждения, так и в свойствах получаемых материалов:

- термическое испарение
- электронно-лучевое испарение и реактивное электронно-лучевое испарение
- распыление (цилиндрическое магнетронное, двойное магнетронное, импульсное магнетронное распыление HPPMS, асимметричное магнетронное UBM, магнетронное в замкнутом поле, распыление пучком ионов, диодное, триодное) и реактивное распыление
- электродуговое распыление (Arc-PVD)
- ионное напыление
- импульсное лазерное осаждение

Также существуют многочисленные разновидности и модернизации представленных направлений.

Применение и развитие физических методов осаждения пленочных структур растет быстрыми темпами, так как современные технологии требуют создания многофункциональных материалов, обладающих комбинацией свойств таких как: высокотемпературная устойчивость, ударная вязкость, спе-

цифические оптические, электрические или магнитные свойства, износостойкость, способность изготавливать сложные формы, стоимость и т.д.

1.1.1 Основные направления физического осаждения из пара испарением и распылением вещества.

Одним из самых распространенных методов является термическое испарение. Данный метод также называют вакуумным и резистивным испарением, он представляет собой испарения вещества с помощью нагрева в вакууме и осаждение его на подложке в виде пленки. Поток атомов или молекул при термическом парообразовании в вакууме определяется уравнением Герца-Кнудсена [5]

$$J = \frac{\alpha(p_h - p)}{(2\pi mkT)^{1/2}}, \quad (1.1)$$

где α – эмпирический коэффициент испарения от 0 до 1; p_h – давление насыщенного пара при температуре T , p – давление паров, m – масса молекулы или атома, k – постоянная Больцмана.

Кроме испарения со свободной поверхности возможно испарение газов из изотермически замкнутого объема (ячейки Кнудсена) через малое отверстие. На основе такого устройства действует метод молекулярно-лучевой эпитаксии [6]. Нагрев испарителей может осуществляться током (резистивно), ИК-лучом, лазером, индукционными устройствами и т.д. Часто используется метод дискретного испарения вещества, или метод вспышки. Для этого метода на перегретый испаритель скатываются гранулы вещества, претерпевающие мгновенное испарение. Этот способ обычно используется для испарения разнородных материалов или гранул, состоящих из веществ с разными давлениями паров при испарении. Если испарение происходит в химически активной атмосфере, то оно называется реактивным.

Структура и свойства тонких пленок, полученных методом термического испарения в вакууме, в значительной степени определяются условиями их осаждения и зависят от природы испаряемого вещества, структуры подложки, сте-

пени вакуума, скорости испарения вещества, угла падения молекулярного пучка на подложку и толщины пленки [7].

На образование окислов большое влияние оказывает состав остаточных газов в рабочем объеме установки, особенно наличие паров воды. При высокотемпературном и длительном отжиге пленки в вакууме или в защитной (инертной) атмосфере количество окисла возрастает и может возникнуть окисление пленки.

Вакуумное осаждение имеет такие преимущества, по сравнению с другими физическими методами осаждения из пара, как: возможность достижения высоких скоростей осаждения, относительно простой контроль скорости осаждения, разнообразие формы источника испарения, а также то, что техника является относительно недорогой и простой в применении.

К недостаткам метода можно отнести невозможность осаждения многих сплавов и соединений, высокую тепловую нагрузку в результате обработки, неэффективное использование испаряемого материала, неоптимальные свойства получаемых пленок, а также небольшое число управляемых параметров осаждения для изменения свойств и структуры.

Несмотря на указанные недостатки, вакуумное напыление является наиболее широко использованным физическим методом осаждения из пара. Вакуумное осаждение находит применение для получения следующих материалов:

- Электропроводящие покрытия – металлизированная керамика (например, Ti-Au, Ti-Pd-Au, Al, Al-Cu-Si, Cr-Au, Ti-Ag), металлизированные полупроводники (например, Al : Cu (2%) на Si), металлизированные конденсированные фольги (например, Zn, Al).
- Оптические покрытия – отражающие и антибликовые многослойные покрытия, тепловые зеркала, износостойкие покрытия.
- Декоративные покрытия (например, Al, Au на пластике).
- Упаковочные материалы, защищающие от влаги и проникновения кислорода (например, Al и $\text{SiO}_{1,8}$ на полимерной ткани).
- Коррозионно-стойкие покрытия (например, Al на стали).

- Изоляционные слои для микроэлектроники.
- Селеновые покрытия для электрографии и ксерографии.
- Изготовление свободных структур.
- Вакуумные покрытия высокопрочных сталей (например, Cd на стали).

К физическому осаждению из пара также относится метод испарения электрической дугой (Arc-PVD). Дуговое газофазное осаждение происходит в результате зажигания вакуумной дуги, характеризующейся высоким током и низким напряжением, которая формирует на поверхности мишени (катода) ряд эмиссионных зон с чрезвычайно высокой температурой, что вызывает интенсивное испарение и ионизацию материала катода [8-11].

Впервые дуговое испарение было применено в электроконтактной технике [12], дуговой плавке сплавов [13], как источник загрязнения в технологии термоядерного реактора [14, 15]. Изначально метод вакуумно-дугового осаждения пленок применялся для осаждения углеродных и металлических пленок [16, 17].

Дуговое испарение обеспечивает более высокую скорость испарения, чем при физическом напылении, но не превышает скорости при термическом испарении. Метод позволяет обеспечивать высокий поток ионов для очистки пленок и модификации их свойств в результате одновременной бомбардировки во время осаждения, а также высокий уровень безопасности за счет низкого напряжения питания.

Анодное и катодное дуговое испарение широко используется для осаждения прочных и износостойких, декоративных и функциональных покрытий [10, 18]. Как правило, эти покрытия толщиной в несколько микрон. Многие процессы дугового осаждения используются в методах ионного осаждения, т.е. с одновременной бомбардировкой высокоэнергетическими частицами в процессе осаждения пленки, что влияет на ее свойства [19]. Катодное дуговое осаждение является наиболее широко используемым методом для осаждения электродов, таких как сплавы Ti-Al и др. Также метод используется для:

- Осаждение упрочняющих покрытий для инструментов (TiN, ZrN, TiC, Ti(C,N), (Ti,Al)N, CrN).
- Осаждение TiN и Zr(CN)(золотой и желтый), ZrN (цвет латуни), TiC (черный), Ti(N,C) (розовый, фиолетовый, и др.) для декоративных износостойких покрытий.
- Осаждение оксидов для оптических покрытий.
- Осаждение адгезионных металлических покрытий.
- Осаждение аморфно-углеродных и алмазоподобных углеродных покрытий.
- В качестве базового адгезионного подслоя, на которое наносится покрытие напылением либо термическим испарением.

С целью осаждения вещества в виде пленок, также широко используются электронно-лучевые пучки. В методе электронно-лучевого напыления, в результате взаимодействия электронного луча и материала мишени, происходит перенос частиц и их осаждение на подложке. Энергия электронного потока составляет $\sim 5 - 20$ кэВ [1]. Мощные установки с энергией достигающей 40 кэВ используются для нанесения толстых пленок и покрытий, а также для осаждения целых гранул в виде порошков. При столкновении электронов с мишенью происходит преобразование кинетической энергии в тепловую, которая расходуется на нагрев и испарении материала мишени. Магнитное поле и электронные линзы позволяют точно сфокусировать электронный пучок на мишени. В ряде устройств с помощью магнитного поля возможно изменение направления движения электронного пучка к мишени на углы более 90° . Такие системы называются электронными пушками с изгибом траектории электронного луча. В этом случае распыляемый материал не загрязняет поверхность электронной пушки. Данный метод позволяет фокусировать луч таким образом, чтобы вещество нагревалось и испарялось только с части мишени. Такой процесс называется режимом автотигля, поскольку капля расплавленного материала находится внутри твердого массива данного вещества.

Кроме процессов напыления пленок электронный луч также применяется для сварки, резки, травления, пайки материалов, а также для очистки поверхности и удалению дефектов в результате отжига. Электронно-лучевые устройства часто применяются в комбинации с другими методами напыления пленок. Например, для получения пленок Nb_3Sn , распыление Nb происходит электронно-лучевым методом, а олово испаряется из тигля при резистивном нагреве.

Магнетронный метод нанесения пленок основывается на распылении материала мишени в плазме в скрещенных электрических и магнитных полях, в атмосфере рабочего газа, и осаждение выбитых атомов на подложке. Подбор пространственного распределения магнитного поля позволяет сильно уменьшить диффузию электронов из зоны разряда, что приводит к локализации высокоионизованной части разряда вблизи катода-мишени (эффект магнитной ловушки).

К преимуществам магнетронного метода можно отнести высокую скорость осаждения пленок, малую дефектность и оптимальную плотность (близкой к плотности материала мишени), что достигается за счет термализации распыленных атомов в среде рабочего газа на пути к подложке.

Высокие скорости распыления позволяют повысить производительность осаждения пленок и улучшить адгезию. Также метод позволяет производить напыление пленок на цилиндрические поверхности или ленточные образцы с помощью подвижного магнетрона. Применение подвижного магнетрона позволяет получать однородные покрытия с высокой воспроизводимостью структуры и свойств. Существует ряд магнетронных устройств: плоский дисковый магнетрон, прямоугольный плоский магнетрон, магнетрон с фасонной мишенью, полый магнетрон [1] и т.д.

Метод магнетронного распыления является очень выгодным для получения декоративных покрытий (например, Ti, Cr, Zr и нитридов углерода), в силу сглаженности поверхности пленок, осажденных на рельефную поверхность. То же самое преимущество делает магнетронное распыление широко используе-

мым для получения трибологических покрытий (например, CrN, Cr₂N и различные комбинации алмазоподобных углеродных покрытий).

1.1.2 Методы ионного распыления и осаждения.

Кроме описанных методов, физическое осаждение из газовой фазы может реализоваться также с помощью распыления материалов в вакууме или плазме низкого давления методами ионно-плазменного (катодного, магнетронного) распыления, а также одновременного осаждения испаренных и/или распыленных в вакууме либо плазме материалов в виде атомарного или ионного пучков на поверхность подложки.

Процесс ионно-плазменного распыления включает в себя физическое (не тепловое) испарение атомов с поверхности мишени в результате передачи импульса от бомбардирующих высокоэнергетических частиц. Значительная часть теории передачи импульса в результате процессов физического распыления передана в работах [20,21]. Из представленной теории было сделано ряд важных заключений:

- 1) Коэффициент распыления (отношение распыленных атомов к количеству высокоэнергетических падающих частиц) зависит от масс бомбардирующих частиц, а также от их энергии.
- 2) Коэффициент распыления зависит от угла падения бомбардирующих частиц.
- 3) Существует пороговая энергия, ниже которой распыление не происходит, независимо от того, насколько высокий бомбардирующий поток.
- 4) Многие распыленные атомы имеют кинетическую энергию намного превышающую энергию термически испаряемых атомов.
- 5) Атомы, выбитые из монокристаллов, как правило, выпускаются вдоль направления плотноупакованных плоскостей.

- 6) В поликристаллических материалах некоторые кристаллографические плоскости распыляются быстрее, чем другие (преимущественные плоскости распыления).
- 7) Коэффициент распыления понижается при очень высоких энергиях, поскольку ионы теряют большинство своей энергии вдали от поверхности.
- 8) Коэффициент распыления достаточно чувствителен к температуре распыляемой мишени.

Методы физического напыления имеют ряд преимуществ:

- Любые материалы (элементы, сплавы, соединения) могут быть распылены и осаждены.
- Распыляемая мишень обеспечивает устойчивость и продолжительность работы источника испарения.
- В некоторых конфигурациях распыляемая мишень может обеспечить большую область испарения.
- В некоторых конфигурациях распыляемая мишень может обеспечить специфическую геометрию испарения.
- Распыляемая мишень может быть изготовлена с повторением рельефа поверхности подложки (такого как конус или сфера).
- Условия распыления могут быть легко воспроизведены от запуска к запуску.
- При реактивном распылении реакции могут происходить в плазме.
- Обеспечивается высокая эффективность использования распыленного вещества.

К недостаткам методов физического распыления относятся:

- Во многих конфигурациях распыление происходит неравномерно.
- Большинство энергии распыления переходит в тепло на мишени, в связи с чем она должна охлаждаться.
- Скорость распыления низка по сравнению с термическим испарением.
- Распыление не энергоэффективно.

- Высокая стоимость распыляемых мишеней.
- Распыляемые мишени, в частности изоляторы, могут быть хрупкими и ломаться при обработке или от неравномерного нагрева.
- Подложки и пленки могут подвергаться бомбардировке коротковолнового излучения и высокоэнергетических частиц, что может негативно сказаться на производительности.
- Загрязнения на поверхности камеры осаждения легко десорбируются при плазменном распылении.

Метод физического распыления применяется для получения:

- Одно- и многослойных металлических проводниковых пленок для микроэлектроники и полупроводниковых устройств, например Al, Mo, Mo/Au, Ta, Ta/Au, Ti, Ti/Au, Ti/Pd/Au, Ti/Pd/Cu/Au, Cr, Cr/Au, Cr/Pd/Au, Ni-Cr, W, W-Ti/Au, W/Au.
- Пленочных соединений для полупроводниковых электродов, например, WSi₂, TaSi₂, MoSi₂, PtSi.
- Барьерных слоев для полупроводниковой металлизации, например, TiN, WTi.
- Магнитных пленок для записи информации, например, Fe-Al-Si, Co-Nb-Zr, Co-Cr, Fe-Ni-Mo, Fe-Si, Co-Ni-Cr, Co-Ni-Si.
- Оптических металлических покрытий (отражающие, частично отражающие), например, Cr, Al, Ag.
- Оптических диэлектрических покрытий (антибликовые и селективно отражающие), например, MgO, TiO₂, ZrO₂.
- Оптических прозрачных проводников, например, InO₂, SnO₂, In-Sn-O.
- Электропроводящих соединений, например, Cr₂O₃, RuO₂.
- Износостойких покрытий, например, TiN (Ti-Al)N, Ti(C-N), CrN, Al₂O₃, TiB₂.
- Декоративных, например. Cr, сплавы Cr, сплавы на основе меди.
- Декоративных и износостойких, например, TiC, TiN, ZrN, Ti(CN), (Ti-Al)N, Cr, Ni-Cr, CrN, HfN.

- Автономных структур [22, 23].

Физическое распыление, как правило, более дорогостоящее, чем вакуумное испарение. Т.о., выбор данного метода предполагает использование одного или нескольких своих преимуществ, таких как долгосрочность источника испарения и др.

Описание концепции и применения ионного осаждения (ion plating) впервые появилось в научной литературе в 1964 году [24-26]. Этот метод изначально использовался для улучшения адгезии и поверхностного покрытия пленок, полученных физическими газофазными методами. Позднее было показано, что ионная бомбардировка может быть использована для управления свойствами пленок, такими как плотность и остаточное напряжение[27-30].

Существует две основные разновидности процесса ионного осаждения. Для метода ионного осаждения в плазме (plasma-based ion plating) отрицательно заряженная подложка бомбардируется положительными ионами ускоряющимися из плазмы. Для данного процесса подложка может быть расположена как в области генерации плазмы, так и на некотором расстоянии от активной области плазмообразования. В вакуумном ионном осаждении (vacuum-based ion plating) пленочные материалы получают в вакууме в результате бомбардировки мишени из ионного источника (ионной пушки) [31]. Для вакуумного метода источник испарения и источник высокоэнергетических ионов могут быть разделены. Этот процесс часто называют ионно-лучевым вспомогательным осаждением (Ion Beam Assisted Deposition) [32].

Часто термин «ионное осаждение» сопровождается различными дополнениями, такими как: реактивное ионное осаждение; химическое ионное осаждение; переменное ионное осаждение; дуговое ионное осаждение и т.д., которые указывают на источник осаждаемого материала.

Важными параметрами при нереактивном ионном осаждении являются масса, распределение энергии бомбардирующих частиц и отношение потоков бомбардирующих частиц и осаждаемых атомов. Отношение потоков (ионы/атомы) может быть от 1:10, если используются высокоэнергетические ионы

(>500 эВ) до 10:1, если используются низкоэнергетические ионы (<10 эВ). Выше определенного уровня энергии отношение потоков является более важным параметром при модификации физических свойств, чем энергия бомбардирующих частиц. Например, для меди эта энергия составляет ~ 200 эВ. Высокоэнергетическая и низкоэнергетическая бомбардировка оказывают различные эффекты на структуру и свойства пленок. Например, низкоэнергетическая бомбардировка (~ 5 эВ) способствует поверхностной подвижности атомов и используется для эпитаксиального роста пленок [33], в то время как высокоэнергетическая бомбардировка в целом способствует образованию мелкозернистой структуры. Распределение энергии бомбардирующих частиц зависит от давления газа [34], управление которым в процессе ионного осаждения является одним из основных параметров условий осаждения.

Методы ионного осаждения обладают рядом преимуществ:

- Отличная способность поверхностного покрытия.
- Возможность проведения очистки поверхности подложки на месте.
- Возможность проведения нагрева и дефектообразования в пределах нескольких поверхностных монослоев для повышения уровня зародышеобразования, протекания реакций и диффузии.
- Достижение хорошей адгезии для многих систем.
- Гибкость в получении различных свойств пленок (морфологии, плотности, остаточного напряжения), путем контроля условий бомбардировки.
- Источник нанесения материала может быть от теплового испарения, распыления, дугового испарения и др.
- Улучшение реактивного процесса осаждения – активация химически активных газов.
- В процессе ионно-лучевого вспомогательного осаждения (IBAD) можно контролировать соотношение бомбардирующих ионов к осаждающимся атомам [27,28].

Ионное осаждение имеет также следующие недостатки:

- Большое число технологических параметров, которые должны контролироваться.
- Десорбция загрязнения в результате взаимодействия плазмы с поверхностью.
- Загрязнение активируется в плазме и может привести к значительному изменению процесса.
- При использовании высоких энергий бомбардирующих газовых частиц, они могут быть внедрены в поверхность подложки и осаждаемой пленки.
- Нагрев подложки может быть чрезмерным.
- Образование в пленках высокого уровня остаточного напряжения сжатия, связанного с атомным уплотнением.

Техника ионного осаждения покрытий применяется в случаях, когда требуются преимущества данного метода. Наиболее широко используется конфигурация ионного осаждения в плазме:

- Для получения хорошей адгезии между пленкой и подложкой. Например Ag на стали для зеркал и подшипников, Ag на Ве для диффузионной сварки [35,36].
- Электропроводящих слоев, например, Al, Ag, Au на пластиках и полупроводниках.
- Износостойких покрытий, например, TiN, TiC_xN_y , $Ti_{0.5}Al_{0.5}N$ [37] на режущих инструментах, ювелирных изделиях и т.д.
- Декоративных покрытий (TiN – золотистое покрытие, TiC_xN_y – розовое покрытие, TiC – черное покрытие, ZrN – латунное покрытие), например, на оборудовании, ювелирных изделиях, оружии, [38] столовых приборах.
- Коррозионная стойкость, например, Al на U, [39] мягкой стали и Ti; C на Ta в биологических имплантатах.
- Нанесение электропроводящих диффузионных барьеров, например, HfN и TiN на полупроводниковых приборах.
- Нанесение изоляционных пленок, например, Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 .

- Нанесение оптически прозрачных электропроводящих слоев (оксид индия ИТО) [40].

- Нанесение барьеров проникновения [41].

Метод ионного осаждения применяется для покрытия очень больших структурных частей алюминием для защиты от коррозии [42]. Ионное осаждение покрытий также может быть использовано для нанесения адгезионных слоев в качестве основы для дальнейшего осаждения другими методами [43,44].

Ионное осаждение в вакууме (Vacuum-Based Ion Plating) применяется для получения следующих материалов:

- Плотные оптические покрытия, например, с высоким показателем преломления (ZrO_2 , TiO_2 , ZnS), с низким коэффициентом преломления (SiO_2 , MgF_2).

- Композитные материалы определенного состава с ограниченными реактивными элементами (CuO , Cu_2O) [45].

- Коррозионно-защитные покрытия [46].

Для того чтобы распыление было эффективным, масса ионов должна быть близка к массе атомов распыляемого вещества. Скорость распыления вещества зависит от коэффициента распыления мишени (K), который равен количеству распыленных атомов приходящихся на одну бомбардирующую частицу.

Для повышения эффективности распыления пленок используются установки с дополнительной термоэмиссией электронов. Ионные установки с высокочастотным источником позволяют распылять не только проводящие материалы, но и диэлектрики. Также используются установки для реактивного приготовления нитридов и оксидов в атмосфере аргона с азотом или кислородом.

1.2. Методы закалки из жидкого состояния

Методики закалки из расплава можно разделить на три основные группы:

- 1) преобразование жидкого металла в тонкую пленку и его охлаждение через теплопроводящую массу;
- 2) вытягивание тонких металлических нитей из рас-

плава с последующим их охлаждением; 3) дробление расплава и интенсивное охлаждение полученных диспергированных частиц.

Значительная часть методик закалки из жидкого состояния (ЗЖС) основано на отводе тепла от тонкого слоя расплава в подложку, изготовленного из металлического материала с высокой теплопроводностью [47,48]. Охлаждаемые подложки могут быть как неподвижными, так и подвижными (например, вращающиеся валки) [47-52]. В различных методах применяется двустороннее, одностороннее и охлаждение в струе жидкости либо газа. Используется несколько разновидностей двустороннего метода охлаждения. В одной из них, жидкая капля, с помощью движущихся навстречу друг другу медных пластин, превращаются в тонкую пленку. Существуют также усовершенствованные разновидности данного метода [53,54]. В таких модификациях охлаждающие пластины заменены дисками, которые приводятся в движение сжатым газом, и с помощью которых происходит превращение жидкой капли в пленку.

Существуют также методы получения литых материалов закалкой из жидкой фазы, при разработке которых не предъявлялись определенные требования к скорости охлаждения, однако процесс затвердевания расплава в силу особенностей метода должен осуществляться в условиях быстрого охлаждения. К таким методам, прежде всего, относятся вытягивание литого микропровода и получение порошков путем распыления жидкой фазы.

Для получения пленок из тугоплавких материалов используется плазменная установка, позволяющая плавить металл плазменной струей или обычной электрической дугой в среде защитного газа.

Среди большого разнообразия методов ЗЖС [47,48,51,52,55-58], в настоящее время наибольшее распространение получил метод спиннингования. В данном методе струя расплава попадает на внешнюю поверхность вращающегося закалочного валка и затвердевает в форме тонкой ленты. К преимуществам методики спиннингования расплава относятся такие факторы как высокие эффективность и производительность, а также удобная прямоугольной форма сечения образцов.

Процесс спиннингования расплава включает в себя целый ряд параметров, от сочетания которых зависят геометрические параметры лент, их качество и скорость охлаждения. Скорость охлаждения является основным критерием эффективности метода ЗЖС. Оценка и контроль скорости охлаждения чрезвычайно важны для оптимизации процесса закалки, и свойств получаемых материалов, ввиду того, что структура и физические свойства в неравновесных состояниях зависят от температурных условий получения. Из этого следует, что важнейшим параметром процесса ЗЖС является коэффициент теплоотдачи на границе расплава и подложки. Экспериментальные измерения показали, что скорости охлаждения существенно снижаются при увеличении толщины затвердевающих слоев.

1.3 Структура и свойства пленок полученных методами физического осаждения

1.3.1 Микроструктура тонких пленок

В случае осаждения пленок методами испарения основными переменными являются: 1) природа подложки; 2) температура подложки во время осаждения; 3) скорость осаждения; 4) толщина осажденного слоя; 5) угол падения потока осаждающихся частиц; 6) давление и природа газовой среды. Формирование зародышей происходит в некоторых предпочтительных областях поверхности подложки, после чего происходит их рост по всему фронту поверхности, в том числе и по толщине (островковая стадия роста). В конечном счете, образуется сплошная пленка. Тип подложки (аморфная, поликристаллическая и т.д.), используемой в процессе физического осаждения играет важную роль в структурообразовании тонких пленок. Применение аморфных подложек позволяет изолировать воздействие отдельных переменных осаждения на развитие текстуры. Тем не менее, поликристаллические подложки приводят к смещению текстуры и формированию микроструктуры обусловленной условиями осаждения. Низкотемпературное осаждение на аморфные подложки в процессе заро-

дышеобразования приводит к ориентировке островков случайным образом. При увеличении температуры осаждения, текстура имеет тенденцию устанавливаться случайным образом. Присутствие газовой среды приводит к смещению предпочтительной ориентации к плоскостям с индексами более высокого порядка. Т.о., кинетика зародышеобразования зависит от энергии атомов, кристаллической структуры материала подложки, дефектов решетки, поверхностной шероховатости и загрязнения.

Остаточные напряжения в осажденных пленках бывают двух типов. Первый тип возникает в результате несовершенства выстраивания атомов в процессе осаждения пленок и роста зерен. Увеличение температуры осаждения вызывает заметное уменьшение величины этого напряжения [59]. Другим источником остаточных напряжений является несоответствие коэффициентов теплового расширения подложки и осажденного материала. Ее величина зависит от значений коэффициентов теплового расширения, а также толщины и размеров подложки и осажденной пленки.

1.3.2 Физические свойства тонких пленок.

Экспериментальные данные по исследованию электросопротивления, температурного коэффициента сопротивления (ТКС) и некоторых коэффициентов (коэффициента отражения электронов от поверхности пленки и др.) подробно рассмотрены в работе [60]. Отмечается, что экспериментальные данные имеют некоторые расхождения с теоретическими расчетами в силу недостоверности и неточности измерения величин среднего свободного пробега, толщины пленок и др. Также следует отметить, что не все методы получения пленочных структур обеспечивают достаточную для проведения экспериментов чистоту пленок.

В ряде работ указывается про несоответствие поведения электросопротивления в тонких пленках и массивных образцах, в связи с этим проведен ряд исследований по определению влияния условий получения на электросопротивление [61-63]. В работе [61] установлена закономерность роста электросо-

противления с уменьшением толщины пленок и понижения электросопротивления с увеличением скорости осаждения методом термического испарения.

Результаты работ [64-66] отображают исследования магнитных свойств пленочных образцов, полученных различными методами и в различных условиях. Так в работе [64] представлены результаты анализа температурной зависимости коэрцитивности пленок MnBi полученных методом дуговой плавки и установлен рост коэрцитивной силы с повышением температуры с максимумом при 540 К, после чего происходит резкий спад в результате распада ферромагнитной промежуточной фазы MnBi.

1.3.3 Размерные эффекты в пленочных структурах.

Многочисленные исследования квантовых размерных эффектов (КРЭ) полуметаллов и металлов наиболее полно отражены в обзорах [67, 68]. Как известно, квантовый размерный эффект проявляется, когда размер системы становится сравнимым с длиной волны де Бройля, что приводит к существенному изменению свойств данной системы. В двумерных системах, таких как пленки и гетероструктуры, в которых движение электронов ограничено в одном из трех направлений, одним из важнейших следствий проявления КРЭ является появление осцилляций термодинамических и кинетических характеристик элементарных возбуждений при изменении толщины (с периодом равным половине длины волны де Бройля).. В результате проявления КРЭ в некоторых пленках наблюдается изменение температур фазовых переходов (понижение температуры плавления, смещение температур полиморфных превращений). При определенных условиях в данных пленках происходит образование и стабилизация фаз, не наблюдаемых в массивных образцах. В работе [69] рассматривается понижение температуры плавления и смещение температуры полиморфных превращений с учетом вклада поверхности в общую свободную энергию нанообъектов, а в работе [70] на основе данного подхода, объясняется понижение температуры плавления мелких кристалликов, что в дальнейшем получило развитие в работах [71-73].

В настоящее время идет разработка теории размерных эффектов в результате плавления тонкопленочных систем. Существует несколько направлений, по которым идет ее развитие [74].

1.4 Постановка задачи

Проведенный анализ литературных источников относительно ряда проблем, связанных с процессами осаждения тонких металлических пленок и фольг в неравновесных условиях и изучением их свойств, показывает, что для развития теории неравновесного затвердевания, а также совершенствования известных методик получения пленочных материалов, является актуальным определение закономерностей формирования структуры фазообразования образцов, полученных закалкой из жидкости и пара, что и является основной целью диссертационной работы. Для достижения этой цели в работе решались следующие задачи:

- изготовить пленки из однокомпонентных мишеней, с целью определения фазового состава и структуры быстроохлажденных из жидкости и пара образцов, полученных в неравновесных условиях;
- определить условия формирования метастабильных фаз, а также установление их корреляции с физическими свойствами материала;
- установить оптимальные соотношения компонентов и условия получения для достижения высоких магнитотвердых характеристик и повышению термической устойчивости в многокомпонентных образцах;
- установить составы и условия, при которых происходит формирование аморфной и квазикристаллической структуры в пленках тройных систем на основе Al.

РАЗДЕЛ 2

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В данном разделе рассматриваются материалы и методы, применяемые для получения и исследования образцов, полученных ионно-плазменным напылением и закалкой из жидкого состояния. Рассматривается оборудование и методики исследования структуры, фазового состава, электрических и магнитных свойств образцов, полученных из однокомпонентных мишеней: Mn, Bi, Ni и Mo; двухкомпонентных: MnBi, MnCr, CoBi, NiBi, MoBi и FePt; трехкомпонентных: MnBiCr, NiBiW, FeBiMo, FeBiPt и квазикристаллических систем: AlCuCo, AlCuFe, AlNiCo на подложках ситалла и NaCl.

2.1. Характеристика объектов экспериментальных исследований

В соответствии с поставленными задачами диссертационной работы, выполнен комплекс экспериментальных работ по получению методами быстрого охлаждения из жидкости и пара при различных условиях образцов с переменным составом.

Экспериментальные исследования напыленных из однокомпонентных мишеней пленок проводились на металлических образцах Mn, Bi, Ni и Mo, полученных в условиях сверхбыстрого охлаждения из газовой фазы.

Выбор компонентов мишени обусловлен следующими факторами:

- 1) Полиморфные модификации ряда компонентов образуются только при высоких давлениях и скоростях охлаждения (Mn, Bi, Ni). Кроме того, Mn имеет ряд полиморфных модификаций обладающих различными свойствами и температурной устойчивостью, к примеру, низкотемпературный α -Mn является достаточно хрупким, в то время как γ - и отчасти β -Mn – пластичен, что является немаловажным при создании сплавов марганца [75].

2) Сплавы указанных компонентов с другими металлами дают возможность повысить температурную устойчивость неравновесных фаз. Например, большинство металлов в сплавах Mn растворяются в отдельных его модификациях и стабилизируют их (Cu, Fe, Co, Ni стабилизируют γ -модификацию) [76], что актуально для получения сплавов на основе Mn поддающихся пластической деформации.

3) Различием растворимости вследствие изменения эффективной скорости охлаждения. К примеру, все четыре модификации Mn по разному растворяют легирующие элементы – самая высокая растворимость в γ -фазе. Большинство элементов образуют с Mn области с ограниченной растворимостью [77].

4) Значительное различие в температуре плавления компонентов. Температуры плавления выбранных компонентов находятся в интервале от 544 (Bi) до 3695 K (W). Данный фактор определяет температурную устойчивость всего сплава и зависимость структуры пленок от термической обработки [78].

5) Разнообразие магнитных свойств. Выбранные компоненты представляют собой различные классы материалов: диамагнетик (Bi); парамагнетик (Mo); ферромагнетик (Ni) и антиферромагнетик (Mn). Магнитные свойства сплавов данных компонентов, имеющие описание в ряде публикаций [79-81], представляют особый интерес для данной работы.

Кроме получения и исследования пленок из однокомпонентных мишеней, экспериментальная часть работы посвящена анализу структуры и физических свойств двойных и тройных систем Bi-содержащих пленок. В частности, исследованы следующие системы: ферромагнетик – легкоплавкий диамагнетик (NiBi); тугоплавкий – легкоплавкий компонент (MoBi); ферромагнетик – диамагнетик – тугоплавкий компонент (NiBiW, FeBiMo, FeBiPt). Также отражены результаты исследований влияния тугоплавких барьерных компонентов (Cr, Mo, W) на структуру, физические свойства и температурную устойчивость пленок систем, обладающих магнито жесткими характеристиками (например, MnBi) [65].

С целью установления закономерностей формирования аморфных и квазикристаллических структур и влияния сверхвысоких скоростей охлаждения на физические свойства образцов, проведено исследование систем AlCuCo, AlCuFe, AlNiCo. В литературных источниках имеются обширные сведения по свойствам данных систем полученных различными методами и при различных условиях (пленочных [82], ленточных [83] и массивных образцов [84]).

Указанные факторы обуславливают актуальность выбора сплавов для экспериментального изучения закономерностей формирования неравновесных нано- и квазикристаллических структур в условиях сверхбыстрого охлаждения из жидкости и пара, а также для анализа зависимостей физических свойств и структуры образцов от условий их получения и температурной обработки.

2.2. Метод ионно-плазменного напыления пленок

Исследуемые пленочные образцы получены методом модернизированного трехэлектродного ионно-плазменного напыления на установке УРМЗ 279-014 [85].

С целью преодоления ряда недостатков метода ионно-плазменного напыления на кафедре металлофизики ДНУ был разработан оригинальный энергосберегающий блок для ускорения ионов. Данный блок позволяет проводить распыление с мозаичной мишени, которая состоит из чистых элементов либо их сплавов. Устройство ускоряющего блока дает возможность, во-первых, с помощью электростатических барьеров избавиться от взаимного горизонтального осаждения материалов из соседних ячеек, во-вторых, с помощью тех же барьеров, которые действуют как электростатические линзы, привести к значительному ускорению ионов газовой среды вблизи мишени перед непосредственным столкновением (Рис.2.1).

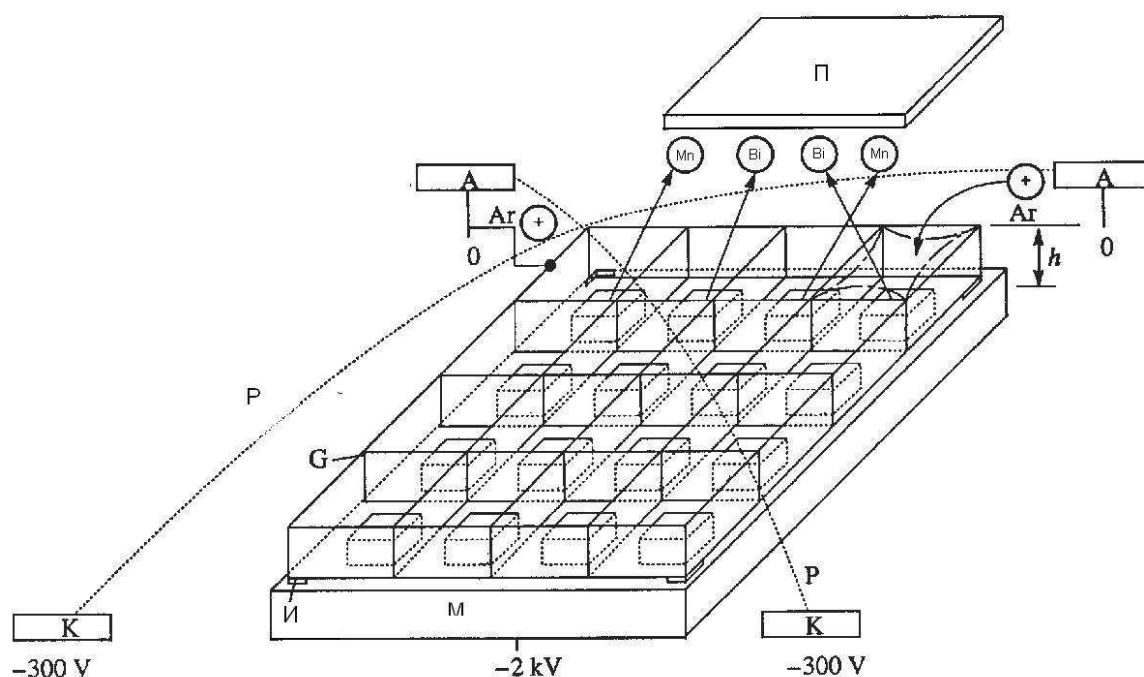


Рис. 2.1 Схема ускоряющего блока: М – мишень; А – анод; П – подложка; Р – плазменный поток; И – изоляторы; + – ионы аргона; Г – сетка пластин; h – высота пластин над поверхностью квадратов мишени.

Проведенная оценка кинетической энергии осаждающихся атомов показала, что при использовании указанного блока, ее значение достигает порядка 300 эВ. Скорость осаждения, в зависимости от условий распыления и материала мишени, составляет 10^{15} - 10^{18} атомов/(см²·мин).

В качестве рабочего плазмообразующего газа использовался инертный Ar. Начальный вакуум перед напылением составляет порядка 1,3 мПа. Процесс напыления проводился при следующих условиях: ускоряющее напряжение $U = -2$ кВ; анодный ток $I = 0,8 - 5$ А; и рабочее давление $P = 1,6 - 12$ сПа.

Распылению подвергались мишени, которые представляют собой совокупность равномерно расположенных на поверхности электрода прямоугольных параллелепипедов с размерами 20×20×5 мм. Мишень многокомпонентных систем складывается в соответствии с предварительными расчетами предполагаемого химического состава. Перед началом распыления и осаждения материала на подложку, мишень подвергается тренировке в результате ионной бомба-

родировки. В качестве подложек используются пластинки ситалла и монокристаллы NaCl. Напыление пленок происходит циклами по 6-ть минут с перерывами в 10-15 мин (с целью предотвращения перегрева подложки). Пленки, осажденные на ситалловые подложки, используются для исследования электрических и магнитных свойств, а также термической устойчивости образцов. Пленки, осажденные на монокристаллы NaCl, подвергаются отделению от подложек, путем растворения соли в воде, и используются для рентгенофазовых и электронномикроскопических исследований.

Эффективная скорость охлаждения для данного метода осаждения пленок, связанная с временем релаксации отдельного атома на подложке, теоретически оценивается как $10^{12} - 10^{14}$ К/с [3].

2.3. Метод определения толщины пленок

Толщина пленок оказывает влияние на структуру и физические свойства в результате проявления размерного эффекта и может привести к изменению таких характеристик образца как температура фазового перехода, параметры решетки и другие [86].

Существует целый ряд методов определения толщины осаждаемых пленок, таких как: электрический; частотный; весовой; метод интерференции и др. Для определения толщины пленок в данной работе использовался весовой метод. Данный метод заключается во взвешивании подложки до и после напыления. Следовательно, разница этих масс соответствует весу пленки. Зная разницу масс, толщина пленок может быть определена по формуле 2.1:

$$d = \frac{\Delta m}{S \cdot \rho}, \quad (2.1)$$

Где d – средняя толщина пленки; Δm – разница масс; S – площадь образца; ρ – плотность пленочного образца.

Толщины полученных пленок находятся в интервале от 80 до 1500 нм.

2.4. Методика исследований структуры и фазового состава

Структура тонких пленок исследовалась с помощью просвечивающего электронного микроскопа при увеличениях $\sim 10 - 50 \cdot 10^3$ крат. Полученные изображения позволили оценить размеры зерен кристаллической структуры исходных пленок. Снимки дифракционной картины электронного излучения наряду с рентгенофазовым анализом позволили определить фазовый состав тонких пленок.

Кроме электронной микроскопии, фазовый состав пленок исследовался фотометодом на рентгеновской установке при помощи рентгеновской камеры Дебая (РКД) в $\text{Co}_{K\alpha}$ -излучении с длиной волны $\lambda = 0,17902$ нм, с использованием Fe-фильтра. Рентгеновская съемка проводилась при ускоряющем напряжении $U = 25$ кВ и током $I = 20$ мА на протяжении 3 – 5 часов.

Фазовый состав полученных пленок определялся путем применения метода фотометрирования и сравнения полученных профилей экспериментальных данных угловой зависимости относительной интенсивности со справочными данными AMCSD (American Mineralogist Crystal Structure Database). Суть метода фотометрирования заключается в сканировании полученных рентгенограмм и дальнейшей обработке изображения с помощью разработанной на кафедре экспериментальной физики и физики металлов программы Wizard Photometr.

Для напыленных пленок большой толщины и ЗЖС-образцов фазовый анализ проводился с помощью рентгеновского дифрактометра типа ДРОН в медном монохроматизированном излучении (длина волны $\lambda=0,1542$ нм).

2.5. Методы исследования электрофизических свойств и температурной устойчивости тонких пленок

С целью изучения температурной устойчивости металлических пленочных структур, а также закономерностей фазовых переходов в пленках, полученных при неравновесных условиях осаждения, использовался метод измере-

ния электросопротивления в процессе непрерывного нагрева. Резистометрический анализ проводили в рабочей камере при остаточном давлении $\sim 1,3 \cdot 10^{-3}$ Па. Измерения осуществлялось потенциометрическим методом. Исследуемые образцы представляли собой пленки, нанесенные на ситалловые пластинки длиной 4 – 10 мм и шириной 2 – 4 мм. Для записи кривых температурной зависимости электросопротивления образцы закреплялись в специальных держателях и размещались в кварцевой трубке, которая откачивалась с помощью форвакуумного и диффузионного насосов. Нагрев пленок проводился до температур порядка 670-870 К со скоростями нагрева 4,5 – 18 К/мин. Температура фиксировалась с помощью хромель-алюмелевой либо платино-платинородиевой термопары. Постоянная скорость нагрева обеспечивалась с помощью установки, изображенной на рис. 2.3.

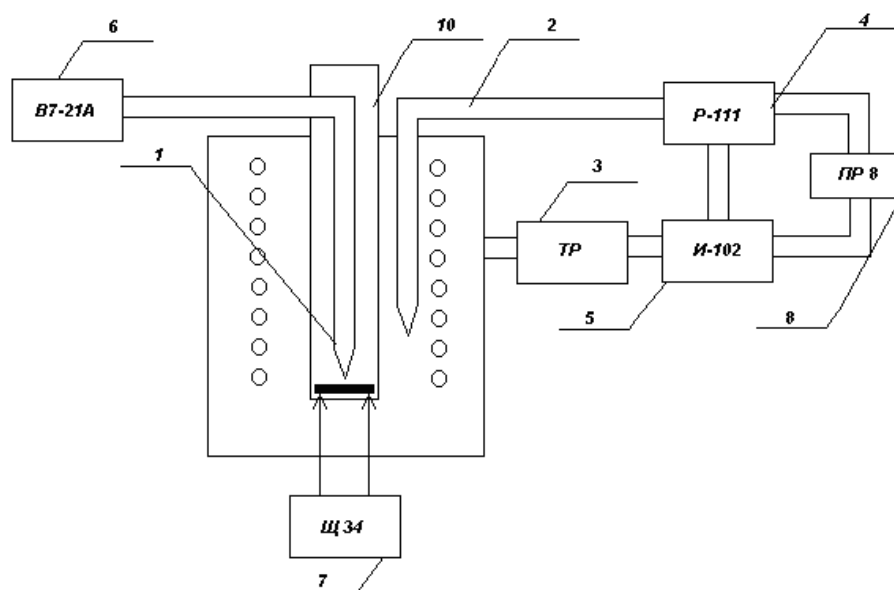


Рис.2.3 Блок-схема установки измерения температурной зависимости электросопротивления тонких пленок

Данная установка содержит: 1 – контрольная термопара; 2 – управляющая термопара; 3 – трансформатор, соответствующий нагревателю печи; 4 – блок Р-111 высокотемпературного регулятора температур (ВРТ) для установки режимов поддержания температур; 5 – блок И-102, для регистрации температуры управляющей термопары; 6 – цифровой вольтметр; 7 – омметр Щ-34; 8 – исследуемый образец; 10 – кварцевая трубка; 11 – программатор ПР-8; 12 – печь.

Полученные данные позволили построить графическую зависимость электросопротивления от температуры. Анализ характерных кривых предоставил возможность определить температуры начала фазовых переходов, которые характеризуются значительным изменением электросопротивления с ростом температуры. После завершения фазового преобразования наблюдается плавное изменение электросопротивления. Увеличение скорости нагрева приводит к смещению температуры начала фазовых превращений.

Термообработанные таким образом образцы подвергались повторному рентгенофазовому анализу с целью определения изменения фазового состава пленки в результате фазовых переходов.

2.6. Методика определения энергии активации фазовых превращений

Расчет энергии активации фазовых переходов проводился методом Киссэнджера [87]. Используя кривые температурной зависимости сопротивления, полученные при различных скоростях нагрева, построены зависимость $\ln(T/V)$, (где T – температура начала фазового превращения, а V – скорость нагрева) от функции $F(1000/T)$. Эта зависимость описывается уравнением типа Аррениуса ($\tau = \tau_0 \exp(-U/kT)$). Таким образом, по наклону прямой $\ln(T/V) = F(1000/T)$ можно оценить значение энергии активации, что дает нам представление о температурной устойчивости пленочного материала.

2.7. Методы исследования магнитных свойств пленок

Исследование магнитных свойств пленок проводилось с помощью вибрационного магнитометра, максимальная напряженность магнитного поля которого составляла порядка 250 кА/м, путем сравнения сигналов от пленки и образца чистого Fe, для которого известны намагниченность насыщения и остаточная намагниченность (Рис. 2.4).

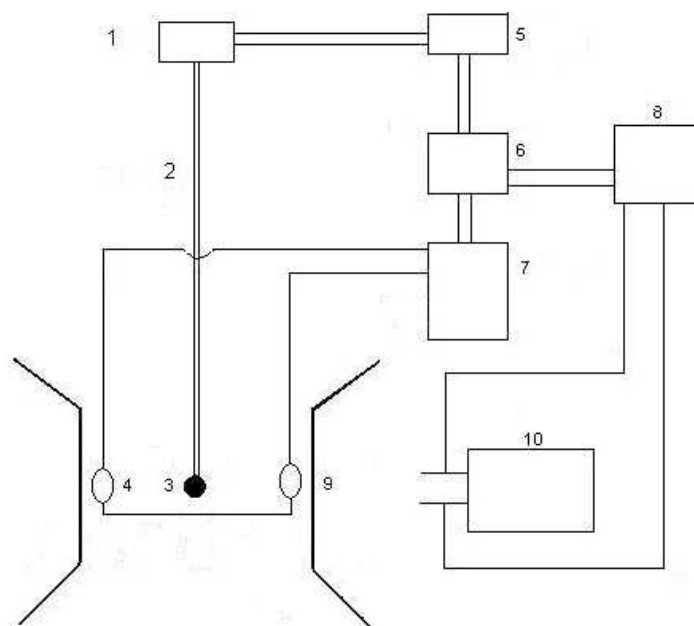


Рис.2.4 Блок-схема установки вибрационного магнитометра.

Где, 1 – вибропреобразователь, 2 – шток, 3 – образец, 4 – пара регистрирующих катушек, 5 – генератор, 6 – синхронный детектор, 7 – дифференциальный усилитель, 8 – система сбора и отображения результатов, 9 – электромагнит, 10 – управляемый блок питания электромагнита.

Первоначально в держателе магнетометра закрепляют эталонный образец, затем образуется магнитное поле достаточное для насыщения, и отмечаются показания вольтметра, пропорциональные намагниченности. На следующем этапе, вместо эталона закрепляется исследуемый образец и при неизменной амплитуде и частоте колебаний отмечаются показатели вольтметра. Так как измерения проводятся в разомкнутом магнитном поле, то при вычислении намагниченности образца вводится поправка на размагничивающий фактор.

2.8. Методика закалки из жидкого состояния

Закалкой из жидкого состояния получали образцы сплавов: Mn– ат.% (25, 41, 52, 61) Bi. Метод представляет собой выстрел капли расплава, находившегося в печи Таммана (Рис. 2.5) при температурах от 1700 до 2100 К, в зависи-

мости от состава сплава, на внутреннюю поверхность быстровращающегося медного цилиндра радиусом 135 мм с частотой вращения ~ 7500 об/мин [48].

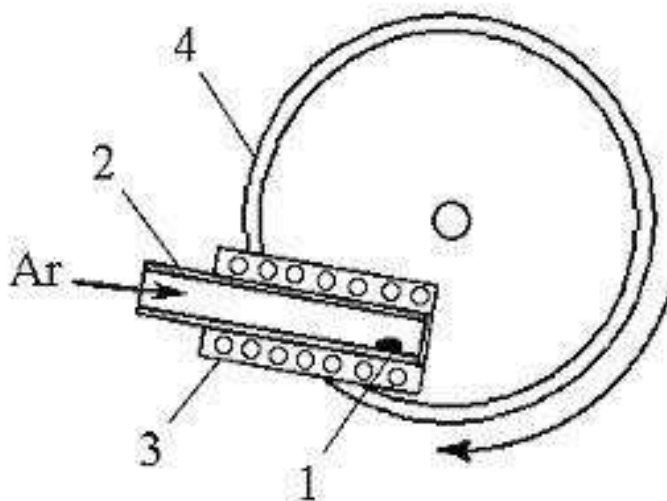


Рис. 2.5. Схема метода „выстрела“ закалки из жидкого состояния.

1 – навеска металла, 2 – нагреваемая трубка, 3 –печь Таммана, 4 – вращающийся медный цилиндр

Перед закалкой температуру расплава в печи Таммана контролировали с помощью W–Re-термопары. Скорости охлаждения расплава в процессе ЗЖС оценивали по толщине получаемых фольг согласно методике, описанной в работах [48; 88]. Для исследований отбирали фольги толщиной 5–20 мкм, что соответствует скоростям охлаждения расплава от 10^6 до $5 \cdot 10^7$ К/с.

РАЗДЕЛ 3

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОБРАЗЦОВ Mn, Bi, Ni И Mo ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ВЫСОКИХ СКОРОСТЯХ ОХЛАЖДЕНИЯ

В настоящее время существует большое число методик, позволяющих получать новые физико-химические характеристики различных материалов, быстроохлажденных из жидкости либо пара, путем изменения условий их получения. Известные методики имеют принципиальные различия в управляемых параметрах и физических явлениях, происходящих в процессе затвердевания. Таким образом, возникает необходимость подробного изучения физических свойств подобных материалов, полученных различными способами с целью установления зависимостей структурообразования от условий формирования.

Изменение условий осаждения пленок, полученных ионно-плазменным напылением непосредственно влияет на формирование структуры, что приводит к проявлению свойств не зафиксированных в объемных образцах.

Трехэлектродная система с термоэмиссионным катодом дает возможность менять энергию распыленных атомов за счет изменения энергии и интенсивности потока ионов инертного газа, ускоренных в темном пространстве высоковольтного зонда. При этом изменение плотности ионного тока определяется электронной температурой плазмы (T_e), плотностью ионов плазмы (n_i), которые в трехэлектродной системе изменяются за счет тока основного разряда (I_A), напряжения высоковольтного зонда (U_M) и давления рабочего газа (P) [89]. T_e можно оценить по значению негативного потенциала ($U_{ст}$) изолированного электрода, который несложно измерять при напылении. Т.о., величины I_A , U_M , P , T_e ($U_{ст}$) однозначно определяют плотность ионного тока и энергию ионов [89, 90]. При столкновении иона с материалом мишени возникает цепь соударений, в результате которой импульс и энергия иона рассеивается в приповерхностной области, составляющей ~ 100 атомных слоев. В результате с поверхности мишени

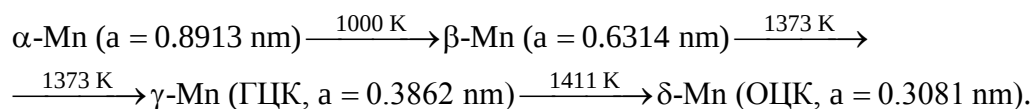
вылетают атомы с энергией значительно превышающей энергию испарения вещества [91], достигающую 0,2-0,4 эВ.

Известно, что высокая кинетическая энергия осаждающихся атомов позволяет получать сверхнеравновесные состояния в формирующихся пленках [92]. Для увеличения энергии осаждающихся атомов может использоваться метод модернизированного ионно-плазменного распыления с электростатическим ускорителем ионов плазмообразующего газа, Ar [93]. Было показано, что кинетическая энергия осаждающихся атомов с использованием метода модернизированного ионно-плазменного распыления может изменяться от 100 до 200 эВ с уменьшением давления плазмообразующего газа от 53 до 13 мПа [94]. Повышение давления плазмообразующего газа увеличивает вероятность перезарядки ионов Ar и снижает значение полной энергии. Кинетическая энергия осаждающихся атомов в этом случае составляет ~20 эВ, если оценивать по предложенному ранее методу [94]. При обычном ионно-плазменном распылении эта энергия не превышает 3-5% от полной энергии иона, т.е. 6 эВ [89, 94]. Эффективная скорость охлаждения при ионно-плазменном распылении, связанная с временем релаксации индивидуального атома на подложке, теоретически оценивается как 10^{12} - 10^{14} К/с [93]. Т.е. можно говорить о “закалке из парообразного состояния” (ЗПС).

В данном разделе рассматриваются основные закономерности формирования металлических пленочных структур Mn, Bi, Ni и Mo, полученных закалкой из жидкого состояния и пара при различных условиях.

3.1. Формирование структуры образцов Mn в условиях сверхбыстрого охлаждения из пара и жидкости

Как известно, при атмосферном давлении марганец имеет четыре аллотропические модификации [95].



В интервале температур от комнатной до 1000 К устойчив α -Mn ($a = 0,8913$ нм с ОЦК решеткой); в температурном диапазоне: 1000 – 1370 К – β -Mn ($a = 0,6312$ нм, ОЦК); при 1370 – 1400 К устойчив γ -Mn ($a = 0,3862$ нм); и наконец свыше 1400 К – δ -Mn ($a = 0,3081$ нм, ОЦК). Высокотемпературная γ -модификация имеет ГЦК решетку, которая при охлаждении до комнатной температуры при 566 К переходит в гранецентрированную тетрагональную решетку ($a=0,378$ нм, $c=0,355$ нм). В результате увеличения уровня воздействия внешнего давления, представленные температуры фазовых переходов повышаются, что наиболее резко проявляется для $\alpha \rightarrow \beta$ перехода, с 980 К при атмосферном давлении до 1380 К при давлении 4 ГПа. Для данного фазового перехода характерна чрезвычайно малая скорость превращения, что проявляется в большом гистерезисе при нагреве и охлаждении [96]. При переходах $\beta \leftrightarrow \gamma$ и $\gamma \leftrightarrow \delta$ температурный гистерезис не наблюдается из-за малых значений. Температура плавления объемного Mn составляет ~ 1520 К. На воздухе Mn окисляется, в результате чего, образуется плотный поверхностный оксидный слой, который препятствует дальнейшему окислению. При взаимодействии с кислородом, Mn образует целый ряд оксидов: MnO, MnO₂, Mn₂O₃ и т.д.

При нормальных условиях Mn является парамагнетиком, однако некоторые его модификации могут находиться в антиферромагнитном состоянии. Исследования магнитных свойств α -модификации показали, что она является антиферромагнитной до температуры $T_N \sim 100$ К [76]. β -Mn является парамагнетиком, как в высокотемпературной, так и в низкотемпературной области [95]. γ -модификация Mn как и α -Mn может находиться в антиферромагнитном состоянии, температура Нееля составляет порядка 660 К. Температура перехода γ -Mn из парамагнитного в антиферромагнитное состояние, при охлаждении, приближенно соответствует температуре преобразования исходной ГЦК решетки в гранецентрированную тетрагональную. Магнитные свойства δ -Mn являются малоизученными по причине его распада при охлаждении до комнатной темпе-

ратуры. Однако, предположительно, данная модификация также может переходить в антиферромагнитное состояние, с температурой Нееля порядка 625 К [76].

Mn обладает достаточно высоким сопротивлением, а также проявляет необычную для металлов температурную зависимость [76]. До температуры порядка 70 К электросопротивление резко возрастает, затем спадает, достигая минимального значения при 95 К, после чего происходит плавный рост вплоть до 900 К. Во всем этом интервале температур, за исключением промежутка от 70 до 95 К, температурный коэффициент сопротивления положителен. При температурах выше 900 К и до плавления коэффициент электросопротивления отрицателен. При фазовых переходах связанных с аллотропическими превращениями и плавлением электросопротивление меняется скачкообразно.

Определение фазового состава образцов Mn, полученных методами сверхбыстрого охлаждения из жидкого и парообразного состояний, интервалов устойчивости метастабильных фаз, а также установление закономерностей: условия осаждения – структура – свойства, является актуальной задачей, рассматриваемой в данном подразделе.

В работе проводились исследования пленок Mn, полученных методом ионно-плазменного напыления из однокомпонентных мишеней. Образцы, осажденные для исследования структуры и физических свойств на подложках Si-алюминия и NaCl, с толщинами ~ 160 нм, получали при анодном токе ~ 1 А и давлении рабочего газа ~ 120 мПа. Данные условия определяют уровень кинетической энергии осаждающихся атомов ~ 20 эВ [98].

Исходная структура пленок представлена на рисунке 3.1 (а-б).

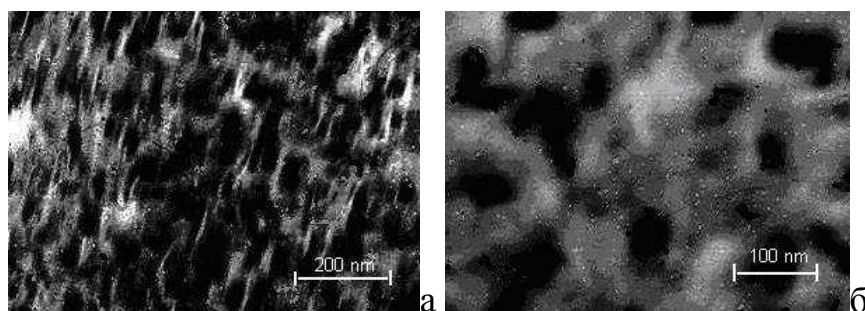


Рис.3.1. Микроструктура пленок Mn

Основываясь на данных рентгенофазового анализа и представленных микрофотографиях можно предположить что, исходные пленки представляют собой дисперсную структуру β -Mn (темные участки) и оксида MnO_2 , образованного на поверхности (светлые участки).

В результате рентгенофазовых исследований пленок Mn установлено, что исходные образцы представляют собой смесь нанокристаллической фазы (НКФ) β -Mn с кубической объемноцентрированной решеткой и диоксида марганца MnO_2 с орторомбической решеткой ($a=0,442$; $b=0,523$; $c=0,287$ нм) (рис. 3.2 а).

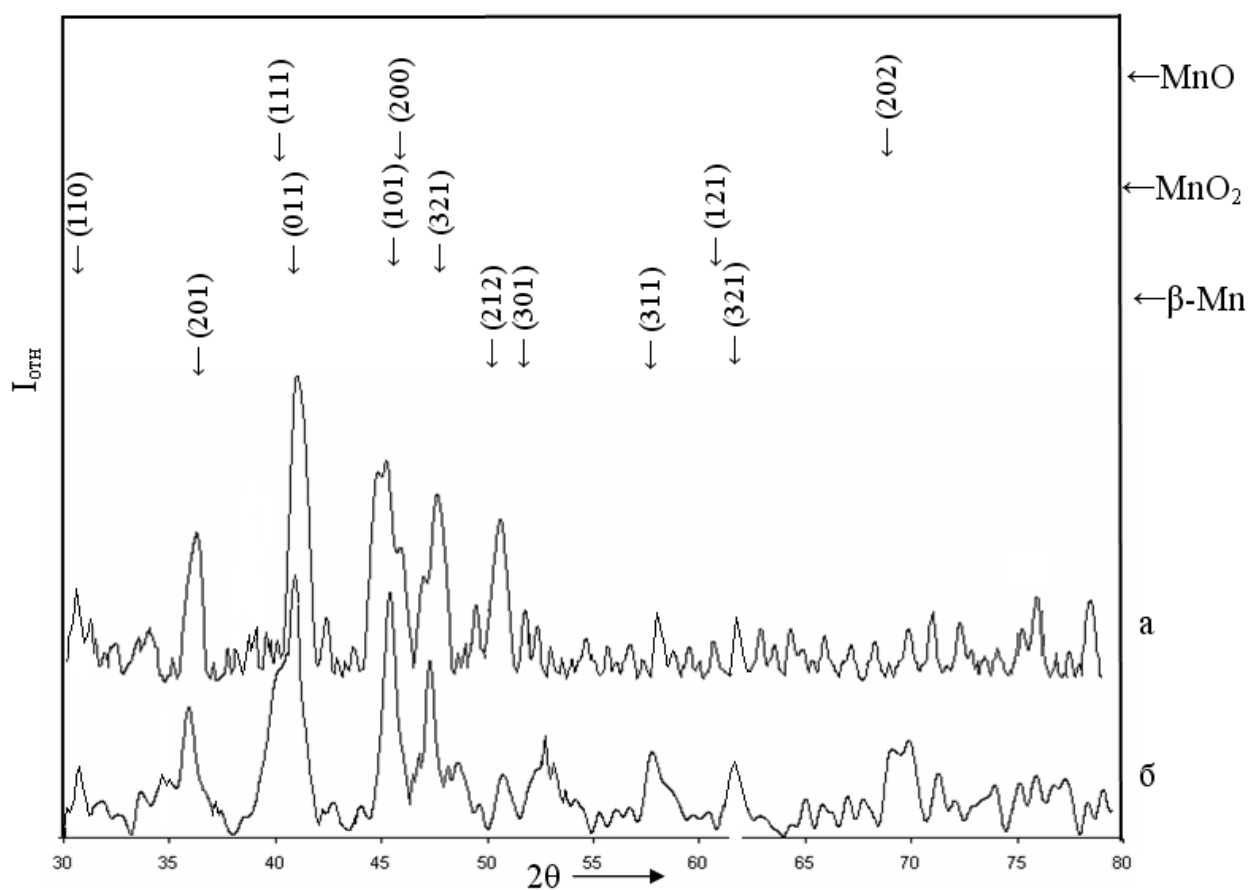


Рис.3.2. Фотометрированная рентгенограмма пленок Mn: а) Mn исх; б) Mn то 710 К

Как известно, MnO_2 является наиболее устойчивым соединением марганца с температурой разложения ~ 808 К [97]. Размер области когерентного рассеяния (ОКР), рассчитанный по формуле Селякова-Шеррера, для фазы β -Mn со-

ставляет $L \sim 7,4$ нм. Расчетное значение параметра решетки β -Mn составляет $\sim 0,65$ нм, что значительно превышает равновесные значения (0,6314 нм), предположительно по причине высокого уровня механических напряжений, а также высокой степени неравновесности условий формирования структуры со сверхбыстрой скоростью эффективного охлаждения.

В результате термообработки, которая представляет собой нагрев пленок в вакууме до температуры ~ 720 К и последующего охлаждения, происходит формирование трехфазной структуры состоящей из β -Mn, оксида MnO ($a=0,4408$ нм) и следов MnO₂ (рис. 3.2 б). Следует отметить, что частичный распад фазы MnO₂ в пленочных образцах начинается уже при температуре ~ 700 К, что значительно меньше равновесной температуры распада данной фазы (808 К). Размер ОКР фазы β -Mn возрастает с 7,4 до 10,5 нм, что свидетельствует об укрупнении структуры в результате температурной обработки. Параметр решетки фазы β -Mn незначительно изменяется ближе к равновесным значениям $\sim 0,647$ нм. В работе [76] указано, что такая резко выраженная неоднородность межатомных расстояний свидетельствует о различном распределении электронов между атомами данных фаз и модификаций.

При получении образцов Mn методом закалки из жидкого состояния (ЗЖС) со скоростью эффективного охлаждения $V_{охл} = 5 \cdot 10^7$ К/с образуется метастабильный γ -Mn ($a = 0,3706$ нм), а при понижении скорости охлаждения до $V_{охл} = 5 \cdot 10^6$ К/с – смесь двух модификаций α -Mn и γ -Mn [98]. Одновременное существование двух модификаций в закаленных из жидкости при данных условиях образцах Mn связано с тем, что ее контактная и свободная поверхности охлаждались с разной скоростью из-за различия коэффициентов теплоотдачи этих поверхностей. Отметим, что полученные в настоящей работе результаты по структуре быстроохлажденных образцов Mn несколько отличаются от данных работы [99], в которой сообщалось о формировании при ЗЖС фазы не с ГЦК-, а с ГЦ-тетрагональной структурой. Отмеченное разногласие вероятно связано с различиями термического режима процесса ЗЖС, в частности с использованием в настоящей работе более высоких температур перегрева расплава

перед закалкой. Из данных следует, что при скоростях охлаждения $> 10^7$ K/c в структуре закаленных из жидкости образцов Mn при комнатной температуре фиксируется только метастабильный, для данных температурных условий, высокотемпературный ГЦК- γ -Mn ($a = 0.3706$ нм). Сформировавшись при высоких температурах, Mn не успевает в этих условиях преобразоваться в низкотемпературную модификацию. Уменьшенный по сравнению с табличным значением ($a = 0.3862$ нм) [100] период кристаллической решетки можно объяснить как образованием в процессе ЗЖС закалочных вакансий, так и тем, что оценка периода решетки полученной в настоящей работе γ -фазы проводилась не при температуре ее равновесного существования (1373 K), а при комнатной температуре. В таком случае температурный коэффициент расширения γ -Mn составляет $\sim 39 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, что сравнимо со значениями температурного коэффициента расширения α -Mn ($\sim 29.8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [101].

В результате исследований электрофизических свойств напыленных пленок Mn были построены кривые температурной зависимости электросопротивления, наиболее характерное из которых представлены на рисунке 3.3. (а - б).

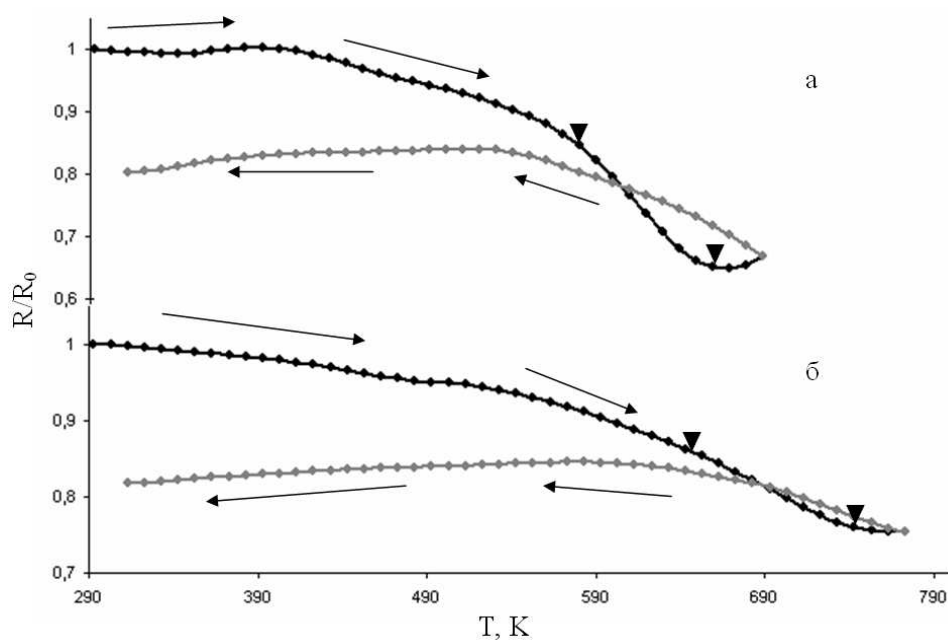


Рис.3.3. Температурная зависимость электросопротивления пленок Mn: а) $v_1=0,075$ K/c; б) $v_3=0,3$ K/c

Темная кривая иллюстрирует поведение электросопротивления с ростом температуры. Первый интервал температур от комнатной до 610 - 670 К, в зависимости от скорости нагрева, характеризуется плавным изменением электросопротивления, что говорит об отсутствии каких-либо структурных изменений. Второй температурный участок, отмеченный на графике, от 610 до 680 К (рис.3.3 а) и от 670 до 770 К (рис.3.3 б) иллюстрирует необратимое изменение электросопротивления, что свидетельствует о структурных превращениях в пленке, связанных с переходом $\beta\text{-Mn} \rightarrow \text{MnO}$, а также рекристаллизационных процессов. Дальнейшее повышение температуры ведет к плавному росту сопротивления и соответственно повышению уровня содержания оксида MnO . Светлая кривая отображает зависимость электросопротивления от температуры при охлаждении пленки. Участок температур 770 – 570 К характеризуется ростом электросопротивления, который затем переходит в плавный спад от 520 К до комнатной температуры.

Энергия активации начала фазовых переходов, рассчитанная методом Киссенджера, для пленок Mn составила $E_A \sim 5 \times 10^3$ К. С целью сравнения уровня энергии активации для пленок полученных при различных условиях осаждения, проведены расчеты для образцов Mn с толщинами ~ 1800 нм и энергией осаждающихся атомов ~ 100 эВ.

Расчеты показали значительное различие (более чем в три раза) энергий активации начала фазовых переходов для пленок Mn ($E_A \sim 17 \times 10^3$ К), что очевидно связано с условиями получения и характеристиками образцов. В работе [102] указывается прямая зависимость энергии активации пленочных образцов от энергии осаждающихся атомов и от структуры, которая в случае пленок с большой толщиной (1800 нм) представляет смесь фаз MnO_2 и следов $\beta\text{-Mn}$. Поскольку формирование оксида MnO_2 происходит непосредственно в процессе напыления каждого последующего атомного слоя в пленке, то и структура образца большей толщины соответственно будет содержать фазу MnO_2 в большем процентном соотношении, что и влияет на значение энергии активации перехода $\beta\text{-Mn} \rightarrow \text{MnO}$.

Исследования магнитных свойств пленок Мп, проведенные при помощи вибромагнетометра в параллельном и перпендикулярном магнитном поле показали проявление изотропии магнитных свойств, независимо от ориентировки образца относительно внешнего магнитного поля вид кривой намагничивания-размагничивания существенно не менялся. Несмотря на то, что некоторые модификации Мп могут находиться в антиферромагнитном состоянии, обнаруженная в исследуемых пленках β -модификация, как известно из литературы, является парамагнетиком как в низкотемпературном так и в высокотемпературном интервале. Нагрев пленок до температуры 620 К приводит к структурным изменениям, что в свою очередь влияет на вид магнитной кривой (рис. 3.4 а-б).

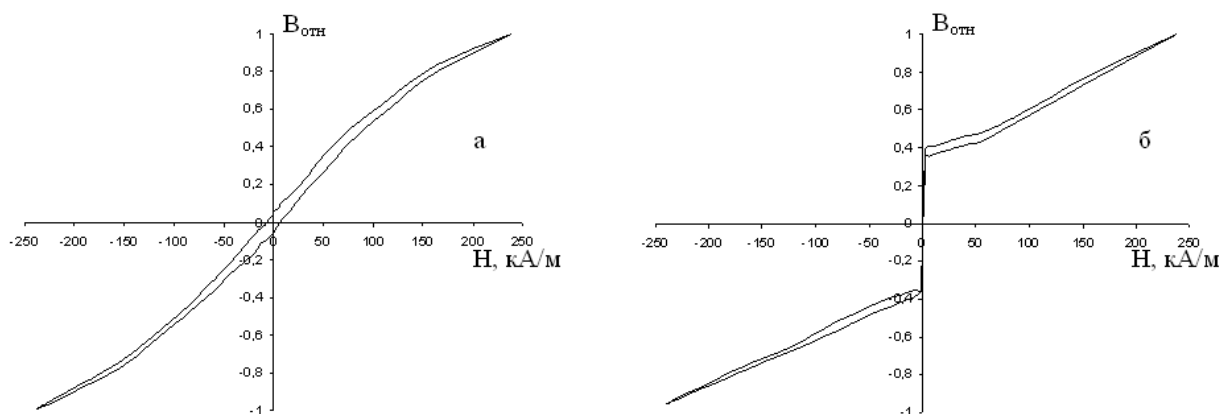


Рис.3.4. Кривые намагничивания-размагничивания пленок Мп: а) исходный Мп в параллельном поле; б) Мп после термообработки при 620 К в параллельном поле

3.2. Структура и физические свойства пленок Ві в неравновесном состоянии

Как указывается в литературных источниках, в образцах Ві при атмосферном давлении отсутствуют полиморфные превращения [103]. Кристаллический висмут обладает большим количеством аллотропических модификаций, которые образуются при высоких давлениях. В настоящее время известно восемь модификаций Ві. При давлении 2,57 ГПа и температуре 298 К, кристаллическая решетка висмута претерпевает полиморфное превращение из ромбоэдр-

рической в моноклинную. При давлении 7,74 ГПа висмут имеет кубическую решетку (пространственная группа $Im\bar{3}m$ с параметром $a = 0,3795$ нм). В интервале давлений 2,3—5,2 ГПа и температур 770—850 К висмут имеет тетрагональную решетку, и т.д. Существует целый ряд оксидов Bi: BiO с температурой плавления 1175 К, Bi_2O_3 ($T_{пл} = 983$ К) и Bi_2O_5 ($T_{пл} \sim 423$ К). Причем трехокись висмута имеет четыре полиморфные модификации α -, β -, γ - и δ - Bi_2O_3 . Особенно интересной является α -модификация, которая является одной из исходных веществ для синтеза ряда высокотемпературных сверхпроводников и Bi-содержащих сегнетоэлектрических соединений [104]. Нагрев до температуры 1002 К приводит к преобразованию $\alpha \rightarrow \delta$ -модификацию, являющуюся стабильной вплоть до точки плавления 1097 К. Метастабильные β и γ -модификации могут образовываться при охлаждении δ -формы до температур 923 и 912 К соответственно. β и $\gamma \rightarrow \alpha$ -модификацию в температурном интервале 923–773 К. Окисление BiO в Bi_2O_3 при нагревании на воздухе начинается при температуре около 453 К. Bi_2O_3 плавится в температурном интервале между 927 и 983 К, однако перегретая выше данной температуры трехокись переходит из устойчивой кубической в ромбическую неустойчивую модификацию, температура плавления которой составляет 1133 К.

Bi является одним из нескольких металлов, которые в жидком состоянии обладают более высокой электропроводностью, чем в твердом. Удельное электросопротивление жидкого Bi при 570 К значительно ниже, чем твердого Bi при 470 К. При повышении температуры от 570 до 1020 К удельное электросопротивление жидкого Bi возрастает плавно, по сравнению с изменением сопротивления в твердом состоянии. При низких температурах удельное сопротивление Bi резко снижается. Удельное электросопротивление пленок Bi напрямую зависит от условий получения. В большинстве случаев нагрев либо охлаждение подложек, на которые происходит осаждение, приводит к увеличению электросопротивления. К примеру, пленки Bi, полученные катодным распылением в водородной среде, имели высокое удельное сопротивление, аналогично пленкам, полученным осаждением на охлажденное стекло [103]. При низких температурах

трехокись висмута Bi_2O_3 не проводит электрического тока, но с повышением температуры ее проводимость значительно возрастает.

Среди прочих особенностей Bi стоит отметить то, что он обладает самой низкой магнитной восприимчивостью при комнатной температуре $\sim -176 \times 10^{-6}$ среди металлов. Оксид висмута Bi_2O_3 принято рассматривать как диамагнитное соединение, однако в ряде работ показано, что его магнитные и электрические свойства значительно сложнее, чем предполагалось ранее [104].

Большое разнообразие модификаций Bi в условиях высокого давления, а также аномальные свойства оксида висмута Bi_2O_3 , обуславливают актуальность исследований структуры и свойств пленочных образцов Bi , полученных в различных условиях (Таб.3.1) методом ионно-плазменного напыления.

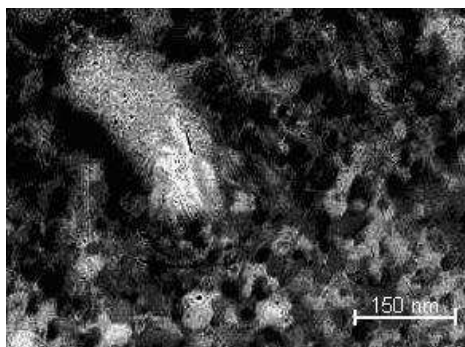
Таблица 3.1.

Условия получения пленок Bi

	d , нм	I_A , А	P_{Ar} , мПа	U , кВ	ϕ , эВ	$\gamma, \times 10^{16} \frac{\text{ат}}{\text{мин} \cdot \text{см}^2}$
$\text{Bi}(1)$	1200	0,8	16	-2	200	7,92
$\text{Bi}(2)$	500	1	120	-2	20	7,89

где U – напряжение мишени; I_A – ток анода; P_{Ar} – давление рабочего газа (Ar); d – толщина пленок; γ – атомный поток вещества; ϕ – кинетическая энергия осаждающихся атомов.

Исходная структура пленок представлена на рисунке 3.5.

Рис.3.5. Микроструктура пленок $\text{Bi}(2)$

В результате исследований пленок $\text{Bi}(2)$ при помощи просвечивающего электронного микроскопа установлено, что образцы представляют собой дисперсную структуру ромбоэдрического Bi (темные участки) окруженного фазой оксида $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (светлые участки).

Рентгенофазовый анализ показал, что в исходных пленках $\text{Bi}(1)$ формируется смесь фаз равновесного нанокристаллического Bi с ромбоэдрической решеткой ($a = 0,47459$ нм, $\alpha = 57,237^\circ$), размер ОКР которого составляет $L \sim 6,5$ нм, неравновесного Bi с кубической решеткой ($a = 0,3795$ нм), формирующегося, как отмечалось ранее, только при условиях высокого давления, и α -модификации оксида Bi_2O_3 с моноклинной решеткой ($a = 0,58486$; $b = 0,81661$; $c = 0,75097$ нм). Фазовый анализ однокомпонентных пленок $\text{Bi}(2)$ не показал в составе неравновесной фазы кубического Bi (рис. 3.6 б), что связано с изменением условий получения, в первую очередь, с порядка десятикратным различием энергии осаждающихся атомов. Достаточно низкий уровень давления рабочего газа (16 мПа) при осаждении пленок $\text{Bi}(1)$ привел к формированию метастабильной для атмосферного давления фазы Bi . Расчет параметра решетки фазы Bi с ромбоэдрической решеткой показал пониженные значения по сравнению с равновесными $a = 0,4515$ нм ($a_{\text{таб}} = 0,47459$ нм), что объясняется влиянием условий сверхбыстрого охлаждения на структуру.

Нагрев пленок до температуры 750 К, превышающей температуру плавления Bi (~ 544 К) и последующее охлаждение до комнатной температуры, приводит к распаду кубического Bi и переходу его в равновесное состояние. Происходит увеличение размеров ОКР ромбоэдрического Bi до $L \sim 8$ нм, а также изменяется параметр решетки ближе к табличным значениям ($a = 0,4552$ нм). Т.о. термообработанные пленки $\text{Bi}(1)$ и $\text{Bi}(2)$ представляют двухфазную структуру ромбоэдрического Bi и оксида $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (рис. 3.6).

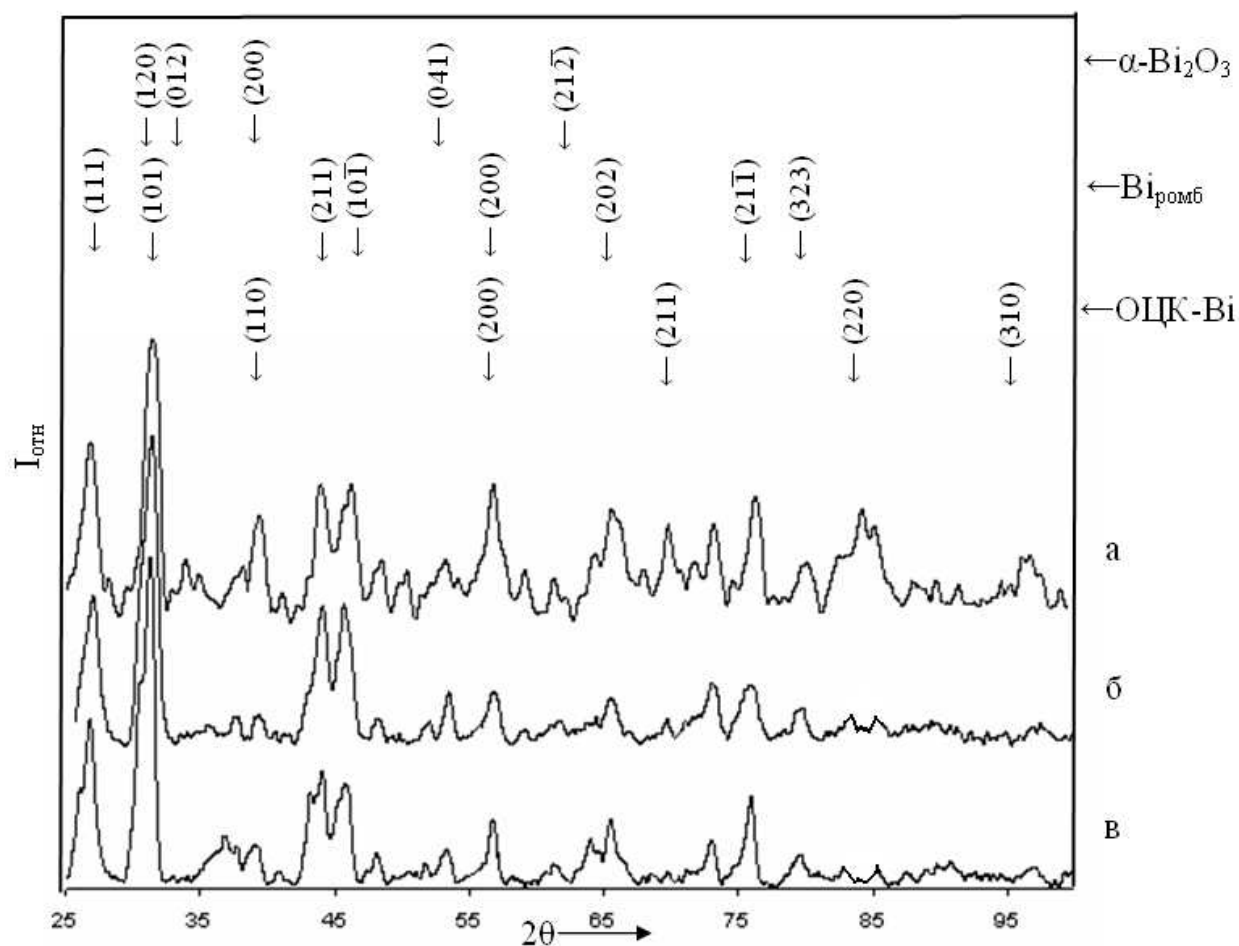


Рис.3.6. Фотометрированная рентгенограмма пленок Bi: а) Bi(1) исх; б) Bi(2) исх; в) Bi(2) то 750 К

Для сравнения результатов исследования фазового состава напыленные пленки Bi(1) исследовались также на рентгеновском дифрактометре (рис. 3.7) в Cu- излучении.

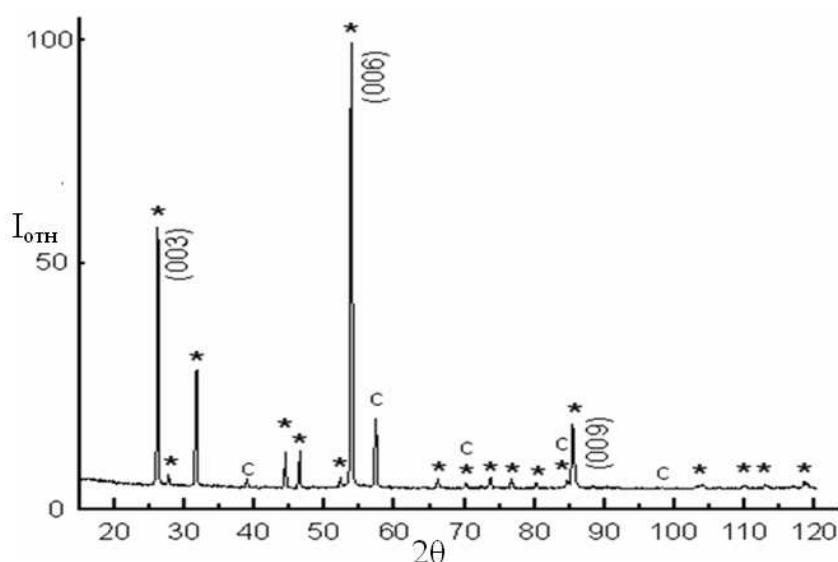


Рис.3.7. Рентгенограмма Bi(1), где с – кубический Bi; * – ромбоэдрический Bi

Исследование температурной зависимости электросопротивления пленок при различных скоростях нагрева позволило установить температуры фазовых переходов Bi, а также рассчитать энергии активации данных процессов. Характерные кривые температурной зависимости электросопротивления представлены на рисунке 3.8 а-в.

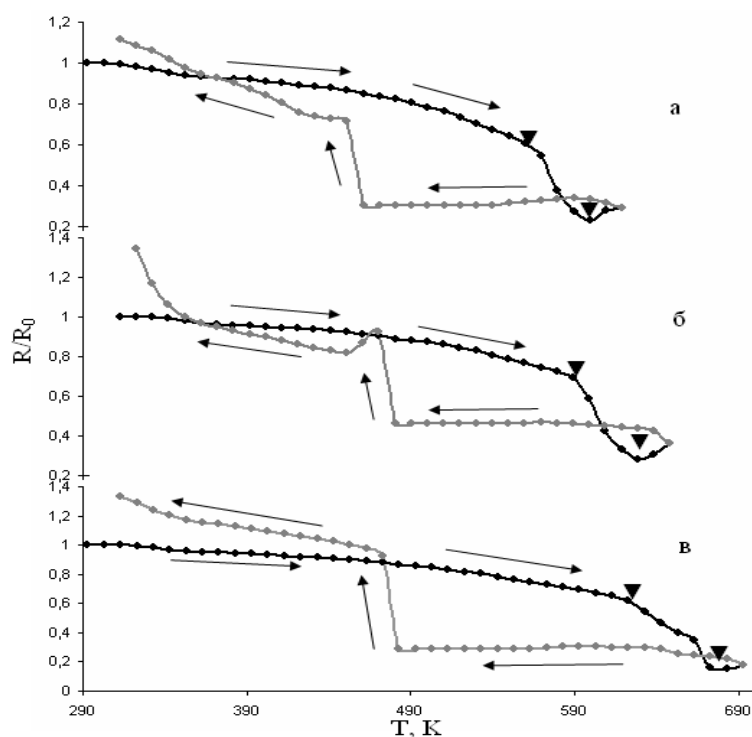


Рис.3.8. Температурная зависимость сопротивления пленок Bi(2): а) $v_1=0,075$ K/c; б) $v_2=0,15$ K/c; в) $v_3=0,3$ K/c

Кривая нагрева (темная) характеризуется тремя участками. На первом, в интервале температур, от комнатной до 570-620 К, в зависимости от скорости нагрева, идет плавное понижение электросопротивления. Вторым участком отображает фазовый переход ромбоэдрического Bi в жидкое состояние, что проявляется в виде резкого понижения сопротивления в интервале температур, например, для скорости v_3 , ~630-670 К (рис. 3.8.в). Следует отметить, что даже при низкой скорости нагрева v_1 плавление Bi начинается при температуре превышающей табличное значение для объемных образцов 575 К ($T_{\text{пл}} = 544$ К). Причина смещения температур фазовых переходов в пленках описана в работе [89], и объясняется размерными эффектами в наноразмерных системах. Дальнейший нагрев пленок, по завершению фазового перехода, приводит к плавному повышению сопротивления. При этом структура пленки представляет собой расплавленный Bi находящийся в порах кристаллической фазы $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, которая не плавится вплоть до температуры 983 К.

Охлаждение пленки до температуры ~480 К не приводит к значительному изменению электросопротивления, при этом Bi остается в жидком состоянии. При температуре ~480 К происходит резкое увеличение сопротивления пленок (рис. 3.8.а-в). Это явление, также описанное в работе [105] связано с кристаллизацией Bi , и объясняется тем, что удельное электросопротивление кристаллического Bi примерно в два раза выше, чем у жидкого [103]. На последнем участке кривой, при охлаждении, происходит повышение электросопротивления до уровня превышающего исходное.

В таблице 3.2 представлены температуры начала и окончания фазовых превращений плавления и кристаллизации Bi при различных скоростях нагрева пленок $\text{Bi}(2)$, а также энергия активации начала фазовых превращений, рассчитанная методом Киссенджера.

Таблица 3.2

Температуры фазовых переходов пленок Bi

	$V_{\text{нагрева}}$ К/с	$T_{\text{начала, К}}$ $T_{\text{В}} \rightarrow \text{Ж}$	$T_{\text{конца, К}}$ $T_{\text{В}} \rightarrow \text{Ж}$	$T, \text{К}$ $\text{Ж} \rightarrow T_{\text{В}}$	$E_A, \text{К}$
Bi(1)	0,075	580	610	480	15×10^3
	0,15	590	630	480	
	0,3	610	650	480	
Bi(2)	0,075	570	600	470	$8,5 \times 10^3$
	0,15	590	630	480	
	0,3	630	670	480	

Видно, что по аналогии с пленками Mn, энергия активации начала фазовых переходов для образцов Bi, осажденных с относительно высокой энергией атомов Bi(1), значительно превышает значение E_A для Bi(2), что говорит о степени неравновесности структуры.

Bi, как известно, является диамагнетиком, однако при исследовании магнитных характеристик пленочных образцов наблюдалось проявление гистерезисных свойств (рис. 3.9 а-б).

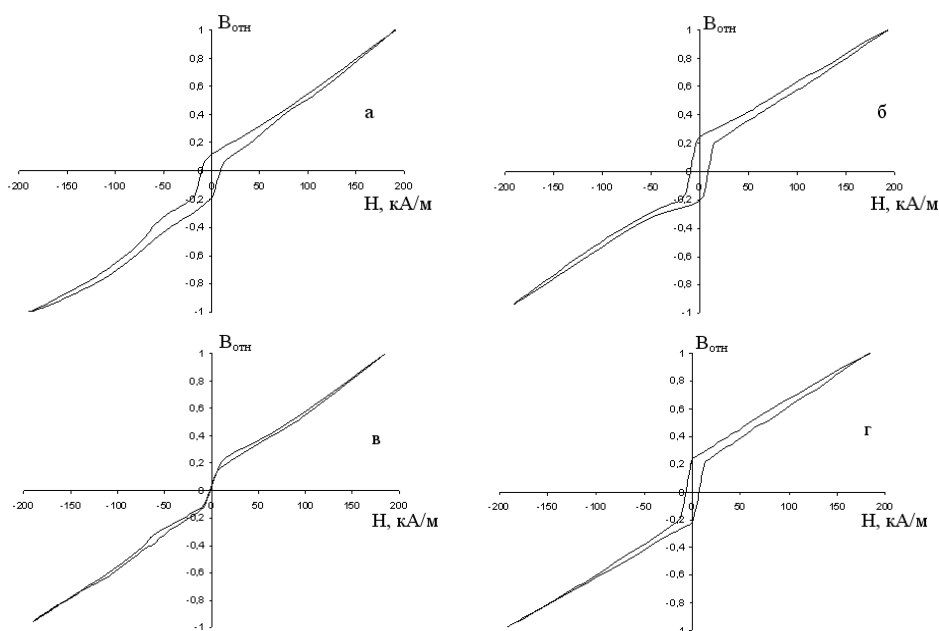


Рис.3.9. Кривые намагничивания-размагничивания пленок Bi(2): а) исходные в параллельном поле; б) исходные в перпендикулярном поле; в) в параллельном поле после термообработки при 620 К; г) в перпендикулярном поле после термообработки при 620 К

Значение коэрцитивной силы для исходных образцов, независимо от ориентировки пленки относительно магнитного поля, составляло $H_c \sim 15$ кА/м. Причиной такого поведения является присутствие в пленках фазы α - Bi_2O_3 , которая согласно работе [104] обладает локальными магнитными полями.

Термообработка пленок при температуре ~ 620 К приводит к проявлению анизотропии магнитных свойств. В параллельном поле получена кривая, характерная для диамагнетика (рис. 3.9 в). Ориентировка термообработанных пленок перпендикулярно магнитному полю приводит к проявлению гистерезиса, однако значение коэрцитивной силы понижено по сравнению с исходными образцами $H_c \sim 8$ кА/м (рис. 3.9 г), что объясняется структурными изменениями и ростом зерен фазы Bi с ромбоэдрической решеткой.

3.3. Влияние условий осаждения на структуру и физические свойства пленок Ni

Кристаллический Ni обладает лишь двумя полиморфными модификациями. В обычных условиях имеет гранецентрированную кубическую решетку ГЦК β - Ni ($a = 0,3517$ нм), однако, как указано в работе [103], при катодном распылении в атмосфере H_2 получена фаза α - Ni с гексагональной плотноупакованной решеткой ГПУ ($a = 0,2651$ нм; $c = 0,4343$ нм), которая устойчива только при низких температурах и при 473 К переходит в кубическую. Модификация β - Ni с ГЦК решеткой является ферромагнетиком с точкой Кюри 631 К. В отличие от никеля с кубической решеткой, α - Ni с ГПУ решеткой неферромагнитен. Основными соединениями никеля с кислородом являются оксиды NiO и Ni_2O_3 . При этом, оксид никеля NiO существует в двух полиморфных модификациях: низкотемпературной α - NiO с гексагональной решеткой ($a = 0,29549$ нм; $c = 0,7228$ нм) и являющийся антиферромагнетиком; высокотемпературной, устойчивой при температуре выше 525 К, с кубической решеткой ($a = 0,41768$ нм) [105].

Т.о. исследование пленок Ni осажденных в неравновесных условиях позволит оценить их влияние на формирование структуры состоящей из различных

модификаций Ni и его оксидов, а также на физические свойства полученных материалов.

Основные технологические параметры процесса осаждения пленок Ni представлены в таблице 3.3.

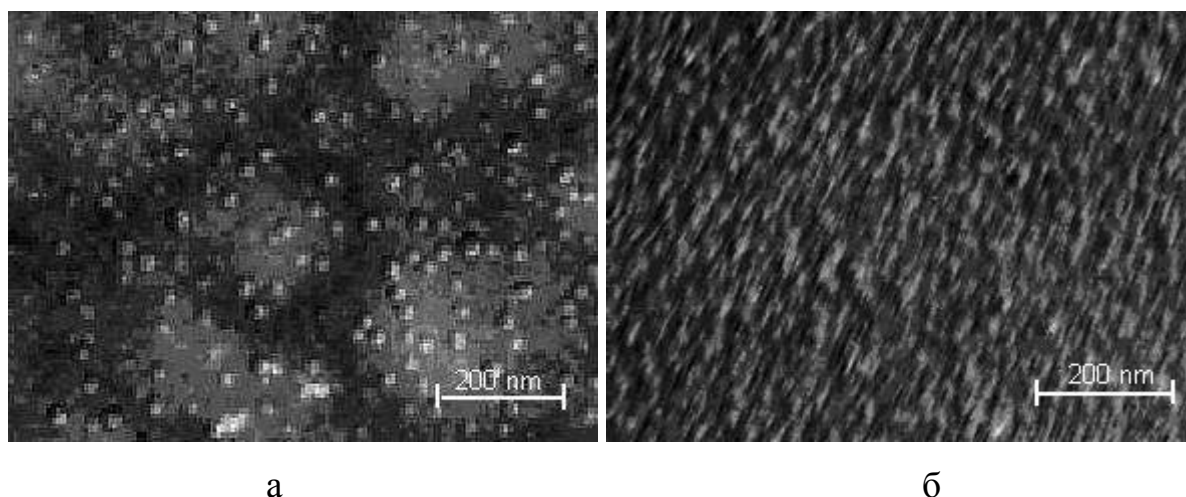
Таблица 3.3.

Условия получения пленок Ni

	Ni ¹	Ni ²	Ni ³	Ni ⁴	Ni ⁵
U, кВ	-2	-2	-2	-2	-2
I _A , А	1	1	2	0.8	5
P _{Ar} , мПа	120	53	53	16	53
φ, эВ	20	100	100	200	100
d, нм	80	100	160	140	120
$\gamma, \times 10^{16} \frac{at}{мин \cdot см^2}$	5,6	5,6	8,1	4,4	7,7

где U – напряжение мишени; I_A – ток анода; P_{Ar} - давление рабочего газа (Ar); d – толщина пленок; γ – атомный поток вещества; φ - кинетическая энергия осаждающихся атомов.

Исходная структура пленок Ni представлена на рисунке 3.10.

Рис.3.10. Микроструктура пленок: а) Ni¹; б) Ni⁵

Из представленных микрофотографий видно, что в пленках Ni¹ кроме фазы ГЦК β-Ni (темные участки) формируются зерна α-Ni с ГПУ решеткой (свет-

лые участки) (рис.3.10 а). Также наблюдается образование оксида α -NiO на поверхности пленки Ni (рис.3.10 б).

Рентгенофазовые исследования свеженапыленных пленок Ni^{2-5} , как видно из таблицы 3.5, полученных в широком интервале параметров напыления, показали, что образцы представляют собой двухфазную структуру ГЦК β -Ni и оксида α -NiO (рис. 3.11 а).

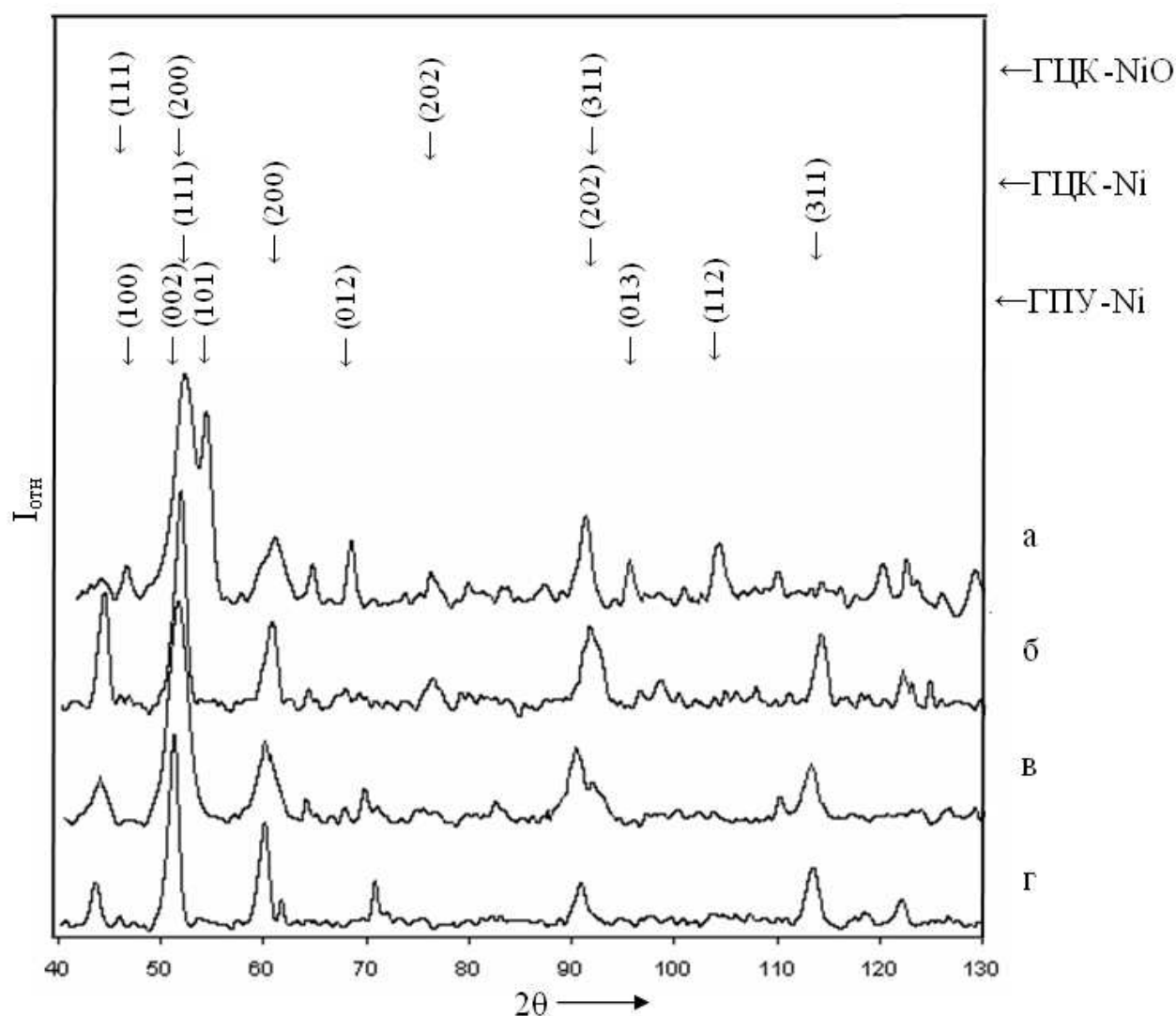


Рис.3.11. Фотометрированная рентгенограмма пленок Ni: а) Ni^3 исх; б) Ni^3 то 893 К; в) Ni^1 исх; г) Ni^1 то 913 К

В отличие от указанных образцов, анализ рентгенограмм исходных пленок Ni^1 показал формирование смеси нанокристаллического ГЦК $\beta\text{-Ni}$, с размером ОКР $L \sim 5$ нм, фазы $\alpha\text{-Ni}$ с ГПУ решеткой ($L \sim 9$ нм) и оксида NiO (рис. 3.11 в). Образование ГПУ фазы в пленке Ni^1 очевидно связано с условиями получения, которые по сравнению с другими образцами, характеризуются невысокой энергией распыленных атомов (~ 20 эВ), и относительно высоким давлением рабочего газа Ar (~ 120 мПа).

Нагрев пленок Ni^1 до температуры ~ 913 К, которая превышает температуры устойчивости ГПУ $\alpha\text{-Ni}$ (473 К), приводит к переходу $\alpha\text{-Ni} \rightarrow \beta\text{-Ni}$, и формированию двухфазной структуры, по аналогии с пленками Ni^{2-5} (рис. 3.11 б,г). Также термическая обработка образцов приводит к росту зерен и изменению параметров решетки ближе к равновесным значениям ($a_{\text{табл}} = 0,3517$ нм). Указанные характеристики для пленочных образцов с разными условиями получения представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.4.

Структурные параметры пленок Ni

	Ni^1	Ni^2	Ni^3	Ni^4	Ni^5
T, К	913	893	893	893	873
$L_{\text{исх}}$, нм	5	8	9	9	4
$L_{\text{то}}$, нм	10	16	15	11	7
$a_{\text{исх}}$, нм	0,356	0,36	0,358	0,362	0,364
$a_{\text{то}}$, нм	0,355	0,358	0,358	0,358	0,355

где T – температура термообработки; $L_{\text{исх}}$, $L_{\text{то}}$ – размеры ОКР исходных и термообработанных пленок Ni ; $a_{\text{исх}}$, $a_{\text{то}}$ – параметры решетки исходных и термообработанных пленок.

Характерные температурные зависимости электросопротивления пленок Ni не содержащих α -фазы, и температурные интервалы структурных изменений представлены на рисунке 3.12.

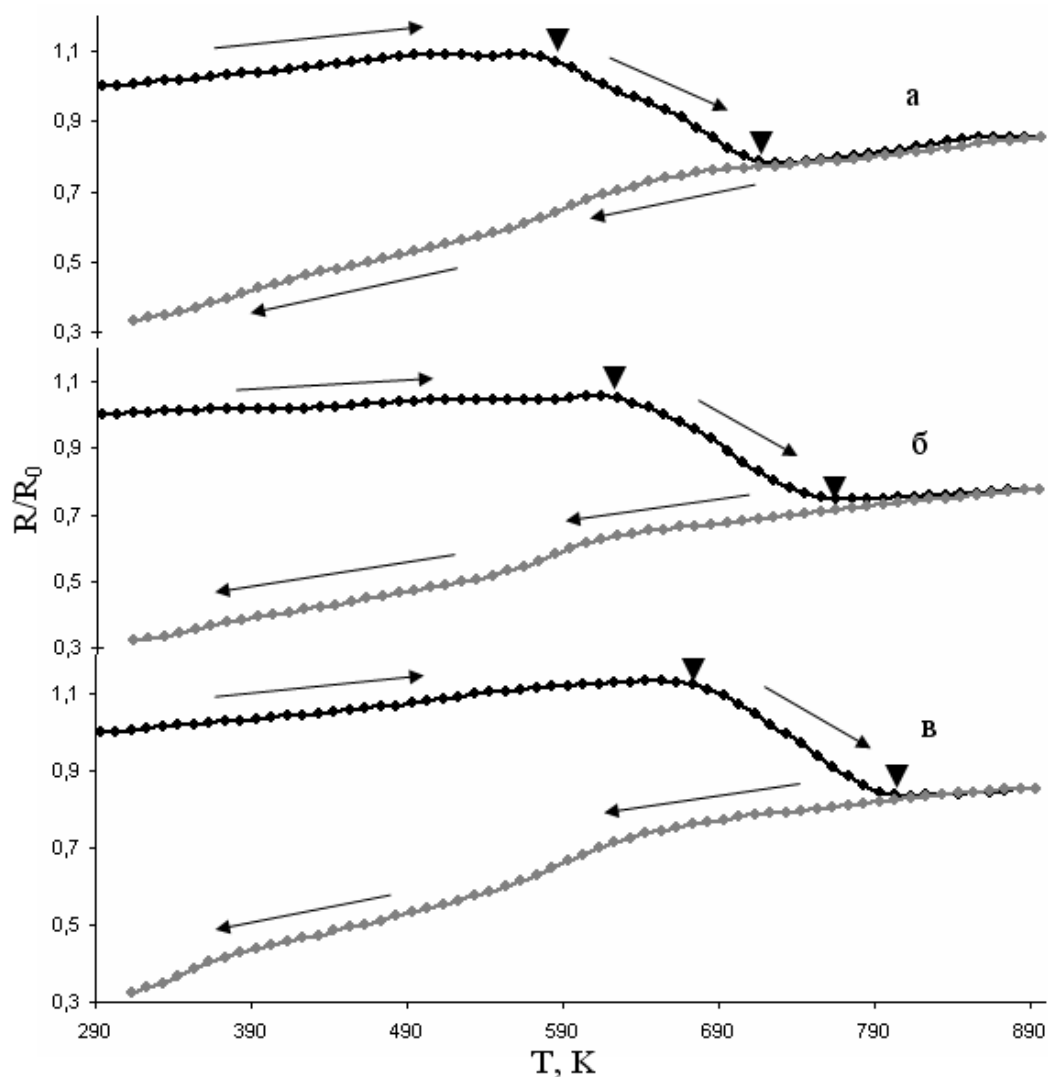


Рис.3.12. Температурная зависимость электросопротивления пленок Ni^{2+} :
а) $v_1=0,075 \text{ K/s}$; б) $v_2=0,15 \text{ K/s}$; в) $v_3=0,3 \text{ K/s}$

На участке кривой от комнатной до температур $\sim 580\text{--}680 \text{ K}$ электросопротивление плавно возрастает с увеличением температуры. Затем, например, для скорости нагрева v_2 , в интервале температур $610\text{--}770 \text{ K}$ происходят структурные изменения пленки, которые связаны с рекристаллизационными процессами и ростом зерен $\beta\text{-Ni}$ [107-109]. Дальнейший нагрев и последующее охлаждение демонстрирует типичное поведение электросопротивления металлов.

На рисунке 3.13 представлена характерная кривая температурной зависимости электросопротивления пленок Ni^1 , имеющих трехфазную структуру α -, β -Ni и $\alpha\text{-NiO}$.

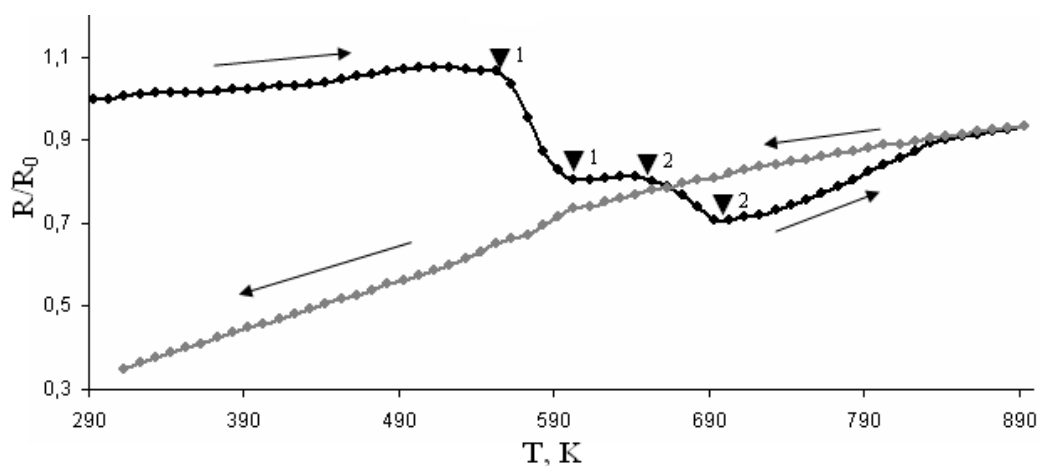


Рис.3.13. Температурная зависимость электросопротивления пленок Ni¹

Видно, что нагрев пленок Ni со структурой смеси фаз с ГЦК и ГПУ решетками до температуры ~ 570 К, превышающей температуру устойчивости α -фазы (473 К), приводит к превращению α -Ni $\rightarrow$ β -Ni [110]. Второй изгиб кривой в температурном интервале ~ 670 -700 К отображает рекристаллизационные процессы и рост размеров ОКР от ~ 5 до 10 нм.

Установлено, что энергия активации начала фазового превращения (E_A), рассчитанная по методу Киссенджера в случае распада ГПУ Ni превышает E_A начала процессов рекристаллизации почти в три раза и составляет $\sim 21 \times 10^3$ К (Таб.3.5). Кроме того, показано, что увеличение скорости осаждения приводит к росту энергии активации рекристаллизационных процессов и свидетельствует об образовании более стабильной структуры в пленках [111].

Таблица 3.5.

Температуры фазовых переходов пленок Ni

	Ni ¹	Ni ²	Ni ³	Ni ⁴	Ni ⁵
$T_{\text{начала}}, \text{ К}$	623	623	703	683	723
$T_{\text{конца}}, \text{ К}$	743	733	773	763	783
$E_A, \times 10^3 \text{ К}$	21	6	12	4,5	17

На рисунке 3.14 приведены характерные кривые намагничивания-размагничивания для пленок Ni в свеженапыленном состоянии.

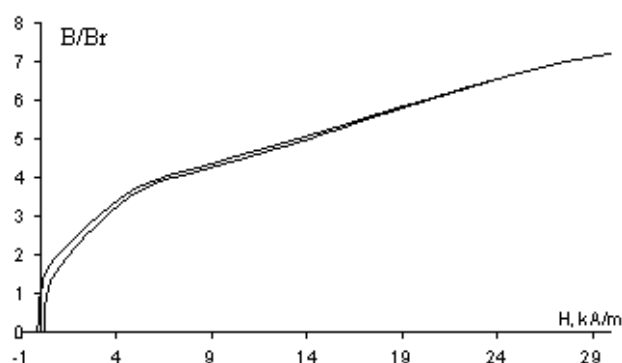


Рис.3.14. Кривые намагничивания-размагничивания исходных пленок Ni^3 в параллельном поле

Анализ кривых намагничивания-размагничивания пленок Ni демонстрирует анизотропию магнитных свойств. Гистерезис регистрируется только в поле, параллельном пленке с двухфазной структурой. При этом, коэрцитивная сила не превышает ~ 0.5 кА/м. В пленках Ni^1 со структурой смеси фаз α - и β - Ni в свеженапыленном состоянии гистерезис магнитных свойств не регистрировался при любой ориентации поля.

Низкую коэрцитивную силу и отсутствие насыщения в исходных пленках можно объяснить тем, что в образцах не сформирована истинно доменная структура, поскольку, например, минимальные размеры доменов для пленок железа по теоретическим расчетам в среднем должны составлять ~ 50 нм [112], а в данном случае размер ОКР в исходных пленках не превышает 5-10 нм.

3.4. Структура и физические свойства металлических пленок тугоплавкого Mo , полученных при неравновесных условиях

Как известно, тугоплавкий Mo не имеет полиморфных модификаций и обладает кубической объемноцентрированной решеткой ($a = 0,314$ нм). Температура плавления Mo составляет 2893 К. Данный металл является устойчивым к окислению при комнатной температуре. Быстрое окисление начинается лишь при температуре выше 873 К, с образованием оксида MoO_3 с гексагональной решеткой ($a = 1,0531$ нм; $c = 1,4876$ нм). Подобно двуокиси молибдена MoO_3

обладает более резко выраженными магнитными свойствами, чем сам металл [103]. Установление закономерностей формирования пленочных структур тугоплавких компонентов в различных условиях, является целесообразной задачей для дальнейшего исследования многокомпонентных систем.

Условия получения пленок Мо при ионно-плазменном напылении представлены в таблице 3.6.

Таблица 3.6.

Условия получения пленок Мо

	d, нм	I_A , А	P_{Ar} , мПа	U, кВ	ϕ , эВ
Мо ¹	160	2	53	-2	100
Мо ²	100	0,8	16	-2	200

где U – напряжение мишени; I_A – ток анода; P_{Ar} – давление рабочего газа (Ar); d – толщина пленок; ϕ – кинетическая энергия осаждающихся атомов.

Рентгеноструктурный анализ образцов показал, что в исходных пленках Мо², полученных при низком давлении рабочего газа (16 мПа), формируется смесь нанокристаллической фазы ОЦК Мо, размер ОКР которой составляет $L \sim 3,6$ нм, и оксида МоО₃ (рис. 3.15 б).

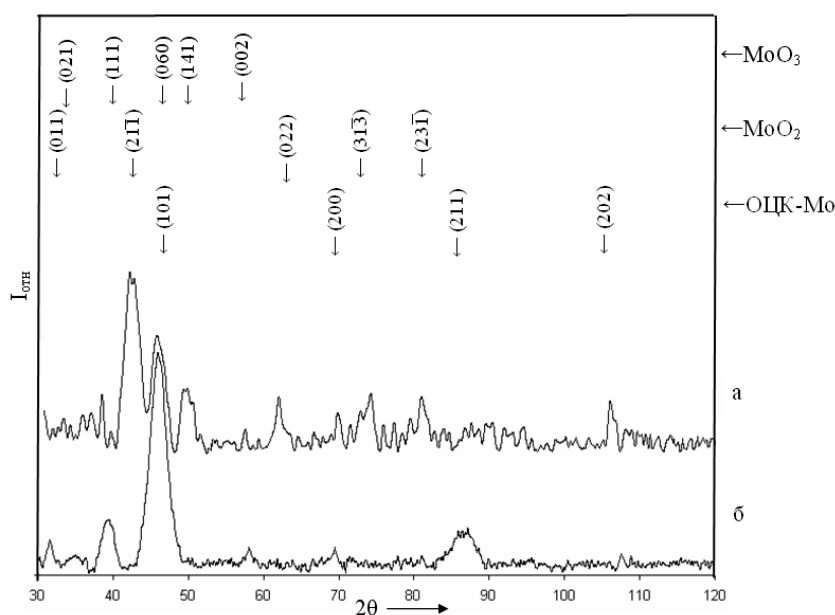


Рис.3.15. Фотометрированная рентгенограмма пленок Мо: а) Мо¹ исх; б) Мо² исх

Изменение условий напыления приводит к формированию, в исходных пленках Mo^1 , трехфазной структуры: ОЦК Mo и смеси оксидов MoO_2 ($L \sim 3,4$ нм) и MoO_3 (рис. 3.15 а). Термообработка пленок тугоплавкого Mo при температуре ~ 870 К приводит лишь к незначительным изменениям размеров ОКР (от 3,6 до 3,8 нм для ОЦК Mo).

Отсутствие в пленках Mo^2 фазы MoO_2 объясняется неравновесными условиями формирования структуры, что обусловлено высокой энергией атомов при осаждении на подложку и образованием высокотемпературной фазы MoO_3 [113].

Исследование температурной зависимости электросопротивления показало, что для всех пленок Mo , при разных скоростях нагрева, кривые отображают плавное понижение электросопротивления с ростом температуры в интервале от T_K до ~ 630 К (рис. 3.16).

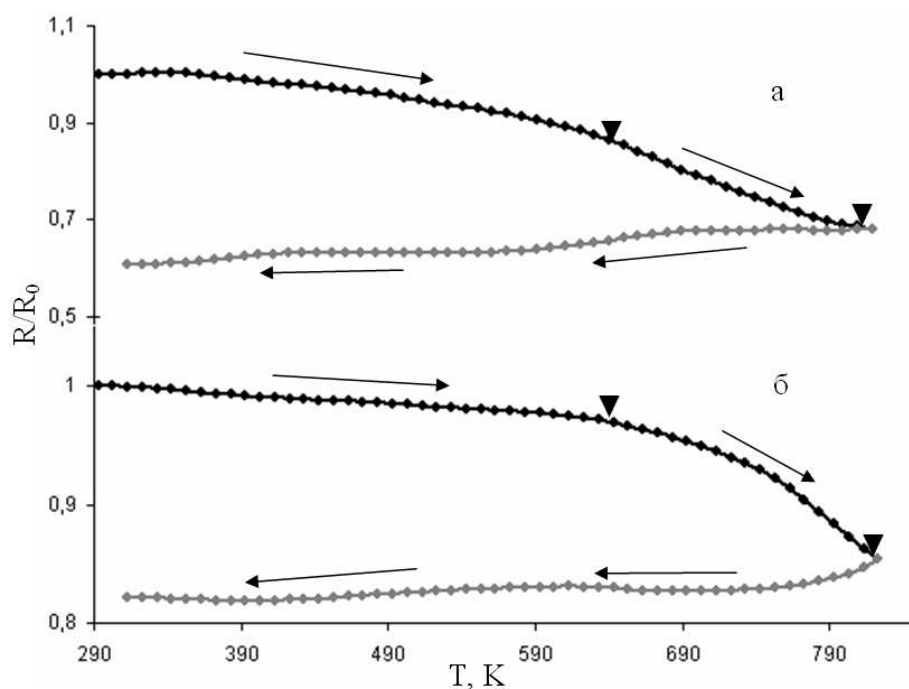


Рис.3.16. Температурная зависимость электросопротивления пленок Mo :

а) Mo^2 $v=0,075$ К/с; б) Mo^2 $v=0,3$ К/с

При дальнейшем нагреве в результате рекристаллизационных процессов происходит более резкое падение электросопротивления в небольшом температурном интервале.

Анализ смещения температуры начала фазовых превращений с увеличением скорости нагрева пленок позволил провести расчет энергии активации фазовых переходов (E_A) методом Киссенджера. Для пленок Mo^1 и Mo^2 энергия активации составляет $E_A \sim 6,4 \times 10^3$ К и $\sim 9,5 \times 10^3$ К соответственно. Температуры начала рекристаллизационных процессов пленок Mo составляют $Mo^1 \sim 630$ К и $Mo^2 \sim 700$ К. Как и для других однокомпонентных пленок, наблюдается прямая зависимость роста уровня энергии активации с увеличением энергии осаждающихся атомов, что связано с неравновесностью процесса напыления.

На рисунке 3.17 приведена характерная кривая намагничивания-размагничивания для пленки Mo^1 в свеженапыленном состоянии.

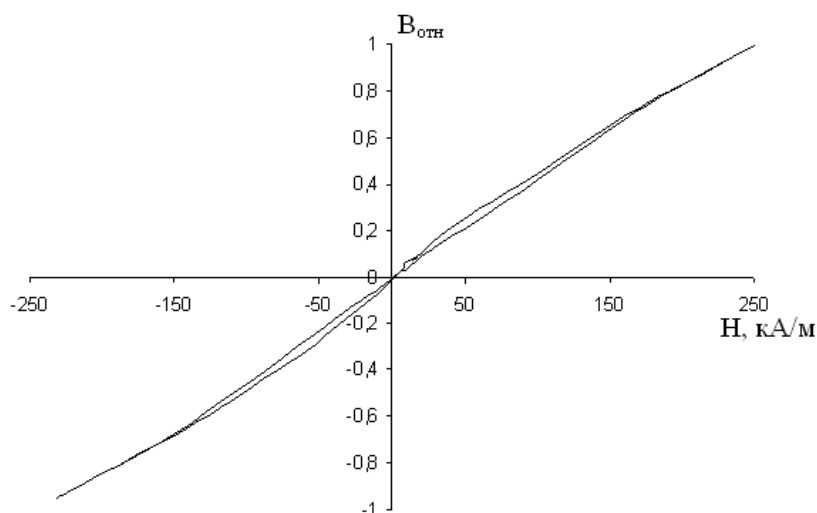


Рис.3.17. Кривая намагничивания-размагничивания исходной пленки Mo^1 в параллельном поле

Анализ кривых пленок Mo не показал проявление гистерезисных свойств, как в параллельном, так и перпендикулярном поле, что является характерным для парамагнетиков.

3.5 Расчет упругих механических напряжений пленок

В пленочных структурах, осаждаемых на подложки, могут возникать различные деформации сжатия и растяжения. Эти деформации обуславливаются механическими напряжениями, возникающими в результате различия парамет-

ров кристаллической решетки и коэффициентов термического расширения пленки и подложки. Для вычисления механических напряжений металлических пленок, с учетом коэффициента термического расширения, использовались результаты теоретических расчетов, полученных в работе [114] в приближении двухслойной структуры для полупроводниковых пленок, с целью установления актуальности расчетов для металлических пленочных структур.

$$\sigma_{\Delta\alpha} = \frac{6E_{nl}(\alpha_{nd} - \alpha_{nl})d_{nl}\Delta T}{(1 - \mu_{nl})(3d_{nd} - 4d_{nl})}, \quad (3.1)$$

Где, E_{nl} – модуль Юнга пленок; α_{nl} , α_{nd} – температурные коэффициенты расширения пленки и подложки; ΔT – разность температур пленка/подложка; μ – коэффициент Пуассона; d_{nl} , d_{nd} – толщины пленки и подложки.

Упругая деформация, вызванная различием параметров решетки, согласно работе [115], прямо пропорциональна $\Delta a/a$ или, например, $(a_{Ni} - a_{NaCl})/a_{NaCl}$. При комнатной температуре такое соотношение для Ni на подложке NaCl составляет 35,9 %. В работе [116] представлена формула для оценки упругой деформации вблизи границы раздела:

$$\sigma_{\Delta\alpha} \cong E_{nl} \frac{2(a_{nl} - a_{nd})}{a_{nl} + a_{nd}}, \quad (3.2)$$

Где, E_{nl} – продольный модуль упругости пленки; a_{nl} , a_{nd} – параметры решеток пленки и подложки.

Коэффициент линейного расширения β -Mn в различных интервалах температур представлен в таблице 3.7.

Таблица 3.7.

Коэффициенты линейного расширения Mn с ростом температуры

ΔT , К	90 – 113	133 – 153	173 – 193	213 – 233	253 – 273	273 – 293	293 – 573
$\alpha, \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	14,92	18,67	20,84	22,5	24,08	24,91	22,1

Средние коэффициенты линейного расширения Vi, в различных интервалах температур, по данным [117] сведены в таблицу 3.8.

Таблица 3.8.

Коэффициенты линейного расширения Вi с ростом температуры

$\Delta T, K$	287 – 343	343 – 355	371 – 414	414 – 456	456 – 513	513 – 531	521 – 534	531 – 538
$\alpha, \times 10^{-6} K^{-1}$	11,4	14,2	12	12	11,4	9,4	4,1	-19

Коэффициент объемного расширения жидкого Вi в интервале температур 573 – 1073 К принят равным $12,6 \times 10^{-6}$.

Значение коэффициента линейного расширения Ni тем больше, чем выше чистота металла и тем резче проявляется неправильность в ходе изменения коэффициента Ni вблизи точки магнитного превращения [103]. Так для никеля высокой чистоты (~99,98%) в работе [118] даются следующие значения коэффициента линейного расширения (таб. 3.9).

Таблица 3.9.

Коэффициенты линейного расширения Ni с ростом температуры

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

Коэффициенты линейного расширения Mo в интервале температур 298 – 373 К определен значением $\sim 4,9 \times 10^{-6}$, а в пределах 373 – 773 К $\sim 5,5 \times 10^{-6}$ [103]. При более высоких температурах для расчета коэффициентов линейного расширения используются выражения (3.3-3.4), а полученные значения сведены в таблицу 3.10.

В интервале температур 293 – 1573 К:

$$\alpha_t = \frac{4,65 \cdot 10^{-6}t + 0,9 \cdot 10^{-9}t^2}{t} \quad (3.3);$$

В интервале температур 1573 – 2523 К:

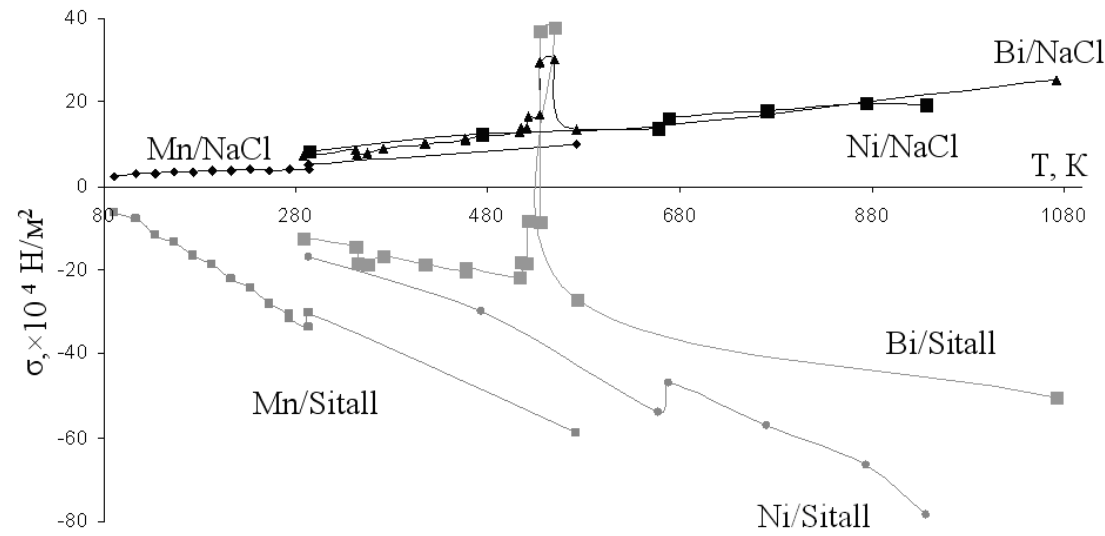
$$\alpha_t = \frac{6,8 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-6}t + 4,4 \cdot 10^{-9}t^2}{t} \quad (3.4)$$

Таблица 3.10.

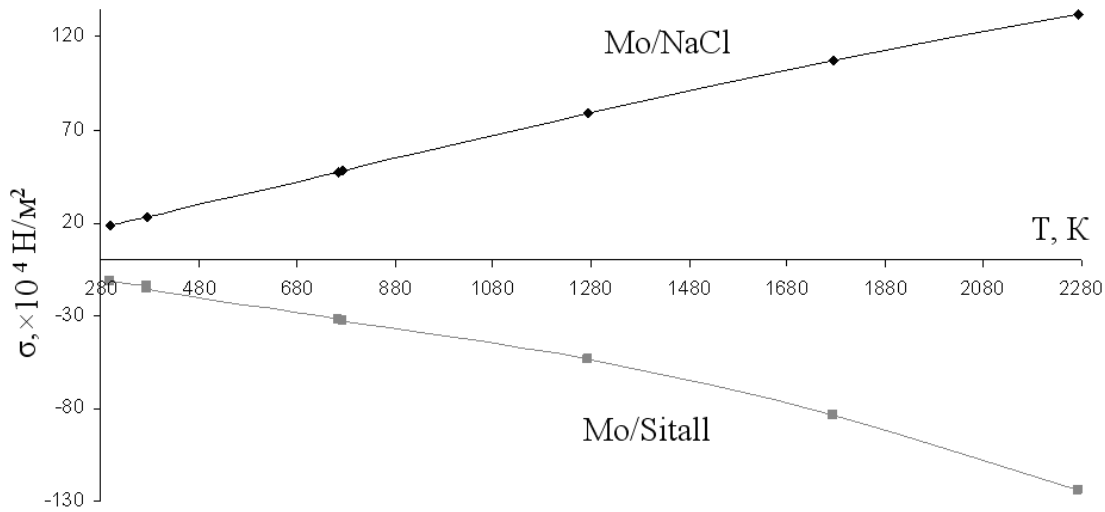
Коэффициенты линейного расширения Мо с ростом температуры

T, K	773	1273	1773	2273
$\alpha, \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	5,1	5,5	6,2	7,2

Результаты теоретических расчетов значений упругих механических напряжений пленок Mn, Bi, Ni и Мо представлены на рисунке 3.18 а-б для подложек NaCl ($\alpha=36,4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) и ситалла ($\alpha=-0,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$).



а



б

Рис.3.18. Зависимость механического напряжения пленок от температуры: а) Mn, Bi, Ni; б) Мо на подложках NaCl и ситалла

Как видно на рисунке, механическое напряжение принимает значения противоположного знака на различных подложках. Из этого следует, что пленки, осажденные на подложке NaCl, подвергаются механическому растяжению, а на ситалловой подложке – сжатию. Из анализа кривых температурной зависимости напряжений напыленных пленок Vi видно, что при температуре ~ 520 К происходит многократное повышение уровня механических напряжений, причем для различных подложек он принимает положительные значения, т.е. пленка подвергается механическому растяжению. Таким образом, получение неравновесной фазы Vi с кубической решеткой, формирующейся, как отмечалось ранее, только при условиях высокого давления ($\sim 7,74$ ГПа), в данной работе, может объясняться резким скачком уровня механических напряжений (от $\sigma \sim 0,1$ до $0,4$ МН/м²), вызванного повышением энергии осаждающихся атомов от 20 до 200 эВ, в процессе ионно-плазменного напыления. При этом температурный интервал, в котором происходит резкое увеличение уровня механических напряжений Vi, соответствует экспериментально установленной температуре, при которой происходит почти трехкратное увеличение электросопротивления указанных образцов. Кроме того, высокий уровень напряжений в пленках Vi подтверждается результатами исследований температурной зависимости электросопротивления. Так термообработка пленок Vi, которая представляет собой нагрев до температуры 750 К и охлаждения до комнатной температуры, приводит к тому, что значения электросопротивления оказываются повышенными (~ 70 Ом/кв) по сравнению с исходными значениями (~ 50 Ом/кв), что обуславливается разницей равновесного и неравновесного уровней электросопротивления.

В напыленных пленках Ni также проявляется влияние механических напряжений на формирующуюся структуру. Так для пленок Ni¹, полученных при повышенном давлении рабочего газа (120 мПа), низкая подвижность поверхностных атомов с энергией ~ 20 эВ обуславливает значительный вклад влияния механических напряжений ($\sigma \sim 0,1$ МН/м²) на структуру по сравнению с пленками, полученными при высокой энергии осаждающихся атомов (~ 200 эВ), что

приводит к образованию фазы α -Ni с ГПУ решеткой, которая устойчива только при низких температурах и при 473 К переходит в кубическую.

Таким образом, кроме влияния условий осаждения, согласно расчетам, существенный вклад в формирование структуры пленок вносят механические напряжения, которые в зависимости от типа подложки могут привести как к сжатию, так и к растяжению. Значения механических напряжений, расчет которых проводился по методике предложенной в работе [114] для полупроводниковых пленок, показали хорошее согласование для металлических пленок Bi и Ni, исследованных в данной работе.

Выводы к разделу 3

Анализ фазового состава, структуры, электрических и магнитных свойств образцов Mn, Bi, Ni и Mo, полученных методами сверхбыстрого охлаждения из жидкости и пара, дал возможность установить, что:

1) В результате сравнительного анализа фазового состава образцов Mn полученных в неравновесных условиях методами закалки из жидкости и пара, установлено, что в исходных пленках Mn формируется нанокристаллическая неравновесная фаза β -Mn и оксид MnO_2 . В свою очередь при получении образцов закалкой из жидкого состояния, образуется либо однофазная структура неравновесного γ -Mn (при $V_{охл} = 5 \cdot 10^7$ К/с), либо двухфазная структура α -Mn и γ -Mn (при $V_{охл} = 5 \cdot 10^6$ К/с).

2) Установлено, что увеличение энергии осаждающихся атомов при получении пленок Bi (от 20 до 200 эВ) приводит к формированию структуры состоящей из смеси Bi с ромбоэдрической решеткой, неравновесного Bi с кубической решеткой и фазы α - Bi_2O_3 . При этом неравновесная фаза кубического Bi ранее была получена только в условиях высокого давления ($\sim 7,74$ ГПа).

4) Анализ пленок однокомпонентного Bi показал проявление гистерезисных свойств со значением коэрцитивной силы $H_c \sim 15$ кА/м в исходных образцах. Установлено, что данное явление объясняется присутствием фазы α - Bi_2O_3 ,

которая согласно литературным данным, обладает локальными магнитными полями и магнитным упорядочением.

5) Впервые методом ионно-плазменного напыления пленок Ni вместе с нанокристаллической фазой ГЦК β -Ni получена метастабильная фаза α -Ni с ГПУ решеткой, и определены условия ее формирования при низкой энергии осаждающихся атомов ($\varphi \sim 20$ эВ).

6) Установлена зависимость структурообразования в пленках тугоплавкого Mo от условий ионно-плазменного напыления. Показано, что отсутствие в пленках Mo фазы MoO₂ объясняется неравновесными условиями формирования структуры, обусловленными низким давлением рабочего газа (~ 16 мПа) и соответственно высокой энергией осаждающихся атомов (~ 200 эВ).

7) Показано, что формирование неравновесной фазы ОЦК-Vi может объясняться резким увеличением уровня механических напряжений (от $\sigma \sim 0,1$ до $0,4$ МН/м²), вызванного повышением энергии осаждающихся атомов от 20 до 200 эВ.

РАЗДЕЛ 4

НЕРАВНОВЕСНОЕ ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СПЛАВОВ, БЫСТРООХЛАЖДЕННЫХ ИЗ ЖИДКОСТИ И ПАРА

Установление зависимости свойств от условий получения дисперсных микро- и нано- размерных металлических покрытий, с целью создания новых функциональных пленочных материалов для микроэлектроники, является чрезвычайно актуальной задачей.

Как было показано в предыдущей части работы, большинство пленок, полученных из однокомпонентных мишеней, проявляют низкую температурную устойчивость, что заметно влияет на структуру и как следствие, на свойства материала. В связи с этим, в состав двойных систем вводится дополнительный элемент, обладающий «защитными» свойствами для функциональной составляющей пленки, и повышающий ее коррозионную и термическую устойчивость. Добавление легирующего компонента, обладающего такими свойствами в структуру функционального материала, с одной стороны приводит к улучшению характеристик образцов, а с другой усложняет задачу контроля структуры и физических свойств, вследствие формирования сложного фазового состава. Таким образом, разработка новых функциональных материалов на основе многокомпонентных систем требует подробного изучения формирования структуры и свойств составляющих компонентов и простых соединений.

В данном разделе на основе данных, полученных для образцов Mn, Bi, Ni и Mo рассматривается влияние условий получения сплавов различного состава и толщины на структуру и свойства многокомпонентных систем, полученных при неравновесных условиях методами ионно-плазменного напыления и ЗЖС.

4.1. Влияние состава и условий получения на структуру и физические свойства сплавов систем MnBi и MnBiCr.

Объемные материалы на основе системы MnBi, содержащие определенную долю низкотемпературной ферромагнитной фазы α -MnBi широко известны своими магнитными свойствами [65]. Особый интерес вызывает получение данного магнитного материала в пленочном виде. Основным преимуществом перед объемными материалами является возможность производства пленочных покрытий любых форм и размеров.

Окисление Mn на воздухе приводит к заметному ухудшению магнитных характеристик пленочных образцов, а доля ферромагнитной фазы MnBi оказывается существенно понижена. Для предотвращения процессов окисления, методами послойного напыления, поверх магнитных пленок наносятся защитные покрытия. Также возможно добавление в исходную структуру дополнительного компонента, повышающего термическую устойчивость материала.

В качестве барьерного компонента для указанной системы был выбран тугоплавкий Cr, который за счет образования на его поверхности оксидного покрытия повышает термическую устойчивость функционального материала. Данный компонент, за счет большой разницы температур плавления с легкоплавким Bi, образует несмешиваемую систему, в тоже время, формируя ряд промежуточных фаз с Mn. Кроме того, Cr обладает магнитными свойствами подобными свойствам чистого Mn. Уже при относительно невысоких температурах Mn и Cr переходят в антиферромагнитное состояние [109].

4.1.1 Структура и физические свойства пленок и ЗЖС-образцов системы MnBi.

Диаграмма состояния бинарной системы MnBi является хорошо изученной, однако даже на сегодняшний день строение сплавов этой системы нельзя считать полностью установившейся (Рис. 4.1).

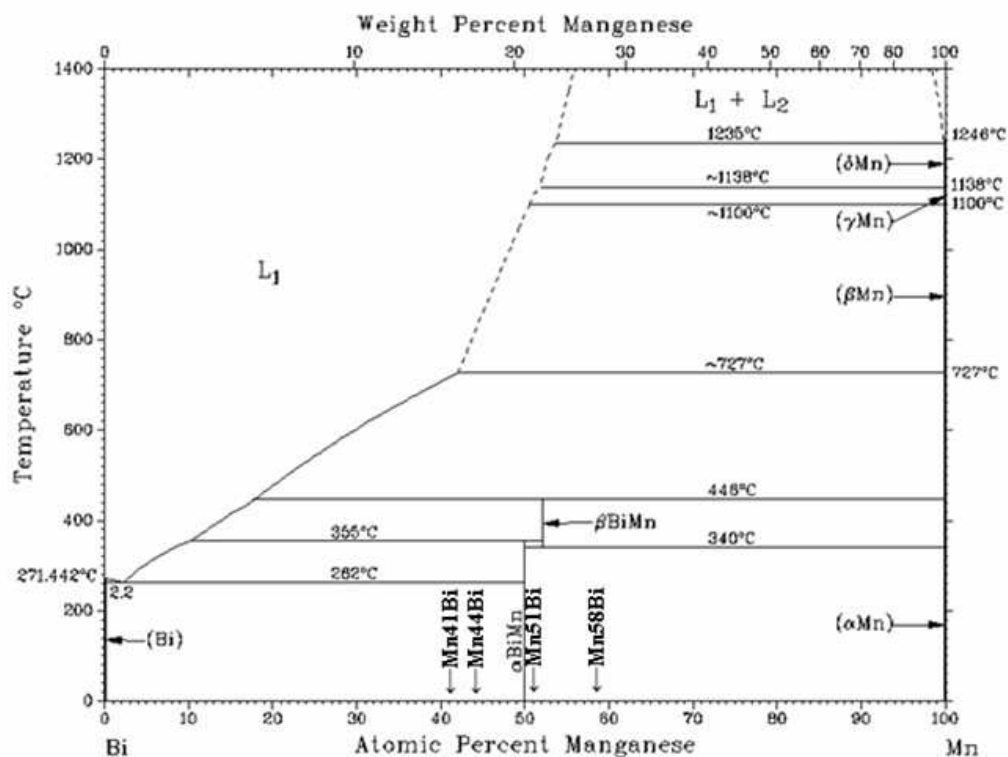


Рис.4.1. Диаграмма состояния MnBi [119]

По данным работы [119] область расслоения в жидком состоянии при 1255 °C находится в интервале от 30 до 93 весовых % Mn.

Как известно из литературных источников [120], в этой системе существуют химические соединения Bi_2Mn и $BiMn_2$, образующихся по перитектической реакции. Обе модификации химического соединения MnBi имеют гексагональную структуру типа NiAs. Постоянные кристаллической решетки этого соединения для высокотемпературной модификации изменяются от $a = 0,4341$ нм, $c = 0,5975$ нм, $c/a = 1,376$ до $a = 0,433$ нм, $c = 0,596$ нм, $c/a = 1,376$. Для низкотемпературной модификации параметры остаются неизменными: $a = 0,4287$ нм, $c = 0,6118$ нм, $c/a = 1,427$. При температуре ~ 633 К происходит скачкообразное изменение постоянных кристаллической решетки.

В работе проводилось исследование пленок системы MnBi составов (ат%): $Mn_{59}Bi_{41}$; $Mn_{56}Bi_{44}$; $Mn_{49}Bi_{51}$; $Mn_{42}Bi_{58}$. Условия получения и толщины пленок представлены в таблице 4.1. При этом пленки состава $Mn_{49}Bi_{51}$ получены при различном давлении рабочего газа, отличается также их толщина 340 и 880 нм.

Таблица 4.1.

Условия получения пленок системы MnBi

Состав пленок, (ат.%)	d, нм	I _A , А	P _{Ar} , мПа	U, кВ	φ, эВ
Mn ₅₉ Bi ₄₁	380	0,8	16	-2	200
Mn ₅₆ Bi ₄₄	240	2	53	-2	100
Mn ₄₉ Bi ₅₁ ¹	340	0,8	16	-2	200
Mn ₄₉ Bi ₅₁ ²	880	2	53	-2	100
Mn ₄₂ Bi ₅₈	150	0,8	16	-2	200

где U – напряжение мишени; I_A – ток анода; P_{Ar} - давление рабочего газа (Ar); d – толщина пленок; φ - кинетическая энергия осаждающихся атомов.

Исходная структура пленок, изображенная на рисунке 4.2 (а-б – просвечивающая электронная микроскопия; в-г – растровая электронная микроскопия), представляет собой смесь зерен равновесного Bi с ромбоэдрической решеткой и фазы Bi₂O₃ (светлые участки), расположенной в матрице оксида MnO₂ (темные межзеренные участки).

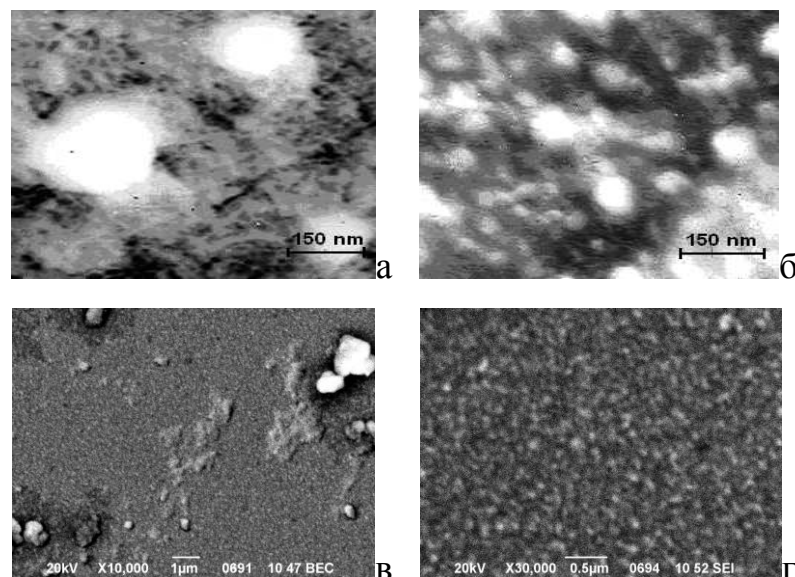


Рис.4.2. Микроструктура пленок MnBi: а) Mn₄₉Bi₅₁¹; б) Mn₅₉Bi₄₁; в) Mn₄₂Bi₅₈; г) Mn₅₆Bi₄₄

Рентгенофазовый анализ пленок показал, что в исходном состоянии формируется смесь фаз Bi с ромбоэдрической решеткой ($a = 0,4533$ нм) и оксидов Bi_2O_3 с моноклинной ($a = 0,58486$; $b = 0,81661$; $c = 0,75097$ нм) и MnO_2 с орторомбической решеткой ($a = 0,92734$; $b = 0,28638$; $c = 0,45219$ нм) (Рис. 4.3 а).

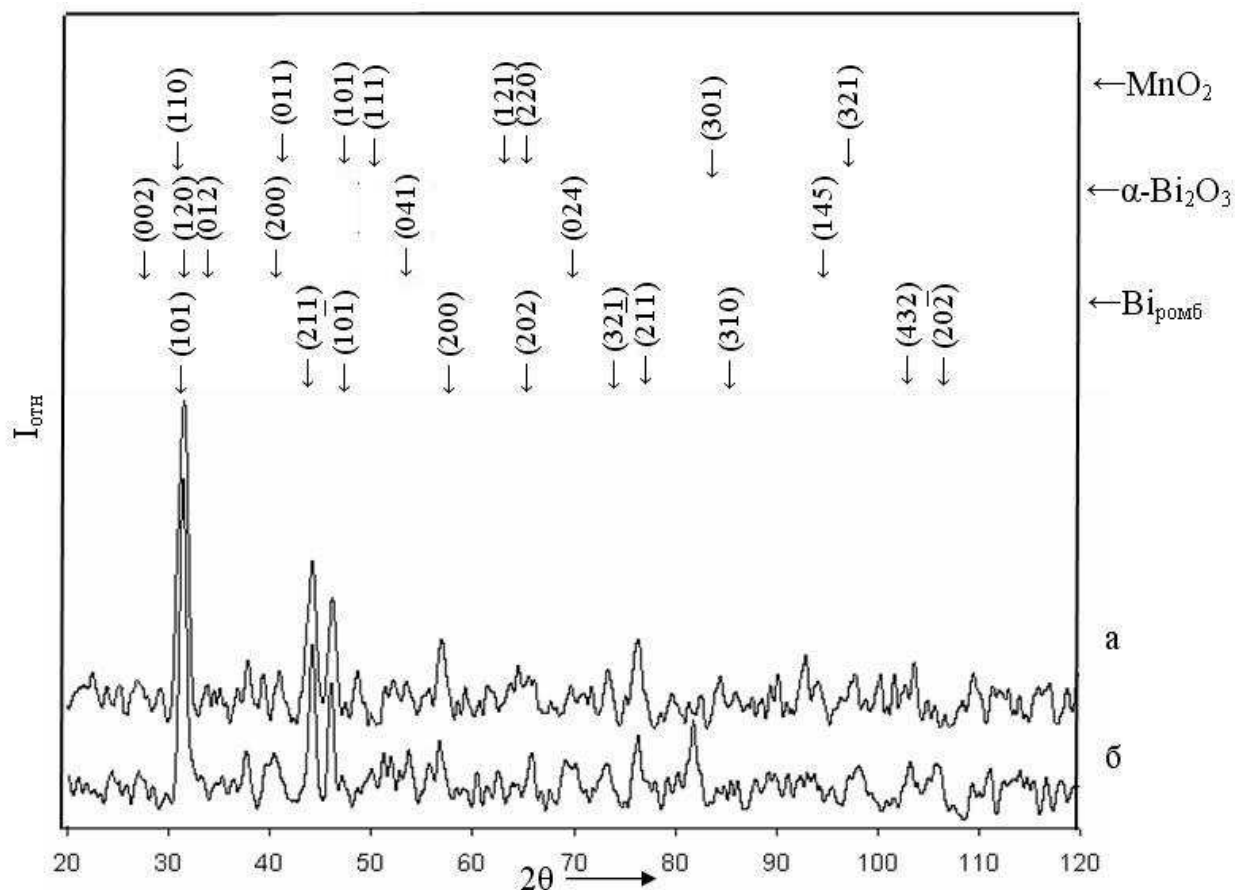


Рис.4.3. Фотометрированная рентгенограмма пленок $\text{Mn}_{49}\text{Bi}_{51}$ ¹: а) исходная; б) после термообработки при 963 К

Нагрев пленок до температуры ~ 943 К приводит к росту размеров ОКР фазы ромбоэдрического Bi с 6 – 8 до 9 – 14 нм и изменение периода решетки до значений, близких к равновесным. Характерной особенностью пленок состава $\text{Mn}_{49}\text{Bi}_{51}$, независимо от их толщины и энергии атомов, является значительный, по сравнению с другими образцами, рост размеров ОКР при термообработке. При этом, самые высокие значения размеров ОКР фазы ромбоэдрического Bi отмечаются у пленок с повышенным содержанием Bi ($\text{Mn}_{49}\text{Bi}_{51}$ ² и $\text{Mn}_{42}\text{Bi}_{58}$) (таблица 4.2).

Таблица 4.2.

Структурные параметры равновесной фазы Bi для различных пленок

Состав, (ат.%)	Исходное состояние		T , К	После термообработки	
	L, нм	a , нм		L, нм	a , нм
$\text{Mn}_{59}\text{Bi}_{41}$	6,9	0,454	943	9	0,453
$\text{Mn}_{56}\text{Bi}_{44}$	6,7	0,462	953	8	0,458
$\text{Mn}_{49}\text{Bi}_{51}^1$	6,5	0,453	963	13	0,453
$\text{Mn}_{49}\text{Bi}_{51}^2$	9,5	0,458	943	14	0,456
$\text{Mn}_{42}\text{Bi}_{58}$	9,5	0,432	943	11	0,452

где T – температура термообработки, a – параметр решетки, L – размер ОКР.

Пленки с толщинами ~ 360 нм, полученные при энергии осаждающихся атомов около 200 эВ ($\text{Mn}_{59}\text{Bi}_{41}$ и $\text{Mn}_{49}\text{Bi}_{51}^1$) характеризуются устойчивостью параметра решетки фазы ромбоэдрического Bi при термообработке и близостью значений к равновесным (0,4533 нм). В свою очередь, пленки $\text{Mn}_{56}\text{Bi}_{44}$ и $\text{Mn}_{42}\text{Bi}_{58}$ имеют повышенное (0,462 нм) и пониженное (0,432 нм) значение этого параметра соответственно. В первом случае различие параметра решетки может быть связано с повышенным давлением рабочего газа (53 мПа). В пленках полученных при относительно высокой энергии осаждающихся атомов понижение параметра связывается с высокой атомной подвижностью в процессе осаждения. Для пленки $\text{Mn}_{49}\text{Bi}_{51}^2$, полученной при идентичных условиях, параметр решетки также повышен (0,458 нм), однако незначительно, что объясняется большей толщиной пленки ~ 880 нм и соответственно различным вкладом механических напряжений.

Термическая устойчивость пленок исследовалась путем построения кривых температурной зависимости электросопротивления пленок при различных скоростях нагрева $v_{1,2,3}$. Полученные кривые демонстрируют ряд характерных температурных участков (Рис. 4.4).

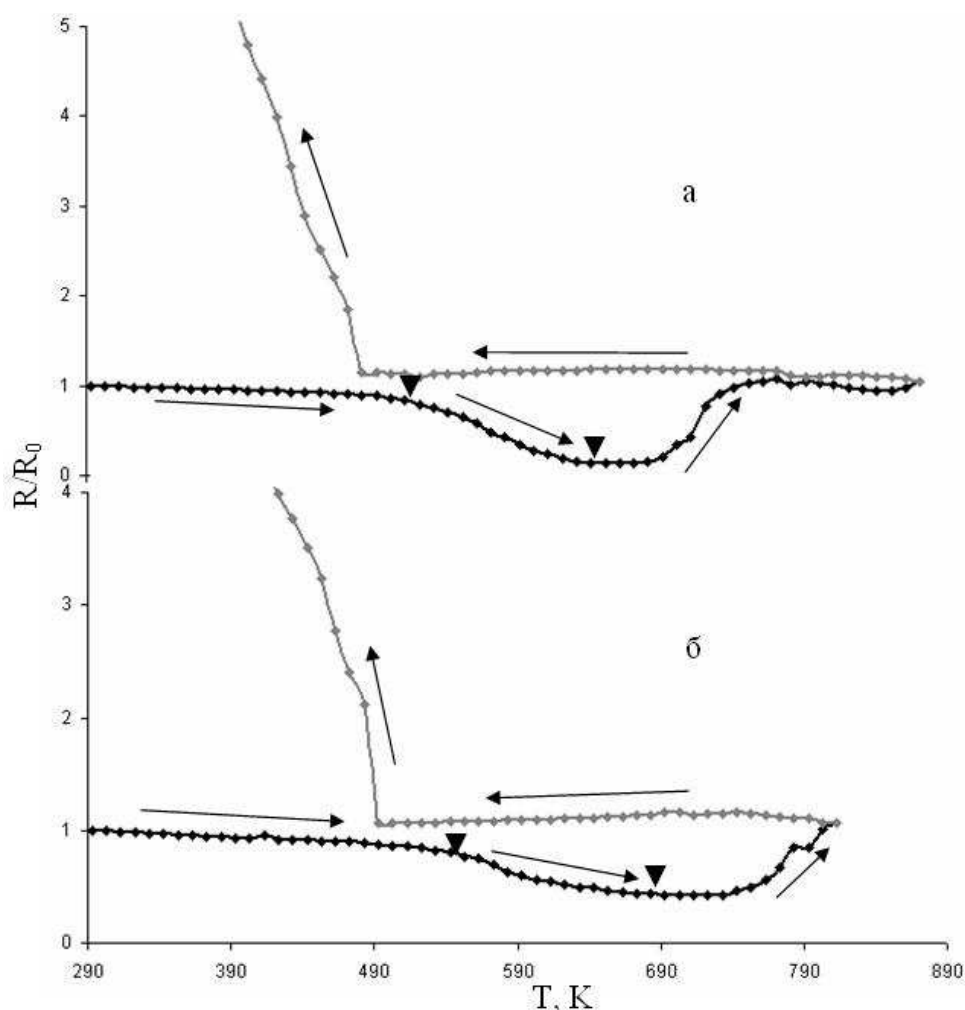


Рис.4.4. Температурная зависимость электросопротивления пленок $\text{Mn}_{49}\text{Bi}_{51}^1$: а) $v_1=0,075$ K/c; б) $v_3=0,3$ K/c

Так для пленок $\text{Mn}_{49}\text{Bi}_{51}^1$ первый участок температур от 295 К до 530 К характеризуется плавным понижением электросопротивления, что говорит об отсутствии структурных изменений. Дальнейшее повышение температуры приводит к более резкому уменьшению электросопротивления в интервале температур от 530 К до 640 К и характеризуется изменением структуры пленки связанным с плавлением фазы ромбоэдрического Bi и рекристаллизационными процессами. Выше температуры ~ 800 К образец подвержен сильному окислению $\text{Bi} \rightarrow \text{Bi}_2\text{O}_3$. В процессе охлаждения, при температуре ~ 490 К, как и в пленках Bi происходит резкое увеличение сопротивления, связанное с кристаллизацией Bi , находящегося в матрице, состоящей из смеси кристаллических фаз Bi_2O_3 и MnO_2 .

Исследования смещений температуры начала фазовых превращений с увеличением скорости нагрева пленок позволили провести расчет энергии активации начала фазовых превращений (E_A) методом Киссенджера. Энергия активации начала фазовых превращений в пленках MnBi находится в интервале $E_A \sim 3 - 5 \times 10^3$ К, и принимает тем большие значения чем выше энергия атомов, осаждающихся на подложке, что соответствует результатам, полученным для пленок Mn и Bi [104, 121-124].

Анализ кривых намагничивания-размагничивания показал, что пленки MnBi характеризуются анизотропией магнитных свойств. При перпендикулярной ориентации пленки относительно магнитного поля образцы проявляют слабые гистерезисные свойства. В исходном состоянии коэрцитивная сила не превышает 2 кА/м. Термообработка при 720 К приводит к росту коэрцитивной силы до 32 кА/м (Рис. 4.5).

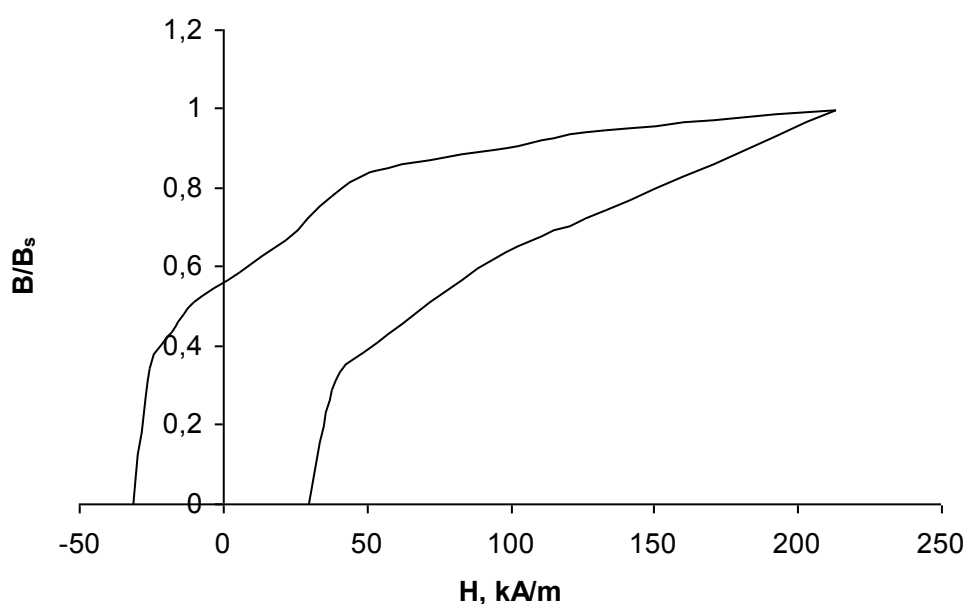


Рис.4.5. Кривая размагничивания пленок $\text{Mn}_{49}\text{Bi}_{51}$ после термообработки при 710 К

Как было установлено при фазовом анализе, в исследуемых пленках отсутствует промежуточная фаза $\alpha\text{-MnBi}$ отвечающая за ферромагнитные свойства материала. Тем не менее, проявления гистерезисных свойств обусловлено формированием фазы $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, которая также приводила к ферромагнитному

поведению в пленках Bi . Таким образом, повышение коэрцитивной силы при термообработке, в данном случае, объясняется не только укрупнением структуры, но и повышением содержания фазы $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ в результате преобразования $\text{Bi} \rightarrow \text{Bi}_2\text{O}_3$. В свою очередь, пленки с большим содержанием Mn ($\text{Mn}_{59}\text{Bi}_{41}$ и $\text{Mn}_{56}\text{Bi}_{44}$) обладают достаточно низким значением коэрцитивной силы ($<0,5$ кА/м).

Образцы данной системы также были получены методом закалки из жидкого состояния (ЗЖС). Рентгенофазовый анализ показал, что в структуре литых образцов с концентрацией Bi 25 и 52 ат.%, охлажденных со скоростью ~ 100 К/с, фиксируется смесь фаз: равновесного Bi и пересыщенного висмутом твердого раствора $\alpha\text{-Mn}$. Установленный фазовый состав является следствием подавления перитектической реакции, в результате которой формируется эквиатомная фаза $\alpha\text{-MnBi}$. Однако при кристаллизации с более высокими скоростями охлаждения картина фазообразования в этой системе существенно усложняется. В частности, во всех полученных ЗЖС образцах наблюдалось формирование перитектической фазы $\alpha\text{-MnBi}$: в сплавах с содержанием 25 и 40 ат.% Bi наряду с $\gamma\text{-Mn}$, а в сплаве $\text{Mn-61 ат.\%Bi}$ – вместе с равновесным Bi . Наиболее сложный фазовый состав показал литой образец сплава $\text{Mn-52 ат.\%Bi}$, в котором, как показали рентгенографические исследования, наряду с фазой $\alpha\text{-MnBi}$ присутствуют фазы $\gamma\text{-Mn}$ и Bi .

Вероятной причиной формирования перитектической фазы $\alpha\text{-MnBi}$ в условиях ЗЖС является характерное для этого процесса глубокое начальное переохлаждение расплава, которое при скоростях охлаждения порядка 10^6 К/с может достигать 550 К [48]. Исследованные в настоящей работе литые образцы были получены при более высоких ($\sim 10^7$ К/с) скоростях охлаждения, и, по всей видимости, переохлаждения расплава, достигаемые в этих экспериментах, были достаточными для начала кристаллизации в температурном диапазоне существования фазы MnBi .

Анализ дифракционных картин пленок Mn–Bi показал, что образующаяся при ЗЖС фаза α -MnBi имеет решетку типа NiAs с периодами $a = 0,450$ нм и $c = 0,581$ нм. Оценки размеров областей когерентного рассеяния L этой фазы, оцененные по формуле Селякова–Шерера [106], составили ~ 9 – 10 нм.

Полученные в настоящей работе периоды кристаллической решетки фазы α -MnBi отличаются от результатов работ [125, 126]. Так, в [126] говорится, что при закалке из твердого состояния сплава Mn–50 ат.% Bi от температуры 673 К происходит изменение периодов решетки фазы α -MnBi: увеличение по оси a от 0,426 до 0,433 нм и уменьшение по оси c от 0,608 до 0,584 нм по сравнению с равновесными значениями для α -MnBi. Увеличение скорости охлаждения расплава до 10^7 К/с сопровождается более значительным изменением периодов кристаллической решетки α -MnBi по сравнению с равновесными значениями и составляет, как указывалось ранее, $a = 0,450$ нм, $c = 0,581$ нм. Возможной причиной этого является более высокая температура расплава перед ЗЖС, по сравнению с температурой 1150–200 К, от которой были получены пленки, исследованные в работе [125].

В настоящей работе температуру расплавов системы Mn–Bi поддерживали на уровне ~ 1923 К. Указанная температура существенно превышает температуру T_c , что способствует уменьшению размеров кластеров всех фаз, существующих в расплаве. Последнее обстоятельство позволило получать в исследованных в работе ЗЖС-фольгах более дисперсную структуру в виде смеси γ -Mn, Bi и наноразмерной фазы α -MnBi.

Известно, что среди чистых элементов Bi является наиболее ярко выраженным диамагнетиком, а ферромагнитная фаза α -MnBi рассматривается в технике магнитных носителей информации в качестве очень перспективного магнито жесткого материала [127]. Если коэрцитивная сила H_c для массивных образцов с содержанием элементов $\sim 50:50$ составляет 88–270 кА/м [127], то для ЗЖС-образцов, полученных в настоящей работе закалкой расплава от 1923

K_c , она изменяется от 10 до 400 кА/м в зависимости от содержания Bi , достигая максимума в фольгах $\text{Mn-52 ат.\% Bi}$ (рис. 4.6).

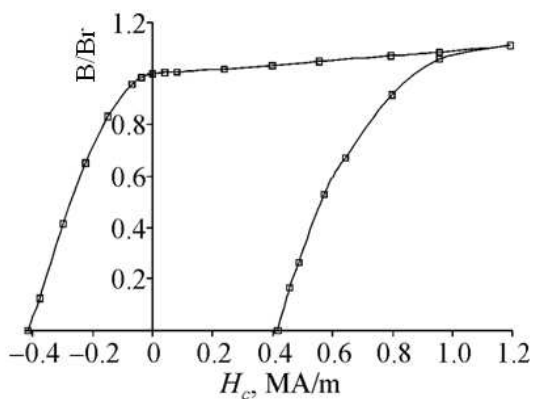


Рис.4.6. Петля гистерезиса ЗЖС-образцов $\text{Mn-52 ат.\% Bi}$

Наименьшие значения коэрцитивной силы (10 кА/м) зарегистрированы для образцов с содержанием Bi 25 и 61 ат.%. Полученная величина H_c в образцах $\text{Mn-52 ат.\% Bi}$ значительно выше коэрцитивной силы (250 кА/м) близких по составу образцов, полученных в работе [125], в которой при ЗЖС от температуры 1175 К формировались кристаллы фазы $\alpha\text{-MnBi}$ с размерами 5–10 мкм. Можно предположить, что полученный нами результат связан с образованием в ЗЖС-пленках $\text{Mn-52 ат.\% Bi}$ фазовой смеси: наночастиц $\alpha\text{-MnBi}$ и окружающих их прослоек из диамагнитного Bi . Зафиксированная микроструктура (наночастицы ферромагнитной фазы и окружающая диамагнитная прослойка) способствует достижению высоких магнитотвердых характеристик, которые обусловлены существенным затруднением в полученной свежезакаленной структуре процессов переманичивания ферромагнитных доменов $\alpha\text{-MnBi}$.

4.1.2 Физические свойства пленок системы MnCr , полученных при закалке из пара.

Как было установлено, изменение условий осаждения и дальнейшая обработка пленочных образцов, дает возможность получать материалы с высокими магнитными характеристиками. Тем не менее, такой компонент как Mn под-

вержен активному окислению при термообработках, что приводит к заметному ухудшению физических свойств. В связи с этим, актуально установление влияния тугоплавкого компонента (Cr) на термическую устойчивость Mn.

В системе существуют две промежуточные фазы α -CrMn₂ и σ -CrMn₃, а также твердые растворы хрома и различных модификаций Mn: (α Mn), (β Mn), (γ Mn) и (δ Mn). Фазы α и σ претерпевают полиморфные превращения. Фаза α существует в двух модификациях: высокотемпературной α' и низкотемпературной α'' . Температура полиморфного превращения составляет ~ 870 К. Фаза σ существует в трех модификациях: высокотемпературной σ , среднетемпературной σ' и низкотемпературной σ'' . Температура полиморфного превращения $\sigma' \leftrightarrow \sigma''$ составляет ~ 1070 К. При этом, большая скорость охлаждения (10^7 — 10^8 К/с) дает возможность стабилизировать метастабильные фазы в сплавах с высоким содержанием Mn.

Составы пленок, их толщины и условия получения представлены в таблице 4.3.

Таблица 4.3.

Условия получения пленок MnCr

Состав пленок	d, нм	I _A , А	P _{Ar} , мПа	U, кВ	φ, эВ
Mn ₉₃ Cr ₇	190	1	120	-2	20
Mn ₉₀ Cr ₁₀	540	2	53	-2	100
Mn ₈₆ Cr ₁₄	320	2	53	-2	100

Где U – напряжение мишени; I_A – ток анода; P_{Ar} - давление рабочего газа (Ar); d – толщина пленок; φ - кинетическая энергия осаждающихся атомов.

Рентгенофазовый анализ показал, что в исходных пленках MnCr формируется смесь фаз нанокристаллического β -Mn ($a = 0,6315$ нм), размер ОКР которой $L=7,5$ нм, Cr с гексагональной решеткой ($a = 0,2722$; $c = 0,4427$ нм) и следов фазы оксида MnO₂ с орторомбической кристаллической решеткой ($a = 0,92734$; $b = 0,28638$; $c = 0,45219$ нм).

Нагрев пленок в вакууме до температуры ~ 773 К приводит к образованию фазы MnO (Рис. 4.7).

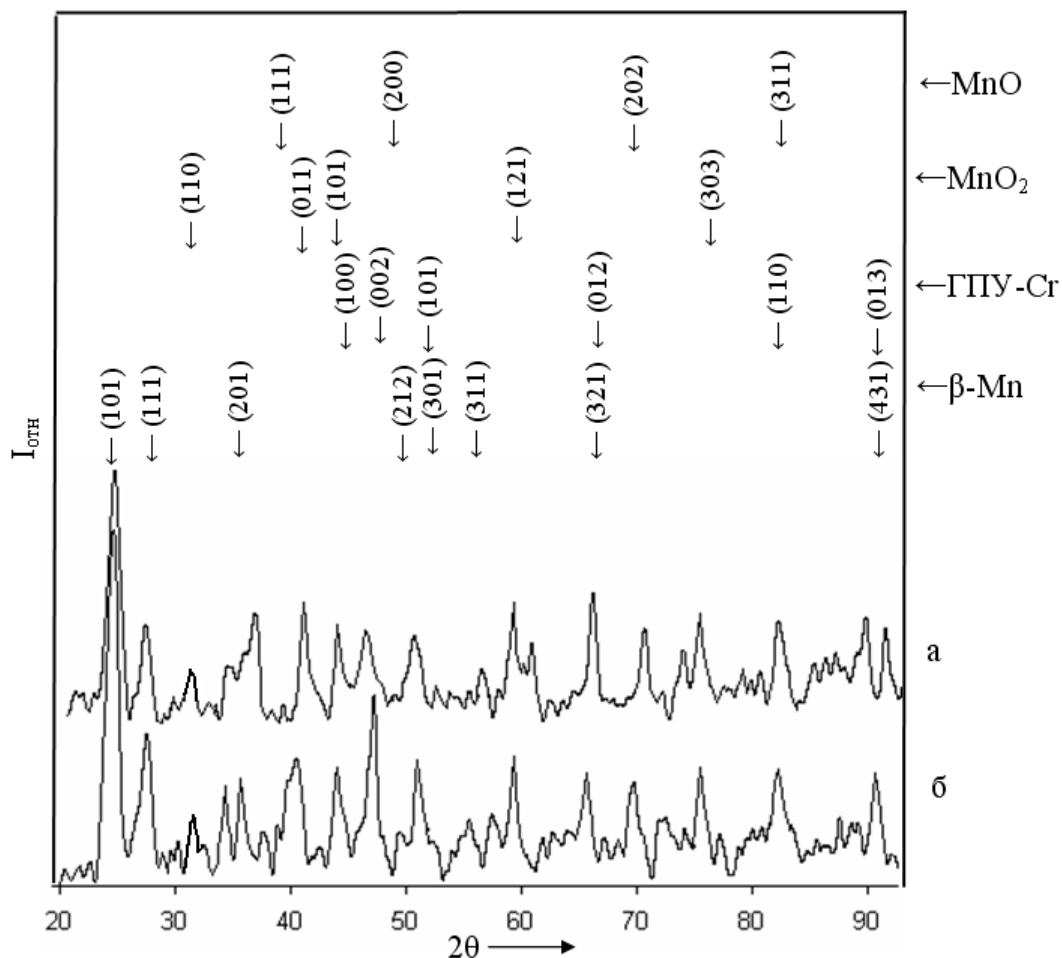


Рис.4.7. Фотометрированная рентгенограмма пленок $\text{Mn}_{93}\text{Cr}_7$: а) в исходном состоянии; б) после термообработки 853 К

Самое значительное отклонение значений параметра решетки фазы β -Mn, было отмечено у пленок состава $\text{Mn}_{93}\text{Cr}_7$, полученных при $\phi = 20$ эВ ($a = 0,6354$ нм при $a_{\text{таб}} = 0,6315$ нм). В свою очередь пленки, осажденные при $\phi = 100$ эВ имели незначительное отклонение постоянной решетки ($a = 0,6359$ нм), что связано со снятием механических напряжений в образце за счет высокой подвижности атомов и повышению температуры подложки [128, 108]. Параметр решетки фазы β -Mn в результате термообработки становится близким к табличным значениям ($a = 0,6315$ нм).

На рисунке 4.8 представлены характерные температурные зависимости электросопротивления пленок MnCr и температурные интервалы структурных изменений.

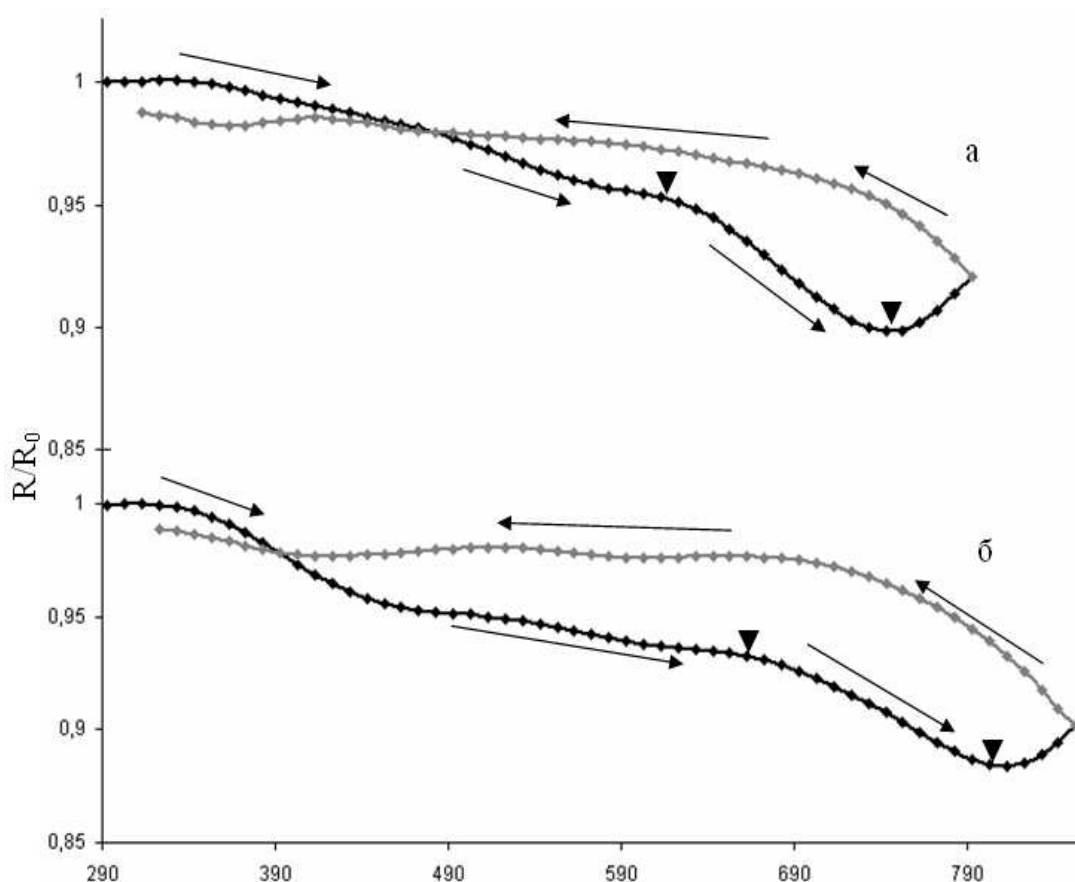


Рис.4.8. Температурная зависимость электросопротивления пленок $\text{Mn}_{86}\text{Cr}_{14}$: а) $v_1=0,15 \text{ K/s}$; б) $v_2=0,3 \text{ K/s}$

Наблюдается плавный спад электросопротивления до температуры $\sim 620 \text{ K}$. При повышении температуры происходит более резкое изменение сопротивления, которое соответствует переходу $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{MnO}$ [129].

С ростом скорости нагрева от $v_1 = 0,075 \text{ K/s}$ до $v_3 = 0,3 \text{ K/s}$ происходит смещение температур начала фазовых превращений, анализ которого позволил провести расчет энергии активации (E_A) начала фазовых превращений. Так для пленок состава $\text{Mn}_{93}\text{Cr}_7$, полученных при низкой энергии атомов ($\phi \sim 20 \text{ эВ}$), энергия активации фазовых превращений оказывается заметно ниже, чем у образцов $\text{Mn}_{90}\text{Cr}_{10}$ и $\text{Mn}_{86}\text{Cr}_{14}$ ($\phi \sim 100 \text{ эВ}$), что говорит о равновесности структуры при разных условиях получения [130] (Табл. 4.4).

Таблица 4.4.

Температуры фазовых переходов пленок MnCr

Состав пленок	$V_{\text{нагрева}}$ К/с	$T_{\text{начала}}, \text{K}$	$T_{\text{конца}}, \text{K}$	$E_A, \times 10^3 \text{ K}$
$\text{Mn}_{93}\text{Cr}_7$	0,075	520	640	3,5
	0,15	560	700	
	0,3	600	780	
$\text{Mn}_{90}\text{Cr}_{10}$	0,075	610	690	4,6
	0,15	630	740	
	0,3	650	810	
$\text{Mn}_{86}\text{Cr}_{14}$	0,075	580	710	4,8
	0,15	610	750	
	0,3	650	810	

4.1.3 Влияние барьерного компонента на физические свойства пленок MnBiCr в метастабильном состоянии.

Как упоминалось ранее, с целью повышению коррозионной стойкости и препятствованию образования оксидов, отрицательно влияющих на магнитные характеристики пленок, в качестве дополнительного компонента был выбран барьерный Cr.

В данном подразделе рассматриваются физические свойства и структура пленок тройной системы MnBiCr, фазовый состав и условия получения которых представлены в таблице 4.5.

Таблица 4.5.

Условия получения пленок MnBiCr

Состав пленок	d , нм	I_A , А	P_{Ar} , мПа	U , кВ	ϕ , эВ
$\text{Mn}_{68}\text{Bi}_{25}\text{Cr}_7$	280	1	120	-2	20
$\text{Mn}_{63}\text{Bi}_{15}\text{Cr}_{22}$	360	1	120	-2	20
$\text{Mn}_{46}\text{Bi}_{17}\text{Cr}_{37}$	490	2	53	-2	100

где U – напряжение мишени; I_A – ток анода; P_{Ar} – давление рабочего газа (Ar); d – толщина пленок; ϕ – кинетическая энергия осаждающихся атомов.

Рентгенофазовый анализ и оценка размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) по формуле Селякова-Шеррера показали, что в свеженапыленных пленках MnBiCr наблюдается смесь фаз ромбоэдрического Bi с размером ОКР $L \sim 10,5$ нм, $\beta\text{-Mn}$, кубического Cr ($a = 0,2871$ нм) и оксида $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ($a = 0,56549$ нм) (Рис. 4.9 а).

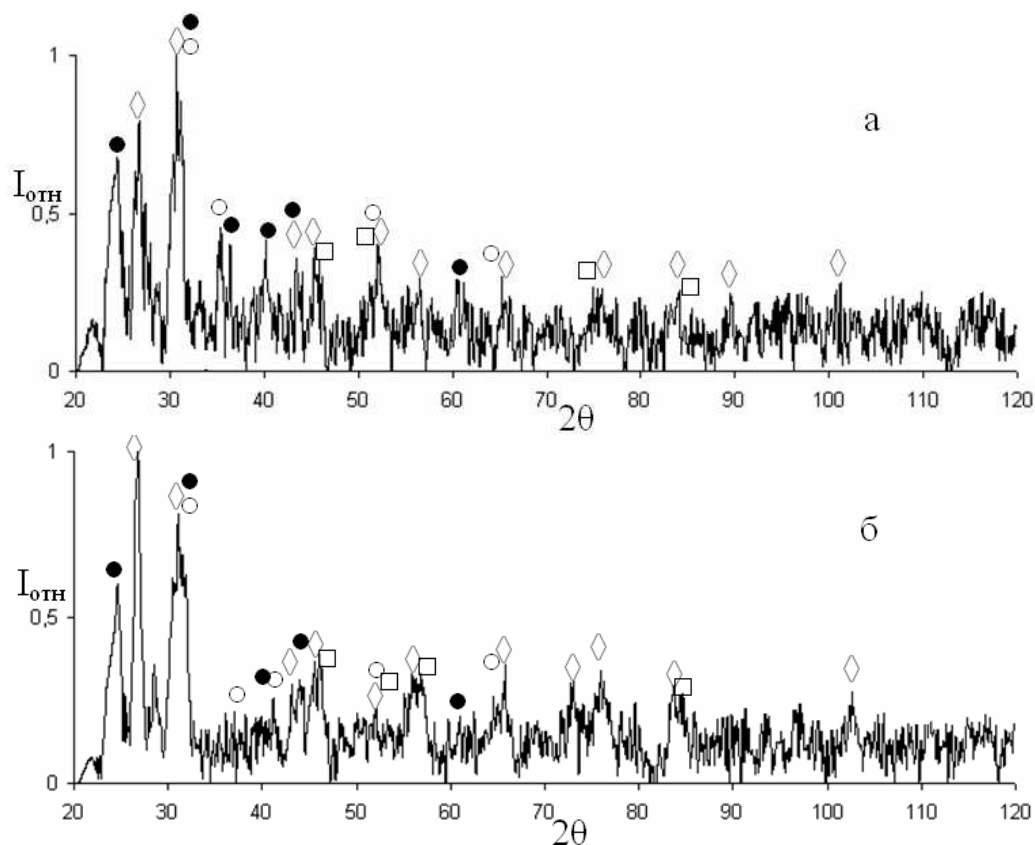


Рис.4.9. Фотометрированная рентгенограмма пленок MnBiCr : а) $\text{Mn}_{63}\text{Bi}_{15}\text{Cr}_{22}$ исходный; б) $\text{Mn}_{63}\text{Bi}_{15}\text{Cr}_{22}$ термообработанный при 713 К. Где, $\diamond$ - Bi с ромбоэдрической решеткой; $\bullet$ – фаза $\beta\text{-Mn}$; $\square$ – Cr с кубической решеткой; $\circ$ – фаза Bi_2O_3

Характерным является то, что параметр решетки фазы Bi в исходном состоянии не зависимо от толщины, условий получения и состава пленок составляет порядка 0,448 нм при $a_{\text{таб}} = 0,4546$ нм.

В результате нагрева пленок до температуры ~ 713 К размер ОКР ромбоэдрического Bi практически не меняется, что свидетельствует о том, что структура содержащая Cr препятствует росту зерен легкоплавкой фазы. Параметры решеток фазы Bi претерпевают изменение от 0,448 нм в исходном состоянии, до 0,466

нм после нагрева. Превышение параметра решетки табличных значений связывается со структурными изменениями в результате плавления и кристаллизации фазы Bi в тугоплавкой матрице. Таким образом, фазовый анализ пленок, содержащих Cr , показал, что образование оксида MnO , приводящего к ухудшению магнитных характеристик, не происходит даже при термообработке, в результате образования твердого раствора Mn и тугоплавкой матрицы [112].

Характерные кривые температурной зависимости электросопротивления пленок MnBiCr представлены на рисунке 4.10 (а - г).

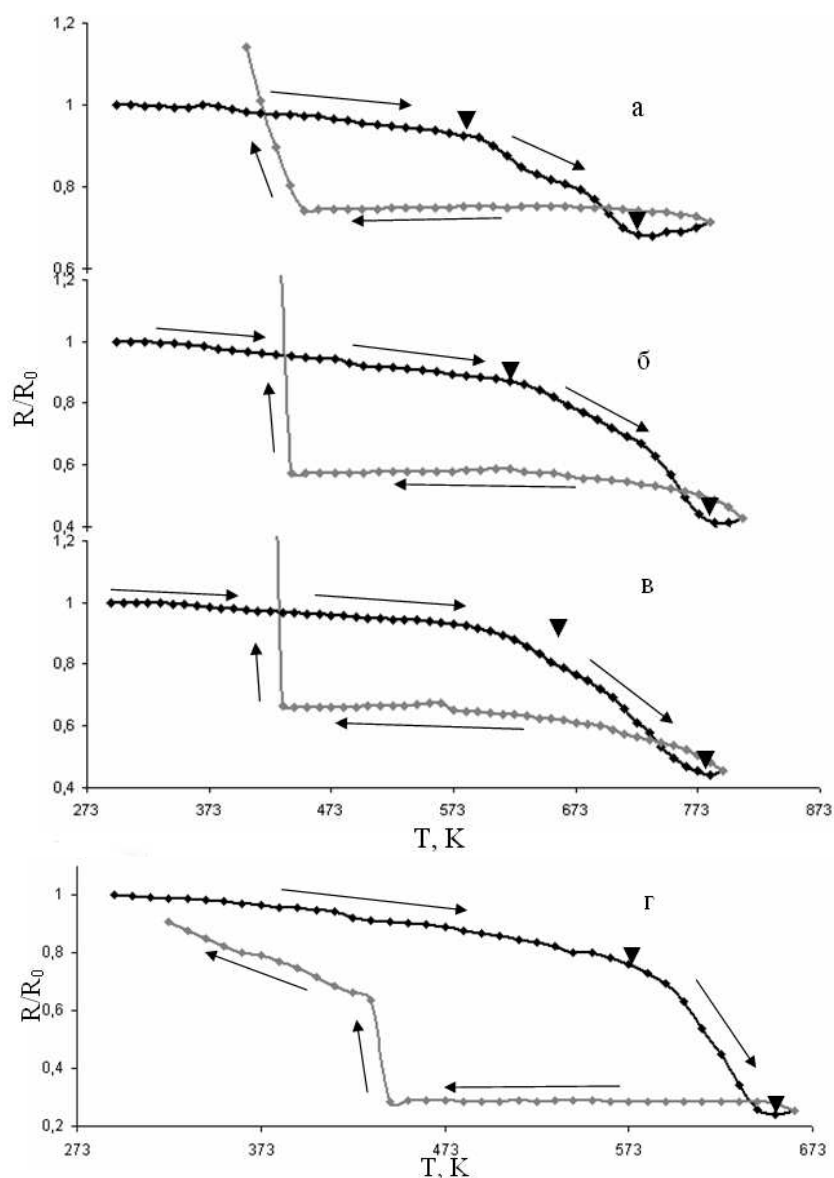


Рис.4.10. Температурная зависимость электросопротивления пленок $\text{Mn}_{68}\text{Bi}_{25}\text{Cr}_7$: а) $v_1=0,075$ K/c; б) $v_2=0,15$ K/c; в) $v_3=0,3$ K/c; г) при повторной термообработке

В интервале температур от комнатной до 560 К, происходит плавное понижение электросопротивления (Рис. 4.10 а). При дальнейшем росте температуры, от 560 до 670 К, происходит необратимое изменение электросопротивления, что свидетельствует о протекании фазовых превращений, связанных с плавлением ромбоэдрического Vi , и рекристаллизационных процессов. После окончания фазового перехода, происходит плавный рост уровня электросопротивления. Поведение электросопротивления при охлаждении аналогично температурной зависимости электросопротивления пленок Vi . По достижению температуры ~ 440 К наблюдается резкий скачок электросопротивления, связанный с кристаллизацией фазы Vi . Стоит отметить, что в пленках тройной системы MnBiCr температура фазового перехода Vi в твердое состояние оказывается заметно пониженной (440 К) по сравнению с пленками Vi (480 К) и пленками системы MnBi (490 К). Смещение температуры фазового перехода может быть связано со структурными особенностями пленок содержащих тугоплавкий компонент [131].

На рисунке 4.10 г представлена температурная зависимость электросопротивления при повторных циклах нагрева и охлаждения. Видно, что начальное электросопротивление оказывается заметно выше, чем в исходных пленках, к тому же, уровень электросопротивления после повторного нагрева возвращается к исходному значению, что свидетельствует о том, что пленки находятся в равновесном состоянии.

С ростом содержания хрома в пленках, энергия активации E_A , рассчитанная методом Киссенджера возрастает от 0,7 до 1×10^4 К, что свидетельствует о формировании структуры с повышенной термической устойчивостью [130].

Проведенный анализ кривых намагничивания-размагничивания полученных пленок показал проявление анизотропии магнитных свойств. Коэрцитивная сила в исходных пленках, при параллельной ориентации к внешнему магнитному полю, составляла $H_c \sim 16$ кА/м, в то время как для исходных пленок MnBi этот параметр составлял ~ 2 кА/м. Тем не менее, термообработка пленок, которая в

случае системы MnBi , привела к росту H_c до 32 кА/м, в данной многокомпонентной системе приводит к понижению магнитных характеристик, что связано с трудностью перестройки доменной структуры и роста зерен в тугоплавкой матрице (Рис. 4.11).

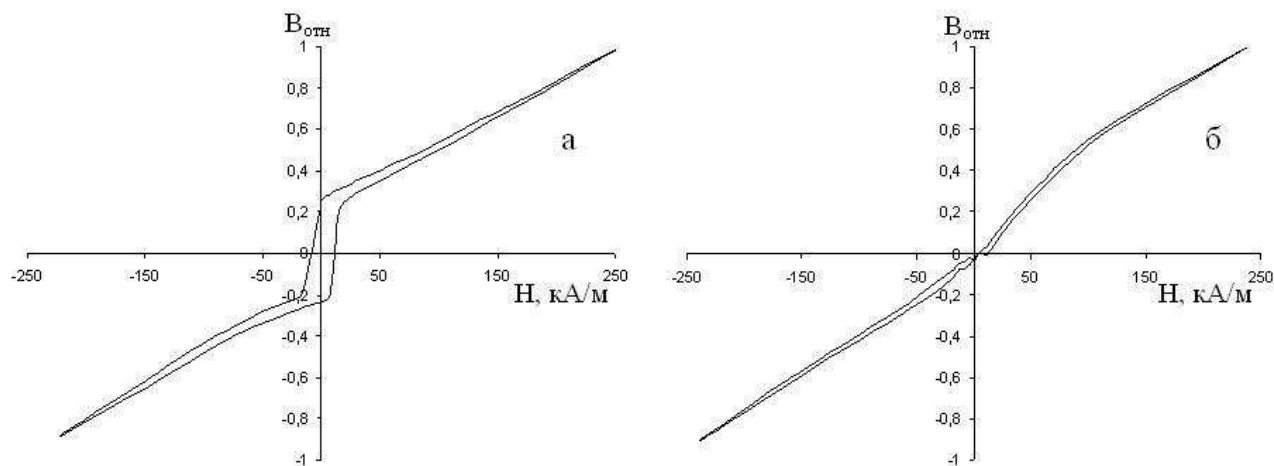


Рис.4.11. Кривые размагничивания пленок MnBiCr : а) исходные в параллельном поле; б) в параллельном поле после термообработки при 620 К

4.2. Физические свойства пленок NiBi и NiBiW в неравновесном состоянии

Как известно из литературных источников, в системе $\text{Ni} - \text{Bi}$ установлено существование химических соединений Bi_3Ni (8,55 % Ni) и BiNi (21,92 % Ni), которые образуются в результате перитектической реакции [119]. Соединение Bi_3Ni с ромбической решеткой, имеет очень узкую область гомогенности. На основе соединения BiNi образуется твердый раствор (β -фаза), имеющий гексагональную структуру типа NiAs , область гомогенности которой окончательно не установлена. Эвтектика в системе образуется вследствие соединения Bi_3Ni с Bi и по составу находится вблизи чистого Bi . Растворимость Bi в твердом Ni несколько превышает 1,5 %, причем наличие Bi снижает температуру магнитного преобразования Ni от 618 до 590 К. Магнитные свойства в данной системе при низких температурах имеют сплавы с содержанием Bi от 0 до 75 %.

С целью повышения коррозионной и температурной устойчивости, в качестве дополнительного компонента был выбран тугоплавкий W, который является достаточно химически устойчивым при нормальных условиях. Данный компонент обладает самой высокой температурой плавления для металлов ~ 3695 К. Вольфрам кристаллизуется в объемноцентрированную кубическую решетку с периодом $a = 0,317$ нм. Известна также β -модификация W [109] с аналогичным типом решетки, но различным значением параметра, указывается что β -W остается малоизученным.

В данном подразделе рассматриваются пленки систем NiBi и NiBiW составов (ат%): Ni – 51ат%Bi; Ni – 47ат%Bi – 8ат%W; Ni – 45ат%Bi – 8ат%W; Ni – 47ат%Bi – 10ат%W. Условия получения и толщины пленок представлены в таблице 4.6.

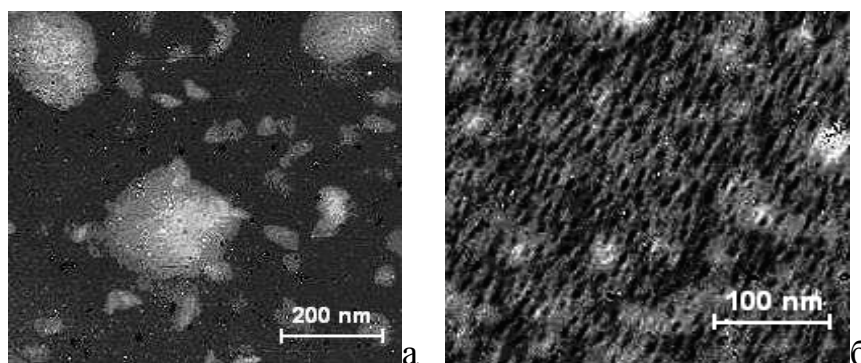
Таблица 4.6.

Условия получения пленок NiBi и NiBiW

Состав пленок	d, нм	I_A , А	P_{Ar} , мПа	U, кВ	ϕ , эВ
Ni ₄₉ Bi ₅₁	1450	2	53	-2	100
Ni ₄₅ Bi ₄₇ W ₈	240	2	53	-2	100
Ni ₄₇ Bi ₄₅ W ₈	300	2	53	-2	100
Ni ₄₃ Bi ₄₇ W ₁₀	180	0,8	16	-2	200

где U – напряжение мишени; I_A – ток анода; P_{Ar} - давление рабочего газа (Ar); d – толщина пленок; ϕ - кинетическая энергия осаждающихся атомов.

Исходная структура пленок представлена на рисунке 4.12.

Рис.4.12. Микроструктура исходных пленок: а) Ni₄₇Bi₄₅W₈; б) Ni₄₃Bi₄₇W₁₀

Осажденные пленки представляют собой сложную мелкозернистую структуру с зернами различных размеров фаз Ni и NiBi (светлые участки), расположенной в диамагнитной матрице Bi (темное пространство между зернами).

Рентгенофазовый анализ и оценка размеров (L) областей когерентного рассеяния (ОКР) по формуле Селякова-Шеррера показали, что в свеженапыленных пленках системы NiBi образуется смесь фаз нанокристаллического Ni с кубической решеткой ($a = 0,3595$ нм), ромбоэдрического Bi, а также фазы δ - Bi_2O_3 ($a = 1,008$ нм) (Рис. 4.13 а). В результате нагрева до 753 К происходит незначительное укрупнение зерен фазы Ni с 6,2 до 6,5 нм и образование оксида NiO с кубической решеткой ($a = 0,4201$ нм) (Рис. 4.13 б).

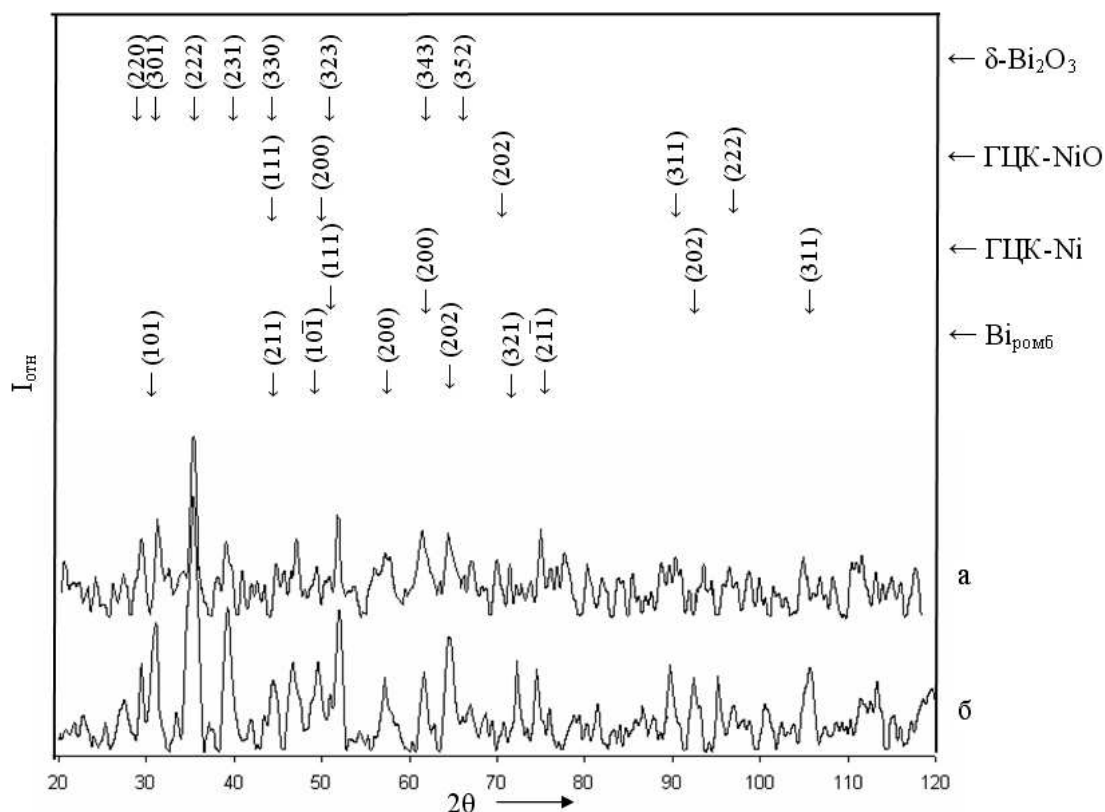


Рис.4.13. Фотометрированная рентгенограмма пленок $\text{Ni}_{49}\text{Bi}_{51}$: а) в исходном; б) термообработанном состоянии

В исходных пленках NiBiW формируется многофазная структура: нанокристаллического Bi, ГЦК-Ni ($a = 0,3595$ нм), кубического W ($a = 0,3213$ нм) и оксида $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. После термообработки пленок в вакууме при температуре ~ 773

К происходит заметный рост зерен фазы ГЦК Ni с 3,3 до 8,3 нм, наблюдается образование фазы WO_2 с тетрагональной решеткой ($a = 0,486$; $c = 0,277$ нм), а также появляются линии промежуточной фазы BiNi с гексагональной решеткой ($a = 0,408$; $c = 0,5365$ нм) (Рис. 4.14 б).

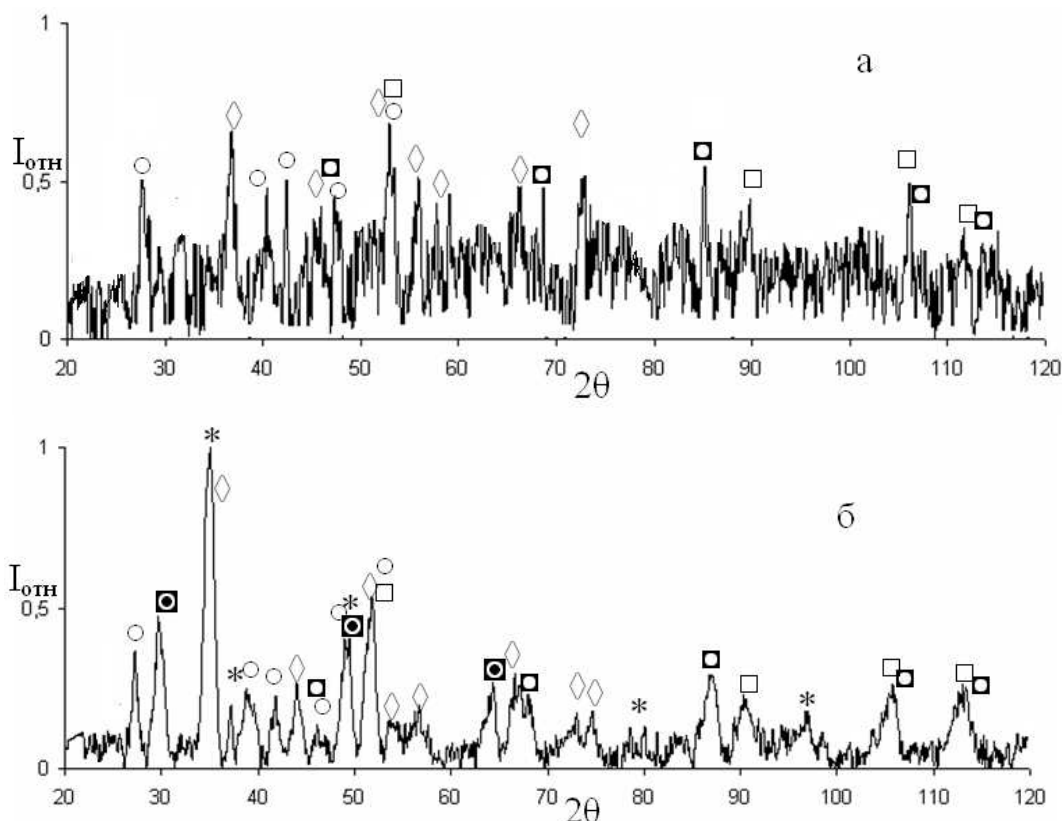


Рис.4.14. Фотометрированная рентгенограмма пленок $\text{Ni}_{45}\text{Bi}_{47}\text{W}_8$: а) в исходном; б) термообработанном состоянии. Где $\diamond$ - ромбоэдрический Bi; $\square$ – кубический Ni; $\circ$ – Bi_2O_3 ; $\blacksquare$ – кубический W; $\blacksquare$ – WO_2 ; * – BiNi

Термическая стабильность и электрические характеристики пленок исследовались с помощью записи температурной зависимости электросопротивления в вакууме при постоянной скорости нагрева. Все полученные кривые пленок NiBi характеризуются рядом температурных участков.

Так для пленок $\text{Ni}_{49}\text{Bi}_{51}$ первый участок (от комнатной температуры до 570 К) характеризуется обратимым изменением сопротивления. Это свидетельствует о том, что в данном интервале температур не происходят фазовые превращения и структура образца остается стабильной. Второй участок от 570 до 680 К характеризуется необратимым изменением сопротивления, что соответс-

твует фазовым переходам, связанным с плавлением ромбоэдрического Bi и превращением $\text{Ni}_{\text{cub}} \rightarrow \text{NiO}$ [121]. При температуре выше 870 К пленки NiBi подвергаются сильному окислению, в связи с этим установление температурной зависимости электросопротивления при охлаждении становится затруднительной (Рис. 4.15).

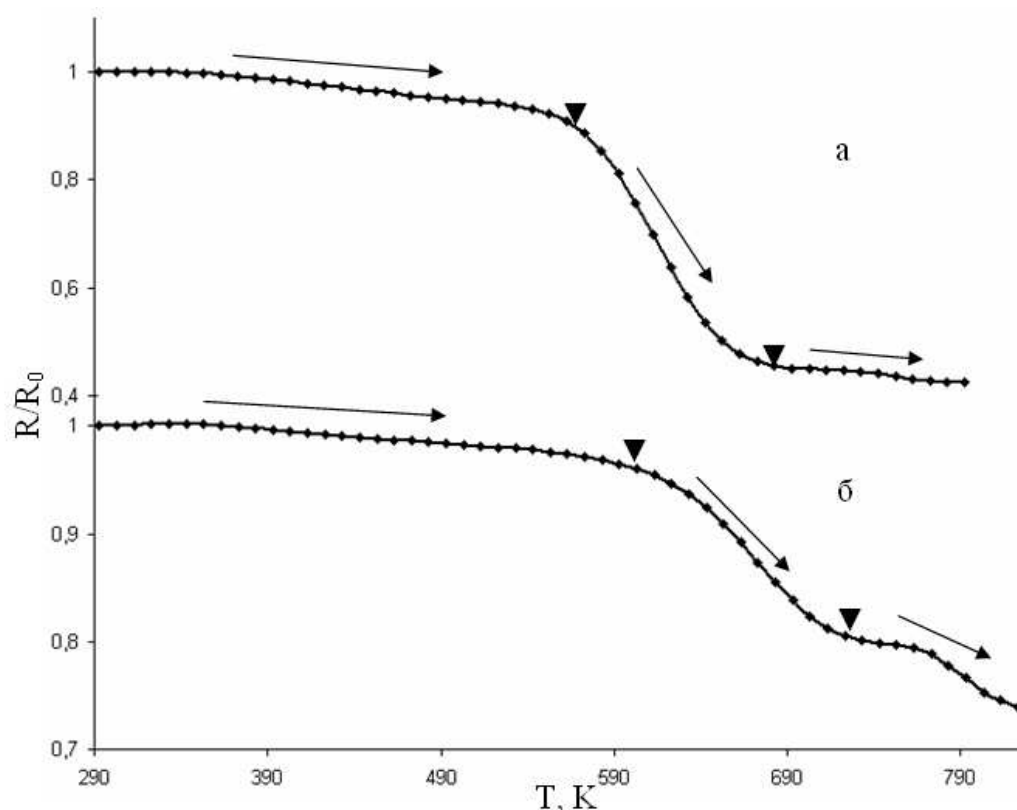


Рис.4.15. Температурная зависимость электросопротивления пленок $\text{Ni}_{49}\text{Bi}_{51}$: а) $v_1=0,15$ К/с; б) $v_2=0,3$ К/с

Пленки тройной системы BiNiW при охлаждении от температуры ~ 800 К характеризуются плавным уменьшением электросопротивления, вплоть до комнатной температуры. Стоит отметить, что для пленок BiNiW, при охлаждении, не наблюдается резкого скачка электросопротивления, связанного с кристаллизацией Bi, как в случае с другими Bi-содержащими образцами (пленки Bi, MnBi, MnBiCr).

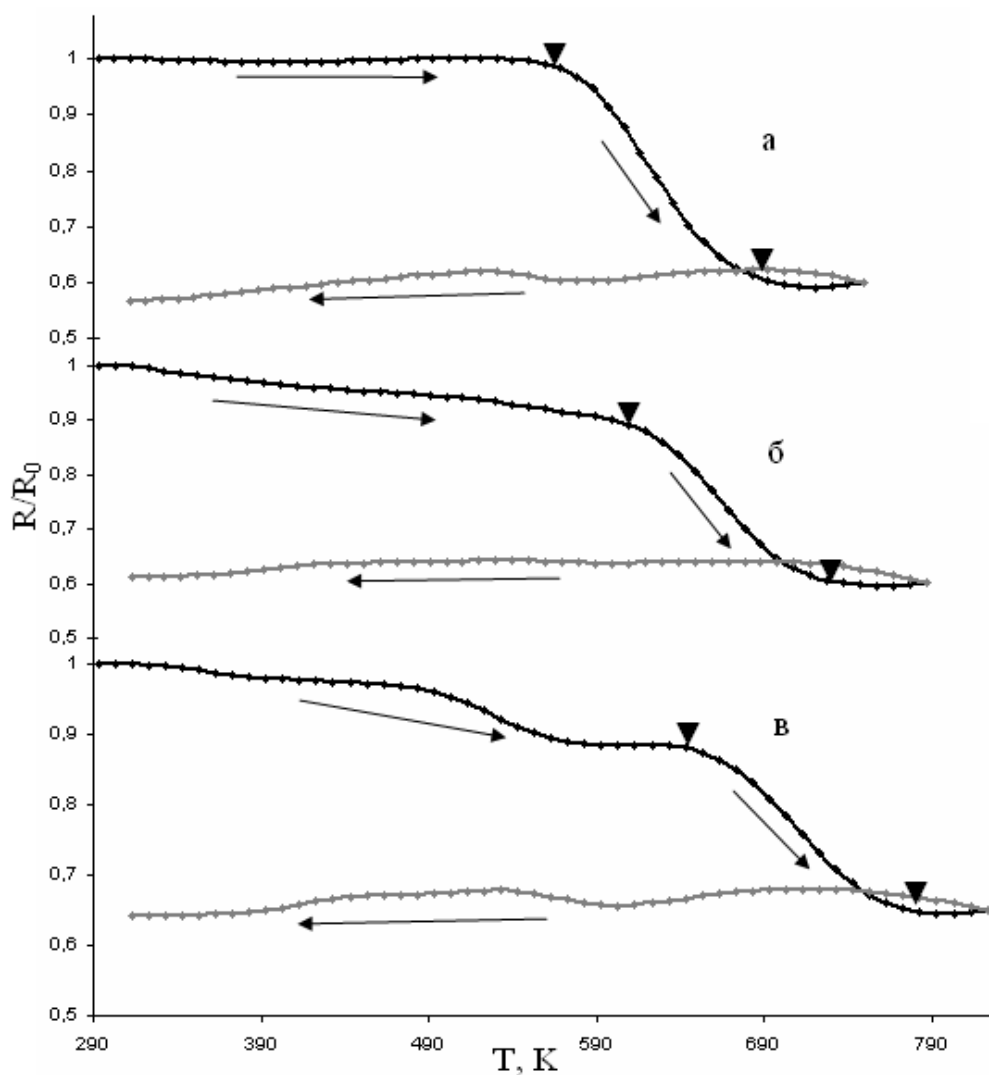


Рис.4.16. Температурная зависимость электросопротивления пленок $\text{Ni}_{45}\text{Bi}_{47}\text{W}_8$:
а) $v_1=0,075$ K/c; б) $v_2=0,15$ K/c; в) $v_3=0,3$ K/c

В результате исследований смещения температуры начала фазовых превращений с увеличением скорости нагрева пленок, проведен расчет энергии активации начала фазовых превращений (E_A) методом Киссенджера.

Высокий уровень энергии активации в пленках системы NiBi обуславливается в первую очередь значительной толщиной образца (1450 нм). В случае тройной системы NiBiW наблюдается несколько иная закономерность. Повышение содержания тугоплавкого компонента, а также увеличение энергии осаждающихся атомов со 100 до 200 эВ приводит к росту энергии активации практически в два раза (таблица 4.7).

Таблица 4.7.

Энергия активации начала фазовых переходов пленок NiBi и NiBiW

Состав пленок	$V_{\text{нагрева}}$ К/с	$T_{\text{начала}}, \text{ K}$	$T_{\text{конца}}, \text{ K}$	$E_A, \times 10^3 \text{ K}$
Ni ₄₉ Bi ₅₁	0,075	580	650	11,3
	0,15	620	710	
	0,3	630	720	
Ni ₄₅ Bi ₄₇ W ₈	0,075	590	700	6,8
	0,15	620	720	
	0,3	670	760	
Ni ₄₇ Bi ₄₅ W ₈	0,075	580	660	7,2
	0,15	620	710	
	0,3	660	740	
Ni ₄₃ Bi ₄₇ W ₁₀	0,075	630	690	12,5
	0,15	660	730	
	0,3	680	740	

В результате исследований магнитных свойств пленок NiBi и NiBiW с помощью вибромагнетометра в параллельном и перпендикулярном поле установлено, что изменение условий неравновесного осаждения и фазового состава пленок дает возможность получать лишь слабомагнитные материалы.

4.3. Структура и физические свойства пленок на основе несмешивающихся компонентов MoBi и FeBiMo

Для повышения температурной стабильности функциональных и защитных покрытий часто используются промежуточные (барьерные) добавки на основе элемента, не взаимодействующего с покрытием и препятствующим взаимной диффузии между покрытием и основой. Так легкоплавкий Bi не растворим с целым рядом тугоплавких элементов, таких как Mo.

Диаграмма состояния Mo – Bi является слабоизученной, в связи с трудностями синтеза данных компонентов. Растворимость Mo в Bi составляет ~0,03 ат% при 1283 К и ~0,003 ат% при 973 К. По данным исследований данной сис-

темы, при температуре вплоть до 1303 К растворимость Мо в жидком Вi ниже предела аналитического определения $\sim 0,0001$ % (по массе) Мо [119]. Взаимная растворимость в твердом состоянии обнаружена не была.

В настоящее время магнитоэлектрические материалы находят широкое применение в сенсорной технике, спинтронике, а также в устройствах хранения информации. Феррит висмута является хорошо изученным магнитоэлектриком с достаточно высокими температурами фазовых переходов и обладает магнитоэлектрическим эффектом при комнатной температуре, что обуславливает его возможное применение в спинтронике. В объемном феррите висмута возникает проблема утечки заряда в результате нестехиометрии и дефектов, что и ограничивает практическое применение этого материала в виде объемного кристалла. В системе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ легко возникают неравновесные состояния вследствие близости температур фазовых переходов. Получение тонких пленок позволяет качественно изменить свойства феррита висмута по сравнению со свойствами в объемном виде. Целью нашей работы являлось получение подобного пленочного материала легированного тугоплавким компонентом с целью повышения термической устойчивости пленок.

Объекты исследований, рассматриваемые в данном подразделе, представляют собой пленки Мо – 50ат%Вi и Fe – 18ат%Вi – 18ат%Мо полученные при идентичных условиях методом ионно-плазменного напыления (Табл. 4.8).

Таблица 4.8.

Условия получения пленок МоВi и FeВiМо

Состав пленок	d, нм	I_A , А	P_{Ar} , мПа	U, кВ	ϕ , эВ
$\text{Mo}_{50}\text{Bi}_{50}$	570	2	53	-2	100
$\text{Fe}_{64}\text{Bi}_{18}\text{Mo}_{18}$	260	2	53	-2	100

где U – напряжение мишени; I_A – ток анода; P_{Ar} – давление рабочего газа (Ar); d – толщина пленок; ϕ – кинетическая энергия осаждающихся атомов.

В исходных пленках МоВi, при помощи рентгенофазового анализа, обнаружены фазы Вi с ромбоэдрической решеткой, следов кубического Мо ($a =$

0,31473 нм) и оксидов: MoO_3 с орторомбической решеткой ($a = 0,392$; $b = 1,394$; $c = 0,366$ нм); и $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (Рис.4.17 а).

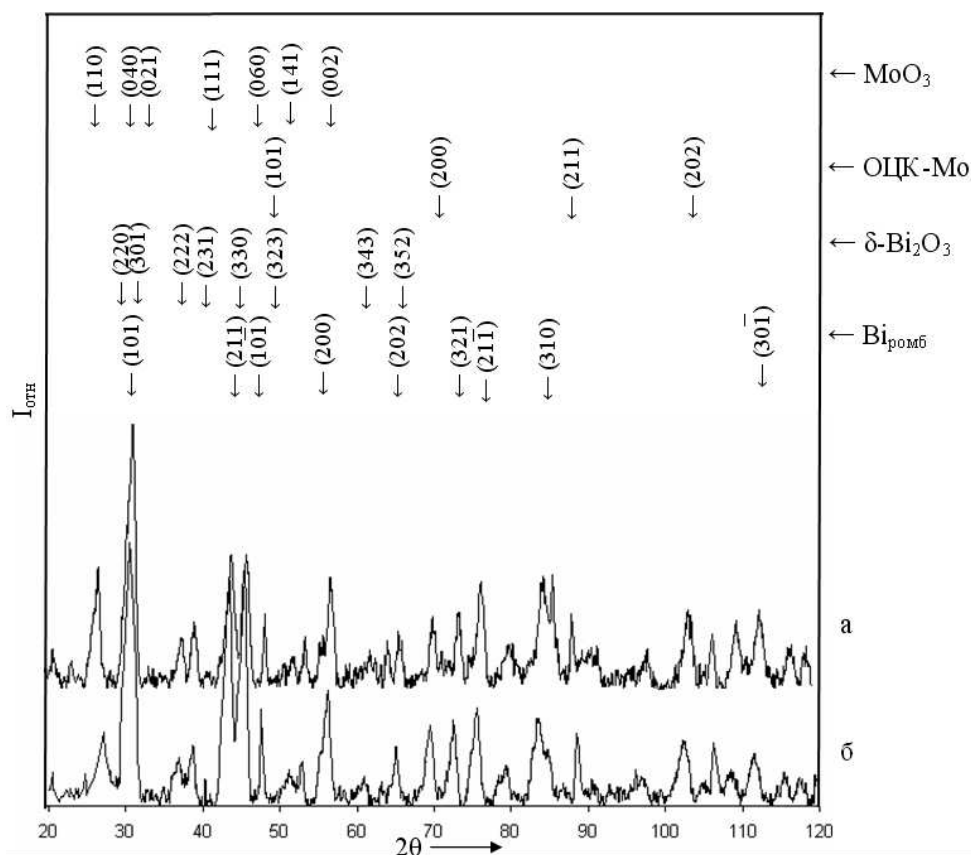


Рис.4.17. Фотометрированная рентгенограмма пленок MoBi: а) в исходном состоянии; б) после термообработки при 770 K

Термообработка пленок при ~ 770 K, превышающей температуру плавления Bi, приводит к переходу $\text{Mo}_{\text{cub}} \rightarrow \text{MoO}_3$. Размер области когерентного рассеяния фазы Bi при этом практически не меняется ($L \sim 6,2\text{-}6,5$ нм).

Пленки тройной системы FeBiMo в исходном состоянии представляют собой смесь фаз ромбоэдрического Bi ($L \sim 5,6$ нм), кубического Fe ($a = 0,3485$ нм), Mo также с кубической решеткой и его оксида MoO_3 .

Размер ОКР ромбоэдрического Bi после термообработки возрастает $L \sim 7$ нм. Также происходит образование фаз оксидов FeO с ромбоэдрической решеткой ($a = 0,2955$ нм) и $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, которая в отличие от пленок других систем, не была обнаружена в исходном состоянии (Рис.4.18).

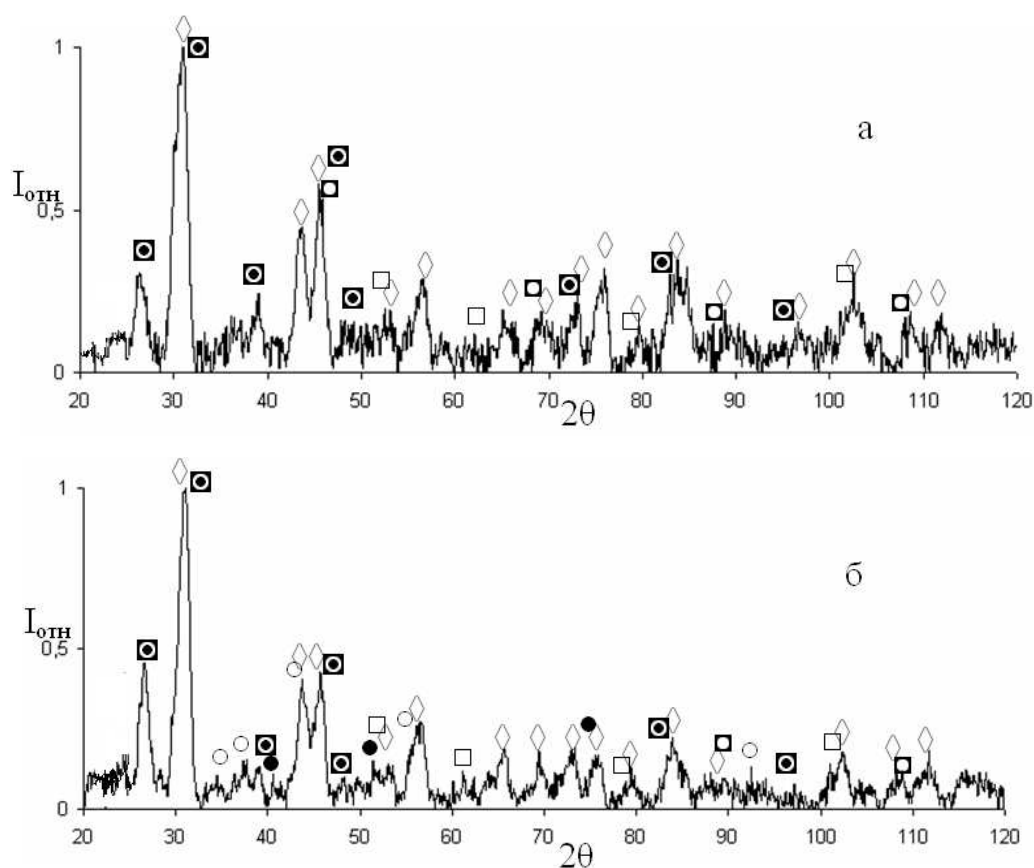


Рис.4.18. Фотометрированная рентгенограмма пленок $\text{Fe}_{64}\text{Bi}_{18}\text{Mo}_{18}$: а) в исходном состоянии; б) после термообработки при 770 К. Где $\diamond$ – ромбоэдрический Bi; $\square$ – кубический Fe; $\blacksquare$ – кубический Mo; $\bullet$ – FeO; $\circ$ – Bi_2O_3 ; $\blacksquare$ – MoO_3

Исследование температурной зависимости электросопротивления показало, что для пленок и двойной и тройной системы кривые нагрева характеризуются тремя основными участками: на первом участке (от T_k до ~ 550 К) происходит плавное понижение электросопротивления с ростом температуры; на втором участке в результате фазовых переходов $\text{Mo}_{\text{cub}} \rightarrow \text{MoO}_3$ и плавлением Bi происходит более резкое падение сопротивления в относительно коротком температурном интервале ~ 480 - 610 К; третий участок характеризуется плавным изменением электросопротивления вплоть до температуры ~ 800 К (Рис. 4.19, 4.20).

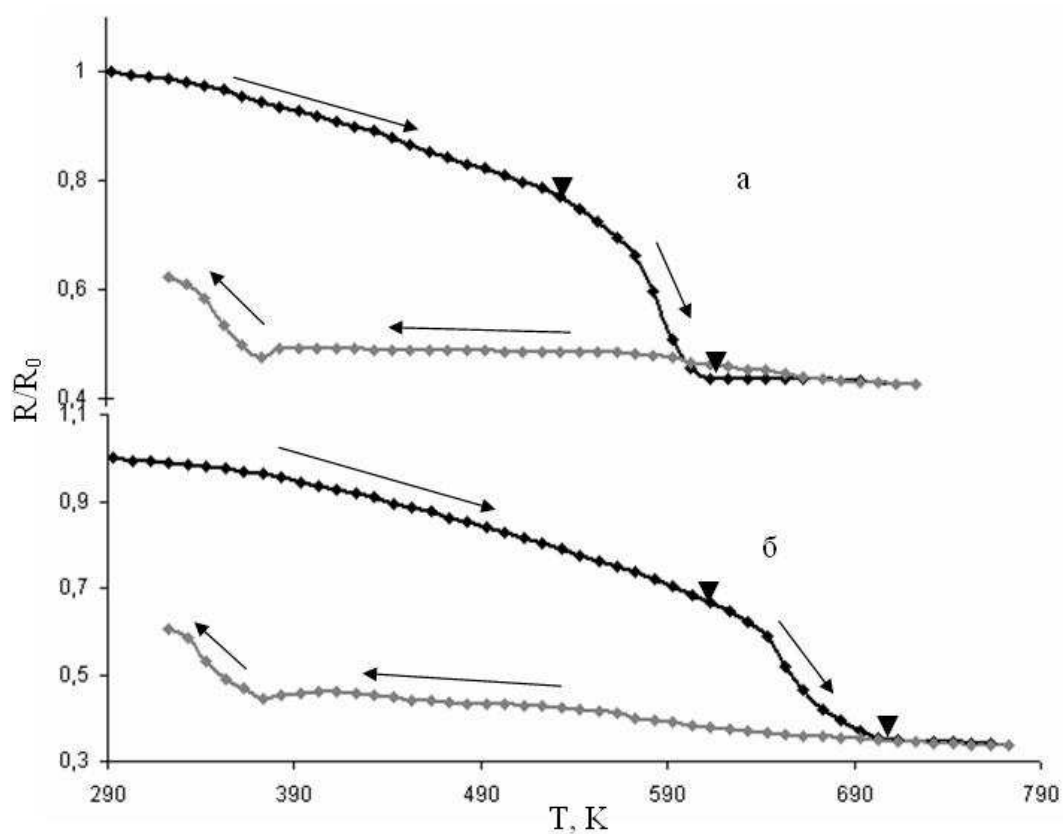


Рис.4.19. Температурная зависимость электросопротивления пленок MoBi: а) $v_1=0,075$ K/c; б) $v_2=0,3$ K/c

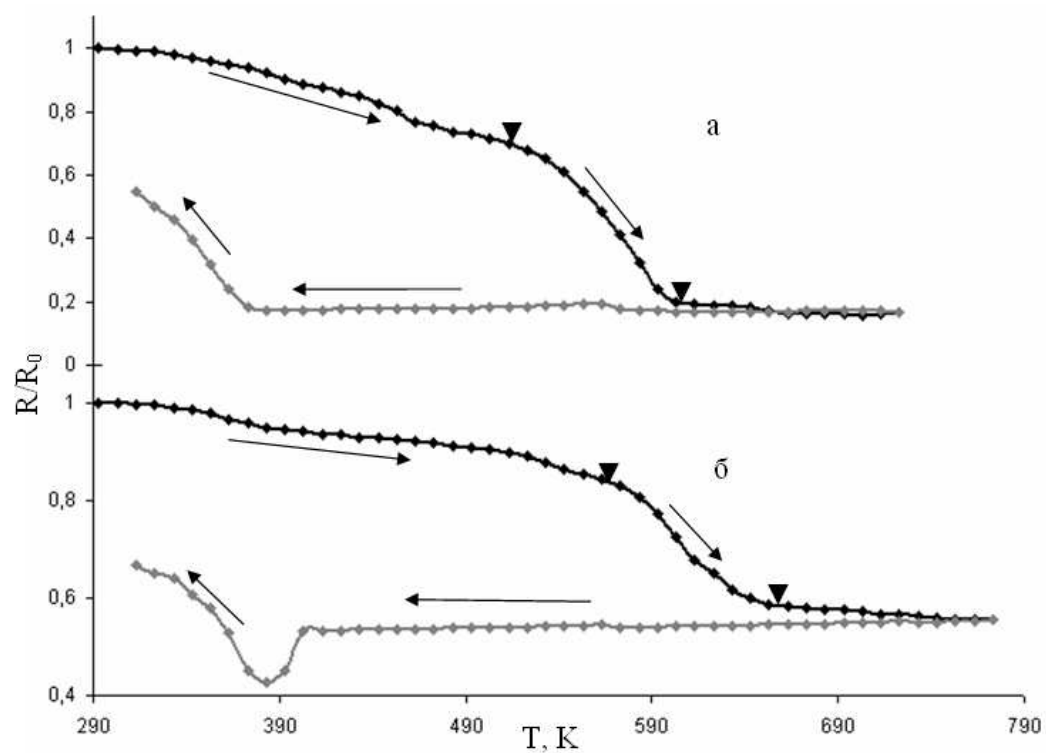


Рис.4.20. Температурная зависимость электросопротивления пленок FeBiMo: а) $v_1=0,075$ K/c; б) $v_2=0,15$ K/c

Следует отметить, что для пленок ViMo и FeViMo температура фазового перехода Vi в твердое состояние принимает самое низкое значение среди всех рассмотренных Vi -содержащих систем ~ 380 К при 480 К для пленок Vi . Такая разница температур фазовых переходов, вероятно, связана с взаимодействием подплавленного Vi и фазы $\delta\text{-Vi}_2\text{O}_3$, находящейся в тугоплавкой матрице Mo . [132, 120].

Анализ смещения температуры начала фазовых превращений с увеличением скорости нагрева пленок позволил провести расчет энергии активации фазовых переходов (E_A) (Табл. 4.9).

Таблица 4.9.

Температура и энергия активации фазовых переходов пленок MoVi и FeViMo

Состав пленок	$V_{\text{нагрева}}$ К/с	$T_{\text{начала}}, \text{ К}$	$T_{\text{конца}}, \text{ К}$	$E_A, \times 10^3 \text{ К}$
$\text{Mo}_{50}\text{Vi}_{50}$	0,075	540	610	5,7
	0,15	580	640	
	0,3	630	690	
$\text{Fe}_{64}\text{Vi}_{18}\text{Mo}_{18}$	0,075	530	600	11
	0,15	570	640	
	0,3	590	670	

Значения энергии активации для несмешивающейся системы MoVi уменьшается по сравнению с пленками, полученными из однокомпонентных мишеней, что связано со значительной степенью метастабильности состояния, в котором находится пленка [132]. Однако наличие дополнительного компонента, взаимодействующего как с Vi так и с Mo , приводит к значительному росту энергии активации и стабилизации структуры пленок FeViMo .

Исследование магнитных свойств пленок MoVi с помощью вибромагнетометра в параллельном и перпендикулярном поле, как и ожидалось, показали проявление магнитомягких характеристик. Гистерезисные свойства пленок системы FeViMo проявляются только после термообработки при 770 К, что связа-

но с перестройкой доменной структуры ферромагнитного Fe. Коэрцитивная сила при этом достигает $H_c \sim 16$ кА/м. (Рис. 4.21).

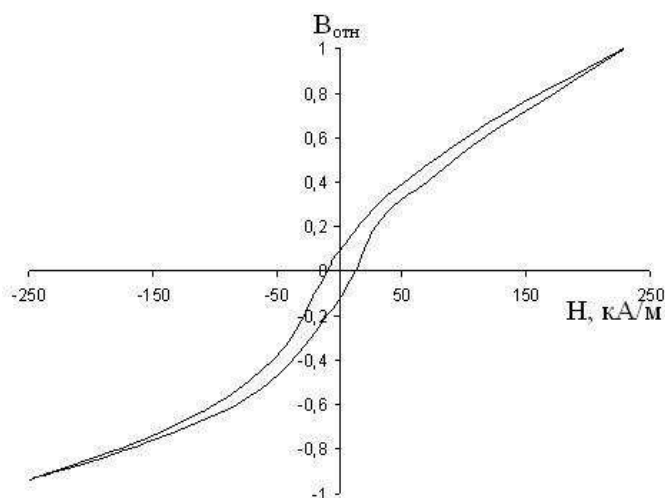


Рис.4.21. Кривые намагничивания-размагничивания пленок FeBiMo в параллельном поле после термообработки при 773 К

4.4. Физические свойства неравновесных пленочных структур FePt и FeBiPt

Одним из способов значительного повышения коэрцитивной силы и магнитной энергии материалов может служить измельчение доменной структуры и создание тонких диамагнитных прослоек между доменами. Значительное число работ посвящено изучению влияния на физические свойства Fe диамагнитных добавок, которые практически не смешиваются с железом даже в жидком состоянии.

В следующей части работы изложены результаты исследований неравновесных пленочных структур системы FePt, известной из литературных источников своими магнитными свойствами, а также влияние на эту систему легкоплавкого диамагнитного Bi.

Объектами исследования в данной работе были пленки системы FePt следующих составов (ат.%): $\text{Fe}_{89}\text{Pt}_{11}$; $\text{Fe}_{79}\text{Pt}_{21}$; $\text{Fe}_{69}\text{Pt}_{31}$; $\text{Fe}_{61}\text{Pt}_{39}$; $\text{Pt}_{71}\text{Fe}_{29}$; $\text{Pt}_{81}\text{Fe}_{19}$; $\text{Pt}_{89}\text{Fe}_{11}$.

Результаты рентгеноструктурного анализа полученных пленок в исходном и термообработанном состояниях представлены в таблице 4.10.

Таблица 4.10.

Фазовый состав свеженапыленных и термообработанных пленок Fe-Pt

Состав, (ат.%)	Фазовый состав пленок		
	Время выдержки	Исходное состояние	После нагрева
$\text{Fe}_{89}\text{Pt}_{11}$	2,5 года	АФ-1 ($L=3,4$ нм) ОЦК FePt ($a=0,372$ нм)	813 К ОЦК FePt ($a=0,372$ нм) 873 К ОЦК FePt ($a=0,372$ нм) 893 К ОЦК FePt ($a=0,372$ нм) 903 К ОЦК FePt ($a=0,372$ нм)
$\text{Fe}_{79}\text{Pt}_{21}$	1 месяц	АФ-1 ($L=1,2$ нм) АФ-1 ($L=2,5$ нм)+следы γ -Fe ($a=0,355$ нм)	903 К ОЦК FePt ($a=0,376$ нм) 903 К ОЦК FePt ($a=0,376$ нм)
	4 месяца	АФ-1 ($L=3,6$ нм) +следы γ -Fe ($a=0,355$ нм)	523 К ОЦК FePt ($a=0,381$ нм) 683 К ОЦК FePt ($a=0,381$ нм) 753 К ОЦК FePt ($a=0,377$ нм) 903 К ОЦК FePt ($a=0,376$ нм)
	2,5 года	ОЦК FePt ($a=0,379$ нм)	903 К ОЦК FePt ($a=0,376$ нм)
$\text{Fe}_{69}\text{Pt}_{31}$	2,5 года	АФ-1 ($L=3,97$ нм) + АФ-2 ($L=2,07$ нм)	903 К ОЦК FePt ($a=0,379$ нм)
$\text{Fe}_{29}\text{Pt}_{71}$	4 месяца	Pt ($a=0,392$ нм)	903 К Pt ($a=0,392$ нм)

где: АФ-1 – аморфная фаза на базе FePt, АФ-2 – рентгеноаморфная фаза на базе γ -Fe; L – размер области когерентного рассеяния.

В пленках $\text{Fe}_{89}\text{Pt}_{11}$ в свеженапыленном состоянии наблюдалась аморфная фаза с размером области когерентного рассеивания $\sim 3,4$ нм. После термообработки (нагрев и охлаждение в вакууме) до температуры ~ 903 К аморфная фаза

превращается в ОЦК FePt с периодом решетки $a = 0,372$ нм. После долговременной выдержки свеженапыленных пленок в течение 2 лет проводились термообработки для изучения кинетики фазового перехода. После нагрева до 813 К период решетки ОЦК-фазы FePt составлял $a = 0,372$ нм. Следующая термообработка проводилась при температуре 853 К, что не привело к заметному изменению периода решетки.

Еще одна термообработка до 893 К показала, что период ОЦК-фазы FePt не изменился ($a = 0,372$ нм). Это связано с тем, что аморфная фаза за два года выдержки при комнатной температуре превратилась в кристаллическую.

В свеженапыленной пленке состава $\text{Fe}_{79}\text{Pt}_{21}$ так же, как и в пленке состава $\text{Fe}_{89}\text{Pt}_{11}$, наблюдалась аморфная фаза с размером области когерентного рассеивания $\sim 3,6$ нм. Следует отметить, что данные пленки изучали через четыре месяца после напыления. Для изучения структурной релаксации пленок со временем проводили повторное напыление при том же режиме и при уменьшенном давлении плазмообразующего газа (8 мПа), что повышало энергию осаждаемых атомов и снижало скорость напыления со 149 до 91 нм/с.

В пленке состава $\text{Fe}_{79}\text{Pt}_{21}$, которая подвергалась термообработке (нагрев и охлаждение в вакууме) до температуры 523 К, наблюдали ОЦК FePt с периодом решетки $a = 0,381$ нм. Нагрев до температуры 853 К уменьшил период до $a = 0,377$ нм, а при нагреве до 903 К изменил период решетки FePt до $a = 0,376$ нм.

Для пленки $\text{Fe}_{69}\text{Pt}_{31}$ в исходном состоянии наблюдалось две аморфных фазы: АФ-1 с размером ОКР $L = 1,93$ нм, и фазу АФ-2 с $L = 1,9$ нм. Положение размытого максимума АФ-1 отвечает положению максимума ОЦК FePt, а положение размытого максимума АФ-2 отвечает положению максимума $\gamma\text{-Fe}$. Доля фаз в пленке данного состава составляет $\sim 70\%$ АФ-1, и $\sim 30\%$ АФ-2. После нагрева до 903 К появляется ОЦК FePt с периодом $a = 0,379$ нм. Рентгеноструктурный анализ (через два года после напыления) исходной пленки показал, что размеры ОКР фаз изменились $L_{\text{АФ-1}} = 3,97$ нм, а $L_{\text{АФ-2}} = 2,07$ нм, причем доля фаз

также изменилась - до 60% АФ-1, и 40% АФ-2. Это означает, что для АФ-1 продолжается процесс кристаллизации [133].

Для изучения характера структурной релаксации пленок использовали пленки состава $\text{Fe}_{79}\text{Pt}_{21}$. Сравнивались параметры тонкой структуры после долговременной выдержки свеженапыленных пленок в течение 2 лет со свеженапыленными пленками, полученных при разных режимах напыления. Со временем при комнатной температуре в пленках $\text{Fe}_{79}\text{Pt}_{21}$ происходит кристаллизация – в аморфной фазе появляются следы метастабильной для этих условий ГЦК γ -Fe с почти равновесным периодом, $a = 0,355$ нм ($a_{\text{таб}} = 0,356$ нм). Более длительные выдержки приводят к распаду АФ и появлению фазы FePt с периодом решетки $a = 0,379$ нм.

В пленке $\text{Fe}_{29}\text{Pt}_{71}$, структура которой представлена на рис. 4.22, как показывают электронографические и рентгеновские исследования, в исходном состоянии формируется пересыщенный твердый раствор на основе Pt.

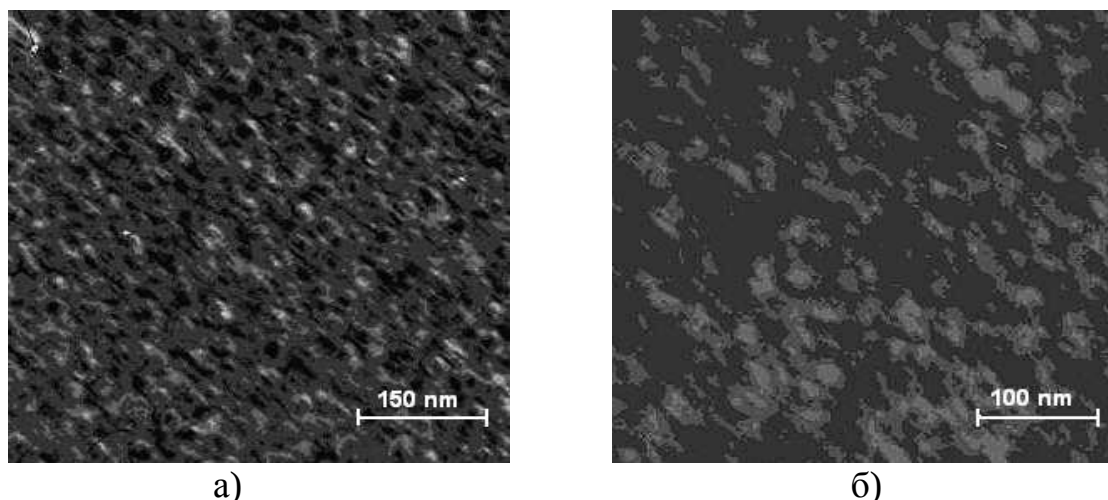


Рис. 4.22. Структура пленок $\text{Fe}_{29}\text{Pt}_{71}$: а) в исходном состоянии; б) после термообработки

Структура полученных пленок состава $\text{Fe}_{19}\text{Pt}_{81}$ в исходном состоянии представляет дисперсный твердый раствор на основе Pt (рис. 4.23). После термообработки на электроннограммах и рентгенограммах наблюдается уширение линий, что может быть связано с появлением внутренних напряжений из-за выделений интерметаллидов.

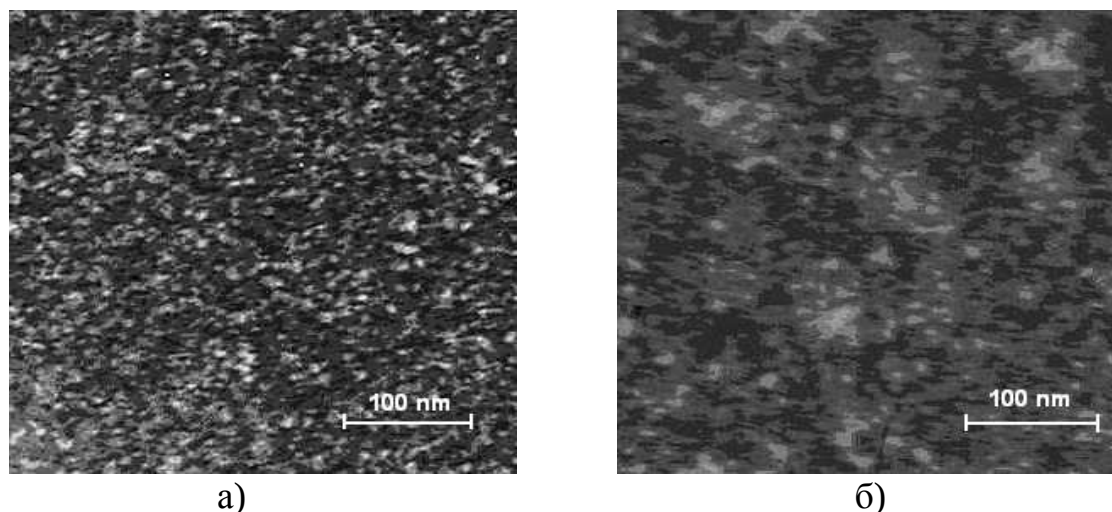


Рис. 4.23. Электроннограммы и структура пленок $\text{Pt}_{81}\text{Fe}_{19}$: а) в исходном состоянии; б) после термообработки

Электрические характеристики сплавов (электрическое сопротивление, температурный коэффициент сопротивления) являются наиболее структурно-чувствительными и указывают на состояние вещества. Для всех пленок были определены температурные коэффициенты сопротивления (ТКС), значения которых лежат в интервале $(5-15) \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. Термическая стабильность пленок исследовалась с помощью записи температурной зависимости электросопротивления в вакууме при постоянной скорости нагрева. Все температурные зависимости характеризуются тремя участками.

Так для пленок $\text{Fe}_{89}\text{Pt}_{11}$ первый участок характеризуется обратимым изменением электросопротивления, это свидетельствует о том, что в интервале температур от 293 К до 760 К никаких фазовых изменений не происходит и структура образца остается стабильной (Рис. 4.24).

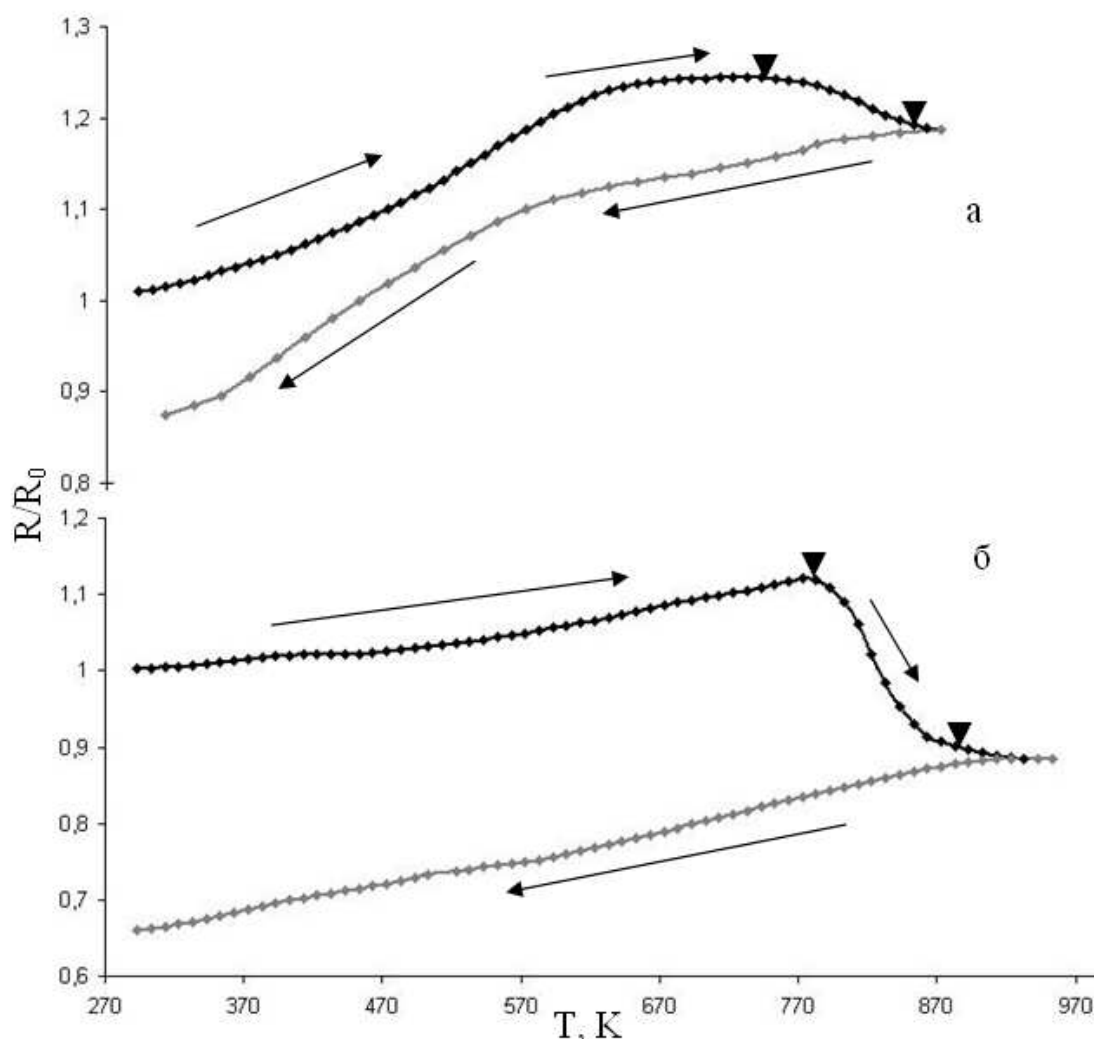


Рис.4.24. Зависимости относительного электросопротивления пленок: а) $\text{Fe}_{79}\text{Pt}_{21}$; б) $\text{Fe}_{11}\text{Pt}_{89}$

Второй участок характеризуется необратимым уменьшением электросопротивления в интервале температур от 760 К до 860 К, что свидетельствует о фазовых превращениях и об изменении структуры пленки. Третий участок характеризуется обратимым уменьшением электросопротивления при охлаждении от 973 К до 293 К.

Вибромагнетометрические исследования свеженапыленных и термообработанных пленок Fe–Pt проводились на образцах при направлении внешнего поля параллельно и перпендикулярно плоскости пленки. Результаты приведены в таблице 4.11. Как видно, термообработка пленок приводит к значительному росту коэрцитивной силы и изменению остаточной индукции, приведенной в условных единицах с учетом массы и толщины образца.

Результаты анализа кривых размагничивания пленок Fe–Pt

Внешнее поле параллельно пленке							
Состав	Состояние	H_c , кА/м	B_r , (усл.ед.)	B_s , (усл.ед.)	d , нм	ρ , г/см ³	m , мкг
Fe ₈₉ Pt ₁₁	исх.	5	0,52	1,39	453	9,36	72,5
	т.о.	14	0,28	0,54			52,6
Fe ₇₉ Pt ₂₁	исх.	6	0,39	1,17	425,4	10,72	109,4
	т.о.	20	1,32	1,48			71,3
Fe ₆₉ Pt ₃₁	исх.	0,8	2,54	3,52	321,8	12,09	35,7
	т.о.	1,8	1,22	1,48			75,2
Fe	т.о.	1,0	4,1	5,85	80	7,86	39,6
Внешнее поле перпендикулярно пленке							
Состав	Состояние	H_c , кА/м	B_r , (усл.ед.)	B_s , (усл.ед.)	d , нм	ρ , г/см ³	m , мкг
Fe ₆₉ Pt ₃₁	т.о.	11	0,78	0,99	321,8	12,09	75,2
Fe	т.о.	37	0,8	4,8	80	7,86	39,6

Исследование образцов системы FeBiPt проводилось над пленками составов Fe₇₁Pt₂₀Bi₉ и Fe₆₄Pt₂₀Bi₁₆, с толщинами $d=130-150$ нм, полученными методом модернизированного трехэлектродного ионно-плазменного напыления при идентичных условиях осаждения [134].

Рентгенофазовый анализ пленок показал, что независимо от состава, в исходных образцах формируется смесь фаз нанокристаллического Bi, Pt с кубической решеткой ($a = 0,3878$ нм), оксида FeO₂ с орторомбической решеткой ($a = 0,4605$; $b = 0,9959$; $c = 0,3023$ нм) и промежуточной фазы FePt с тетрагональной решеткой ($a = 0,2724$; $c = 0,372$ нм).

Термообработка пленок при температуре 773 К приводит к образованию оксида Fe₃O₄ с кубической решеткой ($a = 0,8397$ нм) (Рис. 4.25 б). Расчет размеров областей когерентного рассеяния показал, что термообработка не приводит к заметному росту зерен промежуточной фазы FePt ($L \sim 4,1$ нм).

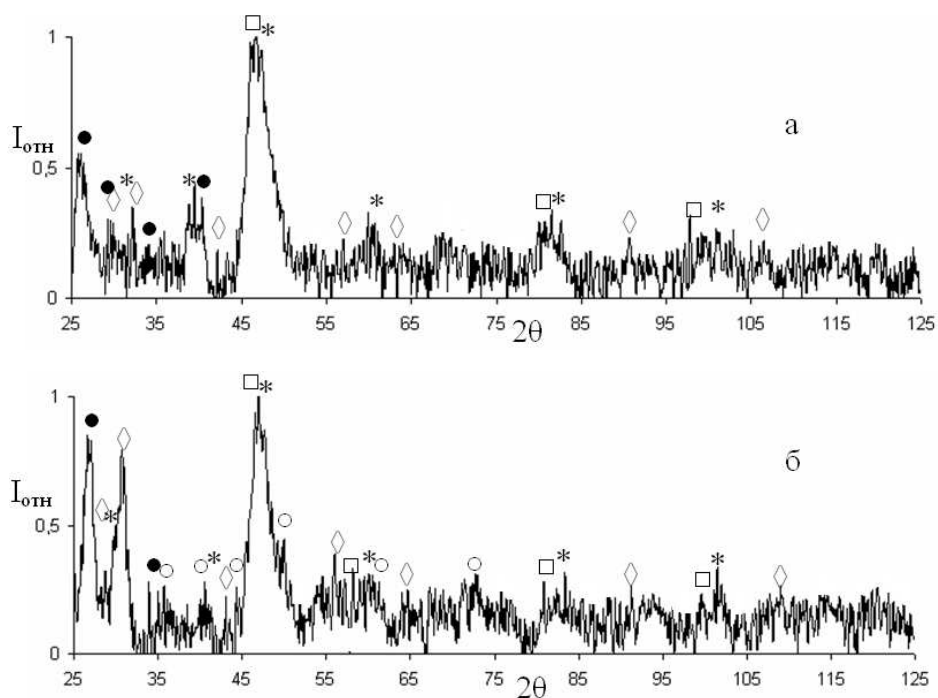


Рис.4.25. Фотометрированная рентгенограмма пленок $\text{Fe}_{20}\text{Bi}_{71}\text{Pt}_9$: а) в исходном состоянии; б) после термообработки при 773 К. Где $\diamond$ – ромбоэдрический Bi; $\square$ – Pt; * – FePt; $\bullet$ – FeO_2 ; $\circ$ – Fe_3O_4

Характерные кривые температурной зависимости электросопротивления пленок $\text{Fe}_{20}\text{Bi}_{71}\text{Pt}_9$ представлены на рисунке 4.26.

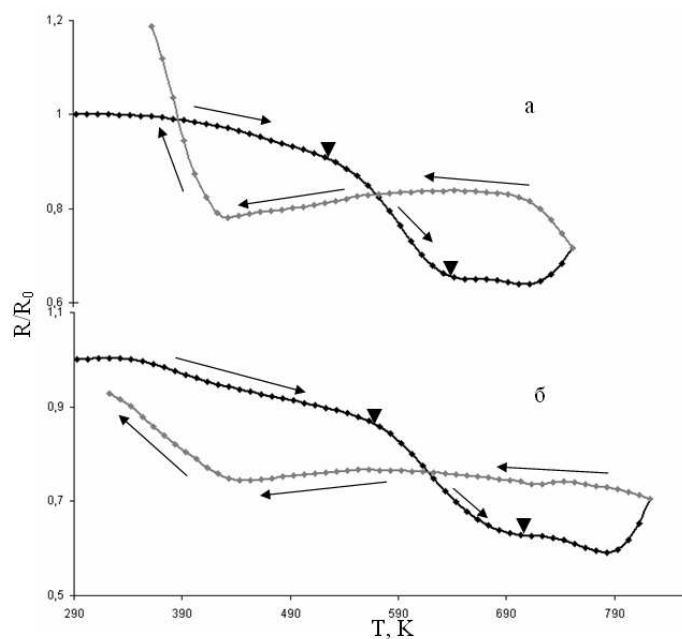


Рис.4.26. Температурная зависимость электросопротивления пленок $\text{Fe}_{20}\text{Bi}_{71}\text{Pt}_9$: а) $v_1=0,075$ К/с; б) $v_2=0,3$ К/с

В отличие от пленок системы FePt, где на первом этапе нагрева электросопротивление возрастало, с добавлением Bi электросопротивление в интервале 293 – 540 К спадает с ростом температуры (Рис. 4.26 а). Фазовый переход, связанный с плавлением Bi, происходит в интервале температур 540 – 670 К, что сопровождается более резким падением электросопротивления. В процессе охлаждения пленок, скачек электросопротивления, связанный с кристаллизацией жидкого Bi, наблюдается при температуре ~ 420 К ($E_A \sim 9 \times 10^3$ К). Причем увеличение электросопротивления при переходе $Bi_{ж} \rightarrow Bi_{ТВ}$ для пленок данной системы происходит более плавно, чем для ранее исследованных Bi-содержащих образцов, что наиболее хорошо отображено на рисунке 4.26 б.

Выводы к разделу 4

Методами рентгеноструктурного анализа, электронной микроскопии, построения температурной зависимости электросопротивления и магнитных кривых проведен анализ структуры и физических свойств образцов двойных: MnBi; MnCr; NiBi; MoBi; FePt, и тройных систем: MnBiCr; NiBiW; FeBiMo; FeBiPt. В результате следует отметить, что:

1) Определено влияние неравновесных условий ионно-плазменного напыления, а также добавление барьерных компонентов (Cr, W, Mo) на температурную устойчивость пленочных образцов. Установлена закономерность роста энергии активации начала фазовых переходов в 2-3 раза с увеличением энергии осаждающихся атомов с 20 до 100 эВ.

2) Установлено, что проявление гистерезисных свойств в напыленных пленках системы MnBi обусловлено не низкотемпературной промежуточной фазой α -MnBi, как в ЗЖС-образцах ($H_c \sim 10 - 400$ кА/м), а формированием α -фазы Bi_2O_3 ($H_c \sim 2 - 32$ кА/м).

3) Для ЗЖС-образцов системы MnBi зафиксирована микроструктура (наночастицы ферромагнитной фазы и окружающая диамагнитная прослойка)

способствующая достижению высоких магнитотвердых характеристик, которые обусловлены существенным затруднением в свежезакаленной структуре процессов перемагничивания ферромагнитных доменов α -MnBi.

4) Установлено, что термообработка пленок FePt при 770 K приводит к заметному увеличению коэрцитивной силы с 5 до ~ 15 кА/м. В случае тройной системы FeBiPt диамагнитная матрица Bi препятствует перемагничиванию доменов ферромагнитной промежуточной фазы FePt, что приводит к увеличению коэрцитивной силы до 25 кА/м.

5) В пленках BiMo и FeBiMo зафиксировано самое значительное смещение температура фазового перехода Bi в твердое состояние среди всех рассмотренных Bi-содержащих систем ~ 380 K при 480 K для пленок Bi. Такая разница температур фазовых переходов, вероятно, связана с взаимодействием подплавленного Bi и фазы δ -Bi₂O₃, находящейся в тугоплавкой матрице Mo.

РАЗДЕЛ 5

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КВАЗИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ Al

Уникальные свойства квазикристаллов: низкая электро- и теплопроводность, высокая прочность, твердость, коррозионная стойкость, а также редкие оптические и магнитные свойства, обуславливают высокий интерес к их всестороннему исследованию [135]. Квазикристаллы, полученные при больших скоростях кристаллизации расплавов, очень часто находятся в метастабильном состоянии, однако при определенном химическом составе могут образовываться термодинамически стойкие квазикристаллы. С практической точки зрения большой интерес представляют тройные сплавы систем Al-Cu-Fe, Al-Co-Cu, Al-Co-Ni.

Сверхвысокие скорости охлаждения достигались при использовании модернизированного метода трехэлектродного ионно-плазменного напыления, который обеспечивает высокую кинетическую энергию осаждающихся атомов и позволяет получать сверхнеравновесные состояния структуры вещества [61]. Значения скорости охлаждения, для данного метода, связаны со временем релаксации индивидуального атома на подложке, в этом случае фактически, происходит «закалка из газовой фазы» [87].

Объектами исследования были пленки $\text{Al}_{60}\text{Cu}_{28}\text{Fe}_{12}$, $\text{Al}_{67}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{13}$, $\text{Al}_{66}\text{Cu}_{18}\text{Co}_{16}$, $\text{Al}_{69}\text{Ni}_{15}\text{Co}_{16}$, полученные модернизированным методом ионно-плазменного напыления.

5.1. Структура и физические свойства пленок AlCuCo и AlNiCo

Структура объемных сплавов Al-Cu-Co и Al-Ni-Co представляет собой квазикристаллическую декагональную D-фазу, которая кристаллизуется в виде столбчатых дендритов. Их рост происходит преимущественно в направлении,

параллельном оси симметрии 10-го порядка. Вдоль этого направления кристаллы квазикристаллической D-фазы, как и обычные кристаллы, имеют периодический порядок в расположении атомов. В плоскости, перпендикулярной продольной оси дендрита, устанавливается квазипериодический порядок. Такая кристаллическая структура характерна для двумерных квазикристаллов. Это обуславливает уникальную морфологию D-фазы, которая в поперечном сечении имеет вид пяти дендритных ветвей, которые выходят из центра дендрита.

В таблице 5.1 представлены основные параметры осаждения пленок квазикристаллических систем.

Таблица 5.1.

Условия получения пленок AlCuCo и AlNiCo

Состав пленок	I_A , А	P_{Ar} , мПа	U, кВ	ϕ , эВ
$Al_{66}Cu_{18}Co_{16}$	2	53	-2	100
$Al_{69}Ni_{15}Co_{16}$	2	53	-2	100

где U – напряжение мишени; I_A – ток анода; P_{Ar} - давление рабочего газа (Ar); ϕ - кинетическая энергия осаждающихся атомов.

Рентгенофазовый анализ и оценка размеров (L) областей когерентного рассеяния (ОКР) по формуле Селякова-Шеррера показали, что в исходном состоянии присутствуют рентгено-аморфная фаза и следы квазикристаллической фазы. После термообработки пленок происходит сужение интерференционных линий в результате снятия напряжений. Практически полностью исчезают признаки аморфных фаз.

В результате термообработки происходит заметный сдвиг в положении линий, который свидетельствует о перестройке химического состава отмеченной D-фазы, и диффузном перераспределении компонентов между ней и матрицей сплава (рис. 5.1 а-г).

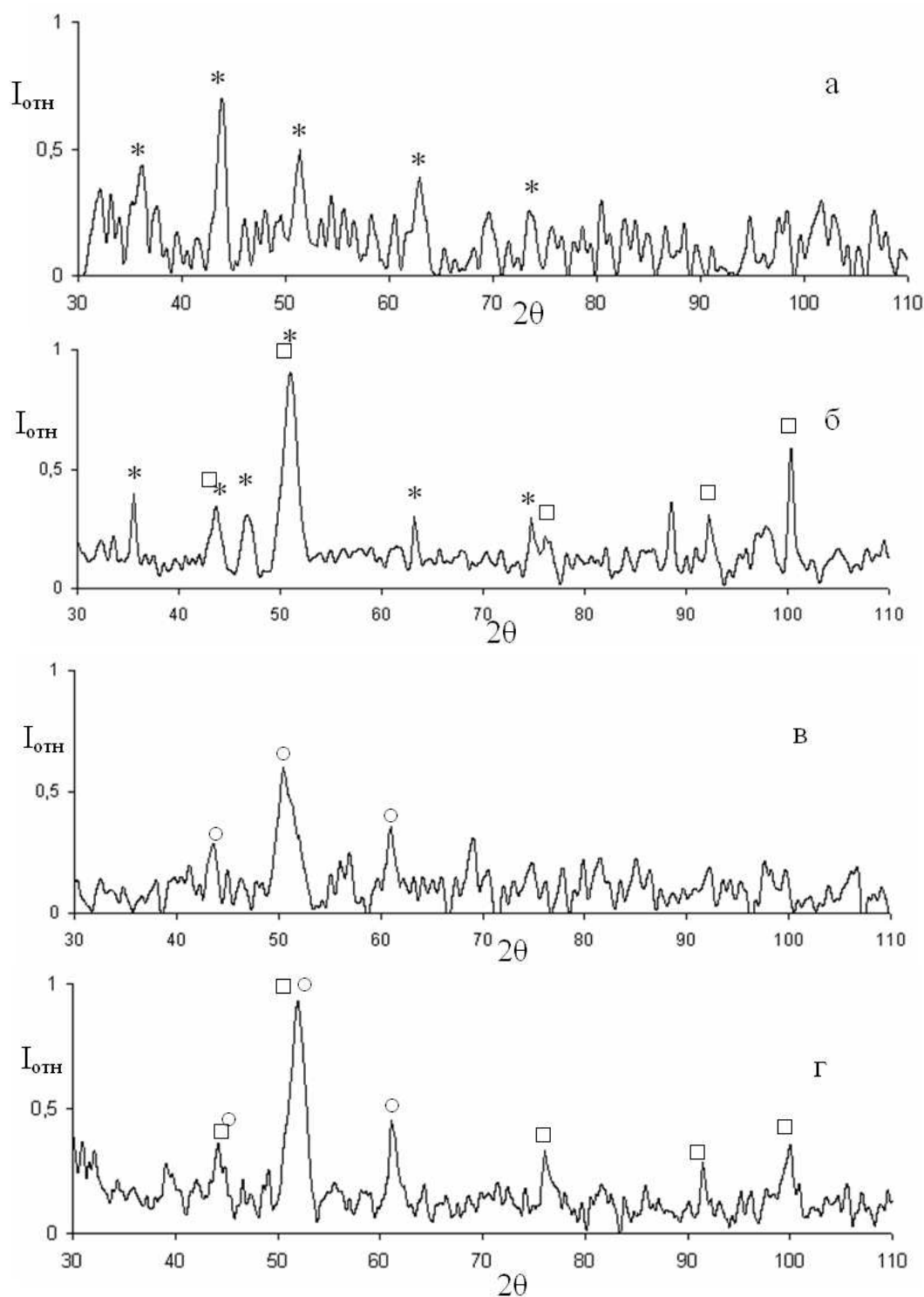


Рис.5.1. Фотометрированная рентгенограмма пленок: а) AlCuCo в исходном состоянии; б) AlCuCo после термообработки при 920 К; в) AlNiCo в исходном состоянии; г) AlNiCo после термообработки при 920 К. Где: * – квазикристаллическая фаза AlCuCo, ○ – квазикристаллическая фаза AlNiCo, □ – фаза кубического Al.

Расчет размеров ОКР показал двукратное увеличение после термообработки от ~ 3 до 6 нм. Кроме того, формируется фаза Al с кубической решеткой ($a = 0,40494$ нм).

Исследование температурной зависимости электросопротивления пленочных образцов позволил выявить температуры, при которых электрическое сопротивление существенным образом изменяет свою величину. Подобное поведение образцов, как правило, свидетельствует о наличии структурных изменений при данной температуре.

На рисунке 5.2 показаны характерные кривые температурной зависимости электросопротивления для пленок Al-Co-Cu при различных скоростях нагрева.

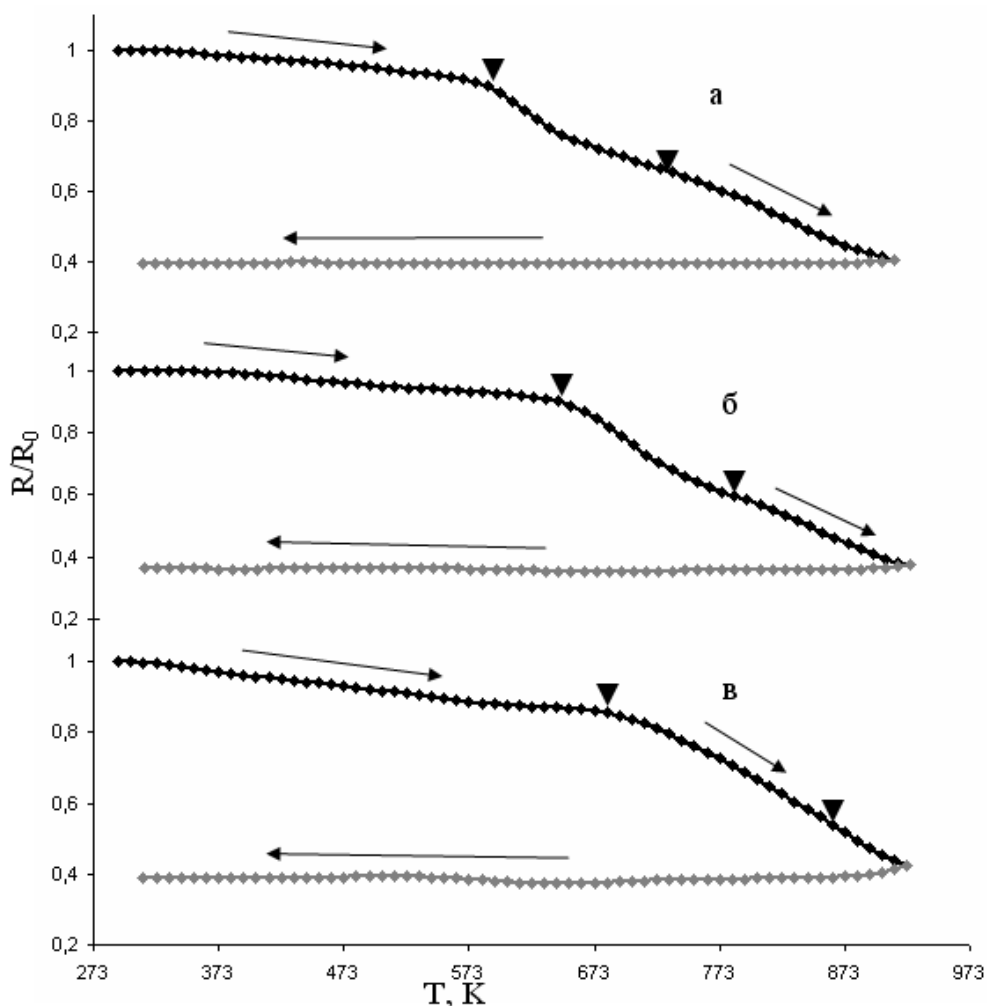


Рис.5.2. Температурная зависимость сопротивления пленок Al-Co-Cu: а) $v_1=0,075$ K/c; б) $v_2=0,15$ K/c; в) $v_3=0,3$ K/c

Так, для пленок Al-Co-Cu участок в интервале температур от 290 до 620 К характеризуется незначительным обратимым изменением электросопротивления. Это свидетельствует о том, что в этом интервале никаких фазовых превращений не происходит и структура образца остается стабильной. Участок в интервале температур от 620 до 720 К характеризуется необратимым изменением электросопротивления, которое свидетельствует о фазовых преобразованиях и об изменении структуры пленки, а именно об увеличении относительного количества металлической фазы. Энергия активации происходящих фазовых переходов, рассчитанная методом Киссенджера составляет $\sim 4.1 \times 10^3$ К. Пленки Al-Co-Ni также характеризуются незначительным изменением электросопротивления до 670 К (Рис. 5.3). Эти пленки похожи и по характеру фазовых переходов $E_A \sim 13.4 \times 10^3$ К.

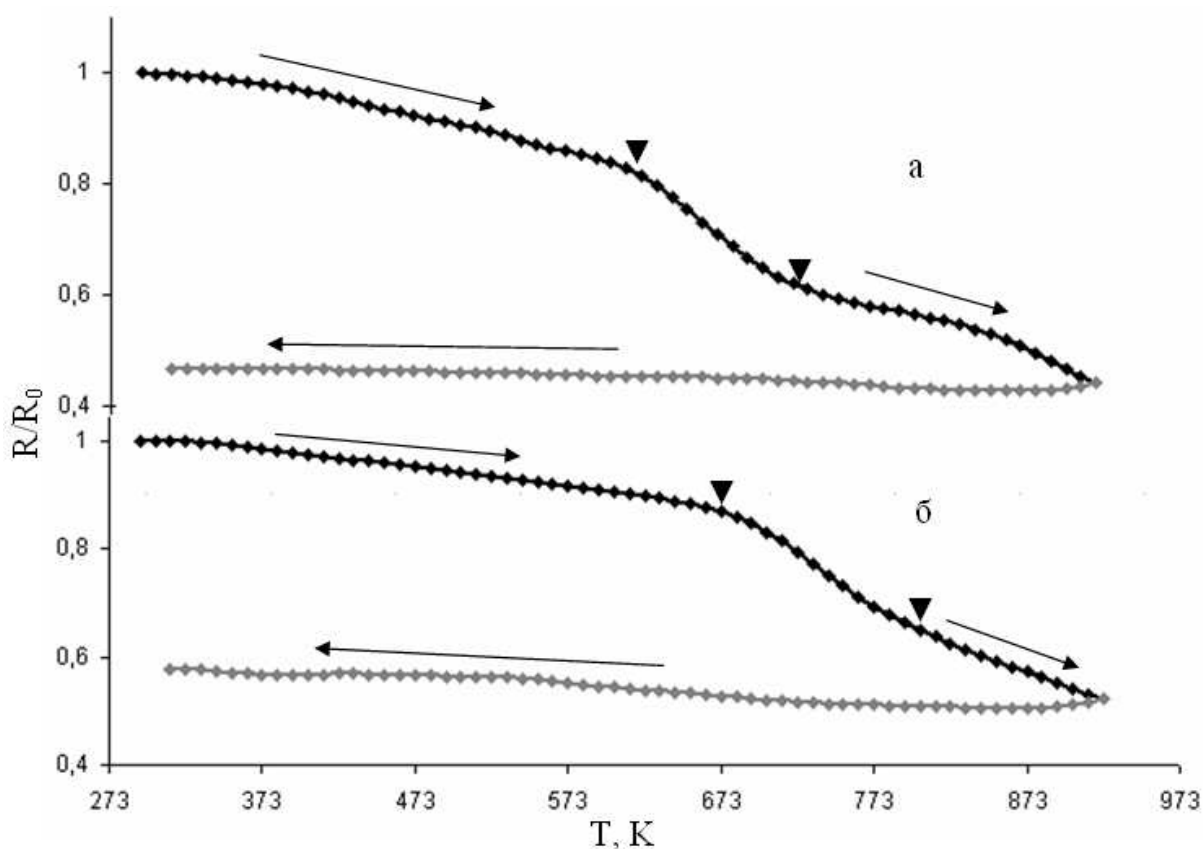


Рис.5.3. Температурная зависимость сопротивления пленок Al-Co-Ni: а) $v_1=0,075$ К/с; б) $v_2=0,15$ К/с

5.2. Фазовый состав, структура и свойства пленок AlCuFe полученных при неравновесных условиях

В данном подразделе рассматриваются результаты исследований пленок тройной квазикристаллической системы AlCuFe составов: $\text{Al}_{60}\text{Cu}_{28}\text{Fe}_{12}$, $\text{Al}_{67}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{13}$, полученных в неравновесных условиях методом ионно-плазменного напыления.

Исходная структура пленок представлена на рисунке 5.4.

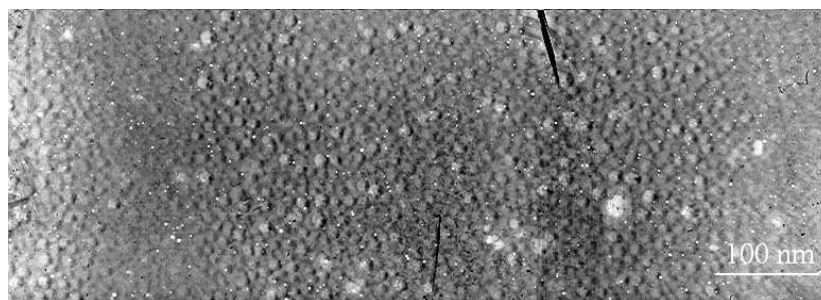


Рис.5.4. Микроструктура пленок $\text{Al}_{60}\text{Cu}_{28}\text{Fe}_{12}$

Проведенный рентгеноструктурный анализ пленок AlCuFe показал, что в свеженапыленном состоянии формируется смесь дисперсных фаз: квазикристаллической $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ и Fe_3Al . Оценка размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) по формуле Селякова-Шеррера показывает, что они находятся в пределах $\sim 3 - 11$ нм.

После нагрева в вакууме до 1020 К размер ОКР возрастает более чем в 2 раза и увеличивается количество квазикристаллической фазы. Последнее косвенно подтверждает характер изменения электросопротивления пленок системы Al-Cu-Fe при непрерывном нагреве: отрицательный температурный коэффициент сопротивления (ТКС), резкое увеличение номинала при температуре фазового превращения до $R_S = 6 \times 10^7$ Ом/кв [136]. Высокие значения электрического сопротивления квазикристаллической фазы дает возможность создавать композиции металлических и квазикристаллических фаз с малым значением термического коэффициента сопротивления.

Выводы к разделу 5

Методами рентгеноструктурного анализа, электронной микроскопии, построения температурной зависимости электросопротивления установлены особенности структуры и физических свойств пленок тройных квазикристаллических систем составов $\text{Al}_{66}\text{Cu}_{18}\text{Co}_{16}$, $\text{Al}_{69}\text{Ni}_{15}\text{Co}_{16}$, $\text{Al}_{67}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{13}$ и $\text{Al}_{60}\text{Cu}_{28}\text{Fe}_{12}$. В результате следует отметить, что:

1) Установлено, что образцы $\text{Al}_{66}\text{Cu}_{18}\text{Co}_{16}$ и $\text{Al}_{69}\text{Ni}_{15}\text{Co}_{16}$ содержат квазикристаллические фазы, о чем свидетельствует проведенный фазовый анализ, а также характер изменения электросопротивления, как при росте температуры, так и во время охлаждения (отрицательное значение ТКС).

2) Показано, что у образцов $\text{Al}_{66}\text{Cu}_{18}\text{Co}_{16}$ и $\text{Al}_{69}\text{Ni}_{15}\text{Co}_{16}$ наблюдается сравнительно небольшое значение электросопротивления, что свидетельствует о присутствии в его структуре кристаллической фазы с положительным значением ТКС. Таким образом, при нагреве и охлаждении изменения электросопротивления квазикристаллической и кристаллической фаз взаимно компенсируются. Изменение электрических свойств пленок $\text{Al}_{66}\text{Cu}_{18}\text{Co}_{16}$ и $\text{Al}_{69}\text{Ni}_{15}\text{Co}_{16}$ обуславливается увеличением размеров структурных составляющих и достижением более равновесного состояния.

3) Установлено, что пленки системы AlCuFe , полученные в неравновесных условиях, в отличие пленок AlCuCo и AlNiCo , обладающих небольшими значениями электросопротивления, характеризуются резким увеличением электросопротивления при температуре фазового перехода до 6×10^7 Ом/кв, что позволяет создавать композиции кристаллических и квазикристаллических фаз с малым значением термического коэффициента сопротивления и широким интервалом электросопротивления.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1) Установлено, что формирование нанокристаллической метастабильной фазы β -Mn, для пленок полученных методом ИПН, либо неравновесного γ -Mn для ЗЖС-образцов связано с высокой скоростью охлаждения. При этом формирование разных метастабильных фаз объясняется тем, что в результате нагрева пленок при напылении происходит переход γ -Mn $\rightarrow$ β -Mn.

2) Определено, что увеличение энергии осаждающихся атомов при напылении пленок Bi от ~ 20 до ~ 200 эВ приводит к формированию метастабильной фазы ОЦК-Bi вследствие роста уровня механических напряжений в образцах из-за разницы температурных коэффициентов расширения пленки и подложки. Показано, что полученные пленки проявляют гистерезисные свойства, а коэрцитивная сила образцов в исходном состоянии достигает $H_c \sim 15$ кА/м вследствие формирования фазы α -Bi₂O₃, которая характеризуется магнитным упорядочением.

3) Впервые методом ионно-плазменного напыления пленок Ni вместе с нанокристаллической фазой ГЦК β -Ni получена метастабильная фаза α -Ni с ГПУ решеткой. Установлено, что стабилизация фазы ГПУ-Ni при комнатной температуре обусловлено уменьшением энергии осаждающихся атомов, а увеличение энергии атомов выше ~ 20 эВ приводит к нагреву пленки и распаду метастабильной фазы.

4) Установлено, что энергия активации начала фазовых переходов пленочных образцов систем MnBi, NiBi и FeBi возрастает в 2-3 раза вследствие влияния барьерных компонентов Cr, W и Mo, а также с увеличением энергии осаждающихся атомов от ~ 20 до ~ 100 эВ вследствие повышения температуры подложки при напылении и формировании более равновесной структуры.

5) Установлено, что гистерезисные свойства напыленных пленках системы MnBi обусловлены формированием α -фазы Bi₂O₃ ($H_c \sim 2 - 32$ кА/м), а для ЗЖС-образцов – промежуточной фазой α -MnBi ($H_c \sim 10 - 400$ кА/м). Достижение высоких магнитотвердых характеристик в ЗЖС-образцах обусловлено формированием структуры наночастиц α -MnBi и окружающих их прослоек

диамагнитного Vi , что значительно усложняет процессы перемангничивания ферромагнитных доменов фазы $\alpha\text{-MnVi}$.

6) Впервые проведено оценивание механических напряжений металлических пленок Vi , Mn и Ni в зависимости от температуры с использованием модели в приближении двухслойной структуры и условиях ионно-плазменного напыления. Установлено, что получение неравновесной фазы ОЦК- Vi может объясняться воспроизведением условий высокого давления за счет резкого роста уровня механических напряжений от 0,1 до 0,4 МН/м², вызванного повышением энергии осаждающихся атомов от ~20 до ~200 эВ.

7) Установлено, что пленки системы AlCuFe , полученные в неравновесных условиях методом ионно-плазменного напыления характеризуются резким увеличением электосопротивления при температуре фазового перехода до 6×10^7 Ом/кв и сохранением прецизионных значений температурного коэффициента электосопротивления, что очевидно вызвано нарушением периодичности структуры вследствие формирования квазикристаллической фазы.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Martin P.M. Handbook of deposition technologies for films and coatings 3rd edition / P.M. Martin // Elsevier. – 2010. – P. 912.
2. Антоненко С.В. Технология тонких пленок: Учебное пособие / С.В. Антоненко // М.: МИФИ. – 2008. – С. 104.
3. Grant W.A. Preparation of amorphous alloys by ion implantation / W.A. Grant, A. Ali, L.T. Chadderton, P.J. Grundy // London: Third international conference of rapidly quenched metals. –1978. – V.1. – P. 63-72.
4. Mattox D. Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing, 2nd Edition / D. Mattox // – 2010, – P. 792.
5. Данилин Б.С. Вакуумное нанесение тонких пленок / Б.С. Данилин // М.: Энергия. – 1967. – С. 312.
6. Лойко Н.Н. Введение в молекулярно-лучевую эпитаксию / Н.Н. Лойко // М.: МИФИ. – 2000. – С. 48.
7. Грабов В.М. Особенности структуры пленок висмута, полученных методом термического испарения в вакууме / В.М. Грабов, Е.В. Демидов, В.А. Комаров // Herzen University Journal of Humanities & Sciences. №95. – 2009. – С. 105-120.
8. Lindfors P.A. Cathodic Arc Deposition Technology / P.A. Lindfors, W.M. Mularir // Surf. Coat. Technol. 29. – 1986. – P. 275.
9. Sanders D. M. Review of Ion-Based Coating Processes Derived from the Cathodic Arc / D. M. Sanders // J. Vac. Sci. Technol. A, 7(3). – 1989. – P. 2339-2345.
10. Vetter J. Applications of Arc-Deposited Coatings, Handbook of Vacuum Arc Science and Technology / J. Vetter, A.J. Perry // Noyes Publications. – 1996. – P. 493.
11. Vyskocil J. Cathodic Arc Evaporation in Thin Film Technology / J. Vyskocil, J. Musil // J. Vac. Sci. Technol. A, 10(4). – 1992. – P. 1740.
12. Lafferty J.M. Vacuum Arcs—Theory and Applications / J.M. Lafferty // Wiley. NY. – 1980. – P. 228-320.

13. Bruckmann G. Vacuum Arc Metal Processing, Handbook of Vacuum Arc Science and Technology / G. Bruckmann, H. Scholz // Ch. 7. Noyes Publications. – 1996. – P. 773.
14. Mattox D.M. Coatings for Fusion Reactor Environments / D.M. Mattox // Thin Solid Films. 63. – 1979. – P. 213.
15. Whitley J.B. Plasma Arcing of Low Z Coatings / J.B. Whitley, D.M. Mattox // Proc. of Arcing Phenomena in Fusion Devices Workshop. DOE Contract W-7405-ENG-26. – 1979.
16. Massey B.J. Production of Self-Supporting Carbon Films. / B.J. Massey // Transactions of 8th AVS National Symposium, Pergamon Press. – 1962. – P. 922.
17. Lucas M.S.P. A New Deposition Technique for Refractory Metal Films / M.S.P. Lucas, C.R. Vail, W.C. Stewart, and H.A. Owen // Transactions 8th AVS National Symposium, Pergamon Press. – 1962. – P. 988.
18. Ramalingam S. Emerging Applications and New Opportunities With PVD Arc Sources, Handbook of Vacuum Arc Science and Technology / S. Ramalingam // Noyes Publications. – 1996. – P. 519.
19. Martin P.J. Film Growth, Handbook of Vacuum Arc Science and Technology. / P.J. Martin, D.R. McKenzie // Noyes Publications. – 1996. – P. 467.
20. Maissel L.I. The Deposition of Thin Films by Cathode Sputtering / L.I. Maissel // Physics of Thin Films, Vol. 3. Academic Press. – 1966. – P. 61.
21. Holland L. Cathodic Sputtering, Vacuum Deposition of Thin Films / L. Holland // Ch. 14. Chapman Hall. – 1961. – P. 245.
22. Glocker D.B. Materials, Handbook of Thin Film Process Technology / D.B. Glocker, S.I. Shah // Sec. X. Institute of Physics Publishing. – 1995. – P. 574.
23. Paradis E.L. Fabrication of Thin Wall Cylindrical Shells by Sputtering / E.L. Paradis // Thin Solid Films. 72. – 1980. – p. 327.
24. Mattox D.M. Film Deposition Using Accelerated Ions / D.M. Mattox // Electrochem. Technol. 2. – 1964. – P. 295.

25. Mattox D.M. The Historical Development of Controlled Ion-Assisted and Plasma-Assisted PVD Process / D.M. Mattox // Proceedings of the 40th Annual Technical Conference. Society of Vacuum Coaters. – 1997. – P. 109-118.
26. Mattox D.M. Apparatus for Coating a Cathodically Biased Substrate / D.M. Mattox // US Patent #3,329,601. – 1967.
27. Mattox D.M. Fundamentals of Ion Plating / D.M. Mattox // J. Vac. Sci. Technol. 10. – 1973. – P. 47.
28. Pulker H.K. Ion Plating as an Industrial Manufacturing Method / H.K. Pulker // J. Vac. Sci. Technol. A. 10. – 1992. – P. 1669-1673.
29. Mathews A. Developments in Ionization Assisted Processes / A. Mathews // J. Vac. Sci. Technol. A. 3. – 1985. – P. 2354-2360.
30. Colligon J.S. Energetic Condensation: Processes, Properties and Products / J.S. Colligon // J. Vac. Sci. Technol. A 13. – 1995. – P. 1649-1652.
31. Aisenberg S. Physics of Ion Plating and Ion Beam Deposition / S. Aisenberg, R.W. Chabot // J. Vac. Sci. Technol. 10 – 1973. – P. 104.
32. Aisenberg S. The Role of Ion-Assisted Deposition in the Formation of Diamond-like-Carbon Films / S. Aisenberg // J. Vac. Sci. Technol. A. 8. – 1990. – P. 2150-2153.
33. Ohmi T. Advanced Scientific Semiconductor Processing Based on High-precision Controlled Low-Energy Ion Bombardment / T. Ohmi, T. Shibata // Thin Solid Films. 241. – 1993. – P. 159.
34. Bessaudou A. Transport of Evaporated Material Through Support Gas in Conjunction with Ion Plating: I / A. Bessaudou, J. Machet, C. Weissmantel // Thin Solid Films. 149. – 1987. – P. 225.
35. Minato M. Decorative Applications for Hollow Cathode Discharge Ion Plating / M. Minato // Metal Finishing 93. – 1995. – P. 50-59.
36. Mah G. Characterization of Silver Coatings Deposited from a Hollow Cathode Source / G. Mah, P.S. Mcleod, D.G. Williams // J. Vac. Sci. Technol. 11. – 1974. – P. 663.

37. Fukutomi M. Comparison of the Properties of Ion-Plated Titanium Carbide Films Prepared by Different Activation Methods / M. Fukutomi, M. Fujitsuka, M. Okada // *Thin Solid Films*. 120. – 1984. – P. 283.
38. Kincel E.S. A Coat of Many Colors / E.S. Kincel // *Gun World*. – 1993. – P. 23.
39. Mattox D.M. Aluminum Coating of Uranium Reactor Parts for Corrosion Protection / D.M. Mattox, R.D. Bland // *J. Nucl. Mater.* 21. – 1967. – P. 349.
40. Murayama Y. Thin Film Formation of In_2O_3 , TiN and TaN by RF Reactive Ion Plating / Y. Murayama // *J. Vac. Sci. Technol.* 12. – 1975. – P. 818-822.
41. Ridge M.I. The Application of Ion Plating to the Continuous Coating of Flexible Plastic Sheet / M.I. Ridge // *Thin Solid Films*. 80. – 1980. – P. 31.
42. Nevill B.T. Ion Vapor Deposition of Aluminum: An Alternative to Cadmium / B.T. Nevill // *Plat. Surf. Finish.* 80. – 1993. – P. 14-15.
43. Dini J.W. Ion Plating can Improve Coating Adhesion / J.W. Dini // *Metal Finishing*. 80. – 1993. – P. 15-24.
44. Mansfield F. Effectiveness of Ion Vapor-Deposited Aluminum as a Primer for Epoxy and Urethane Topcoats / F. Mansfield // *Corrosion*. 50. – 1994. – P. 609-617.
45. Cuomo J.J. Synthesis by Reactive Ion Beam Deposition, Ion Plating and Implantation: Applications to Materials / J.J. Cuomo // *ASM Conference Proceedings*. – 1986. – P. 278.
46. Wolf G.K. Modification of the Chemical Properties of Materials by Ion Beam Mixing and Ion Beam Assisted Deposition / G.K. Wolf // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 10. – 1992. – P. 1757-1761.
47. Салли И.В. Кристаллизация при сверхбольших скоростях охлаждения / И.В. Салли // *К.: Наукова думка*. – 1972. – С. 135.
48. Мирошниченко И.С. Закалка из жидкого состояния / И.С. Мирошниченко // *М.: Металлургия*. – 1982. – С. 168.
49. Duwez P. Rapid quenching of liquid alloys / P. Duwez // *Trans. Met. Soc. AIME*. – 1963. – P. 362-365.

50. Predecki P. A study of the splat cooling technique / P. Predecki // Trans. Met. Soc. AIME. Vol. 233. – 1965. – P. 1581–1586.

51. Jones H. A perspective on the development of rapid solidification and nonequilibrium processing and its future / H. Jones // Mater. Sci. Eng. Vol. 304–306. – 2001. – P. 11–19.

52. Маслов В.В. Получение аморфных металлических сплавов. Аморфные металлические сплавы / В.В. Маслов // К.: Наукова думка. – 1987. – С. 52–86.

53. Мирошниченко И.С. В кн: Неравновесная кристаллизация металлических сплавов / И.С. Мирошниченко, Г.А. Сергеев // Днепропетровск. ДГУ. – 1972. – С. 89-94.

54. Мирошниченко И.С. Рост и дефекты металлических кристаллов / И.С. Мирошниченко // К.: Наукова думка. – 1972. – С. 385-401, 417-421.

55. Джоунс Г. Экспериментальные методы быстрой закалки из расплава. Сверхбыстрая закалка жидких сплавов / Г. Джоунс // М: Металлургия. – 1986. – С. 12-67.

56. Судзуки К. Аморфные сплавы / К. Судзуки // М.: Металлургия. – 1987. – С. 328.

57. Филонов М.Р. Теоретические основы производства аморфных и нанокристаллических сплавов методом сверхбыстрой закалки / М.Р. Филонов // М.: МИСИС. – 2006. – С. 328.

58. Либерман Х.Х. Приготовление образцов: различные методы и описание способов закалки из расплава / Х.Х. Либерман // Аморфные металлические сплавы. М.: Металлургия. – 1987. – С. 38–52.

59. Thornton J.A. New Industries and Applications for Advanced Materials Technology / J.A. Thornton // SAMPE.V. 19. – 1974, – p. 443.

60. Майссел Л. Технология тонких пленок. Справочник / Л. Майссел, Р. Глэнг // М.: Советское радио. – 1977. – С. 753.

61. Al-Houty L. Variation of the electrical properties of manganese thin films with deposition conditions / L. Al-Houty // Qatar Univ. Sci. J. – 1989, – p. 29-36.

62. Durkaya G. Electrical and structural characterization of bismuth thin films / G. Durkaya // M. E. Tech. Univ. – 2005. – p. 71-76.
63. Olsson S. Al-based thin film quasicrystals and approximants / S. Olsson // Linköping Studies in Science and Technology Dissertation No. 1538, – 2013, – p. 61.
64. Yang Y.B. Temperature dependences of structure and coercivity for melt-spun MnBi compound / Y.B. Yang, X.G. Chen, S. Guo, A.R. Yan, Q.Z. Huang, M.M. Wu, D.F. Chen, Y.C. Yang, J.B. Yang // Journal of Magnetism and Magnetic Materials, – V. 330, – 2013, – p. 106-110.
65. Prabhakar R. Bandaru Decoupling the structural and magnetic phase transformations in magnetooptic MnBi thin films by the partial substitution of Cr for Mn / Prabhakar R. Bandaru, Timothy D. Sands, and Yukiko Kubota // App. Phys. Lett., – V. 72, N.18, – 1988, – p. 2337-2339.
66. Камзин А.С. Исследования тонких пленок FePt, синтезированных методом последовательного распыления / А.С. Камзин, Е.В. Снеткова, З. Янг, Ф. Вей, В. Хианг // Письма в ЖТФ, Т. 34, вып. 1, – 2008, – с. 57-64.
67. Демиховский В.Я. Физика квантовых низкоразмерных структур / В.Я. Демиховский, Г.А. Вугальтер // М.: Логос. – 2000. – С. 248.
68. Доброхотов Э.В. Размерные эффекты в тонких пленках алюминия / Э.В. Доброхотов // ФТТ 3(1). – 2010. – С. 61-67.
69. Петров Ю.И. Физика малых частиц / Ю.И. Петров // М.: Наука. – 1982. – С. 395.
70. Комник Ю.Ф. Физика металлических пленок / Ю.Ф. Комник // М.: Атомиздат. – 1979. – С. 264.
71. Непийко С.А. Физические свойства малых металлических частиц / С.А. Непийко // К.: Наукова Думка. – 1985. – С. 248.
72. Морохов И.Д. Физические явления в ультрадисперсных системах / И.Д. Морохов, Л.И. Трусов, В.Н. Лаповок // М.: Энергоатомиздат. – 1984. – С. 224.
73. Гамарник М.Я. Размерные изменения кристаллической структуры малых частиц / М.Я. Гамарник // Автореферат дисс. Харьков. – 1991. – С. 32.

74. Морохов И.Д. Структура и свойства малых металлических частиц / И.Д. Морохов, В.И. Петин, Л.И. Трусков, В.Ф. Петрушин // Успехи физических наук. т.133(4). – 1981. – С. 40.
75. Салли А.Х. Марганец / А.Х. Салли // Пер. с англ. Под ред. М. Л. Берштейна. - М.: Металлургиздат. – 1959. – С. 295.
76. Волинова Т.Ф. Высокомарганцовистые стали и сплавы / Т.Ф. Волинова // М. : Металлургия. – 1988. – С. 341.
77. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Н.П. Лякишев // Машиностроение. – Т.3. – 2001. – С. 855.
78. Грабов В.М. Атомно-силовая микроскопия пленок висмута / В.М. Грабов, Е.В. Демидов, В.А. Комаров // ФТТ. Т. 50/7. – 2008. – С. 1312-1316.
79. Эдельман И.С. Эволюция структуры и магнитооптических свойств пленок $Mn_xFe_{3-x}O_4$, полученных методом твердотельных реакций / И.С. Эдельман, О.С. Иванова, К.П. Полякова // ФТТ. Т. 50/12. – 2008. – С. 2192-2197.
80. Гребенькова Ю.Э. Наноструктуры Ni – Ge: роль интерфейса и магнитные свойства / Ю.Э. Гребенькова, А.В. Черниченко, Д.А. Великанов // ФТТ. Т. 54/7. – 2012. – С. 1405-1411.
81. Шкарь В.Ф. Проявление магнетизма висмута в пленках феррита-граната / В.Ф. Шкарь, В.П. Денисенков, А.М. Гришин // ФТТ. Т. 45/12. – 2003. – С. 2227-2229.
82. Шайтура Д.С. Влияние поверхностного слоя Al_2O_3 на образование квазикристаллической фазы в пленках Al-Cu-Fe различной толщины / Д.С. Шайтура, М.Н. Михеева, А.А. Теплов, Д.И. Долгий, Е.Д. Олышанский, А.Г. Домантовский, Г.В. Ласкова // Материалы Международной научной конференции "Тонкие пленки и наноструктуры". Москва. – Ч. 2. – 2004. – С. 122-124.
83. Homes C.C. Optical conductivity of the stable icosahedral quasicrystal Al_{63.5} Cu_{24.5} Fe₁₂ / C.C. Homes, T. Timusk, X. Wu, Z. Altounian, A. Sahnoune, J.O. Strom-Olsen // Phys. Rev. Lett. 67, 19. –1991. – p. 2694.
84. Прекул А.Ф. Особенности электропроводности и оптического поглощения в ультравысокорезистивном квазикристаллическом сплаве $Al_{62,5}-Cu_{25,0}$

Fe_{12,5}/ А.Ф. Прекул, Л.В. Номерованная, А.Б. Рольщиков, Н.И. Щеголихина, С.В. Ярцев // ФММ. –Т.82, Вып. 5. –1996. –С. 75-82.

85. Bashev V.F. Structure and Electrical Properties of Ag–W Films in Metestable States / V.F. Bashev, F.F. Dotshenko, I.S. Miroshnichenko, V.H. Pasalsky // The Physics of Metals and Metallography. – Vol. 73. No 2. – 1992. – P. 152-156.

86. Гладких Н.Т. Поверхностные явления и фазовые превращения в конденсированных пленках / Н.Т. Гладких // Харьков: ХНУ имени В.Н. Каразина. – 2004. – С. 276.

87. Kissinger H.E. Variation of peak temperature with heating rate / H.E. Kissinger // J. Res. Nat. Bur. Stand. – Vol. 57, No 4. – 1956. – P. 217–220.

88. Лысенко А.Б. Расчет скорости охлаждения при закалке сплавов из жидкого состояния / А.Б. Лысенко, Г.В. Борисова, О.Л.Кравец // ФТВД 14. № 1. 44. – 2004. – С. 44-53.

89. Молоковский С.И. Интенсивные электронные и ионные пучки / С.И. Молоковский, А.Д. Сушков // Л.: Энергия. – 1972. – С. 279.

90. Доценко Ф.Ф. Вплив енергії конденсації на структурні зміни в кобальтових плівках сформованих у над рівноважних умовах / Ф.Ф. Доценко // Вісник Дніпропетровського Університету. Фізика. Радіоелектроніка. Випуск 6. Д.: ДДУ. – 2000. – С. 15-18.

91. Behrisch R. Sputtering by Particle Bombardment II / R. Behrisch // Springer-Verlag. Berlin – Heidelberg – New York – Tokyo. – 1983. – P. 484.

92. Доценко Ф.Ф. Эмиссионные свойства тонкопленочных сплавов из не-смешивающихся компонентов / Ф.Ф. Доценко, В.Ф. Башев, С.И. Рябцев, А.С. Корчак // Физика металлов и металловедение. Т. 110. № 3. – 2010. – С. 1–6.

93. Грант У.А. Приготовление аморфных сплавов с помощью ионной имплантации / У.А. Грант, А. Али, Л.Т. Чаддертон, П.Дж. Грунди, Е. Джонсон // Быстрозакаленные металлы. М.:Металлургия. – 1983. – С. 52-57.

94. Доценко Ф.Ф. Фізичні передумови формування наднерівноважних станів та оцінка складу напилених сплавів / Ф.Ф. Доценко, В.Ф. Башев // Вісник

Дніпропетровського Університету. Фізика. Радіоелектроніка. Випуск 7. Д.: ДДУ. – 2001. – С. 8-17.

95. Фавстов Ю.К. Металловедение высокодемпфирующих сплавов / Ю.К. Фавстов, Ю.Н. Шульга, А.Г. Рахштадт // М.: Металлургия. – 1980. – С. 38 – 40.

96. Кекеладзе М.А. Производство и применение марганцевых ферросплавов / М.А. Кекеладзе, Р.А. Джанашивили // Т.: Инст. Мет. – 1968. – С. 5-14.

97. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия / Н.С. Ахметов // М.: Академия. – 2001. – С. 743.

98. 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. т. 20. № 3. – 2010. – С. 37-48.

99. Якунин А.А. Рост и дефекты металлических кристаллов / А.А. Якунин, В.И. Ткач // К.: Наукова думка. 1972. – С. 56-62.

100. Горелик С.С. Рентгенографический и электроннооптический анализ / С.С. Горелик, Ю.А. Скаков, Л.Н. Расторгуев // М.: МИСИС. – 1994. – С. 328.

101. Pearson W. A Handbook of Lattice Spacing and Structures of Metals and Alloys / W. Pearson // L.:Pergamon Press. – 1958. – P. 1044.

102. Гусевик П.С. Структура и физические свойства пленок Mn и MnCr полученных при различных условиях ионно-плазменного распыления / П.С. Гусевик, С.И. Рябцев, В.Ф. Башев, Ф.Ф. Доценко // Сучасні проблеми фізики конденсованого стану. К. – 2012. – С. 120-122.

103. Славинский М.П. Физико-химические свойства элементов / М.П. Славинский // Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии. – 1952. – С. 764.

104. Орлов В.Г. Аномалии физических свойств α -формы оксида висмута / В.Г. Орлов, А.А. Буш, С.А. Иванов, В.В. Журов // ФТТ. т. 39. №5. – 1997. – С. 865-870.

105. 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. Dotsenco // Nanomaterials: applications and properties. v.1. №4. – 2012. – P. 04PITSE06-(1-3).

106. Лидин Р. А. Химические свойства неорганических веществ / Р. А. Лидин, В. А. Молочко, Л. Л. Андреева // М.: Химия. – 2000. – С.162.

107. 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 // Человек и Космос. Д.: НЦАОМУ. – 2011. – С. 487.

108. 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 // Тезисы докладов. HighMatTech. К.: – 2011. – С. 288.

109. 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. Dotsenco, V.N. Gudzenko, P.A. Evdokimov // Nanomaterials: Applications & Properties. S.: SSU. V.1. №2. – 2011. – P. 386-389.

110. 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. Ф.Р. вип.16. №2. т.19. – 2011. – С. 48-54.

111. 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. Dotsenco // Journal of Materials Science and Engineering A & B. v.2. №9a. – 2012. – P. 648-653.

112. Вертман А.А. Исследование систем кобальт-углерод и никель-углерод / А.А. Вертман, В.К. Григорович, А.А. Недумов // ДАН СССР. т.162. №6. – 1965. – С. 1304-1305.

113. 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. Dotsenco // Nanomaterials: applications and properties. S: Sumy State University. V.2. №1. – 2013. – 01NTF08.

114. Касимов Ф.Д. Расчет упругих механических напряжений в полупроводниковых структурах / Ф.Д. Касимов, А.Э. Лютфалибекова // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. №2. – 2002. – С. 13-14.

115. Коваленко А.В. Гетероэпитаксиальные структуры $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}/\text{GaAs}$ – получение, физические свойства, применение / А.В. Коваленко // Физика и химия твердого тела. Т.8. №3. – 2007. – С. 622-627.

116. Александров Л.Н. Полупроводниковые пленки для микроэлектроники / Л.Н. Александров, В.И. Петросян // Н.: Наука. – 1977. – С. 248.

117. Гачковский В.Ф. Журнал экспериментальной и теоретической физики / В.Ф. Гачковский, П.Г. Стрелков // Т.7. №4. – 1937. – С. 532.

118. Эйкен А. Электрические и магнитные способы разделения материалов / А. Эйкен // Смешивание материалов. пер. с нем. Некрича М. И. Х.: ДНТБУ НКТП. – 1938. – С. 322.

119. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Н.П. Лякишев // Т.1. М.: Машиностроение. – 1996. – С. 992.

120. Pirich R.G. The Bi-MnBi Eutectic Region of the Bi-Mn Phase Diagram / R.G. Pirich, G. Busch // Metall. Trans. A. – 1980. – P. 193-194.

121. 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. №4. – 2012. – С. 90-97.

122. Gusevik P.S. Structure and properties of pure Mn, Bi and MnBi films in metastable state / P.S. Gusevik, S.I. Ryabtsev, F.F. Dotsenco // Вісник Дніпропетровського університету. Серія «Фізика. Радіoeлектроніка». №2. Вип. 20. Т.21. – 2013. – С. 94-99

123. 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.

124. Башев В.Ф. Наноструктурные катодные эмиссионные узлы на базе несмешивающихся систем / В.Ф. Башев, Ф.Ф. Доценко, С.И. Рябцев, А.И. Куш-

нерев, Г.А. Сергеев, П.С. Гусевик, В.В. Коваленко // Наноструктурные материалы-2010: тезисы II-й Междунар. науч. конф. К.: – 2010. – С. 304.

125. Власов В.В. Динамика решетки и магнитные свойства быстрозатвердевших фольг Mn-Bi / В.В. Власов, С.В. Гусакова, С.В. Сухвало, В.Г. Шепелевич // Неорганические материалы. РАН. т.31. №11. – 1995. – С. 1426-1430.

126. Хансен М. Структуры двойных сплавов / М. Хансен, К. Андерко // М.: Металлургиздат. – 1962. – С. 608.

127. Вол А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем / А.Е. Вол // М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит. т. 2. – 1962. – С. 982.

128. 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 // Материалы конференции: Человек и Космос. Д.: НЦАОМУ. – 2012. – С. 356.

129. 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.

130. 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.

131. 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.

132. 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: Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии. – 2013. – С. 379.

133. 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.

134. 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.

135. Векилов Ю.Х. Квазикристаллы / Ю.Х. Векилов, М.А. Черников // УФН. 180:6. – 2010. – С. 561-586.

136. 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.