

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ ТА НАУКИ УКРАЇНИ
ДНІПРОПЕТРОВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ОЛЕСЯ ГОНЧАРА

Рябцев Сергій Іванович



УДК 548.5:669.15; 539.213

**МЕТАСТАБІЛЬНІ СТАНИ У ЗАГАРТОВАНИХ З РІДИНИ І ПАРИ
СПЛАВАХ І НЕЗМІШУВАНИХ СИСТЕМАХ**

01.04.07 – фізика твердого тіла

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора фізико-математичних наук

Дніпро - 2017

Дисертацією є рукопис.

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

Науковий консультант: доктор фізико-математичних наук, професор
Башев Валерій Федорович
Дніпропетровській національний університет, завідувач
кафедри експериментальної фізики та фізики металів

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, старший науковий
співробітник
Носенко Віктор Костянтинович
Інститут металофізики НАН України, завідувач відділу
кристалізації

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

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

Захист дисертації відбудеться “ 30 ” 06 2017 р. о 14¹⁵ годині на
засіданні спеціалізованої вченої ради Д 08.051.02 при Дніпропетровському
національному університеті імені Олеся Гончара за адресою: 49010, м. Дніпро,
вул. Наукова, 9, корп. 12, ауд. 512

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

Автореферат розісланий „ 27 ” 05 2017 р.

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



Галдіна О.М.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Отримання сплавів із наперед заданою структурою, службовими характеристиками та властивостями є дуже важливим завданням сучасної фізики твердого тіла. Від успіху вирішення цього завдання залежить подальший розвиток найбільш пріоритетних напрямків нано- й інформаційних технологій. Розуміння загальних закономірностей і фізичної суті механізмів у процесі нерівноважної кристалізації (НК) сплавів у розроблених в останні десятиріччя нових методах надшвидкого охолодження (прокатка та гартування з рідкого стану (ГРС), лазерна обробка, осадження з пароподібного стану) надасть можливість цілеспрямовано впливати на структуру і властивості матеріалів.

Використання методів ГРС зі швидкостями охолодження $\geq 10^6$ К/с, започаткованих у Дніпропетровському державному університеті наприкінці 50-х років і розвинених у Каліфорнійському та Массачусетському технологічних інститутах у США, дозволило отримати матеріали з унікальними фізичними властивостями.

Процеси кристалізації в умовах, далеких від рівноваги, відбуваються при значних (сотні градусів) переохолодженнях розплаву, що призводить до формування сильнопересичених твердих розчинів (СПТР), метастабільних кристалічних фаз, нанокристалічних (НКФ) і аморфних фаз (АФ) із поліпшеними фізико-хімічними властивостями. Це дозволяє отримувати цінний експериментальний і теоретичний матеріал для створення фізичних основ універсальної теорії НК. Проте залишаються недостатньо вивченими особливості та закономірності кристалізації, які визначають формування структур під час гартування з рідкого (ГРС) і нерівноважного осадження атомів з підвищеною енергією з пароподібного (ГПС) станів, що пов'язано в першу чергу з експериментальними труднощами надійного визначення параметрів нерівноважного процесу кристалізації. Більш широке та цілеспрямоване застосування методик надшвидкого охолодження обмежується практичною вичерпаністю можливостей сучасних технологій надшвидкого гартування, а також рівнем сучасної теорії нерівноважної кристалізації, яка була б спроможна пояснювати закономірності появи тих чи інших метастабільних структур, прогнозувати потрібний рівень властивостей швидкоохолоджених матеріалів.

Таким чином, з'ясування та порівняння механізмів кристалізації при ГРС і ГПС, структури і фазового складу швидко охолоджених (ш.о.) зразків, вивчення їх поведінки за різних режимів термообробки й умов отримання, визначення рівня експлуатаційних характеристик є нині актуальним завданням у плані розробки нових технологій і практичного застосування продуктів надшвидкого охолодження. Вирішення перелічених проблем є важливим не тільки з точки зору поглиблення існуючих уявлень стосовно закономірностей фазових перетворень у нерівноважних умовах, але і для оптимізації режимів гартування розплавів та іоно-плазмового розпилення (ІПР) з метою підвищення рівня властивостей традиційних і нових швидкозагартованих матеріалів та покриттів. Саме на вирішення цих задач і спрямовано дисертаційну роботу.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційну роботу виконано на кафедрі експериментальної фізики та фізики металів Дніпропетровського національного університету імені Олеся Гончара в рамках держбюджетних науково-дослідних робіт, що фінансуються МОН України:

“Дослідження структур, фізичних властивостей та розробка технології виготовлення високоадгезійних провідникових, прецизійних резистивних, магнітних, емісійних напиленних, осаджених та загартованих плівок на базі взаємнонерозчинених в умовах рівноваги компонентів і систем метал-металоїд” (№ держреєстрації 0195U014526); “Розробка фізичних основ формування метастабільних фаз, аморфних і нанокристалічних структур на основі незмішуваних систем і систем метал-неметал” (№ держреєстрації 0197U000670); “Фізичні аспекти кристалізації аморфних та нанокристалічних сплавів в умовах надшвидкого охолодження” (№ держреєстрації 0106U000813); “Особливості формування перспективних наноструктурних та аморфних сплавів в умовах швидкого охолодження з рідинного та пароподібного станів” (№ держреєстрації 0111U001150), “Сплави, покриття та композиційні матеріали з квазікристалічною, мікро- та нанокристалічною будовою” (№ держреєстрації 0113U003043); “Нанорозмірні, аморфні, керамічні, квазікристалічні та композиційні матеріали на основі металів та напівпровідників з підвищеними властивостями”(№ держреєстрації 0115U002388.)

Здобувач був науковим керівником, відповідальним виконавцем і виконавцем переличених держбюджетних тем МОНУ.

Мета і задачі дослідження. Метою дисертаційної роботи було встановлення фізичних зв'язків між процесами формування метастабільних фаз у металах і сплавах при гартуванні з розплаву та осадження з пари атомів з підвищеною енергією і наступним переходом їх до стану термодинамічної рівноваги, а також між структурою та властивостями ш.о. матеріалів, отриманих різними способами охолодження.

Відповідно до поставленої мети і стану проблем у дисертації розв'язувалися такі задачі:

- виконати теоретичний аналіз впливу температури підкладки, умов напилення (енергії атомів, швидкості напилення) на процес формування, структуру та властивості плівок модельних металів Ni, Mn, Bi;
- проаналізувати вплив методу й особливостей формування при нерівноважній кристалізації на термічну стійкість аморфних та мікрокристалічних фаз у високовуглецевих плівках систем C-(Fe, Ni, Co) та їх фізичні властивості: електроопір, температурний коефіцієнт електроопору (ТКО) та магнітні характеристики;
- вивчити вплив швидкостей релаксації енергії атомів, що осаджуються при ГПС, на особливості формування і стійкість метастабільних станів у плівках бінарних сплавів Pb-Al, Pb-Co, W-Ba, Ni-Ba (незмішувані системи), Al-Ta, Al-Nb з сильно відмінними температурами плавлення компонентів;
- визначити умови одержання, кристалічну будову, кінетику формування і розпаду метастабільних станів у плівках на основі феромагнетиків (Fe, Co, Ni) з діамагнетиками (Ag, Bi) та парамагнетиками (Mg, Pt), які не змішуються в рідкому стані (незмішувані системи (НС)), із застосуванням методу модернізованого іонно-плазмового розпилення (МІПР);
- розробити аналітичні підходи до теоретичного визначення координат куполів розшаровування у незмішуваних рідких системах Ag-Mn, Bi-Mn, Ni-Pb; проаналізувати вплив особливостей НК на термічну стійкість і фізичні власти-

вості аморфних і мікрокристалічних фаз у сплавах НС: Ag-Mn, Bi-Mn, Ni-Pb при ГРС;

- дослідити та проаналізувати ефективність МППР сплавів, як методу формування метастабільних структур із поліпшеними магнітними й електричними властивостями у плівках багатокомпонентних сплавів системи Fe-Nd-B з домішками Nb і Cu та потрібних сплавів систем AlCuCo, AlCoNi і AlCuFe із квазі-кристалічними фазами.

Об'єкт дослідження – формування метастабільних кристалічних і аморфних фаз у плівках, які отримані методами МППР сплавів та гартування з рідкого стану.

Предмет дослідження – зв'язки процесів кристалізації плівок із режимами ГРС і ГПС, із їх структурою, наступними стадіями переходу до рівноважного стану та фізичними властивостями швидкозагартованих матеріалів.

Методи дослідження. Фазовий склад і структуру матеріалів, отриманих методами МППР сплавів та ГРС, досліджували методами рентгеноструктурного аналізу (РСА) й електронної мікроскопії. Розподіл насичуючих елементів у напиленіх плівках визначали шляхом енергодисперсійного аналізу спектрів розсіяних електронів. Кінетика процесів структурних перетворень вивчалась методами РСА та побудовою зміни електроопору при нагріві у вакуумі. Для вимірювання електричних і магнітних властивостей використовували методи резистометрії та вібраційної магнітометрії.

Використанням взаємодоповнюючих сучасних методів дослідження, методів математичного планування експерименту, апробованого апарату математичної фізики й обчислювальної математики, обробкою результатів методами математичної статистики показано кореляцію результатів модельних і експериментальних досліджень, відповідність сучасним фізичним уявленням про закономірності нерівноважних фазових перетворень, що забезпечує достовірність отриманих наукових результатів і обґрунтованість зроблених висновків.

Наукова новизна отриманих результатів. У дисертаційній роботі одержано такі нові наукові результати.

1. Вперше встановлено, що в отриманих методом МППР плівках чистого вісмуту і сплавів Bi-Fe, Bi-Mn формується метастабільна ОЦК-модифікація, яка аналогічна фазі, яка утворюється в чистому вісмути під тиском 7,75 ГПа. За допомогою РСА та дослідження магнітних властивостей плівок чистого Bi після МППР встановлено, що утворення суміші рівноважного ромбоєдричного метастабільного ОЦК вісмуту й оксиду Bi_2O_3 сприяє появі магнітного гістерезису, не характерного для діамантного матеріалу Bi. Встановлено зменшення на ~60 К температури плавлення для плівок, отриманих методом МППР мішені Bi, внаслідок утворення суміші рівноважного ромбоєдричного метастабільного ОЦК вісмуту й оксиду Bi_2O_3 .

2. Вперше отримано прямі експериментальні докази, що зі збільшенням вмісту вуглецю в термооброблених плівках C-Fe (> 50 ат.% C), отриманих МППР, за рахунок формування метастабільних фаз з'являється можливість як значного розширення номіналів електроопору, так і отримання прецизійних величин оборотного ТКО.

3. Встановлено, що ГПС сплавів Co-C у широкому діапазоні концентрацій (5...52 ат.% C) призводить до формування нерівноважних станів: СПТР вуглецю в β -Co, метастабільних карбідів Co_3C , Co_2C і фаз без дальнього кристалічного порядку.

Закономірності процесу структуроутворення тут якісно описуються за допомогою діаграми метастабільної рівноваги. Розпад нерівноважних структур, який відбувається у кілька стадій, супроводжується стабілізацією саме високотемпературної ГЦК-модифікації β -Co.

4. Експериментально встановлено, що в результаті ГПС сплавів Ni-C розширюється спектр метастабільних станів у порівнянні з ГРС. Уперше визначено інтервали концентрації вуглецю, в межах яких у сплавах Ni-C при ГПС формуються СПТР, аморфна фаза, НКФ та метастабільний карбід Ni_3C . Застосована технологія МІПР високовуглецевих плівок Ni-(7...61,4) ат.%C дозволяє рекомендувати останні для практичного використання у пристроях мікроелектроніки як високоомні корозійностійкі плівкові резистори.

5. Запропоновано модель, згідно з якою при МІПР у плівках незмішуваних систем Ва-(W,Ni) створюється мозаїчна структура зі змінною електронною густиною та низькою роботою виходу електронів, де області W з високою густиною електронів і роботою виходу стають донорами електронів, які стікаються в області з нижчими значеннями густини електронів. Внаслідок цього полегшується можливість відриву від поверхні катода електронів і, таким чином, забезпечується висока густина емісійного струму при порівняно низькій температурі поверхні катода. Для поліпшення параметрів емісійних матеріалів було доведено необхідність усунення прошарків оксидів або нітридів між основою катода і сплавом. Встановлено, що для збільшення сталої Річардсона, а відповідно і густини струму катода, необхідно, щоб плівкове покриття і матеріал основи катода містили один і той самий елемент, що забезпечує підтримання високої густини електронів в областях-донорах.

6. Уперше методом МІПР синтезовані металеві сплави нового класу систем на базі незмішуваних компонентів Fe-Bi, Ag-Fe, Ag-Co, Fe-Co-Ag, Fe-Ag-Bi та встановлені склади й умови отримання плівок із низькими значеннями ТКО та високою коерцитивною силою (H_C), які перспективні для використання як тонкоплівкові прецизійні резистори і носії магнітної інформації з підвищеною магнітною пам'яттю.

7. У рамках модернізованої субрегулярної моделі твердих розчинів уперше проведено теоретичні розрахунки положень максимумів областей незмішуваності в рідких сплавах Mn-Pb, Mn-Bi, Ag-Mn і Ni-Pb, на підставі яких можна свідомо обирати температури для гартування розплавів з однофазної області.

8. Отримані докази можливості застосування концепції діаграм метастабільної рівноваги у разі ГПС з урахуванням більших ступенів переохолодження рідини, яка існує короткий час згідно з механізмом пар – рідина - твердий стан.

9. З використанням розробленої програми для паралельного обчислення методом молекулярної динаміки (МД) візуалізовано механізм утворення тонких плівок у процесі кристалізації з парового стану і підтверджено теоретичні точки зору для різних механізмів осадження на різні підкладки: островковий (Folmer - Veber) у разі NaCl підкладки (сполука галоїду) і пошаровий механізм (Франка і Ван-дер-Мерве) у разі металевої підкладки. Отримано додаткову інформацію щодо особливостей процесів осадження та структури перших шарів у процесі кристалізації з парового стану (короткочасне існування центрів конденсації в рідкому стані, виникнення кристалічних зародків усередині рідкого центру конденсації протягом 170-260 пс та поступова зміна структури плівки при напilenні 5-6 шарів на металеву підкладку)

Практичне значення отриманих результатів.

1. Результати досліджень сплавів на базі незмішуваних систем було використано при розробці складів і умов отримання плівок із високою коерцитивною силою ($H_C \geq 150$ кА/м), які перспективні для використання в ролі тонкоплівкових носіїв магнітної інформації. Результати захищено деклараційним патентом України на винахід.

2. Розроблені в дисертації методика і програма дозволяють переводити в цифровий вигляд розподіл інтенсивності за кутами дифракції рентгенограм (електронограм), які одержані фотометодом від матеріалів аномально малого об'єму, тобто одержувати якісні профілі з цифрових зображень рентгенограм. Наявність профілю дозволяє проводити аналіз розподілу інтенсивностей за допомогою широко відомих математичних пакетів. Окрім побудови профілів із цифрових зображень рентгенограм програма може використовуватися для точного вимірювання відстаней між точками зображення, що збільшує точність вимірювань і подальшу більш якісну розшифровку рентгенограм.

3. Методи кількісної оцінки положень максимумів областей незмішуваності у рідких сплавах Mn-Pb, Mn-Bi, Ag-Mn, Bi-Fe, Fe-Ag і Ni-Pb у рамках модернізованої субрегулярної моделі розчинів дозволяють обирати температури для гартування розплавів з однофазної області. Знання положень областей незмішуваності у рідких сплавах відкриває практичну можливість одержання швидкозагартованих фольг із підвищеною коерцитивною силою до 400 кА/м.

4. Визначено та захищено патентом України на винахід методики отримання й режими термообробки плівок C-Fe, які дозволяють як значне (до 0,5-1 кОм/квадрат) розширення номіналів електроопору, так і отримання прецизійних ($\sim 10^{-6}$ К⁻¹) величин оборотного ТКО, які можуть бути використані при розробці високоомних прецизійних резисторів.

5. Розроблений спосіб отримання плівкових емісійних катодних вузлів, захищений деклараційним патентом України на винахід, забезпечує достатньо високу густину емісійного струму при відносно низькій температурі поверхні катоду на базі незмішуваного сплаву (W, Ni) с Ва.

6. Модифікована за методом МД модель кінетики процесу осадження та візуалізації механізмів утворення тонких плівок при МППР надає додаткову інформацію щодо деталей найпочаткових стадій процесу осадження на різні підкладки і більш повне важливе уявлення про формування структури перших шарів у процесі кристалізації.

Результати експериментальних досліджень, розроблені математична модель процесу осадження і візуалізації механізмів утворення тонких плівок при МППР, методика і програма переведення в цифровий вигляд розподілу інтенсивності за кутами дифракції рентгенограм, метод кількісної побудови у рамках модернізованої субрегулярної моделі положень максимумів областей незмішуваності рідких сплавів упроваджені в навчальний процес підготовки магістрів за спеціальністю 104 “Фізика та астрономія” у Дніпропетровському національному університеті імені Олеся Гончара. Вони можуть бути використані у наукових дослідженнях в Інституті металофізики НАНУ ім. Г.В. Курдюмова, Запорізькому національному університеті, Дніпровському державному технічному університеті, Інституті транспортних систем і

технологій НАНУ, Харківському національному університеті імені В.Н. Каразіна й інших наукових установах і навчальних закладах, які займаються проблемами ГРС і ГПС.

Особистий внесок здобувача. У дисертації узагальнено результати досліджень, які були виконані особисто автором [18, 19, 24], а також за його участі як керівника, відповідального виконавця та виконавця держбюджетних НДР. Особистий внесок здобувача у колективних публікаціях полягав в аналізі та систематизації результатів досліджень [15, 16, 26], доведенні можливості створення нового класу перспективних плівкових матеріалів у системах із аномально високою позитивною енергією змішування [8, 17], обґрунтуванні визначальної ролі додавання бар'єрних компонентів і підвищення енергії розпилених атомів на зростання енергії активації структурних перетворень у плівках, що отримані методом МІПР [33, 34]. У роботах [1, 3-10, 13, 14, 17, 20-23, 25, 28-32] автор відігравав провідну роль при постановці задач, виборі об'єктів і методів досліджень, побудові математичних моделей, узагальненні результатів і формулюванні висновків. У публікаціях [17, 29] використано запропоновані дисертантом алгоритми розрахунків параметрів мікроструктури й аналізу схильності ад-атомів до формування зародків. Здобувач брав безпосередню участь у проведенні експериментальних та модельних досліджень, обговоренні результатів і написанні робіт [2, 11, 12]. Автором особисто сформульовані всі наукові положення та висновки, які виносяться на захист.

Апробація результатів дисертації. Основний зміст дисертаційної роботи, її результати та висновки було висвітлено й обговорено на міжнародних наукових конференціях та семінарах. Серед них:

- I International Conference “Nanomaterials: Applications and Properties”, NAP-2011 (Alushta, Ukraine, September 27–30, 2011);
- III міжнародна конференція з високих технологій в матеріалознавстві HighMatTech, (Київ, Україна, Жовтень 3–7, 2011);
- 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);
- XII международная конференция “Высокие давления. Фундаментальные и прикладные аспекты”, (Судак, Украина, сентябрь 23–27, 2012);
- III международная научная конференция “Наноструктурные материалы (NANO)”, (Санкт-Петербург, Россия, ноябрь 19–22, 2012);
- VII международная конференция “Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах. ФНС” (Минск, Беларусь, июнь 9–13, 2013);
- III International Conference “Nanomaterials: Applications & Properties” NAP-2013 (Alushta, Ukraine, September 16–21, 2013);
- IV міжнародна науково-практична конференція “Нанорозмірні системи: будова, властивості, технології. НАНСИС” (Київ, Україна, листопад 19–22, 2013);
- The International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2015)”, (Lviv, Ukraine, 26-29 August 2015);
- IV міжнародна конференція “Сучасні проблеми фізики конденсованого стану” (7-10 жовтня 2015 р. м. Київ);

- XV міжнародна конференція “Фізика і технологія тонких плівок та наносистем” (Івано-Франківськ, травень 11-16, 2015);

- International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2016)” (Lviv 24-27 August 2016).

Публікації. Основні результати дисертації опубліковані у 27 статтях у провідних наукових журналах: 10 з яких входить до наукометричної бази даних Scopus, 17 у фахових збірниках наукових праць; 2 статтях у збірниках праць конференцій; 3 патентах України та 10 тезах доповідей на міжнародних конференціях.

Обсяг та структура роботи. Дисертація складається із вступу, 8 розділів, загальних висновків, списку цитованої літератури та додатків. Загальний обсяг роботи 313 сторінок, включаючи 109 рисунків та 32 таблиці. 8 сторінок повністю займають рисунки та таблиці. Список цитованої літератури містить 296 посилань і займає 28 сторінок. Додатки займають 3 сторінки.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ

У **вступі** наведено загальну характеристику роботи, обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету та задачі запланованих досліджень, положення, які відповідають критеріям наукової новизни та практичної значимості результатів, відзначено зв'язок роботи з науковими планами робіт установи, де вона виконувалася, та особистий внесок здобувача. Надано інформацію стосовно апробації отриманих результатів, структури й обсягу роботи.

У **першому розділі** наведено огляд літератури, в якому узагальнено відомості щодо формування структури й отримання нерівноважних фаз та некристалічних станів у металевих матеріалах при надшвидкому охолодженні (гартуванні з рідкого та нерівноважному осадженні з пароподібного станів). Значну увагу приділено особливостям формування аморфних і аморфно-кристалічних плівок під час ГПС. Розглянуто вплив розмірних ефектів на особливості структуроутворення, параметри кристалічної решітки та температуру початку структурних і фазових перетворень у плівкових зразках.

У підрозділах літературного огляду, які присвячені сучасним напрямкам отримання плівок шляхом випаровування та розпилювання, обговорено основні структурновизначальні параметри умов одержання зразків окремо для кожного методу, а також їх переваги та недоліки. Розглянуто перспективні напрямки впровадження у виробництво функціональних матеріалів з широким діапазоном фізичних властивостей, отриманих за різних умов. Значну увагу приділено методам ГПС і ГРС, за допомогою яких було отримано зразки, що досліджені в дисертаційній роботі. Порівняно структури та фізичні властивості плівок і об'ємних зразків, отриманих за нерівноважних умов ГПС і ГРС.

У заключній частині першого розділу, ґрунтуючись на аналітичному огляді літературних джерел, сформульовано задачі, які вирішувалися в роботі.

У **другому розділі** дано обґрунтування вибору об'єктів досліджень, наведено відомості щодо технологічних режимів одержання зразків, а також методик дослідження ГРС і ГПС матеріалів.

Для вирішення завдань, поставлених у роботі, проведено теоретичні та експериментальні дослідження зв'язку між процесами формування метастабільних фаз і

переходом їх у стан термодинамічної рівноваги, між структурою і властивостями в металах і сплавах при ГРС і ГПС. Для цього разом із подвійними і багатокомпонентними сплавами використовували чисті метали, для яких відомі термодинамічні параметри та властивості. Вивчення кристалізації металів дало можливість коректної оцінки параметрів, що визначають швидкості зародження та росту зародків у твердій фазі. Основним критерієм вибору об'єктів була наявність довідкових даних, що стосуються їх фізичних, кінетичних і термодинамічних властивостей у рідкому, пароподібному та твердому станах. Матеріали для експериментальних досліджень обирали з урахуванням їх схильності до формування метастабільних станів з поліпшеними фізичними властивостями. Продукти ГРС і ГПС внаслідок малого характерного розміру, чутливості до фізико-технологічних умов отримання змінюють свої властивості у таких межах, які не можуть бути реалізовані у масивному стані. Водночас ці особливості пов'язані з великими труднощами відтворення станів і властивостей таких об'єктів. Для оцінки розмірів зародків на початкових стадіях використовують прецизійні методи електронографічних досліджень у високому вакуумі. Однак існує ще й теоретичний шлях досліджень за допомогою моделей або чисельного експерименту, оскільки тут є багато спільного з лабораторним експериментом. Але чисельний експеримент має перевагу принаймні у тому, що умови протікання процесу можуть бути задані достатньо точно, тоді як у реальному експерименті їх, як правило, технічно дуже важко або й неможливо визначити.

Моделльні дослідження проводилися на металах Ni, Mn і Bi, вибір яких обумовлений, перш за все, тим, що поліморфні модифікації в них при кімнатній температурі утворюються тільки під високим тиском або при високих швидкостях охолодження. Системи “перехідний метал - вуглець (ПМ-С)” і С-ПМ були обрані у зв'язку з тим, що фіксація нових метастабільних станів у них пов'язана з можливістю практичного використання цих матеріалів у плівковій технології і в мікроелектроніці. Останнє обумовлено наявністю низки покращених фізичних характеристик за рахунок формування у структурі швидкоохолоджених сплавів метастабільних карбідів. Дослідження систем ПМ-С полягало у вивченні закономірностей формування та термічної стійкості аморфних і мікрокристалічних фаз у високовуглецевих плівках систем Co-C, Fe-C, Ni-C, а також у дослідженні їх фізичних властивостей: електроопору, ТКО та магнітних характеристик. В якості ефективного методу високошвидкісного охолодження матеріалів з пароподібного стану (ГПС) використовувався модернізований метод триелектродного іонно-плазмового розпилювання набірних мішеней (МІПР). Вибір систем Pb-Al, Pb-Co, W-Ba, Ni-Ba, Al-Ta, Al-Nb пов'язаний із тим, що традиційними методами лиття отримати в цих сплавах однорідну структуру практично неможливо за рахунок розшарування в рідкому стані. Тому було використано розроблений і захищений авторським свідоцтвом метод МІПР як єдино можливий на сьогоднішній день спосіб отримання однорідних сплавів у подібних системах, що відкрило можливість уперше простежити особливості формування метастабільних станів і зміну їх властивостей при термічних обробках. Вибір алюмінію, як одного з компонентів, обумовлений тим, що наявність його у складі плівок зазвичай сприяє поліпшенню адгезійних властивостей напилених плівок до діелектричних підкладок. Вибір систем на основі феромагнетиків (Fe, Co, Ni) із діамagnetиками (Ag, Bi) і парамагнетиками (Mg, Pt) обумовлений можливістю набуття по-

ліпшених магнітних властивостей у вперше отриманих однорідних сплавах незмішуваних систем. Відомо, що деякі сполуки марганцю з неферомагнітними елементами виявляють високі феромагнітні властивості. У незмішуваних системах Ag-Mn, Bi-Mn при ГРС і ГПС може бути одержана аморфна або нанокристалічна фаза. При подальшому відпалі утворюється структура, яка складається з нанокристалічних феромагнітних областей, оточених діамагнітними прошарками. Якщо розміри феромагнітних областей менш 40 нм, то плівки сплаву показують високі магнітожорсткі властивості. Проте метод МПР потребує спеціальної вакуумної апаратури. Тому продовжуються пошуки методів отримання плівок із необхідною структурою відомим методом ГРС. У цьому випадку велике значення має температура розплаву, особливо для систем, які не змішуються в рідкому стані. У таких системах вище температури монотектичної реакції в рідкому стані співіснують два розчини різної концентрації: тому при гартуванні від цих температур отримати аморфну структуру у твердому стані неможливо і необхідно перегрівати розплав вище за температуру вершини куполу розшарування. Для більшості систем із розшаруванням координати куполу розшарування дуже важко визначити експериментально внаслідок надвисокої температури. Такі результати зараз можна отримати лише теоретично. У даній роботі для систем Mn-Pb, Mn-Bi, Mn-Ag координати куполу розшарування здобувач розраховував, базуючись на наближенні модернізованої моделі субрегулярних розчинів. Для перевірки правильності підходу щодо розрахунків координат куполу розшарування було обрано систему Ni-Pb, для якої купол розшарування вже визначений експериментально. Теоретично одержані значення координат використовувалися для визначення температури нагріву в область однофазної рідини. Дослідження процесів формування структури в умовах осадження з пари здійснювали і на прикладі потрібних систем на основі сплавів Al-Cu, Al-Co з квазікристалічними фазами та багатокомпонентних сплавів на основі системи Fe-Nd-B.

Для виготовлення сплавів використовувалися хімічно чисті компоненти (реактивне відновлене залізо; електролітичні мідь, нікель і кобальт; Ag; Al; Ba; Pt; Nd і Pb марки “хч”; Bi; Mg; Mn; Nb; Ta і W марки “ч”; спектрально чистий C) і лігатура Fe-24 ат. % В. Зразки було отримано методами ГРС (методика splat-охолодження фольги товщиною 5...20 мкм зі швидкістю охолодження від 10^6 до 10^8 К/с) і ГПС з використанням методу МПР набірних мішеней на установці УРМ-3.279.014 (товщиною 30...3000 нм). У процесі формування плівок методом МПР на підкладки з ситалу або монокристала NaCl ефективні швидкості релаксації енергії при конденсації атомів із пароподібного стану при різних режимах осадження за різними теоретичними та літературними оцінками мають значення у межах 10^{12} - 10^{14} К/с, що на 5-7 порядків перевищує максимальні швидкості охолодження зразків, які можна отримати при ГРС. Швидкість охолодження методом ГРС оцінювалася за товщиною отриманих зразків з використанням систематизованих літературних даних. Процес МПР здійснювали в робочому газі Ar (державний стандарт чистоти 10167-79, вміст $O_2 \sim 0,0004\%$) при тиску $P = 16 - 120$ мПа, прискорюючій напрузі $U = -2$ кВ та анодному струмі $I = 0,8 - 5$ А. Тиск повітря до заповнення робочого об'єму аргоном досягав $\sim 1,3$ мПа. Товщина плівок вимірювалася за допомогою вагового методу шляхом прецизійного зважування підкладки до та після напилювання із точністю $\pm 2\%$, за допомогою інтерференційного мікроскопу МП-4 із точністю $\sim \pm 0,05$ мкм, а

також радіочастотного методу, який ґрунтується на властивості кварцового резонатора змінювати резонансну частоту при нанесенні плівки речовини.

Дослідження фазового складу проводились за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-2.0 у мідному монохроматизованому випромінюванні та рентгенівської установці УРС 2.0 з використанням камери Дебая у фільтрованому Co K_α -випромінюванні. Структурні дослідження проводились за допомогою трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ) та растрової електронної мікроскопії з енергодисперсійним аналізом (РЕМ) на мікроскопах типу EMMA2У, JEOL-2010-FEG. Ідентифікація фаз проводилась за даними картотек ASTM, AMCSD.

Температурні інтервали структурних перетворень, які відбувались у плівкових зразках при їх нагріві та охолодженні, вивчались за змінами електроопору при нагріві у вакуумі чотиризондовим методом із точністю $\sim \pm 0,1\%$. Енергію активації фазових переходів розраховувалась за методом Кісенжера шляхом дослідження зміщення температури початку фазових змін у плівці при швидкостях нагріву від 0,075 до 0,3 К/с.

Магнітні властивості досліджувались на вібраційному магнітометрі з напруженістю магнітного поля близько 250 кА/м шляхом порівняння сигналів від плівки та зразка чистого Fe, для якого відомі індукція насичення та залишкова індукція.

У **третьому розділі** наведено результати моделювання процесу початку кристалізації з пари. Моделювання виконувалось методом молекулярної динаміки (МД) із використанням розробленої програми для паралельного обчислення за допомогою графічного процесора (графічної карти NVIDIA) та програмного забезпечення CUDA. Взаємодії між атомами металів було описано розробленими раніше потенціалами для занурених в електронне «желе» іонів. У виконуваних файлах використовувалися таблиці потенціалів (Сховище EAM: сайт. URL: <http://www.ctcms.nist.gov/potentials/>), що включає більше 5000 значень. Взаємодію пар атомів Na-Na, Na-Cl і Cl-Cl було обчислено з використанням потенціалу типу Born-Mayer-Huggins. Потенціали були дещо змінені, щоб гарантувати правильну температуру плавлення (із точністю до 10 К) після зменшення радіусу обрізання до 0,8 нм. Для пар Ni-Na і Ni-Cl використовувались потенціали приблизно того ж типу, як для Na-Cl зі зменшеною мінімальною енергією ($\epsilon_{\min} = -0,29$ еВ, $d_{\min} = 0,295$ нм, для пари Ni-Na і $\epsilon_{\min} = -0,29$ еВ, $d_{\min} = 0,325$ нм для пари Ni-Cl). При моделюванні використовували алгоритм Verlet з кроком часу 0,2 фс у разі підкладки NaCl і 0,5 фс у разі підкладки Fe. У всіх випадках для підкладок використовувалося слабе термостатування. Спочатку перед моделюваннями «тотувалися зразки», повне число атомів у яких склало 16384. В межах 6-10 шарів підкладки атоми, які відповідають структурі матеріалу (NaCl або Fe), розміщені спочатку у правильних позиціях. Їх рух симулювався; для них застосовувалося термостатування. Всі поодинокі атоми осадженого елементу (Ni) були розміщені випадковим чином в одній площині вище за підкладку, і їх взаємодія не розглядалася. Періодично один з атомів, що осаджується, починає рух у напрямку підкладки. Атоми, які були відбиті від підкладки, переміщувалися в площину, що розташовувалася вище площини з атомів, що осаджуються. Процес осадження неперервно зображався на екрані монітора. При цьому можна змінювати кут розгляду і робити збільшення поточних зображень. Для аналізу результатів моделювань використовувалася програма, де крок в один ангстрем можливий у будь-якій області моделі

з координатами атомів, обраних із збережених файлів. Тому центри кристалізації, які виникають в осаджених рідких краплях, могли бути визначені візуально; їх структура була досліджена на графіках $g(r)$ парних радіальних функцій (LRPDF), обчислених цією ж програмою. Знаючи розташування центрів кристалізації, вивчалися зміни в структурі цих областей у минулому, використовуючи результати раніше збережених файлів. Таким чином, можна визначити час появи зародків кристалізації з точністю декілька пікосекунд. У згаданій програмі розглянутий об'єм був розбитий на кубічні осередки (розміром $l=0,5$ або $0,7$ нм). При переміщенні курсора на зображення атома (для перерізу, в якому зображення найяскравіше), порядковий номер і координати маленького осередку записувалися в інформаційних вікнах. Це дозволило досліджувати оточення конкретних атомів або визначити LRPDF. Обчислювальні потужності дозволяють розглядати потоки від 500 до 3000 атомів на одне атомне місце за секунду: це відповідає $(0,4 - 2,3) \cdot 10^{20}$ ат/см²·хв для підкладки NaCl. У разі підкладки NaCl зіткнення атома, що осаджується, з підкладкою майже пружне, і велика частина атомів відбивається від поверхні. Падаючі атоми прискорюються при наближенні до поверхні підкладки. Тому ті атоми, які стали адсорбованими (ад-атоми), мають достатньо великі швидкості переміщення по поверхні, однак тривалість їх життя в адсорбованому стані, як показують розрахунки, невелика. Траєкторії руху адсорбованих атомів складні; їх відстані від усередненої плоскої поверхні змінюються весь час. Моделювання показало, що при потоках, менших ніж $0,8 \cdot 10^{20}$ ат/см²·хв, ми зазвичай бачимо один ад-атом, зрідка два. Зародки, менші ніж 4 атоми, часто розпадалися. Більшість адсорбованих атомів приєднується до центрів, коли ті стають досить великими. Порівняно велика крапля знаходиться в рідкому стані, оскільки вона часто деформується в результаті хаотичного коливання поверхні підкладки після ударів атомів, що осаджуються. Щоб визначити, яким буде розмір краплі, в якій виникає кристалічний зародок, необхідно було виключити потік або задати його дуже малим відповідно до експериментальних умов. Окрім цього змінювали взаємодію атомів Ni з атомами Na і Cl (шляхом збільшення або зменшення у 2 рази), щоб дослідити рівноважну форму центрів, на яких проходить конденсація, при різній енергії адсорбції. Модельні дослідження перерізів крапель, які показані на рис. 1, показали утворення центрів кристалізації в їх центральній частині. Час очікування виникнення кристалічного зародка залежить від форми краплі.

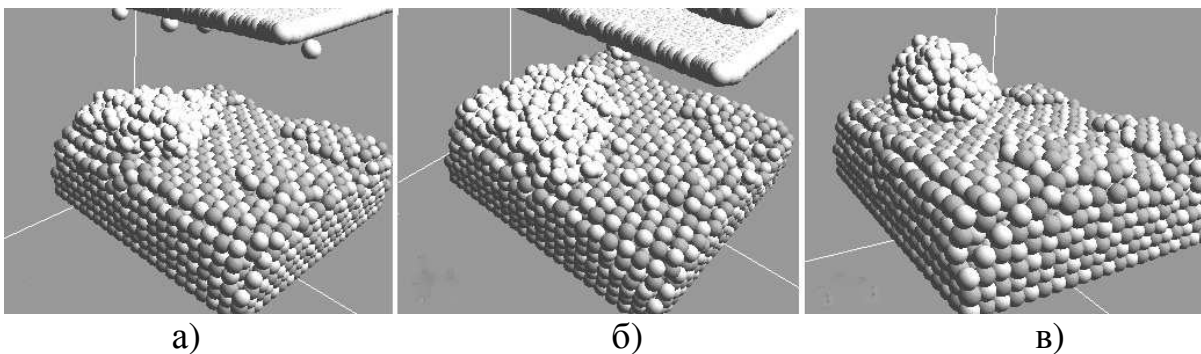


Рис. 1. Форми центрів конденсації при різних взаємодіях атомів нікелю. $T_{\text{ат}}=5000$ К, $I=1,3 \cdot 10^{20}$ ат/см²·хв; для часу: а) $t=2,295$ нс, б) 800 нс; і в) 800 нс при меншому потоці ($I=1,3 \cdot 10^{18}$ ат/см²·хв); атоми Ni світліші

Кристалічний зародок формується у краплі з 360 атомів (рис. 1, в) менш, ніж за 170 пс після зупинки напилення, тоді, як у великих краплях з 670 атомів, таких, як на рис. 1, б, час очікування для виникнення кристалічного зародка складає приблизно 260 пс. Таким чином, у разі осадження Ni на підкладку NaCl спостерігається островковий механізм Folmer - Veber, що збігається з експериментальними роботами для багатьох металів, які осаджуються на сполуках галоїдів. Абсолютно інший механізм конденсації спостерігається в разі осадження атомів Ni на підкладку Fe. Тут більшість атомів Ni займають стаціонарні положення відразу або після невеликої дифузії на поверхні і залишаються на Fe- підкладці.

При високій кінетичній енергії (температура 10^5 K відповідає енергії ~ 13 eV) приблизно 6% від загальної кількості атомів, що осаджуються, відбиваються від поверхні, середь відбитих атомів є також і атоми Fe. Після того, як сформувався суцільний шар нікелю, кількість відбитих атомів стає значно меншою. Атоми з енергією 10^4 K рідко відбиваються від поверхні навіть на початку процесу. Із самого початку напилений нікель зберігає ОЦК структуру; після осадження 5-6 шарів з'являється ГЦК структура. Проте, не було зафіксовано формування зародка ГЦК фази. Структура змінюється поступово. Навіть у порівняно товстій плівці структура областей зовні нагадує спотворену ОЦК структуру. При цьому $g(r)$ однозначно відповідає ГЦК структурі. Неперервна плівка нікелю формується після осадження кількості атомів, що відповідає 3-4 повним шарам. У товстих плівках поверхня товщиною в 2-3 шари хвиляста. Таким чином, отримані результати підтверджують теоретичні точки зору для різних механізмів осадження на різних підкладках: островкових (Folmer - Veber) у разі NaCl підкладки (сполуки галоїду) і пошаровий механізм (Франка і Ван-дер-Мерве) у разі металевої підкладки. Пряме моделювання, таким чином, надає додаткову інформацію щодо тонких деталей процесів осадження та структури перших шарів у процесі твердіння.

Моделльні дослідження впливу умов напилення на фазовий склад і термічну стійкість нерівноважних структур проводилися на плівках, отриманих методом ГПС набірних мішеней Ni, Mn і Bi. Вибір цих елементів, обумовлений перш за все тим, що метастабільні поліморфні модифікації в них при кімнатній температурі утворюються тільки в результаті високого тиску або високих швидкостей охолодження. РСА плівок, отриманих при розпилюванні Ni, показав формування у початковому стані суміші фаз ГЦК-Ni та α -NiO. Зміна умов одержання плівок, а саме зменшення приблизно у 5 разів енергії осадження атомів за рахунок збільшення тиску робочого газу до 120 мПа, призвела до утворення у початковій структурі поряд із зазначеними вище фазами метастабільної фази ГПУ-Ni, яку складно синтезувати навіть у тонких плівках. Показано, що розмір областей когерентного розсіювання (ОКР) в плівках Ni зростає на 20% (до 6 нм) при збільшенні швидкості напилення майже у 2 рази. Плівки нікелю з ГЦК структурою при нагріві до температур 623...723 K зазнають структурних змін. У результаті такого перетворення розмір ОКР ГЦК Ni зростає майже у 2 рази (до 10 нм). Збільшення швидкості напилення Ni призводить до підвищення енергії активації початку структурних змін від $5,5 \cdot 10^3$ K до $12 \cdot 10^3$ K. Аналіз магнітних властивостей плівок ГЦК Ni у початковому стані показав, що плівки проявляють властивості гістерезису тільки в магнітному полі, паралельному плівці, що свідчить про анізотропію у структурі плівок Ni. H_c зразків не перевищує при цьому

0,5 кА/м. Це пояснюється відсутністю у свіжонапилених зразках дійсно доменної структури, оскільки мінімальні розміри доменів для плівок заліза за теоретичними розрахунками повинні складати ~ 50 нм, а розміри ОКР Ni не перевищують 5-10 нм.

Встановлено, що плівки Mn, одержані методом ГПС, у початковому стані містять суміш кубічної НКФ β -Mn з розміром ОКР ~ 7 нм і періодом решітки ($a=0,6880$ нм) і слідів оксиду MnO_2 . Іншими авторами (Якунин А.А., Лысенко А.Б., Якунин Е.А. 2002) показано, що чистий Mn, отриманий при швидкості охолодження $\sim 10^4$ К/с, має кубічну структуру β -модифікації, яка стабільна у звичайних умовах при 1000-1367 К. При гартуванні зі швидкістю $\sim 10^7$ К/с формується нова метастабільна модифікація марганцю з гранецентрованою тетрагональною структурою. Такий результат може пояснюватися різними механізмами утворення зародків твердої фази при ГРС і при ГПС. Нагрів напиленних плівок Mn до 720 К зі швидкістю 9 К/хв призводить до формування поряд з β -Mn оксиду MnO з одночасним збільшенням розмірів ОКР фази β -Mn до $\sim 10,5$ нм. Встановлено важливу залежність енергії активації структурних перетворень від умов одержання плівок. Зменшення тиску робочого газу та, як наслідок, збільшення енергії атомів, що осаджуються на підкладку, з 20 до 100 еВ призводить до збільшення рухливості атомів на поверхні плівки, можливості зайняття більш рівноважного положення та майже триразового зростання енергії активації структурних перетворень.

Модельні дослідження впливу умов напилення на залежність фізичних властивостей та структури проводилися також на плівках Ві, отриманих методом ГПС набірних мішеней. Рентгенографічний аналіз показав, що у плівках Ві, одержаних в умовах відносно високого тиску робочого газу (120 мПа), у початковому стані формується суміш фаз: дисперсного Bi_r з ромбоєдричною решіткою та α -модифікації

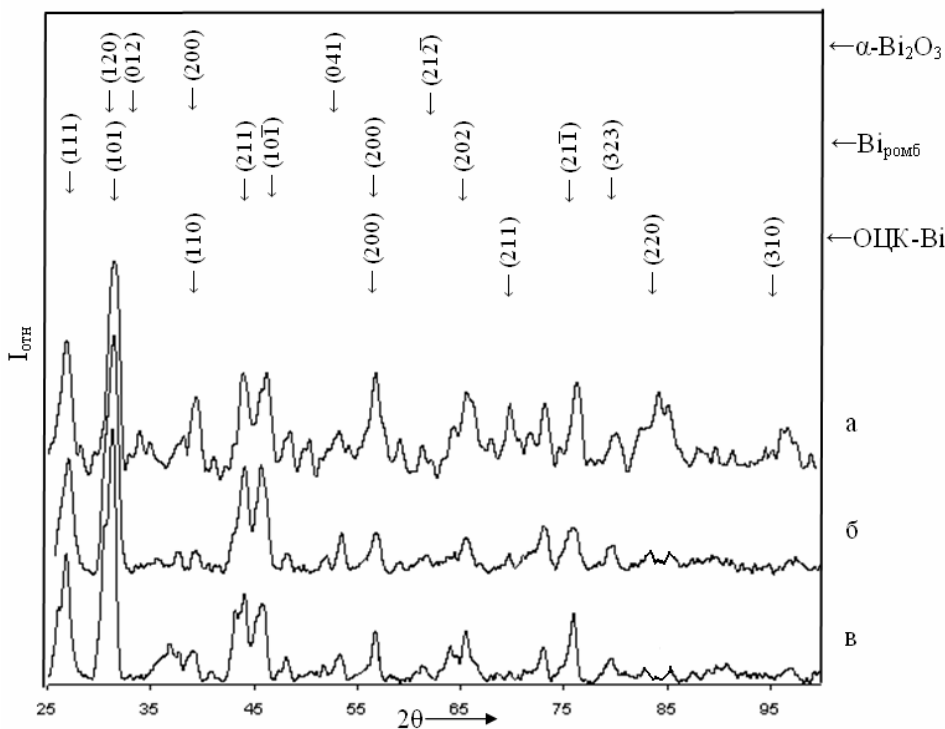


Рис. 2. Фотометрована рентгенограма плівок Ві у початковому стані (а, б) та після нагріву до 750 К

оксиду Bi_2O_3 , яка за літературними даними (Орлов В.Г., Буш А.А., Иванов С.А., Журов В.В. 1997) є носієм магнітної впорядкованості. Зменшення тиску робочого газу до 16 мПа і відповідно збільшення енергії атомів, що осаджуються на поверхню підкладки, призводить до формування поряд з фазою Bi_r та оксидом α - Bi_2O_3 нерівноважної фази ОЦК-Ві ($a=0,3795$ нм) (рис. 2), яку отримують лише в умовах високого тиску (7,74 ГПа). Дослідження змін елек-

троопору даних плівок при нагріві показали, що в інтервалі температур $\sim 580-620$ К починається підплавлення Ві, при цьому фаза $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ще залишається у твердому стані. При охолодженні плівок з температури ~ 480 К відбувається різке підвищення електроопору, що пояснюється кристалізацією Ві в оточенні фази $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ у твердому стані. При дослідженні напилених плівок Ві за допомогою вібромагнітометра виявлено гістерезисні властивості зразків завдяки формуванню α -модифікації фази Bi_2O_3 , яка характеризується магнітним впорядкуванням. Значення H_C для початкових зразків становило близько 15 кА/м. У третьому розділі також представлено розрахунки зміни механічних напружень у залежності від температури, які виникають внаслідок різниці термічних коефіцієнтів розширення на межі плівка-підкладка. Для обчислення механічних напружень у металевих плівках з урахуванням коефіцієнта термічного розширення використовували відому модель (Касимов Ф.Д., Лютфалибекова А.Э. 2002) у наближенні двошарової структури та температурні залежності пружних властивостей матеріалів плівки та підкладки. За умови врахування температурної зміни значень коефіцієнта термічного розширення для Ni, Mn, Ві встановлено значення пружної деформації металевих плівок, одержаних на підкладках ситалу та NaCl, які становлять від $0,1$ до $0,4$ МН/м². За допомогою отриманих даних встановлено, що поява нерівноважної фази Ві з кубічною решіткою, яка формується при тиску $7,74$ ГПа, у даній роботі може пояснюватися значним Лапласовим тиском у тонких плівках ($\sim 0,1-1$ ГПа) та додатковим зростанням рівня механічних напружень між плівкою та підкладкою від $0,1$ до $0,4$ МН/м² за рахунок нагріву при збільшенні енергії атомів, що осідають на підкладку, з 20 до 200 еВ.

Четвертий розділ дисертації присвячено вивченню особливостей формування та термічної стійкості аморфних і мікрокристалічних фаз у високовуглецевих ($30-84$ ат.%) плівках систем Co-C, Fe-C, Ni-C, а також дослідженню їх магнітних характеристик, температурних залежностей електроопору, ТКО. В процесі формування плівок методом ГПС ефективні швидкості зниження енергії при конденсації атомів з пароподібного стану за різними режимами осадження відповідають, за різними теоретичними оцінками, $10^{12}-10^{14}$ К/с (Грант У.А., Али А., Чаддертон Л.Т. та ін. 1983), що на $5-7$ порядків перевищує максимальні швидкості охолодження зразків, які можна отримати при ГРС.

Уперше отримані однорідні, високовуглецеві, некристалічні плівки Fe-C із вмістом вуглецю ~ 55 ат.%. Досліджено вплив складу на формування аморфної структури і послідовність переходу АФ і НКФ у рівноважний стан крізь проміжну метастабільну ГПУ-фазу зі змінним вмістом вуглецю. Раніше в сплаві Fe-20 ат.% C після ГРС, а також у процесі отримання литого мікродроту в скляній ізоляції (метод Улитовського-Тейлора) залежно від режимів і складів сплавів були отримані, відповідно, метастабільна фаза з ГПУ решіткою (ϵ -фаза) й аморфна фаза. Першу раніше виявляли в чистому залізі при твердінні в умовах високого зовнішнього тиску. За допомогою імпульсно-плазмового розпилювання були отримані плівки системи Fe-C з високим ($20-40$ ат.%) вмістом вуглецю зі структурою пересиченого твердого розчину вуглецю у НКФ з ОЦК-решеткою заліза. Згідно з результатами РСА, у свіжо напилених плівках методом МПР з $20...55$ ат.%C формується суміш двох некристалічних фаз: рентгеноаморфної фази (АФ-1) і аморфного вуглецю (АФ-2), перші дифузні максимуми яких знаходяться, відповідно, під кутами $25,2$ і $16,5$ гра-

дусів у кобальтовому випромінюванні. Оскільки при відпалі спочатку на місці дифузного максимуму ($25,2^\circ$), з'являються рентгенівські лінії, що відносяться до проміжної фази з ГПУ-решіткою ($\text{Fe}_{2-x}\text{C}_x$), резонно припустити, що зафіксовані при МПР кластери у початковій фазі АФ-1 також мають наближений до ГПУ порядок на базі атомів заліза. Оцінені розміри ОКР цієї фази ($L \sim 3$ нм) дозволяють стверджувати, що в умовах ГПС у сплавах з 20-31 ат.% С формується рентгено-аморфна структура. При подальшому збільшенні вмісту вуглецю в плівках спостерігається зменшення розмірів ОКР до 1,5 нм, що свідчить про утворення в осаджених плівках із вмістом 55% вуглецю структури, більш відповідної суто аморфній фазі.

У процесі ізохрональних відпалів аморфних плівок при 573 К на дифузному “гало” саме з боку менших кутів з'являються порівняно широкі лінії кристалічної метастабільної фази $\text{Fe}_{2-x}\text{C}_x$ із збільшеними у порівнянні з отриманими ГРС-методом ($a=0,2635$ нм, $c=0,4283$ нм, $c/a=1,63$) періодами ГПУ-решітки. Залежно від вмісту в сплаві вуглецю (31...55%) періоди ГПУ-решітки змінюються у межах $a=0,2810 \dots 0,2871$ нм, $c=0,4371 \dots 0,4474$ нм ($c/a=1,56$). Кристалографічна можливість утворення саме ГПУ-фази на базі атомів заліза в плівках Fe-C побічно підтверджується величиною об'єму елементарної комірки, що припадає на атом заліза, який залежно від вмісту вуглецю складає $0,015 \dots 0,016$ нм³/атом Fe. Отримане значення питомого об'єму достатньо близько наближається до теоретичної прямої Вегарда, що сполучає подібні об'єми для чистих елементів - заліза ($0,0114$ нм³/атом Fe) і гексагонального вуглецю ($0,0203$ нм³/атом C). Разом з тим, обчислений об'єм на атом заліза у фазі $\text{Fe}_{2-x}\text{C}_x$ у середньому на 15-20% перевищує ідентичний параметр, який фіксується в ГРС-сплавах системи Fe-C. Отримані значення періодів ГПУ-решітки дозволяють припускати, що у процесі відпалу на ранніх стадіях розпаду АФ в структурі плівок формуються нанокристали метастабільної фази $\text{Fe}_{2-x}\text{C}_x$ із змінним за вуглецем складом. При товщині напилених плівок 40...45 нм з розмірами ОКР 2-3 нм крім високих швидкостей охолодження значний внесок у здатність формування метастабільних фаз при нерівноважній конденсації вносить Лапласів тиск на частинку, який в умовах механізму кристалізації за типом “пара – рідина - тверда фаза” (П-Р-Т), що має місце в застосованому нами методі МПР, за літературними оцінками складає $>10^9$ Па. Такий тиск є цілком достатнім для того, щоб у напилених плівках, особливо при зменшенні їх товщини, полегшувалося формування саме фаз високого тиску, до яких відноситься і ГПУ-модифікація заліза. Зміна періодів решітки метастабільної ГПУ-фази в плівках можна пов'язати з утворенням залежно від складу й умов напилення твердих розчинів на основі ГПУ-фази з різним ступенем насиченості вуглецем. Із зростанням температур відпалу ступінь насиченості цієї фази вуглецем монотонно знижується. Аналогічно змінюються й періоди ОЦК твердого розчину при температурах відпалу 773 К і 903 К залежно від вмісту вуглецю, відповідно, до $a=0,2873$ нм і $a=0,2870$ нм. Після термообробки при 973 К залежно від вмісту вуглецю в структурі плівок Fe-C присутні: або суміш фаз $\alpha\text{-Fe}$ ($a=0,2867$ нм) + цементит (Fe_3C), або суміш ОЦК-Fe ($a=0,2867$ нм) + Fe_3C + вільний вуглець, частково у вигляді вуглецевих кластерів. Таким чином, перехід аморфної фази до рівноважного стану відбувається через стадії утворення і подальшого розпаду метастабільної ГПУ-фази змінного за вуглецем складу, що узгоджується із відомим термодинамічним правилом ступенів Оствальда переходу

фаз із різним ступенем метастабільності до рівноважного стану. Формування некристалічної структури у вихідних високовуглецевих плівках Fe-C підтверджується і трансмісійними електронно-дифракційними картинами, при цьому максимальна розмитість першого дифузного максимуму спостерігається для плівок Fe+55 ат.% C. Проте, проведені електронно-мікроскопічні дослідження (рис. 3) структури цієї аморфної плівки при збільшеннях ($\times 2000000$) та мікрорентгеноспектральний аналіз показали, що в структурі свіжонапишених плівок спостерігається суміш таких фаз: на темному фоні навколишньої аморфної вуглецевої матриці розташовуються світлі островці з різним ступенем потемніння, які свідчать про збільшення концентрації в цій фазі заліза в напрямі до центра цього світлого утворення, яке за даними РСА є нанокристалічною (25-30 нм) метастабільною фазою $\text{Fe}_{2-x}\text{C}_x$ (рис. 3, б). Іноді, на деяких електронно-мікроскопічних знімках у центрі нанокристалів фази $\text{Fe}_{2-x}\text{C}_x$ виявляються світліші частинки овальної форми, які є нанокристалами FeO розміром 5-10 нм з міжплощинними відстанями 0,2551 нм і 0,2122 нм (рис. 3, б).

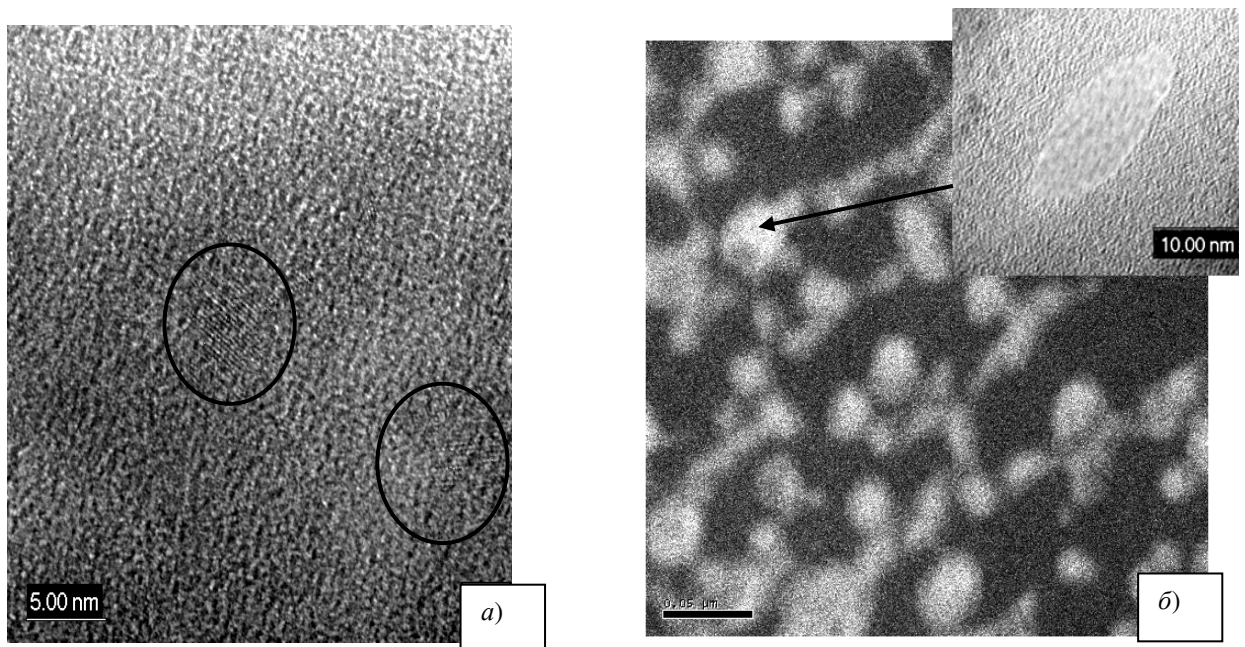


Рис. 3. Електронні мікрофотографії ($\times 2000000$) плівки Fe-55%С: а) аморфна вуглецева матриця з присутністю кластерів; б) “лабіринтова” структура залізовуглецевих метастабільних утворень у вихідній плівці (у верхній частині знімка показана розташована в центрі високовуглецевого утворення світла частинка закису заліза FeO)

Викликає інтерес поява в деяких місцях вуглецевої аморфної матриці впорядкованих за структурою ділянок загальною протяжністю близько 10 нм (рис. 3, а). Відстань між паралельними смугами у вказаних ділянках складає приблизно 0,3 нм, що дозволяє віднести ці ділянки до впорядкованих вуглецевих кластерів. Паралельно з методом РСА для дослідження термічної стійкості метастабільних станів, що виникають в напишених структурах, були побудовані залежності електроопору при неперервному нагріві (швидкість нагріву 10 К/хв) плівок у вакуумі. Необоротні перегини на отриманих температурних кривих опору при нагріві пов'язані з утворенням і подальшим розпадом метастабільних фаз, що виникають в сплавах. На першій стадії розпаду з матриці рентгеноаморфної фази АФ-1 виділяються мікрочастинки

пересиченої вуглецем ГПУ-фази зі збільшеними періодами решіток. За вмісту вуглецю в плівках до 20 ат.% термічна стабільність рентгеноаморфної фази знаходиться вище 600 К. Для плівки Fe-55 ат.% С кристалізація аморфної фази починається вже при 370 К; найменшу термічну стабільність мають плівки з 69 і 84 ат.% С, в яких процеси розпаду метастабільної ГПУ-фази на суміш фаз α' -Fe+Fe₃C починаються вже при 340 К. Із збільшенням вмісту вуглецю в термооброблених плівках Fe-C вище 50 ат.%С з'являється можливість як значного (до 0,5-1 кОм/квадрат) розширення номіналів електроопору, так і отримання прецизійних ($\sim 10^{-6}$ К⁻¹) величин оборотного ТКО. Надмірний вуглець і оптимальні режими термообробки сприяють отриманню у високовуглецевих плівках Fe-C порівняно високих магніто-жорстких характеристик. Так, у плівках з 69 ат.% С відпал при 903 К призводить до максимального зростання коерцитивної сили (H_C) до 44 кА/м. Залежність величини H_C від температури відпалу для всіх плівок із вмістом вуглецю більше 50% має максимум. Спостерігається її зростання на декілька порядків при термообробці у порівнянні з H_C свіжонапиленних плівок з подальшим спадом при вищих температурах обробки. Низьку коерцитивну силу (0,16-0,4 кА/м), високу прямокутність петлі гістерезису ($B_r/B_{max}=0,98$) у свіжонапиленних плівках з концентрацією вуглецю до 31% можна пояснити наявністю сильної взаємодії між наночастинками (20-35 нм) Fe-C фази, не зважаючи на знижене значення обмінного енергетичного параметра. У свіжонапиленних сплавах з нанокристалічними розмірами феромагнітних частинок до того ж відсутня дійсно доменна структура, оскільки, наприклад, мінімальні розміри доменів для плівок заліза за теоретичними розрахунками у середньому повинні складати 50 нм. До чинників, які сприяють зростанню величини H_C у свіжонапиленних плівках при збільшенні концентрації вуглецю, можна віднести такі: підвищену анізотропію форми наночастинок, що нагадує в деякому роді "лабіринтну структуру", змінний за вуглецем склад наночастинок карбіду у бік підвищення вмісту вуглецю від центра до периферії; високу в умовах нерівноважності процесу кристалізації ступінь дефектності в будові наночастинок (у першу чергу, квазідислокацій), а також зростання величини питомого об'єму на атом Fe. Було показано, що магнітні властивості фаз Fe можуть також визначатися величиною об'єму на атом (величина радіуса комірки Вігнера-Зейтца). Із зростанням величини цього об'єму вище за 0,0123 нм³/атом заліза відбувається перехід до феромагнітного високоспінового стану ГПУ-Fe. Отримані нанокристалічні плівки мають $V_a \sim 0,016$ нм³/атом Fe і являють собою розупорядкований СПТР з ГПУ структурою, тому формування феромагнітного стану в них є закономірним.

Порівняння результатів РСА структури плівок Co-(5-52) ат.% С, нагрітих до різних температур, зі змінами електроопору при нагріві у вакуумі вперше показало, що залежно від складу послідовність фазових перетворень має такий вигляд:

- 1) сплав Co-18 ат.% С: $HK\Phi \xrightarrow{663-723K} \beta-Co+Co_2C \xrightarrow{793-823K} \beta-Co+Co_3C$;
- 2) сплав Co-26 ат.% С: $PA\Phi \xrightarrow{543-653K} \beta-Co + Co_2C \xrightarrow{703K} \beta-Co+Co_3C$;
- 3) сплав Co-52 ат.% С: $Co_2C+C \xrightarrow{723K} \beta-Co+Co_2C+C \xrightarrow{773-803K} \beta-Co+Co_3C+C$.

Примітно, що на першій стадії розпаду структури плівок з 18 і 26 ат. %С формується суміш СПТР на основі β -Co і метастабільного карбіду Co_2C , який при більш високих температурах у всіх плівках перетворюється на карбід Co_3C . З відомого

правила ступенів Оствальда, згідно з яким на кожній стадії розпаду формуються більш рівноважні структури, впливає, що ступінь метастабільності карбіду Co_3C нижча, ніж Co_2C .

Додатковим аргументом, що підтверджує відносно високу стійкість метастабільного карбіду Co_3C , служить той факт, що він зберігається у структурі всіх плівок при нагріві до температури 873 К. Закономірності процесу структуроутворення в системі Co-C якісно описуються за допомогою побудови діаграми метастабільної рівноваги.

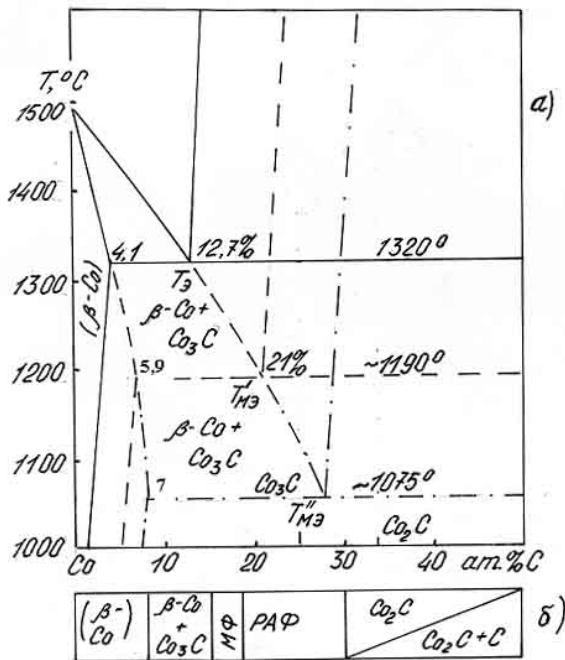


Рис. 4. Діаграми: а) стану сплавів Co-C (суцільні лінії – стабільна рівновага; пунктирні лінії – метастабільна рівновага після ГРС; штрих-пунктирні лінії – метастабільна рівновага після ГПС); б) виявлення метастабільних фаз після ГПС

З іншого боку, формування на початковій стадії розпаду НКФ і РАФ дисперсних виділень фаз із решітками $\beta\text{-Co}$ і Co_2C дає підстави припустити, що основу НКФ і РАФ складають кластери з порядком, близьким до зазначених структур. Ця обставина, а також якісна відповідність фазового складу напилених плівок діаграмі метастабільної рівноваги (рис. 4), вказують на те, що процес конденсації парової фази у методі ГПС проходить через короткочасну стадію утворення практично двовимірної рідкої плівки з подальшою її кристалізацією, тобто за механізмом “пара – рідина – тверда фаза” (П-Р-Т). Підставою для такого твердження є експериментально встановлений раніше факт формування у процесі ГПС в плівках еквіатомних складів NiAl і CoAl впорядкованих фаз із структурою типу CsCl (B2), які в рівноважних умовах кристалізуються безпосередньо з розплаву. Формування метастабільних структурних станів і їх подальший відпал істотним чином позначається на магнітних властивостях плівок. H_C плівок Co-C з нанокристалічною й аморфною структурами у свіжонапиленому стані вища (7,6-11,9 кА/м),

ніж у високовуглецевих напилених кристалічних плівках Fe-C ($H_C=0,4-0,8$ кА/м). Низькотемпературний відпал, у результаті якого відбувається частковий розпад неупорядкованих структур і формуються дисперсні кристаліти СПТР на основі $\beta\text{-Co}$ і карбіду Co_2C , призводить до незначного зниження H_C (6,8-11,1 кА/м). Високі значення H_C в плівках із частково кристалічною структурою обумовлені ефективним гальмуючим впливом аморфної матриці на процеси перемагнічення нанорозмірних частинок феромагнітного Co . У процесі відпалу при температурі 823 К у плівках із вмістом 18 і 26 ат.% С формується суміш кристалів карбіду Co_3C та практично рівноважного твердого розчину, що призводить до зниження H_C . У той же час H_C плівки $\text{Co-52 ат.\% C}$ із структурою суміші метастабільного карбіду Co_2C і вільного вуглецю істотно нижча ($\leq 0,4$ кА/м), що свідчить про порівняно низьку магнітну жорсткість цього карбіду. Розпад структури на більш рівноважну суміш: $\beta\text{-Co} + \text{Co}_3\text{C} +$

+ вільний дисперсний вуглець у процесі відпалу при 823 К призводить до підвищення H_C до 16,3 кА/м, що відкриває перспективи використання високовуглецевих сплавів Co-C в ролі магнітожорстких плівкових матеріалів.

Відомо, що рівноважна діаграма Ni-C крім α -твердого розчину нікелю та графіту не містить інших фаз. Максимальна розчинність вуглецю в нікелі складає 2,7 ат.% при 1599 К. Проте при швидкостях охолодження розплаву більш $> 10^5$ К/с в системі фіксуються СПТР вуглецю в Ni і метастабільні карбіди Ni_3C і Ni_2C . Використовуючи відомий принцип неперервності Н. С. Курнакова при побудові метастабільної діаграми стану з урахуванням РСА досліджень у дисертаційній роботі та бази даних (Мирошніченко И.С. 1982), побудована метастабільна діаграма рівноваги Ni-C (рис. 5). У роботі (Мирошніченко И.С. 1982) експериментально показано, що зниження температури метастабільної евтектики при ГРС Ni-C складає $\Delta T = 198$ К. На наведеній діаграмі суцільними лініями зображені області стабільних фаз, а штриховими - метастабільних фаз, що виникають при ГРС і ГПС. З даних РСА випливає, що зниження температур метастабільної евтектики в ГПС плівках складає ~ 310 К, тобто Ni_2C характеризується більш високим ступенем метастабільності, що побічно підтверджується результатами вимірювання електроопору зразків у вакуумі при неперервному нагріві й охолодженні. Формування метастабільних станів при

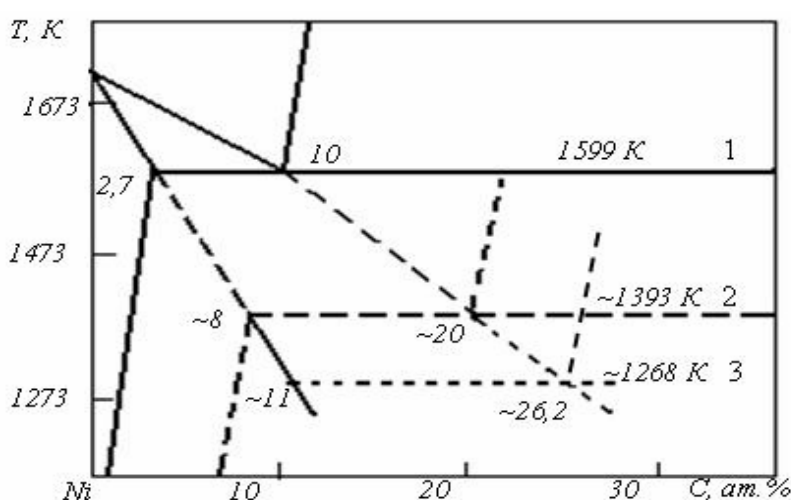


Рис. 5. Діаграма стану сплаву Ni-C: суцільна лінія (1) – стабільна рівновага; пунктирна – метастабільна рівновага після ГРС (2) і ГПС

ГПС має низку особливостей: 1) із збільшенням періодів ГПУ решітки карбіду Ni_3C ($a=0,2697\dots 0,2747$ нм, $c=0,4334\dots 0,4360$ нм) у порівнянні з методом ГРС відношення осей c/a знижується до $\sim 1,61\dots 1,59$; 2) в області концен-трацій 13-18 ат.% С формується нестійка НКФ ($L=4,5$ нм), яка за результатами РСА, ще у процесі конденсації зазнає часткову кристалізацію, що супроводжується появою СПТР на основі ГЦК нікелю з періодом $a=0,3617$ нм; 3) в

інтервалі концентрацій від 20 до 61 ат.% С у свіжо напілених плівках Ni-C зафіксовано утворення двофазних сумішей: або метастабільного карбіду Ni_3C з періодами решіток, що змінюються, та СПТР-нікелю ($a=0,3605$ нм), або карбіду Ni_3C та вільного аморфного вуглецю. Тобто, в результаті ГПС сплавів Ni-(7...61,4) ат.% С розширено спектр метастабільних станів у порівнянні із ГРС: формуються СПТР, аморфний вуглець, нанокристалічна фаза та метастабільний карбід. Аналіз залежностей електроопору від температури при нагріві й охолодженні вказує на те, що зі збільшенням вмісту вуглецю термічна стійкість метастабільних фаз, що виникають, зростає майже на 343 К у порівнянні з нано-кристалічним станом. Найвища температурна стійкість (~ 813 К) у плівок Ni – (24,1–34,6) ат.% С, а найменша (~ 743 К) – у

плівок з нанокристалічною фазою (НКФ). Плівки Ni - 34,6 ат.% С і Ni - 61,4 ат.% С характеризуються значеннями $\text{TKO} \sim 5 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ при електроопорі до 200 Ом/квадрат, який може бути легко підвищений на декілька порядків зменшенням товщини плівок при збереженні зазначеного ТКО. Останнє дозволяє рекомендувати плівки Ni-C для використання в пристроях мікроелектроніки як високоомні корозійностійкі плівкові резистори.

У п'ятому розділі наведені результати формування метастабільних структур у плівкових системах Pb-Al, Pb-Co, W-Ba, Ni-Ba, Al-Ta, Al-Nb, що мають розшарування в рідкому стані, та температури плавлення компонентів яких сильно відрізняються. Існує більше 80 бінарних систем, що розшаровуються в рідкому стані. Традиційними методами отримати в цих сплавах однорідну структуру практично неможливо.

Для плівкових сплавів Pb-Co показано, що: а) підвищення тиску плазмоутворюючого газу (Ar) у робочій камері до $4 \cdot 10^{-2}$ Па призводить до зменшення швидкості гартування з пароподібного стану, про що свідчить постійне значення періоду твердого розчину на базі Pb з підвищенням концентрації кобальту; зниження тиску Ar до 10^{-2} Па призводить до зменшення періоду решітки СПТР до 0,494 нм за рахунок підвищення ступеня пересичення СПТР на основі Pb (рис. 6); аналогічний результат має місце і для СПТР на основі Co; б) заміна діелектричних підкладок на мідні призводить до розширення області існування однофазного СПТР до 30,7 ат.% Pb та підвищення періоду кристалічної решітки Co до 0,3603 нм. Тобто, застосування металевих підкладок дозволяє збільшити швидкість гартування з пари за рахунок меншого перегріву поверхні плівки при бомбардуванні атомами, які осаджуються. Таким чином, метод МПР дає можливість у класичній системі Co-Pb з розшаруванням у рідкому стані вперше отримати однофазні СПТР у широких концентраційних інтервалах Pb + (0-53,3) ат.% Co

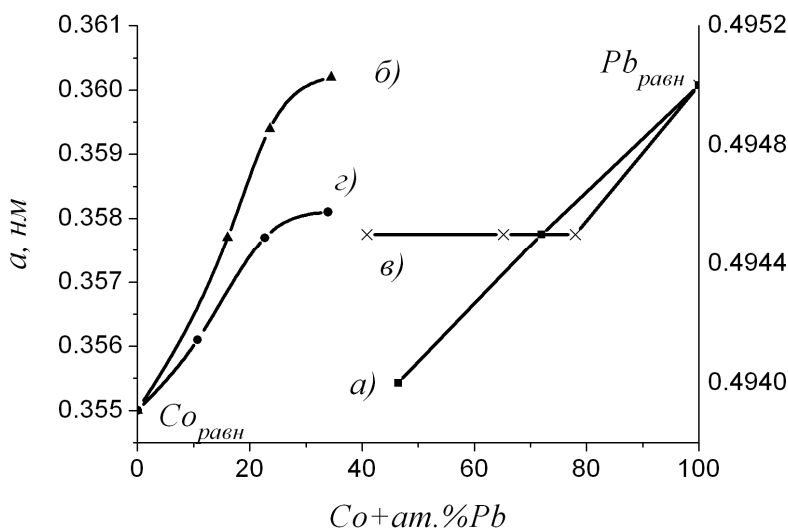


Рис. 6. Залежність періодів кристалічних решіток β -Co і Pb від вмісту іншого компонента, робочого тиску та типу підкладки: а) $p=10^{-2}$ Па, ситал; б) $p=0,85 \cdot 10^{-2}$ Па, мідь; в) $p=4 \cdot 10^{-2}$ Па, ситал; г) $p=10^{-2}$ Па, ситал; $Pb_{рівн}$; $Co_{рівн}$ - табличне значення періодів решіток рівноважного Pb та β -Co

і Co + (0-30,7) ат.% Pb. В умовах найбільш жорстких режимів напilenня ($p=0,85 \cdot 10^{-2}$ Па) виникає структура, яку в літературі називають мікрокристалічною. Характерною ознакою останньої є інтенсивне розмиття ліній на рентгенограмах і електронограмах, яке пов'язане зі зменшенням розмірів ОКР, що формуються у процесі напilenня, до 8,0...10,0 нм.

Попередній підігрів підкладки, підвищення тиску в робочій камері та пов'язане з цим зниження кінетичної енергії осаджених атомів, оптимальна температурна обробка (при 723-773 К) сприятливо позначаються на поліпшенні магнітожорстких характеристик плівок Co-Pb. Збільшення H_C до значень 20,7-23,1 кА/м після нагріву до 723-773 К наближає напилені плівки Co - (14-15) ат.% Pb за магнітними характеристиками до постійних магнітів типу "АЛНІ" і "АЛНІКО".

Нагрів плівок супроводжується розпадом СПТР Co, що починається в інтервалі 873-923 К і закінчується залежно від складу та стану плівок при температурах 953-993 К. Свинець, що виділяється при розпаді СПТР, розташовується по межах зерен феромагнітної кобальтової матриці. Оскільки свинець є діамагнітним матеріалом, він виконує роль ефективного джерела гальмування доменних стінок при перемагнічуванні. Це призводить до зростання величини H_C (до 23,1 кА/м) після термообробки при 773 К. Подальше підвищення температури супроводжується зростанням зерен феромагнітної матриці і відповідно зниженням величини H_C . При температурах відпалу вище 773 К порушується суцільність тонкого неферомагнітного свинцевого прошарку: підплавлений свинець, що виділився по межах зерен, скупчується у проміжках між укрупненими зернами. Резерви підвищення H_C в подібних системах, крім інших чинників, лежать у заміні легкоплавкого діамагнітного матеріалу на більш тугоплавкий. Це дозволило б розширити температурні рамки відпалу напилених плівок на основі Co, що привертає дослідників своєю аномально високою температурою Кюрі (1413 К).

Незмішувана система Pb-Al відрізняється від системи Pb-Co тим, що обидва компоненти мають низькі температури плавлення і характеризуються ГЦК решітками. У процесі ППР з боку Al і Pb вдалося зафіксувати утворення однофазних СПТР на основі ГЦК решіток. Зафіксовані залежності періодів кристалічних решіток СПТР від вмісту іншого компонента виражаються аналітичними виразами:

$$a \text{ (нм)} = 0,40494 + 0,0001 X \text{ (%Pb)} \quad (1)$$

$$a \text{ (нм)} = 0,49500 - 0,00005 X \text{ (%Al)} \quad (2)$$

де X – вміст легуючого компонента в сплавах Al-Pb і Pb-Al в ат.%, відповідно. Насиченість легуючого компонента в напилених плівках складає для сплавів на основі алюмінію 34 ат.% Pb, для сплавів на основі свинцю – 37 ат.% Al. Перегини на залежностях електроопору від температури нагріву $R_s(T)$ пов'язані з розпадом СПТР і фіксуються одночасно з окисненням практично чистого свинцю, що виділився з алюмінієвої матриці при вакуумі в робочому об'ємі $\sim 10^{-2}$ Па. В результаті взаємодії цих чинників після розпаду СПТР кінцевий опір при кімнатній температурі виявляється на 15-20% вище початкового. Тобто, вміст свинцю і його дозоване окиснення в алюмінієвій матриці дозволяє в широких інтервалах варіювати номінали R_s , що у сукупності з методом МППР дає можливість у перспективі використовувати напилені плівки Al-Pb як високоомні високоадгезійні тонкоплівкові резистори (ТПР). Прецизійні значення ТКО, $(-10^{-5}) \dots (+10^{-5}) \text{ K}^{-1}$, у свіжо напилених плівках досягаються при номіналах $R_s = 700-2000 \text{ Ом/кв}$ і вмісті свинцю від 35 до 45 ат.%.

У незмішуваній системі W-Wa обидва компоненти мають ОЦК решітки, атомний радіус барію в 1,6 рази перевищує радіус атома вольфраму. У свіжо напилених плівках із зростанням вмісту барію спостерігається утворення однієї або суміші двох аморфних фаз. Термічна стійкість АФ максимальна у сплавах з 29- 35 ат.% Ва

(розпад АФ починається при 873-923 К). У структурі напилених плівок після термообробки в умовах робочого вакууму ($\sim 10^{-3}$ Па) виявляється утворення складних оксидів: або BaWO_4 з тетрагональною ($a=0,5613$ нм, $c=1,272$ нм), або Ba_2WO_5 з орторомбічною ($a=0,7407$ нм, $b=1,1479$ нм, $c=0,5451$ нм) решіткою. У плівках із вмістом барію 30 ат.% поряд з дифузним гало (АФ-1, $L=3,8$ нм) під кутом 23° рентгенографічно виявляється дифузний максимум, розташований під кутом 16° і відповідний іншій аморфній фазі, позначеній умовно АФ-2 ($L=3,3$ нм). Оцінка найкоротших міжатомних відстаней у фазах АФ-1, АФ-2 за формулою Еренфеста дає 0,2820 і 0,4001 нм, відповідно. Ці оцінки свідчать, що структура АФ-1 відповідає ОЦК координації на базі W, а структура АФ-2 - ОЦК координації на базі Ва. Кристалізація АФ-1 при 923 К призводить до появи на рентгенограмах на місці гало лінії (110) з періодом решітки, близьким до рівноважного значення чистого вольфраму. Після кристалізації АФ-2 при 873 К на місці дифузного максимуму з'являється найбільш інтенсивна лінія (112) тетрагональної решітки BaWO_4 . Природно припустити, що у процесі напилення атоми барію в основному осаджуються у вільному стані, при взаємодії з меншими за кількістю і розмірами атомами W набувають найближчої координації, характерної для ОЦК решітки барію (АФ-2). У процесі термообробки (873 К) при тиску 10^{-3} Па атоми Ва активно взаємодіють із залишковим киснем, наявним у робочому об'ємі, внаслідок чого в структурі плівки утворюється оксид BaWO_4 . Звертає на себе увагу той факт, що після кристалізації на рентгенограмах лінії вольфраму, особливо на великих кутах, мають сильне розмиття. Величина напруження другого роду для ОЦК решітки на базі вольфраму складає $\sim 3,2 \cdot 10^{-3}$, що у порівнянні з величиною напруження другого роду для решітки відпаленої плівки чистого вольфраму приблизно в 3 рази вище. При цьому ефективний розмір ОКР у порівнянні зі свіжо напиленим аморфним станом зростає до ~ 11 нм. Імовірно, в даному випадку з боку решітки тетрагонального оксиду BaWO_4 , що раніше виділився, має місце всебічно стискаючий тиск на ОЦК решітку вольфраму, що супроводжується й підвищенням величини напруження другого роду.

Кристалізація аморфних фаз супроводжується утворенням безпосередньо в структурі плівок рівноважної суміші W + BaWO_4 . При розпилюванні чистого барію у свіжо напиленому стані в структурі плівки виявляються тільки лінії оксиду ВаО з кубічною структурою ($a=0,554$ нм). При розпилюванні мішені W-Ва при збільшенні вмісту барію в сплаві від 35 до 50 % електроопір плівок (R_s) зростає від ~ 6 кОм/кв і може досягати величини 1-3 МОм/кв, а саме в таких номіналах високоомних ТПР з прецизійними значеннями ТКО і термочасовою стабільністю (ТЧС) є потреба в мікроелектроніці при розробці мініатюрних приладів. Витримка при 358 К більше 300 годин сприяє стабілізації параметрів опору, і для плівок із вмістом Ва 11...23 ат.% ТЧС не перевищує 0,25-0,35%.

Аморфні плівки (W, Ni)-Ва вперше досліджувалися з метою можливого використання як ефективних емісійних металосплавних катодів. Наразі в ролі ефективних емісійних катодних вузлів використовуються оксидні катоди, на поверхню яких наноситься складний карбонат (Ba, Sr, Ca) CO_3 як емісійний шар. Реальну конкуренцію оксидним катодам можуть скласти металеві з'єднання барію (цезію). Отримані аморфні сплави W - 47,3 ат.% Ва характеризувалися як високим значенням сталої Річардсона ($A = 3 \cdot 10^3$ А/см²К²), так і низьким значенням роботи виходу електронів

($\phi=3$ eV). У результаті густина емісійного струму (j) для робочих температур 1170-1420 К плівкових катодів із захисною оболонкою Mg склала 130 мА/см² (рис. 7). Передумовою для отримання в цьому випадку високої емісії електронів служить мозаїчна структура незмішуваних сплавів W, Ni з Ва. Таким чином, плівкові катоди на основі незмішуваних за нормальних умов систем при менших робочих температурах можуть успішно конкурувати за рахунок значно менших розмірів і густини струму з металевими.

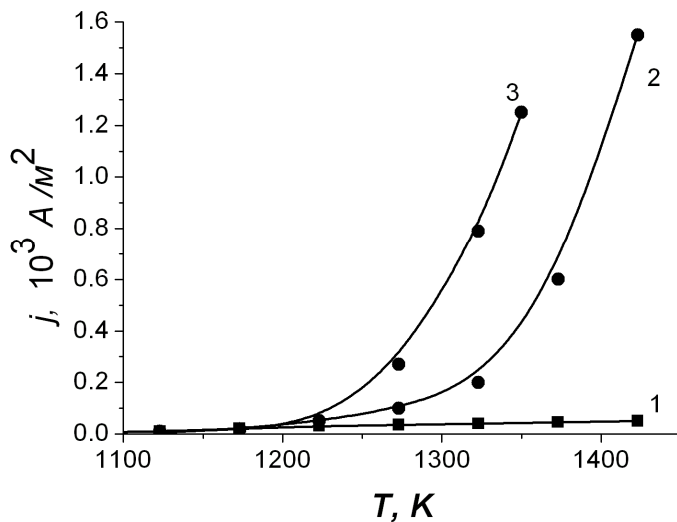


Рис. 7. Температурні залежності густини струму для: 1) Ва₄₇W₅₃; 2) Ва₄₇W₅₃ (із захисною оболонкою Mg); 3) Ва₃₃Ni₆₇ (із захисною оболонкою Mg)

електронів. У цьому випадку області з високою густиною електронів і роботою виходу стають донорами електронів, які стікаються в області з нижчими значеннями ϕ . Внаслідок цього свого роду “тунельного” процесу з'являється можливість відриву від поверхні електронів, що мають істотно меншу кінетичну енергію в порівнянні зі звичайними умовами. Таким чином, буде забезпечена сукупність високої густини емісійного струму з одночасно низькою температурою поверхні. Дані мозаїчні матеріали мають ще одну перевагу перед оксидно-бар'єрними матеріалами: плівкова технологія їх отримання та нанесення на поверхню допускає можливість створення мініатюрних двовимірних катодів.

При дослідженні сплавів з сильно відмінними температурами плавлення компонентів були обрані системи Al-Nb і Al-Ta з температурами плавлення вище 1873 К. Вперше було показано можливість отримання рентгеноаморфних структур (РАФ) в широкому концентраційному діапазоні при використанні методу МПР. В системі Al-Nb найбільш схильним до некристалічного твердіння виявився сплав складу Al - 47 ат.% Nb, розташований в області евтектичної реакції між перитектичною тетрагональною фазою Nb₂Al і сполукою з кубічною решіткою NbAl₃, яка плавиться конгруентно. Про це свідчать як утворення однофазної АФ з розмірами ОКР $L \sim 3$ нм, так і вигляд функції радіального розподілу атомів (ФРРА) цієї фази. Близький порядок аморфної фази цього складу, швидше за все, базується на кластерах тетраго-

Мозаїчна система, що виникає на поверхні плівкових матеріалів, є перспективною основою для створення високо-емісійних покриттів. Передумовою для отримання в цьому випадку високої емісії електронів може служити таке. Якщо один компонент сплаву (елементи 5 і 6-ої групи періодичної таблиці) має високу електронну густину (як правило, в таких елементах спостерігаються високі значення роботи виходу ϕ), а інший – низькі значення ϕ (елементи 1 і 2-ої групи), то на мозаїчній поверхні зазначеної системи можуть виникати змінні електронна густина і робота виходу

нальної фази, оскільки оцінене з кривої ФРРА координаційне число складає величину $\sim 10,7$. Зміщення складу плівок за концентрацією від еквіатомної області (Al - 22 ат.% Nb і Al - 74 ат.% Nb) ускладнює утворення однофазного некристалічного стану в плівках, замість якого на рентгенограмах одночасно фіксується суміш аморфної та кристалічної (АФ+К) фаз. Близький порядок аморфної складової залежить від вмісту в сплаві елементів. Так, АФ, що формується в плівках сплаву Al – 22 ат.% Nb, має координаційне число 11,7; найкоротшу міжатомну відстань 0,296 нм і відношення положень перших двох піків $r_2/r_1=1,7$ - що характерно для близького порядку з ГЦК-координацією атомів. Сплави системи Al-Ta характеризуються вищою схильністю до некристалічного твердіння, а АФ в цій системі мають підвищену термічну стійкість (723-823 К) у порівнянні зі сплавами Al-Nb (493-573 К). Підвищення концентрації тугоплавких компонентів сплавів систем Al-Ta(Nb) призводить до збільшення термічної стійкості АФ та монотонного зниження ТКО від позитивних значень до негативних. Пригнічення кристалізації у процесі конденсації сплавів Al-Ta і Al-Nb може бути якісно пояснено в рамках механізму П-Р-Т за рахунок зниження рівноважних температур плавлення наномасштабних квазічастинок розплаву та підвищення температур склоподібного переходу в умовах швидкого охолодження. Цей результат узгоджується з теоретичною моделлю процесу нерівноважного осадження з пароподібного стану, в рамках якої показана можливість надкороткочасного існування рідкого стану у практично двовимірних квазічастинках, які формуються на підкладці. Аморфізації досліджених сплавів сприяють низькі швидкості зародження рівноважних проміжних фаз, які мають складну будову і порівняно великі розміри елементарних комірок, знижені температури плавлення малих острівців рідкої фази, а також підвищені температури переходу до склоподібного стану, які в умовах швидкого охолодження можуть підвищуватися на сотні градусів. Комбінація цих чинників, які реалізуються в методі МПР, дозволяє істотно розширити спектр нерівноважних станів, що можуть бути отримані в бінарних і більш складних металевих сплавах.

Шостий розділ дисертації присвячено вивченню формування метастабільних станів, отриманих методом МПР, у незмішуваних системах на основі феромагнетиків (Fe, Co, Ni) з діамagnetиками (Ag, Bi) і парамагнетиками (Mg, Pt). Показано, що в результаті ГПС за методом МПР систем Fe-Ag, Fe-Co-Ag, Fe-Bi і Ag-Ni, які характеризуються розшаруванням компонентів у рідкому стані, утворюються аморфні та нанокристалічні структури. При зменшенні енергії змішування від 94 до 52 кДж/моль у низці систем Fe-Bi, Ag-Fe і Ag-Co мінімальний розмір наномасштабних кристалітів знижується від 9 до 3 нм.

У сплавах Ag-Ni з концентраціями менш 21 ат.% і більш 42 ат.% Ag на рентгенограмах були присутні переважно лінії Ni і Ag, відповідно. Розрахунки показали, що сталі ГЦК-решіток Ni і Ag відрізнялися від значень для чистих елементів, що свідчить про формування у вказаних концентраційних інтервалах СПТР, насиченість яких зростає із збільшенням ступеня легування (рис. 8, а). Дифракційні картини сплавів з проміжними складами містили дифузне гало (рис. 8, б). Наявність на дифракційних картинах дифузного максимуму, аналогічного наведеному на рис. 8, б, свідчить про істотне затримання процесу кристалізації (формування так званих “рентгеноаморфних фаз”). Оцінка розмірів ОКР дала значення 1,6 нм, що типово для металевих спла-

вів з аморфною структурою. Слід зазначити, що аналогічні дифракційні картини спостерігалися в плівках Ni-Ag в діапазоні концентрацій 20-60 ат.% Ag, отриманих магнетронним розпиленням авторами (He J.H., Sheng H.W., Schilling P.J., Chien C.-L. 2001).

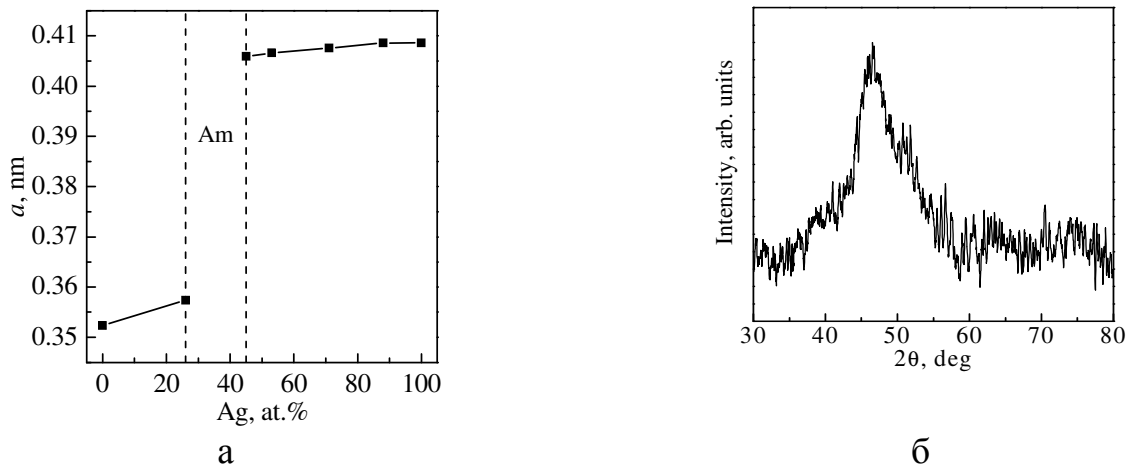


Рис. 8. Концентраційна залежність періоду решіток плівок Ni-Ag та інтервали існування метастабільних фаз (а) і рентгенограма свіжонапиленої плівки $\text{Ni}_{64}\text{Ag}_{36}$ (б)

Система Fe-Bi складається з елементів з феромагнітними та діамагнітними властивостями. Вона відноситься до класу систем із незмішуваними елементами в рідкому стані й характеризується високою (~ 80 кДж/моль) позитивною енергією змішування. У плівках сплавів Fe + (5,1-18) ат.% Bi, отриманих методом МІПР, водночас з α -Fe або НКФ Fe формується метастабільна ОЦК-модифікація, аналогічна фазі, яка утворюється в чистому вісмуті при тиску 7,75 ГПа. Перехід метастабільних структур до рівноважного стану в системах Fe-Ag, Fe-Co-Ag, Fe-Bi і Ag-Ni здійснюється в один етап, а температури початку розпаду метастабільних структур у досліджених плівках при нагріві зі швидкістю 18 К/хв у кожній системі сплавів зростають із підвищенням концентрації більш тугоплавкого компонента від 505 до 700 К. У сплавах Fe-Ag-Bi необоротна зміна опору починається приблизно при 573-593 К. Вище 573 К спостерігається двоетапний перехід до рівноважного стану для сплавів Fe-11,5 ат.% Ag-4,5 ат.% Bi і Fe-16,5 ат.% Ag-4,5 ат.% Bi. Другий етап (~ 733 К) пов'язаний з появою ознак метастабільної фази на основі Bi. Електричні та гістерезисні магнітні властивості досліджених плівок систем Fe-Bi, Ag-Fe, Ag-Co, Fe-Co-Ag, Fe-Ag-Bi змінюються в широких межах залежно від складу та структурного стану. Встановлені склади й умови отримання плівок із низькими ($\sim 10^{-5}$ К $^{-1}$) значеннями ТКО та високою (~ 150 кА/м) H_C , які перспективні для використання в ролі тонкоплівкових прецизійних резисторів і магнітних носіїв інформації.

У плівках системі Fe-(12,6–56,5) ат.% Mg отримані метастабільні мікрокристалічна фаза та фаза змінного складу з решіткою типу α -W ($a=0,3983\dots 0,3992$ нм). Розпад метастабільних фаз у системі Fe-Mg супроводжується безпосередньо появою в структурі плівки суміші рівноважних фаз: практично чистого заліза й оксиду магнію. Найкращі магнітожорсткі характеристики ($H_C \sim 11,5$ кА/м) в плівках Fe-56,5 ат.% Mg отримані після обробки при температурах 773-873 К. Причина порівняно високих магнітожорстких властивостей плівок Fe-Mg обумовлена, ймовірно, ефективним гальмуючим впливом діамагнітних прошарків з оксиду магнію, що

достатньо рівномірно оточують феромагнітні домени заліза, на процеси перемагнічування.

Одним із способів значного підвищення H_C та магнітної енергії матеріалів може служити подрібнення доменної структури й створення тонких діамагнітних прошарків між доменами. Проте нам добре відомий ряд досліджень, присвячених вивченню впливу на фізичні властивості Fe парамагнітних домішок, наприклад, Pt. Фазовий склад свіжонапишених плівок Fe + (11-21) ат.% Pt, отриманих методом МПР, характеризується наявністю аморфної або нанокристалічної фази. Витримка при кімнатній температурі плівок Fe + 21 ат.% Pt протягом 4 місяців призводить до розпаду АФ: замість АФ з'являються НКФ з розміром ОКР $\sim 3,5$ нм. Витримки до 2,5 років призводять до розпаду НКФ і появи фази ГЦК твердого розчину Fe-Pt з періодом решітки ($a=0,3789$ нм), відмінним від рівноважного ($a=0,3760$ нм). Як показав спектральний аналіз, розрахований по потоках склад плівок добре збігається з експериментальними даними (рис. 9) з урахуванням ліній спектру матеріалу підкладки.

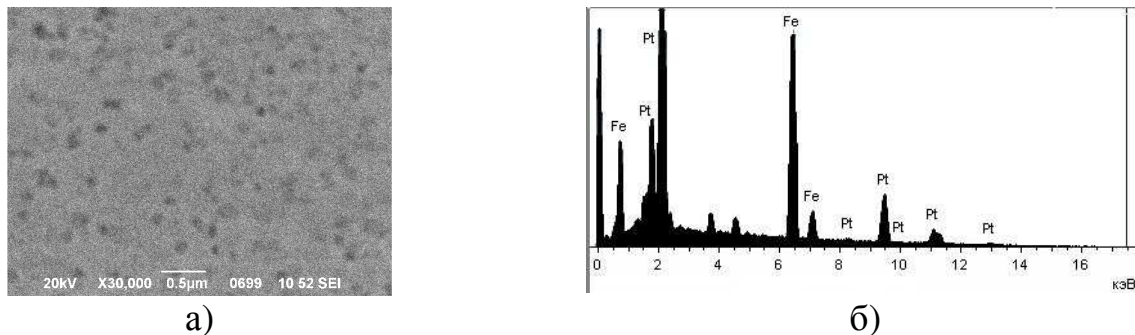


Рис. 9. Спектральні дослідження плівки Fe₇₉Pt₂₁: а) структура плівки; б) спектральний склад плівки – непозначені максимуми відповідають підкладці

У плівках Fe-31 ат.% Pt присутні дві аморфні фази. У плівках Fe + (71-89) ат.% Pt формується СПТР Pt. Найбільшою температурною стійкістю характеризуються плівки з малим вмістом легуючого компоненту (11 ат.% Pt або 11 ат.% Fe). Плівки з початковою аморфною структурою характеризуються найменшою температурною стійкістю. Для плівок Fe-(11-21) ат.% Pt ТКО збільшується із вмістом Pt у сплаві в межах $(6,5-18) \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. Встановлено, що H_C плівок Fe-21 ат.% Pt збільшується від 6 до 20 кА/м після нагріву до 833 К.

У цьому розділі наведені результати аналізу формування метастабільних станів у незмішуваних системах при гартуванні з рідкого стану.

У багатьох системах із розшаруванням експериментально координати куполу розшарування не визначалися через технічні труднощі. Такі результати можна отримати лише теоретично. Для систем Mn-Pb, Mn-Bi, Mn-Ag, Fe-Bi і Fe-Ag експериментальні дані щодо положення областей розшарування в рідкій фазі отримані тільки для температур, близьких до температури монотектичного перетворення: тобто область розшарування в цих розплавах практично не побудована. Координати куполу розшарування в цих системах розраховувалися методом, запропонованим у (Zhaoshun Z. 1988). У наближенні модернізованої моделі субрегулярних розчинів маємо таке: 1) ентропія змішування в них збігається з ентропією змішування ідеальних розчинів, 2) енергія змішування залежить від концентрації, 3) енергія змішування лінійно залежить від температури. Щоб визначити необхідні температури нагріву

в області існування однофазної рідини, необхідно розрахувати положення ліній розшарування розплавів у вищезначених системах та оцінити координати вершин куполів розшарування. Для перевірки коректності запропонованого методу оцінки координат вершини куполу розшарування була обрана чи не єдина система Ni-Pb, для якої діаграма стану визначена.

Методика проведення розрахунків була такою. Відомо, що повна енергія Гіббса (g) та надлишкова енергія змішування компонентів (g^E) сплаву системи в загальному випадку мають вигляд:

$$g = RT[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)] + g^E \quad (3)$$

$$g^E = x(1-x)(w_0 - w_1 x) \quad (4)$$

У рамках вдосконаленої моделі (Zhaochun Z. 1988) параметри взаємодії w_0 , w_1 лінійно залежать від температури:

$$w_0 = a - bT, \quad w_1 = c - dT. \quad (5)$$

В результаті перетворень отримано вираз:

$$\begin{aligned} \ln x_{1,A} + x_{2,A}^2 \frac{(w_0 + w_1 - 2x_{2,A} w_1)}{RT} &= \ln x_{1,B} + x_{2,B}^2 \frac{(w_0 + w_1 - 2x_{2,B} w_1)}{RT} \\ \ln x_{2,A} + x_{1,A}^2 \frac{(w_0 - 2x_{2,A} w_1)}{RT} &= \ln x_{2,B} + x_{1,B}^2 \frac{(w_0 - 2x_{2,B} w_1)}{RT} \end{aligned} \quad (6)$$

Для визначення значень w_0 і w_1 з рівнянь (6) концентрації $x_{1,A}$, $x_{2,A}$, $x_{1,B}$, $x_{2,B}$ обиралися з діаграм стану систем у найближчих до монотектичної горизонталі експериментально побудованих точках. Із оцінених таким чином значень w_0 і w_1 для декількох температур з рівняння (5) кількісно визначалися параметри a , b , c і d . Далі, з використанням отриманих залежностей w_0 і w_1 від температури, умов $\frac{d^2 g}{dx^2} = 0$,

$\frac{d^3 g}{dx^3} = 0$ і наближення для вільної енергії отримано (7), з якого визначалися координати критичних точок (T_c і x_c) області розшарування:

$$g(x) = x(1-x)[w_0 + xw_1] + RT[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)], \quad (7)$$

Використовуючи такий підхід, для систем Mn-Pb, Mn-Bi і Ag-Mn були визначені параметри взаємодії w_0 і w_1 , температури і концентрації куполів областей незмішуваності (критичні точки T_c і x_c) і побудовані межі цих областей.

Для системи Mn-Pb розраховані таким чином параметри взаємодії мають вигляд $w_0 = (58300 - 11,364 T)$ кДж/моль і $w_1 = (74460 - 25,682 T)$ кДж/моль; а критична точка розташовується при $T_c = 1950$ К і $x_c = 30,1$ ат.% Pb.

Аналогічно, для системи Bi-Mn розраховані параметри взаємодії мають вигляд $w_0 = (-4351 + 2,767 T)$ кДж/моль, $w_1 = (-4343 + 2,747 T)$ кДж/моль, а координати критичної точки складають $T_c = 1583$ К і $x_c = 21,6$ ат.% Bi.

Для системи Ag-Mn розраховані параметри взаємодії мають вигляд $w_0 = (-36880 + 12,097 T)$ кДж/моль і $w_1 = (-76140 + 16,452 T)$ кДж/моль, а критична точка розташовується при $T_c = 1910$ К і $x_c = 76,8$ ат.% Mn.

Для системи Ni-Pb для параметрів взаємодії обчислення дають вирази $w_0 = (42050 - 4,5 T)$ кДж/моль, $w_1 = (31710 - 6,667 T)$ кДж/моль. Координати критичної точки становлять $T_c = 1816$ К і $x_c = 31,7$ ат.% Pb, що добре збігається з літературними даними $T_c = 1833$ К і $x_c = 31$ ат.% Pb і дає підставу вважати достатньо коректними обчислені значення T_c і x_c критичних точок для інших систем.

Раніше було встановлено, що магнітні властивості ГРС-фольг Mn-Vi залежать від температури гартування, проте температурний діапазон гартування (1150-1200 K) не перевищував температуру плавлення Mn. Що стосується сплавів системи Mn-Ag, то будь-яких даних щодо впливу ГРС на їх фазовий склад, структуру та властивості в літературі виявлено не було. Тому, щоб визначити температури нагріву в область однофазної рідини, було використано вже згадані кількісні розрахунки в рамках модернізованої субрегулярної моделі твердих розчинів.

При швидкостях охолодження розплаву ($\sim 10^6$ – $5 \cdot 10^7$ K/c) у сплавах Mn-Ag для всіх досліджених складів не зафіксовано утворення нових метастабільних проміжних фаз. При швидкостях охолодження більш 10^7 K/c (товщина фольги ~ 7 мкм) в інтервалі складів від 60 до 78 ат.% Mn (тобто в області розшарування рідких Ag і Mn) насиченість СПТР іншим компонентом у процесі ГРС не змінюється (рис. 10).

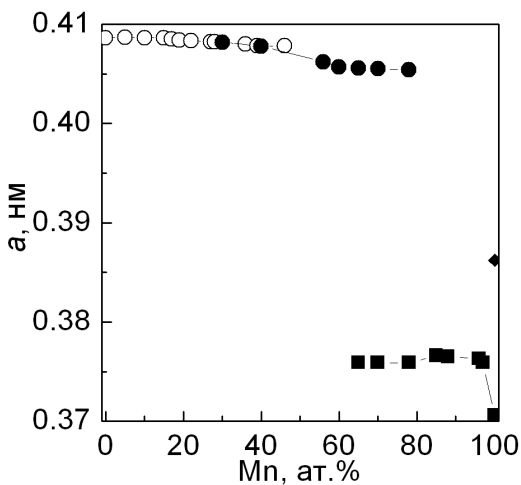


Рис. 10. Концентраційні залежності періодів решіток твердих розчинів у сплавах Ag-Mn: ○, ● – Mn в Ag відповідно в рівноважний і в ГРС фользі; ■ – Ag в γ-Mn у ГРС фользі; ♦ – рівноважний γ-Mn

В інтервалі до 60 ат.% Mn спостерігається утворення однофазних твердих розчинів на основі срібла, а на основі γ - марганцю - в інтервалі до ~ 4 ат.% Ag. Зниження темпу насичення твердого розчину в сплавах із вмістом срібла від 4 до 12 ат.%, ймовірно, пов'язано з формуванням у структурі сплавів невеликої кількості іншої фази на базі Ag, яка рентгенографічно не реєструється. Максимальна розчинність Mn у сріблі при кімнатній температурі становить 25 ат.%, а Ag в γ-Mn - близько 3 ат.% при температурі 1458 K. Отримані залежності періодів решіток твердих розчинів при ГРС свідчать про істотне пересичення твердих розчинів, вище за рівноважні значення. При швидкостях охолодження більш 10^7 K/c у структурі ГРС-зразків марганцю при кімнатній температурі фіксується тільки метастабільний для даних темпе-

ратурних умов високотемпературний ГЦК-γ-Mn ($a = 0,3706$ нм), який, сформувавшись при високих температурах, не встигає за цих умов перетворитися на низькотемпературну модифікацію. Зменшений у порівнянні з табличним значенням ($a = 0,3862$ нм) період його кристалічної решітки можна пояснити як утворенням в процесі ГРС гартівних вакансій, так і тим, що оцінка періоду решітки отриманої в роботі γ-фази проводилася не при температурі її рівноважного існування (1373 K), а при кімнатній температурі. У такому разі температурний коефіцієнт розширення (ТКР) γ-Mn складає $\sim 39 \cdot 10^{-6}$ K $^{-1}$, що близько до значення ТКР α-Mn ($\sim 29.8 \cdot 10^{-6}$ K $^{-1}$). Зменшення швидкості охолодження розплаву марганцю до 10^6 K/c призводить до утворення в його структурі суміші з низькотемпературної модифікації α-Mn ($a=0,8896$ нм) і γ-Mn. Зменшений у порівнянні з табличним значенням ($a=0,8913$ нм) період кристалічної решітки α-Mn можна також пояснити утворенням у процесі ГРС гартівних вакансій. Одночасне існування обох модифікацій в ГРС-

фользі Mn пов'язане з тим, що її контактна і вільна поверхні охолоджувалися з різною швидкістю через відмінність коефіцієнтів тепловіддачі цих поверхонь.

У всіх ГРС-плівках MnBi спостерігалось формування перитектичної фази α -MnBi: у сплавах із вмістом 25 і 40 ат.% Bi разом з γ -Mn, а в сплаві Mn-61 ат.% Bi - разом з чистим Bi. Найбільш складний фазовий склад мала плівка сплаву Mn-52 ат.% Bi, в якій, як показали рентгенографічні дослідження, разом із фазою α -MnBi присутні кристали γ -марганцю та вісмуту. Вірогідною причиною формування перитектичної фази α -MnBi в умовах ГРС є характерне для цього процесу глибоке початкове переохолодження розплаву, яке при швидкостях охолодження 10^6 К/с може досягати 550 К. Формування наномасштабних (9-10 нм) кристалів фази α -MnBi у сплаві Mn-52 ат.% Bi, отриманого ГРС від температури 1923 К, призводить до збільшення коерцитивної сили на 60% у порівнянні з H_C плівок, загартованих від температури 1175 К, розміри феромагнітних включень у яких складали 5-10 мкм.

У швидкозагартованих зразках NiPb присутня суміш нанокристалічних фаз (НКФ) на основі Ni і на основі Pb. Розміри ОКР НКФ на основі нікелю залежно від вмісту свинцю зменшуються від 14,5 нм (12,5 ат.% Pb) до 7,5 нм (50 %Pb), при цьому розміри L свинцю залишаються на рівні 15,5 нм. Значення періоду решітки Ni складає для всіх сплавів в середньому $a=0,3519$ нм (період решітки чистого Ni становить $a=0,3524$ нм). Тобто, в умовах надшвидкого охолодження спостерігається зменшення періоду решітки Ni при формуванні твердого розчину. Оскільки радіус атома свинцю $r(\text{Pb})=0,174$ нм, а $r(\text{Ni})=0,124$ нм, то зменшення періоду решітки нікелю може бути пояснено іонізацією атомів Pb в умовах надшвидкого охолодження і утворенням двовалентних іонів Pb, радіус яких $r^{+2}=0,12$ нм. У літературі є експериментальні докази того, що надшвидке охолодження з розплаву часто є ефективним способом іонізації атомів у процесі кристалізації. Вірогідно, зменшення періоду решітки Ni до $a=0,3519$ нм і спостерігається у нашому випадку.

Дослідження магнітних властивостей показало, що зменшення розмірів ОКР Ni від 14,5 нм (12,5 ат.% Pb) до 7,5 нм (50 ат.% Pb) супроводжується підвищенням величини H_C від 6,4 до 14,3 кА/м, відповідно. Зафіксований характер зміни H_C пов'язаний з тим, що температура перед ГРС сплавів Ni-Pb була у межах 1700-1873 К, досягаючи максимуму для Ni-30 ат.% Pb, однак перегрів розплаву вище ліквідусу був ще недостатнім для утворення однорідної рідини. Тому кластери рідкого Ni і Pb в умовах надшвидкого охолодження через негативний вплив на взаємне зростання і формують структуру ГРС зразка, який складається з нанокристалів Ni та мікрокристалів Pb розміром 15,4 нм, що їх оточують. Зменшення розмірів наночастинок Ni відбивається на процесах перемагнічування доменів Ni, оточених діамагнітними мікрокристалами Pb, і позитивно впливає на магнітожорсткі характеристики. У роботі з причини технічних труднощів не вдалося отримати швидкоохолоджені фольги Ni-Pb із вмістом Pb >50 ат.%. Проте, якщо екстраполювати отримані значення розмірів L і значення H_C , можна припустити, що зі збільшенням вмісту Pb до 70% значення H_C , ймовірно, можуть перевищувати 17,5 кА/м. У звичайних умовах величина H_C чистого Ni не перевищує 400 А/м. Тобто поєднання методу надшвидкого охолодження

розплаву Ni-Pb з оптимальним вмістом і розмірами наночастинок Ni дає можливість керувати рівнем магнітожорстких характеристик.

Восьмий розділ дисертації присвячено дослідженню структури та фізичних властивостей плівок Fe-Nd-B з домішками Zn, Ga, Pb, Nb, Cu й квазікристалічних систем AlCuCo, AlCoNi і AlCuFe методами РСА й електронної мікроскопії, а також побудови температурної залежності електроопору та кривих розмагнічування.

Фазовий склад початкових порошків і спечених мішеней $\text{Fe}_{77,2}\text{Nd}_{14,5}\text{B}_{7,3}\text{Zn}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}$ в основному характеризується магнітною фазою Nd-Fe-B (2:14:1). Свіжонапилені зі спечених мішеней методом ІПР плівки характеризуються сумішшю АФ на основі заліза і неодиму, які розпадаються після нагріву до 873 К у вакуумі (~1,3 мПа) на суміш твердого розчину $\alpha\text{-Fe}$ і складних оксидів на основі неодиму та заліза. Показано, що на такі ж складові розпадаються і спечені порошкові зразки Fe-Nd-B, основною фазовою складовою яких є фаза (2:14:1), після витримки при 1173 К у вакуумі ~1,3 мПа. Тобто в умовах значного відхилення від рівноваги і насичення плівки залишковими газами, що утворюють плазму, спостерігається схильність отриманих аморфних плівок Fe-Nd-B до розпаду на $\alpha\text{-Fe}$ та складні оксиди неодиму і заліза. Аналіз атомних функцій радіального розподілу показує, що додаткове легування діаманетиком Pb спечених мішеней слабкіше змінює найкоротшу міжатомну відстань в АФ, ніж додаткове легування Nd. Виявлено, що додаткове легування Nd збільшує H_C як у свіжоосаджених з пари, так і в термооброблених плівках більшою мірою, ніж легування Pb. Оптимальна температура відпалу плівок складає 873 К, при цьому H_C зростає до 27 кА/м. Аналогічний результат фіксується при ІПР плівок на підкладку, яка була підігріта до 573 К.

Плівки системи Fe-Nd-B з домішками Nb і Cu, отримані методом МІПР мозаїчних мішеней із чистих металів (Fe, Nb, Nd, Cu) та лігатури $\text{Fe}_{76,2}\text{B}_{23,8}$, у свіжонапиленому стані характеризуються наявністю суміші двох АФ і дисперсних виділень складних оксидів Fe, Nd і Nb. Додаткове легування сплавів $\text{Fe}_{73,7}\text{Nd}_{20,3}\text{B}_6$ ніобієм значно підвищує температурний інтервал розпаду АФ, від 473-723 К до 833-943 К. Розпад АФ супроводжується утворенням $\alpha\text{-Fe}$ і дисперсних виділень складних оксидів на основі Fe, Nd і Nb залежно від складу сплаву. Формування магнітної фази Fe-Nd-B (2:14:1) пригнічується через утворення складних кисневих сполук. Максимальні значення H_C (53 кА/м) та магнітного добутку $(B \times H)_{\max} = 1,92 \text{ кДж/м}^3$ цих плівок значно перевищують аналогічні магнітні властивості чистого заліза. Це пов'язано з утворенням дисперсних зерен твердого розчину заліза, оточених дисперсними виділеннями складних оксидів Fe, Nd і Nb. За допомогою методу математичного планування експерименту побудовано лінійні моделі залежності температур початку розпаду аморфних фаз, ТКО і H_C від складу мішені та режиму розпилення. Встановлено, що найбільший вплив на значення H_C плівок мають параметри розпилення і вміст бору та міді. При реалізації дослідів математичного плану отримано плівки $\text{Fe}_{73,7}\text{Nd}_{20,3}\text{Nb}_{17,3}\text{B}_6\text{Cu}_{1,6}$ з $H_C = 53 \text{ кА/м}$, $B_r = 36,2 \text{ мТл}$ і $(BH)_{\max} = 1,92 \text{ кДж/м}^3$. Зменшення прискорюючої напруги від 2 кВ до 1,2 кВ змінює структуру плівок у свіжонапиленому стані. При 2 кВ плівки характеризуються статистичним розподілом атомів, а при 1,2 кВ - існуванням мікрообластей чистого заліза. Показано, що зменшення прискорюючої напруги призводить до зменшення температури початку роз-

паду АФ, зменшення H_c і підвищення залишкової намагніченості (M_r). Нанесення двох захисних шарів Cr товщиною 25 нм кожний термовакuumним випаровуванням на підкладку та на напилену методом МІПР плівку Fe-Nd-B призводить до формування зразка типу сендвіча Cr + (плівка Fe-Nd-B) + Cr товщиною 115 нм, що змінює характер розпаду АФ. Витримки до 20 хв при 433 К спочатку призводять до зменшення розмірів ОКР, далі спостерігається зростання розмірів ОКР з часом витримки. Розпад АФ у плівках із захисним покриттям Cr призводить до утворення α -Fe, надмалої кількості фази $Nd_2Fe_{14}B$, Fe-Cr-H і складних оксидів Fe і Nd. При цьому спостерігається підвищення H_c до 61 кА/м.

Унікальні фізичні властивості квазікристалів (низка поверхнева енергія квазікристалів, висока твердість, підвищені антифрікційні властивості) обумовлюють підвищений інтерес до всебічного дослідження процесів їх формування в умовах ГРС та ГПС. Квазікристали, отримані при великих швидкостях охолодження, як правило, знаходяться в метастабільному стані. З практичної точки зору великий інтерес являють сплави систем Al-Cu-Fe, Al-Co-Cu, Al-Co-Ni. Плівки $Al_{66}Cu_{18}Co_{16}$; і $Al_{69}Co_{16}Ni_{15}$ містять квазікристали, про що свідчить проведений РСА, а також характер зміни опору як при зростанні температури нагріву, так і під час охолодження (негативне значення ТКО). Порівняно невелике значення поверхневого електроопору у зразків $Al_{66}Cu_{18}Co_{16}$ і $Al_{69}Co_{16}Ni_{15}$ свідчить про те, що в їх структурі присутня також фаза з позитивним значенням ТКО. Зміна електроопору при нагріві плівок AlCuCo і AlNiCo пов'язана зі збільшенням розмірів структурних складових і досягненням більш рівноважного стану. В той же час дослідження плівкових зразків показують високу температурну стійкість їх структури до ~650 К.

Структура плівок Al – (20...28,3) ат.% Cu – (12,5...28) ат.% Fe у свіжонапиленому стані є сумішшю квазікристалічної фази $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ і Fe_3Al . Результати із застосуванням скануючого растрового мікроскопа та методу хвильового дисперсійного аналізу (рис. 11) свідчать про однорідну, дуже дисперсну структуру плівок і оптимальне співвідношення Cu і Fe для формування квазікристалічної фази в отриманому сплаві.

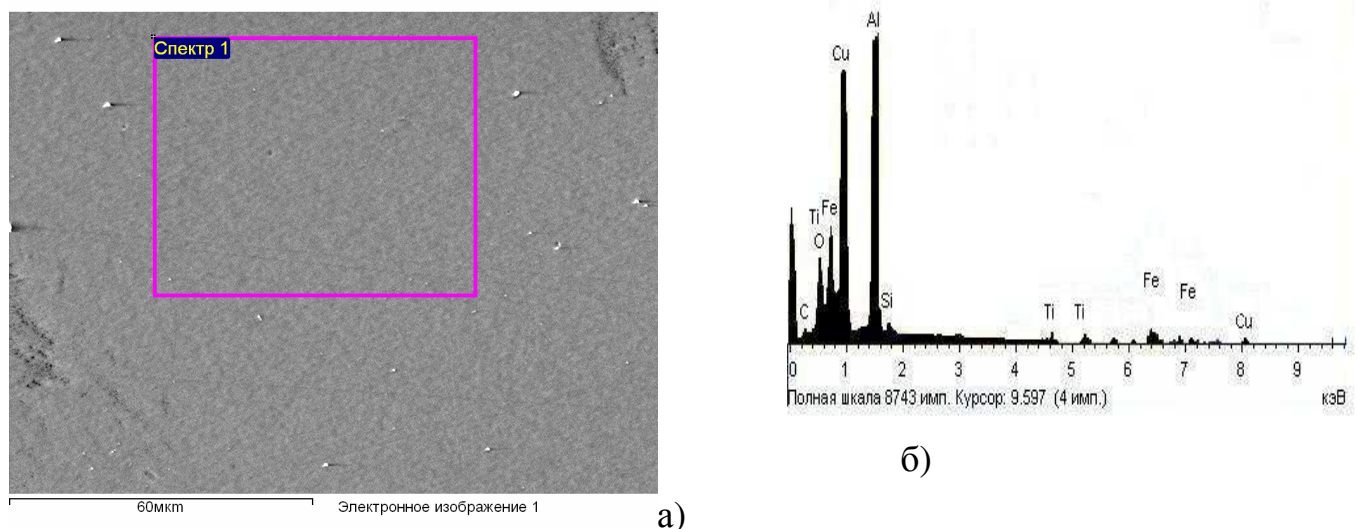


Рис. 11. Плівка Al-Cu-Fe (метод локального рентгеноспектрального аналізу): а) структура області проведення аналізу; б) результати дисперсійного аналізу

Знижений вміст алюмінію (42,12 ат.%) у плівках Al-Cu-Fe за результатами дисперсійного аналізу, можливо, пояснюється частковим його окисненням, а також тим, що на вміст спільно впливають два чинники, які збільшують помилку визначення, а саме: Al - легкий елемент і він є основою сплаву. При отриманій малій товщині напилених плівок не вдалося уникнути впливу підкладки на результати аналізу. Будова плівок $\text{Al}_{60}\text{Cu}_{28}\text{Fe}_{12}$ і $\text{Al}_{59}\text{Cu}_{28,3}\text{Fe}_{12,2}\text{Sc}_{0,5}$ виглядає рівномірною. Для першої плівки характерна наявність трохи більшої кількості мікронеоднорідних ділянок. При цьому для плівки із скандієм вони виглядають значно меншими. Але навіть при великих збільшеннях у скануючому растровому мікроскопі (зображення у вторинних електронах) структура чітко не виявляється. Тобто розміри зон неоднорідності у сплаві $\text{Al}_{60}\text{Cu}_{28}\text{Fe}_{12}$ не перевищують 200 нм. В плівках Al-Cu-Fe при температурах 293-653 К електроопір практично не змінюється. Це свідчить про те, що в структурі плівок крім квазікристалічної фази з негативним ТКО присутня також металева фаза з позитивним значенням ТКО, тому при нагріві зміна опору квазікристалічної та співіснуючої металевої фаз взаємно компенсуються. Інтервал температур 653-773 К характеризується різким необоротним збільшенням на декілька порядків опору порівняно зі свіжо напиленим станом за рахунок зростання вмісту квазікристалічної фази.

Після різкого збільшення R_s , при подальшому підвищенні температури відбувається зниження загального електричного опору зразка. Залежно від швидкості нагріву зміни істотно відрізняються в кількісному виразі: це видно з максимального значення опору, який вдається досягти. Цей факт дає ще одну можливість керувати структурою та властивостями, змінюючи швидкість нагріву плівки. Цікаво, що в ГПС плівках перетворення спостерігаються при значно нижчих температурах, ніж у литих сплавах (від 873 К до 1023 К), і значно швидше, про що свідчить різке збільшення електроопору. Такий факт можна пояснити значною нерівноважністю сплаву, отриманого при МПР і його надзвичайно дрібною структурою.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

Встановлені в дисертації зв'язки між процесами структуроутворення при МПР та гартуванні з рідкого стану, умовами розпилення та термічними режимами швидкого охолодження розплаву поглиблюють уявлення про механізм та кінетику фазових перетворень при формуванні тонких плівок та фольги і є подальшим внеском у практику розробки матеріалів з поліпшеними фізичними властивостями шляхом контрольованої кристалізації в продуктах швидкого охолодження з рідини та пари. Результати проведених досліджень дозволяють зробити такі основні висновки:

1. Показано, що формування нерівноважної ОЦК-фази Ві у плівках Fe-Vi, Mn-Vi, Ві пояснюється як Лапласовим тиском, який в умовах механізму кристалізації за типом «пар - рідина - тверда фаза» досягає 10^8 - 10^9 Па, так і оціненою в роботі температурною залежністю механічної напруги в наближенні двошарової структури, яка призводить до зростання тиску від 0,1 до 0,4 МПа за рахунок збільшення енергії атомів, що осаджуються на підкладку, при МПР від ~20 до ~200 еВ.

2. Виявлено, що плівки Ві, отримані МПР, проявляють нехарактерний для діаманетиків магнітний гістерезис, який можна пояснити формуванням при ГПС оксиду Vi_2O_3 і двох підґраток Ві (рівноважної ромбоєдричної і нерівноважної кубічної), що призводить до некомпенсованих магнітних моментів, характерних для ферима-

гнетиків. Встановлено зменшення на ~ 60 К температури початку плавлення для плівок Ві у порівнянні з масивними зразками.

3. Встановлено, що при швидкостях охолодження $> 10^7$ К/с в структурі ГРС-зразків Мп при кімнатній температурі фіксується тільки метастабільний для даних температурних умов високотемпературний ГЦК γ -Мп, який, після формування при високих температурах не встигає за рахунок переохолодження перетворитися на низькотемпературну модифікацію. Формування нанокристалічної, метастабільної фази β -Мп для плівок, які отримані методом МПР з більш високою ефективною швидкістю релаксації, пояснюється нагрівом плівок за рахунок підвищеної енергії ад-атомів, низькою температурною стійкістю метастабільного для даних температурних умов високотемпературного ГЦК γ -Мп і наступним переходом γ -Мп $\rightarrow$ β -Мп.

4. Показано, що метод МПР дозволяє в системі С-Fe вперше отримати однорідні високовуглецеві некристалічні плівки із вмістом вуглецю більш 50 ат.%. Встановлено вплив складу сплаву на формування аморфної структури та послідовність переходу аморфних і нанокристалічних фаз до рівноважного стану через проміжну, метастабільну ГПУ-фазу Fe зі змінним за вуглецем складом. Показано, що особливості кристалізації аморфних і нанокристалічних метастабільних фаз дозволяють якісно оцінювати кристалографічну форму кластерів у рідкому стані розплавів. Отримано експериментальні докази, що із збільшенням вмісту вуглецю в термооброблених плівках Fe-C (> 50 ат.% С) з'являється можливість значного (до 0,5-1 кОм/квадрат) розширення номіналів електроопору й отримання прецизійних ($\sim 10^{-6}$ К $^{-1}$) величин оборотного ТКО.

5. Гартування при МПР сплавів Со-С у широкому діапазоні концентрацій призводить до формування СПТР вуглецю в β -Со, метастабільних карбідів Со $_3$ С і Со $_2$ С і фаз без дальнього кристалічного порядку. Закономірності процесу структуроутворення якісно описуються за допомогою концепції діаграм метастабільної рівноваги. Розпад нерівноважних структур, які утворилися при ГПС, відбувається в кілька стадій і супроводжується стабілізацією високотемпературної ГЦК-модифікації β -Со. За рівнем електричних і магнітних властивостей плівки Со-С перспективні для використання у пристроях мікроелектроніки в ролі високоомних плівкових резисторів з низьким ТКС, а також магнітожорстких матеріалів для носіїв інформації завдяки слабкому зв'язку між феромагнітними частинками ГЦК-Со.

6. Метод МПР значно розширив можливості нерівноважної кристалізації матеріалів з пари завдяки надшвидкій релаксації атомів на підкладці, досягненню більших ступенів переохолодження (а, відповідно, суттєвому зменшенню коефіцієнта дифузії) і можливості отримання нових метастабільних структур у швидкоохолоджених сплавах. Встановлено, що МПР сплавів Ni-C розширює спектр метастабільних станів у порівнянні з ГРС. Показано можливість застосування метастабільної діаграми для визначення інтервалів концентрації вуглецю, в межах яких у сплавах Ni-C при ГПС формується СПТР, аморфна, нанокристалічна фази та метастабільний карбід Ni $_3$ С. Застосована технологія МПР високовуглецевих плівок Ni-C розширює уявлення про метастабільний і фазовий стан речовин, дозволяє рекомендувати плівки Ni-C для використання як високоомних плівкових резисторів з ТКО на рівні менш $5 \cdot 10^{-5}$ К $^{-1}$.

7. Показано, що методом МПР у плівках незмішуваних систем Ва–(W, Ni) створюється мозаїчна структура зі змінною електронною густиною та низькою роботою виходу електронів. Внаслідок цього полегшується можливість відриву від поверхні катода електронів і, таким чином, забезпечується висока густина емісійного струму (до 130 мА/см²) при порівняно низькій температурі поверхні катода (1170–1420 К). Для поліпшення параметрів даних емісійних матеріалів була встановлена необхідність усунення прошарків оксидів або нитридів між основою катода і сплавом та того, щоб плівкове покриття і матеріал основи катода містили принаймні одинаковий елемент.

8. Уперше методом МПР синтезовано нові металеві сплави на базі незмішуваних систем Fe–Bi, Ag–Fe, Ag–Co, Fe–Co–Ag, Fe–Ag–Bi та встановлено склади й умови отримання плівок із низькими ($\sim 10^{-5}$ К⁻¹) значеннями ТКО та високою H_C (≥ 150 кА/м), що перспективно для використання їх як тонкоплівкових прецизійних резисторів і носіїв інформації з підвищеною магнітною пам'яттю, відповідно. Виявлено залежність між підвищенням позитивної енергії змішування та зростанням схильності сплавів до аморфізації: зменшення енергії змішування сплавів на базі незмішуваних систем від 94 до 52 кДж/моль знижує мінімальний розмір наномасштабних кристалітів від 9 до 3 нм.

9. За допомогою МПР мішені Fe–Mg отримано метастабільні мікрокристалічна фаза і фаза змінного складу з решіткою типу α -W ($a=0,3983$ – $0,3992$ нм). Розпад метастабільних фаз у плівках, отриманих розпиленням мішені Fe–Mg, супроводжується безпосередньою появою в структурі плівки суміші рівноважних фаз: практично чистого заліза й оксиду магнію. Кращі магнітожорсткі характеристики ($\sim 11,5$ кА/м) у плівках Fe–Mg отримані після обробки при температурах вище 773 К. Причина високих магнітожорстких властивостей плівок обумовлена, ймовірно, ефективним гальмуючим впливом на процеси перемагнічування парамагнітних про-шарків з оксиду магнію, які достатньо рівномірно оточують феромагнітні домени заліза.

10. У рамках модернізованої субрегулярної моделі твердих розчинів проведено теоретичні розрахунки положень максимумів областей незмішуваності в рідких сплавах Mn–Pb, Mn–Bi и Ag–Mn, Bi–Fe, Fe–Ag і Ni–Pb, на підставі яких були встановлено температури для гартування розплавів з однофазної області. Показано, що формування наномасштабних (9–10 нм) кристалів фази α -MnBi у плівках сплаву Mn–52 ат.% Bi, отриманих ГРС від температури 1923 К, призводить до збільшення коефіцієнта коерцитивної сили на 60% (до 400 кА/м) у порівнянні з H_C плівок, загартованих від температури 1175 К, розміри феромагнітних включень у яких становили 5–10 мкм.

11. Результати моделювання методом молекулярної динаміки, які виконані з використанням розробленої програми для паралельного обчислення, підтверджують теоретичні моделі для різних механізмів осадження на різні підкладки: острівцевий (Folmer – Veber) у разі NaCl підкладки (сполук хлору) і пошировий механізм (Франка і Ван-дер-Мерве) у разі металевої підкладки. Безпосереднє моделювання з описом взаємодії між атомами металів за допомогою раніше розроблених потенціалів для занурених в електронне «желе» атомів надає додаткову інформацію щодо деталей процесів формування плівки і структури перших шарів а також важливу можливість візуально спостерігати найперші етапи утворення плівок.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ РОБІТ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Башев В.Ф. Электрические свойства, структура Ва-W плёнок в свеженапыленном и равновесном состояниях/ В.Ф. Башев, Ф.Ф. Доценко, С.И. Рябцев// Физика металлов и металловедение. – 1995. - Т. 80, вып. 1. - С. 117-123.
2. Влияние химического состава сплава и режимов напыления на структуру и магнитные свойства тонких пленок на основе системы Fe-Nd-B./ Г.П. Брехаря, В.В. Немошкаленко, Н.А. Куцева, С.И. Рябцев/ Физика металлов и металловедение. – 1995. - Т. 80, вып. 3. - С. 96-102.
3. Башев В.Ф. Влияние закалки из пара на фазовый состав и свойства плёнок Co-Pb и Al-Pb./ В.Ф. Башев, Ф.Ф. Доценко, С.И. Рябцев// Физика металлов и металловедение. – 1996. - Т. 81, вып. 1.- С. 91-98.
4. Структура и магнитные свойства пленок системы Fe-Nd-B, легированных Nb/Г.П. Брехаря, В.Ф. Башев, Ф.Ф. Доценко, Н.А. Куцева, С.И. Рябцев/ Вісник Дніпропетровського Університету. Фізика, радіоелектроніка.- 1998.- Вип. 2.- С. 17-25.
5. Структура и магнитные свойства пленок $Nd_{16}Fe_{74,5}B_{9,5}$ и $Nd_{15,1}Fe_{76,6}B_{8,3}$, полученных ионно-плазменным распылением./ Г.П. Брехаря, Н.А. Куцева, А.Н. Гуливец, С.И. Рябцев// Вісник Дніпропетровського Університету. Фізика, радіоелектроніка. - 1999. - Випуск 5. - С. 9-13.
6. Фазовый состав и свойства пленок Fe-Ag./ С.И. Рябцев, В.Ф., Башев, А.И. Кушнерев, З.В. Балюк// Вісник Дніпропетровського університету. Фізика. Радіоелектроніка. – 2002. - Випуск 8. - С. 56-60.
7. Effect of Nonequilibrium Vapor Deposition on the Phase Composition and Properties of Fe-Mg Films/ V.F. Bashev, O.E. Beletskaya, Z.V. Balyuk, S.I. Ryabtsev // The Physics of Metals and Metallography. – 2003. - Vol. 96, No.1. - P. 72-74.
8. Перспективность методов сверхбыстрого охлаждения для дальнейшего развития физики неравновесного состояния и создания новых классов материалов. / В.Ф. Башев, С.И. Рябцев, Ф.Ф. Доценко и др. // Вісник Дніпропетровського університету. Фізика. Радіоелектроніка. - 1998. - Том 1, Випуск 3. - С. 4-12.
9. Structure and Properties of Ion-Plasma Deposited Ni-C Films in a Metastable State/ S.I. Ryabtsev, V.F. Bashev, A.I. Belkin, A.S. Ryabtsev// The Physics of Metals and Metallography. – 2006. - Vol. 102, No. 3. - P. 305-308.
10. Фазовый состав и свойства пленок на основе системы Fe-Bi./ С.И. Рябцев, В.Ф. Башев, Ф.Ф. Доценко, А.С. Рябцев// Вісник Дніпропетровського університету. Фізика. Радіоелектроніка. – 2006. - Випуск 13, № 2/3. - С. 98-101.
11. Особенности фазообразования и физические свойства пленок Al-Nb и Al-Ta, полученных методом ионно-плазменного напыления/ О.Е. Белецкая, В.Ф. Башев, Н.А. Куцева, Ф.Ф. Доценко, С.И. Рябцев // Физика и техника высоких давлений. – 2007. - Т. 17, № 3. - С. 27-37.
12. Фазовый состав и физические свойства высокоуглеродистых пленок Fe-C./ А.П. Шпак, В.Ф. Башев, Г.П. Брехаря, В.И. Большаков, О.Е. Белецкая, Ф.Ф. Доценко, С.И. Рябцев // Металлофизика. Новейшие технологии. – 2007. - Т. 29, № 10. - С. 1369-1381.
13. Структура и свойства пленок Co-Fe-Ag. / С.И. Рябцев, В.Ф. Башев, Ф.Ф. Доценко, В.В. Коваленко, С.А. Карнаух// Вісник Дніпропетровського університету. Фізика. Радіоелектроніка. – 2007. - випуск 14, №12/1 - С. 78-80.

14. Метастабильные состояния в сплавах Со-С, полученных методом ионно-плазменного напыления. /С.И. Рябцев, О.Е. Белецкая, В.Ф. Башев, Ф.Ф. Доценко // Физика и техника высоких давлений. – 2008. - Т. 18, № 1. - С. 53-61.
15. Наднерівноважна кристалізація, як сучасний метод отримання перспективних аморфних і нанокристалічних матеріалів.// С.І. Рябцев, А.М. Овруцький, В.Ф. Башев та Ін. / Вісник Дніпропетровського університету. Фізика. Радіоелектроніка. - 2008. - Т. 16, випуск 15, № 2 – С. 79-88.
16. Рябцев С.И. Особенности фазообразования и свойства неравновесно закристаллизованных сплавов с высокой положительной энергией смешения/ С.И. Рябцев // Физика и техника высоких давлений. – 2009. - Т. 19, № 2 - С. 66-75.
17. Рябцев С.И. Структура и свойства напыленных пленок систем Fe-(Ag,Bi)/ С.И. Рябцев// Физика металлов и металловедение. – 2009. - Т. 108, N. 3. - С. 237-242.
18. Структура и магнитные свойства жидкозакаленных сплавов систем марганец-диамагнитный элемент. // В.Ф. Башев, С.И. Рябцев, Ф.Ф. Доценко и др. / Физика и техника высоких давлений. – 2010. - Т. 20, № 3 - С. 37-48.
19. Эмиссионные свойства тонкопленочных сплавов из несмешивающихся компонентов. / Ф.Ф. Доценко, В.Ф. Башев, С.И. Рябцев, А.С. Корчак // Физика металлов и металловедение. – 2010. - Том 110, № 3. - С. 237–242.
20. Сергеев Г.О. Обчислення координат вершини купола розшарування бінарних систем./ Г.О. Сергеев, С.І. Рябцев, В.Ф. Башев// Вісник Дніпропетровського університету. Фізика. Радіоелектроніка. – 2009. - Випуск 16, №2 – С. 26-28.
21. Structure and Properties of Melt-Quenched Manganese–and Nickel–Diamagnetic Element Systems. / S.I. Ryabtsev, V.F. Bashev, G.A. Sergeev et al. // Russian Metallurgy (Metally). – 2012. - Vol. 2012, No. 7. - P. 630-635.
22. A structure and physical properties of Ni films in metastable states./S. Ryabtsev, P. Gusevik, V. Bashev, F. Dotsenko// Journal of Materials Science and Engineering A & B. – 2012. -Volume 2, N. 9A. - P. 648-653.
23. Особенности фазообразования и свойства неравновесно закристаллизованных пленок системы Fe-Pt./ С.И. Рябцев, В.Ф. Башев, П.С. Гусевик, Ф.Ф. Доценко// Вісник Дніпропетровського університету. Фізика. Радіоелектроніка. – 2012. - Випуск 19, №2, т.20. –С. 72-76.
24. Gusevik P.S. Structure and properties of pure Mn, Bi and MnBi films in metastable state./P.S. Gusevik, S.I. Ryabtsev, F.F. Dotsenko// Вісник Дніпропетровського університету. Фізика. Радіоелектроніка. – 2013. - Т. 21, вип. 20, № 2. - С. 94-99.
25. Deposition of Ni atoms on the ionic (NaCl) and metallic (Fe) substrates/ V.F. Bashev, A.M. Ovrutsky, A.S. Prokhoda, S.I. Ryabtsev // Вісник Дніпропетровського університету. Фізика. Радіоелектроніка. – 2014. - Т. 22, вип. 21, №1. - С. 105-111.
26. Ryabtsev S. I. Structure and physical properties of ion-plasma deposited (Fe, Co, Ni)-C films. / S. I. Ryabtsev/ Вісник Дніпропетровського університету. Фізика. Радіоелектроніка. (Visnik Dnipropetrovs'kogo universitetu, seriâ Fizika, radioelektronika). – 2016. - Т.24, вип. 23. - С. 88-93.
27. Gusevik P. S. Structure and physical properties of Mn, Bi, MnBi and MnBiCr films obtained by ion-plasma sputtering. / P. S. Gusevik, S. I. Ryabtsev // Вісник Дніпропетровського університету. Фізика. Радіоелектроніка. (Visnik Dnipropetrovs'kogo universitetu, seriâ Fizika, radioelektronika). – 2016. - Т. 24, вип. 23. - С. 94-99.

28. Сплав для тонкоплівкових резисторів та спосіб його одержання. Патент на винахід. Україна №75288 С22С 38/00./ В.Ф. Башев, О.Е. Белецкая, В.В. Большаков, Г.П. Брехаря, Ф.Ф. Доценко, С.И. Рябцев // Заявка №20041008192 08.10.04. - Бюл. № 3, 15.03.06.

29. Спосіб отримання плівкових емісійних катодних вузлів Деклараційний патент на винахід. Україна №48399А С23С 14/06. / В.Ф. Башев, О.Е. Белецкая, В.В. Большаков, Г.П. Брехаря, Ф.Ф. Доценко, С.И. Рябцев // Заявка №2001064188 18.06.01. - Бюл. № 8, 15.08.02.

30. Магнітний сплав та спосіб його отримання. Деклараційний патент на винахід. Україна №58002А С22С 38/00. / В.Ф. Башев, С.И. Рябцев, Ф.Ф. Доценко, О.Є. Білецька, О.І. Кушнерьов/ Заявка №2002075498 04.07.02. - Бюл. № 7, 15.07.03.

31. A structure and physical properties of Ni films in metastable states/ S.I. Ryabtsev, P.S. Gusevik, V.F. Bashev et al.// Nanomaterials: Applications & Properties. S.: SSU. – 2011. – V.1, № 2. – P. 386-389.

32. Исследование структуры и физических свойств пленок тройных квазикристаллических систем на основе сплавов Al-Cu, Al-Co./ П.С. Гусевик, Г.В. Зинковский, И.М. Спиридонова, С.И. Рябцев.// Наноструктуры в конденсированных средах. Сборник научных статей т.1, Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН Беларуси. Минск. – 2013. - С. 264-269.

33. Influence of ion-plasma sputtering conditions and mechanical stresses on the Bi and Ni films structure./ P.S. Gusevik, S.I. Ryabtsev, V.F. Bashev, K.E. Kurdyukova// Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2016), Abstract book of participants of the International Summer School and International research and practice conference - Lviv, Eurosvit, 2016. - P. 85.

34. A Structure and Physical Properties of Pure Mn, Bi and MnBi Films obtained by method of triod ion-plasmous sputtering / S.I. Ryabtsev, V.F. Bashev, P.S. Gusevik, K.E. Kurdyukova // Фізика і технологія тонких плівок та наносистем. Матеріали XV міжнародної конференції. Івано-Франківськ, –2015. – С. 286.

35. Фазовый состав и физические свойства пленок никеля, полученных ионно-плазменным напылением / П.С. Гусевик, С.И. Рябцев, В.Ф. Башев, Ф.Ф. Доценко, В.Н. Гудзенко, П.А. Евдокимов // III міжнародна конференція з високих технологій в матеріалознавстві HighMatTech. Тезиси докладов. К.: – 2011. – С. 288.

36. Структура и физические свойства пленок системы MnBiCr, полученных при сверхбыстром охлаждении/ П.С. Гусевик, С.И. Рябцев, В.Ф. Башев, Ф.Ф. Доценко// Тезиси докладов: Материалы и покрытия в экстремальных условиях.– 2012.– С. 187.

37. 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.

38. 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.

39. The physical properties of the FeBiMo films, obtained by ion-plasma sputtering / P.S. Gusevik, S.I. Ryabtsev, V.F. Bashev, F.F. Dotsenko// Nanomaterials: applications and properties. S: Sumy State University. V.2. №1. – 2013. – 01NTF08.

40. Физические свойства пленок системы Bi-Mo, полученных при ионно-плазменном напылении/ П.С. Гусевик, С.И. Рябцев, В.Ф. Башев, Ф.Ф. Доценко// Тезисы конференции: НАНСИС. – 2013. – С. 397.

41. Ryabtsev S.I. The properties of the Fe-Bi-Pt films obtained by ion-plasma sputtering / S.I. Ryabtsev, P.S. Gusevik, K.E. Kurdyukova// The International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2015)”. 26-29 August 2015, Lviv, Ukraine – Lviv, Eurosvit, –2015. – P. 523.

42. Гусевик П.С. Физические свойства и термоустойчивость пленок FePtBi полученных при неравновесном осаждении./ П.С. Гусевик, С.И. Рябцев, К.Е. Курдюкова// Сучасні проблеми фізики конденсованого стану. Праці IV-ї міжнародної конференції -К. – 2015. – с. 132-133.

АНОТАЦІЇ

Рябцев С.І. Метастабільні стани у загартованих з рідини і пари сплавах і незмішуваних системах. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. Дніпропетровський національний університет імені Олеся Гончара, Дніпро, 2017.

Дисертацію присвячено вивченню закономірностей, які впливають на формування нанокристалічних, аморфних і квазікристалічних структур в умовах гартування з рідини (ГРС) або нерівноважного осадження з пари (ГПС). Показано, що для плівок Mn, отриманих методом ІПН, формується метастабільна β -модифікація, а для ГРС-зразків, залежно від швидкості охолодження – γ -модифікація та суміш α - і β -фаз. У напилених зразках Ві отримано метастабільну фазу високого тиску ОЦК-Ві. Встановлено, що плівки Ві проявляють гістерезисні властивості за рахунок формування α -модифікації Bi_2O_3 , яка характеризується магнітним впорядкуванням. Проаналізовано взаємозв'язок умов формування, термічної стійкості аморфних і мікрокристалічних фаз у високовуглецевих плівках систем C-(Fe, Ni, Co), їх фізичних властивостей. Вивчено вплив високих швидкостей охолодження при ГПС методом модернізованого іонно-плазмового розпилення (МІПР) на особливості формування, стійкість метастабільних станів у плівках бінарних сплавів з температурами плавлення компонентів, що сильно відрізняються: Pb-Al, Pb-Co, W-Ba, Ni-Ba, Al-Ta, Al-Nb. Встановлено кристалічну будову, умови отримання, механізм і кінетику формування метастабільних станів у плівках на основі феромагнетиків (Fe, Co, Ni) з діамагнетиками (Ag, Bi) і парамагнетиками (Mg, Pt), які не змішуються в рідкому стані, які отримані методом МІПР. Запропоновано аналітичні підходи до теоретичного визначення координат куполів розшарування в незмішуваних у рідкому стані системах Ag-Mn, Bi-Mn, Ni-Pb. Використовуючи запропоновані підходи, методом ГРС отримано аморфні та мікрокристалічні фази в цих системах і проаналізовано вплив особливостей формування на їх термічну стійкість і фізичні властивості. Показано, що методом ГРС у зразках $\text{Mn}_{48}\text{Bi}_{52}$ досягається значення $H_C \sim 400$ кА/м. Отримано експериментальні докази ефективності методу МІПР сплавів як методу формування метастабільних структур із покращеними магнітними й електричними властивостями в багатокомпонентних плівках системи Fe-Nd-B з домішками Nb і Cu і потрійних квазікристалічних систем AlCuCo, AlCoNi і AlCuFe.

Ключові слова: іонно-плазмове розпилювання, гартування з рідкого стану, аморфні фази, незмішувані сплави, температурна стійкість, нанокристалічна структура, коерцитивна сила, температурний коефіцієнт електроопору.

Рябцев С.И. Метастабильные состояния в закаленных из жидкости и пара сплавах и несмешиваемых системах. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика твердого тела. Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара, Днепр, 2017.

Диссертационная работа посвящена изучению закономерностей, влияющих на формирование неравновесных, нанокристаллических, аморфных и квазикристаллических структур в условиях закалки из жидкости (ЗЖС) либо неравновесного осаждения из пара (ЗПС) и на переход в состояние термодинамического равновесия. Исследования проводились путем сочетания стандартных методов с методами моделирования процесса осаждения атомов с повышенной энергией на различные подложки. Определены специфические особенности, присущие сравниваемым методам быстрого охлаждения. Проведен теоретический и экспериментальный сравнительный анализ влияния условий напыления (энергии атомов, скорости напыления) на процесс формирования, структуру и свойства пленок чистых металлов Ni, Mn, Bi. В напыленных пленках системы Mn была получена метастабильная β -модификация, а для ЗЖС-образцов, в зависимости от скорости охлаждения – γ -модификация и смесь α - и β -фаз. В пленочных образцах Bi при определенных условиях осаждения формируется метастабильная фаза ОЦК-Bi, которая была получена ранее только при условиях высокого давления (~7,74 ГПа). Установлено, что пленки Bi проявляют гистерезисные свойства за счет формирования α -модификации Bi_2O_3 , которая характеризуется магнитным упорядочением. При этом коэрцитивная сила образцов в исходном состоянии достигала $H_c \sim 15$ кА/м. Пленочные образцы Ni при уменьшении энергии осаждающихся атомов со 100 до 20 эВ характеризуются формированием наряду с нанокристаллической фазой ГЦК β -Ni фазы α -Ni с ГПУ решеткой, которую согласно литературным данным тяжело стабилизировать в тонких пленках.

Проанализирована взаимосвязь условий формирования, термической устойчивости аморфных и микрокристаллических фаз в высокоуглеродистых пленках систем C-(Fe, Ni, Co) и их физических свойств: электросопротивления, температурного коэффициента сопротивления и магнитных характеристик. Изучено влияние высоких скоростей охлаждения, достигаемых при ЗПС методом модернизированного ионно-плазменного распыления (МИПР), на особенности формирования, температурную устойчивость метастабильных состояний в пленках бинарных сплавов Pb-Al, Pb-Co, W-Ba, Ni-Ba, Al-Ta, Al-Nb с сильно отличающимися температурами плавления компонентов. Установлены кристаллическое строение, условия получения, механизм и кинетика формирования метастабильных состояний в пленках на основе ферромагнетиков (Fe, Co, Ni) с диамагнетиками (Ag, Bi) и парамагнетиками (Mg, Pt), которые не смешиваются в жидком состоянии (несмешиваемые системы) при методе МИПР. Предложены аналитические подходы к теоретическому определению координат куполов расслоения в несмешиваемых в жидком состоянии системах Ag-Mn, Bi-Mn, Ni-Pb. Используя предложенные подходы, методом ЗЖС получены

аморфные и микрокристаллические фазы в несмешиваемых системах Ag-Mn, Bi-Mn, Ni-Pb и проанализировано влияние особенностей формирования на их термическую устойчивость и физические свойства. Показано, что при ЗЖС в образцах $\text{Mn}_{48}\text{Bi}_{52}$ достигается $H_C \sim 400$ кА/м. Получены экспериментальные доказательства эффективности метода МИПР сплавов как метода формирования метастабильных структур с улучшенными магнитными и электрическими свойствами в многокомпонентных пленках системы Fe-Nd-B с примесями Nb и Cu и тройных квазикристаллических систем AlCuCo, AlCoNi и AlCuFe.

Ключевые слова: ионно-плазменное распыление, закалка из жидкого состояния, неравновесное затвердевание, аморфные фазы, несмешиваемые сплавы, температурная устойчивость, метастабильные кристаллические фазы, нанокристаллическая структура, коэрцитивная сила, температурный коэффициент сопротивления.

Ryabtsev S.I. Metastable states in quenched from a melt and a vapor alloys and unmixed systems. – Manuscript.

The thesis submitted for a Doctor's degree in Physics and Mathematics on speciality 01.04.07 – Solid State Physics. Oles Honchar Dnipropetrovsk National University, Dnipro, 2017.

The regularities of the formation of nonequilibrium, nanocrystalline, amorphous and quasicrystalline structures and regularities of passing to the state of thermodynamics equilibrium structures in the conditions of quenching from a liquid (QLS) or vapor states (QVS) are investigated. The theoretical and experimental comparative analysis of the influence of sputtering parameters (energies of atoms, speeds of sputtering) on the process of forming, structure and properties of films of fine metals of Ni, Mn, Bi is realized. The ultrahigh rate of cooling effect on the feature of structure formation, temperature stability of metastable states of binary alloys films with the strongly different temperatures of melting of components (Pb-Al, Pb-Co, W-Ba, Ni-Ba, Al-Ta, Al-Nb) and in films based on ferromagnetic (Fe, Co, Ni) with diamagnetic (Ag, Bi) and paramagnetic (Mg, Pt) which are not mixed up in the liquid state at quenching from a liquid or vapor states by the modernized method of ion-plasma sputtering (IPS) is studied. The boundaries of the liquid immiscibility gap in Ag-Mn, Bi-Mn and Ni-Pb systems are calculated within the framework of the subregular solution approach and the phase composition of the alloys obtained by quenching from liquid the state is evaluated. It is shown that the superheating before quenching of the Mn-52 at.% Bi melt leads to the formation of the α -MnBi phase with nanoscale (9–11 nm) size of crystals resulting in the appreciable enhancement of the coercive force (~ 400 кА/м) of the rapidly quenched foils.

The efficiency of the modernized method of ion-plasma sputtering of alloys is experimentally shown as a method of forming various metastable structures with the improved magnetic and electric properties in of multicomponent films of the system of Fe-Nd-B with the admixtures of Nb and Cu and triple quasi-crystalline systems of AlCuCo, AlCoNi and AlCuFe.

Keywords: ion-plasma sputtering, quenching from liquid state, nonequilibrium solidification, immiscible alloys, amorphous phases, supersaturated solid solutions, thermal stability, metastable phases, nanocrystalline structure, coercivity, temperature coefficient of resistance.

Підписано до друку 26.05.2017 р. Формат 60×84 1/16.
Папір офсетний. Друк цифровий. Гарнітура “Times New Roman”.
Ум. авт. арк. 1,9. Тираж 100 прим. Зам. № 106.

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