Міністерство освіти і науки України Дніпропетровський національний університет імені Олеся Гончара,

Наукова праця на правах рукопису

РЯБЦЕВ СЕРГІЙ ІВАНОВИЧ

УДК 548.5:669.15; 539.213

ДИСЕРТАЦІЯ

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

01.04.07 - Фізика твердого тіла

Фізико-математичні науки

Подається на здобуття вченого ступеня доктора фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

Рас С.І. Рябцев

Башев В.Ф., Науковий консультант доктор фізико-математичних наук, професор

Дніпро - 2017

АНОТАЦІЯ

Рябцев С.І. Метастабільні стани у загартованих з рідини і пари сплавах і незмішуваних системах. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 «Фізика твердого тіла» (Фізико-математичні науки). - Дніпропетровський національний університет імені Олеся Гончара МОН України, Дніпро, 2017.

Дисертацію присвячено вивченню закономірностей, які впливають на формування нанокристалічних, аморфних і квазікристалічних структур в умовах гартування з рідини (ГРС) або пари (ГПС). Це є актуальним завданням в плані розробки нових технологій і практичного застосування продуктів надшвидкого охолоджування. Вирішення перерахованих проблем є важливим не тільки з погляду поглиблення існуючих уявлень щодо закономірностей фазових перетворень у нерівноважних умовах, але і для оптимізації режимів гартування розплавів і іонно-плазмового розпилення (ІПР) з метою підвищення рівня властивостей традиційних і нових швидкоохолоджених матеріалів і покриттів. Об'єктом дослідження роботи було формування метастабільних кристалічних і аморфних фаз у плівках, які отримані методами модернізованого трьохелектродного іонно-плазмового розпилення (МІПР) сплавів та гартування з рідкого стану. Предметом дослідження служило встановлення зв'язків між процесами кристалізації плівок з режимами ГРС і ГПС, їх структурою та наступними стадіями переходу до рівноважного стану і фізичними властивостями швидкозагартованих матеріалів.

Дисертаційна робота містить оригінальні результати досліджень умов формування метастабільних фаз при застосуванні методів МІПР, splatохолодження (ГРС) і порівняльного чисельного експерименту осадження атомів з пари методом молекулярно-динамічного моделювання. Окрема увага приділена застосуванню аналітичного підходу до теоретичного визначення координат куполів розшарування у незмішуваних рідких системах. Сукупність отриманих у роботі експериментальних даних, розроблених методів їх аналізу і розвинених моделей, складає основу для розвитку нового і перспективного наукового напряму у фізиці твердого тіла, яке може бути сформульоване, як: фізичні передумови формування у системах, що змішуються та не змішуються у рідкому стані нанорозмірних, аморфних, квазікристалічних фаз при надшвидкому гартуванні розплавів та іонно-плазмовому розпилюванні з підвищеною енергією, атомів, що осаджуються.

Основні наукові результати, що одержані у дисертаційній роботі, формулюються наступним чином.

Вперше встановлено, що в плівках, отриманих методом МППР чистого вісмуту і сплавів Ві-Fe, Ві-Мп формується метастабільна ОЦК-модифікация, яка аналогічна фазі, що утворюється у чистому вісмуті під тиском 7,75 ГПа. За допомогою РСА та дослідження магнітних властивостей плівок, яки одержані методом МІПР чистого Ві, встановлено, що утворення суміші рівноважного ромбоедричного, метастабільного ОЦК- вісмуту і оксиду Ві₂O₃ сприяє появі магнітного гістерезису, нехарактерного для діамагнітного матеріалу Ві. Це пов'язано з тим, що структура плівок МІПР- Ві складається з двох підграток (ромбоедричної і кубічної), які відповідають рівноважному і нерівноважному станам Ві, а також з оксиду α -Bi₂O₃: тобто магнітні моменти виявляються тут нескомпенсованими, що характерно для феррімагнетіков. Встановлено зменшення на ~60 К температури плавлення для плівок, отриманих методом МІПР мішені Ві, внаслідок утворення суміші рівноважного ромбоедричного, метастабільного ОЦК вісмуту і оксиду Ві₂O₃.

Проаналізований взаємозв'язок умов формування, термічній стійкості аморфних і мікрокристалічних фаз у високовуглецевих плівках систем С-(Fe, Ni, Co) та їх фізичних властивостей. Вперше отримані прямі експериментальні докази, що із збільшенням вмісту вуглецю у термооброблених плівках С-Fe (> 50 ат.%C), отриманих МІПР, з'являється можливість за рахунок формування метастабільних фаз значного розширення номіналів електроопору. Захищені патентом України на винахід методики отримання і режими термообробки плівок С-Fe, які дозволяють як значне (до 0,5-1 кОм/квадрат) розширення номіналів електроопору, так і отримання прецизійних (~10⁻⁶ K⁻¹) величин оберненого температурного коефіцієнту опора, що можуть бути використані при розробці високоомних прецизійних резисторів.

Встановлено, що ГПС сплавів Со-С у широкому діапазоні концентрацій (5...52 %С) призводить до формування нерівноважних станів: СПТР вуглецю у β -Со, метастабільних карбідів Со₃С, Со₂С та фаз без дальнього кристалічного порядку. Отримала подальший розвиток концепція діаграм метастабільної рівноваги у разі надшвидкої енергетичної релаксації атомів при ГПС з урахуванням більших ступенів переохолодження рідини, яка існує надкороткий час за механізмом: пар-рідина-твердий стан. Розпад нерівноважних структур, який відбувається у декілька стадій, супроводжується стабілізацією саме високотемпературної ГЦК- модифікації β -Со.

Показано, що у результаті ГПС сплавів Ni-C розширюється спектр метастабільних станів у порівнянні із ГРС. Вперше визначені інтервали концентрації вуглецю, в межах яких у сплавах Ni-C при ГПС формуються: СПТР, аморфна фаза, НКФ та метастабільний карбід Ni₃C. Застосована технологія МІПР високовуглецевих плівок Ni-(7...61,4) ат.%С дозволяє рекомендувати останні для практичного використання у пристроях мікроелектроніки в якості високоомних корозійностійких плівкових резисторів.

Вивчений вплив високих швидкостей охолодження при ГПС методом МІПР на особливості формування, стійкість метастабільних станів в плівках бінарних сплавів з температурами плавлення компонентів, що сильно відрізняються: Pb-Al, Pb-Co, W-Ba, Ni-Ba, Al-Ta, Al-Nb.

Запропоновано модель, згідно з якою при МІПР у плівках незмішуваних систем Ва–(W,Ni) створюється мозаїчна структура із змінною електронною щільністю і низькою роботою виходу електронів. Внаслідок цього полегшується можливість відриву від поверхні катода електронів і, таким чином, забезпечується висока густина емісійного струму. Для поліпшення параметрів емісійних матеріалів було доведено необхідність усунення прошарків оксидів або нітридів між основою катоду і сплавом. Розроблений та захищений деклараційним патентом України на винахід спосіб отримання плівкових емісійних катодних вузлів на базі незмішуваного сплаву (W, Ni) с Ba, що забезпечує високу густину емісійного струму (до 130 мА/см²) при порівняно низькій температурі поверхні катода (1170-1420 К).

Вперше 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 і умови отримання плівок з низькими значеннями температурного коефіцієнту опору і високою коерцитивною силою (H_C). Результати досліджень сплавів на базі незмішуваних систем були використані при розробці складів і умов отримання плівок з високою H_C (≥ 150 кА/м), які перспективні для використання в якості тонкоплівкових носіїв магнітної інформації. Результати захищені деклараційним патентом України на винахід.

Запропоновані аналітичні підходи до теоретичного визначення координат куполів розшарування у незмішуваних у рідкому стані системах Ag-Mn, Bi-Mn, Ni-Pb. Використовуючи запропоновані підходи, методом ГРС отримані аморфні і мікрокристалічні фази в цих системах і проаналізований вплив особливостей їх формування на термічну стійкість і фізичні властивості. Методи кількісної оцінки положень максимумів областей незмішуваності у рідких сплавах Mn-Pb, Mn-Bi и Ag-Mn, Bi-Fe, Fe-Ag і Ni-Pb у рамках модернізованої субрегулярної моделі розчинів дозволяють обирати температури для гартування розплавів саме з однофазної області. Знання положень областей незмішуваності у рідких сплавах відкриває практичну можливість одержання швидкозагартованих фольг з $Mn_{48}Bi_{52}$ підвищеною коерцитивною силою до 400 кА/м.

З використанням розробленої програми для паралельного обчислення методом молекулярної динаміки (МД) візуалізовано механізм утворення тонких плівок у процесі кристалізації з парового стану і підтверджені 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. Отримана додаткова інформація щодо особливостей процесів осадження та структури перших шарів у процесі кристалізації з парового стану (короткочасове існування центрів конденсації у рідкому стані, виникнення кристалічних зародків у середині рідкого центра конденсації на протязі 170-260 пс та поступова зміна структури плівки при напиленні 5-6 шарів на металеву підкладку)

Розроблені в дисертації методика і программа 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 інтенсивності за допомогою широковідомих математичних пакетів. Окрім побудови профілів з цифрових зображень рентгенограм програма може використовуватися для точного вимірювання відстаней між точками зображення, що полегшує точність вимірів і подальшу якісну розшифровку рентгенограм.

Отримані експериментальні докази ефективності методу МІПР сплавів, як методу формування метастабільних структур з покращеними магнітними і електричними властивостями в багатокомпонентних плівках системи Fe-Nd-B з домішками Nb i Cu i потрійних систем AlCuCo, AlCoNi i AlCuFe із квазікристалічними фазами.

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

Ryabtsev S.I. Metastabile states in quenching from a melt and a vapor alloys and unmixed systems. – Qualifying scientific paper printed as manuscript.

The thesis submitted for a Doctor's degree in Physics and Mathematics on speciality 01.04.07 «Solid state physics» (Physics and Mathematics). Oles Honchar

Dnipropetrovsk National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Dnipro, 2017.

Dissertation is devoted the study of regularities, which influence on forming of nonequilibrium nanocrystalline, amorphous and quasi-lattice structures in the conditions of quenching from a liquid (QLS) or from a vaporous state (QVS). It is an important task in the plan of development of new technologies and practical application of products of the quenching. A decision of these problems is important not only from point of deepening of existent presentations in relation to conformities to the objective laws of phase transformations in nonequilibrium conditions but also for optimization of the melt-quenching modes and ion-plasma sputtering (IPS) with the purpose of increase of level of properties of traditional and new melt-quenching materials and depositions. The forming of the metastable crystalline phases and amorphous phases in films which are got by the modified method of the threeelectrode ion-plasma sputtering of alloys and by the quenching from the liquid state was the object of research of work.

Connections of processes of crystallization of films with the conditions of QLS and QVS, with their structure, next stages of passing to the equilibrium state and physical properties of quenched foils materials served as the subject of investigation. Dissertation c quasicrystalline ontains original results of researches of conditions of forming of metastable phases by the modified method of the three-electrode ion-plasma sputtering (MIPS), splat-cooling (QLS) and comparative numeral experiment of deposition of energetic atoms from a vapor by a modeling molecular dynamic method.

The theoretical determination of boundaries of the liquid immiscibility gap in the unmixed liquid systems is attended in dissertation. The agreement of the experimental data, the agreement of developed methods of their analysis and of the developed models, makes the base for development of new and perspective scientific direction in physics of solid which can be formulated, as: physical pre-conditions of forming nanocrystalline, amorphous, quasi-lattice phases at the melt-quenching and ion-plasma sputtering with the superenergy of settling atoms in the systems which are mixed up and not mixed up in the liquid state.

Basic scientific results which are got in dissertation are formulated as follows.

For the first time found that the films obtained by the MIPS method of pure Bi and alloys of Bi-Fe, Bi-Mn is formed metastable bcc lattice, which is similar phase which appears in pure Bi under pressure of 7.75 GPa. Using XRD and study the magnetic properties of the films after the MIPS pure Bi that formation of mixture of stable rhombohedral lattice Bi, metastable bcc lattice Bi and oxide of Bi₂O₃ is promoted appearance of magnetic hysteresis, not typical for diamagnetic Bi. This is due to the fact that the structure of MIPS Bi films consists of two sublattice (trigonal lattice of stable Bi and cubic lattice of metastable Bi) and oxide α -Bi₂O₃: so that the magnetic moments are uncompensated here, that typical of ferrimagnetics. Established reduction of ~ 60 K to the melting point of the films obtained by MIPS of target Bi, as a result of a mixture of equilibrium trigonal lattice Bi, metastable bcc lattice Bi and oxide of Bi₂O₃.

Connection of forming conditions, thermal stability of amorphous and microcrystalline phases in high-carbon films of the systems of C-(Fe, Ni, Co), their physical properties have been analysed. Received first direct experimental evidence that with increasing carbon content in the heat-treated films C-Fe (> 50 at.% C) obtained MIPS it is possible of major expansion of electrical denominations due to forming metastable phases. By the Ukraine patent there were protected methods of obtaining, and conditions of heat treatment of films of C-Fe, which allow to receive both considerable (to a 0,5-1 kOhm/square) expansion of resistivity and of precision sizes of temperature coefficient resistivity (~10⁻⁶ K⁻¹), that.

Established that QVS alloys Co-C in wide concentration range (5 ... 52% C) leads to the formation of non-equilibrium states: supersaturated solid solution of carbon in β -Co, metastable carbides of Co₃C, Co₂C and phases without a distant crystalline order. Conception of diagrams of metastable equilibrium got subsequent development in the case of supercooling from the vaporous state taking into account

a greater degree of supercooling liquid that exists briefly if deposition is carried out on the mechanism of vapor - liquid - solid state. Disintegration of nonequilibrium structures, that takes place in several stages, is accompanied by stabilization of high temperature fcc - modification of β -Co.

It is shown that QVS of alloys of Ni-C extends the spectrum of the metastable states as compared to QLS. The intervals of concentration of carbon are first certain, when in the alloys of Ni-C at QVS are formed: supersaturated solid solution, amorphous phase, nanocrystalline phase and metastable carbide of Ni₃C. Technology of modernized triod ion-plasmous sputtering of high-carbon films of Ni-(7...61,4) at.% C allows recommending last for the practical use in the devices of microelectronics, as high-resistance corrosion-resistant films.

There is investigated the influencing of high atom relaxation at QVS by the modernized method MIPS on the feature of forming, stability of metastable states of alloys films with the strongly different temperatures of melting of components (Pb-Al, Pb-Co, W-Ba, Ni-Ba, Al-Ta, Al-Nb).

It has been found that after MIPS, the elemental pairs Ba and Ni and Ba and W that are immiscible in the liquid state form alloys with a mosaic structure consisting of alternate microregions of different elements. Such a structure with alloy components W or Ni (having a high electron density) and Ba (with a low work function) produces regions of variable electron density and work function on its surface. This makes it possible to obtain high values of the density of the electron-emission current using these alloys. To improve the parameters of these emission materials, it is necessary, as was shown, to remove oxide and nitride interlayers that can exist between the cathode base and the alloy. To increase the Richardson constant and, hence, the cathode-current density, the film coating and the cathode-base material should contain one and the same element. The method of deposition of (W, Ni) - Ba films on the surface of cathode was the protected by the declarative patent of Ukraine, that does possible creation of miniature two-dimensional cathodes with high density of emission current (to 130 mA/sm²) at the comparatively low temperature of surface of cathode (1170-1420 K).

For the first time, metal alloys of a new class of systems based on immiscible components Fe–Bi, Ag–Fe, Ag–Co, Fe-Co-Ag, Fe-Ag-Bi were synthesized by the MIPS method. The compositions and conditions for obtaining films with low values of the temperature coefficient of resistance and high coercive force (H_C) were established. The results of investigations of alloys based on immiscible systems were used in the development of compositions and conditions for the production of films with high coercive force (H_C) (~150 kA/m), promising for use as thin-film carriers of magnetic information. The results are protected by the declarative Ukrainian patent on the invention.

Analytic approaches to the theoretical determination of the positions of maxima of the immiscibility regions in liquid Mn–Ag, Ni–Pb, and Mn–Bi alloys are proposed. Using the proposed approaches, amorphous and microcrystalline phases in these systems were obtained by the QLS method. The influence of the features of formation on their thermal stability and physical properties is analyzed. Methods for quantitatively estimating the positions of the maxima of the immiscibility regions in liquid alloys Mn-Pb, Mn-Bi, Ag-Mn, Bi-Fe, Fe-Ag, and Ni-Pb allow us to select the temperatures for quenching melts from a single-phase region within the framework of a modernized subregular solution model. The coercive force of an QLS Mn-Bi alloy is shown to be increased by increasing the melt quenching temperature to 1923 K to form nanocrystals of the α -MnBi phase. Knowledge of the positions of the immiscibility regions in liquid alloys opens the practical possibility of producing rapidly cooled Mn₄₈Bi₅₂ foils with an increased coercive force of up to 400 kA/m.

Using the developed program for parallel computation by the molecular dynamics (MD) method, the mechanism of formation of thin films during the deposition from the vapor phase has been visualized and theoretical viewpoints on different mechanisms of deposition in cases of different substrates have been confirmed: the islet (Folmer-Veber) in the case of Na-Cl substrate (the haloid compound) and level-by-level (Franc and Van der Merve) in the case of the metallic substrate. Additional information has been obtained regarding the features of the deposition processes and the structure of the first layers during the crystallization from the vapor state (the brief existence of condensation centers in the liquid state, the appearance of crystalline embryos in the middle of the liquid condensation center for 170-260 ps and the gradual change in the film structure at deposition of 5-6 layers on a metal substrate).

The methodology and program developed in the thesis allow the digital distribution of the angular distribution of the intensity of X-ray diffraction (electron diffraction), which are obtained by the photomethod from materials of anomalously small volume. That is, to obtain quality profiles from digital images of X-rays. The presence of a profile makes it possible to analyse the distribution of intensities using well-known mathematical packages. In addition to building profiles from digital images of X-rays, the program can be used to accurately measure distances between points of the image, which facilitates the accuracy of measurements and the subsequent decoding of radiographs.

Experimental evidence is obtained of the effectiveness of the modernized method of IPS alloys as a method for the formation of metastable structures with improved magnetic and electrical properties in multicomponent films of the Fe-Nd-B system with Nb and Cu impurities and the AlCuCo, AlCoNi, and AlCuFe ternary systems with quasicrystalline phases.

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

Список публікацій здобувача:

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 Со-Рь и Аl-Рь./ 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, радіоелектроника. - 1998. -Випуск 2.- С. 17-25.

5. Структура и магнитные свойства пленок Nd₁₆Fe_{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, радіоелектроника. - 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, З.В. Балюк, Н.А. Куцева, А.Н. Гуливец// Вісник Дніпропетровського університету. Фізика. Радіоелектроника. - 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 Со-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. Сергєєв Г.О. Обчислення координат вершини купола розшарування бінарних систем./ Г.О. Сергєєв, 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. Серія 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. Серія "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. Серія "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. Серія "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. Серія "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 metastabile 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 АІ-Си, АІ-Со./ 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. Ryabtcev, 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. – C. 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 // Ш міжнародна конференція з високих технологій в матеріалознавстві HighMatTech. Тезисы 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 // Тезисы 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 Сг 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. N_{21} – 2013. – 01NTF08.

40. Физические свойства пленок системы Ві-Мо, полученных при ионноплазменном 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)", Abstract book of the international research and practice conference, 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.

3MICT

	стр.
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	22
ВСТУП	24
РОЗДІЛ 1. ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ І ОТРИМАННЯ	37
НЕКРИСТАЛІЧНИХ СТАНІВ У МЕТАЛЕВИХ МАТЕРІАЛАХ ПРИ	
НАДШВИДКОМУ ГАРТУВАННІ З РІДКОГО СТАНУ І	
НАДШВИДКІЙ РЕЛАКСАЦІЇ АТОМІВ ПРИ ОХОЛОДЖЕННІ З	
ПАРОПОДІБНОГО СТАНУ (огляд літератури)	
1.1. Вплив надшвидкого охолодження на структуру і фазовий склад	38
металевих матеріалів	
1.1.1. Морфологічні зміни структури	38
1.1.2. Розширення концентраційних і температурних меж фазо-	39
вих областей (твердих розчинів і проміжних фаз; гартування ви-	
сокотемпературних фаз)	
1.1.3. Формування нових нерівноважних фаз, відсутніх на рівно-	41
важних діаграмах	
1.1.4. Придушення процесів кристалізації	43
1.2. Особливості формування аморфних і аморфно-кристалічних плі-	45
вок під час над швидкого охолодження з рідкого і пароподібного	
станів	
1.3. Формування аморфних і нанокристалічних станів у плівках при	47
швидкій релаксації енергії атомів при осадженні з пари	
1.4. Поверхневі явища і розмірний чинник у тонких плівках	51
1.5. Методи іонного розпилення і осадження, фізичні властивості то-	61
нких плівок	
1.6. Постановка завдань досліджень	68
РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ	70

18

		19		
2.1. Вибір	о досліджуваних матеріалів	70		
2.2. Мето	ди отримання високих швидкостей	73		
2.2.1	Mетод splat-охолодження	73		
2.2.2.	Одержання тонких плівок методом трьохелектродного іон-	74		
но-пл	азмового розпилювання			
2.3. Мето	дика виготовлення набірних мішеней і визначення складу	81		
напи.	пених плівок			
2.4. Мето	ди дослідження структури, фазового складу і фізичних вла-	85		
стивс	остей швидкоохолоджених зразків			
2.4.1.	Рентгенографічні дослідження вихідних і термооброблених	85		
зразк	İB			
2.4.2.	Фотометруровання рентгенограм	85		
2.4.3.	Електронномікроскопічні дослідження	87		
2.4.4.	Дослідження магнітних властивостей ГРС та ГПС зразків	87		
2.4.5.	Дослідження зміни електроопору при нагріванні у вакуумі	89		
2.4.6.	Розрахунок енергії активації початку структурних змін	89		
Висновки до розділу 2		91		
РОЗДІЛ З. 🤆	РАЗОВИЙ СКЛАД ПЛІВОК ПРИ ІОННО-ПЛАЗМОВОМУ			
НАПИЛЕНН	Н МОДЕЛЬНИХ СИСТЕМ НА ОСНОВІ Ni, Mn TA Bi	92		
3.1. Чисельний експеримент візуалізації початку кристалізації при				
осади	кенні з пари	92		
3.2. Стру	ктура, властивості і термічна стабільність плівок Ni, Mn і Bi	101		
3.2.1.	Результати рентгеноструктурного аналізу отриманих плі-			
вок N	Ji	103		
3.2.2.	Результати рентгеноструктурного аналізу отриманих плі-			
вок М	In i Bi	107		
Висновки до розділу 3		111		
РОЗДІЛ 4.	КРИСТАЛІЗАЦІЯ СИЛЬНО ПЕРЕСИЧЕНИХ ТВЕРДИХ	113		
РОЗЧИНІВ І МЕТАСТАБІЛЬНИХ ФАЗ У СПЛАВАХ ПЕРЕХІДНИЙ				
МЕТАЛ-МЕТАЛОЇД				

	20
4.1. Система Fe-С	114
4.2. Система Со-С	124
4.3. Система Ni-C	133
Висновки до розділу 4	138
РОЗДІЛ 5. ФОРМУВАННЯ МЕТАСТАБІЛЬНИХ СТАНІВ В С	ИСТЕ- 140
МАХ З ТЕМПЕРАТУРАМИ ПЛАВЛЕННЯ КОМПОНЕНТІВ, Я	КІ СИ-
ЛЬНО ВІДРІЗНЯЮТЬСЯ: Pb-Al, Pb-Co, W-Ba, Ni-Ba, Ni-Ba-Mg,	, Al-Ta,
Al-Nb	
5.1. Сплави Рb-Со	140
5.2. Сплави Рb-Аl	146
5.3. Дослідження структури та емісійних характеристик спла	вів W-
Ba, Ni-Ba, Ni-Ba-Mg	150
5.3.1. Фазовий склад і структура плівок W-Ba	150
5.3.2. Залежності електроопору від температурні нагріву	, вимі- 154
рювання температурного коефіцієнта опору і термочасов	зої ста-
більності плівок W-Ba	
5.3.3. Структура і властивості плівок на основі системи Ni-	-Ba 157
5.4 Сплави Al-Nb	166
5.5 Сплави Al-Та	172
Висновки до розділу 5 17	
РОЗДІЛ 6. ФОРМУВАННЯ МЕТАСТАБІЛЬНИХ СТАНІВ У Н	IE3MI-
ШУВАНИХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВІ ФЕРОМАГНЕТИКІВ (Fe	e, Co) 3
ПАРАМАГНЕТИКАМІ (Mg, Pt) І ДІАМАГНЕТИКАМІ (Ag, Bi),	ОТРИ-
МАНИХ ІОННО-ПЛАЗМОВИМ НАПИЛЕННЯМ	178
6.1. Фазовий склад і властивості плівок Fe-Ag	178
6.2. Фазовий склад і властивості плівок Fe-Co-Ag	184
6.3. Фазовий склад і властивості плівок Fe-Bi	187
6.4. Фазовий склад і властивості плівок Fe-Ag-Bi	193
6.5. Вплив нерівноважного осадження з пари на фазовий склад	дівла-
стивості плівок Fe-Mg	202

		21	
6.6.	Фазовий склад і властивості плівок Fe-Pt	205	
6.7.	Фазовий склад і властивості плівок Ni-Ag	214	
Висно	Висновки до розділу 6		
РОЗДІ	ИЛ 7. ФОРМУВАННЯ МЕТАСТАБІЛЬНИХ СТАНІВ У НЕЗМІ-		
ШУВАНИХ СИСТЕМАХ Ag-Mn, Bi-Mn, Ni-Pb ПРИ ГАРТУВАННІ З			
РІДКС	ОГО СТАНУ		
7.1.	Обчислення координат вершини куполу розшарування в бінар-	222	
	них системах		
7.2.	Структура і магнітні властивості сплавів систем марганец-	227	
	діамагнітний елемент, загартованих з рідкого стану		
	7.2.1. Система Mn-Ag	228	
	7.2.2. Система Мп-Ві	232	
	7.2.3. Система Ni-Pb	234	
Висно	вки до розділу 7	237	
РОЗДІ	ИЛ 8. УТВОРЕННЯ НАНОКРИСТАЛІЧНИХ ФАЗ В БАГАТО-	238	
КОМГ	ІОНЕНТНИХ НАПИЛЕНИХ ПЛІВКАХ		
8.1.	Структура, властивості і термічна стабільність тонких плівок на	238	
	основі системи Fe-Nd-B		
	8.1.1. Дослідження сплавів на основі ГРР порошків	239	
	8.1.2. Дослідження плівок, отриманих з набірних мішеней	248	
	8.1.3. Вплив захисного шару на структуру і властивості плівок	259	
	Fe-Nd-B		
8.2.	Структура і властивості осаджених з пари потрійних систем з		
	квазікристалічними фазами на основі сплавів Al-Cu, Al-Co	260	
	8.2.1. Сплави систем Al-Cu-Fe i Al-Cu-Fe-Sc	260	
	8.2.2. Сплави систем Al-Cu-Co, Al-Co-Ni	272	
Висно	Висновки до розділу 8		
ЗАГА.	ЛЬНІ ВИСНОВКИ	279	
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ			
ДОДАТКИ		311	

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

U_M	- прискорююча напруга
I_A	- анодний струм
Р	– - робочий тиск
d	- середня товщина плівки
Δm	- різниця мас
S	- площа зразка
ρ	- густина плівкового зразка
$T_{\mathfrak{I}}$	- електронна температура плазми
V_{oxn}	- ефективна швидкість охолодження
γ	- атомний потік речовини
arphi	- кінетична енергія осідаючих атомів
E_A	- енергія активації початку структурних змін
Епл	- модуль Юнга для плівки
$\alpha_{n\pi}$	- температурний коефіцієнт розширення плівки
$\alpha_{n\partial}$	- температурний коефіцієнт розширення підкладки
ΔT	- різниця температур плівка/підкладка
μ	- коефіцієнт Пуассона
B_r	- залишкова індукція
B_s	- індукція насичення
H_C	- коерцитівна сила
w_0, w_1	- параметри взаємодії компонентів в рідкому стані
$\mu^{\rm E}$	- хімічний потенціал
g	- повна енергія Гиббса
g^{E}	- надмірна енергія змішування компонентів сплаву
γ_a	- коефіцієнт активності
X	- концентрація компоненту
ΙПΡ	- іонно-плазмове розпилювання

МІПР	- модернізоване іонно-плазмове розпилювання
НК	- нерівноважна кристалізація
СПТР	- сильнопересичений твердий розчин
ΗΚΦ	- нанокристалічна фаза
AΦ	- аморфна фаза
PCA	- рентгеноструктурний аналіз
ΜД	- молекулярна динаміка
РКД	- рентгенівська камера Дебая
ГРС	- гартування з рідкого стану
BPT	- високотемпературний регулятор температур
ГПС	- надшвидке охолодження з пароподібного стану
ОКР	- область когерентного розсіяння
ТКО	- температурний коефіцієнт електроопору
TEM	електронна мікроскопія, що просвічує (трансмісійна)
ТПР	- тонкоплівковий резистор
ТЧС	- термочасова стабільність
ТКР	- температурний коефіцієнт розширення

У проміжних обчисленнях використані деякі з приведених в таблиці буквених позначень, що мають приватний характер.

ВСТУП

Отримання сплавів із заздалегідь заданою структурою, службовими характеристиками і властивостями є важливим завданням сучасної фізики твердого тіла. Від успіху рішення цієї задачі залежить подальший розвиток найбільш пріоритетних напрямів нано- і інформаційних технологій. Розуміння загальних закономірностей і фізичної суті механізмів в процесі нерівноважної кристалізації сплавів в розроблених нових методах надшвидкого охолодження (плющення і гартування з рідкого стану, лазерна обробка, осадження з пароподібного стану) дає можливість цілеспрямовано впливати на структуру і властивості матеріалів.

Використання методів гартування з рідкого стану з швидкостями охолоджування ≥10⁶ К/с, у витоків розвитку яких наприкінці 50-х років стояв Дніпропетровський державний університет в особах І.В. Саллі і І.С. Мірошніченко, М.І. Варіча, А.Ф. Полесі, а декілька пізніше і вчені Каліфорнійського і Массачусетського технологічних інститутів США, дозволило отримати матеріали з унікальними фізичними властивостями, які недосяжні в матеріалах, отриманими класичними металургійними методами.

Процеси кристалізації в умовах, далеких від рівноваги, відбуваються при значних переохолодженнях розплаву (сотні градусів), що призводять до формування сильнопересичених твердих розчинів (СПТР), метастабільних кристалічних фаз, нанокрісталічніх (НКФ) і аморфних фаз (АФ) з покращеними фізико-хімічними властивостями. Надшвидке охолоджування дозволяє отримувати цінний експериментальний і теоретичний матеріал для створення фізичних основ універсальної теорії нерівноважної кристалізації.

Викликає значний інтерес формування нових метастабільних станів: сильнопересичених твердих розчинів, метастабільних кристалічних, мікрокристалічних і аморфних фаз у високовуглецевих системах "перехідний металвуглець (ПМ-С)". Цей інтерес пов'язаний з можливістю практичного використання цих матеріалів в плівковій технології, в мікроелектроніці і обумовлений наявністю низки покращених фізичних характеристик за рахунок виникнення в структурі швидкоохолоджених сплавів проміжних метастабільних карбідів.

У разі отримання матеріалів з необхідною структурою методом гартування з рідини велике значення має температура розплаву, особливо для систем, які не змішуються в рідкому стані. Вважають, що в таких системах дещо вище за температуру монотектичної реакції в рідкому стані співіснують два розчини різної концентрації. При гартуванні від цих температур отримати аморфну структуру у твердому стані неможливо, тому необхідно нагрівати розплав вище температури вершини куполу розшарування.

Проте залишається недостатньо вивченою низка особливостей і закономірностей кристалізації, яка визначає формування структур під час нерівноважного охолодження з рідкого і пароподібного станів, що пов'язане у першу чергу з експериментальними труднощами надійного визначення параметрів нерівноважного процесу кристалізації. У багатьох системах з розшаруванням не визначені експериментально координати куполу розшарування.

Широке і цілеспрямоване застосування методик надшвидкого охолоджування обмежується практичною вичерпаністю можливостей сучасних технологій надшвидкого гартування, а також рівнем сучасної теорії нерівноважної кристалізації, яка була б здатна пояснювати закономірності появи тих або інших метастабільних структур, прогнозувати потрібний рівень властивостей швидкоохолоджених матеріалів.

Актуальність теми

Сплави у метастабільному стані широко застосовуються в сучасних приладах, але новітні вимоги до фізичних властивостей матеріалів мають потребу і в нових методах їх отримання. Такими методами можуть служити: надшвидке охолодження з рідкого стану, нерівноважне осадження з парової фази розпилених з декількох незалежних джерел елементів, іонна імплантація, методи великих переохолоджень. Метод модернізованого трьохелектродного іонноплазмового розпилювання (МІПР) дає можливість отримати однорідну структуру у твердому стані навіть в сплавах, компоненти яких не змішуються в рідкому стані. Перспективність вказаних сплавів полягає, зокрема, в можливості отримання у них мікро- і наноструктур, експлуатаційних властивостей для застосування в якості ефективних антифрикційних матеріалів, магнітожорстких систем "перехідний метал-діамагнетік" і т.і.

Дисертаційна робота присвячена з'ясуванню і порівнянню механізмів нерівноважного охолодження з рідкого стану (ГРС) і пароподібного стану (ГПС), структури і фазового складу швидкоохолоджених зразків, вивченню їх поведінки при різних режимах термообробки і умовах отримання, визначенню рівня експлуатаційних характеристик. На даний час це є актуальним завданням у плані розробки нових технологій і практичного застосування продуктів надшвидкого охолоджування.

Вирішення перерахованих проблем є важливим не тільки з погляду поглиблення існуючих уявлень щодо закономірностей фазових перетворень в нерівноважних умовах, але і для оптимізації режимів гартування розплавів і іонно-плазмового розпилення (ІПР) з метою підвищення рівня властивостей традиційних і нових швидкоохолоджених матеріалів і покриттів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дослідження, результати яких представлені в дисертаційній роботі, виконані на кафедрі експериментальної фізики і фізики металів Дніпровського національного університету імені Олеся Гончара в рамках держбюджетних науководослідних робіт, що фінансуються МОН України:

«Дослідження структур, фізичних властивостей та розробка технології виготовлення високоадгезійних провідникових, прецізійних резістівних, магнітних, емісійних напилених, осадженних та загартованих плівок на базі взаємнонерозчінених в умовах рівноваги компонентів і систем металметалоїд» (№ держреєстрації 0195U014526);

«Розробка фізичних основ формування метастабільних фаз, аморфних і нанокристалічних структур на основі незмішуванних систем і систем металнеметал» (№ держреєстрації 0197U000670); «Фізичні аспекти кристалізації аморфних та нанокристалічних сплавів в умовах надшвидкого охолодження» (№ держреєстрації 0106U000813);

«Фізичні основи формування та фазові перетворення в швидкозагартованих плівкових та мікродротових перспективних матеріалах» (№ держреєстрації 0100U005254);

«Кінетичні та термодинамічні умови формування матеріалів у нерівноважних станах» (№ держреєстрації 0103U000575);

«Фізичні аспекти кристалізації аморфних та нанокристалічних сплавів в умовах надшвидкого охолодження» (№ держреєстрації 0106U000813);

«Ресурсозберігаючі композиційні матеріали з самовпорядкованими границями поділу та квазікристалічним зміцненням» (№ держреєстрації 0107U000534);

«Фізичні умови наднерівноважного формування структури і метастабільних фаз матеріалів при гартуванні з рідини та пари» (№ держреєстрації 0109U000164);

«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, мікрота нанокристалічною будовою» (№ держреєстрації НДР: 0113U003043) Автор був науковим керівником, відповідальним виконавцем і виконавцем держбюджетних тем МОНУ.

Мета і завдання дослідження

Метою дисертаційної роботи було встановлення фізичних зв'язків між процесами формування метастабільних фаз в металах і сплавах при наднерівноважному охолодженні з розплаву та пари та наступним переходом їх до стану термодинамічної рівноваги, а також між структурою та властивостями швидкозагартованих матеріалів, отриманих різними способами охолодження. Відповідно до поставленої мети і стану проблем у дисертації розв'язувалися наступні задачі:

1) Виконати теоретичний аналіз впливу температури підкладки, умов напилення (енергіі атомов, швидкості напилення) на процес формування, структуру та властивості плівок модельних металів Ni, Mn, Bi.

2) Проаналізувати вплив методу і особливостей формування при НК на термічну стійкість аморфних та мікрокристалічних фаз у високовуглецевих плівках систем С-(Fe, Ni,Co) та їх фізичні властивости: електроопір, температурний коефіцієнт електроопору (ТКО) та магнітні характеристики.

3) 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, Al-Ta, Al-Nb з температурами плавлення компонентів, що сильно відрізняються.

4) Визначити умови одержання, кристалічну будову, кінетику формування і розпаду метастабільних станів у плівках на основі ферромагнетиків (Fe,Co,Ni) з діамагнетіками (Ag, Bi) і парамагнетіками (Mg, Pt), які не змішуються у рідкому стані (незмішувані системи (HC)), в умовах модернізованого методу іонно-плазмового розпилення (МІПР).

5) 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 властивості аморфних та мікрокристалічних фаз в сплавах HC: Ag-Mn, Bi-Mn, Ni-Pb після ГРС.

6) Дослідити та проаналізувати ефективність методу МІПР сплавів, як методу формування метастабільних структур з поліпшеними магнітними та електричними властивостями, у плівках багатокомпонентних сплавів системи Fe-Nd-В с домішками Nb і Cu та потрійних сплавів систем AlCuCo, AlCoNi, AlCuFe із квазікристалічними фазами. **Об'єкт дослідження -** формування метастабільних кристалічних і аморфних фаз у плівках, які отримані методами МІПР сплавів та гартування з рідкого стану.

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

Методи дослідження

Досліджені у роботі сплави отримані методами модернізованого трьохелектродного іонно-плазмового розпилювання (МІПР) і гартуванням з рідкого стану (ГРС).

Оцінка товщини напилених плівок проводилася за допомогою вагового методу, шляхом прецизійного зважування підкладки до і після напилення, а також радіочастотним методом.

Структурні і рентгенофазові дослідження проведені за допомогою трансмісійної електронної мікроскопії; растрової електронній мікроскопії; рентгенівського дифрактометру типу ДРОН в мідному монохроматізованому випромінюванні та фотометодом з використанням камери Дебая в Со-К_α- випромінюванні.

Розподіл легуючих елементів в напилених плівках визначали шляхом енергодисперсійного аналізу спектрів розсіяних електронів. Кінетика процесів структурних перетворень вивчалася паралельно з РСА побудовою зміни електроопору при нагріві у вакуумі. Для вимірювання електричних і магнітних властивостей використовували методи резістометрії і вібраційній магнітометрії.

Застосування різних взаємодоповнюючих методів дослідження, обробка результатів методами математичної статистики, відповідність результатів обчислювальних і експериментальних досліджень між собою, а також їх відповідність загальним фізичним принципам забезпечують достовірність отриманих в роботі наукових результатів та обґрунтованість положень і виводів.

Наукова новизна отриманих результатів.

Дисертаційна робота містить оригінальні результати досліджень умов формування метастабільних фаз методами модернізованого трьохелектродного іонно-плазмового розпилювання (МІПР), splat-охолодження (ГРС) і порівняльного чисельного експерименту осадження атомів з пари методом молекулярно-динамічного моделювання. Окрема увага приділена застосуванню аналітичного підходу до теоретичного визначення координат куполів розшарування у незмішуваних рідких системах.

Сукупність отриманих в роботі експериментальних даних, розроблених методів їх аналізу і розвинених моделей, складає основу для розвитку нового і перспективного наукового напряму у фізиці твердого тіла, яке може бути сформульоване, як: фізичні передумови формування в системах, що змішуються та не змішуються у рідкому стані, нанорозмірних, аморфних, квазікристалічних фаз при надшвидкому гартуванні розплавів та іонно-плазмовому розпилюванні з підвищеною енергією атомів, що осаджуються.

Основні наукові результати, що одержані у дисертаційній роботі, формулюються наступним чином.

1. Вперше встановлено, що в отриманих методом МППР плівках чистого вісмуту і сплавів Ві-Fe, Ві-Мп формується метастабільна ОЦКмодифікация, яка аналогічна фазі, яка утворюється в чистому вісмуті під тиском 7,75 ГПа. За допомогою РСА та дослідження магнітних властивостей плівок після МІПР чистого Ві встановлено, що утворення суміші рівноважного ромбоедричного, метастабільного ОЦК вісмуту й оксиду Ві₂O₃ сприяє появі магнітного гістерезису, не характерного для діамагнітного матеріалу Ві. Встановлено зменшення на ~60 К температури плавлення для плівок, отриманих методом МІПР, мішені Ві внаслідок утворення суміші рівноважного ромбоедричного, метастабільного ОЦК вісмуту й оксиду Ві₂O₃.

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

3. Встановлено, що ГПС сплавів Со-С у широкому діапазоні концентрацій (5...52 ат.%С) призводить до формування нерівноважних станів: СПТР вуглецю в β-Со, метастабільних карбідів Co₃C, Co₂C і фаз без дальнього кристалічного порядку. Закономірності процесу структуроутворення тут якісно описуються за допомогою діаграми метастабільної рівноваги. Розпад нерівноважних структур, який відбувається в декілька стадій, супроводжується стабілізацією саме високотемпературної ГЦК-модифікації β-Со.

4. Експериментально встановлено, що в результаті ГПС сплавів Ni-C розширюється спектр метастабільних станів у порівнянні з ГРС. Уперше визначені інтервали концентрації вуглецю, в межах яких у сплавах Ni-C при ГПС формуються СПТР, аморфна фаза, НКФ та метастабільний карбід Ni₃C. Застосована технологія МІПР високовуглецевих плівок Ni-(7...61,4) ат.%C дозволяє рекомендувати останні для практичного використання у пристроях мікроелектроніки в якості високоомних корозійностійких плівкових резисторів. Показана можливість подальшого розвитку концепції діаграм метастабільної рівноваги у разі ГПС з урахуванням більших ступенів переохолодження рідини, яка існує короткий час згідно з механізмом пар – рідина - твердий стан.

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 вста-новлені склади й умови отримання плівок із низькими значеннями TKO та високою коерцитивною силою (H_C), які перспективні для використання їх у якості тонкоплівкових прецизійних резисторів і носіїв магнітної інформації з підвищеною магнітною пам'яттю.

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

8. З використанням розробленої програми для паралельного обчислення методом молекулярної динаміки (МД) візуалізовано механізм утворення тонких плівок у процесі кристалізації з парового стану і підтверджені 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 (короткочасове існування центрів конденсації в рідкому стані, виникнення кристалічних зародків усередині рідкого центра конденсації протягом 170-260 пс та поступова зміна структури плівки при напиленні 5-6 шарів на металеву підкладку).

Практичне значення отриманих результатів

 Результати досліджень сплавів на базі незмішуваних систем були використані при розробці складів і умов отримання плівок з високою коерцитивною силою (H_C ≥ 150 кА/м), які перспективні для використання в ролі тонкоплівкових носіїв магнітної інформації. Результати захищені 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 інтенсівностей за допомогою широко відомих математичних пакетів. Окрім побудови профілів з цифрових зображень рентгенограм програма може використовуватись для точного вимірювання відстаней між точками зображення, що полегшує точність вимірів і подальшу якісну розшифровку рентгенограм.

3. Методи кількісної оцінки положень максимумів областей незмішуваності у рідких сплавахв Mn-Pb, Mn-Bi, Ag-Mn, Bi-Fe, Fe-Ag i 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 з підвищеною коерцитивною силою до 400 кА/м.

4. Визначено і захищено патентом України на винахід методики отримання і режими термообробки плівок С-Fe, які дозволяють як значне (до 0,5-1 кОм/квадрат) розширення номіналів електроопору, так і отримання прецизійних (~10⁻⁶ K⁻¹) величин оберненого 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 досить ви-

соку густину емісійного струму при відносно низькій температурі поверхні катоду на базі незмішуваного сплаву (W, Ni) с Ba.

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

Результати експериментальних досліджень, розроблені математична модель процесу осадження і візуалізації механізмів утворення тонких плівок при МПР, методика і програма переводу в цифровий вигляд розподілу інтенсивності за кутами дифракції рентгенограм, метод кількісної побудови у рамках модернізованої субрегулярної моделі положень максимумів областей незмішуваності рідких сплавов впроваджені у навчальний процес підготовки магістрів за спеціальністю 104 «Фізика та астрономія» у Дніпропетровськоому 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 та інших наукових установах і навчальних закладах, які займаються проблемами ГРС і ГПС.

Особистий внесок здобувача.

Основна частина досліджень виконана на кафедрі експериментальної фізики і фізики металів Дніпропетровського національного університету імені Олеся Гончара спільно з її співробітниками. Частина експериментів була виконана в рамках договору про творчу співпрацю в лабораторіях Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевіча НАНУ.

У дисертації узагальнені результати досліджень, які булі виконані особисто автором [18, 19, 29], а також при його участі як керівника, відповідального виконавця і виконавця держбюджетних НДР. Особистий внесок автора у колективних публікаціях полягав в аналізі та систематизації результатів досліджень [15, 16, 26], доказу можливості створення нового класу перспективних плівкових матеріалів в системах з аномально високою позитивною енергією змішування [8, 17], обґрунтуванні визначальної ролі додавання бар'єрних компонентів та підвищення енергії розпилених атомів на зростання енергії активації початку структурних перетворень в плівках, що отримані методом МІПР [30]. 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, 28] використані запропоновані автором алгоритми розрахунків параметрів мікроструктури та аналізу схильності адатомів до формування зародків. Здобувач брав безпосередню участь у проведенні експериментальних та модельних досліджень, обговоренні результатів та написанні робіт [2, 11, 12]. Автором особисто сформульовані всі наукові положення та висновки, що виносяться на захист.

Апробація результатів дисертації. Результати дисертації докладалися і обговорювалися на:

I International Conference Nanomaterials: Applications & Properties NAP (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 (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-ї 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, –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 статтях 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.
РОЗДІЛ 1

ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ І ОТРИМАННЯ НЕКРИСТАЛІЧНИХ СТАНІВ У МЕТАЛЕВИХ МАТЕРІАЛАХ ПРИ НАДШВИДКОМУ ГАРТУВАННІ З РІДКОГО СТАНУ І НАДШВИДКІЙ РЕЛАКСАЦІЇ АТОМІВ ПРИ ОХОЛОДЖЕННІ З ПАРОПОДІБНОГО СТАНУ (огляд літератури)

Нерівноважні структури (проміжні фази, отримані при старінні, метастабільні карбіди, оксидні стекла і т.і.) давно використовуються при розробці нових матеріалів. Нові перспективи використання термодинамічно нерівноважних структур відкрила методика "гартування з рідкого стану" (ГРС) із швидкостями охолоджування $\geq 10^6$ К/с, у витоків розвитку яких наприкінці 50-х років стояв Дніпропетровський державний університет в особах І.В. Саллі, І.С. Мірошниченко [1], М.І. Варіча, А.Ф. Полесі, і розвинена в Каліфорнійському [2] і Массачусетському [3] технологічних інститутах в США. Використання методів ГРС дозволило розширити спектр нерівноважних станів, що формуються в сплавах (сильнопересичені тверді розчини, наноструктури, металеві стекла і так далі) і отримати матеріали з унікальними фізичними властивостями [4-7]. Для отримання матеріалів з такими властивостями у великих кількостях були розроблені високопродуктивні методи ГРС: спінінгування, плющення розплаву, лазерна, плазмова обробка поверхні матеріалів, діспергирування струменю розплаву з подальшим охолодженням на металевій підкладці або в газовому, рідкому середовищах, отримання мікродротів [4-10]. Такі сплави знайшли широке застосування, як новий перспективний клас матеріалів. [11-13].

1.1. Вплив надшвидкого охолодження на структуру і фазовий склад металевих матеріалів

Надшвидке охолодження супроводжується істотними структурними змінами, які можуть бути класифіковані таким чином [14-16]: 1) морфологічні

зміни мікроструктури; 2) розширення концентраційних і температурних меж фазових областей (твердих розчинів і проміжних фаз; гартування високотемпературних фаз); 3) формування нових нерівноважних фаз, що відсутні на рівноважних діаграмах; 4) часткове або повне придушення процесів кристалізації.

1.1.1. Морфологічні зміни структури. Під цим терміном розуміють зміни геометричної форми і розміри присутніх у структурі фаз, при цьому склад сплаву відповідає діаграмі рівноваги. Морфологічні зміни спостерігаються вже при швидкостях охолодження(ш.о.) ~10² К/с. Збільшення ш.о. призводить у загальному випадку до подрібнення зерна. Стає тоншою внутрішня будова дендритів. Вплив ш.о. на морфологію сплавів детально досліджено у роботах [17-21]. Було показано, що розмір зерна зворотньо пропорційний ш.о. [21], що може свідчити про дифузійно-контрольований механізм зростання кристалів при надшвидкому охолодженні (н.ш.о.). Зрозуміло, що необхідність дифузійного перерозподілу компонентів знижує швидкість росту кристалів, особливо у складах поблизу хімічної сполуки або одного з компонентів. У таких складах зростання зародків гальмується за рахунок напруження у гратах пересиченого твердого розчину або за рахунок утворення навколо кристала, що зростає, оболонки, збагаченої компонентом, який не розчиняється в твердому стані [22, 23]. Діспергирування структури при н.ш.о. призводить до зростання міцності і пластичності швидко охолоджених(ш.о.) сплавів, які зберігаються при компактуванні в об'ємні зразки [22, 24, 25]. Сплави евтектичного типу, що зазвичай мають правильну пластинчасту структуру, при високій ш.о. можуть стати виродженими [17]. Для заевтектічних сплавів, в яких за звичайних умов спостерігається евтектичне зростання, може спостерігатися придушення виділень первинної фази [15, 26] і заміна її іншій. При достатньо великих ш.о. сумісне зростання може здійснюватися і в сплавах позаевтектичного типу [15, 17, 27]. При цьому утворюються структури, які називають квазіевтектичними. Подальше зростання ш.о. призводить до виродження сумісного зростання фаз, які

складають евтектику. Утворюється тонкодісперсна суміш без яких-небудь ознак евтектичних колоній.

1.1.2. Розширення концентраційних і температурних меж фазових областей (твердих розчинів і проміжних фаз; гартування високотемпературних фаз)

Пересичені тверді розчини, отримані гартуванням з твердого стану, широко використовуються в матеріалознавстві, як засіб зміцнення сплавів. Проте, можливості цього методу часто обмежені низькою велічиною рівноважної границі розчинності твердого розчину. Надшвидке охолодження з рідкого і пароподібного станів - ГРС і ГПС- у багатьох системах призводить до отримання при кімнатній температурі твердих розчинів, насиченість яких значно перевищує рівноважні межі і відкриває нові шляхи для поліпшення міцнісних характеристик ш.о. матеріалів. Першим дослідженням у цьому напрямі була робота [28]. Для швидкої кристалізації сплавів був використаний всмоктуючий металевий кокіль з охолоджуваними стінками. Отримана ш.о. розплаву при цьому складала 5·10⁴ К/с. Було виявлено значне пересичення твердих розчинів у подвійних і потрійних сплавах на основі Al, Co, Ni, Fe [29-34]. Після систематизації таких сплавів вже налічується більше сотні [15, 35]. Окрім утворення сильнопересичених твердих розчинів (СПТР) типу занурення, заміщення і віднімання відмічено формування твердих розчинів змішаного типу, в яких атоми розчинника заміщаються атомами легуючого компонета в пропорції ~2:1. Такі «двозаміщені» тверді розчини спостерігалися у сплавах Fe-B, Fe-P, Fe-Gd [36-37]. Великий інтерес викликає той факт, що вдалося отримати тверді розчини у всьому інтервалі концентрацій сплавів Ад-Си [35]. По відомих критеріях Юм-Розері срібло і мідь задовільняють умовам необмеженої розчинності, хоча насправді кристалізація проходить з евтектичним розпадом фази. Застосування екстремально високих ш.о. дозволило подавити в цій системі евтектичну реакцію. У подальших дослідженнях неперервний ряд твердих розчинів були отримані і в інших системах евтектичного або перітектичного типу: Al-Pt, Cu-Rh, Ni-Rh, Er-Zr [38-40]. У більшості досліджень ступінь пересичення твердих розчинів визначалася рентгенографічно, шляхом вимірювання періодів кристалічної решитки. Якщо на рентгенограмах відсутні сліди іншої фази, а значення періодів укладаються на екстрапольовану лінійну залежність «період решитки - концентрація легуючого елементу» у рівноважних межах, то це свідчить про формування однофазного твердого розчину. Аналіз сплавів, в яких отримано розширення області твердих розчинів, показав, що в переважній більшості випадків метастабільне пересичення не перевищує евтектичний склад. Це пояснюється тим, що у заевтектичних сплавах важко подавити виділення стабільної фази. Наявні виключення (Al-Mn, Al-Fe, Au-Co та ін.) не суперечать такій інтерпретації [41-43]. Перехід через евтектичну точку не виключає, а тільки ускладнює розширення області первинних твердих розчинів. Тому такий перехід можливий, особливо якщо екстрапольовані лінії ліквідуса розташовуються полого та не відходять далеко від евтектичної горизонталі. Утворення СПТР відбувається не поступово, а стрибкоподібно, якщо досягається певна ш.о., величина якої залежить від типу і складу сплаву [44-45]. У сплавах Al-Mn помітне пересичення можна отримати вже при швидкостях ~10² К/с, а в інших системах сильнопересичені тверді розчини утворюються при екстремально великих ш.о. ≥10⁷ К/с. При зменшенні ш.о. нижче критичної вміст іншого компоненту у твердому розчині різко падає, зазвичай до значень, менших граничних по рівноважній діаграмі стану. Як вже відмічалося, підвищення концентрації легуючого компоненту в твердому розчині призводить до значного підвищення міцнісних властивостей у початковому стані і до значно більшого зміцнення за рахунок дисперсних кристалів вторинних фаз при подальшому розпаді СПТР. Цей ефект виявився найбільш важливим при розробці алюмінієвих дисперсійно-твердіючих і жароміцних сплавів [22, 46-48]. В алюмінієвих сплавах в якості легуючих елементів використовують перехідні метали з малою рівноважною розчинністю у твердому алюмінії. Цей напрям не втратив актуальності і на даний час [49].

Не дивлячись на великий об'єм досліджень СПТР, поки не зовсім зрозуміло, за яким механізмом склад твердих розчинів наближається до складу початкової рідини. Окремі експериментальні результати (стрибкоподібний характер отримання метастабільних розчинів, виняткова чіткість рентгенівських ліній [45], розширення області твердих розчинів в сплавах з ретроградним солідусом [50] і деякі інші) не заперечують можливості здійснення бездиффузійної кристалізації [51-54] або кінетичного фазового переходу [55]. Для пояснення механізму утворення СПТР при гартуванні з рідкого стану існують підходи, засновані на побудові метастабільних діаграм рівноваги [15, 56].

Явище розширення області гомогенності проміжних фаз аналогічно розширенню області первинних твердих розчинів, але вивчено значно менше. Розширення межі гомогенності проміжних фаз іноді призводить до істотної зміни фізичних властивостей сплаву. Так, температура надпровідного переходу Nb_xGe_{1-x} змінюється від 6,9 К до 17 К при досягненні стехіометричного складу Nb₃Ge. Часто на гартування з рідкого стану дивляться виключно, як на процес фіксації високотемпературного стану, хоча це і не зовсім правильно. Гартування з області існування високотемпературних фаз широко застосовується в матеріалознавстві для вивчення їх структури і закономірностей протікання перетворень у твердому стані, для отримання структур з цінними властивостями. Проте гартування з рідкого стану виявилося ефективнішим для цих завдань. Так, у ш.о. сплавах Cu-Sn в інтервалі концентрацій 13,5 - 17 ат.% була виявлена ОЦК В- фаза, яку раніше гартуванням з твердого стану виділити не вдавалося [57]. І подібних прикладів - множина [58-60]. Причина високої ефективності гартування з рідкого стану полягає не тільки у високій швидкості охолодження, але і в тому, що в продуктах гартування з-за дисперсності структури знижується температура поліморфних перетворень. Тому правильно дивитися на гартування з рідкого стану перш за все, як на процес кристалізації з усіма витікаючими звідси наслідками. [61].

1.1.3. Формування нових нерівноважних фаз, відсутніх на рівноважних діаграмах

У багатьох системах сплавів гартування з рідкого стану призводить до появи нових метастабільних фаз, які умовно можна розбити на три типи. До першого типу можна віднести фази, які присутні при рівновазі, але не є стабільними при даному складі сплаву. До другого типу можна віднести ті фази, які не утворюються безпосередньо з розплаву, а з'являються при подальшій термічній обробці або при гартуванні через твердий стан. Третій тип утворюють ті фази, які вийшли в результаті гартування з рідкого стану і які за рівноважних умов не спостерігалися ні при яких складах. Прикладами фаз 1 типу можуть бути фази Al₃V, Al₄Cr, Al₄Mn, Al₄W [30, 62-64]. Ці фази спостерігалися в сплавах, для яких при кімнатній температурі в рівновазі з α-твердим розчином повинні знаходитися фази $Al_{10}V$, Al_7Cr , Al_6Mn и $Al_{12}W$, відповідно. Фази 2-го типу спостерігалися у вигляді зон з кубічною структурою в сплавах Al-Fe або у вигляді пластинок орторомбічної η-фазы у сплавах Al-Ni [65, 66]. Прикладами фаз 3-го типу є метастабільна фаза Al₆Fe, яка ізоморфна з рівноважною фазою Al₆Mn і метастабільні фази в сплавах Al-Re і Al-Ru [65, 67, 68]. Іншими прикладами фаз 3-го типу є нерівноважна фаза Al₃Cu₂, яка ізоморфна з рівноважною ромбоедричною фазою Al₃Ni₂, що спостерігалася в сплаві Al-66 мас.%Си і фаза в сплавах Al-Mg із структурою α-Mn, яка витискує рівноважну фазу Al₃Mg₂ при ш.о. більше 10^4 К/с [61]. Аналіз структури і концентраційних інтервалів утворення метастабільних фаз, отриманих гартуванням з рідкого стану, дає підставу стверджувати, що більшість з них характеризується простими невпорядкованими структурами, і має склад, близький до складу початкової рідини. Так, більше половини розглянутих метастабільних фаз в [16] формуються в евтектичних складах і мають склад, більш близький до складу розплаву, ніж рівноважні фази. В окремих випадках, як, наприклад, в сплавах Al-Ge, метастабільні фази, які отримані гартуванням з розплаву, мають складну структуру [61]. Це може бути наслідком гетерофазної будови швидкоохолоджених фольг. Утворення нових фаз при надшвидкому охолодженні спостерігалося і в чистих металах, що мають декілька аллотропічних модифікацій [59, 60]. Так, чистий Mn, отриманий при ш.о. ~10⁴ К/с, має структуру β- модификації, яка стійка при 1000-1367 К, а гартування з швидкістю ~10⁷ К/с призводить до формування нової аллотропічної модифікації марганцю з тетрагональною гранецентрованою структурою (а=0,3736 нм, с=0,358 нм). Автори висловили припущення, що при швидкому охолодженні найбільшими швидкостями зародження володіють щільноупаковані фази, тобто тут таким є ГЦК - марганець, який при подальшому охолодженні зазнає мартенситного перетворення. Підтвердженням цього припущення може служити утворення метастабільної гексагональної щільноупакованої модифікації при гартуванні з розплаву самарія [71]. До третього типу метастабільних фаз, що формуються при надшвидкому охолодженні можна віднести і фази з ікосаедрічною точковою групою симетрії (квазікристалічні фази), що характеризуються орієнтаційним, а не трасляционним дальнім порядком. Формування квазікристалічної фази Al₈₆Mn₁₄ спостерігалося у швидкоохолоджених стрічках у 1984 р. [72], а пізніше і в цілій низці сплавів на основі Al, Mg, Ti та інших елементів з високою схильністю до окислення [56, 73]. Структура цих фаз близька до структури розплавів і, отже, робота утворення критичного зародка з ікосаедрічною структурою мала [74]. Тому густина нанорозмірних квазікристалів у ш.о. сплавах може досягати величини 10²⁴ м⁻³, що сприяє підвищеному рівню міцності [56]. Можна ще додати, що умови утворення метастабільних фаз вивчені порівняно мало і відомі до теперішнього часу закономірності, щодо прогнозу можливості утворення метастабільних фаз, носять обмежений характер.

1.1.4. Придушення процесів кристалізації

Придушення процесів зародження та зростання кристалів і неперервний перехід до твердого стану без дальнього атомного порядку при надшвидкому охолоджуванні є характерною ознакою широкого класу матеріалів, що іменуються, як неорганічне скло. Класичними склостворюючими системами є сплави оксидів, халькогенідов інших речовин, що відрізняються спрямованістю і значними міжатомними зв'язками. Перша аморфна фаза, що має металеву природу, була виявлена у швидкоохолоджених фольгах $Au_{75}Si_{25}$ [75]. Аморфна фаза (скло) є замороженою рідиною, що переохолоджена [76]. Проте, не дивлячись на широкий спектр методів отримання металевих сплавів в аморфному

стані [7, 77, 78], що включають осадження з парової фази, осадження з розчинів і аморфізацію у твердому стані, найбільш поширеним методом отримання аморфного стану є гартування розплавів. До теперішнього часу у склоподібному стані отримані речовини, включаючи чисті елементи, з будь-якими типами міжатомного хімічного зв'язку, при цьому швидкості охолодження розплавів, які необхідні для аморфізації (критичні швидкості), змінюються у широких межах до 10¹⁵ K/c.

У табл. 1.1 наведена періодична система елементів, на якій вказані елементи, які можна використовувати для отримання аморфного або склоподібного стану [79]. Велика частина металевих елементів може бути компонентами сплавів, які аморфізуются. Цифри біля елементів означають метод надшвидкого охолоджування: 1- випаровування і конденсація на підкладках, які охолоджуются; 2 -. хімічне осадження; 3- осадження при дуже великій швидкості охолодження; 4-. електролітичне осадження; 5- плазмове випаровування.

Таблиця 1.1. Елементи періодичної системи, які можна отримати в аморфному стані [79]:

Be											В	С	N	0
											1-3,5,6	1,3,6		
Mg											Al	Si	Р	S
1											1,3	1,3,5,6	1-6	4,6
1														
Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Со	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se
		3	1,3,6	1,3,6	1,3,5	1,3,5,6	1,3-5	1-6	1,3		1,3,6	1,3,6	1,6	1,6
Sr	Y	Zr	Nb	Мо	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te
	3	1,6	1,6	1,6			3	3,5	1,3	1	3	1,3	3	1,3,6
Ва	La	Hf	Та	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Ро
	3	1,6	1,6	1,6	1,6			3	1,3		3	3	1,3,6	

Сплави типу метал-металоїд практично без виключення аморфізуются при загальному вмістові металоїдів (В, С, Si, Р) в 15-30 ат.%. Сплави типу металметал, які містять перехідні метали груп *Ша, IVa, Va, VIIb, Ib*, аморфізуються в широкій області. Так, відомі аморфні сплави типу Юм-Розері: (Mg-Zn, Ca-Mg, Ca-Zn) і сплави: (Gd-Co, Gd-Fe, La-Ga) містять РЗМ метали [79].

Дослідження металевих структур без дальнього порядку в розташуванні атомів (аморфних сплавів) актуальні останні 50 років. Це пов'язано з унікальним поєднанням властивостей, викликаних неврегульованим характером атомної будови. Ці унікальні властивості розглянуті в низці оглядів і монографій [6, 7, 11, 13, 15, 80,81]. Найбільш широке застосування знайшло використання унікальних магнітних властивостей, особливо магнітном'яких [82, 83]. Через відсутність дефектів кристалічної будови металеві стекла показують високу міцность на розрив і твердість. Так, сплави на основі алюмінію характеризуються міцністю до 3,5 ГПа і твердістю до 1,5 ГПа, на основі заліза - 4 і 12,5 ГПа, на основі кобальту - 5,5 і 17 Гпа, відповідно [80, 84, 85]. Висока твердість аморфних сплавів обумовлює підвищену зносостійкість. Неврегульоване розташування атомів, концентраційна і структурна однорідність сприяють високій корозійній стійкості аморфних сплавів [86]. Відкриття нового класу матеріалів з нанокомпозитними структурами, що утворюються в результаті часткової кристалізації металевих стекол, розширило круг аморфних сплавів [87]. Було показано [24, 88] що формування нанокристалів Al та α-Fe з розмірами 10-20 нм і об'ємною густиною ~10²² м⁻³ в аморфній матриці призводить до значного підвищення міцних і магнітом'яких властивостей. Таке унікальне поєднання властивостей знайшло широке застосування в промисловості [11, 13]. Швидкоохолоджені аморфні матеріали використовуються, як армуючи елементи в композитах, припоях, осердях трансформаторів, зносостійких і корозійностійких покриттях, сенсорах, фільтрах, екранах магнітного захисту, не поступаючись традиційним сплавам.

1.2. Особливості формування аморфних і аморфно-кристалічних плівок під час над швидкого охолодження з рідкого і пароподібного станів

На даний час відомо понад 200 систем, в яких при гартуванні з рідкого і пароподібного стану формуються аморфні фази. Схильність сплавів до амор-

фізації визначається характером міжатомних зв'язків і особливостями атомної структури компонентів, типом діаграм стану [89-91]. Відсутність діаграм стану для багатокомпонентних сплавів стимулювала розробку критеріїв схильності до аморфізації, які можуть бути поділені на кінетичні, структурні (топологічні), термодинамічні та фізико-хімічні [4, 9, 79, 92]. З фізичної точки зору більш коректним є кінетичний підхід до проблеми утворення скла у розплавах в процесі охолодження, який був запропонований Ульманом [92] і пізніше розвинений Девісом із співробітниками [9, 93]. В рамках цього підходу для різних температур розраховуються проміжки часу τ_X , необхідні для утворення деякої експериментально виявленої частки (як правило, 10⁻²-10⁻⁶) кристалізації з використанням низки наближень. Кінцевий вираз для розрахунків τ_X має вигляд [9, 92, 93]:

$$\tau_{X} \approx \frac{9.3\eta d_{0}^{2} X}{kTf^{3} n_{V}} \left\{ \frac{\exp(1.07/\Delta T_{r}^{2} T_{r}^{3})}{\left[1 - \exp(-\Delta Q_{m} \Delta T_{r}/RT)\right]^{3}} \right\}^{1/4}$$
(1.1)

де τ_X , - час, необхідний для утворення деякої експериментально виявленої частки кристалічної фази X; η - динамічна в'язкість; d_0 - середній атомний діаметр; f - частка місць на поверхні крісталліта, в яких можливе приєднання атомів (f = 1 для шорстких і 0,2 ΔT_r для гладких границь розділу); n_V - об'ємна концентрація атомів; T_r і ΔT_r – приведена температура і температура переохолодження, відповідно; ΔQ_m - молярна теплота плавлення.

Рівняння (1.1), в якому величина τ_X залежно від T_r змінюється по кривій з мінімумом, використовується для побудови кривих "час - температура - перетворення" (ЧТП - діаграм) [9]. За допомогою ЧТП-діаграми критична швидкість гартування розраховується як $\frac{\partial}{\partial \tau}(T^{cr}) = v \approx (T_l - T_n)/\tau_n$, де T_n і τ_n - координати точки мінімуму часу. Цінним для прогнозування склоутворення виявився фізико - хімічний підхід [42], який базується на властивостях компонентів сплавів та особливостях їх взаємодії, відображених на діаграмах стану. Зокрема, чинниками, що сприяють утворенню стекол, є наявність глибокої евтектики на діаграмі стану, істотна (не менше 15%) відмінність атомних діаметрів компонентів і достатньо велика (3-5) різниця в їх валентності. Використовуючи перераховані критерії і додаткові (наявність в сплаві не менше трьох компонент, що мають негативні теплоти змішення) вдалося знайти велику групу багатокомпонентних сплавів, які перетворюються у склоподібний стан при низьких (до 0,1 К/с) швидкостях охолодження, - "масивні металеві стекла" [94].

1.3. Формування аморфних і нанокристалічних станів у плівках при швидкій релаксації енергії атомів при осадженні з пари

У разі гартування з пароподібного стану відомі і інші підходи для прогнозування аморфізації при іонно-плазмовому напиленні, що зв'язують виявлену частку кристалічної фази з температурою випаровування, середнім атомним діаметром, температурою формування конденсату, відносною концентрацією [95].

Плівкова технологія дозволяє отримувати нові матеріали з аморфною або аморфно - кристалічною структурами. Проте критерії аморфізації сплавів в процесі нерівноважного осадження з пари тут ще більш невизначені у порівнянні їх з критеріями аморфізації в умовах гартування з рідкого стану. Під час конденсації молекулярного пучка відбувається перехід атомів металу з парової фази в адсорбований стан з відповідною взаємодією їх з поверхнею підкладки [96]. Атом за дуже короткий час при зіткненні з підкладкою втрачає надмірну теплову енергію і переходить до адсорбованого стану, який можна описати з використанням поняття "двомірна" пара з температурою *Т*. В результаті зіткнень адсорбовані атоми утворюють між собою комплекси, завдяки яким зменшується вірогідність їх подальшого ревипаровування. Одним з найвідоміших підходів в поясненні процесів конденсації є теорія фазових перетворень, яка базується на термодинамічних принципах існування однорідної метастабільної системи (фази) в заданому об'ємі та інтервалі температур, яка має при цьому вільну енергію, більшу, ніж енергія у неоднорідній системі [97]. З часом подібна метастабільна система повинна перейти в стан з меншою вільною енергією за рахунок перетворення на неоднорідну систему. Цьому процесу заважають поверхневі ефекти. При проходженні нових перетворень на підкладці вільна енергія системи повинна збільшуватися за рахунок поверхневої енергії. На початковій стадії конденсація гальмується завдяки тому, що при малих радіусах зародка поверхнева енергія збільшується швидше, ніж зменшується об'ємна. Тільки у разі, коли радіус зародка стане рівним критичному ($R_{\rm KP}$), об'ємна енергія починає зменшуватися швидше, ніж поверхнева. Нова фаза стає вже термодинамічно вигідною, що і призводить до конденсації пари. Значення критичного радіусу можна визначити з екстремальної величини енергії Гиббса [97]:

$$R_{KP} = \frac{2\sigma V}{(\mu_1 - \mu_2)} = \frac{2\sigma}{n(\mu_1 - \mu_2)} = \frac{2\sigma}{(P_2 - P_1)}$$
(1.2)

де $\mu_1(T,P)$ - хімічний потенціал, віднесений до одного атома; $\mu_2(T,P)$ - хімічний потенціал речовини в новій фазі для плоскої поверхні; *V*- об'єм на один атом в краплі; *n* - об'ємна концентрація нової фази (краплі); σ - поверхнева енергія; $R_{\rm KP}$ - критичний радіус краплі

Швидкість утворення зародків після досягнення критичного розміру дорівнює добутку концентрації ядер критичних розмірів на частоту, з якою вони приєднують одну молекулу з пересиченої пари. Припускаючи, що макроскопічні характеристики властиві також і атомним агрегатам, критичний радіус ($R_{\rm KP}$) і критичну вільну енергію ($\Delta G_{\rm Kp}$) можна виразити рівняннями Гибса-Томсона [98]:

$$R_{\rm KP} = -2\sigma_0 / \Delta G_V;$$

$$\Delta G_{\rm Kp} = 16\pi\sigma_0^3 / 3\Delta G_V \qquad (1.3)$$

$$\Delta G_V = (kT/\Omega) ln(P/P_p)$$

де σ_0 - питома міжфазна вільна енергія; *P* - тиск пересиченої пари; *P_p* - рівноважний тиск пари; *Ω* - молярний об'єм.

Метастабільна рівноважна концентрація ядер критичних розмірів визначається таким чином:

$$n_p = n_1 exp(-\Delta G_{\rm KP}/kT) \tag{1.4}$$

де $n_1 = P / kT$ – концентрація молекул.

На основі уявлень физико-хімічної кінетики в роботі [99] приведено рівняння утворення зародків, виражене через швидкість (*J*) молекулярних зіткнень при визначеній рівноважній концентрації ядер критичних розмірів для гомогенного утворення:

$$J = a_c Z(4\pi R_{\rm KP}^2) [P \cdot (2\pi m_0 kT)^{-0.5}] \cdot n_1 exp(\Delta G_{\rm KP}/kT)$$
(1.5)

де m_0 – маса атома; $Z - \Omega \Delta G_V^2 / 8\pi \sigma_0 (\sigma_0 kT)^{0.5}$ - нерівноважний чинник конденсації; a_c - коефіцієнт конденсації.

В атомістичній теорії [99] процеси зародження та зростання частинок описуються на основі характеристик міжатомної взаємодії. Замість вільної енергії вводяться статистичні суми і потенційні енергії, методами статистичної фізики розглядається зростання стійких зародків у міру приєднання самотніх атомів. Ця теорія коректно описує утворення зародків, коли вони мають в собі малу кількість атомів, але вона має обмеження термодинамічного характеру, яке пов'язане з припущенням відхилення від рівноважних умов, оскільки статистична сума має чітке значення лише за умов термодинамічної рівноваги. Результати досліджень [100] вказують, що гази, які в звичайних умовах знаходяться в газоподібному стані, в умовах дуже низького тиску ~10⁻¹² Па в полі підкладки утворюють на поверхні металів кристалічну двомірну структуру [101, 102]. За рахунок зміни тиску в камері на одній і тій же поверхні можливе отримання різних за структурою двомірних кристалічних граток газів (О2, Н2, *CO*₂) в адгезійному полі підкладки з утворенням дальнодіючих зв'язків: останні виникають за рахунок обмінних електронів поверхні металу. За умов збільшення тиску в камері кристалічні структури руйнуються з утворенням асоціативних комплексів, подібних до рідини [100]. Зростання тиску збільшує концентрацію атомів на поверхні, а концентрація обмінних електронів залишається постійною, оскільки стан поверхні металу практично не змінюється. Отже, зміну співвідношення концентрацій атомів газу і електронів поверхні підкладки змінює агрегатне перебування газу на поверхні підкладки. Адгезійні сили, які виникають на по-верхні підкладки, мають великі значення, оскільки енергія утворення зв'язків в кристалічних структурах складає ~ 0,4...4 еВ/ат. [103]. При контакті рідини з кристалічною підкладкою має місце зміна її структурної симетрії з утворенням характерного близького порядку [104]. Таким чином, стан речовини в значній мірі залежить від обмінних електронних процесів. Тому проблема вивчення структури і властивостей поверхневого шару дуже актуальна як у науковому, так і практичному аспектах, особливо при подальшому розвитку теорії зростання конденсату на поверхні з урахуванням електромагнітної дії поверхні на атом, який осаджується, і утворенням діпольніх пар атомів газу з поверхнею металу. Наслідком цієї дії є формування двомірних кристалічних структур [99-102]. Більшість адсорбованих станів є позитивними адсорбованими іонами, тому зміна іонного складу поверхні істотно впливає на адгезійні сили і значення концентрації адсорбованих атомів. Є багато невирішених питань, що стосуються осадження атомів з високими енергіями при іонно-плазмовому напиленні, яке широко застосовується при отриманні нових структурних і фазових станів у сплавах, таких як, рентгеноаморфні структури.

1.4. Поверхневі явища і розмірний чинник у тонких плівках

Серед металів, які утворюють некристалічні (аморфні) структури за умов низькотемпературної конденсації, в основному знаходяться перехідні метали: Ві, Ga, Fe, Co, Ni, Cr, Mn, V, Nb, W, Te, Pd, Re, Ru, Os [96]. Аморфний стан в них фіксується при низьких температурах підкладки (близьких до гелієвих) і підвищених швидкостях охолодження [105, 106].

Аморфні конденсати формуються як безпосередньо з газової фази, так і через утворення рідини з наступним переходом до аморфного стану. Формування аморфних плівок чистих речовин полегшується в разі конденсації з захопленням невеликої кількості домішок [107]. Кращі умови для отримання аморфного стану створюються при осадженні сплавів систем метал-неметал, метал-метал на підкладку при температурах <80 К: Au- (Co, Fe, Ni, Pb), Mg-(Sb, Cu, Bi), Ag- (Cu, Mn), Cu- (Sn, Ni) [106, 108]. Аморфні фази, які були сформовані при низькотемпературній конденсації, мають дуже обмежений температурний інтервал існування. Так, при температурах 15 ... 20 К вже починається кристалізація аморфних плівок Ві і Ga з товщиною ~ 20 нм [109]. Встановлено, що перехід «аморфна фаза - кристал» при досягнення у плівках критичної товщини, проходить без нагрівання з утворенням порівняно великих (> 10 нм) кристалів в температурних умовах, коли загальмовані дифузійні процеси [110, 111]. При конденсації плівок Ві малої товщини (~ 1-3 нм) зі значеннями температури і товщини, які знаходяться нижче експериментальної кривої температура-товщина, формується аморфна структура, яку можна отримати і при температурі рідкого азоту [111], тобто отримання аморфної фази не є результатом тільки «заморожування» пара при гелиєвій температурі, а пов'язано з фундаментальними аспектами кристалізації. Крім аморфної фази можливе утворення і кристалічних фаз (наприклад, з ГЦК- і ОЦК- структурами) при конденсації Nb, області існування яких визначаються експериментальними кривими температура-товщина [112, 113]. Характер переходу «ГЦК-ЮЦК структура» у Nb подібний переходу «аморфна фаза—ОЦК - структура», і відповідає уявленням про розмірний фактор в процесі переходу від фази з малою поверхневою енергією до фази з великою поверхневою енергією.

В роботі [114] чітко встановлена причина появи нових метастабільних фаз у плівках, які пов'язані зі зміною умов фазової рівноваги завдяки відносно великій поверхні плівки. Якщо у масивному кристалі за даних умов рівноваги з двох можливих більш стабільною є «фаза - 1» з меншою вільної енергією ($G_1 < G_2$), то для тонкої плівки це нерівність з урахуванням поверхневої енергії може стати і протилежною:

 $G_{I} + \sigma_{I}/L > G_{2} + \sigma_{2}/L$ { $L < L_{\kappa p} = (\sigma_{I} - \sigma_{2})/(G_{2} - G_{I})$ } (1.6) де $L_{\kappa p}$ - критична товщина фазового переходу

Тому «фаза - 2» при досягненні критичної товщини стає більш стійкою, ніж «фаза - 1».

Вплив поверхні для частинок з радіусом ≤4 нм і плівок аналогічної товщини призводить до підвищення поверхневого тиску до 10⁹ Па, зменшенню відносного об'єму на 0,01 і температури фазового переходу: для плівок на 0,2 Т_{пл}; для кристалів - на 0,5 Т_{пл}:

$$P = P_0 + \alpha \cdot \sigma / r$$

$$(V_0 - V) / V_0 = \chi \cdot \alpha \cdot \sigma / r$$

$$T = T_{nn} + \frac{\alpha T_{nn} (\sigma_1 - \sigma_2)}{q 2 r}; \quad T = T_{nn} + 2 \frac{T_{nn} (\sigma_1 - \sigma_2)}{q L}$$

$$(1.7)$$

де α - фактор поверхні; χ - коефіцієнт тиску; q - теплота фазового переходу; T_{nn} - температура плавлення.

Найбільш імовірною причиною виникнення нерівноважних фаз в тонких плівках є малий розмір частинок, які формуються на початковій стадії утворення плівок, що і визначає істотний вплив поверхневої енергії на метастабільну фазову рівновагу.

53

Для отримання аморфної фази в сплавах і чистих речовинах ефективнішим, порівняно з гартуванням з рідкого стану, є спосіб конденсації з парової фази на охолоджену підкладку, коли рухливість адатомов стає дуже малою [107, 115, 116]. В той же час, наприклад, германій і кремній аморфізуються при кімнатній температурі підкладки, а вісмут і галій - при 2 К. Пока ще не встановлене, що будь-який елемент Періодичної таблиці може нескінченно довго знаходитися в аморфному стані і стабільно зберігатися при кімнатній температурі [114]. Процеси нерівноважної кристалізації з рідини і пари, природньо, мають особливості, які у свою чергу впливають на фізичні властивості ш.о. зразків, хоча дифракційні методи і не вказують на велику різницю в структурах їх ближнього порядку [105]. В умовах конденсації з пари з різними способами отримання потоку конденсованих атомів для однакових за складом сплавів мають місце різні результати по структурі і властивостям. Так, сплави Ag-Cu при термічному випаровуванні на охолоджену до 80 К підкладку утворюють аморфні структури, а при двохелектродному іонному розпилюванні кристалічні [117]. Бомбардування тонких бінарних плівок Ag і Cu іонами криптону з енергією ~ 400 кеВ сприяє формуванню аморфних сплавів [118]. У сплавах деяких перехідних і тугоплавких металів при конденсації на підкладки, які знаходяться при кімнатній температурі, в умовах трьохелектродного іонного і магнетронного розпилювання утворюються аморфні стани [119-122]. Всі перераховані методи отримання потоку розпорошених атомів відрізняються рівнем їх енергії: у термічному методі ця енергія менша, ніж енергія сублімації, і знаходиться в інтервалі 2...8 eB; для іонно-плазмового розпилювання вона складає 10...40 eB [123], а під час опромінювання іонами криптону бінарних плівкових систем вона досягає сотень кеВ. Дуже важливе значення має як теплова дія потоку атомів, які осаджуються на підкладку, так і дія вторинних потоків, яка пов'язана з конкретною технологією випаровування. Завдяки дії цих процесів значно підвищується температура підкладки, яка впливає на подальшу кристалізацію при осадженні. За умов двохелектродного іонноплазмового методу розпилювання підвищення температури підкладки відбувається за рахунок отримання енергії іонами робочого газу в темному просторі, які після захоплення електрона вже у вигляді атомів без перешкод осаджуються на підкладку. У разі трьохелектродного і магнетронного методів дія цих чинників сильно зменшена. Правильний вибір режимів навіть при порівняно високих температурах підкладки збільшує можливість отримання розпилених сплавів в аморфному стані. Процесу аморфізації також сприяють: визначене співвідношення розмірів атомів, тип хімічних зв'язків, спорідненість до електрона [116, 124], кількість поліморфних перетворень, варіацій зв'язків і координаційних структур, можливих для даного сорту атомів [96]. Встановлено, що аморфізації сприяє і значення середньої кількості валентних електронів на один атом ~ (6,1...6,9 ел./ат) [125].

Структуру некристалічних матеріалів, як правило, описують однією з трьох моделей: неперервною, кластерною і мікрокристалічною. Для систем «перехідний метал-металоїд» краще всього з експериментом співпадає неперервна модель хаотичної щільної упаковки Бернала [126]. У кластерній моделі за допомогою розподілу Гауса дискретна координаційна сфера розмивається в просторі і порівняно з експериментальними функціями радіального розподілу дає можливість зробити висновок, на основі якої кристалічної гратки базується близький порядок аморфного сплаву [127]. Накопичення малих за величиною порушень близького порядку призводить до повного зникнення дальнього порядку. Мікрокристалічна модель структури аморфного стану є граничним варіантом моделі кристалічного твердого тіла, де розміри кристалів з правильним розташуванням атомів досягають ~ 1,5... 2 нм, і які безладно орієнтовані між собою за наявності на межах прошарків, аналогічних границям зерен. Причиною того, що іноді експериментальні значення функції інтенсивності I(s) не співпадають з модельними розрахунками, є неврахування дії на функцію I(s) інтенсивності тих атомів, які знаходяться в аморфних прошарках між мікрокристалічними областями. Із зменшенням розмірів мікрокристалів їх кількість збільшується в граничному випадку до кількості атомів в когерентних доменах. Інший підхід до структурних проблем аморфної будови в тонких напилених плівках наведено у роботі [116], згідно якої аморфна структура має вид неврегульованої сітки (в оксидах, халькогенідах) або щільноупакованої невпорядкованої структури (у сплавах). Структуру неврегульованої сітки при цьому представляють у вигляді двох взаємнопроникливих щільноупакованних невпорядкованих структур, які характеризуються неперервністю і відсутністю дальнього порядку. Особливість аморфних тіл містить в собі те, що за структурою вони еквівалентні рідкому стану, а по характеру теплового руху - кристалічному [105, 127]. Типовим прикладом цієї особливості є звичайний лід, який в аморфному стані при 77 К відрізняється від полікристалічного значним розмиванням координаційних сфер, а його структурний чинник, на відміну від води, відрізняється меншим розмиванням максимумів. Існують цікаві результати щодо плавлення алюмінію [128], яке проходить не шляхом поступового розмивання кристалічної структури або зменшення областей з правильним кристалічним розташуванням атомів, а спочатку через руйнування найбільш щільноупакованих площин (111) при тривалому збереженні кореляцій між площинами сімейства (200) з утворенням нового некристалічного типу розупорядкування. Аналогічні результати спостерігаються і під час твердіння алюмінію. Тобто для аморфних матеріалів можливе існування проміжних температурних інтервалів, в яких проходять перетворення при плавленні і твердінні. Ці інтервали визначаються станом аморфної плівки, умовами її отримання, завдяки яким аморфний стан може мати декілька проміжних структурних станів, які відрізняються характером близького порядку [129].

Утворення тонких плівок зазвичай відбувається через стадії зародження і зростання, що включають адсорбцію, поверхневу дифузію, формування хімічних сполук і інші поверхневі атомні процеси [130, 131, 132]. Зазвичай розрізняють 4 механізми утворення плівок: а) пошаровий (Франка-Ван дер Мерве), б) поліслойний (Кащєєва), в) пошаровий плюс острівцевий (Странського-Крастанова), г) острівцевий (Фольмера-Вебера) [112]. Тому, який механізм має місце в даній системі, визначається співвідношенням між поверхневими енергіями підкладки (α_{Π}), напиленого матеріалу (α_{K}) і міжфазної границі: осаджений матеріал-підкладка ($\alpha_{\Pi K}$). У разі $\alpha_{\Pi} < \alpha_{K} + \alpha_{\Pi K}$ реалізується механізм Фольмера-Вебера, атоми, що осаджуються, сильніше зв'язані між собою, ніж з підкладкою. При цьому малі тривимірні зародки утворюються безпосередньо на підкладці, переростають у тривимірні острівці фази, що конденсуються, і після заповнення проміжків між ними, утворюють суцільну шорстку плівку. Острівцевий механізм спостерігається для більшості металевих систем на діелектричній підкладці, зокрема для більшості металів на солях галоїдів, лужних металів на графіті, на слюді і тому подібне. У разі $\alpha_{\Pi} > \alpha_{K} + \alpha_{\Pi K}$ можливі механізми Франка-Ван дер Мерве або проміжний механізм між пошаровим і острівцевим Странського-Крастанова.

При пошаровому механізмі атоми сильніше пов'язані з підкладкою, ніж між собою, атоми повністю покривають підкладку і утворюють цілком заповнений перший шар, на якому утворюється наступний шар і так далі. Якщо острівці можуть утворюватися і не на повністю заповненому попередньому шарі, то говорять про поліслойном зростання Кащєєва. У разі зростання по механізму Странського-Крастанова після утворення першого або декількох шарів (змочуючих шарів) пошарове зростання стає невигідним і на перших шарах утворюються острівці. Прикладом такого механізму служать гетероепітаксиальні системи з неузгодженими по параметру гратами. У неузгоджених системах зміна механізму зростання на островковий пояснюється релаксацією пружної напруги в тривимірних острівцях. За рахунок такої релаксації, як тільки досягається певна товщина змочуючого шару, тривимірне зростання стає енергетично вигіднішим, ніж двовимірне. Під час осадження з пари з тиском Р потік атомів (I) на поверхню складає: $I = \frac{P}{\sqrt{2\pi m_0 kT}}$, де m_0 - маса атома, k - стала Больцмана, T - температура джерела. Потік $I (M^{-2} c^{-1})$ забезпечується молекулярним пучком, або джерелом випаровування, або іонами з розчину. Спочатку осідають одиничні атоми на підкладці в кількості n_1 , концентрація яких - n_1/N_0 , де N_0 кількість атомних місць на поверхні. Потім ці атоми можуть дифундувати по поверхні поки не відбудеться повторне випаровування, або утворення

двох- або тривимірних кластерів, або захоплення атома існуючими кластерами.

Реальні поверхні можуть бути далекі від ідеальних із-за наявності виступів, зламів сходинок, дислокацій і точкових дефектів, які можуть істотно впливати на адсорбцію, дифузію і зародкоутворення, особливо якщо існує високий бар'єр для зародкоутворення (мала концентрація зародків критичного розміру) на ідеальній поверхні. У разі зростання тонких плівок на поверхні твердого тіла прийнято виділяти наступні стадії: зародження (нуклеація) острівців, їх незалежне зростання (дозрівання по Оствальду), злиття (коалесценція) острівців, тривимірне зростання плівки. Стадія дозрівання по Оствальду є пізньою стадією фазового перехіду. У разі тонких плівок вона має місце тільки при дуже слабких джерелах осадження або в режимах із зупинкою зростання. Фізична суть процесу полягає в наступному, на стадії незалежного зростання острівців пересичення, яка визначається концентрацією адатомов, швидкість росту острівців зменшується до нуля, оскільки острівці ростуть саме за рахунок підходу адатомов з поверхні. Нові острівці при цьому більше не зароджуються. Сформований на стадії зародкоутворення розподіл острівців по розмірах зрушується при цьому у бік їх збільшення, але при цьому починає рости і критичний розмір зародка. Тому острівці докрітичного розміру розпадаються, а закрітичного - ростуть. На даному етапі в системі виникає взаємодія особливого роду, яка передається через узагальнене дифузійне поле. Воно призводить до того, що великі острівці ростуть за рахунок розпаду менших острівців. Цей процес і називається дозріванням по Оствальду. Після завершення стадій незалежного зростання острівців починається їх злиття (інакше - коалесценція), внаслідок чого утворюється суцільна плівка. Спочатку процес коалесценції носить характер парного зіткнення острівців, потім у міру збільшення ступеня заповнення починають відбуватися багатократні зіткнення три, чотири і так далі острівців. Існують два основні механізми коалесценції: рідкий - крапельний і твердофазний. У разі рідкокрапельної коалесценції острівці, що зливаються, схожі на краплі рідини, тобто з двох маленьких острівців утворюється один острівець

більшого розміру, але тієї ж форми, що і маленькі. У разі твердофазної коалесценції острівці, що зливаються, поводяться як кристали: при зіткненні острівців їх зростання в місцях зіткнення припиняється, а в інших місцях продовжується колишнім чином [116].

Як відомо, конденсація молекулярного пучка на нейтральній підкладці відбувається лише за умови, що її температура нижча за деяке значення T_к, яке називається критичною температурою конденсації [112]. При цьому залежно від густини молекулярного потоку, тобто від швидкості конденсації, температура *Т*_к може бути як більше, так і менше температури плавлення масивних зразків Т_{пп}. При дослідженні конденсації металевих плівок на нейтральних аморфних підкладках різними авторами встановлено, що такі плівки на початку процесу формування складаються з окремих ізольованих острівців. Вони формуються шляхом утворення і зростання зародків фази, що конденсує, їх зростання відбувається через острівцеву стадію. Як випливає з фазових діаграм для зразків малих розмірів, зародки що утворилися на початковій стадії, через малий розмір повинні знаходиться в рідкому стані, і конденсація повинна відбуватися в рідку фазу по механізму пара \rightarrow рідина (п \rightarrow p). Проте експерименти указують на можливість для окремих ізольованих частинок відразу осідати у вигляді мікрокристалів, або пройти стадію рідких крапель, а потім закристалізоватися. Таким чином існують два механізми конденсації при зростанні острівцевих плівок: 1) утворення острівців кристалічної фази безпосередньо з пари (механізм пара \rightarrow кристал, п \rightarrow к); 2) конденсація пари з виникненням острівців рідкої фази, які з часом можуть кристалізуватися (механізм пара \rightarrow рідина, п \rightarrow р). Питання полягає в тому, за яких умов конденсація з утворенням острівців, тобто по механізму Фольмера - Вебера, здійснюється в кристалічну, а при яких - в рідку фазу. Для речовин з підвищеною пружністю пари (з високим положенням потрійної крапки, наприклад, Zn, Cd, Mg) здійснюється механізм п →к. Численні експериментальні спостереження утворення зародків різних речовин на різних підкладках давали підтвердження реалізації механізмів п $\rightarrow \kappa$ і п $\rightarrow p$. Пізніше в серії робіт Л.С. Палатника із співробітниками [132] було показано, що конденсація по механізмах п ->к або п->р визначається умовами конденсації, перш за все, температурою і матеріалом підкладки. Так, згідно з результатами цих досліджень, конденсація на нейтральній аморфній підкладці при $T_{\rm g} < T < T_{\rm пл}$ на початкових стадіях може здійснюватися по механізму п \rightarrow р, а при $T < T_g$ по механізму п \rightarrow к. Тобто існує гранична температура $T_{\rm g}~(T_{\rm g} < T_{\rm nn})$, відповідної зміні механізму п \rightarrow р на п \rightarrow к. У роботі [96] утворення рідкої фази спостерігали за допомогою електронографії в процесі конденсації Sn, Pb, In і Bi на аморфних лакових підкладках при температурах $T_{\rm g} < T < T_{\rm пл}$ (гранична температура $T_{\rm g} \sim 0.68 T_{\rm пл}$ для Bi i $T_{\rm g} \sim 0.69 T_{\rm пл}$ для Sn i Pb). При цьому рідка фаза зберігається до тим більших розмірів частинок, чим вище температура підкладки. Якщо конденсація припинялася до початку кристалізації, то рідка фаза існувала тим довше, чим менше була середня товщина осадженого матеріалу або чим вище була температура підкладки. Кристалізація рідкої фази відбувалася також при охолодженні її нижче за температуру $T_{\rm g}$. Дослідження [96] конденсації срібла і міді також показали, що залежно від температури підкладки на початку конденсації спостерігається або рідка, або кристалічна фаза. Так, при дифракційному дослідженні під час осадження при температурі підкладки нижче 873 К були отримані дифузні кільця, що відповідає рідкому сріблу.

Достатньо ясного пояснення для розуміння залежності T_g від матеріалу підкладки не існує. Не ясно також, чому в плівках одних металів, рідка фаза сформувалася при температурі $T_g < T < T_{\pi\pi}$ існує тривалий час після завершення конденсації, а в інших плівках, наприклад, свинцю, за інших однакових умов кристалізується через значно менший проміжок часу. Фізична природа граничної температури T_g не ясна до цих пір. На початковій стадії зародки фази, що конденсується, є рідкими із-за розмірної залежності температури плавлення. При температурах $T < T_g$ вони кристалізуються із-за розмірної залежності температури плавлення. При $T > T_g$ в процесі зростання частинок рідкої фази вони зберігаються в стані, що переохолоджував, тобто, температура T_g відповідає переохолодженню при кристалізації на підкладці і, звичайно, повинна залежати від матеріалу підкладки. Для острівцевих конденсатів на початкових стадіях при малих розмірах острівців істотним є внесок вільної поверхневої енергії $\Delta \sigma$, що приводить до зменшення їх температури плавлення. Відповідно, при температурі нижче за температуру плавлення масивних зразків, частинки знаходяться в рідкому стані до розміру *r* [112, 133]

$$T = T_m \left(1 - \frac{3\Delta\sigma}{rq} \right) \tag{1.8}$$

де $\Delta \sigma$ - зміна вільній поверхневій енергії при плавленні частинок малого розміру, q - питома теплота плавлення.

Для острівця у вигляді кульового сегменту радіусу r у разі незмінності при плавленні кута змочування θ температура плавлення визначається тим же самим виразом, що і для вільної частинки радіусу r.

З експериментів [112] відомо, що частинки з радіусом 2-3 нм плавляться при температурі $T \approx T_g$. Після досягнення острівцями розміру, зумовленого розмірною залежністю температури плавлення нижче за температуру T_g , вони кристалізуються, і подальша конденсація відбувається з утворенням кристалічної фази по механізму п \rightarrow к. Внаслідок цього із збільшенням товщини порівняно швидко спостерігається перехід до утворення безперервних полікристалічних плівок. Все це дозволяє досить просто визначати температурний інтервал існування переохолодженої рідини, використовуючи конденсати, отримані на підкладці з градієнтом температур в широкому інтервалі (0,5 $T_{пл} < T < T_{пл}$).

Вивчення переохолодження при кристалізації важливе не тільки для розуміння явищ зародкоутворення при фазових переходах рідина-кристал, але і для з'ясування його впливу на вирішення практичних проблем, пов'язаних з твердінням і формуванням напередзаданной мікроструктури і властивостей. Існує критичний розмір частинки $r = R_c$, при якому температура її плавлення рівна граничному значенню, $T_r = T_g$ [112]. В цьому випадку переохолодження при кристалізації дорівнює нулю. Величина ($T_{nn}-T$)/ T_{nn} є відносним переохолодженням для кристалізації масивних частинок. Його граничне значення в масивному зразку рівне ~0,4. Із зменшенням розміру частинки величина $(T_{пл}-T)/T_{nл}$ зменшується і при $r = R_c$ дорівнює нулю. При $r < R_c$ величина T_r продовжує знижуватися [112], але перехід відбувається вже без переохолодження, і, далі, стає безперервним. При цьому, згідно з експериментальними даними по плавленню і кристалізації маленьких частинок In, Sn, Pb, Au, величина R_c складає 2-3 нм. У інтервалі температур $T_g < T < T_r$ ентропія системи набуває одного з її можливих значень, які відповідають стійким станам, залежно від історії системи (наприклад, охолоджування рідкої краплі або нагрівання кристалічної частинки).

1.5. Методи іонного розпилення і осадження, фізичні властивості тонких плівок

Фізичне осадження з газової фази може реалізуватися за допомогою розпилювання матеріалів у вакуумі або плазмі низького тиску методами іонноплазмового (катодного, магнетронного) розпилювання, а також осадження випарованих або розпилених у вакуумі або плазмі матеріалів у вигляді атомарного або іонного пучків на поверхню підкладки.

Процес іонно-плазмового розпилювання включає фізичне випаровування атомів з поверхні мішені в результаті передачі імпульсу від бомбардуючих високоенергетичних частинок. Значна частина теорії передачі імпульсу в результаті процесів фізичного розпилювання передана в роботах [134, 135]. З представленої теорії було зроблено ряд важливих висновків:

1) Коефіцієнт розпилювання (відношення розпилених атомів до кількості високоенергетичних падаючих частинок) залежить від мас бомбардуючих частинок, а також від їх енергії. 2) Коефіцієнт розпилювання залежить від кута падіння бомбардуючих частинок. 3) Існує порогова енергія, нижче за яку розпилювання не відбувається, незалежно від того, наскільки високий бомбардуючий потік. 4) Багато розпилених атомів мають кінетичну енергію, що набагато перевищує енергію термічно випаровуваних атомів. 5) Атоми, вибиті з монокристалів, як правило, вилетають уздовж напряму щільноупакованих плоцин. 6) У полікристалічних матеріалах деякі кристалографічні площини розпилюються швидше, ніж інші (переважні площини розпилювання). 7) Коефіцієнт розпилювання знижується при дуже високих енергіях, оскільки іони втрачають більшість своєї енергії далеко від поверхні.

Коефіцієнт розпилювання достатньо чутливий до температури мішені, що розпилюється.

Методи фізичного напилення мають ряд переваг: 1) будь-які матеріали (елементи, сплави, з'єднання) можуть бути розпилені і осаджені; 2) мішень, що розпилюється, забезпечує стійкість і тривалість роботи джерела випаровування; 3) у деяких конфігураціях мішень, що розпилюється, може забезпечити велику область випаровування; 4) у деяких конфігураціях мішень, що розпилюється, може забезпечити специфічну геометрію випаровування; 5) мішень, що розпилюється, може бути виготовлена з повторенням рельєфу поверхні підкладки (такого як конус або сфера); 6) умови розпилювання можуть бути легко відтворені від запуску до запуску; 7) при реактивному розпилюванні реакції можуть відбуватися в плазмі; 8) забезпечується висока ефективність використання розпиленої речовини.

До недоліків методів фізичного розпилювання відносяться: 1) у багатьох конфігураціях розпилювання відбувається нерівномірно; 2) більшість енергії розпилювання переходять в тепло на мішені, у зв'язку з чим вона повинна охолоджуватися; 3) швидкість розпилювання низка в порівнянні з термічним випаровуванням; 4) розпилювання не енергоефективно; 5) висока вартість мішеней, що розпилюються; 6) мішені, що розпилюються, зокрема ізолятори, можуть бути крихкими і ламатися при обробці або від нерівномірного нагріву; 7) підкладки і плівки можуть бомбардуватися короткохвильовим випромінюванням і високоенергетичними частинками, що може негативно позначитися на продуктивності; 8) забруднення на поверхні камери осадження легко десорбіруются при плазмовому розпилюванні.

Метод фізичного розпилювання застосовується для отримання: 1) одноі багатошарових металевих провідникових плівок для мікроелектроніки і напівпровідникових пристроїв, наприклад Al, Mo, Mo/Au, Ta, Ta/Au, Ti, Ti/Au, Ti/Pd/Au, Ti/Pd/Cu/Au, Cr, Cr/Au, Cr/Pd/Au, Ni-Cr, W, W-Ti/Au, W/Au; 2) плівкових з'єднань для напівпровідникових електродів, наприклад, WSi₂, TaSi₂, MoSi₂, WSi₂, PtSi; 3) бар'єрних шарів для напівпровідникової металізації, наприклад, TiN, WTi; 4) магнітних плівок для запису інформації, наприклад Fe-Al-Si, Co-Nb-Zr, Co-Cr, Fe-Ni-Mo, Fe-Si, Co-Ni-Cr, Co-Ni-Si; 5) оптичних металевих покриттів (що відображають, частково відображають), наприклад, Cr, Al, Ag; 6) оптичних діелектричних покриттів (антивідблиски, плівки, які селективно віддзеркалюють), наприклад, MgO, TiO₂, ZrO₂; 7) оптичних прозорих провідників, наприклад, InO₂, SnO₂, In-Sn-O; 8) електропровідних з'єднань, наприклад, Cr₂O₃, RuO₂; 9) зносостійких покриттів, наприклад, TiN (Ti-Al)N, Ti(C-N), CrN, Al₂O₃, TiB₂; 10) декоративних і зносостійких, наприклад, TiC, TiN, ZrN, Ti(CN), (Ti-Al)N, Cr, Ni-Cr, CrN, HfN; 12) автономних структур [136, 137].

Фізичне розпилювання, як правило, дорожче, ніж вакуумне випаровування. Таким чином, вибір даного методу припускає використання одного або декількох переваг, таких як довгостроковість джерела випаровування і ін.

Опис концепції і застосування іонного осадження (ion plating) вперше з'явився в науковій літературі в 1964 році [138-140]. Цей метод спочатку використовувався для поліпшення адгезії і поверхневого покриття плівок, отриманих фізичними газофазними методами. Пізніше було показано, що іонне бомбардування може бути використана для управління властивостями плівок, такими як густина і залишкова напруга[141-144].

Існує два основні різновиди процесу іонного осадження. Для методу іонного осадження в плазмі (plasma-based ion plating) негативно заряджена підкладка бомбардується позитивними іонами що прискорюються з плазми. Для даного процесу підкладка може бути розташована як в області генерації плазми, так і на деякій відстані від активної області плазмоутворення. У вакуумному іонному осадженні (vacuum-based ion plating) плівкові матеріали отримують у вакуумі в результаті бомбардування мішені з іонного джерела (іонної гармати) [145]. Для вакуумного методу джерело випаровування і джерело високоенергетичних іонів можуть бути розділені. Цей процес часто називають іоннопроменевим допоміжним осадженням (Ion Beam Assisted Deposition) [146].

Часто термін «іонне осадження» супроводжується різними доповненнями, такими як: реактивне іонне осадження; хімічне іонне осадження; змінне іонне осадження; дугове іонне осадження і так далі, які указують на джерело матеріалу, що осаджується. Важливими параметрами при нереактивному іонному осадженні є маса, розподіл енергії бомбардуючих частинок і відношення потоків бомбардуючих частинок і атомів, що осаджуються. Відношення потоків (іони/атоми) може бути від 1:10, якщо використовуються високоенергетичні іони (>500 eB) до 10:1, якщо використовуються низькоенергетичні іони (<10 еВ). Вище певного рівня енергії відношення потоків є важливішим параметром при модифікації фізичних властивостей, чим енергія бомбардуючих частинок. Наприклад, для міді ця енергія складає ~ 200 eB. Високоенергетичне і низькоенергетичне бомбардування надають різні ефекти на структуру і властивості плівок. Наприклад, низькоенергетичне бомбардування (~ 5 еВ) сприяє поверхневій рухливості атомів і використовується для епітаксиального зростання плівок [147], тоді як високоенергетичне бомбардування в цілому сприяє утворенню дрібнозернистої структури. Розподіл енергії бомбардуючих частинок залежить від тиску газу [148], управління яким в процесі іонного осадження є одним з основних параметрів умов осадження.

Методи іонного осадження володіють рядом переваг: 1) відмінна здатність поверхневого покриття; 2) можливість проведення очищення поверхні підкладки на місці; 3) можливість проведення нагріву і дефектоутворення в межах декількох поверхневих моношарів для підвищення рівня зародкоутворення, протікання реакцій і дифузії; 4) досягнення хорошої адгезії для багатьох систем; 5) гнучкість в набутті різних властивостей плівок (морфології, густини, залишкової напруги), шляхом контролю умов бомбардування; 6) джерело нанесення матеріалу може бути від теплового випаровування, розпилювання, дугового випаровування і ін.; 7) поліпшення реактивного процесу осадження - активація хімічно активних газів; 8) в процесі іонно-променевого допоміжного осадження (IBAD) можна контролювати співвідношення бомбардуючих іонів до осідаючих атомів [141, 142].

Іонне осадження має також наступні недоліки: 1) велике число технологічних параметрів, які повинні контролюватися; 2) десорбція забруднення у результаті взаємодії плазми з поверхнею; 3) забруднення активується в плазмі і може привести до значної зміни процесу; 4) при використанні високих енергій бомбардуючих газових частинок, вони можуть бути упроваджені в поверхню підкладки і плівки, що осаджується; 5) нагрівання підкладки може бути надмірним; 6) утворення в плівках високого рівня залишкової напруги стиснення, пов'язаного з атомним ущільненням.

Техніка іонного осадження покриттів застосовується у випадках, коли потрібні переваги даного методу. Найширше використовується конфігурація іонного осадження в плазмі:

1) Для отримання хорошої адгезії між плівкою і підкладкою (наприклад Ад на сталі для дзеркал і підшипників, Ад на Ве для дифузійної зварки [149]).

2) Електропровідних шарів, наприклад, Al, Ag, Au на пластиках і напівпровідниках.

3) Зносостійких покриттів, наприклад, TiN, Ti C_xN_y , Ti_{0.5}Al_{0.5}N [150] на ріжучих інструментах, ювелірних виробах і так далі.

4) Декоративних покриттів (TiN - золотисте покриття, TiC_xN_y - рожеве покриття, TiC - чорне покриття, ZrN - латунне покриття), наприклад, на устаткуванні, ювелірних виробах, зброї, [151] столових приладах.

5) Корозійна стійкість, наприклад, Al на U, [152] м'якій сталі і Ti; C на Та у біологічних імплантатах.

6) Нанесення електропровідних дифузійних бар'єрів, наприклад, HfN і ТіN на напівпровідникових приладах.

7) Нанесення ізоляційних плівок, наприклад, Al₂O₃, SiO₂, ZrO₂.

8) Нанесення оптично прозорих електропровідних шарів (оксид індія)
 [153].

9) Нанесення бар'єрів проникнення [154].

Метод іонного осадження застосовується для покриття дуже великих структурних частин алюмінієм для захисту від корозії [155]. Іонне осадження покриттів також може бути використане для нанесення адгезіонних шарів як основа для подальшого осадження іншими методами [156, 157].

Іонне осадження у вакуумі (Vacuum-based Ion Plating) застосовується для отримання наступних матеріалів: 1) щільні оптичні покриття, наприклад, з високим показником заломлення (ZrO₂, TiO₂, ZnS), з низьким коефіцієнтом заломлення (SiO₂, MgF₂); 2) композитні матеріали певного складу з обмеженими реактивними елементами (CuO, Cu₂O) [157]; 3) корозійно-захисні покриття [158].

Для того, щоб розпилювання було ефективним, маса іонів повинна бути близька до маси атомів речовини, що розпилюється. Швидкість розпилювання речовини залежить від коефіцієнта розпилювання мішені (*K*), який рівний кількості розпилених атомів що доводяться на одну бомбардуючу частинку.

Для підвищення ефективності розпилювання плівок використовуються установки з додатковою термоемісією електронів. Іонні установки з високочастотним джерелом дозволяють розпилювати не тільки провідникові матеріали, але і діелектрики. Також використовуються установки для реактивного приготування нітрідов і оксидів в атмосфері аргону з азотом або киснем.

У разі осадження плівок методами випаровування основними змінними є: 1) природа підкладки; 2) температура підкладки під час осадження; 3) швидкість осадження; 4) товщина осадженого шару; 5) кут падіння потоку осідаючих частинок; 6) тиск і природа газового середовища. Формування зародків відбувається в деяких переважних областях поверхні підкладки, після чого відбувається їх зростання по всьому фронту поверхні, у тому числі і по товщині доки утворюється суцільна плівка. Тип підкладки (аморфна, полікристалічна і так далі), яка використовується у процесі фізичного осадження грає важливу роль в структуроутворенні тонких плівок. Застосування аморфних підкладок дозволяє ізолювати дію окремих змінних осадження на розвиток текстури. Проте, полікристалічні підкладки призводять до зсуву текстури і формування мікроструктури обумовленою умовами осадження. Низькотемпературне осадження на аморфні підкладки в процесі зародкоутворення призводить до орієнтування острівців випадковим чином. При збільшенні температури осадження, текстура має тенденцію встановлюватися випадковим чином. Присутність газового середовища призводить до зсуву переважної орієнтації до площин з індексами вищого порядку. Таким чином, кінетика зародкоутворення залежить від енергії атомів, кристалічної структури матеріалу підкладки, дефектів решитки, поверхневої шорсткості та забруднення.

Залишкова напруга в осаджених плівках буває двох типів. Перший тип виникає в результаті недосконалості вибудовування атомів в процесі осадження плівок і зростання зерен. Збільшення температури осадження викликає помітне зменшення величини цієї напруги. Іншим джерелом залишкової напруги є невідповідність коефіцієнтів теплового розширення підкладки і осадженого матеріалу. Її величина залежить від значень коефіцієнтів теплового розширення, а також товщини і розмірів підкладки і осадженої плівки.

Експериментальні дані по дослідженню електроопору, температурного коефіцієнта опору (ТКО) і деяких коефіцієнтів (коефіцієнта віддзеркалення електронів від поверхні плівки та ін.) детально розглянуті в роботі [159]. Наголошується, що експериментальні дані мають деякі розбіжності з теоретичними розрахунками через невірогідність і неточності вимірювання величин середнього вільного пробігу, товщина плівок і ін. Також слід зазначити, що не всі методи отримання плівкових структур забезпечують достатню для проведення експериментів чистоту плівок.

У ряді робіт указується про невідповідність поведінки електроопоу в тонких плівках і масивних зразках, у зв'язку з цим проведений ряд досліджень за визначенням впливу умов отримання на електроопір [160-162]. У роботі [160] встановлена закономірність зростання електроопору із зменшенням товщини плівок і пониження електроопору із збільшенням швидкості осадження методом термічного випаровування.

Результати робіт [163-165] відображають дослідження магнітних властивостей плівкових зразків, отриманих різними методами і в різних умовах. Так в роботі [163] представлені результати аналізу температурної залежності коерцитивності плівок MnBi отриманих методом дугової плавки і встановлено зростання коерцитивної сили з підвищенням температури з максимумом при 540 К, після чого відбувається різкий спад в результаті розпаду феромагнитної проміжної фази MnBi.

1.6. Постановка завдань досліджень

Аналіз літературних джерел по широкому кругу проблем, пов'язаних з умовами отримання тонких металевих плівок і фольг в нерівноважних умовах, з вдосконаленням відомих методик отримання плівкових матеріалів дозволив сформулювати основні завдання досліджень справжньої роботи:

1) Виконати теоретичний аналіз впливу температури підкладки, умов напилення (енергіі атомов, швидкості напилення) на процес формування, структуру та властивості плівок модельних металів Ni, Mn, Bi.

2) Проаналізувати вплив методу і особливостей формування при нерівноважної кристалізації на термічну стійкість аморфних та мікрокристалічних фаз у високовуглецевих плівках систем C-(Fe, Ni,Co) та їх фізичні властивости: електроопір, температурний коефіцієнт електроопору (ТКО) та магнітні характеристики.

3) 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, Al-Ta, Al-Nb з температурами плавлення компонентів, що сильно відрізняються. 4) Визначити умови одержання, кристалічну будову, кінетику формування і розпаду метастабільних станів у плівках на основі ферромагнетиків (Fe,Co,Ni) з діамагнетиками (Ag, Bi) і парамагнетиками (Mg, Pt), які не змішуються у рідкому стані (незмішувані системи), в умовах модернізованого методу іонно-плазмового розпилення (МІПР).

5) Розробити аналітичні підходи до теоретичного визначення координат куполів розшаровування у незмішуваних системах рідких системах Ag-Mn, Bi-Mn, Ni-Pb. Проаналізувати вплив особливостей нерівноважної кристалізації на термічну стійкість і фізичні властивості аморфних та мікрокристалічних фаз в сплавах HC: Ag-Mn, Bi-Mn, Ni-Pb після ГРС.

6) Дослідити та проаналізувати ефективність методу МІПР сплавів, як методу формування метастабільних структур з поліпшеними магнітними та електричними властивостями, у плівках багатокомпонентних сплавів системи Fe-Nd-B с домішками Nb і Cu та потрійних сплавів систем AlCuCo, AlCoNi, AlCuFe із квазікристалічними фазами.

РОЗДІЛ 2 МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Вибір досліджуваних матеріалів

Вирішення завдань, поставлених у роботі, зажадало проведення низки теоретичних і експериментальних досліджень з встановлення зв'язку між процесами формування метастабільних фаз і переходом їх до стану термодинамічної рівноваги, між структурою і властивостями металів і сплавів при нерівноважній кристалізації з розплаву та пароподібного стану. Для цього поряд з подвійними та багатокомпонентними сплавами використовували чисті метали, для яких добре відомі властивості. Вивчення однокомпонентних металів давало можливість коректної оцінки параметрів, що визначають швидкості росту і зародження зародків в твердій фазі при осадженні атомів з підвищеною енергією.. Основним критерієм вибору цих об'єктів була наявність довідкових даних, що стосуються їх фізичних, кінетичних і термодинамічних властивостей в рідкому, пароподібному і твердому станах. Матеріали для експериментальних досліджень обирали з урахуванням їх схильності до формування метастабільних станів з цікавими фізичними властивостями.

Продукти гартування з розплаву і плівки, що конденсуються у вакуумі, у зв'язку з малим характерним розміром, чутливістю до фізико-технологічних умов отримання дозволяють змінювати свої властивості у таких межах, які не можуть бути реалізовані у масивному стані. Це пояснює великий інтерес дослідників до використання їх в нових наукових розробках. У той же час з цими особливостями пов'язані і великі труднощі відтворюваності станів і властивостей означених об'єктів. В значній мірі подальша структура і властивості визначаються особливостями утворення зародків на початкових стадіях твердіння. Для виявлення зародків на початкових стадіях використовують прецизійні методи електронографічних досліджень у надвисокому вакуумі. Існує інший шлях дослідження, теоретичний, за допомогою моделей. Застосування перевірених алгоритмів і програм може бути використано для практичного цілей. Частіше числове моделювання ще називають числовим експериментом, оскільки тут є багато загального з лабораторним експериментом. Але числовий експеримент має перевагу у тому, що умови протікання процесу в ньому задані точно, тоді як у реальному експерименті їх, як правило, дуже важко визначити.

<u>Модельні дослідження проводилися на елементах Ni, Mn i Bi.</u> Вибір цих елементів обумовлений, перш за все, тим, що поліморфні модифікації в них при кімнатній температурі утворюються тільки в результаті високого тиску або високих швидкостей охолодження.

Системи "перехідний метал-вуглець (ПМ-С)" були обрані у зв'язку з тим, що фіксація нових метастабільних станів (сильнопересичених твердих розчинів, метастабільних кристалічних, мікрокристалічних і аморфних фаз) в них пов'язана з можливістю практичного використання цих матеріалів в плівковій технології і в мікроелектроніці. Це обумовлено наявністю низки покращених фізичних характеристик за рахунок формування в структурі ш.о. сплавів метастабільних карбідів. Дослідження систем ПМ-С полягало у вивченні особливостей формування і термічної стійкості аморфних і мікрокристалічних фаз у високовуглецевих плівках систем Со-С, Fe-C, Ni-C, а також у дослідженні в них деяких фізичних властивостей: відносного поверхневого електроопору, ТКО і магнітних характеристик. Як ефективний метод високошвидкісного охолодження матеріалів з пароподібного стану (ГПС) використовувався модернізований метод трьохелектродного іонно-плазмового розпилювання (МІПР) набірних мішеней.

Вибір систем Pb-Al, Pb-Co, W-Ba, Ni-Ba, Al-Ta, Al-Nb. Налічується більше 150 подвійних і потрійних систем, що розшаровуються як в твердому, так і в рідкому станах. Традиційними методами лиття отримати в цих сплавах однорідну структуру практично неможливо. До подібних сплавів можна віднести бінарні системи Pb-Al, Pb-Co, W-Ba, Ni-Ba, Al-Ta, Al-Nb. Компоненти цих систем характеризуються або ГЦК і гексагональною граткою, або компоненти мають ГЦК чи ОЦК гратки, або один компонент мав ГЦК, а інший – ОЦКгратку. Тому, використовуючи розроблений на кафедрі модернізований метод іонно-плазмового розпилювання (МІПР) набірних мішеней, як один з небагатьох можливих на сьогоднішній день для отримання однорідних сплавів в подібних системах, відкрилася можливість вперше прослідкувати формування в них метастабільних станів і зміну їх властивостей при нагріванні. Окрім вказаних причин вибір алюмінію, як одного з компонентів, був 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) з діамагнетіками (Ag, Bi) і парамагнетіками (Mg, Pt) обумовлений можливістю набуття поліпшених магнітних властивостей в отриманих вперше однорідних сплавах у незмішуваних системах.

Відомо, що сплави та хімічні сполуки марганцю з неферомагнітними елементами можуть проявляти феромагнітні властивості. Тому були обрані незмішувані системи Ag-Mn, Bi-Mn. При нерівноважній кристалізації з пароподібного стану і розплаву в цих сплавах первинною структурою може бути аморфна або нанокристалічна структура. При подальшому відпалі може утворюватися структура з нанокристалічних феромагнітних областей, оточених прошарками діамагнітної матриці. Якщо розміри феррообластей <40 нм, то плівки сплаву показують високі магнітножорсткі властивості. Проте метод іонно-плазмового розпилення потребує спеціальної вакуумної апаратури і є достатньо складним для масового виробництва плівок. Тому продовжуються пошуки отримання плівок з необхідною структурою методом гартування з рідини. В цьому випадку велике значення має температура розплаву, особливо для систем, які не змішуються у рідкому стані. Вважають, що в таких системах вище за температуру монотектічної реакції в рідкому стані співіснують два розчини різної концентрації. При гартуванні від цих температур отримати аморфну структуру в твердому стані неможливо, тому необхідно нагрівати розплав вище температури вершини куполу розшарування. Для більшості сис-
тем з розшаруванням експериментально координати куполу розшарування не визначалися, і такі результати зараз можна отримати лише теоретично. У даній роботі для систем Mn-Pb, Mn-Bi, Mn-Ag координати куполу розшарування розраховувалися, базуючись на наближенні до субрегулярних розчинів. Для перевірки правильності підходу до розрахунку координат куполу розшарування була обрана система Ni-Pb, для якої купол розшарування був визначений експериментально. Теоретично розраховані координати використовувалися для визначення температури нагріву в область однофазної рідини.

<u>Модельні дослідження</u> процесів формування структури в умовах осадження з пари здійснювали і на прикладі потрійних систем на основі сплавів Al-Cu, Al-Co з квазікристалічними фазами і 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 i Pb марки «хч»; Bi; Mg; Mn; Nb; Ta i W марки «ч»; спектрально чистий C) і лігатура Fe-24 ат.%В.

2.2. Методи отримання високих швидкостей

З метою отримання великих швидкостей охолодження в роботі застосовували методику splat- охолодження на масивній теплопровідній мідній підкладці і трьохелектродній метод іонно-плазмового напилення.

2.2.1. Метод splat-охолодження (рис. 2.1) заснований на "розмазуванні" краплі розплаву (1), яка знаходиться у алундової трубці (2) після транспортування краплі під дією струменя стислого (0.03-0.04 Па) інертного газу (Ar) на внутрішню поверхню теплопровідного (мідного) циліндра (4) радіусом 135 мм з частотою обертання v~ 7500 об./хв. [166]. Для отримання фольги товщиною 5-20 мкм з високотемпературних сплавів використовували водоохолоджувану піч Таммана з вуглецевим нагрівачем (3). Така піч дозволяла розплавляти

сплави з температурою плавлення до 2300К. Оцінені швидкості охолодження фольг знаходилися в діапазоні ($10^6 - 10^8$ К/с). Для оцінки швидкостей охолодження по товщині отриманих зразків використовували систематизовані дані [1, 23, 167-170].

2.2.2. Одержання тонких плівок методом трьохелектродного іонноплазмового розпилювання [123] в даний час є одним з найбільш прогресивних методів, який використовується для цілей мікроелектроніки. Суттєва особливість його від діодної схеми розпилювання полягає в тому, що іонне розпилювання проходить з поверхні робочої мішені, яка є додатковим негативним третім електродом.



Рис. 2.1. Схема пристрію для отримання швидкоохолоджених фольг методом splat-охолодження: 1) мідний циліндр, що швидко обертається; 2) піч Таммана з вуглецевим нагрівачем; 3) алундова трубка; 4) крапля розплаву

Основна перевага методу - це можливість підвищення чистоти напилених плівок в першу чергу за рахунок зниження тиску робочого газу (частіше за все аргону) до величини $(1 - 4) \times 10^{-4}$ мм.рт.ст.

Зниження тиску газу в робочій камері збільшує довжину вільного пробігу атомів (іонів) робочого газу і розпилених атомів. Довжина вільного пробігу стає більшою, ніж відстань між мішенню і підкладкою, що призводить до усунення наступних недоліків несамостійного розряду: зворотній дифузії розпиленого матеріалу до мішені, невизначеність в енергіях і кутах падіння бомбардуючих іонів робочого газу і ефекту перезарядження в області прискорення іонів. Оскільки розряд в трьохелектродній системі підтримується електронами з термокатоду, то процеси, які відбуваються на мішені, і в областях, що межують з нею, практично не впливають на стан плазми. Це дозволяє змінювати енергію і густину струму іонів, які бомбардують поверхню мішені, незалежно від тиску робочого газу, напруги і сили струму розряду плазми. З-за надзвичайно високій електропровідності плазми прикладену до мішені напругу не змінює електричне поле у всій камері розпилювання і вона концентрується поблизу мішені. У разі прикладеного до мішені негативного потенціалу відносно аноду біля мішені виникає оболонка з позитивних іонів, які і бомбардують поверхню мішені. Саме на цю іонну оболонку і доводиться падіння напруги, що подається. Після встановлення стаціонарного процесу товщину іонної облочки (*d*) можна визначити з рівняння Ленгмюра [171]:

$$j^{+} = \frac{4\varepsilon_{0}}{9d^{2}} \sqrt{\frac{2eu^{3}}{m_{i}}} = C \frac{\sqrt{u^{3}}}{d^{2}}$$
(2.1)

де j^+ - густина струму іонів, які поступають з плазми; *u* - потенціал мішені; ε_0 діелектрична проникність вакууму; m_i - маса іона; *e* - заряд електрона.

Із зміною величини потенціалу водночає зміниться і товщина d. Таким чином, густина іонного струму залежить тільки від параметрів плазми: n^+ - густини іонів в плазмі, v^+ - середньої швидкості хаотичного руху іонів в плазмі, T_e - електронної температури плазми [171]:

$$j^{+} = \frac{1}{4}n^{+}v^{+}e = C\frac{\sqrt{u^{3}}}{d^{2}} = 0,4en_{i}\sqrt{\frac{2kT_{e}}{m_{i}}}$$
(2.2.)

При Максвелівському розподілі швидкостей густина електронного струму складає:

$$j^{+} = \frac{1}{4} n_e v_e \exp(-\frac{eU_{CT}}{kT})$$
(2.3.)

В умовах виниклої плаваючої стінки, ізольованої від інших електронів, виконується рівність $j^+=j^-$, при якій на ній встановлюється негативний компенсаційний потенціал:

$$U_{CT} = \frac{kT_e}{e} \ln(\frac{1,25m_i}{\sqrt{\pi}m_e})$$
(2.4.)

де m_i, m_e - маси іона і електрона.

Для негативного електроду (мішені) окрім іонного струму (j^{+}) в зоні темного простору існує автоемісійний струм вторинних електронів, який складає для іонів аргону приблизно 10% від j^+ . Слід підкреслити, що при постійній густині іонного струму в плазмі товщина іонної оболонки не залежить від тиску робочого газу. На плоску мішень іони падають переважно перпендикулярно до поверхні, тому їх енергія практично визначається напругою, що додається між зондом і анодом, і умовами захоплення електронів (перезарядкою) в зоні темного простору. Експериментально встановлено, що падіння напруги в ній складає ~ 90% від загального значення [172]. У зоні темного простору відбувається, в основному, прискорення іонів, тоді, як позитивний стовп є їх джерелом. Якщо електрод з потенціалом аноду знаходиться в зоні темного простору, то між ним і негативним електродом-мішенню струм практично буде відсутній, оскільки тут не існує джерела заряджених частинок (позитивного стовпа). Тому електрод з потенціалом аноду, який знаходиться на відстані, меншій, ніж ширина темного катодного простору, може виконувати важливу функцію екрану. Цей ефект і був прийнятий за основу для розробки ефективного електростатичного прискорювача іонів робочого газу при модернізації методу трьохелектродного іонно-плазмового напилення [173].

Трьохелектродна система з термоемісійним катодом забезпечує можливість зміни енергії розпилених атомів за рахунок підвищення енергії і інтенсивності потоку іонів інертного газу в процесі прискорення в темному просторі високовольтного електроду-мішені. Густина іонного струму (рівняння 2.2.) залежить від електронної температури плазми T_e і густини іонів n^+ в плазмі. Таким чином, в трьохелектродній системі вона є функцією струму основного розряду (I_A), напруги високовольтного зонда (U_M) і тиску робочого газу (p). Електронну температуру плазми можна визначити за значенням негативного потенціалу ізольованого електрода (U_{CT}). Таким чином, параметри процесу напилення I_A , U_M , p, T_e впливають як на густину іонного струму, так і на кінетичну енергію іона робочого газу, з якою він взаємодіє з мішенню, виготовлену з потрібного матеріалу [116, 123, 172]. При зіткненні іона з матеріалом мішені виникає ланцюжок його зіткнень з атомами мішені. При цьому відбувається передача імпульсу і енергії іона локальній, пріповерхневій частині мішені (~ 100 атомних шарів). У результаті з поверхні вилітають атоми розпиленого матеріалу, енергія яких перевищує енергію зв'язку з найближчими сусідами, а імпульс їх руху буде направлений у бік парової фази [174, 175]. Енергія атома, який покинув поверхню мішені, значно перевищує енергію випаровування атомів мішені, але при цьому вона складає лише незначну частину енергії бомбардуючих іонів. В більшості випадків енергетичний спектр розпилених атомів має вид кривих з гострими максимумами інтенсивності потоків, енергія яких складає ~ 0,5 % від енергії іона. Наприклад, енергія і кількість розпилених атомів залежить від енергиії бомбардуючого іона і складає (1 - 40) eB залежно від типу елементу періодичної таблиці при розпилюванні їх іонами з енергією 1-2 кеВ. [123].

Енергія розпилених атомів пропорційна енергії іонів, бомбардуючих мішень, яка, у свою чергу, складається з їх теплової енергії і енергії прискорення в електростатичному полі темного простору. Згідно [171] теплова енергія іона дорівнює: $E_T = 2,56kT_e$.. Враховуючи, що T_e можна легко визначити з (2.4), вираз для теплової енергії іона отримуємо в наступному вигляді:

$$E_T = \frac{2,56eU_{CT}}{\ln(1,25m_i/\sqrt{\pi}m_e)} \approx 0,506U_{CT}eB$$
(2.5)

Множник, який визначає прискорення іонів у електростатичному полі темного простору, залежить від напруги, яка подається на високовольтний зонд. Близько 90 % отриманій іоном енергії доводиться на цю область розряду. В той же час, прискорені полем іони плазми в процесі руху до електроду можуть рекомбінувати, зустрічаючи вторинні емісійні електрони. Рекомбіновані атоми у свою чергу можуть знову іонізуватися і прискорюватися полем, зумовлюючи так званий процес перезарядки іонів. Експериментально встановлено [123], що довжина вільного пробігу без зміни заряду для іона аргону дорівнює в середньому 1/15 області темного катодного простору, тому енергія іонів, що досягли поверхні мішені, складає лише частину від повної енергії електростатичного поля темного простору високовольтного зонду. Основна кількість іонів має відносно малу енергію, яка не перевищує ~ 10 % від повної енергії [123]. Для двократно іонізованих іонів аргону вірогідність передачі заряду значно нижча, оскільки енергетичний розподіл іонів, які бомбардують мішень, свідчить про придбання ними повної енергії електростатичного поля. Збільшення енергії ioна Ar++, таким чином, обумовлене зростанням його довжини вільного пробігу без передачі заряду. У граничному випадку іонам Ar⁺⁺⁺ практично повністю передається енергія поля. При тепловій рівновазі між атомами і іонами аргону їх теплова енергія визначається згідно рівнянню (2.5). Енергія послідовної іонізації для атомів аргону відповідно складає : 15 ев (Ar+); 27,6 ев (Ar++); 40,9 ев (Ar+++) [175, 176]. Отже, за значеннями теплової енергії можна прогнозувати ступінь іонізації плазми і ступінь прискорення іонів в темному просторі високовольтного зонда. При $E_T < 15,7$ еВ повна енергія прискореного іона не перевищує E < 15,7 + 0,1eU; при 27,6 eB $< E_T < 40,9$ eB максимальна енергія прискорення іонів не перевищує E < 40,9 + 3 eU (де U - падіння напруги в темному катодному просторі).

Підвищення енергії розпилених атомів при іонно-плазмовому напиленні, природньо, повинне сприяти посиленню умов нерівноважного формування плівок.

З метою формування рівномірної товщини плівок різного складу на достатньо великій площі використовувалася вдосконалена методика розпилення з незалежних джерел [173]. Ця методика характеризується відсутністю поперечних перенесень атомів з поверхні елементів з великими коефіцієнтами розпилення і тиском насиченої пари на поверхні елементів з меншими показниками коефіцієнтів розпилення і тиску пари. Основою методики є блок, який складається з сітки нержавіючих пластин завтовшки 0,5 мм, ізольованих від поверхні утримувача мішені і поверхонь елементів розпилення (рис. 2.2.). Пластини одночасно служили і бар'єром від взаємного горизонтального осадження металу з поверхні однієї мішені на іншу. Знаходження пластин під потенціалом аноду оберігало їх поверхню від розпилювання іонами аргону і внаслідок виникаючої неоднорідності електричного поля у внутрішніх поверхонь пластин додавало додаткове прискорення іонам аргону, збільшене у 4 - 5 разів, на фінішному участку їх траєкторії перед зіткненням з мішенню.

Вибиті з поверхонь набірної мішені атоми у свою чергу також набували додаткової кінетичної енергії при зіткненні з підкладкою. Схема блоку для додаткового збільшення швидкості іонів аргону і підвищення кінетичної енергії атомів речовини, що розпилюється та осідають на підкладки з ситалу в установці УРМ.3.279.014 приведена на рис. 2.2.

Потоки компонентів сплавів, розміщених в комірках, потрапляють на підкладку в умовах, коли вони взаємно перемішуються у потоці і конденсуються. Необхідне перемішування компонентів сплаву обумовлено тим, що атоми, які вилітають з високими енергіями, мають велику дисперсію імпульсу по величині і напряму.



Рис. 2.2. Схема вдосконаленої методики іонно-плазмового розпилення з незалежних джерел: а) загальний вид установки; б) загальна схема електростатичного прискорювача (N- анод; К- катод; Т- мішень; S- підкладка; G- система сотових комірок; I - ізолятори; А, В- паралелепіпеди матеріалу, що розпилюється); в) профіль ліній електростатичного поля; г) поверхня параллепіпеда з областями травлення і нормального розпилення

Розраховані порівняльні значення енергії атомів (*E_{aT}*) залежно від ступеня іонізації атомів аргону для вдосконаленої методики розпилення з незалежних джерел з прискорюючою напругою 2 кВ складають [177]:

$$(Ar^{+})$$
 $(Ar^{++});$ (Ar^{+++})

 E_{aT} (9B) ~100 ~200 ~300

В умовах же звичайного іонно-плазмового розпилення ця енергія складає лише ~ 3% від енергії іона.

Таким чином, високі значення і дисперсія енергій конденсованих атомів забезпечують нерівноважні умови формування плівок чистих елементів і їх сплавів. Велика дисперсія по напряму руху конденсованих атомів збільшує структурну ентропію плівки.

Це також створює умови нерівноважного формування конденсату на підкладках з одержанням однорідних сплавів навіть у незмішуваних у рідкому стані системах [173]. В процесі формування плівок таким методом ефективні швидкості релаксації при конденсації атомів з пароподібного стану при різних режимах осадження відповідають за різними теоретичними оцінками~ 10^{12} - 10^{14} K/c, що на 5-7 порядків перевищує максимальні швидкості охолодження зразків, які можна отримати при гартуванні з рідкого стану [178].

2.3. Методика виготовлення набірних мішеней і визначення складу напилених плівок

Для отримання однорідних метастабільних станів у системах, що досліджувалися, використовувалася технологія виготовлення набірних (мозаїчних) мішеней. Набірна мішень була системою розміщених на поверхні високовольтного електроду 16-ти паралелепіпедів розміром $20\times20\times6$ мм чистих елементів, або лігатур відомого складу. Змінюючи відносну кількість елементів на мішені, можна змінювати склад напилених плівок. Кількісною характеристикою катодного розпилювання є коефіцієнт розпилювання, який дорівнює кількості атомів (іонів) мішені, вибитих з поверхні мішені одним іоном робочого газу (у нашому випадку аргону газоподібного вищого сорту, O₂ - 0.0004, ДС 10167-79) [123].

$$F_{KP} = \psi \frac{m_I m_A}{\lambda_I (m_I + m_A)} W_I \tag{2.6}$$

де ψ - коефіцієнт, що характеризує фізичний стан мішені, який визначається експериментально;

*т*_{*I*}, *т*_{*A*} - маси бомбардуючих іонів і атома мішені;

 W_{I} – энергия иона;

 $\lambda_{\rm I} = (\pi d^2 n_A)^{-1}$ - довжина вільного пробігу іона у мішені;

d - діаметр перетину зіткнення іона і атома;

*n*_A - концентрація атомів в мішені.

Значення коефіцієнтів розпилення, які розраховані по формулі (2.6), близькі до тих, які отримані з експериментальних результатів, проте у разі більш точного визначення користуються конкретними експериментально визначеними коєфіциентамі розпилення. Відомо, що залежність коефіциента від енергії іона має нелінійний характер, оскільки вільна довжина пробігу останнього (λ_I) залежить від зміни енергії.

Експериментально встановлені залежності для різних речовин $\lambda = f(W)$ мають максимуми при різних значеннях енергії, що, у свою чергу, впливає і на величину коефіцієнта розпилення F_{KP} [116, 123, 174, 175]. Для розрахунків співвідношення атомів компонентів в плівці в умовах визначених індивідуальних коєфіциентів розпилення для бінарної системи використовують наступне рівняння [172] :

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{y_1}{y_2} = \frac{F_{KP1}S_1}{F_{KP2}S_2}$$
(2.7)

де N_1 , N_2 – кількість атомів 1-го і 2-го компонентів в плівці; y_1 , y_2 - потоки компонентів; F_{KP1} , F_{KP2} - індивідуальні коефіцієнти розпилення компонентів; S_1 , S_2 - площі поверхонь компонентів;

У разі багатокомпонентного розпилювання відносна атомна концентрація (*а_i*) підраховується таким чином:

$$\alpha_{i} = \frac{N_{i}}{N} = \frac{F_{KPi}S_{i}}{\sum_{i=1}^{n} F_{KPi}S_{i}} = \frac{F_{KPi}\beta_{i}}{\sum_{i=1}^{n} F_{KPi}\beta_{i}}$$
(2.8)

де $\beta_i = \frac{S_i}{\sum_{i=1}^n S_i}$ - відносна площа компоненту на мішені.

Тобто, знаючи коефіцієнти розпилення і відносну площу, яку займають компоненти, можна прогнозувати склад сплаву, який осідає на підкладку. Чутливість величини F_{KP} до значення енергії розпилюючого іона, залежного, у свою чергу, від технологічних режимів (анодного струму, тиску у робочій камері, напруги на мішені, температури підкладки і так далі) значно ускладнює прогнозування кінцевого складу напиленої плівки.

У роботі для визначення концентрації компонентів у напиленій плівці використана методика, яка заснована на підрахунках потоку атомів (y_i) , який залежить від F_{KP} і *S* згідно рівнянню (2.7). Потік визначали таким чином:

$$y_i = \frac{\Delta m N_A}{S_i \tau \mu_i} \tag{2.9}$$

де Δm - маса плівки на підкладці; S_j - площа підкладки; τ - час напилення; μ_i – молярна вага компоненту; N_A – число Авогадро.

Визначення потоків всіх компонентів (y_i), які входять до складу сплаву, дає можливість розрахувати відносну концентрацію α_i :

$$\alpha_i = \frac{y_i \beta_i}{\sum_{i=1}^n y_i \beta_i}$$
(2.10)

де β_i - відносна площа компоненту на мішені.

Необхідно підкреслити, що значення сумарного потоку y_i є результатом взаємодії двох взаємно протилежних потоків: y_i^- (потоку атомів з мішені) і y_i^- (потоку вторинного розпилювання атомів з поверхні плівки іонами плазми, енергія яких складається з теплової енергії і енергії прискорення в полі зсуву негативного потенціалу підкладки (U_{CT}) у разі перевищення повної енергії іона граничної енергії розпилення) [123]. Таким чином :

$$y_i = y_i^+ - y_i^- \tag{2.11}$$

При розпиленні багатокомпонентної мозаїчної мішені для сталого стаціонарного потоку співвідношення компонентів в первинному і вторинному потоках є постійною величиною [175], яка дорівнює: $y_i/y_i^+ = k$ =const. У кінцевому вигляді згідно рівнянням (2.10 і 2.11) відносну атомну концентрацію елементу в плівці можна розрахувати таким чином (2.12)

$$\alpha_{i} = \frac{y_{i}\beta_{i}}{\sum\limits_{i=1}^{n} y_{i}\beta_{i}} = \frac{y_{i}^{+}\beta_{i}}{\sum\limits_{i=1}^{n} y_{i}^{+}\beta_{i}}$$
(2.12)

Тобто виходить, що відносна атомна концентрація компонентів (α_i) в плівках, яку визначено з різниці потоків, співпадає з реальною, і її можна отримати, використовуючи значення первинних потоків (y_i^+).

Природно, що константа для різних сплавів має різні значення, проте це не впливає на відносну атомну концентрацію в плівці, оскільки вона постійна для кожного компоненту сплаву. Її абсолютне значення визначає величина зворотнього потоку (y_i), який залежить від енергії іонів, що взаємодіють з поверхнею підкладки. Порівняння експериментальних даних рентгеноструктурного аналізу і теоретичної оцінки складу напилених плівок показало, що абсолютна погрішність у визначенні складу компонентів в плівці складає ± 2 ат.%.

2.4. Методи дослідження структури, фазового складу і фізичних властивостей швидкоохолоджених зразків

2.4.1. Рентгенографічні дослідження вихідних і термооброблених зразків Дослідження проводили в монохроматізованном Си К_а- випромінюванні на дифрактометрі ДРОН-2.0. Ширина рентгенівської лінії визначалася, як відношення площі, яка обмежувалася інтерференційній кривій, до максимальної її ординати в радіанах. Так само проводилися рентгенографічні дослідження фотометодом у камерах РКД у фільтрованому Совипромінювання з асиметричною закладкою плівки. Прецизійне вимірювання періодів кристалічних решіток здійснювалося екстраполяцією залежності періоду *a* до кута (Θ) 90° по формулі Нельсона-Райлі. Точність визначення періодів крісталічних граток фаз складала ±0.0002 nm.

2.4.2. Фотометрування рентгенограм

Фотометрування проводили на мікрофотометрі МФ-4, або за допомогою спеціально розробленої програми.

Зміст розробленої програми зводився до наступного. Під процесом фотометрування прозорих дифракційних картин (рентгенівських плівок, фотоплівок) мається на увазі наступна процедура. На зображенні вибиралася з фізичних міркувань лінія, уздовж якої вимірювалася інтенсивність світла, що пройшло крізь це зображення. Таким чином, утворюється низка пар чисел, одне з яких - відстань уздовж цієї лінії від початку відліку до заданої точки, а інше - відносна величина прозорості об'єкту в цій точці. Прозорість, або зворотна до неї величина - почорніння, виступає мірою інтенсивності випромінювання, яке проходило крізь це місце, утворюючи дифракційну картину. Відстань уздовж лінії від початку відліку до заданої точки пов'язана з кутом дифракції. Низку даних, отриманих у такий спосіб, можна назвати профілем дифрактограми, або розподілом інтенсивності залежно від кута дифракції.

Отримане зі сканера цифрове зображення має вигяд набору чисел, які відображають яскравість кожної точки. Отже, завданням програмного фотометрування повинна бути побудова профілю уздовж вибраної користувачем лінії. Для розробки програмного забезпечення була обрана платформа Microsoft Windows, завдяки її відносній простоті і поширеності. Чудовий інструментарій для легкого створення програмних продуктів для цієї операційної системи із зручним, дружнім до користувача інтерфейсом пропонує корпорація Borland Inc. Came її пакет Borland C++ Builder версії 6.0 виявився придатним для створення програми.

Таким чином, програмне забезпечення створювалося на мові програмування С++, з використанням прийомів об'єктного орієнтованого програмування на інструментальній базі бібліотеки компонентів Borland C++ Builder.

Процедура такого комп'ютерного фотометрування зводилася до сканування рентгенограми (електроннограми) за допомогою слайд-модуля з дозволом 2400 пікселей/дюйм і формуванню файлу-зображення у форматі *bmp. Отриманий файл використовувався разробленою програмою для створення файлу даних. Для більшої точності інтенсивність визначалася уздовж декількох ліній профілю, віддалених один від одного на задане число пікселів, а далі усереднювалася. Створений файл даних для вибраного дозволу містив інформацію щодо розподілу інтенсивності з кроком 0,01059 град, тобто до 7000 рядків. Дробове значення кроку пов'язане з тим, що роздільна здатність і сканера, і програми визначалася на дюйм (2, 54 см). Подібну процедуру можна здійснити і іншими засобами, наприклад, за допомогою програми «Matlab». Але при цьому програма «Matlab» громіздкіша і займає понад 760 Мб, тоді як розроблена програмна фотометрія займає всього 5,6 Мб.

2.4.3. Електронномікроскопічні дослідження

Дослідження здійснювалися за допомогою трансмісійної електронної мікроскопії (TEM) та растрової електронної мікроскопії з енергодисперсійним аналізом (PEM) на мікроскопах типу EMMA2У, JEOL-2010-FEG.

2.4.4. Дослідження магнітних властивостей ГРС та ГПС зразків

Магнітні властивості загартованих з рідкого стану сплавів і тонких плівок досліджувалися за допомогою стандартного методу вібраційного магнітометру при частоті вібрації зразка 27 Гц, амплітуді вібрації 0,5...1 мм в максимальному полі, що намагнічує, 0,3 Т, прикладеному як паралельно, так і перпендикулярно поверхні плівки (рис. 2.3). Принцип роботи вібромагнітометра грунтується на індуктивному методі вимірювання магнітного моменту. Відомо, що при коливанні намагніченого зразка у вимірювальній котушці, розташованій поблизу зразка, наводиться ЕДС (ε):

$$\varepsilon = k \cdot P_m \cdot a \cdot \omega \cos(\omega t), \qquad (2.13)$$

де *k* - коефіцієнт пропорційності, залежний від розмірів, форми і кількості витків вимірювальних котушок; *P_m* - магнітний момент зразка; *a* - амплітуда коливань зразка; *ω*- циклічна частота; *t* - час. Вимірюючи величину ЕДС і знаючи величини, які входять у формулу (2.13), можна отримати величину магнітного моменту $P_m = E_m/(k \cdot a \cdot \omega)$, де E_m - амплітуда ЕДС.



Рис. 2.3. Блок-схема вібромагнітометра: 1) котушки електромагніту; 2) двохпроменевий осцилограф С1-83; 3) вібратор; 4) генератор сигналів Г3-33; 5) вимірювальні котушки; 6) досліджуваний зразок; 7) підсилювач селективний У2-8; 8) вимірювач магнітної індукції Ш1-8; 9) джерело живлення котушок магніта

Магнітна система складається із столу установки PE-1301 (ЕПР), на якому знаходиться електромагніт. У робочому зазорі електромагніту розташовані вібратор, дві вимірювальні котушки і датчик приладу Ш1-8 (датчик Холла). Вібратор представляє собою електродинамічний генератор механічних коливань

динамічного типу. Сигнал з вимірювальних котушок, пропорційний намагніченості зразка, посилюється селективним підсилювачем У2-8. Шток вібратора з розташованим на ньому вимірюваним зразком приводить до коливального руху вібратор. Амплітуда і частота коливань штока із зразком задається оператором за допомогою генератора Г3-33.

Магнітний момент (намагніченість!) зразка визначався в інтервалі 5×10^{-8} - 1×10^{-3} А/м з точністю 5 % порівнянням з сигналами для плівок чистого Fe або Co, для яких відомі залишкові магнітні моменти і магнітні моменти насичення. Оскільки вимірювання проводилися у розімкненому магнітному полі при визначенні магнітного моменту зразка вводили поправку на розмагнічуючий фактор.

2.4.5. Дослідження зміни електроопору при нагріванні у вакуумі

Електроопір зразків вимірювався 4-х зондовім методом у процесі неперервного нагріву у вакуумі (рис. 2.4). Швидкість під час нагріву підтримувалася сталою за допомогою програматора ПР-8 і блоків І-102 і Р-111 регулятора температури ВРТ-2. Як правило для визначення енергії активації за методом Кісінжера використовували швидкості нагріву 4,5 К/хв., 9 К/ хв. і 18 К/ хв.

2.4.6. Розрахунок енергії активації початку структурних змін

Розрахунок проводився методом Кісінжера [179]. Якщо припустити, що максимуми значень R/R_0 для однофазного інтервалу, що досягаються в процесі нагріву при різних швидкостях нагріву, відповідають однаковому ступеню релаксації структури, то температурна залежність часу досягнення максимуму значення R/R_0 , або даного ступеню релаксації, [τ_{max} =(T/V))], (де Т-температура початку фазового перетворення, а V-швидкість нагріву), повинна описуватися рівнянням типу Арреніуса і характеризувати кінетику цього процесу.



Рис. 2.4. Блок-схема установки вимірювання електроопору при неперервному нагріванні у вакуумі із заданою швидкістю нагріву: 1) термопара для контролю температури зразка; 2) термопара системи завдання швидкості нагріву, що керує; 3) трансформатор печі нагріву; 4)-5) блоки регулятора температури ВРТ-2; 6) мілівольтметр; 7) омметр; 8) програматор ПР-8 для керування швидкістю нагріву; 9) пристрій запису зміни електроопору

Використовуючи цей метод по кривим температурної залежності опору, записаним з різними швидкостями нагріву, можна побудувати залежність $ln(T^2/V)$, від функції F(1000/T). Ця залежність задовільно описується рівнянням типу Арреніуса $\tau = \tau_0 \exp(-U/kT)$. По нахилу прямої $ln(T^2/V) = F(1000/T)$ можна оцінити значення енергії активації фазових або структурних перетворень. Висновки до розділу 2

1. Показана можливість підвищення енергії атомів, що осаджуються, з 3-5 eB до 100 - 200 eB модернізованим трьохлектродним іонно-плазмовим розпиленням, що призводить до збільшення ефективної швидкості зниження енергії атомів при формуванні плівки.

2. Розроблені методика і программа 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 інтенсівностей за допомогою широко відомих математичних пакетів. Окрім побудови профілів з цифрових зображень рентгенограм програма може використовуватись для точного вимірювання відстаней між точками зображення, що полегшує точність вимірів і подальшу якісну розшифровку рентгенограм.

РОЗДІЛ З

ФАЗОВИЙ СКЛАД ПЛІВОК ПРИ ІОННО-ПЛАЗМОВОМУ НАПИЛЕН-НІ МОДЕЛЬНИХ СИСТЕМ НА ОСНОВІ Ni, Mn И Bi

3.1. Чисельний експеримент візуалізації початку кристалізації при осадженні з пари

Результати чисельного екперименту висветлені у роботі [180]. Вивчення переохолодження при кристалізації важливе не тільки для розуміння явища зародкоутворення при фазових переходах рідина-кристал, але і для з'ясування його впливу на вирішення практичних проблем, пов'язаних з твердінням і формуванням наперед заданої мікроструктури і властивостей. Існує критичний розмір частинки, при якому температура її плавлення дорівнює граничному значенню, [112]. В цьому випадку переохолодження при кристалізації дорівнює нулю. Граничне значення відносного переохолодження для кристалізації частинок в масивному зразку дорівнює ~0,4. Із зменшенням розміру частинки величина відносного переохолодження зменшується і при розмірі частинки, рівному критичному розміру - дорівнює нулю. При розмірі частинки, менше критичного розміру, величина температури її плавлення продовжує знижуватися, але перехід відбувається вже без переохолодження, і, далі, стає неперервним. При цьому згідно з експериментальними даними по плавленню і кристалізації маленьких частинок In, Sn, Pb, Аи величина критичного розміру частинки складає 2-3 нм. В інтервалі між граничним значенням температури зміни механізму осадження та граничним значення температури плавлення ентропія системи набуває одного з її можливих значень, які відповідають стійким станам, залежно від історії системи.

Налічується багато невирішених питань, які стосуються осадження атомів з високими енергіями при іонно-плазмовому напиленні (ППН), що широко застосовується при отриманні нових структурних і фазових станів в сплавах, таких як рентгеноаморфні структури, отримані в багатьох роботах [181-183].

Найбільш широке застосування у фізиці при вирішенні подібних питань знайшли три методи: метод сіток для вирішень диференціальних рівнянь в ча-

сткових похідних, метод Монте-Карло і метод динамічного моделювання. Всі три методи допускають проведення обчислювальних експериментів. Ці методи застосовуються для вивчення процесів кристалізації з використанням нових вдосконалених моделей. Застосовуються також нові методики прямої інтеграції для складних завдань масової кристалізації.

Для знаходження середніх характеристик рівноважного стану молекулярних систем за методом Монте-Карло зазвичай використовують алгоритми Метрополіса або Кройца (метод термостата). Для моделювання зростання кристалів застосовують кінетичне моделювання, алгоритм якого обгрунтований в 70х роках у роботах Чернова, Беннемі, Гілмера для " solid on solid " моделі зростання кристала Косселя (прості кубічні гратки, атоми розділяються на умовно "тверді", і умовно "рідкі" або "газоподібні" - " fluid "). У цій моделі розраховуються і використовуються вірогідності приєднання до кристала P+ і відриву від нього P- атомів за середній час $\tau_{-}(\tau_{min})$ існування на поверхні атома з одним зв'язком "твердий"-"твердий" (s-s). Вірогідність P- визначається експонентним чинником від сумарної енергії зв'язку атома з сусідніми s-атомами. Вірогідність приєднання атома до кристала зв'язувалася з різницею хімічних потенціалів двох фаз $\Delta \mu$. Цим методом в [184] вивчені шорсткість поверхні і формоутворення малих кристалів, кінетика утворення двовимірних зародків на поверхні кристалів, що ростуть, та їх крайова енергія.

При вивченні кінетики утворення кристалічних плівок [185, 186] застосовувалися сітки, які відповідають різним кристалічним структурам, і розглядалася взаємодія атомів з сусідами з першої, другої і третьої координаційних сфер.

Найвідоміші роботи з осадження з газової фази виконані за допомогою моделювання методом Монте-Карло, наприклад [186-190]. Широко використовується метод зв'язаних обчислень (кінетичний метод Монте-Карло) КМС. Основним в цьому методі є обчислення енергії активації для поверхневої атомної дифузії. Більшість запропонованих моделей для обчислення енергії активації розглядали тільки [190] внесок навколишніх атомів в початковому

стані, або різницю числа найближчих атомів з початковим станом і кінцевим станом; атомні стани протягом дифузійних стрибків не розглядалися. Тому, моделювання з використанням методу КМС має істотні обмеження по їх відповідності дійсності.

Останніми роками з'явилися багато робіт з описом результатів напилення, методом молекулярно-динамічного (МД) моделювання, наприклад [192-195]. Головна проблема в таких моделюваннях полягає в тому, що звичайний крок за часом у межах 1-2 фс (фемтосекунд) є недостатньо малим для забезпечення необхідної точності обчислень проникнення осаджених атомів в області великих сил відштовхування. Тому, в багатьох роботах, проводиться моделювання кластерів розташованих на поверхні або падаючих на неї під час осадження. При малому кроці за часом можуть розглядатися тільки надзвичайно високі атомні потоки. Тому, необхідні нові роботи по моделюванню процесу осадження для правильного вивчення і візуалізації механізмів утворення тонких плівок. Об'єктом досліджень в наший роботі служить утворення найперших зародків при конденсації.

Дуже пористі нікелеві плівки були отримані в результатах моделювань в роботі [194] при осадженні на мідну підкладку. У даній роботі використовусться інша підкладка і значно менший крок за часом (0.2 фс) для більш точного вивчення механізму конденсації.

Моделювання методом МД виконувалися з використанням розробленої в роботі програми для паралельного обчислення. Взаємодії між атомами металів були описані потенціалами для упроваджених в електронне «желе» іонів, розроблених в роботах [196]. У виконуваних файлах використовувалися таблиці потенціалів сховища ЕАМ (див. <http://www.ctcms.nist>. gov/ potentials/), що включає більше 5000 значень. Взаємодію пар атомів Na-Na, Na-Cl i Cl-Cl було обчислено з використанням потенціалу типу Born-Mayer-Huggins [197]. Потенціали були трохи змінені, щоб гарантувати правильну температуру плавлення (з точністю до 10 К) після зменшення радіусу обрізання до 0.8 нм. Для пар Ni-Na і Ni-Cl використовували потенціали приблизно того ж типу, як для Na-Cl,

із зменшеною мінімальною енергією ($\varepsilon_{min} = -0.29$ eB, d_{min} =0,295 нм для пари Ni-Na і $\varepsilon_{min} = -0.29$ eB, d_{min} =0,325 нм для пари Ni-Cl). Визначені таким чином множники використовувалися в програмі для зміни значень енергії і сил для цих пар. Паралельні обчислення виконувалися за допомогою графічного процесора (графічної карти NVIDIA), за допомогою програмного забезпечення CUDA.

Всі моделювання використовували алгоритм Verlet з кроком часу 0.2 фс у разі підкладки Na-Cl і 0.5 фс у разі підкладки Fe. У всіх випадках для підкладок використовувалося слабке термостатірування. У наших розрахунках множник до швидкості атомів складав 1±0.001($|T-T_t|/T|^{0.5}$ (T - миттєва температура, T_t - встановлена температура; якщо $T < T_t$, то обирається знак "+").

Спочатку напередодні моделюванням "готувалися зразки" для моделювань. Повне число атомів складало 16384. Тільки нижній шар підкладки містив атоми із стаціонарними позиціями, які відповідають структурі матеріалу підкладки (Na-Cl або Fe). У межах 6-10 шарів атоми підкладки були розміщені спочатку в правильних позиціях; їх рух симуліровався і для них застосовувалося термостатірування. Всі 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, починав рух у напрямі підкладки (тільки 2/3 частини його кінетичної енергії була пов'язана з рухом у напрямі до підкладки). Атоми, які були відзеркалені від підкладки, або вирвані з підкладки, переміщувалися в площину, розташовану вище за площину з атомамі, 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, яка здатна мати дозвіл кроку в один ангстрем у будь-якій області моделі з координатами атомів, обраних із збережених файлів (яскравість зображень атомів, розташованих позаду вибраного перетину, залежить від їх відстані до перетину). Тому, центри кристалізації, які виникають в осаджених рідких краплях, могли бути визначені візуально; їх структура була досліджена на графіках парних радіальних функцій (LRPDF), обчислених цією ж програмою. Знаючи розташування центрів кристалізації, вивчали 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, весь об'єм при розгляді був розбитий на кубічні комірки (розміром l=0.5 або 0.7 нм). Переміщаючи курсор на зображення атома (для перетину, в якому зображення найяскравіше), порядковий номер і координати маленької комірки записувалися в інформаційних вікнах. Це дозволило досліджувати оточення конкретних атомів або визначити LRPDF.

Як було відмічено раніше, тільки великий потік атомів може розглядатися в даний час; ми розглядали потоки від 500 до 3000 атомов/($a^2 \cdot c$) для підкладки NaCl (число атомів на область в одне атомне місце за секунду). Це відповідає приблизно ~(0,4 - 2,3)·10²⁰ ат/см²·мин. У разі підкладки NaCl зіткнення осаджуючогося атома з підкладкою - майже пружне, і велика частина атомів відбивається від поверхні. Падаючі атоми прискорюються при наближенні до поверхні підкладки силами тяжіння. Тому, ті атоми, які стали адсорбованими (адатоми), мають достатньо великі швидкості переміщення на поверхні і тривалість їх життя в адсорбованому стані доситьвелика. Траєкторії руху адсорбованих атомів складні; їх відстані від усередненої плоскої поверхні змінюється весь час.

При потоках, менших ніж 1000 атомів/(a^2 с), ми зазвичай бачимо один адатомом, рідко два. Щоб збільшити середню тривалість життя адатомов, вводилася кристалічна сходинка в початкові умови для підкладки (Рис. 3.1).

Тоді, ми могли визначити час осадження для існуючого типу атомної конденсації, коли співвідношення між осадженими і ревипарованими атомами почало зростати. Після цього стало можливим визначити залежність часу очікування від енергії (температури T_{dep}) осаджуючихся атомів і від інтенсивності їх потоку.Зародки, менші ніж 4 атоми часто розпадалися.



Рис.3.1. Осадження атомів Ni на підкладку NaCl. T_{at} =5000 K; $T_{подл}$ =300 K; I=1721 ат./(a^2 c), час осадження: а) t=40; b) t=128 і з) t=168 пс; атоми Ni світліші

На рис. 3.2 показано час очікування (t_W) для появи такої групи з 4 атомів, яка стає центром, що далі росте.



Рис. 3.2. Час очікування (t_W) для виникнення першої групи з 4 осаджених атомів: \bullet - потік I= 860 ат./(a^2 c); \blacksquare – I= 1720 ат./(a^2 c); \blacktriangle - I= 2580 ат./(a^2 c)

Зростання центру конденсації показано на рис. 3.3. Більшість адсорбованих атомів приєднуються до центрів, коли ті стають достатньо великими. Порівняно велика крапля (рис. 3.3,с) знаходиться в рідкому стані, оскільки вона часто деформується із-за безладного коливання поверхні підкладки в результаті ударів осаджуючихся атомів. Щоб визначити, яким буде розмір краплі, в якому виникає кристалічний зародок, необхідно було виключити потік або задати його дуже малим відповідно до експериментальних умов.



Рис. 3.3. Зростання центрів конденсації: *T*_{ar}=5000 K, *I*=1720 ат./(*a*²c); для часу: а) *t*=0.295; b) *t*=0.530; c) *t*=0.820 нс, атоми Ni світліші

У такий спосіб досліджували достатньо великі краплі. Окрім цього змінювали взаємодію атомів Ni з атомами Na i Cl (шляхом збільшення або зменшення в 2 рази), щоб досліджувати рівноважну форму центрів, що конденсуются при різній енергії адсорбції. Дослідження перетинів крапель, показані на рис. 3.4, "a" i "c", підтверджують утворення центрів кристалізації в їх центральній частині.



Рис. 3.4. Форми центрів конденсації при різних взаємодіях атомів нікелю. T_{ar} =5000 K, *I*=1720 ат./(a^2 c); для часу: а) t=2.295 нс, b) 800 нс; та с) 800 нс при меншому потоці (I=17.2 ат./(a^2 c); атоми Ni світліші

Час очікування виникнення кристалічного зародка залежить від форми краплі. Помітно, що кристалічний зародок, який сформувався в краплі з 360 атомами (рис. 3.4,с), менший ніж за 170 пс після зупинки напилення. Тоді, як у

великих краплях з 670 атомів, таких як на рис. 3.4,b, час очікування для виникнення кристалічного зародка складає приблизно 260 пс.

Таким чином, у разі осадження Ni на підкладку NaCl спостерігається острівцевий механізм Folmer-Veber, що співпадає з експериментальними роботами для багатьох металів, осаджених на галоїдах. Абсолютно інший механізм конденсації спостерігається у разі осадження атомів Ni на підкладку Fe. На рис. 3.5 показані осаджені плівки Ni з різною кінетичною енергією. Тут більшість атомів Ni займають стаціонарні положення відразу або після невеликої дифузії на поверхні. Більшість осаджуючихся атомів залишаються на Feпідкладці.

При високій кінетичній енергії (рис. 3.5,b) температура 150000 К відповідає енергії приблизно ~13 eB) приблизно 6% від загальної кількості осаджуючихся атомів відбиваються від поверхні. Існують і такі атоми Fe, які відбиваються з підкладки (співвідношення відзеркалених і відбитих атомів складає в середньому 10 до 1).



Рис. 3.5 Осадження плівок Ni на підкладку Fe, I=1720 ат./(a^2 c); t=18000 пc: а) - $T_{ar}=10000$ K, b) - область плівки при, $T_{ar}=150000$ K ; атоми Fe світлі

Після того, як сформувався суцільний шар нікелю, частина відзеркалених атомів стає значно меншою. Атоми з енергією 10000 К рідко відбиваються від поверхні навіть на початку. На рис. 3.5(а), показано перетин нікелевої плівки при осадженні атомів нікелю з невисокою енергією (10000 К). Як можна бачи-

ти, зовнішня верхня поверхня плівки хвиляста; різниця у висоті складає 1-3 шара.

Із самого початку напилений нікель зберігає ОЦК структуру; після осадження 5-6 шарів з'являється ГЦК атомна структура. Проте, не зафіксовано формування зародка ГЦК фази. Структура змінюється поступово. Навіть у порівняно товстій плівці структура областей зовні нагадує спотворену структуру ОЦК. При цьому, g(r) - локальна парна функція розподілу (RPDF) однозначно відповідає ГЦК структурі. На рис. 3.6 наведені три RPDF, які отримані для області з радіусом 7.5 нм для 15 центральних атомів, розміщених в а) 3, b) 7 і с) 16 шарах від нерухомих атомів.



Рис. 3.6. Локальна парна функція розподілу, яка отримана для різного числа шарів плівки Ni на підкладці Fe. *I*=1720 ат./(a^2 c); *t*=18000 пc; T_{ar} = 10000 K, для числа шарів: a) n=3; b) n=7; c) n=16

Перша з них (рис. 3.6,а) відповідає ОЦК структурі; друга LRPDF (Рис. 3.6,b)- проміжна між ОЦК (рис. 3.6,а) і ГЦК (рис. 3.6,с) структурами.

У разі високої температури осаджуючихся атомів (150000 К) ~6% з них відбивається від металевої поверхні. Практично всі атоми нікелю з більш маленькою енергією (10000 К) приєднуються до поверхні Fe- підкладки. Неперервна плівка нікелю формується після осадження такого числа атомів, який відповідає ~3-4 повним шарам. У товстих плівках поверхня має хвилястий вигляд з товщиною в 2-3 шари. Таким чином, результати чисельного експерименту підтверджують теоретичні точки зору для різних механізмів осадження на різні підкладки: острівцевий (Folmer-Veber) у разі NaCl підкладки (з'єднання галоїду), і пошаровий механізм (Франка і Ван-дер-Мерве) у разі металевої підкладки. Пряме моделювання надає додаткову інформацію щодо деталей цих процесів і більш повну інформацію про структуру перших шарів і процес кристалізації.

3.2. Структура, властивості і термічна стабільність плівок Ni, Mn і Bi

Дослідження структури, властивості і термічної стабільністі плівок Ni, Mn і Вi, які приведені у дісертаційної роботі висвітлені у [181, 198]. В літературі останніх років обговорюється безліч проблем, вирішити які намагаються за допомогою отримання плівок методом іонно-плазмового напилення [199]. При цьому досліджуються різні плівки і різноманітні області їх використання. Важливою перевагою методу трьохелектродного іонно-плазмового напилення (IПР) є те, що навіть у відсутності магнітного поля плазма може бути створена при достатньо низькому тиску газу. З однаковим успіхом можуть бути розпилені метали з різними властивостями. Розпилення матеріалу відбувається лише тоді, коли на мішень подається напруга, і воно відразу ж припиняється після виключення її. Адгезія плівки, отриманої іонно-плазмовим методом, дуже висока, що пояснюється високою енергією розпилених атомів, що потрапляють на підкладку [123].

Зміна умов напилення плівок іонно-плазмовим методом дозволяє в широких межах змінювати структуру цих плівок і спостерігати властивості, які не характерні для масивних зразків.

Трьохелектродна система з термоемісійним катодом надає можливість змінювати енергію розпилених атомів за рахунок зміни енергії і інтенсивності потоку іонів інертного газу, прискорених в темному просторі високовольтного зонда. При цьому зміна густини іонного струму визначається електронною температурою плазми (T_e), густиною іонів плазми (n_i), які в трьохелектродній системі змінюються за рахунок струму основного розряду (I_A), напруги висо-

ковольтного зонда ($U_{\rm M}$) і тиску робочого газу (P) [171]. $T_{\rm e}$ можна оцінити за значенням негативного потенціалу ($U_{\rm cr}$) ізольованого електроду, який нескладно вимірювати при напиленні. Таким чиином., величини $I_{\rm A}$, $U_{\rm M}$, P, $T_{\rm e}$, ($U_{\rm cr}$) однозначно визначають густину іонного струму і енергію іонів [95, 171]. При зіткненні іона з матеріалом мішені виникає ланцюг зіткнень, у результаті яких імпульс і енергія іона розсіюваються у приповерхневої області, яка складається приблизно зі ~100 атомних шарів. В результаті з поверхні мішені вилітають атоми з енергією, яка складає велику частину від енергії іона і значно перевищує енергію випаровування речовини [200], яка досягає 0,2-0,4 еВ.

Відомо, що висока кінетична енергія осаджуючихся атомів дозволяє отримувати нерівноважні стани у плівках, що формуються [201]. Для збільшення енергії осаджуючихся атомів може використовуватися метод модернізованого іонно-плазмового розпилення з електростатичним прискорювачем іонів плазмоутворюючого газу (Ar) (МІПР) [173]. Було показано, що кінетична енергія осаджуючихся атомів з використанням методу МІПР може змінюватися від 100 до 200 еВ із зменшенням тиску плазмообразующего газу від 5,3 до 1,6 сПа [202].

Збільшення тиску плазмоутворюючого газу підвищує вірогідність перезарядження іонів Ar і знижує значення повної енергії. Кінетична енергія осаджуючихся атомів при тиску 12 сПа у цьому випадку складає ~20 еВ, якщо оцінювати згідно іззапропонованим раніше методом [202]. При звичайному іонно-плазмовому розпиленні (без електростатичного прискорювачеаіонів плазмоутворюючого газу) ця енергія не перевищує 3-5% від повної енергії іона і складає ~6 еВ [171, 202].

Ефективна швидкість охолодження при ІПР зв'язана із часом релаксації індивідуального атома на підкладці і теоретично оцінюється як 10¹²- 10¹⁴ К/с [178].

3.2.1. Результати рентгеноструктурного аналізу отриманих плівок Ni

Як один з об'єктів дослідження були обрані плівки, що отримані методом МІПР нікелю. Різке зростання інтересу до плівок і наночасток нікелю обумовлено їх магнітними, електрофізичними і каталітичними властивостями. Наноструктури з гексагональною щільновпакованою (ГЩУ) граткою спостерігалися в роботі [203] при гетероепітаксиальному зростанні Ni на поверхні MgO. Трансформація грат ГЩУ в гранецентровану кубічну (ГЦК) решітку за мартенситним механізмом відбувалася при збільшенні розміру областей когерентного розсіювання (ОКР) вище ~ 5 нм. Магнітні властивості наночасток Ni з ГЩУ і з ГЦК гратками, які отримані осадженням з розчинів, відповідали як парамагнітним, так і феромагнітним станам [204].

Мета роботи полягала у визначенні впливу енергії осаджуючихся атомів і швидкості напилення на структуру і фізичні властивості плівок нікелю.

Для отримання плівок нікелю був застосований МІПР у вакуумі набірних мішеней [173]. У табл. 3.1 наведені умови нерівноважного осадження плівок Ni при описаному методі розпилення.

Осадження плівок проводилося в ідентичних умовах підкладки з сіталлу і на свіжі відколи монокристалів NaCl. Плівки, осаджені на NaCl, відділялися розчиненням солі у дистильованій воді і використовувалися для досліджень фазового складу методами PCA і TEM. Фізичні властивості і термічна стійкість досліджувалися на плівках, осаджених на підкладки з сіталлу. Поверхневий електроопір плівок вимірювався чотирьохзондським методом при неперервному нагріві у вакуумі ~13 мПа. Фазовий склад у вихідному (свіжонапиленому) стані і після нагрівів досліджувався методом рентгенофазового аналізу із застосуванням камери Дебая у фільтрованому Со-випромінюванні. Коерцитівна сила плівок H_C досліджувалася за допомогою вібромагнітометра у максимальному полі 0,3 Тл при розташуванні його паралельно і перпендикулярно поверхні плівки. Розрахунок енергії активації початку структурних перетворень проводився методом Кісінжера [179].

	Ni1	Ni2	Ni3	Ni4	Ni5	Ni6	Ni7
<i>U</i> , (кВ)	-2	-2	-2	-2	-2	-2	-2
I_A , (A)	2	0.8	0.8	1	1	2	0.8
P_{Ar} (мПа)	53	16	16	120	53	53	16
<i>φ</i> , (eB)	100	200	200	20	100	100	200
<i>t_{нап}</i> , (хв.)	24	24	28	13	24	18	30
<i>d</i> , (нм)	200	115	140	79	103	158	139
η, (пм/с)	140	80	80	101	72	147	77

Таблиця 3.1. Умови осадження плівок нікелю

Де: U - напруга на мішені (високовольтному зонді); I_A , -анодний струм розряду; P_{Ar} - тиск плазмоутворюючого газа(Ar); t_{han} - час напилення; d - товщина плівок; η - швидкість осадження; φ - оцінена кінетична енергія осідаючих атомів.

На рис. 3.7 наведено характерні рентгенограма, електронограмма і мікрофотографія плівки Ni у свіжонапиленому стані і рентгенограма її після термообробки.

Аналіз рентгенограм і електроннограмм цих зразків дає можливість побачити, що в свіжонапилених плівках, отриманих при низькій енергії розпилених атомів (~ 20 еВ) і малої швидкості осадження (~ 100 пм/с), формується суміш з дисперсних ГЦК α -Ni (L = 5 нм), слідів ГЩУ β -Ni (L = 9 нм) і оксиду NiO.

Розмір (L) області когерентного розсіяння (ОКР) оцінювався за формулою Селякова-Шеррера. Збільшення енергії розпилених атомів шляхом зниження тиску плазмоутворюючого газу з 120 до 16-53 мПа призводить до утворення у свіжонапилених плівках вже суміші ГЦК нікелю і слідів NiO. Крім того, майже двократне збільшення швидкості напилення супроводжується збільшенням розмірів ОКР майже на ~20% (до 6 нм). Нагрів плівок Ni з сумішшю ГЦК і ГЩУ фаз призводить до перетворення ГЩУ- Ni у ГЦК (рис 3.7,б).



Рис. 3.7. Фазовий склад плівки Ni4 (табл.3.1): а) фотометрована рентгенограма у початковому стані; б) після відпалу при 873 К протягом 5 хв., в) фотометрована електронограма у початковому стані, г) мікроструктура плівки у початковому стані

На рис. 3.8 наведені характерні залежності електроопору плівок Ni від нагріву і температурні інтервали структурних змін.

З рис. 3.7,6 і рис. 3.8 можна побачити, що нагрів плівок Ni із структурою суміші ГЦК і ГЩУ фаз до 573-593 К призводить до перетворення ГЩУ фази в ГЦК. Свіжонапилені плівки із структурою ГЦК Ni зазнають структурних змін при нагріві вище 693-723 К. Ці зміни зв'язані, вірогідно, з процесами рекристалізації. Після нагрівів розміри ОКР для ГЦК Ni збільшуються майже у 2 рази.



Рис. 3.8. Залежність електроопору плівок від температури нагріву: 1) Ni5 із структурою ГЦК 2) Ni4 із структурою суміші ГЦК і ГЩУ фаз

Енергія активації структурного перетворення (E_A), розрахована по методу Кисенжера, у разі розпаду ГЩУ Ni перевищує E_A початку процесів рекристалізації майже у три рази і складає ~21000 К (~261 кДж/моль). Крім того, підвищення швидкості осадження призводить до збільшення енергії активації початку процесів рекристалізації (з 5000 до 12000 К) і свідчить про утворення більш стабільної структури у плівках.

На рис. 3.9 представлена характерна крива розмагнічування для плівки Ni6 у свіжонапиленому стані.

Аналіз кривих розмагнічування плівок нікелю показує анізотропію магнітних властивостей. Гістерезис намагнічування реєструється тільки в полі, паралельному плівці ГЦК Ni. При цьому коерцитівна сила не перевищує ~200 А/м. У плівках Ni4 із структурою суміші ГЦК і ГЩУ фаз у свіжонапиленому стані гістерезис магнітних властивостей не реєструвався при будь-якій орієнтації поля.

Низьку коерцитівну силу, близько 0,2 кА/м, у вихідних плівках можна пояснити відсутністю суто доменної структури, оскільки, наприклад, мініма-

льні розміри доменів для плівок заліза за теоретичними розрахунками в середньому повинні складати - 50 нм [205], у нашому випадку розмір ОКР в початкових плівках не перевищує 5-10 нм.



Рис. 3.9. Крива намагнічування - розмагнічування свіжонапиленої плівки Ni6

3.2.2. Результати РСА отриманих плівок Mn і Ві

Результати РСА отриманих плівок Мп і Ві у початковому і т.о. станах приведені у табл. 3.2.

Таблиця 3.2. Фазовий склад свіжонапилених і термообработанних плівок

Склад,	Фазовий склад плівок				
(ат.%)	Температу-	Початковий стан	Після термообробки		
	ра відпалу				
Mn	723 K	β-Mn (<i>L</i> =7.4 нм)	β-Mn (<i>L</i> =10.5 нм)		
		(а=0.688 нм)	(<i>a</i> =0.69 нм) +МпО		
Bi		rhomb Bi (<i>L</i> =6.5 нм)	rhomb Bi (L=8 нм)		
	653 K	(а=0.4552 нм; с=11.83	(<i>а</i> =0.4515 нм; с=11.99 нм) +		
		нм) + cubic $Bi + Bi_2O_3$	Bi ₂ O ₃		

де: romb Bi – рівноважна ромбоедрична фаза Bi, cubic Bi – нерівноважна кубічна фаза Bi, *L* – розмір ОКР. Для вивчення особливостей структуроутворення проводили дослідження свіжонапилених і термооброблених плівок з різною товщиною, отриманих за різних умов осадження, наприклад при зменшеному тиску плазмоутворюючо-го газу (зі 120 до 16 мПа), що підвищувало енергію осаджуваних атомів.

Термообробка плівок при температурі ~ 650 К призводить до розпаду кубічного Ві і переходу його до рівноважного стану. Одночасно відбувається підвищення розмірів ОКР ромбоедричного Ві до L ~ 8 нм.



Рис. 3.10. Результати РСА і ТЕМ плівок Ві: а) структура плівки свіжонапиленого Ві; б) рентгенограмма Ві у вихідному і термообробленому станах (* - рівноважна фаза ромбоедричного Ві; + - нерівноважна кубічна фаза Ві; о – Ві₂О₃)

Термічна стабільність плівок досліджувалася за допомогою запису зміни електроопору плівок від температури нагріву у вакуумі при постійній швидкості нагріву. Всі отримані криві температурні залежності характеризуються наявністю характерних ділянок. Так, для плівок Mn, отриманих метом МІПР (ріс.3.11), перша ділянка (від 295 К до 600 К) характеризується оборотною зміною опору. Це свідчить про те, що в даному інтервалі температур ніяких фазових змін не відбувається, і структура зразка залишається стабільною. Друга ділянка характеризується необоротним зменшенням опору в інтервалі тем-
ператур від 620 К до 700 К, що свідчить про структурні перетворення, які пов'язані за результатами РСА з процесами рекристалізації. При температурі ~ 800 К зразок піддається сильному окисленню. Третя ділянка характеризується оборотною зміною опору при охолоджуванні від 770 К до 295 К.



Рис. 3.11. Залежність електроопору плівок Мп від температури нагріву

Поведінка електроопору при нагріві і охолоджуванні плівок Ві, отриманих метом МІПР, має характерні відмінності від описаних вище ділянок. При температурі ~ 560-590 К відбувається фазове перетворення, пов'язане з плавленням Ві, що виявляється у відносно різкому зниженні опору. Визначена температура плавлення для плівкового Ві менша за температуру плавлення масивних зразків приблизно на 60 К. При подальшому охолодженні зразка до ~440-460 К відбувається практично миттєве збільшення опору (приблизно у 2-2.5 рази), що пояснюється кристалізацією Ві. Характерна залежність електроопору плівок від температури нагріву приведена на рис. 3.12.

В результаті досліджень зсуву температури початку фазових перетворень із збільшенням швидкості нагріву плівок, проведено розрахунок енергії активації структурних змін (E_A) методом Киссенжера. Для плівок Mn і Bi, отриманих методом МІПР, енергія активації складає $E_A \sim 5 \times 10^3$ K і $E_A \sim 8,5 \times 10^3$ K (62 та 106 кДж/моль), відповідно.



Рис. 3.12. Залежність електроопору плівок Ві від температури нагріву

Аналіз кривих розмагнічування плівок чистого Mn не показав прояв властивостей гістерезису, як в паралельному, так і перпендикулярному магнітних полях. У плівках Bi, на відміну від масивних зразків, виявляються властивості гістерезису, що може бути пояснене утворенням суміші рівноважного ромбоедричного, метастабільного ОЦК вісмуту і оксиду Bi_2O_3 , яка сприяє появі магнітного гістерезису, нехарактерного для діамагнітного матеріалу Bi. Це пов'язано з тим, що структура плівок МІПР- Bi складається з двох підграток (ромбоедричної і кубічної), які відповідають рівноважному і нерівноважному станам Bi, а також з оксиду α -Bi₂O₃: тобто магнітні моменти виявляються тут нескомпенсованими, що характерно для феррімагнетіков.

Висновки до розділу 3

1. З використанням розробленої програми для паралельного обчислення методом молекулярної динаміки візуалізовано і запропоновано механізм утворення тонких плівок у процесі кристалізації з парового стану і підтверджені 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. Отримана додаткова інформація щодо особливостей процесів осадження та структури перших шарів у процесі кристалізації з парового стану (короткочасове існування центрів конденсації у рідкому стані, виникнення кристалічних зародків у середині рідкого центра конденсації на протязі 170-260 пс та поступова зміна структури плівки при напиленні 5-6 шарів на металеву підкладку).

2. Вперше встановлено, що в отриманих методом МІПР плівках чистого вісмуту формується метастабільна ОЦК-модифікация, яка аналогічна фазі, що утворюється у чистому вісмуті під тиском 7.75 ГПа.

3. За допомогою PCA та дослідження магнітних властивостей плівок після МІПР Ві встановлено, що утворення суміші рівноважного ромбоедричного, метастабільного ОЦК вісмуту і оксиду α-Bi₂O₃ сприяє появі магнітного гістерезису, нехарактерного для діамагнітного матеріалу Bi.

4. Встановлено зменшення на ~60 К температури плавлення для плівок, отриманих методом МІПР мішені Ві, внаслідок утворення суміші рівноважного ромбоедричного, метастабільного ОЦК вісмуту і оксиду Ві₂O₃.

5. Показано, що при іонно-плазмовому напиленні плівок чистого Mn в свіжонапиленому стані формується метастабільна нанокристалічна фаза β-Mn з розміром області когерентного розсіювання близько 7,4 нм.

6. Встановлено, що в плівках нікелю, отриманих при низьких значеннях енергії розпилених атомів і швидкості напилення. утворюється суміш фаз Ni: з ГЦК граткою, слідів нікелю з ГЩУ граткою і оксиду нікелю NiO. У плівках,

отриманих при нижчому тиску плазмоутворюючого газу, що приводить дао підвищення енергії розпилених атомів, утворюється суміш фаз ГЦК нікелю і оксиду NiO.

7. Показано, що розмір області когерентного розсіяння в плівках Ni зростає на 20% при збільшенні швидкості напилення майже в два рази.

8. Плівки нікелю з ГЦК структурою при нагріві до температури 623-723 К зазнають структурних змін, пов'язаних з процесами рекристалізацій. В результаті такого перетворення розмір ОКР ГЦК нікелю зростає майже у два рази.

9. Збільшення швидкості напилення нікелю призводить до підвищення енергії активації почтку рекристалізації.

10. Плівки нікелю виявляють властивості гістерезису тільки у магнітному полі, паралельному плівці, що свідчить про анізотропію плівок нікелю.

РОЗДІЛ 4

КРИСТАЛІЗАЦІЯ СИЛЬНО ПЕРЕСИЧЕНИХ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ І МЕТАСТАБІЛЬНИХ ФАЗ У СПЛАВАХ ПЕРЕХІДНИЙ МЕТАЛ-МЕТАЛОЇД

Отримання нових метастабільних станів: сильнопересиченних твердих розчинів (СПТР), метастабільних кристалічних, мікрокристалічних і аморфних фаз у високовуглецевих системах "перехідний метал-вуглець (ПМ-С)" викликає значний науковий і практичний інтерес, пов'язаний, частково, з можливістю використання цих матеріалів в плівковій технології і в мікроелектроніці завдяки покращеним в них фізичним характеристикам внаслідок виникненню в структурі швидкоохолоджених сплавів низки проміжних, метастабільних карбідів [205-208]. У промислових умовах при отриманні виливок із сплавів ПМ-С замість стабільної вуглецевої фази часто формуються метастабільні карбіди. Це пов'язано з тим, що для їх кристалізації потрібні незначні переохолодження розплаву відносно лінії евтектичної горизонталі рівноважної діаграми стану [15], тому в результаті незначної відмінності в складах карбідів і початкового розплаву кінетично вигідніше є кристалізація карбідів.

Мета дослідження систем ПМ-С полягає у встановленні механізмів і закономірностей формування і термічної стійкості аморфних і мікрокристалічних фаз у високовуглецевих плівках систем Co-C, Fe-C, Ni-C, а також у дослідженні в них фізичних властивостей: електроопору, ТКО і магнітних характеристик. В якості ефективного методу високошвидкісного охолодження матеріалів з пароподібного стану використовувався модернізований $(\Gamma\Pi C)$ метод трьохелектродного іонноплазмового розпилення (МІПР) набірних мішеней на установці УРМ-3.279.014 [173]. В процесі формування плівок у методі МІПР ефективні швидкості енергетичної релаксації при конденсації атомів з пароподібного стану при різних режимах осадження відповідають за різними теоретичними оцінками 10¹²-10¹⁴ К/с, що на 5-7 порядків перевищують максимальні швидкості охолодження зразків, які можна отримати при ГРС [178]. У процесі ГПС для рентгеноструктурних досліджень фазового складу отриманих зразків одночасно і в ідентичних умовах проводилося також напилення їх на свіжий скол монокристалу солі NaCl. Напилені плівки (товщиною 8-10 нм) після розчинення солі використовували для наступного дослідження методом трансмісіної електронної мікроскопії (ТЕМ).

Досліджувалися плівки наступних складів (ат.%) Fe-(20, 31, 55, 69, 84 %C), Co-(5, 11, 18, 26, 52 .%C), Ni-(7.0; 13.0, 15.0; 18, 20, 24.1; 34.6; 61.4 %C). Вибір сплавів був обумовлен подібністю діаграм стану.

4.1. Система Fe-С

Дослідженням бінарних сплавів системи Fe-C присвячено багато робіт як у вітчизняній, так і в зарубіжній літературі. Але, як правило, в них при використанні традиційних методів отримання досліджується в основному інтервал концентрацій до 25 ат.% вуглецю. Разом з тим дуже цікавим в науковому і експериментальному планах виглядає можливість розширення діапазону концентрацій за вуглецем до 80-90 ат.% з метою отримання і дослідження в сплавах Fe-C нових метастабільних станів, включаючи нові кристалічні, аморфні і нанокристалічні структури.

Раніше в залізовуглецевих сплавах (Fe-20 ат.% C), що піддавалися гартуванню з розплаву (ГРС) методами splat-охолодження, а також в процесі отримання литого мікродроту в скляній ізоляції (метод Улитовского-Тейлора), залежно від режимів і складів сплавів були отримані, відповідно, кристалічна метастабільна фаза з гексагональною щільноупакованою решіткою (ε -фаза) і аморфна фаза [206, 207]. Першу виявляли також в чистому залізі при твердінні в умовах високого зовнішнього тиску. У роботах [207, 209, 210] за допомогою імпульсно-плазмового розпилення з лазерним підпалом було показано, що структура плівок системи Fe-C з високим (20-40 ат.%) вмістом вуглецю виявляє собою неврегульований пересичений твердий розчин вуглецю в нанокристалічній фазі (НФ) з ОЦК-решіткою заліза. У вказаних плівках Fe-C були досліджені електричні і магнітні властивості, процеси фазових перетворень під час переходу плівок до рівноважного стану.

Особливий інтерес у зв'язку з цим представляють сплави, в яких кількість атомів вуглецю дорівнює або перевищує кількість атомів заліза, оскільки це може дати додаткову інформацію щодо ближнього порядку в розташуванні атомів в аморфних і нанокристалічних фазах Fe-C та впливу ближнього порядку на особливості процесів кристалізацій.

Досліджувані плівки Fe-C отримували методом МІПР мозаїчних мішеней із застосуванням оригінального прискорювача іонів робочого газу (аргону) [173]. Температура підкладок, на які проводилося напилення, відповідала приблизно кімнатній температурі. Застосування оригінального прискорювача іонів робочого газу призводить до збільшення кінетичної енергії розпилених атомів з мозаїчної мішені, сприяє ефективному перемішуванню їх з утворенням на підкладці нових метастабільних структур.

Метод МІПР дає можливість у широких концентраційних інтервалах вперше зафіксувати у сплавах Fe-C нові метастабільні стани, у тому числі і в сплавах, для яких при ГРС вони не спостерігалися [211].

Згідно з результатами рентгеноструктурного аналізу (РСА) в свіжонапилених плівках з 20...31 ат.%С (табл. 4.1) формується суміш з двох некристалічних фаз: аморфної фази (АФ-1) і аморфного вуглецю (АФ-2), перші дифузні максимуми яких знаходяться, відповідно, під кутами віддзеркалення 25,2 і 16,5 градусів в кобальтовому випромінюванні. Оскільки при відпалі спочатку на місці дифузного максимуму ("гало") під кутом 25.2⁰, з'являються рентгенівські лінії, що відносяться до проміжної фази з ГЩУ-решіткою (Fe_{2-X}C_X), слушно припустити, що зафіксовані при МППР кластери у початковій фазі АФ-1 також мають близьку до ГЩУорієнтацию на базі атомів заліза. Оцінені за формулою Селякова-Шерера ($L=0,94\lambda/\beta cos\theta$, де λ,β,θ - відповідно довжина хвилі рентгенівського випромінювання, інтегральна ширина і кутове положення першого дифузного максимуму) розміри областей когерентного розсіяння (ОКР) цієї фази становлять $L\approx2,5...2,8$ нм. Це дозволяє стверджувати, що в умовах нерівноважного осадження з пари у сплавах з 20-31 ат.% С формується рентгеноаморфна структура.

При подальшому збільшенні змісту вуглецю в плівках спостерігається зменшення розмірів ОКР до 1,5 нм, що свідчить про утворення в осаджених плівках із вмістом 55% вуглецю структури, більш відповідній суто аморфній фазі (АФ). Природньо, подібне поділення некристалічних структур носить у спецлітературі з даної проблеми умовний характер, оскільки навіть в процесі надвисоких швидкостей охолодження в структурі загартованих зразків повинні формуватися квазізародки майбутніх нанокристалів.

Сплав,	R _s ,	Вихідний стан	Термооброблений стан		
ат.%	Ом/кв		573К	773К	903К
Fe-20%C	17	АФ-1	АФ-1	α'-Fe+Fe ₃ C	α-Fe+Fe ₃ C
Fe-31%C	25	АФ-1+АФ-2	Fe _{2-X} C _X	α'-Fe+Fe ₃ C	α-Fe+Fe ₃ C
Fe-55%C	110	ΑΦ+ΑΦ-2	$Fe_{2-X}C_X+A\Phi-2$	α'-Fe+Fe ₃ C	α-Fe+Fe ₃ C
Fe-69%C	2500	$Fe_{2-X}C_X+A\Phi-2$	α´-Fe+Fe ₃ C+C	α'-Fe+Fe ₃ C+C	α-Fe+Fe ₃ C+C
Fe-84%C	40000	$Fe_{2-X}C_X+A\Phi-2$	α´-Fe+Fe ₃ C+C	α'-Fe+Fe ₃ C+C	α-Fe+Fe ₃ C+C

Таблиця 4.1. Результати рентгенофазового аналізу

Примітка: АФ-1 - рентгеноаморфна фаза на базі з'єднання $Fe_{2-X}C_X$; АФ-2 - рентгеноаморфна фаза на базі вільного вуглецю; АФ - аморфна фаза; R_S – опір плівкі; α' -Fe - пересичений вуглецем твердий розчин на основі ОЦК-заліза.

На користь утворення саме аморфної структури (АФ) з ОКР~1,5 нм свідчить наступне. У процесі ізохрональних відпалів аморфних плівок на дифузному "гало" боку менших за даними РСА кутів розсіяння з'являються порівняно широкі лінії кристалічної метастабільної фази Fe_{2-x}C_x із збільшеними у порівнянні з отриманими ГРС-методом (a=0,2635 нм, c=0,4283 нм, $c/a \approx 1,63$) періодами ГЩУ-решітки. Залежно від вмісту в сплаві вуглецю періоди ГЩУ-решітки змінюються у межах *a*=0,2810...0,2871 нм, *c*=0,4371...0,4474 нм, (*c/a*=1,56). Кристалографічна можливість утворення саме ГЩУ-фази на базі атомів заліза в плівках Fe-C побічно підтверджується величиною об'єму елементарної комірки, що доводиться на атом заліза, який залежно від вмісту вуглецю складає 0,015...0,016 нм³/атом Fe. Отримане значення питомого об'єму достатнє близько наближається до теоретичної прямої подібні об'єми елементів - заліза Вегарда, сполучає для чистих ЩО (0,0114 нм³/атом Fe) і гексагонального вуглецю (0,0203 нм³/атом C) [212], що може свідчити про задовільну коректність виконаних розрахунків. Разом з тим, обчислений об'єм на атом заліза у фазі Fe_{2-x}C_x в середньому на 15-20% перевищує ідентичний параметр, який фіксується у ГРС-сплавах системи Fe-C.

Отримані значення періодів ГЩУ-решітки дозволяють припустити, що в процесі відпалу на ранніх стадіях розпаду АФ в структурі плівок формуються нанокристали метастабільної фази Fe_{2-x}C_x із змінним за вуглецем складом. При товщині напилених плівок 40...45 нм з розмірами ОКР - 2-3 нм (табл.4.1) крім високих швидкостей охолодження істотний внесок в здатність формування вкрай метастабільних фаз при нерівноважній конденсації вносить Лапласов тиск на частинку, який в умовах механізму кристалізації за типом "пара-рідина-тверда фаза" (ПРТ), що має місце в застосованому нами методі МІПР, за оцінками складає ~10⁵ атм [96]. Такий тиск є цілком достатнім для того, щоб в напилених плівках, особливо при зменшенні їх товщини, полегшувалося формування саме фаз високого тиску, до яких відноситься і ГЩУ-модіфікация заліза [96]. Спостерігаєма зміна періодів решітки метастабільної ГЩУ-фази в плівках можна пов'язати з утворенням залежно від складу і умов напилення твердих розчинів на основі ГЩУ-фази з різним ступенем насиченості вуглецем. Із зростанням температур відпалу ступінь насиченості цієї фази вуглецем монотонно знижується. Аналогічно змінюються і періоди ОЦКтвердого розчину на базі заліза при температурах відпалу 773 К і 903 К залежно від вмісту вуглецю, відповідно, до а=0,2873 нм и а=0,2870 нм. У рівноважному стані після термообробки при 973 К в структурі відпалених плівок Fe-C залежно від вмісту в них вуглецю присутні або суміш фаз ОЦК-Fe (*a*=0,2867 нм) +цементит (Fe₃C), або суміш ОЦК-Fe (a=0,2867 нм)+ Fe₃C+вільний вуглець, частково у вигляді вуглецевих кластерів. Таким чином, перехід аморфної фази до рівноважного стану відбувається крізь стадію утворення і подальшого розпаду метастабільної ГЩУ-фази змінного за вуглецем складом, що узгоджується з відомим термодинамічним правилом ступенів Оствальда переходу фаз з різним ступенем метастабільності до рівноважного стану. Формування некристалічної структури у вихідних високовуглецевих плівках Fe-C підтверджується і електронно-дифракційними картинами на просвіт (рис.4.1), на яких чітко фіксується перший розмитий дифузний максимум під малими кутами, при цьому максимальна його розмитість спостерігається для

плівок Fe+55ат.%С. Проте проведені електронно-мікроскопічні дослідження структури цієї ж аморфної плівки при збільшеннях (×200000) з одночасним залученням мікрорентгеноспектрального аналізу показали, що в структурі початкової плівки спостерігається суміш наступних фаз: на темному фоні навколишньої аморфної вуглецевої матриці розташовуються світлі острівці з різним ступенем потемніння. Ці утворення за даними PCA є нанокристалічними утвореннями (25-30 нм) метастабільної фази Fe_{2-x}C_x, які свідчать водночас про збільшення концентрації в цій фазі заліза у напрямі до центру цього світлого утворення (рис.4.2,а).



Рис. 4.1. Електронна дифракційна картина аморфної плівки Fe-55ат. %С



Рис. 4.2. Електронні мікрофотографії (× 200000) вуглецевої матриці свіжонапиленої плівки Fe-55ат.%C: а) аморфна вуглецева матриця з присутністю кластерів; б) "лабіринтова" структура залізовуглецевих метастабільних утворень у вихідний плівці (у верхній частині знімка показана розташована в центрі високовуглецевого утворення світла частинка закису заліза FeO)

Іноді на деяких електронно-мікроскопічних знімках у центрі нанокристалів фази $Fe_{2-x}C_x$ виявляються світліші частинки овальної форми, які відповідно до результатів мікрорентгенгоспектрального аналізу є нанокристалами закису заліза FeO розміром 5-10 нм з міжплощинними відстанями 0,2551 нм і 0,2122 нм (рис.4.2,б).

Їх утворення обумовлено взаємодією залишкового кисню в робочій камері з атомами заліза в процесі розпилення і нерівноважного осадження. У плані вивчення особливостей формування наноструктурних утворень викликає інтерес поява в деяких місцях вуглецевої аморфної матриці впорядкованих по структурі ділянок загальною протяжністю близько 10 нм (рис. 4.2,а). Відстань між паралельними смугами на вказаних ділянках складає приблизно 0,3 нм, що дозволяє віднести ці ділянки до впорядкованих вуглецевих кластерів. Проте для пояснення конкретного механізму і умов їх утворення необхідні додаткові ретельні експерименти.

Паралельно з методом РСА для дослідження термічної стійкості виникаючих метастабільних станів у напилених структурах паралельно були побудовані криві зміни електроопору при неперервному нагріві (швидкість нагріву 10 К/хв.) плівок у вакуумі (рис. 4.3-4.4).

Ідентичні перегини у сплавах (залежності1-2, рис. 4.3 і залежність1, рис. 4.4) на отриманих кривих опору при нагріві пов'язані з утворенням, як показав РСА, і подальшим розпадом виникаючих метастабільних фаз. Так, на першій стадії розпаду з матриці аморфної фази АФ-1 виділяються мікрокристали пересиченою вуглецем ГЩУ-фази із збільшеними періодами решітки. З приведених на рис.4.3-4.4 результатів можна зробити наступні висновки: 1) при вмісті вуглецю в плівках до 20ат.% термічна стабільність рентгеноаморфної фази знаходиться вище 600 К; 2) для плівки Fe-55ат.%C характерні вищий ступінь метастабільності і вища дисперсність структури; кристалізація аморфної фази починається вже при 370 К; 3) найменшою термічною стабільністю володіють плівки з 69 і 84ат.% С, в яких процеси розпаду метастабільної ГЩУ-фази на суміш фаз α '-Fe+Fe₃C починаються вже при 340 К.

Падіння надмірного електроопору в плівках з 69 і 84ат.% С після досягнення рівноважного стану складає аномально високу величину: відповідно 85 і 78% від

первинного значення у свіжонапиленому стані. Незначне падіння електроопору на початкових стадіях відпалу обумовлене проходженням природної структурної релаксації в отриманих аморфних і рентгеноаморфних плівках. Послідовність переходу нерівноважної суміші фаз до рівноважного стану у сплавах різного складу відображена в табл. 4.1.



Рис. 4.3. Залежність електроопору плівок від температури нагріву плівок Fe-C: 1 - Fe-20ат.%C; 2 - Fe-31ат.%C

Дослідження поведінки термічного коефіцієнту електроопору (ТКО) показало (рис. 4.3-4.4), що найбільш близьким до нуля (±10⁻⁶ K⁻¹) у широкому температурному інтервалі володіють плівки сплаву Fe-69at.% С, що пройшли термообробку при 903 К [213]. Зміна знаку ТКО при цій концентрації вуглецю свідчить про домінування ковалентного зв'язку між атомами над металевим зв'язком.

Дослідження магнітних характеристик високовуглецевих плівок Fe-C показало, що останні володіють достатньо високими магнітотвердимі властивостями.



Рис. 4.4. Залежність електроопору плівок від температури нагріву Fe-C: 1 - Fe-55%C; 2 - Fe-69%C; 3 - Fe-84%C

Так, в плівках з 69ат.% С відпал при 903 К призводить до найбільшого зростання коерцитівної сили (H_C) до 44 кА/м. Залежність величини H_C від температури відпалу для всіх плівок із змістом вуглецю більше 50ат.% має максимум (табл. 4.2). Спостерігається її зростання на декілька порядків при термообробці в порівнянні з H_C свіжонапилених плівок з подальшим спадом при вищих температурах обробки.

Сплав, ат.%	Свіжонапилений	683К	903К	973К
Fe-20% C	0,16 кА/м	0,48 кА/м	7,88 кА/м	9,95 кА/м
Fe-31%C	0,4 кА/м	0,88 кА/м	9,95 кА/м	12 кА/м
Fe-55%C	0,8 кА/м	4,9 кА/м	19,5 кА/м	11,5 кА/м
Fe-69%C	10 кА/м	21,9 кА/м	43,8 кА/м	21,9 кА/м
Fe-84%C	13,9 кА/м	15,3 кА/м	16 кА/м	8,12 кА/м

Таблиця 4.2. Залежність коерцитивної сили плівок Fe-C від режимів термообробки

Низьку коерцитивную силу (0,16-0,4 кА/м), високу прямокутність петлі гістерезису ($B_r/B_{max} = 0.98$) у вихідних плівках з концентрацією вуглецю до 31ат.% можна пояснити наявністю сильної взаємодії між наночастками (20-35 нм) Fe-C фази, не дивлячись на знижене значення обмінного енергетичного параметра. У початкових сплавах з нанокристалічними розмірами феромагнітних частинок до того ж відсутня дійсно доменна структура, оскільки, наприклад, мінімальні розміри доменів для плівок заліза за теоретичними розрахунками в середньому повинні складати - 50 нм [214].

До чинників, які сприяють зростанню величини коерцитівної сили в початкових плівках при збільшенні концентрації вуглецю, можна віднести наступні: підвищену анізотропію форми наночасток, яка нагадує в деякому роді «лабіринтову структуру», і змінний по вуглецю склад наночастки карбіду у бік підвищення змісту вуглецю від центру до периферії (рис. 4.2); високу в умовах крайньої нерівноважності процесу кристалізації ступінь дефектності в будові наночасток (в першу чергу, квазідислокацій), а також зростання величини питомого об'єму на атом заліза. У роботі [215] теоретично було показано, що магнітні властивості фаз заліза можуть визначатися величиною об'єму на атом (величина радіусу комірки Вігнера-Зейтца), причому із зростанням величини цього об'єму вище за 0,0123 нм³/атом заліза відбувається перехід до феромагнітного високоспинового стану ГЩУ-заліза. Оскільки отримані в роботі нанокристалічні плівки мають V_а=0,015-0,016 нм³/атом заліза і є розвпорядкованим пересиченим твердим розчином з ГЩУ-структурою, формування феромагнітного стану в них є закономірним.

Істотне підвищення величини коерцитівної сили при оптимальних термообробках і складах сплавів Fe-C (табл. 4.2) обумовлене також: 1) збільшенням розмірів вихідних нанокристалів (20-35 нм) до дійсно однодоменного стану. У тонких плівках утворення доменної структури енергетично невигідно, тому частинкам вигідно залишатися однодоменнимі, де вектор намагніченості повинен повертатися, як єдине ціле. Цей процес вимагає значних за величиною полів, оскільки при цьому необхідно подолати енергетичний максимум, відповідний напряму найбільшого перемагнічення. Анізотропія форми, що виникає при напиленні частинки, також призводить до виникнення додаткової енергії розмагнічування [214]; 2) крім того, зростанням величини вуглецевого градієнта в частинці за рахунок природнього прискореного дифузійного виходу атомів вуглецю з пригранічних областей феромагнітної частинки до вуглецевої матриці; 3) наявністю високої густини квазідислокацій у структурі феромагнітних доменів ОЦК-заліза, яка по наших оцінках складає $\approx 10^{12}$ см⁻²; 4) високим рівнем обмінної взаємодії доменів як між собою, так і у поєднанні з магнітожорсткимі частинками цементіту, що виникають у процесі термообробки та сприяють ефективному гальмуванню руху доменів при перемагніченні зразків; 5) додатковим впливом на процеси, які гальмують рух виниклих при термообробці феромагнітних доменів з пересиченого вуглецем ОЦК-заліза і цементіта за рахунок матриці з вільного вуглецю, що оточує їх.

Слід зазначити, що в процесі термообробки ступінь прямокутності петлі гістерезису (B_r/B_{max}) складає приблизно 0,75-0,8 для плівок з максимальними значеннями коерцитівної сили (рис. 4.5).



Рис. 4.5. Форма петлі гістерезису в плівках сплаву Fe-55 ат.%С в свіжонапиленому (1) і термообробленому при 773 К (2) стані

Падіння величини коерцитівної сили при температурах більш 973 К можна пояснити наступним: зменшенням форми анізотропії частинок, зниженням об-

мінної взаємодії за рахунок утворення рівноважної двофазної суміші ОЦК- залізо + цементіт, приблизно у рівному співвідношенні [207], в яких нижчі значення H_C відносяться вже до кристалів ОЦК-заліза.

Дешевизна компонентів (залізо і вуглець), які входять до складу плівок, у поєднанні з оптимальною термообробкою дозволяє рекомендувати ці високовуглецеві, корозійностійкі плівки використовувати в якості як ефективних плівкових магнітожорстких матеріалів, так і матеріалів для тонкоплівкових прецизійних резисторів, оскільки: 1) їх магнітні характеристики(H_C-23,9 кА/м) перевершують кращі промислові постійні магніти типу АЛНІ і АЛНИКО, що містять в своєму складі значну кількість дефіцитних і дорогих металів (нікель, кобальт, молібден); 2) широкі інтервали опору від десятків Ом/квадрат до кОм/квадрат у поєднанні з прецизійними значеннями величини ТКО і високою корозійною стійкістю. Тобто високовуглецеві плівки Fe-C можуть бути віднесені до перспективних матеріалів для мікроелектроніки і магнітотехникі і ефективно використовуватися в якості високоомних пасивних елементів мікросхем, магнітних носіїв пам'яті з підвищеною густиною. Додатковим резервом збільшення магнітожорстких характеристик високовуглецевих плівок Fe-C і підвищення в них густини магнітної пам'яті може стати технологія намагнічення доменів перпендикулярно площині плівки.

4.2. Система Со-С

Мета даної частини роботи полягала у вивченні особливостей формування і термічної стійкості аморфних і мікрокристалічних фаз у високовуглецевих плівках системи Со-С, а також у дослідженні деяких фізичних властивостей: електроопору, магнітних характеристик). Досліджувалися плівки сплавів Со-С наступних складів: Со- (5, 11, 18, 26, 52 ат.% С).

Аналіз даних РСА напилених плівок Со-С, результати якого наведено у табл. 4.3 і схематично показано на рис. 4.6, вказує на те, що в процесі ГПС формуються структурні стани, які істотно відмінні від тих, шо описуються рівноважною діаграмою стану [216]. Враховуючи, що сплави системи Со-С схильні до формування нерівноважних станів (зокрема, метастабільних карбідів) при прискореному

охолодженні розплаву [15], уявляється важним порівняти отримані в роботі результати з даними по фазовому складу і структурі тонких фольг, отриманих ГРС [217].

Склад, ат.% С	Фазовий склад свіжонапилених плівок	
5	СПТР (а=0.3570 нм)	
11	СПТР (а=0.3581 нм)+Со ₃ С	
18	НКФ (L=12 нм)	
26	РАФ (L=3.5 нм)	
52	Со ₂ С (а=0.2864 нм; b=0.4509 нм; c=0.4395 нм) +	
	вільний вуглець	

Таблиця 4.3. Фазовий склад загартованих з пари свіжонапилених плівок

Примітка: СПТР - сильнопересичений твердий розчин вуглецю у ГЦК - Со; НКФ і РАФ - нанокристалічна і рентгеноаморфна фази, відповідно.

Як показано у роботі [216], при охолодженні розплаву зі швидкостями 5·10⁶ К/с у сплавах Со-С із змістом вуглецю більше 6 ат.%, разом із СПТР на основі високотемпературної модифікації ГЦК β-Со, фіксується метастабільний карбід Со₃С з ромбічною решіткою (a = 0.4491 нм; b = 0.5144 нм; c = 0.6716 нм). За оцінками авторів цієї роботи гранична концентрація вуглецю у решітці β-Со в сплавах, отриманих ГРС, складає 5.9 ат.% (в умовах рівноваги ця концентрація при евтектичній температурі не перевищує 4.1 ат.%).

Утворення СПТР є одним з найбільш вивчених ефектів кристалізації розплавів з високими швидкостями охолодження, для напівкількісної інтерпретації якого успішно застосовується концепція метастабільних діаграм стану [15]. У рамках цієї концепції зміна насиченості твердих розчинів і зсув евтектичної точки із збільшенням швидкості охолодження розплаву (і, відповідно, підвищення переохолодження) можуть бути описані лінійними екстраполяціями ліній ліквідус і солідус в метастабільну переохолоджену область (рис. 4.6 а) згідно із принципом неперервності Курнакова.



Рис. 4.6. а) Діаграма стану сплавів Со-С: суцільні лінії - стабільна рівновага; пунктирні лінії - метастабільна рівновага після ГРС; штріхпунктірні лінії - метастабільна рівновага після ЗПС; б) діаграма виявлення метастабільних фаз після ЗПС

Використовуючи наведене вище значення концентрації СПТР у фольгах, отриманих ГРС, штриховими лініями на рис. 4.6 а представлена метастабільна діаграма, відповідна до швидкостей охолодження ~10⁷ К/с.

Як випливає з цієї діаграми, зниження температури метастабільної евтектики (β-Co+Co₃C) при максимальних швидкостях охолодження, які досягаються в методі

ГРС, складає ~130 К, а її склад зміщується до концентрації 21 ат.% С, а гранична насиченість твердого розчину досягає, як і в роботі[217], = 5.9 ат.% С.

Період решітки твердого розчину при цьому дорівнює а=0,3575 нм. Аналіз концентраційної залежності сталих решітки твердого розчину вуглецю у ГЦКрешіткі β -Co, проведений за даними роботи [217] і результатами представленої роботи, дає вираз a = 0.3544 нм +0.000515X (X-ат.% C). Відповідно до цього співвідношення вміст вуглецю в твердому розчині β -Co у напиленій плівці з 11 ат.% C (табл. 4.3) складає ~7,1 ат.%. В рамках концепції метастабільних діаграм стану це означає, що кристалізація при ГПС повинна відбуватися при більш вищому переохолодженні (~240 K), при якому концентрація метастабільної евтектики зрушується до концентрації ~ 28 ат.% C (штріх-пунктірні лінії на рис. 4.6 а).

Слід зазначити, що, не дивлячись на достатньо наближений характер побудованої діаграми метастабільної рівноваги, вона може бути використана, як основа для інтерпретації нерівноважних станів, отриманих у напилених плівках. Дійсно, як випливає з даних, приведених в табл. 4.3 і результатів електронно-мікроскопічних досліджень (рис. 4.7), у міру наближення складу сплаву до складу метастабільної евтектики структура істотно подрібнюється до практично "безструктурної" (рис. 4.7 в).

Оцінки розмірів L в структурі плівок з 18 і 26 ат.% вуглецю становлять відповідно 12 і 3.5 нм (табл. 4.3). Перше з цих значень характерне для нанокристалічних структур (НКФ), що отримуються в умовах істотного придушення зростання кристалів у процесі твердіння плівки.

На дифракційній картині плівки Co-26 ат.% (рис. 4.7) чітко спостерігаються два розмиті дифузні максимуми, що є типовим для аморфного стану. Розміри L в цій структурі достатньо малі (3.5 нм), однак вони майже в два рази вищі, ніж в стеклах метал-металоїд [15]. З огляду на те, що отримані в роботі дані структурних досліджень не дозволяють однозначно судити щодо природи неврегульованої фази, яка формується у напиленій плівці з 26 ат.% С, для її позначення був використаний термін "рентгеноаморфна фаза" (РАФ) [15].



Рис. 4.7. Електронно-мікроскопічні знімки свіжонапилених плівок Со-С (×15000): а) Со-5 ат.%С; б) Со-18 ат. %С; в) Со-26 ат. %С; г) електронограмма свіжонапиленої плівки Со- 26 ат.%С

Формування структур без дальнього кристалічного порядку у сплавах Со-С при ЗПС добре узгоджується з найбільш відомим критерієм "глибокої евтектики", який характеризує схильність розплавів до аморфізації [15]. Згідно цьому критерію, чим ближче температура початку кристалізації розплаву (в даному випадку метастабільної евтектики, $T''_{MЭ}$, на (рис. 4.6,а) до температури скловання, яка є плавною функцією складу, тим легше тут придушити процеси кристалізації.

У сплаві з концентрацією вуглецю, вище 33 ат.% (Со-52 ат.% С), замість формування карбіду Со₃С кінетично вигіднішою стає кристалізація іншого метастабільного карбіду Со₂С з ромбічною решіткою: a = 0.2864 нм; b = 0.4509 нм; c = 0.4395 нм і надмірного вуглецю. Слід зазначити, що періоди решітки карбіду Со₂С, отриманого методом ГПС, декілька відрізняються від періодів решітки цього ж карбіду, отриманого у процесі карбюрізациі кобальту в атмосфері вуглецю (a = 0.2897 нм; b = 0.4436 нм; c = 0.4364 нм) [174]. Цей факт, найімовірніше, свідчить про утворення в умовах наднерівноважної кристалізації твердого розчину віднімання (Co_{2-x}C_x), де деяка частина вуглецю присутня у структурі плівок у вільному вигляді (табл. 4.3).

Термічну стійкість і рівень метастабільних станів, що виникають при ГПС, в даної роботі оцінювали за зміною електроопору при нагріванні (рис. 4.8) по температурі початку структурних перетворень і за відношенням ($R_0 - R_t$)/ R_0 , де R_0 і R_t - опір плівки до і після відпалу, відповідно.



Рис. 4.8. Зміни відносного електроопору напилених плівок кобальт-вуглець при нагріві і подальшому охолоджуванні з швидкістю 10 К/хв: 1) Co-52 ат.%C; 2) Co-18 ат.%C; 3) Co-26 ат.% C

Показано, що найбільшою температурною стійкістю структури (~723 К) володіють плівки Со-С із вмістом вуглецю близько 50 ат.%, а найменшою - аморфні плівки Со-26 ат.%С (543 К). Проте рівень метастабільних структур, що утворюються при напиленні в плівках з різним вмістом вуглецю, є дуже високим і складає 0.7...0.8 від величини початкового опору.

Аналіз температурних залежностей електроопору також показав, що плівки із структурами без дальнього порядку володіють достатньо низьким позитивним $(3 \cdot 10^{-4} \dots 5 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1})$ температурним коефіцієнтом опору (ТКО). Відзначимо також, що, як видно з рис. 4.8, перехід до станів із зниженою вільною енергією всіх нерівноважних структур, що формуються у напилених плівках сплавів Со-С, відбувається в два етапи.

Зіставлення результатів РСА структури плівок Со-С, нагрітих до різних температур, з залежностями електроопору напилених плівок від температури нігріву показало, що залежно від складу послідовність фазових перетворень має наступний вигляд.

1) сплав Co-18% C: HKФ
$$\xrightarrow{663-723K} \beta$$
 - Co + Co₂C $\xrightarrow{793-823K} \beta$ - Co + Co₃C
2) сплав Co-26% C: PAФ $\xrightarrow{543-653K} \beta$ - Co + Co₂C $\xrightarrow{703K} \beta$ - Co + Co₃C
3) сплав Co-52% C: Co₂C + C $\xrightarrow{723K} \beta$ - Co + Co₂C + C $\xrightarrow{773-803K} \beta$ - Co + Co₃C + C.

Примітно, що на першій стадії розпаду структури плівок з 18 і 26 ат. %С формується суміш СПТР на основі β-Со і метастабільного карбіду Со₂С, який при вищих температурах у всіх плівках перетворюється на карбід Со₃С. З відомого правила ступенів Оствальда, згідно якому на кожній стадії розпаду формуються більш рівноважні структури, і наведеної схеми, витікає, що ступінь метастабільності карбіду Со₃С нижчий, ніж Со₂С. Додатковим аргументом, який підтверджує відносно високу стійкість метастабільного карбіду Со₃С, служить той факт, що він зберігається в структурі всіх плівок при нагріві до температури 873 К.

З іншого боку формування на початковій стадії розпаду НКФ і РАФ дисперсних виділень фаз з решітками β-Со і Со₂С дає підстави припустити, що основу цих структур складають кластери з ближнім порядком, характерним для фаз, що утворюються далі. Ця обставина, а також якісна відповідність фазового складу напилених плівок діаграмі метастабільної рівноваги (рис. 4.6), вказують на те, що процес конденсації парової фази у методі ГПС проходить, як стверджується у роботі [218], крізь надкороткочасну стадію утворення практично двовимірної рідкої плівки з подальшою її кристалізацією, тобто за механізмом "пар-рідина-тверда фаза" (П-Р-Т). Підставою для такого ствердження послужив експериментально встановлений авторами факт формування в процесі ЗПС у плівках еквіатомних складів NiAl і CoAl впорядкованих фаз із структурою типу CsCl (B2), які в рівноважних умовах кристалізуються безпосередньо з розплаву.

Слід зазначити, що метастабільні карбіди Co_3C і Co_2C з ромбічними решітками раніше були синтезовані в умовах високого зовнішнього тиску [174], причому за даними авторів роботи [219] карбід кобальту Co_3C стає стабільним, наприклад, вже при тиску 20 МПа. Ці резулльтати з урахуванням встановленого в експериментах з ГРС аналогічного характеру впливу температури (переохолодження) і тиску, як термодинамічних параметрів на процес кристалізації [44], також узгоджуються з припущенням щодо формування плівок в описаних вище умовах експерименту за механізму П-Р-Т.

Формування метастабільних структурних станів і їх подальший відпал істотним чином позначається на магнітних властивостях плівок Со-С (табл. 4.4). Перш за все слід зазначити, що коерцитівна сила (H_C) плівок з нанокристалічною і аморфною структурами в свіжонапиленому стані (рис. 4.9) істотно вища, ніж високовуглецевих напилених кристалічних плівок Fe-C (H_C =0,4-0,8 кА/м [220]). Низькотемпературний відпал, в результаті якого відбувається частковий розпад невпорядкованих структура і формуються дисперсні кристаліки СПТР на основі β-Со і карбіду Со₂С, призводить до незначного зниження H_C (табл. 4.4). Можна вважати, що високі значення H_C в плівках з частково кристалічною структурою обумовлені ефективним гальмуючим впливом навколишньої аморфної матриці на процеси перемагнічення нанорозмірних частинок феромагнітного кобальту. В процесі відпалу при температурі 823 К в плівках із вмістом 18 і 26 ат.% С формується суміш кристалів карбіду Со₃С і практично рівноважного твердого розчину, що призводить до істотного зниження H_C (табл. 4.4).

Склад сплаву	Початко-	Температура обробки (5 хв.)		
	вий стан	473 K	823 K	
Со-18 ат.%С	7,6 кА/м	6,8 кА/м	1,6 кА/м	
Со-26 ат.%С	11,9 кА/м	11,1 кА/м	3,2 кА/м	
Со-52 ат.%С	< 0,4 кА/м	< 0,4 кА/м	16,3 кА/м	

Таблиця 4.4. Залежність H_C плівок Co-C від складу і режимів термообробки

В той же час коерцитівная сила плівки Co-52 ат.%С із структурою суміші метастабільного карбіду Co₂C і вільного вуглецю істотно нижча ($\leq 0,4$ кА/м), що свідчить про порівняно низьку магнітну жорсткість цього карбіду. Проте розпад цієї структури на більш рівноважну суміш: β -Co + Co₃C + вільний дисперсний вуглець в процесі відпалу при 823 К призводить до значного підвищення H_C до 16,3 кА/м (табл. 4.4), що відкриває перспективи використання високовуглецевих сплавів Co-C в якості магнітожорстких плівкових матеріалів.

Відомо, що коерцитівна сила феромагнітних матеріалів істотно залежить від їх структури. Порівняння даних, наведених в табл. 4.4 і результатів структурних досліджень, дозволяє припустити, що рівень магнітожорстких характеристик термооброблених плівок Со-С обумовлений наступними основними чинниками:

1) значним за рахунок вуглецевих атомів проникнення збільшенням періодів решітки β-Со, на базі якого, ймовірно, сформований ближній порядок в рентгеноаморфній і мікрокристалічній фазах, а також пов'язану з цим деформацію ГЦКрешітки;

 гальмуванням процесу перемагнічування доменних стінок феромагнітного β-кобальта суцільними діамагнітнимі прошарками з ультрадисперсного вуглецю, що оточують домени β-Со, які у спеціальній літературі іноді називають "вуглецевою шубою" [207]), що особливо помітно виявляється у відпалених плівках з високим вмістом вуглецю.

До недоліків петель гістерезису свіжонапилених магнітожорстких плівок Со-С (рис. 4.9) слід віднести порівняно низьку їх прямокутність (відношення M_r/M_{max} на

рівні ~ 0.8), яка декілька підвищується після низькотемпературної термообробки, а також деяку їх асиметрію, для пояснення якої потрібні подальші дослідження.



Рис. 4.9. Типові криві перемагнічення (у відносних одиницях) свіжонапилених плівок: а) чистого кобальту; б) рентгеноаморфного сплаву Со-26 ат.%С

4.3. Система Ni-C

Застосування традиційних методик високих швидкостей охолодження дозволяє фіксувати у багатьох системах, зокрема, в сплавах перехідний метал-вуглець (ПМ-С), цілу гамму метастабільних станів, включаючи твердий аморфний стан. Швидкоохолоджені матеріали часто характеризуються унікальним поєднанням фізичних властивостей. Проте, в літературі найбільш широко висвітлені експериментальні дані, які пов'язані з гартуванням з рідкого стану (ГРС) матеріалів при швидкостях охолодження (ш.о.) 10^{6} - 10^{8} K/c [15, 221]. У той же час викликає значний теоретичний і технологічний інтерес питання щодо структури і властивості метастабільних станів у плівках ПМ-С, отриманих при більш нерівноважних умовах охолодження до 10^{14} K/c [207, 208]. Мета роботи у цьому розділі полягала у дослідженні впливу надвисоких швидкостях релаксації осаджуючих ся атомів до 10¹⁴ К/с на особливості утворення, стійкість і властивості метастабільних фаз в сплавах Ni-C.

Рівноважна діаграма Ni-C крім α -твердого розчину нікелю і графіту не містить інших фаз. Максимальна розчинність вуглецю у нікелі складає 2.7 ат.% при 1326 °C. Проте, при ш.о. розплаву > 10⁵ К/с в системі фіксуються СПТР вуглецю в Ni (СПТР) і метастабільні карбіди Ni₃C і Ni₂C [15].

В процесі ГРС (ш.о. 10^{6} - 10^{7} К/с) в сплавах із вмістом вуглецю більше 8 ат.% фіксується метастабільний карбід Ni₃C з гексагональною решіткою (*a*=0.259 нм; *c*=0.4308 нм) [15]. При цьому там наголошується, що метастабільні карбіди утворюються у ГРС-сплавах, склад яких збіднений вуглецем у порівнянні зі складом фази карбіду, а підвищення вмісту вуглецю у сплаві вище за склад фази карбіду утрудняє їх утворення. Разом з утворенням в цих умовах вказаного карбіду нікелю одночасно фіксується і метастабільний СПТР на основі Ni з граничною насиченістю завуглецем в 7.8 ат.% (в умовах рівноваги ця концентрація не перевищує 2.7 ат.%). Аналітичну залежність періоду СПТР нікелю від вмісту вуглецю можна описати виразом: : *a*_{Ni}=0.3524 нм +0.0011 X (X - ат.%C). Використовуючи відомий принцип неперервності H.C. Курнакова при побудові метастабільної діаграми стану, в роботі 15] експериментально показано, що зниження температури метастабільної евтектики при ГРС Ni-C складає $\Delta T = 198$ К (рис. 4.10).

На наведеній діаграмі суцільними лініями зображені області стабільних фаз, а штриховими - метастабільних фаз, що виникають при ГРС і ГПС. З даних РСА [222] і рис. 4.10 витікає, що зниження метастабільної евтектики у ГПС плівках складає ~330 К, тобто карбід нікелю характеризується високим ступенем метастабільності, що побічно підтверджується результатами вимірювання електроопору зразків у вакуумі при неперервному нагріві і охолоджуванні.

Формування метастабільних станів при ЗПС має низку особливостей.

1) Із збільшенням періодів решітки ГЩУ - карбіду Ni₃C (*a*=0.2697...0.2747 нм, *c*=0.4334...0.4360 нм) у порівнянні з методом ГРС відношення осей *с/а* знижується до ~1.61...1.59. 2) В області концентрацій 13-18 ат.%С формується нестійка рентгеноаморфна фаза (рис. 4.11), яка, як показує РСА, ще в ході конденсації, що продовжується, зазнає часткову кристалізацію, яка супроводжується появою СПТР на основі нікелю з періодом *a*=0.3617 нм;



Рис. 4.10. Діаграма стану сплаву Ni-C: суцільна лінія (1) - стабільна рівновага, пунктирна - метастабільна рівновага після ГРС (2) і ЗПС (3)



Рис. 4.11. Рентгенограми та мікроструктура плівок: *a*) нанокристалічний сплав Ni-15ат.%С; б) Ni-15ат.%С, ×19000; в) Ni-34,6ат.%С; г) Ni-34,6ат.%С, ×19000

3) В інтервалі концентрацій від 20 до 61 ат.%С у свіжонапилених плівках Ni-С зафіксовано утворення двофазних сумішей або метастабільного карбіду Ni₃C з періодами решітки, що змінюються, та СПТР-никеля (a=0.3605 нм) (табл. 4.5), або карбіду Ni₃C і вільного аморфного вуглецю.

Таблиця 4.5. Фазовий склад осаджених з пари плівок Ni-C у свіжонапиленому стані і після термообробки

Склад,	Фазовий склад плівок			
ат.% С	Початковий стан	Після нагріву до 923 К		
7	СПТР (<i>a</i> =0,3573 нм, L=7 нм)	Ni (<i>a</i> =0,353 нм, L=12 нм)		
15	НКФ (L=4,5 нм)	Ni (<i>a</i> =0,3522 нм, L=14,5 нм)		
24,1	Ni ₃ C (<i>a</i> =0,2697 нм, <i>c</i> =0,4334 нм	Ni (<i>a</i> =0,3524 нм, L=13 нм) + амор-		
	L=12 нм)	фний вуглець		
34,6	Ni ₃ C (<i>a</i> =0,2727 нм, <i>c</i> =0,4357 нм	Ni (<i>a</i> =0,3522 нм, L=11 нм) + амор-		
	L=10 нм) + аморфний вуглець	фний вуглець		
61,4	Ni ₃ C (<i>a</i> =0,2747 нм, <i>c</i> =0,436 нм	Ni (<i>a</i> =0,3522 нм, L=13 нм) + амор-		
	L=12 нм) + аморфний вуглець	фний вуглець		
Ni	Ni (<i>a</i> =0,353 нм, L=9 нм)	Ni (<i>a</i> =0,3532 нм, L=12,5 нм)		

Примітка: СПТР - сильнопересичений твердий розчин вуглецю в ГЦК - Ni; НКФ - нанокристалічна фаза, РАФ - рентгеноаморфна фаза; L - розмір області когерентно-го розсіяння.

Аналіз наведених на рис. 4.12 температурних залежностей електроопору при нагріві і охолоджуванні показує, що у свіжонапилених плівках Ni-C нанокристалічний стан був досягнутий при вмісті в сплаві ~15 ат.% С. Про це свідчать як низький позитивний температурний коефіцієнт опору (TKO= 1.2×10^{-4} K⁻¹), так і оцінені розміри L=4.5 нм. На температурних залежностях електроопору всіх досліджених плівок чітко фіксуються перегини, що свідчать про розпад метастабільних фаз і перехід їх до більш рівноважного стану.

Ідентичний характер перетворень у вказаних сплавах дозволяє стверджувати, що із збільшенням вмісту вуглецю термічна стійкість виникаючих метастабільних фаз зростає майже на 343 К у порівнянні з нанокристалічним станом.



Рис. 4.12. Залежності електроопору сплавів при нагріванні: 1- Ni -7ат.% C; 2- Ni -15 ат.% C; 3- Ni -61,4 ат.% C

Формування в системі Ni-C більш насичених вуглецем метастабільних фаз позитивним чином позначається на електричних властивостях плівок. Так, плівки Ni-34,6ат.%C і Ni-61,4ат.%C характеризуються прецизійними значеннями TKO ~5×10⁻⁵ K⁻¹ при високому електроопорі, який досягає 200 Ом/квадрат і може бути легко підвищений на декілька порядків зменшенням товщини плівок при збереженні вказаного TKO. Це дозволяє рекомендувати останні для практичного використання в пристроях мікроелектроніки в якості високоомних коррозійностійких

плівкових резисторів з температурним коефіцієнтом електроопору на рівні ≤5×10⁻⁵ К⁻¹.

Висновки до розділу 4

1. Методом модернізованого трьохелектродного іонно-плазмового розпилювання системи Fe-C вперше отримані однорідні, високовуглецеві, некристалічні плівки із вмістом вуглецю > 50 ат.%. Досліджено вплив складу на формування аморфної структури і вперше показано послідовність переходу аморфних і нанокристалічних фаз у рівноважний стан крізь проміжну метастабільну ГЩУ-фазу, змінною за вуглецем складом.

2. Із збільшенням вмісту вуглецю у термооброблених плівках Fe-C вище 50 ат.% з'являється можливість як значного (до 0,5-1 кОм/квадрат) розширення номіналів поверхневого електроопору, так і отримання прецизійних (~10⁻⁶ K⁻¹) величин оборотного температурного коефіцієнту електроопору. Надмірний вуглець і оптимальні режими термообробки сприяють отриманню у високовуглецевих плівках Fe-C також і високих магнітожорстких характеристик.

3. Встановлено, що наднерівноважне осадження з пари сплавів Со-С у широкому діапазоні концентрацій призводить до формування наступних нерівноважних станів: сильнопересичених твердих розчинів вуглецю у β -Со, метастабільних карбідів Co₃C і Co₂C та фаз без дальнього кристалічного порядку, при цьому закономірності процесу структуроутворення якісно описуються за допомогою діаграми метастабільної рівноваги.

4. В умовах нагріву з постійною швидкістю в процесі розпаду нерівноважних структур, який відбувається в декілька стадій, спостерігається стабілізація високотемпературної модифікації β-Co.

5. Залежно від складу і режиму термообробки сплавів Со-С коерцитивна сила напилених плівок змінюється у достатньо широких межах від 5 до 205 Е.

6. За рівнем електричних і магнітних властивостей отримані в роботі плівки Со-С перспективні для використання в пристроях мікроелектроніки в якості високоомних плівкових резисторів з низьким ТКО, а також носіїв магнітної пам'яті для подовжнього запису у вигляді магнітожорстких матеріалів із слабким зв'язком між феромагнітними частинками ГЦК-Со.

7. Встановлено, що в результаті наднерівноважного осадження з пари сплавів Ni-C розширюється спектр метастабільних станів у порівнянні із ГРС. Визначені інтервали концентрації вуглецю, у межах яких в сплавах Ni-C за даних умов формується сильнопересичений твердий розчин, рентгеноаморфна і нанокристалічна фази, метастабільний карбід Ni₃C.

8. Встановлені температурні інтервали стійкості отриманих при ГПС метастабільних фаз у плівках Ni-C. Для всіх температурних і концентраційних інтервалів після відпалу напилених плівок Ni-C був відсутній метастабільний карбід Ni₃C.

9. Застосована технологія іонно-плазмового отримання високовуглецевих плівок Ni-C дозволяє рекомендувати останні для практичного використання у пристроях мікроелектроніки в якості високоомних корозійностійких плівкових резисторів з температурним коефіцієнтом електроопору на рівні ≤5×10⁻⁵ К⁻¹.

РОЗДІЛ 5

ФОРМУВАННЯ МЕТАСТАБІЛЬНИХ СТАНІВ В СИСТЕМАХ З ТЕМПЕРА-ТУРАМИ ПЛАВЛЕННЯ КОМПОНЕНТІВ, ЯКІ СИЛЬНО ВІДРІЗНЯЮТЬСЯ: Рь-Al, Pb-Co, W-Ba, Ni-Ba, Ni-Ba-Mg, Al-Ta, Al-Nb

Існує більше 250 подвійних і потрійних систем, що розшаровуються як у твердому, так і у рідкому станах [223-226]. Традиційними методами лиття отримати у цих сплавах однорідну структуру практично неможливо внаслідок впливу гравітації. До подібних сплавів можна віднести незмішувані бінарні системи Pb-Co і Pb-АІ. Особливістю діаграм їх стану є вкрай низька (≤10⁻⁴ мас.%) взаємна розчинність компонентів у твердому стані, наявність монотектичних реакцій. Система Pb-Al відрізняється від системи Рb-Со тим, що обидва компоненти мають невисокі температури плавлення. В системі Рb-Со компоненти мають ГЦК і ГЩУ решітки, тоді як в системі Pb-Al обидва компоненти мають ГЦК решітки. В обох системах точно не встановлені положення і максимальні температури куполів розшарування, що представляє інтерес з питання отримання у них аморфної структури і їх подальшопрактичного використання. Застосування стандартної технології іонного плазмового напилення не дозволяє отримати в цих системах однорідну структуру. Тому сплави Pb-Co і Pb-Al були отримані в усьому концентраційному інтервалі за допомогою модернізованого методу іонно-плазмового напилення(МІПР) [224].

5.1 Сплави Со-Рb

Результати дослідження плівок Со-Рь висвітлені у роботі [227]. Застосований в роботі метод МІПР [173] дозволив в плівках Со-Рь як з боку Со, так і Рь, зафіксувати однофазні сильнопересичені тверді розчини (СПТР) на основі ГЦК решіток Со і Рь (табл. 5.1). Залежності періодів кристалічних решіток СПТР від вмісту другого компоненту наведені на рис. 5.1.

З цих залежностей витікає низка інтересних наукових результатів: а) зниження вакууму в робочій камері до 4×10^{-2} Па призводить до зменшення швидкості релаксації енергетичних атомів з пароподібного стану, про що однозначно може свідчити полога залежність періоду твердого розчину Pb від концентрації кобальту; підвищення вакууму до 1×10^{-2} Па призводить до збільшення пересичення СПТР на основі Pb, при цьому період решітки СПТР досягає величини 0,494 нм; аналогічний результат має місце і для СПТР на основі Co; б) заміна діелектричних підкладок на мідні призводить з одного боку до розширення області однофазного СПТР до 34,7 ат.% Pb, а з іншого - до підвищення періоду кристалічної решітки Co до 0,3603 нм. Таким чином, застосування теплопровідних підкладок дозволяє значно збільшити ефект нерівноважного охолодження з пари. Метод МІПР надав можливість в класичній системі Co-Pb з розшаруванням у рідкому стані вперше отримати однофазні СПТР у широких концентраційних інтервалах Pb - (0-53,3)ат.% Co i Co - (0-34,7)ат.% Pb. В умовах найбільш жорстких режимів напилення (p=0,85×10⁻² Па) структура, що виникає на основі решітки Co, близька до тієї, яку в літературі називають мікрокристалічною.

№	Склад, ат.%	Фазовий склад плівок	р, ×10 ⁻² Па
1	Со	ГЩУ-Со+ГЦК-Со	0,85
2	Co-14,4Pb	СПТР(ГЦК-Со)+ ГЩУ -Со	0,85
3	Co-15Pb	СПТР(ГЦК-Со)+ ГЩУ -Со	0,85
4	Co-16,1Pb	СПТР(ГЦК-Со)+ ГЩУ -Со	0,85
5	Co-24,2Pb	СПТР(ГЦК-Со)+ ГЩУ -Со	0,85
6	Co-34,7Pb	СПТР(ГЦК-Со)+ ГЩУ -Со	0,85
7	Co-46,7Pb	(Pb)	1
8	Co-59,4Pb	(Pb)	1
9	Co-72,4Pb	(Pb)	1
10	Co-77,9Pb	(Pb)	1
11	Pb	(Pb)	1

Таблиця 5.1. Фазовий склад плівок Со-Рь

де р - тиск плазмоутворюючого газу.



Рис. 5.1. Залежність періодів кристалічних решіток β -Со и Рb від вмісту другого компоненту, робочого тиску і типу підкладки: *a*) р - 1×10⁻²Па, ситал; *б*) р – 0,85×10⁻²Па, мідь; *в*) р - 4×10⁻²Па, ситал; *г*) р - 1×10⁻²Па, ситал; *Со_{равн}* - табличне значення періоду решітки рівноважного β -Со

Характерною ознакою останнього є інтенсивне розмиття ліній на рентгенограмах і електронограмах з розмірами областей когерентного розсіяння L= 8,0-10,0 нм. Паралельно з рентгенофазовим аналізом для встановлення температурних інтервалів стійкості структур, що виникають в процесі напилення і подальшого відпалу, застосовували метод побудови залежностей електроопору від температури нагріву у вакуумі (рис. 5.2).

Як типові, наведені залежності електроопору від температури нагріву плівок Со - 14,4% Рb і Со - 16,1% Рb, осаджених на підкладки, що знаходилися перед напиленням при кімнатній температурі, і після попереднього нагріву до 873 К.



Рис. 5.2. Залежність електроопору плівок від температури: 1) Со-14,4 ат.%Рb (T_{п.}=300 K); 2) Со-16,1 ат.%Pb (T_{п.}=300 K); 3) Со-16,1 ат.%Pb (T_{п.}=873 K)

На приведених температурних залежностях спостерігається характерний перегин в районі 693 К, обумовлений, як показав РСА, поліморфним перетворенням низькотемпературної модифікації Со з ГЩУ структурою у високотемпературну модифікацію ГЦК. При осадженні сплаву на підігріту підкладку практично повністю пригнічувалося формування низькотемпературної модифікації Со. Про це свідчить і малий перегин на залежності електроопору від температури нагріву плівки Со - 16,1 ат.% Рb (рис. 5.2). Подальший нагрів плівок Со-Рb призводить до розпаду СПТР Со, про що свідчать перегини на температурних залежностях, що починаються в інтервалі 873-923 К і закінчуються залежно від складу і стану плівок при температурах 953- 993 К. Перехід до рівноважного стану супроводжується падінням надмірного опору в плівках на 25-27%.

З даних РСА випливає, що розпад СПТР в плівках Со-Рь, який проходить при температурах 873 К, супроводжується появою в структурі матриці чистого Рь. Процес розпаду СПТР, що спостерігається, призводить у ряді випадків до значного підвищення магнітожорстких характеристик (H_C) плівок. Оптимізація вмісту у плівці свинцю і тиску в робочій камері дозволяє збільшити коерцитивну силу у 7-8 разів до значень 1,7 -23,1 кА/м (ріс. 5.3) у порівнянні з плівками чистого кобальту, що наближає напилені МІПР плівки Со-(14 -15) ат.% Рb після термообробки до рівня сучасних промислових постійних магнітів типу "АЛНІ" і "АЛНИКО".



Рис. 5.3. Залежність H_c плівок від термообробки: 1) Co-11%Pb (T_{п.}=300 K, p = 10^{-2} Па); 2) Co-14,4%Pb (T_п=300 K, p = 4×10^{-2} Па); 3) Co-16,1%Pb (T_{п.}=873 K, p = 10^{-2} Па); 4) Co-16,1%Pb (T_{п.}=300 K, p = 10^{-2} Па); 5) Co-22,6%Pb (T_{п.}=300 K, p = 10^{-2} Па); 6) Co (T_{п.}=300 K, p = 10^{-2} Па)

З наведених на рис. 5.3 залежностей можна зробити декілька висновків: попередній підігрів підкладки, підвищення тиску у робочій камері і пов'язане з цим зниження кінетичної енергії розпилених атомів, що осаджуються, оптимальна температурна обробка сприятливо позначаються на поліпшенні магнітожорстких характеристик плівок Со-Рb. Разом з тим подальше підвищення температури знижує величину коерцитивної сили (H_C). Спостерігаєму поведінку H_C можна пов'язати із структурними і фазовими перетвореннями, що відбуваються при термообробці у плівці(якими). Застосований метод МІПР, як зазначено вище, дозволив в плівках сплавів Со-Pb отримати гомогенні СПТР, зокрема, на основі Со. На електронномік-
роскопічних знімках (рис. 5.4) можна прослідкувати, як змінюється характер структури залежно від вмісту свинцю в плівках.

Звертає на себе увагу сплав Со - 14,4 ат.% Рb (рис. 5.3), який після термообробки мав найбільш високі магнітні характеристики (H_C).



Рис. 5.4. Структура свіжонапилених плівок: 1) Со-14,4 ат.% Pb (T_{II} =300 K, p = 4×10⁻² Па), ×28000; 2) Со-18,1 ат.% Pb, ×28000; 3) Со, ×23000

У порівнянні з чистим кобальтом і, наприклад, зі сплавом Co-18,1 ат.% Рb зерна вказаного вище сплаву достатнє дрібні і рівноосні, мають у середньому розмір 40-60 нм. Свинець, що виділяється із СПТР при розпаді, розташовується по границях зерен феромагнітної кобальтової матриці. Оскільки свинець є діамагнітним матеріалом, він може виконувати роль ефективного джерела гальмування доменних стінок при перемагнічуванні. Це і призводить до значного зростання величини H_C після термообробки при 773 К. Подальше підвищення температури призводить до зростання зерен феромагнітної матриці і відповідно зниженню величини H_c . Вірогідно, що при температурах відпалу вище 773 К, порушується сплошність тонкого неферомагнітного свинцевого прошарку, і підплавлений свинець, що виділився по границях зерен, скупчується тільки в проміжках між укрупненими зернами. Можливо, резерви підвищення H_c у подібних незмішуваних системах крім означених чинників можуть лежати в заміні легкоплавкого діамагнітного матеріалу на більш тугоплавкий, що дозволило б розширити температурні рамки відпалу напилених плівок на основі Со, який привертає увагу дослідників своєю аномально високою температурою Кюрі (1413 K).

5.2. Сплави Al-Pb

Склади отриманих сплавів наведені в таблиці 5.2. Незмішувана система Al-Pb відрізняється від системи Co-Pb тим, що обидва компоненти мають невисокі температури плавлення і характеризуються ГЦК решітками. В процесі іонноплазмового напилення методом МІПР [227] з боку Al і Pb вдалося зафіксувати утворення однофазних СПТР на основі ГЦК решіток Al і Pb (табл. 5.2).

N⁰	Склад, ат.%	Фазовий склад плівок	р, ×10 ⁻² Па
1	Al	(Al)	0,85
2	Al-16Pb	(Al)	0,85
3	Al-18,1Pb	(Al)	0,85
4	Al-34Pb	(Al+Pb)	0,85
5	Al-48Pb	(Pb)	0,85
6	Al-60Pb	(Pb)	0,85
7	Al-82Pb	(Pb)	0,85
8	Al-91Pb	(Pb)	0,85

Таблиця 5.2. Фазовий склад плівок Al-Pb

де р - тиск плазмоутворюючого газу

Залежності періодів кристалічних решіток СПТР від вмісту другого компоненту виражаються наступними аналітичними виразами:

$$a (HM) = 0,40494 + 0,0001 X (\%Pb)$$
(5.1)

$$a (\text{HM}) = 0,49500 - 0,00005 X (\%\text{Al})$$
 (5.2)

де X - вміст легуючого компоненту в сплавах Al-Pb и Pb-Al в ат.%, відповідно.

Насиченість легуючим компонентом у напилених плівках складає для сплавів на основі алюмінію 34 ат.% Рb, для сплавів на основі свинцю - 37 ат.% Al, при цьому для останньої системи монотонне зниження періоду кристалічної решітки СПТР на основі Pb спостерігається до значень 9 ат.% Al. Подальше підвищення вмісту алюмінію у сплаві вже не супроводжується зменшенням періоду кристалічної решітки, величина якого в інтервалі вивчених складів до 52 ат.% Al складає 0,4945 нм, а структура має характерний мозаїчний вигляд (рис. 5.5).



Рис. 5.5. Електронно-мікроскопічні структури напилених сплавів: а) - Pb+28 ат.% Al.(×34000); б) - Pb+40 ат.% Al (×34000)

На підставі раніше проведених експериментів по інших незмішуваних системах можна було очікувати, що переведення сплавів Al-Pb до аморфного або мікрокристалічного стану буде утрудненим. Тому розпилювання набірної мішені Al-Pb проводилося при найжорсткіших технологічних режимах, які для інших систем були достатні для отримання в осаджених плівках твердого некристалічного стану. Для всіх напилених плівок Al-Pb застосовані режими розпилювання виявилися недостатніми для придушення процесів кристалізації при наднерівноважному осадженні з пари, внаслідок чого в структурі напилених плівок фіксувалися тільки більш пересичені СПТР.

З рис. 5.6. випливає, що підвищення вмісту свинцю у напиленому сплаві дозволяє отримувати електроопір в широких інтервалах: від десятків Ом/кв. до десятків кОм/кв., при цьому температурний коефіцієнт опору (ТКО) різко йде у негативну область, досягаючи величини (-10⁻³ K⁻¹).



Рис. 5.6. Залежність величини опору R_s (1) і ТКО (2) плівок Al-Pb від вмісту свинцю

На рис. 5.7 представлені типові залежності електроопору від температури нагріву напилених плівок Al - 18,1 ат.% Pb i Al -34,1 ат.% Pb, які мають якісно схожий характер поведінки при нагріві. Перегини на температурних залежностях електроопору (Rs (T)) пов'язані з розпадом СПТР і протікають одночасно з окисленням практично чистого свинцю, що виділився з алюмінієвої матриці, не дивлячись на те, що вакуум в робочому об'ємі складав 10^{-2} Па. В результаті накладення цих чинників після розпаду СПТР кінцевий опір при кімнатній температурі виявляється на 15-20% вище початкового. З наведених температурних залежностей видно, що підвищений вміст Pb у напилених плівках призводить до падіння температурної стійкості СПТР на основі алюмінію. Паралельно з цим проводилися дослідження впливу високотемпературної (673 K) обробки на повітрі на величину R_s і ТКО залежно від часу випробування (рис. 5.8).



Рис. 5.7. Залежність величини електроопору від температури нагріву: 1) Al-18,1 ат.%Pb (T_п=300 K); 2) Co-34 ат.%Pb (T_п=300 K)



Рис. 5.8. Вплив високотемпературної обробки (673 К) у повітрі на величину R_s (1) і ТКО (2) сплаву Al-18 ат.% Pb залежно від часу випробування.

Значення R_s при цьому в інтервалі 0-35 годин зростають від 60 Ом/кв до 64 кОм/кв., а ТКО від $3,6\cdot10^{-5}$ K⁻¹ до 10^{-4} K⁻¹.

Отримані результати по напиленню системи Al-Pb дозволяють зробити декілька важливих висновків: вміст свинцю і його дозоване окислення в алюмінієвій матриці дозволяє у широких інтервалах варіювати номінали R_s , що у сукупності з розробленою методикою МІПР надає можливість в перспективі використовувати плівки Al-Pb в якості високоомних тонкоплівкових резисторів (ТПР). Прецизійні значення ТКО, (-10⁻⁵) - (10⁻⁶) K⁻¹ у вихідних плівках досягаються при номіналах $R_s =$ 700-2000 Ом/кв. і вмісту свинцю від 35 до 45 ат.%.

5.3. Дослідження структури і емісійних характеристик сплавів W-Ba, Ni-Ba, Ni-Ba-Mg

5.3.1 Фазовий склад і структура W-Ва плівок у свіжонапиленому і термообробленому станах

У підрозділі представлені результати по іонно-плазмовому розпилюванню набірних мішеней на основі системи W-Ba [228]. У свіжонапилених плівках із зростанням вмісту барію спостерігали утворення однієї, або суміші двох аморфних фаз. Кристалізація аморфних фаз супроводжується безпосередньо утворенням в структурі плівок рівноважної суміші: W + BaWO₄. Досліджено температурно-часову стабільність плівок W-Ba, встановлені оптимальні склади з прийнятними значеннями як електричних, так і емісійних характеристик.

Існує низка систем, компоненти яких не змішуються в рівноважних умовах навіть в рідкому стані. Отримання однорідних сплавів у цих системах викликає значний науковий і практичний інтерес, оскільки для досліджень відкривається раніше недоступний клас сплавів, що характеризується аномально високими позитивними теплотамі утворення, які можна з деякими наближеннями оцінити на підставі напівемпіричної моделі Miedema [227, 229]. Зокрема, для систем Cu-W і Ag-W у рідкому стані теплоти утворення складають, відповідно, 35,5 і 59,0 кДж/моль. З цієї ж моделі виходить, що для систем лужний (лужно-земляний) метал - вольфрам величини позитивних теплот утворення у рідкому стані повинні знаходитися в межах 170 - 200 кДж/моль, що істотно утруднює отримання в цих сплавах однорідних станів. Раніше авторами [173, 230, 231] опубліковані дані щодо отримання в процесі МІПР в незмішуваних системах Cu-W, Ag-W, Nb-Pb однорідних станів, включаючи твердий аморфний стан. Було відмічено, зокрема, що для сплавів Cu-W і Ag-W величина концентраційного інтервалу утворення аморфної фази (AΦ) обернено пропорційно значенню теплоти утворення, яке було оцінено за моделлю Miedema.

Слід зазначити, що у вказаних системах один компонент мав ГЦК, а інший – ОЦК- решітки, причому відношення атомних радіусів W/Cu (Ag) складає при цьому 1,1 (1,0), відповідно.

У представленій роботі вперше напиленню було піддано незмішувану систему W-Ba, в якій обидва компоненти мали ОЦК решітки. Важливо, що атомний радіус барію у 1,6 рази перевищує атомний радіус вольфраму. Реалізувати за звичайних умов кристалізації однорідний сплав системи W-Ba практично неможливо, тому метод МІПР набірних мішеней на сьогоднішній день представляється, на наш погляд, єдино можливим для отримання однорідних сплавів в цій системі.

Сплави W-Ba були отримані у всьому концентраційному інтервалі методом МІПР при стартовому і робочому тиску 10^{-4} і 10^{-2} Па, відповідно. Розпиленню піддавалися набірні мішені, які представляли сукупність статистично рівномірно розміщених на поверхні розпилення паралелепіпедів ($20 \times 20 \times 5$ мм) вольфраму (маркі "ч") і барію (маркі "хч").

Стабільність (Δ R/R₀) плівок досліджували у термошафах за стандартних умов (358 К) протягом 1000 годин. Для дослідження емісійних характеристик напилених плівок проводилося нанесення сплавів W-Ba на серійні катодні вузли (керни) телевізійних трубок методом МІПР. Випробування катодних вузлів проводилися у вакуумі 10⁻³ Па шляхом виміру як струму емісії, так і температури катоду за допомогою платіно-платінородієвої термопари. Контрольні вимірювання на чистих металах показали задовільне узгодження виміряних параметрів емісії: роботи виходу електронів (ϕ), постійної Річардсона (A) і струму емісії (j) з відомими даними [225].

Метод МІПР дозволив зафіксувати області мікрокристалічних і аморфних станів в інтервалі складів від 0 до 75 ат% Ва (табл. 5.3). Про наявність аморфної фази в структурі напилених плівок свідчить фіксація на рентгенограмах цих зразків 2-3 розмитих дифузних максимумів ("гало"). Взаємне розташування перших двох максимумів (Sin θ_1 /Sin θ_2 =1,68), підпік ("плече") на другому максимумі з боку великих кутів, який фіксується при фотометріровані, що типове для ідентифікації наявності в структурі напиленого сплаву твердого аморфного стану.

Таблиця 5.3. Структура і фазовий склад свіжонапилених та термооброблених плівок Ва – W

Склад	Фазовий склад плівок			
	Свіжонапилений	Витримка 2 хв. у вакуумі 10-3 Па при		
	стан	870 K	920 К	
Ba	Ba + BaO	Ba + BaO	BaO	
	(а = 0,554 нм)	(а = 0,554 нм)		
W+73 ат.%Ва	АФ-2	Ba ₂ WO ₅	Ba ₂ WO ₅	
W+47 ат.%Ва	АФ-2	BaWO ₄	BaWO ₄	
W+35 ат.%Ва	АФ-1 (L=3,8 нм) +	$A\Phi$ -1 + BaWO ₄	W-следы + BaWO ₄	
	АФ-2 (L=3,3 нм)			
W+29 ат.%Ва	АФ-1 (L=3,3 нм)	АФ-1 (L=3,3 нм) +	W (L=9,6 нм)+ BaWO ₄	
		$BaWO_4$		
W+23 ат.%Ва	АФ-1 (L=3,4 нм)	$W + BaWO_4$	W (L=9,6 нм)+ BaWO ₄	
W+11,4 ат.%Ва	АФ-1 (L=3,6 нм)	$W + BaWO_4$	W (L=13 нм)+ BaWO ₄	
W	АФ-1 (L=5,2 нм)	ОЦК (а = 0,316 нм)	ОЦК (a=0,3160 нм)	

Де: АФ-1 - аморфна фаза 1-го типу; АФ-2 - аморфна фаза 2-го типу; *L* - ефективний розмір областей когерентного розсіяння.

Розрахунки ефективних розмірів областей когерентного розсіювання (*L*), показали (табл. 5.3), що: а) найбільший ступінь розупорядкування у взаємному розташуванні атомів W і Ва доводиться на концентраційну область сплавів в районі 29 ат.% Ва ; б) термічна стійкість АФ максимальна у сплавах з 29- 35 ат.% Ва (розпад АФ починається при 870-920 К). У структурі напилених плівок після термообробки в умовах робочого вакууму (10^{-3} Па) зафіксовано утворення складних оксидів: або BaWO₄ з тетрагональною (*a*=0,5613 нм, *c* = 1,272 нм), або Ba₂WO₅ з орторомбічною (*a* = 0,7407 нм, *b* =1,1479 нм, *c* = 0,5451 нм) решіткою.

З таблиці 5.3 випливає ще один важливий результат: у плівках із вмістом барію 30 ат.% разом з дифузним гало під кутом 23° рентгенографічно виявляється другий дифузний максимум, розташований під кутом 16° і відповідний іншій аморфній фазі, яку позначено умовно АФ-2. Інтегральна ширина дифузного гало АФ-1 в 1,5 рази більша, ніж у АФ-2. З таблиці також видно, що термічна стійкість АФ-2 нижча за стійкість АФ-1. Оцінка найкоротших міжатомних відстаней у фазах АФ-1, АФ-2 по формулі Еренфеста ($R = \lambda/E \times Sin\theta$; E = 1,625 для ОЦК- координації) дає значення 0,2820 і 0,4001 нм, відповідно. Ці оцінки дозволяють зробити висновок, що атомна структура АФ-1 відповідає ОЦК координації на базі W, а структура АФ-2 - ОЦК координації на базі Ва. Кристалізація АФ-1 призводить до появи на рентгенограмах на місці гало лінії (110) з періодом решітки, близьким до рівноважного значення чистого вольфраму. Проте існує невизначеність відносно результатів кристалізації АФ-2, де на місці дифузного максимуму з'являється найбільш інтенсивна лінія (112) тетрагональної решітки BaWO₄.. Можна припустити, що у процесі напилення атоми барію осідають у вільному стані. При взаємодії з меншими за кількістю і розмірами атомами W атоми барію набувають найближчої координації, яка характерна для ОЦК решітки барію (АФ-2). В процесі термообробки (870 К) при тиску 10⁻³ Па атоми Ва вже активно взаємодіють з залишковим киснем в робочому об'ємі, і зрештою в структурі плівки утворюється оксид BaWO₄. Хоча і не виключається можливість безпосереднього осадження в процесі напилення вказаного оксиду в аморфному вигляді з подальшим переходом в процесі нагріву до кристалічного стану. Ця невизначеність в трактуванні отриманих результатів вимагає додаткової експериментальної перевірки.

Підвищення вмісту барію в сплавах до 30 ат.% призводить до монотонного зсуву положення максимуму АФ-1 від 28,1 до 27,4 нм⁻¹ в одиницях $4\pi Sin\theta/\lambda$ (де λ - довжина хвилі Со К_α випромінювання), що однозначно свідчить про зміни в ближ-

ньому порядку розташування атомів в АФ-1 за рахунок впливу великих за розміром атомів барію. В той же час, як наголошувалося вище, при кристалізації АФ-1 у всіх випадках рентгенографічно фіксувалася на місці дифузного максимуму лінія (110) ОЦК решітки вольфраму з практично рівноважним періодом решітки (помилка у визначенні періоду решітки з урахуванням екстраполяції до кута 90° не перевищувала 0,0002 нм). При цьому звертає на себе увагу той факт, що після кристалізації лінії вольфраму на рентгенограмах, особливо на великих кутах, мали сильне розмиття. Підрахунок величини напруги 2-го роду в ОЦК решітці на базі вольфраму показує, що у порівнянні з величиною напруги 2-го роду для ОЦК решітки плівки чистого відпаленого вольфраму в першому випадку ця величина приблизно в 3,5 рази вища і складає приблизно $3,2 \times 10^{-3}$. При цьому ефективний розмір *L* у порівнянні зі свіжонапиленим аморфним станом зростає до 10-13 нм. Ймовірно, що в даному випадку решітка тетрагонального оксиду ВаWO₄., що виділився, чинить тиск на ОЦК решітку вольфраму, що супроводжується відповідним зростанням величини напруги 2-го роду.

Як видно з таблиці 5.3, при розпиленні чистого барію не вдається підвищити його корозійну стійкість у плівковому вигляді, внаслідок чого навіть у свіжонапиленому стані в структурі плівки виявляється тільки лінії оксиду BaO з кубічною структурою (a = 0,554 нм).

5.3.2. Залежності електроопору від температурні нагріву, вимірювання температурного коефіцієнта опору і термочасової стабільності плівок W-Ba

Паралельно з РСА фазові перетворення в плівках вивчалися методом побудови залежностей електроопору від температури нагріву (політерми опору) у вакуумі (10⁻³ Па), вимірювання температурного коефіцієнта опору (ТКО) і термочасової стабільності ($\Delta R/R_0$) (ТЧС).

З табл. 5.3 витікає, що при збільшенні вмісту барію в сплаві від 35 до 50 ат.% опір плівок (R_s) зростає у багато разів і може досягати величини 1-3 МОм/кв., а саме, таких номіналів високоомних тонкоплівкових резисторів (ТПР) з допустимими

значеннями ТКО і ТЧС потребує мікроелектроніка при розробці мініатюрних приладів.

На залежностях електроопору від температури нагріву напилених плівок з різним вмістом барію (рис. 5.9) можна відзначити декілька характерних особливостей: 1) збільшення вмісту барію до 30 ат.% підвищує ступінь метастабільності АФ-1, про що свідчить залишкове R_s плівок після нагрівів, яке складає 50-70% від первинної величини у свіжонапиленому стані; 2) температурна стійкість АФ-1 зростає із збільшенням вмісту барію, про що свідчить наявність на рентгенограмах дифузного максимуму і після термообробки при 870 К.



Рис. 5.9. Залежності електроопору від температури нагріву плівок: 1) W; 2) W-11,4 ат.%Ва; 3) W-23 ат.%Ва; 4) W-29 ат.%Ва

Перегини на кривих $R_s(T)$ для сплавів із вмістом барію до 20 ат.% обумовлені кристалізацією AФ-1 з одночасним утворенням в структурі плівки суміші фаз: W + BaWO₄. Для плівок із вмістом барію більше 20 ат.% необоротне зменшення електроопору пов'язане з формуванням оксиду BaWO₄. на першій стадії розпаду AФ-2, і

лише при температурі вище 870 К спостерігається кристалізація АФ-1 з утворенням ОЦК решітки вольфраму (a = 0,3160 нм); 3) ТКО плівок W-Ba в діапазоні 300-360 К із зростанням вмісту барію має тенденцію до переходу в негативну область при 35 ат.%, де його величина складає (-1,9)×10⁻³ K⁻¹. Після відпалу плівок до рівноважно-го стану ТКО стає позитивним і для всіх складів приблизно рівним 10⁻⁵ K⁻¹, при цьому надмірний електроопір може зменшуватися до 50%.

Отримані в ідентичних умовах аморфні плівки W-Ва піддавали низькотемпературній обробці при 360 К протягом 650 годин з метою дослідження їх ТЧС. З підвищенням вмісту барію ТЧС ($\Delta R/R$) на початкових стадіях низькотемпературного відпалу достатньо низка (для плівок W-35 ат. %Ва, наприклад, після 300 годинної витримки вона доходить до 3,5%), що абсолютно неприпустимо при використанні плівок в якості тонкоплівкових резисторів. Проте, подальша витримка при 360 К сприяє стабілізації параметрів опору, і для плівок із вмістом Ba<23 ат. $\% \Delta R/R_0$ практично стає близьким до нуля, при цьому ТЧС після попередньої низькотемпературної термообробки не перевищує 0,25- 0,35%. При номіналах $R_s > 1$ кОм/кв. (плівки із вмістом Ba > 30 ат.%) величина $\Delta R/R$ задовольняє вимогам до TПР тільки після витримки при 670 К протягом 5 хв. Проте, ТКО для плівок із вмістом Ba > 30 ат.% складає (-10⁻³ К⁻¹), що може ускладнити їх застосування, як прецизійних ТПР, оскільки для великих номіналів R_s допустима величина ТКО не повинна перевищувати 10⁻⁵ К⁻¹. Слід зазначити, що витримка при 670 К в температурному інтервалі існування АФ призводить до одночасного підвищення номіналів R_s приблизно на 30-35%. З приведених вище даних можна зробити висновок, що для прецизійних ТПР з аморфних сплавів W-Ba найбільш перспективні плівки із вмістом барію до 40 ат.%, що пройшли попередню низькотемпературну (360 К) обробку, оскільки високотемпературна термообробка призводить до істотного (до 50%) падіння надмірного електроопору, що може ускладнити отримання високих номіналів R_s в ΤΠΡ.

Аморфні плівки W-Ba також досліджувалися на предмет можливого використання в якості ефективних емісійних металосплавних катодів. На даний час тут використовуються оксидні катоди у вигляді складного карбонату (Ba, Sr, Ca)CO₃, що піддається високотемпературному відпалу в умовах високого вакууму (10^{-5} Па) з метою відновлення карбонату до чистих високоемісійних елементів лужноземельної групи. Вказані оксидні катоди мають малу роботу виходу і на даний час цілком задовольняють технічним вимогам. Реальну конкуренцію оксидним катодам можуть скласти металеві з'єднання барію (цезію). Отримані аморфні сплави W - 47 ат.% Ва характеризувалися як високим значенням сталої Річардсона ($A = 3 \times 10^3$ A/cm²K²), так і низьким значенням роботи виходу електрона (φ = 3 eB). У результаті густина емісійного струму (*j*) для робочих температур 1170-1420 К склала 130 мА/см². Таким чином, плівкові катоди на основі незмішуваних за нормальних умов систем, можуть успішно конкурувати за густиною струму з металевими, володіючи при цьому нижчим інтервалом робочих температур [232]. Перспективність використання плівкових металлосплавних катодів з систем, що не змішуються, полягає також і в їх високій технологічності, оскільки ці сплави можна наносити у вигляді плівок завтовшки до 1 мкм на керн будь-якої конфігурації і надмалих розмірів. Важливу роль має і економія дорогих елементів (W i Ba).

5.3.3. Структура і властивості плівок на основі системи Ni-Ba

Структура і властивості плівок на основі системи Ni-Ba висвітлені у роботі [233]. Явище термоелектронної емісії супроводжується випромінюванням емітерами електронів у вакуумі, якщо сам процес емісії не порушує локальної температурної рівноваги усередині тіла. Дане явище описується відомим рівнянням Річардсона - Дешмана [232, 234]:

$$j = A \times T^2 exp(-\varphi/kT) \tag{5.3}$$

Де: φ - робота виходу електронів; *T* - температура системи; *j* - густина струму насичення.

Отримання великої густини емісійного струму можна здійснити трьома шляхами: 1) підвищенням температури; 2) зниженням роботи виходу електронів (ϕ); 3) збільшенням значення сталої Річардсона (A). До першої категорії відносяться металеві термокатоди. Чисті тугоплавкі метали характеризуються великою роботою виходу електронів: 4-6 еВ. Висока температура плавлення дозволяє їх експлуатувати при Т≈2400 К і отримувати густину струму на рівні (0,1-10)×10⁴ А/м².

До другої категорії можна віднести оксидно-барієві катоди. При φ =1,4 eB і A=4×10² A/(м·K)² вони при температурі 560-1000 K забезпечують густину струму у межах (1-5)×10³ A/м². Оксидний катод є найбільш поширеним типом термокатода. Його перевагами є простота виготовлення, дешевизна, низька робоча температура, великий термін служби, висока ефективність. Проте оксидні катоди не можуть використовуватися при високій температурі, унаслідок збільшення швидкості випаровування і великої пружності пари активних компонентів. За рахунок вказаних чинників за густиною струму ці катоди поступаються металевим. Сучасні тенденції розвитку оксидних термокатодів полягають в пошуку методів зниження φ і робочої температури при одночасному збільшенні густини емісійного струму і експлуатаційній довговічності катода.

До третьої категорії можна віднести катоди, які характеризуються великим значенням сталої Річардсона $A=10^{12}$ A/(м K)² при достатньо невисоких значеннях φ =3-4 eB. Вказана ситуація може реалізовуватися в сплавах незмішуваних систем. Поверхня таких сплавів є мозаїчною системою, що складається з нанообластей двох видів, які чергуються між собою і до складу яких входить тільки один сорт атомів. Після відпалу мозаїчна структура знаходить чіткіші границі розділу між компонентами [173].

Мозаїчна система, що виникає на поверхні плівкових матеріалів, є перспективною основою для створення високоемісійних покриттів. Передумовою для отримання в цьому випадку високої емісії електронів може служити наступне. 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 вказаної системи можуть виникати змінні: електронна густина і робота виходу електронів. В 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 із звичайними умовами. Таким чином, буде забезпечена сукупність високої густини емісійного струму з одночасно низькою температурою поверхні. Дані матеріали володіють ще однією перевагою перед оксидно-барієвими матеріалами, яка полягає в тому, що плівкова технологія їх отримання і нанесення на поверхню катода допускає можливість створення мініатюрних двовимірних катодів. Для визначення роботи виходу електронів φ і сталої Річардсона (A) нанесених плівок використовувався термоелектронний блок (рис. 5.10).



Рис. 5.10. Схема катодного вузла для визначення параметрів термоелектронної емісії плівкових матеріалів: 1 – катод; 2 - циліндричний анод; 3 - циліндричний екран; 4 - екран катода; 5,6 – ізолятори

3 метою підвищення точності вимірюваної густини струму за рахунок екранів (3, 4), що знаходяться під потенціалом 25 В, були виключені струми, які виникають між другорядними поверхнями. Анод у вигляді циліндру (2), який розташований в

циліндричному екрані (3), повністю ізольований від зовнішніх електронів. Таким чином, вимірюваний струм у даній системі проходить між активною частиною катода (1) і анодом. Діаметр поверхні емісійно-активного матеріалу (EAM), нанесеного методом іонно-плазмового розпилення на робочу основу катода, складає 2 мм.

Між катодом і анодом подається напруга 600 В. Експериментально було визначено, що при зазорі між катодом і анодом в 4 мм і при напрузі в 600 В значення роботи виходу і сталої Річардсона (*A*) практично співпадають з табличними значеннями відповідних параметрів для чистих елементів.

Температура вимірювалася за допомогою платіно-платінородієвой термопари, яка торкалася ковпачка катода. Зміною напруги розжарювання спіралі можна регулювати температуру катода. Вимірювання струму між анодом і катодом здійснювалося міліамперметром. Це дало можливість встановити залежності зміни густини емісійного струму від температури. Вимірювання проводилися у вакуумі 10⁻⁴ Па.

Сплави різних складів незмішуваної системи Ва-Ni отримували за допомогою методу МІПР [173]. Цей метод дозволяє формувати сплави в конденсованих плівках шляхом змішування потоків розпилених атомів з шістнадцяти незалежних джерел. Частина джерел заповнюється одним компонентом сплаву, останні - іншим. Зміна потоків чистих компонентів дає можливість отримувати сплави у всьому концентраційному інтервалі складів. За незмінних умов розпилення зміна потоків компонентів можлива лише за рахунок зміни кількості джерел. Компоненти сплаву розміщуються у джерелах з максимально можливою рівномірністю. Для кожного компоненту сплаву визначався атомний потік джерела, як шістнадцята частина повного потоку, який створюється всіма джерелами, заповненими одним компонентом.

$$\gamma_i = \frac{\Delta m}{16StM_i a} \tag{5.4}$$

Де: Δm - маса нанесеної на підкладку плівки, *S* - площа підкладки, *t* - час процесу напилення, *Mi* - відносна атомна маса компоненту сплаву, *a* - атомна одиниця маси.

Знаючи атомні потоки всіх джерел, можна визначити атомну концентрацію кожного компоненту сплаву в плівці

$$\alpha_i = \frac{\gamma_i \beta_i}{\sum_{i=1}^{n} \gamma_i \beta_i}$$
(5.5)

Де: $\beta_I = N_i / 16$ - відносне число заповнення джерел компонентом сплаву; *n* - число компонентів сплаву. Величина $\sum_{i=1}^{n} \gamma_i \beta_i$ дає можливість розрахувати атомний потік всіх джерел на підкладці для сплаву.

Порівняння розрахункового потоку з експериментальним, визначеним по (5.4), показує, що помилка в прогнозі складу бінарного сплаву не перевищує 2-3%. Склад сплавів отриманих плівок контролювався методом РСА, який експериментально підтвердив коректність запропонованої методики [202]. Високі енергії осаджених атомів дозволяють отримувати сплави і чисті елементи в аморфному і нанокристалічному структурних станах. Велике відхилення від рівноважного стану плівок забезпечує метастабільний стан будь-якого матеріалу. При цьому він може змінити фізичні властивості і, зокрема, емісійні. Сплави емісійно-активного матеріалу (ЕАМ) наносилися на ковпачок циліндричного катода (1) загальною товщиною 2,1×10⁻⁷ м в три етапи для виключення перегріву зразка. У одному робочому циклі наносився шар завтовшки 7×10⁻⁸ м. Для рентгеноструктурного аналізу плівки вказаної товщини наносилися на мідну підкладку з лаковим підшаром для подальшого відділення плівки. Далі, розчиненням лакового підшару в розчиннику, з відокремленої плівки формувався циліндричний зразок діаметром 6×10⁻⁴ м. Для електронно-мікроскопічних досліджень зразки завтовшки 2×10⁻⁸ м наносилися за тих же умов на свіжий скол NaCl з подальшим їх відділенням у воді і розміщенням на стандартну сіточку.

Для вивчення емісійних властивостей систем, що повністю не змішуються в рідкому стані, були виготовлені сплави: Ba₅₉Ni₄₁, Ba₃₃Ni₆₇, Ba₁₄Ni₈₆, Ba₇Ni₉₃ (ат. %). Два останні сплави були отримані з метою уточнення правильності вибору сплавів

Ва₅₉Ni₄₁, Ва₃₃Ni₆₇, утворюючих мозаїчну систему на поверхні. Отримані результати порівнювалися з емісійними властивостями плівок Ва₄₇W₅₃. Вивчення подвійних сплавів незмішуваних систем: Cu-W, Ag-W, Nb-Pb, Al-Pb, Co-Pb показало, що в межах концентрацій від 25% до 75% в них утворюється мозаїчна структура [173, 223, 230, 231]. Тому склад сплавів емісійно-активних матеріалів вибирався у вказаному вище концентраційному інтервалі. В цьому випадку у незмішуваній системі Ва-Ni також можливе формування мозаїчної структури. Структура цих сплавів (рис. 5.11) подібна до тієї, яку можна побачити на сплаві Al₄₀Pb₆₀. Зразок сплаву Ва₃₃Ni₆₇ знімався у трансмісійному електронному мікроскопі, при збільшенні (×37000). За рахунок значно більшої поглинаючої здатності нанокристалам свинцю на знімку відповідають темніші області, що чітко виділяються на світлому фоні ні-келю.



Рис. 5.11. Електронно-мікроскопічна структура напиленого сплаву Ni+33 ат.% Ва.(×37000)

Рентгеноструктурні дослідження сплавів системи Ва-W показали, що навіть при виготовленні зразків з використанням для відділення плівки не дистилірованої води, а ацетону, вміст в сплаві $Ba_{47}W_{53}$ з'єднання $BaWO_4$ дуже високий [228]. Дане з'єднання утворюється в процесі хімічної реакції компонентів сплаву, пари води і кисню. Цей процес починається вже у вакуумній камері після відключення джерел напилення, і він посилюється при знаходженні зразків на повітрі. Тому у роботі використовувалися непрямі методи у визначенні мозаїчної структури сплавів: наприклад, окрім сплавів $Ba_{59}Ni_{41}$, $Ba_{33}Ni_{67}$ визначалися емісійні властивості сплавів $Ba_{14}Ni_{86}$, Ba_7Ni_{93} . У табл. 5.4 для порівняння наведено густину струму всіх сплавів

при температурі T=1273 K, з якої видно, що із збільшенням вмісту барію в сплаві монотонно збільшується густина струму, досягаючи максимуму для сплаву Ва₅₉Ni₄₁. Монотонне збільшення густини струму, вірогідно, може продовжуватися аж до чистого барію. На це указують і розрахунки густини струму по формулі (5.3) для чистого барію при T=1273 K. Але при такій температурі барій буде знаходитися вже в рідкому стані, і тиск його насичуючої пари складає 1,33×10³ Па. У вакуумі при такому великому тиску насичуючої пари барій активно випаровується. З цієї причини сплави із змістом барію більше 75 ат.% на практиці швидко руйнуються.

І навпаки: сплави, що мають мозаїчну структуру, утримують барій на поверхні катода при температурах більших, ніж температура плавлення барію. Тому межа мозаїчної структури в сплавах систем Ba-W, Ba-Ni визначає межу існування реального емісійно-активного матеріалу.

Таблиця 5.4. Емісійні характеристики плівкових сплавів системи Ва–Ni при *T* = 1273 К

Сплав, ат. % Ва	7	14	33	59
Густина струму емісії $(j, A/m^2)$	20	130	170	300

З метою відходу від вказаної межі, були обрані стійкі до будь-яких експлуатаційних чинників сплави: $Ba_{59}Ni_{41}$, $Ba_{33}Ni_{67}$, $Ba_{47}W_{53}$. За рентгеноструктурними дослідженнями (табл. 5.3) в процесі напилення $Ba_{47}W_{53}$ формується з'єднання $BaWO_4$ в аморфному вигляді з подальшим переходом в процесі нагріву до кристалічного стану. З'єднання $BaWO_4$ має низькі емісійні показники, руйнує мозаїчну структуру плівки шляхом її заміщення. Для усунення утворення таких потрійних з'єднань застосовувалася захисна магнієва оболонка, що наноситься відразу після напилення плівки сплаву на катод у вакуумній камері. Це в значній мірі усувало доступ кисню і вологи до сплаву і перешкоджало утворення в плівках потрійних з'єднань. Як видно з графіків залежності густини струму від температури сплаву $Ba_{47}W_{53}$, густина струму у сплаву з оболонкою значно більша, ніж без оболонки (рис. 5.12).

Після розміщення катода у випробувальному блоці і встановленні робочого вакууму в камері катод прогрівався до 673 К. За цих умов магній сублімує, що при-

зводить до очищення поверхні катода. Нагрів сплавів до вказаної температури призводить до чіткіших границь розділу компонентів мозаїчної структури. При подальшому збільшенні температури структура практично не змінюється [173, 223, 230, 231]. Таким чином здійснювалася підготовка катода до вимірів. Результати проведених вимірювань густини струму залежно від температури для сплавів Ba₄₇W₅₃, Ba₃₃Ni₆₇, Ba₅₉Ni₄₁ показані на рис. 5.12 (криві (2) і (3)) і рис. 5 13 (крива (1)). Точками вказані експериментальні значення, а суцільними лініями - результати розрахунків, виконаних за формулою (5.3) Річардсона-Дешмана.



Рис. 5.12. Залежності густини струму емісії $j \text{ A/m}^2$ від температури *T* К для сплавів: 1) – Ва₄₇W₅₃; 2) – Ва₄₇W₅₃ (із захисною магнієвою оболонкою); 3) – Ва₃₃Ni₆₇ (із захисною магнієвою оболонкою)

Підбором значень сталої Річардсона (*A*) і роботи виходу електронів ф був досягнута кореляція експериментальних і розрахункових залежностей. Значення розрахункових параметрів приведені в табл. 5.5.



Рис. 5.13. Залежності густини струму емісії $j \text{ A/m}^2$ від температури T K: 1) - сплав Ва₅₉Ni₄₁ з прошарком *AlN* між основою катода і сплавом; 2) — сплав Ва₅₉Ni₄₁

Характерною особливістю цих сплавів є високі значення сталої Річардсона (*A*) для $Ba_{47}W_{53} - 3,169\times10^7 \text{ A/(M}\cdot\text{K})^2$, $Ba_{33}\text{Ni}_{67} - 1,8\times10^{13} \text{ A/(M}\cdot\text{K})^2$, $Ba_{59}\text{Ni}_{41} - 6,7\times10^{12} \text{ A/(M}\cdot\text{K})^2$ у порівнянні з чистими металами, для яких ця величина дорівнює $1,2\times10^6 \text{ A/(M}\cdot\text{K})^2$, а також достатньо низькі значення роботи виходу електронів ф для $Ba_{47}W_{53} - 2.89$ еВ, $Ba_{33}\text{Ni}_{67} - 4.2$ еВ, $Ba_{59}\text{Ni}_{41} - 3.8$ еВ. В сукупності ці особливості дають можливість набувати відносно високих значень густини струму *j*: для $Ba_{47}W_{53} - 1,52\times10^3 \text{ A/M}^2$ при температурі 1423 K, $Ba_{33}\text{Ni}_{67} - 0,79\times10^3 \text{ A/M}^2$ при 1323 K, $Ba_{59}\text{Ni}_{41} - 0,58\times10^3 \text{ A/M}^2$ при 1223 K [235]

Сплав, ат. % Ва	$A, A/M^2 \cdot K^2$	ф, эВ	$j_{\rm max}$, к $A/{ m M}^2$	<i>T</i> _{max} , К
Ba ₄₇ W ₅₃	$3,169 \times 10^7$	2,89	1,52	1423
Ba ₃₃ Ni ₆₇	$1,8 \times 10^{13}$	4,2	0,79	1323
Ba ₅₉ Ni ₄₁	$6,7 \times 10^{12}$	3,8	0,58	1223
Ва ₅₉ Ni ₄₁ (підшарок <i>AlN</i>)	$3,5 \times 10^{12}$	4,1	0,39	1323

Таблиця 5.5. Емісійні характеристики плівкових сплавів системи Ва-Ni, Ва-W

Важливим чинником в зміні сталої Річардсона (A), роботи виходу електронів φ і густини струму $j \in$ взаємодія основи катода із сплавом емісійно-активного матеріалу (ЕАМ). Так, введення прошарку ізолятора AlN між матрицею катода і сплавом Ва₅₉Ni₄₁ призвело до зміни (A), φ i j (рис. 5.12, табл. 5.4). Стала Річардсона (A) в даному випадку зменшилася від 6,7×10¹² A/(м·K)² до 3,5×10¹² A/(м·K)², а робота виходу електронів φ збільшилася від 3.8 еВ до 4.1 еВ. Це призвело до значного зниження густини струму j. Для забезпечення максимальних значень сталої Річардсона (A) і мінімальних значень роботи виходу електронів φ і максимальної густини струму j, необхідно створити умови, при яких нанесення сплавів здійснюється на матрицю катода, вільну від будь-яких прошарків ізолятора, в першу чергу оксидного. Вплив основи катода на емісійні властивості сплавів емісійно-активного матеріалу (ЕАМ) простежується також і в тому, що сплав Ва₄₇W₅₃, нанесений на нікелеву основу, має значення сталої Річардсона (A) на шість порядків менше, ніж сплави Ва₃₃Ni₆₇ і Ва₅₉Ni₄₁, що містять Ni, в своєму складі.

Визначення величини A для даних сплавів, нанесених на катод з вольфрамовою основою, в даній роботі не проводилося. Тому поки не можна однозначно сказати, що сплав Ba₄₇W₅₃ при нанесенні на вольфрамову основу матиме більшу сталу Річардсона (A), ніж сплави Ba₃₃Ni₆₇, Ba₅₉Ni₄₁, що не містять вольфраму. Проте, можливість подібної зміни величини A для вказаних сплавів при заміні основи катода не виключена. Тому можна допустити, що вміст одного і того ж елементу в основі катода і в сплаві емісійно-активного матеріалу може забезпечити високі значення сталої Річардсона (A), що дасть можливість збільшити густину струму j при тих же робочих температурах катода.

5.4. Сплави Al-Nb

У підрозділі представлені результати по іонно-плазмовому розпилюванню набірних мішеней систем (Ta, Nb) -Al [236].

Аморфні і нанокристалічні матеріали, які мають порівняно з традиційними кристалічними сплавами високий рівень фізичних характеристик, знаходять останніми роками широке застосування в сучасних наукаємних технологіях. Тому доста-

тньо актуальними стають питання, пов'язані з розробкою і удосконаленням нових композицій сплавів з метастабільними, некристалічними структурами.

Аморфні сплави (металеві стекла) в першому наближенні можна розглядати, як тверді тіла із замороженою рідинною структурою, які можуть бути отримані при придушенні кристалізації в умовах надшвидкого охолодження. До чинників, які визначають схильність матеріалів до аморфізації, зазвичай відносять наявність: 1) сильної взаємодії між атомами (негативна теплота змішення), 2) низькотемпературних евтектичних реакцій (відношення температури евтектики до температури плавлення ~ 0.6), 3) сильної (± 12 %) розбіжності в атомних радіусах компонентів (розмірний чинник) і 4) підвищеної кількості легуючих елементів в сплавах (принцип "безладу") [237]. Аморфізації розплавів сприяє ряд зовнішніх чинників, до яких, в першу чергу, відносяться високі швидкості охолодження, що реалізуються в методах гартування розплавів і нерівноважного осадження матеріалів з пароподібного стану. Остання група методів дає можливість отримувати і вивчати нові перспективні аморфні сплави у вигляді тонких плівок на основі компонентів з високою температурою плавлення.

З-за об'єктивних труднощів в літературі недостатньо експериментальних даних щодо нерівноважної кристалізації високотемпературних сплавів [238]. Тому нові результати з розширення класу аморфізуючихся сплавів з покращеними фізичними характеристиками і високою термічною стійкістю, представляють великий інтерес для практичних цілей, теоретичних розрахунків і побудови фізичних моделей нерівноважної кристалізації при формуванні аморфних і нанокристалічних фаз.

Однією із цілей даної роботи є вивчення впливу надвеликих швидкостей охолодження, які досягаються при конденсації з парової фази, на особливості формування, стійкість метастабільних станів у плівках бінарних сплавів Al-Nb i Al-Ta з високими температурами плавлення, а також на їх електрофізичні властивості. Вибір алюмінію, як одного з компонентів, був обумовлений тим, що наявність його у складі плівок зазвичай сприяє поліпшенню адгезійних властивостей напилених плівок до діелектричних підкладок

Діаграми станів бінарних сплавів Al-Nb, Al-Ta (рис. 5.14) достатньо подібні.



Рис. 5.14. Діаграми бінарних систем [223]: a) Al-Nb; б) Al-Ta (стрілками позначені склади досліджених напилених плівок)

Подібність, ймовірно, обумовлена ідентичністю кристалічних решіток (ОЦК) і близькими розмірами атомів Nb і Ta, а також їх належністю до однієї групи пері-

одичної таблиці елементів. Характерними ознаками діаграм стану досліджених сплавів є наявність (а) широких концентраційних інтервалів сплавів з високими (вище 1723 К) температурами плавлення і (б) набору фаз, що формуються по перитектичним реакціям, які згідно [239] сприяють утворенню аморфних фаз.

У даній роботі були досліджені плівки наступних складів (ат. %): Al-(22; 47; 74 %Nb); Al-(32; 50; 70 %Ta). Вибір даних складів мав на меті встановити залежність між великими швидкостями конденсації з пари і особливостями формування структури у високотемпературних сплавах з різним фазовим складом, а саме: 1) оцінити вплив типу фазових перетворень на схильність сплавів до аморфізації; 2) визначити температурну стійкість виникаючих метастабільних станів; 3) дослідити електричні властивості отриманих напилених плівок.

У табл. 5.6 наведені результати (PCA) фазового складу плівок Al-Nb в вихідному (свіжонапиленому) і термообробленому станах.

Паралельно з РСА проводилися дослідження електричних властивостей напилених плівок з метою встановлення температурних інтервалів стійкості фаз, що виникають в процесі відпалу, а також оцінка параметрів ближнього порядку твердих аморфних фаз. Враховуючи, що в типових металевих стеклах розміри ОКР, як правило, не перевищують 2 нм [127], отримані в роботі невпорядковані структури, дифракційні картини яких мали вигляд, аналогічний до того, що наведений на рис. 5.14, були класифіковані, як аморфні (АФ).

З даних табл. 5.6 видно, що найбільш схильним до некристалічного твердіння виявився сплав складу Al-47 ат.%Nb, розташований в області евтектичної реакції між перитектичною фазою Nb₂Al і з'єднанням NbAl₃, яке плавиться конгруентно (рис. 5.13). Про це свідчить, як утворення однофазної рентгеноаморфної структури з мінімальними розмірами OKP (L ~ 3 нм), так і вид функції радіального розподілу атомів ФРРА цієї фази (рис. 5.15).

Параметри ближнього порядку АФ сплаву Al-47 ат.%Nb дають підставу допустити, що ближній порядок аморфної фази цього складу, швидше за все, базується на кластерах, які утворюють евтектику з тетрагональних фаз, оскільки оцінене з кривій ФРРА координаційне число складає величину ~10,7.

Таблиця 5.6. Фазовий склад напилених плівок системи Al-Nb у свіжонапиленому і термообробленому станах

Сплав,	Свіжонапиле-	Режим термообробки		Періоди реші-
ат.%Nb	ний стан	623 К	923 К	тки рівноваж-
		5 хв.	60 хв.	них фаз
22	АΦ	Al ₃ Nb	Al ₃ Nb	Al ₃ Nb
	(<i>L</i> ≈ 4-4.5 нм)	<i>а</i> = 0.3905 нм,	(а = 0.3884 нм,	(а = 0.3841 нм,
	$+ Al_3Nb$	<i>с</i> = 0.8649 нм)+	<i>с</i> = 0.8612 нм)+	<i>с</i> = 0.8609 нм)
		(А1) (а = 0.4084 нм)	Al ₂ O ₃ +NbO	
47	АΦ	Al ₃ Nb	Al ₃ Nb	
	(<i>L</i> ≈ 3-3.5 нм)	(<i>а</i> =0.3777 нм,	(<i>а</i> =0.3859 нм,	
		<i>с</i> =0.8302 нм)+	<i>с</i> = 0.8655 нм)+	-
		сліди AlNb ₂	Al ₂ O ₃ +NbO	
74	АΦ	AlNb ₂	AlNb ₂	AlNb ₂
	(<i>L</i> ≈ 4-4.5 нм)	(а=1.0231 нм,	(<i>а</i> =1.0220 нм,	(a = 0.9935 HM,
	$+ AlNb_2$	<i>с</i> = 0.5094 нм)+	c = 0.5104 нм) +	<i>с</i> = 0.5169 нм)
	(a = 1.0285 HM)	сліди AlNb ₃ +	AlNb ₃ +NbO	
	с = 0.4976 нм)	сліди АФ		

Тут: L – розмір області когерентного розсіяння (ОКР), АФ – аморфна фаза.

Зрушення складу плівок по концентрації від еквіатомної області (Al-22% ат.Nb і Al-74 ат.% Nb) затрудняє утворення однофазного некристалічного стану в плівках, замість якого на рентгенограмах одночасно фіксується суміш аморфної і кристалічної (AФ+K) фаз (табл. 5.6). При цьому на фоні дифузійного гало на рентгенограмах фіксуються найбільш інтенсивні лінії рівноважних кристалічних фаз з тетрагональними решітками. Слід зазначити, що ближній порядок аморфної складової залежить від вмісту в сплаві елементів. Так, AФ, що формується в плівках сплаву Al-22 ат.% Nb має координаційне число 11,7; найкоротша міжатомна відстань 0,296 нм і відношення положень перших двох піків $r_2/r_1=1,7$; що характерно для ближнього порядку з ГЦК- координацією атомів (рис. 5.16).



Рис. 5.15. Електронограма (а) і ФРРА аморфної фази у свіжонапиленій плівці складу Al-47 ат.%Nb (б)

Крім того, як видно з табл. 5.6, періоди решітки інтерметалевих фаз Al₃Nb і AlNb₂, що формуються в плівках Al-22 ат.% Nb і Al-74 ат.% Nb, відповідно, помітно відрізняються від рівноважних значень. Це свідчить про те, що в процесі наднерівноважної конденсації атомів з пари утворюються пересичені тверді розчини на основі цих з'єднань.

Короткочасовий відпал при температурі 623 К призводить до практично повного розпаду $A\Phi$ у всіх досліджених плівках Al-Nb з утворенням рівноважних фаз (рис. 5.13), хоча, судячи по значеннях періодів решітки фаз Al₃Nb i AlNb₂, повна рівновага не досягається (табл. 5.6). На жаль, відпал при вищих температурах супроводжувався помітним окисленням плівок з утворенням оксидів компонентів сплаву (Nb i Al₂O₃), які ускладнюють кількісну інтерпретацію фазового складу.

В той же час, у плівках сплаву Al-74 ат.% Nb AФ зберігається до температури початку інтенсивного окислення (653 К), яке в плівках всіх досліджених сплавів супроводжується зростанням електроопору.



Рис. 5.16. ФРРА аморфної фази у свіжонапиленій плівці складу Al-22%Nb

Збільшення концентрації ніобію призводить також до зниження величини температурного коефіцієнта опору (ТКО) плівок (у діапазоні температур оборотних змін) і зміні його знаку з позитивного на негативний. При цьому ТКО плівки Al-47 ат.% Nb з однофазною аморфною структурою (-3×10⁻⁵ K⁻¹) потрапляє в інтервал значень, характерних для прецизійних резисторів.



Рис. 5.17. Зміни відносного електроопору (*R*/*R*₀) при нагріванні зі швидкістю 10 К/хв. напилених плівок сплавів Al – Nb

5.5. Сплави Al-Та

Дослідження фазового складу напилених плівок сплавів Al-Ta показали, що, як і у разі сплавів Al-Nb, метод МІПР призводить до придушення процесів кристаліза-

ції (табл. 5.7). При цьому формування однофазних АФ в сплавах Al-Ta спостерігається в достатньо широкому діапазоні концентрацій, у тому числі і в сплавах, склади яких відповідають інтерметалічним з'єднанням AlTa (50 ат.% Ta) і AlTa₂ (70 ат.% Ta), які формуються по перитектичним реакціям при температурах 2043 K і 2373 K, відповідно (рис. 5.14). Слід зазначити, що найменші значення OKP (≈2,5 нм) спостерігалися у плівці сплаву Al-70 ат.% Ta, що може служити непрямим доказом найбільшій схильності цього сплаву до аморфізації.

Відпал плівок Al-Ta показав, що термічна стійкість нерівноважних станів, сформованих в процесі МІПР, істотно вища, ніж в плівках сплавів Al-Nb. Зокрема, фазовий склад плівок Al-Ta залишався незмінним після короткочасових витримок при 723 К, а аморфні структури у всіх досліджених сплавах зберігалися навіть після годинних витримок при 973 К (табл. 5.7).

Сплав,	Свіжонапиле-	Режим термообробки		Періоди решітки
ат.%	ний стан	723 К,	973 K,	рівноважних фаз
		5 хв.	60 хв.	
Al-	АΦ	АФ+ сліди Аl ₃ Та	AΦ+Al ₃ Ta	Al ₃ Ta
32% Ta	$(L \approx 4-4,5$ нм)	(<i>а</i> =0,3751нм,	(<i>а</i> =0,3762 нм,	(a = 0,3842 HM, c
	+сліди Al ₃ Ta	с=0,8906 нм)	<i>с</i> =0,8821 нм)+Аl ₂ O ₃	= 0,8553 нм)
Al-	АΦ	AΦ	AΦ+Al ₂ O ₃ +AlTa ₂	
50% Ta	$(L \approx 3,0$ нм)	(<i>L</i> ≈ 3,4 нм)	(<i>а</i> =0,9770 нм,	-
			<i>с</i> = 0,5295 нм)	
Al-	AΦ	AΦ	$A\Phi + AlTa_2$	AlTa ₂
70% Ta	$(L \approx 2,5$ нм)	$(L \approx 4,0$ нм)	(<i>а</i> =0,9595 нм,	(<i>а</i> =0,9825 нм,
			с = 0,5764 нм)	<i>с</i> =0,5231 нм)

Таблиця 5.7. Фазовий склад напилених плівок системи Al-Ta в свіжонапиленому і термообробленому станах

Підвищена термічна стійкість АФ у плівках сплавів Al-Ta за рахунок? і знижена схильність напилених плівок до окислення порівняно з плівками Al-Nb підтверджується також і даними резистометричного аналізу (рис. 5.18).

Додатково проведені вимірювання електроопору (R_s) плівок Al-Ta показали, що при збільшенні концентрації Ta від 32 до 70 ат.% значення R_s зростають від 500 до 700 Ом/квадрат. Через те, що ТКО напилених плівок Al-Ta в діапазоні концентрацій 32-50 ат.% Ta змінює знак (рис. 5.18), ці плівки можуть розглядатися як перспективні матеріали для виготовлення середньоомних прецизійних резисторів для застосування у мікроелектроніці.



Рис. 5.18. Зміни відносного електроопору (R/R_0) при нагріванні зі швидкістю 10 К/хв. напилених плівок сплавів Al-Ta

До додаткових достоїнств плівок Al-Ta варто віднести також високу термічну стійкість, високі адгезійні характеристики, а також можливість збільшення номіналу R_s за рахунок зменшення товщини плівок.

На закінчення представляється доцільним висловити якісні міркування щодо можливого механізму формування АФ у процесі напилення. Як показано у роботі [240], в бінарних плівках сплавів Al-Ni і Al-Co, напилених в умовах, аналогічних використаним у даній роботі, формувалися еквіатомні з'єднання з чітко вираженою впорядкованою структурою типу CsCl. Цей експериментально встановлений факт свідчить про те, що формування (перехід з пароподібного стану до твердого) фаз

AlNi i AlCo, які плавляться конгруентно, відбувалося по механізму П-Р-Т (пара рідка фаза - тверде тіло). Слід зазначити, що цей результат узгоджується з теоретичними моделями процесу нерівноважного осадження з пароподібного стану [96], в рамках яких показана можливість короткочасового існування рідкого стану в практично двовимірних квазічастинках, які формуються на підкладці. Температури плавлення цих наномасштабних частинок можуть знижуватися до 0,2-0,5 від рівноважної температури плавлення сплаву, тобто на певній стадії конденсації рідкий стан у квазічастинок буде рівноважним [240].

Можна допустити, що і у разі напилення сплавів Al-Nb, Al-Ta з високими температурами плавлення нерівноважні тверді фази, включаючи і AФ, формуються з проміжного рідкого стану. Зокрема, аморфізації досліджених сплавів сприяють низькі швидкості зародження рівноважних проміжних фаз, які мають складну будову і порівняно великі розміри елементарних комірок (табл. 5.6, 5.7), знижені температури плавлення малих острівців рідкої фази, а також підвищені температури переходу в склоподібний стан, які, як показано в роботі [237], в умовах швидкого охолодження можуть підвищуватися на сотні градусів. Комбінація цих чинників, які реалізуються в методі МІПР, дозволяє істотно розширити спектр нерівноважних станів, які можуть бути отримані в бінарних і складніших металевих сплавах, що представляє великий фундаментальний науковий і практичний інтерес.

Висновки до розділу 5

Узагальнюючи отримані результати щодо схильності сплавів незмішуваних систем до некристалічного твердіння, було встановлено наступне.

1. Попередній підігрів підкладки, підвищення тиску в робочій камері і пов'язане з цим зниження кінетичної енергії розпилених атомів, що осаджуються, оптимальна температурна обробка сприятливо позначаються на поліпшенні магнітожорстких характеристик плівок Co-Pb. 2. Разом з тим, подальше підвищення температури знижує величину коерцитивної сили (H_c). Спостерігаєму поведінку H_c можна пов'язати із структурними і фазовими перетвореннями, що відбуваються при термообробці в плівці.

3. Для всіх напилених плівок Al-Pb застосовані режими розпилення недостатні для придушення процесів кристалізації при наднерівноважній конденсації з пари, внаслідок чого в структурі напилених плівок зафіксовані тільки СПТР.

4. Вміст свинцю і його дозоване окислення в алюмінієвій матриці дозволяє в широких інтервалах варіювати номінали R_s , що у сукупності з розробленою методикою припаювання до алюмінію дає можливість в перспективі використовувати напилені плівки Al-Pb як високоомні тонкоплівкові резистори (TПР). Прецизійні значення TKC, (-10⁻⁵)-(10⁻⁵) K⁻¹ у свіжонапилених плівках досягаються при номіналах $R_s = 700-2000$ Ом/кв. і вмісті свинцю від 35 до 45 ат.%.

5. Проведення вимірів густини струму залежно від температури сплавів $Ba_{47}W_{53}$; $Ba_{59}Ni_{41}$; $Ba_{33}Ni_{67}$ показало, що завдяки мозаїчній структурі для них характерні великі значення сталої Річардсона $A \approx 10^{12} \text{ A/(M} \cdot \text{K})^2$ при достатньо низьких значеннях роботи виходу електронів $\varphi \approx 3$ -4 еВ. Це забезпечує високі значення густини струму $j \approx 10^3 \text{ A/M}^2$ при температурах 1173-1273 К. Передумовою для отримання в цьому випадку високої емісії електронів служить мозаїчна структура з *W*, *Ni*, *Ba*, що не змішуються у рідкому стані.

6. Якщо один компонент сплаву (W або Ni) має високу електронну густину, а інший (Ba) - низьке значення ϕ , то на мозаїчній поверхні вказаних систем виникає змінна електронна густина, і робота виходу електронів суттєво знижується. В цьому випадку області з високою густиною електронів і роботою виходу стають донорами електронів, які стікаються в області з нижчими значеннями ϕ . Внаслідок цього полегшується можливість відриву від поверхні катода електронів, які можуть мати істотно меншу кінетичну енергію у порівнянні із звичайними умовами. Таким чином, забезпечується висока густина емісійного струму при низькій температурі поверхні катода. 7. Для поліпшення параметрів даних емісійних матеріалів була показана необхідність усунення прошарків оксидів або нітридів між основою катода і сплавом. Для збільшення сталої Річардсона (*A*), а значить і густини струму катода, необхідно, щоб плівкове покриття і матеріал основи катода містили один і той же елемент.

8. Вперше модернізованим методом іонно-плазмового розпилення в широкому концентраційному діапазоні отримані рентгеноаморфні структури у плівках сплавів Al-Nb і Al-Ta з температурами плавлення вище 1873 К.

9. Підвищення концентрації тугоплавких компонентів призводить до збільшення термічної стійкості АФ і монотонному зниженню температурного коефіцієнту опору від позитивних значень до негативних таким чином, що плівки з близькими до еквіатомного складами мають прецизійні значення ТКО.

10. Показано, що придушення кристалізації в процесі нерівноважної конденсації сплавів Al-Ta i Al-Nb може бути якісно пояснено в рамках механізму П-Р-Т за рахунок зниження рівноважних температур плавлення наномасштабних квазічастинок розплаву і підвищення таким чином температур склоподібного переходу в умовах надшвидкої релаксації атомів, що осаджуються з пари.

РОЗДІЛ 6

ФОРМУВАННЯ МЕТАСТАБІЛЬНИХ СТАНІВ У НЕЗМІШУВАНИХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВІ ФЕРОМАГНЕТИКІВ (Fe, Co) З ПАРАМАГНЕТИКАМІ (Mg, Pt) І ДІАМАГНЕТИКАМІ (Ag, Bi), ОТРИМАНИХ ІОННО-ПЛАЗМОВИМ НАПИЛЕННЯМ

У розділі представлені результати по іонно-плазмовому розпиленню набірних мішеней систем Fe-Ag, Fe-Co-Ag, Fe-Bi, Fe-Ag-Bi, Fe-Mg, Fe-Pt и Ni-Ag.

6.1. Фазовий склад і властивості плівок Fe-Ag

Досліджувалися плівки складів Fe+(12; 23; 49) ат.% Ag [241]

Фазовий склад отриманих плівок контролювався методами РСА і трансмісійної електронної мікроскопії (рис. 6.1) у свіжонапиленому стані і після термообробки. Плівки Fe+12 ат.% Ag у свіжонапиленому стані представляють собою суміш пересичених твердих розчинів на основі ГЦК срібла (a=0,4085 нм) і ОЦК α -Fe (a=0,28942 нм) з розмірами ОКР 100 нм і 200 нм, відповідно. Після нагріву до 913 К розміри ОКР срібла і заліза зростають до ~1000 нм, а періоди решіток твердих розчинів стають близькими до рівноважних значень: 0,40870 нм і 0,28710 нм, відповідно.

Плівки Fe+23 ат.% Ag у свіжонапиленому стані представляють суміш сильнопересиченого твердого розчину срібла з періодом a=0,4083 нм і мікрокристалічного заліза. Після нагріву до 913 К період решітки ГЦК твердого розчину срібла набуває практично рівноважного значення (a=0,40870 нм), а замість дрібно дисперсного заліза утворюється твердий розчин заліза з періодом a=0,28886 нм. Структура плівок Fe+49 ат.% Ag у свіжонапиленому стані представляє суміш ГЦК срібла з a=0,40817нм і ультрадисперсного заліза. Розміри ОКР при цьому складають 18 і 9 нм, відповідно. Після нагріву в структурі плівки виявляється суміш ГЦК срібла з a=0,40870нм і ОЦК твердого розчину заліза з a=0,28842 нм.



Рис. 6.1. Результати фотометрування рентгенограм чистого Fe(6), Ag(7) і плівок Fe-Ag у свіжонапиленому (1,3,5) і термообробленому стані (0,2,4): 0;1-Fe+49 ат.%Ag; 2;3- Fe+23at.%Ag; 4;5- Fe+12 ат.%Ag

Тобто в плівках бінарних сплавів Fe-Ag спостерігалося формування тільки суміші двох твердих розчинів на основі компонентів. При цьому середній розмір цих структурних складових мав тенденцію до зниження при зростанні концентрації Ag, зокрема розмір кристалів α-Fe зменшувався від 200 до 9 нм, а Ag - до 18 нм (рис. 6.1). Необхідно відзначити, що аналогічний фазовий склад (суміш наномасштабних кристалітів двох твердих розчинів) мали плівки Ag-Fe товщиною 0.2 мкм, отримані магнетронним розпилюванням [242].

Таким чином, результати структурних досліджень ще раз свідчать про високу ефективність методу МІПР для отримання матеріалів з метастабільними структурами навіть у незмішуваних системах. Відомо [243], що в системах з позитивною енергією змішування енергетичні бар'єри для формування однорідних структур достатньо високі і для їх подолання необхідно, щоб кінетична енергія атомів, що потрапляють на підкладку, перевищувала висоту цих бар'єрів. По розрахункових оцінках, приведених в роботі [229], значення енергії змішування для сплавів Аg-Fe складає 94 кДж/моль.

Термічна стійкість фазового складу і електричні властивості плівок Fe-Ag досліджувалися методами запису зміни електроопору при неперервному нагріві у вакуумі із швидкістю 18 К/мін., вимірювання температурного коефіцієнта опору (ТКО) і аналізу рентгенограм після нагрівів.

На рис. 6.2 приведені залежності електроопору плівок від температури нагріву. У свіжонапиленому стані плівки Fe+12 ат.% Ад мають електроопір R_s=2 Ом/кв., плівки Fe+23 ат.% Ад - 2,5 Ом/кв., а плівки Fe+49 ат.% Ад - 1,6 Ом/кв. Така відмінність початкових значень електроопору пов'язана як з особливостями фазового складу, так і з товщиною плівок. Так, плівки Fe+12 ат.% Ад мають товщину 0,44 нм, а плівки з 23 ат. % Ад і 49 ат. % Ад - 0,26 нм. Це пов'язано з різними швидкостями розпилення складових частин мішені і з різною тривалістю напилення плівок. Але, не дивлячись на те, що плівки Fe+12 ат.% Ад мали найбільшу товщину, електроопір для цього складу виявився найвищим. Такий високий опір узгоджується з фазовим складом і морфологією плівок Fe+12 ат.%Ад. Початок необоротного зменшення електроопору при нагріві свідчить про початок фазових перетворень в плівці, а зростання електроопору при подальшому нагріві свідчить про закінчення фазових перетворень. Найбільшу термічну стійкість має метастабільна структура плівок Fe+12 ат.%Ад. У цих плівках фазові перетворення починаються при Т>683 К. Із збільшенням вмісту срібла до 23ат.% і до 49ат.%, температура початку фазових перетворень знижується до 643 К і до 583 К, відповідно. При цьому, якщо судити по зменшенню електроопору при переході від метастабільного стану в стабільний, найбільшим ступенем метастабільності характеризуються плівки Fe+23 ат.% Ад. Для них зменшення електроопору складає 1,8 Ом/кв. Тобто аналіз залежностей $R(T)/R_0$ свідчить, що температури початку необоротних змін визначаються, перш за все, хімічним складом сплаву і мають тенденцію до зниження при збільшенні концентрації компоненту з нижчою температурою плавлення.


Рис. 6.2. Зміни електроопору плівок при нагріванні та охолодженні Fe+12 ат.%Ag(1), Fe+23% ат.%Ag (2) и Fe+49 ат.%Ag (3)

Проте, слід зазначити, що всі процеси розпаду характеризуються низькими значеннями енергії активації. Зокрема, значення цього параметра, визначеного за відомим методом Кісенжера [179] (зрушення температури початку структурних перетворень при зміні швидкості нагріву), для сплаву Fe-49 ат.%Ag, складає 4160 К (~52,8 кДж/моль), що значно нижче, ніж для процесів розпаду нерівноважних структур у сплавах, отриманих ГРС. Слід зазначити, що відмічена особливість є характерною для плівок, які отримані нерівноважною конденсацією з парової фази [178], що, можливо, обумовлено підвищеним внеском поверхневої дифузії.

Магнітні властивості плівок досліджували за допомогою вібромагнітометра. Вимірювання проводилися на свіжонапилених (вих.) і термооброблених (т.о.) зразках при напрямі зовнішнього поля паралельно (II) і перпендикулярно (⊥) площини плівки. Результати аналізу кривих намагнічування-розмагнічування плівок Fe-Ag зведені у табл. 6.1 і на ріс.6.3. Як видно з рис. 6.3, термообробка плівок призводить до значного зростання коерцитивної сили і залишкової намагніченості, приведених в умовних одиницях з урахуванням маси і товщини зразків.

Склад, ат.%	Стан	Взаємна	орієнтація	H _c ,	M _r ,	М _{0,3Тл}	d,
		поля і плів	вки	(кА/м)	МА/м	МА/м	НМ
Fe-12%Ag	вих.			1,8	0,13	1,68	44
	т.о.			2,4	0,23	1,3	
			\bot	0,3	0,013	0,017	
Fe-23%Ag	вих.			1,6	0,08	1,1	26
	т.о.			11,1	0,21	1,1	
				159,2	0,05	0,2	
Fe-49%Ag	вих.			0,3	0,03	0,6	26
	т.о.			22	0,08	0,6	
			L	0,1	0,012	0,023	
Fe	т.о.			0,4	1,0	1,69	80
Fe	т.о.			1,4	1,1	1,69	380

Таблиця 6.1. Результати аналізу кривих намагнічування-розмагнічування плівок Fe-Ag

Де: d – товщина плівки; H_C - коерцитивна сила, M_r - залишкова намагніченість плівки; $M_{0,3T_{\pi}}$ - намагніченість при зовнішньому полі 0,3 Тл; вих. - свіжонапилені зразки; т.о. - термооброблені зразки II, \perp - паралельна і перпендикулярна орієнтація плівки і поля, відповідно.

Для порівняння приведені криві намагнічування-розмагнічування чистого заліза у свіжонапиленому стані і після термообробки. Додавання срібла, як і термічна обробка, істотно знижують намагніченість насичення. Для усіх плівок у свіжонапиленому і термообробленому стані, за винятком Fe-23 ат.%Ag після термообробки, криві гістерезису спостерігаються тільки при зовнішньому магнітному полі, паралельному площині плівки. Для плівок Fe-23 ат.%Ag після термообробки криві гістерезису спостерігаються при напрямі зовнішнього поля як паралельно, так і перпендикулярно площини плівки. Встановлено, що коерцитивна сила при полі, перпендикулярному плівці, набагато більше, ніж при паралельному полі, і склала ~160 кA/м. [244].



Рис. 6.3. Криві намагнічування-розмагнічування свіжонапилених (а) і термооброблених (б) плівок: 1) Fe; 2) Fe+12 ат.%Ag; 3) Fe+23 ат.%Ag; 4) Fe+49 ат.%Ag

Отримане значення коерцитивної сили у плівках Fe-Ag можна порівняти із значеннями коерцитивної сили, отриманими у магнітожорстких плівках на основі відомої системи Fe-Nd-B [245]. Слід особливо підкреслити, що досліджені у даній

роботі плівки Fe-Ag більш, ніж у 1000 разів, були тоншими згаданих плівок на основі системи Fe-Nd-B.

6.2. Фазовий склад і властивості плівок Fe-Co-Ag

Проведені раніше дослідження системи Fe-Ag показали можливість отримання плівок з достатньо великою коерцитивною силою (H_C) і високою залишковою індукцією (B_r) [241]. Тому були проведені дослідження впливу добавок кобальту на властивості плівок Fe-Ag [246].

Методом МІПР наборних мішеней [173] були отримані однорідні плівки Fe-Co-Ag наступних складів (ат.%): Co_{65,4}Fe_{27,4}Ag_{7,2} (1); Co₆₂Fe_{24,4}Ag_{13,6} (2), Co_{56,4}Fe_{23,8}Ag_{19,8} (3). Структура свіжонапилених плівок складу Co_{65,4}Fe_{27,4}Ag_{7,2} характеризується сумішшю з аморфної фази (AΦ) на основі Ag і сильно дисперсної впорядкованої фази FeCo₃, a=0,2841 нм (рис 6.4, а). Мікроструктури цих плівок характеризуються однорідною слабоконтрастною структурою (рис 6.4, б).

Збільшення вмісту срібла в плівках складу $Co_{62}Fe_{24,4}Ag_{13,6}$ призводить до того, що в свіжонапилених плівках спостерігається суміш дисперсних виділень твердого розчину Ag і впорядкованої фази FeCo₃ (рис 6.4, в). На мікроструктурах цієї плівки (рис 6.4, г) можна побачити включення дисперсного Ag і зосередженням ще більш дисперсних виділень впорядкованої фази FeCo₃.

У свіжонапилених плівках складу Co_{56,4}Fe_{23,8}Ag_{19,8} також фіксується суміш твердого розчину Ag (*a*=0,4068 нм) і впорядкованої фази FeCo₃ (рис 6.4, д).

На дифракційній картині видно перерозподіл інтенсивності між Ag і фазою FeCo₃ у порівнянні з попереднім складом. На мікроструктурі (рис 6.4, е) можна бачити включення кристалів пересиченої фази Ag і фази FeCo₃ розміром ~ 0,3-0,5 мкм.

Електричні характеристики сплавів (електричний опір, температурний коефіцієнт опору) є найбільш структурочутливими характеристиками і відображають конкретний стан плівок. У роботі були отримані залежності зміни електроопору плівок при нагріванні із швидкістю 18 К/мін. від температури (рис. 6.5). Всі температурні залежності характеризуються трьома ділянками. Так, для плівки сплаву $Co_{62}Fe_{24,4}Ag_{13,6}$ ділянка від 293 К до 673 К характеризується оборотною зміною опору з позитивним температурним коефіцієнтом опору (ТКО) $\alpha_{\text{вих}}$ =5,0×10⁻⁴ K⁻¹.



Рис 6.4. Електронограми плівок: а) мікродифракція (МД) Со_{65,4}Fe_{27,4}Ag_{7,2}; б) структура Со_{65,4}Fe_{27,4}Ag_{7,2}(×28000); в) МД Со₆₂Fe_{24,4}Ag_{13,6}; г) структура Со₆₂Fe_{24,4}Ag_{13,6} (×36000); д) МД Со_{56,4}Fe_{23,8}Ag_{19,8}; е) структура Со_{56,4}Fe_{23,8}Ag_{19,8} (×29000)

Це свідчить про те, що в цьому інтервалі температур ніяких фазових змін не відбувається, і структура зразка залишається стабільною. Друга ділянка характеризується необоротним зменшенням опору в інтервалі температур від 673 К до 883 К, що свідчить про зміни які? в структурі цієї плівки. Третя ділянка характеризується оборотним зменшенням опору при охолодженні від 903 К до 293 К з ТКО α_{κ} =17×10⁻⁴ K⁻¹. Для плівки сплаву Co_{56,4}Fe_{23,8}Ag_{19,8} перша ділянка, ділянка фазової стабільності, характеризується ТКО $\alpha_{\text{вих}}$ =27,6 ×10⁻⁴ K⁻¹ і лежить в інтервалі від 303 К до 653 К. Ділянка фазових перетворень, що характеризується необоротним зменшенням опору, лежить в інтервалі температур від 653 К до 913 К. Третя ділянка також характеризується оборотним зменшенням опору при охолоджуванні від 913 К до 323 К з ТКО α_{κ} =15 ×10⁻⁴ K⁻¹.



Рис. 6.5. Зміни електроопору R_s плівок (ат.%) при нагріванні та охолодженні: 1 – Co_{65,4}Fe_{27,4}Ag_{7,2}; 2 – Co₆₂Fe_{24,4}Ag_{13,6}; 3 – Co_{56,4}Fe_{23,8}Ag_{19,8}

Для плівки сплаву Co_{65,4}Fe_{27,4}Ag_{7,2} перша ділянка найбільш широка (293 К - 703 К) і характеризується ТКО $\alpha_{\text{вих}} = 42,9 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. Ділянка фазових перетворень лежить в інтервалі температур від 703 К до 883 К, а ділянка рівноважного фазового стану при охолодженні від 903 К до 343 К характеризується ТКО $\alpha_{\kappa} = 26 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$.

Магнітні властивості плівок досліджували за допомогою вібромагнітометра. Вимірювання проводилися на свіжонапилених (вих.) і термооброблених (то.) зразках при напрямі зовнішнього поля паралельно і перпендикулярно площини плівки. Результати аналізу кривих намагнічування-розмагнічування плівок Со-Fe-Ag порівновалися з властивостями плівок Fe, і зведені в таблицю 6.2. Як видно з таблиці, термообробка плівок призводить до значного зростання коерцитивної сили і залишкової намагніченості, приведеної в умовних одиницях з урахуванням маси і товщини зразка. Додавання Ag, як і термообробка(т.о.), знижує намагніченість насичення. Для всіх плівок у свіжонапиленому і т.о. станах за винятком плівок Со₆₂Fe_{24,4}Ag_{19,8} криві гістерезису спостерігаються тільки в полі, паралельному плівці. Для т.о. плівки Со_{56,4}Fe_{23,8}Ag_{19,8} криві гістерезису отримані в магнітному полі, як у паралельному площині плівки, так і в перпендикулярному, причому в перпендикулярному полі в т.о. плівках Со_{56,4}Fe_{23,8}Ag_{19,8} коерцитивна сила значно більше, ніж у паралельному полі (табл. 6.2), і досягає 81 кА/м (1020 E).

Таблиця 6.2. Результати аналізу кривих намагнічування-розмагнічування плівок Fe-Co-Ag

~ ~ ~ ~	~	- · ·				-
Склад, ат.%	Стан	Взаємна орієнтація	H _c ,	M _r ,	М _{0,3Тл}	d,
		поля і плівки	(кА/м)	МА/м	МА/м	НМ
Co _{65,4} Fe _{27,4} Ag _{7,2}	вих.	=	1,5	0,075	1,546	480
	т.о.	II	2,2	0,157	0,221	
	т.о.	Ĺ	18,3	0,037	0,125	
Co ₆₂ Fe _{24,4} Ag _{13,6}	вих.	=	4,2	0,180	0,960	540
	т.о.	II	12,1	0,688	1,09	
Co _{56,4} Fe _{23,8} Ag _{19,8}	вих.	=	6,5	0,337	0,624	660
	т.о.	II	2,1	0,120	0,202	
	т.о.	\bot	1,1	0,037	0,106	
Fe	т.о.	II	1,4	1,1	1,69	380

Де: d – товщина плівки; H_C - коерцитивна сила, M_r - залишкова намагніченість плівки; $M_{0,3T_{\Lambda}}$ - намагніченість при зовнішньому полі 0,3 Тл; вих. - свіжонапилені зразки; т.о. - термооброблені зразки II, \perp - паралельна і перпендикулярна орієнтація плівки і поля, відповідно.

Отримане значення коерцитивної сили зрівняне з результатами для відомих магнітожорстких, товстих (200 мкм) плівок на основі системи Fe-Nd-B, і може бути

пояснена магнітною кристалографічною анізотропією доменних структур, що формуються.

6.3. Фазовий склад і властивості плівок Fe-Bi

Одним із способів підвищення коерцитивної сили і магнітної енергії матеріалів може служити подрібнення доменної структури і створення тонких діамагнітних прошарків між доменами. Спроби такого цілеспрямованого керування структурою в тонких плівкових матеріалах відомі з літератури [173, 241]. Такі роботи привабливі ще і тим, що фактична двомірність плівок відкриває можливість їх застосування у виготовленні роторів будь-яких конфігурацій для мініатюрних мікродвигунів або для розробки нових магнітних носіїв інформації і всіляких магнітних датчиків. Одній з багатьох систем, що складаються з елементів з феромагнітними і діамагнітними властивостями є система Fe-Bi. Вона відноситься до класу систем, елементи яких повністю не змішуються навіть у рідкому стані, і характеризується надзвичайно високою позитивною енергією змішування. Тому представляє значний інтерес отримання однорідних плівок в таких системах і вивчення фізичних властивостей таких композицій.

Із-за неможливості приготування однорідної мішені такого складу для отримання плівок був використаний метод МІПР [173]. Використання цього методу призводило також до екстремального подрібнення структури завдяки високій ефективній швидкості твердіння. У роботі досліджувалися плівки наступних складів: 1) Fe+5,1 ат.%Bi; 2) Fe+9,8 ат.%Bi; 3) Fe+18 ат.%Bi и 4) Ві марки «Ч» (Bi-97,5; Ag-0,4; Pb-2,0; Fe-0,001; Cu-0,001) [247].

Результати аналізу рентгенограм плівок Fe- Ві зведені в додатку 1. У тонких плівках Fe+5,1ат.%Ві (рис. 6.6, а,б) присутня суміш полікристалічного заліза і аморфної фази з гало, максимум якою відповідає d=0,265 нм.

У плівках із вмістом 9,8 ат.% Ві і 18 ат.% Ві (рис. 6.6, в-е) видно вже тільки гало, положення яких свідчить про утворення рентгеноаморфного заліза і вісмуту (табл.6.3 і додаток 1). Для плівок Fe+5,1 ат.% Ві товщиною 270-540 нм, як показують рентгенографічні дослідження, зведені в табл.6.3 і додатку 1. У свіжонапиле-

У свіжонапиленому стані фіксуються лінії заліза і ромбоедричного вісмуту. Крім того спостерігаються сліди кубічної модифікації вісмуту, які зникають після нагріву до 800 К.



Рис.6.6. Електронограми і структури плівок у свіжонапиленому стані: а) Ві; б) Fe+18 ат.%Ві; в) Fe+9,8 ат.%Ві; г) Fe+5,1 ат.%Ві; д) Ві, збільшення ×25000; е) Fe+18 ат.%Ві, ×43000; ж) Fe+9,8 ат.%Ві, ×26000; з) Fe+5,1 ат.%Ві, ×36000

З підвищенням вмісту вісмуту до 18 ат.% присутність кубічної модифікації у свіжонапилених плівках стає виразнішою і зберігається після нагрівів аж до 780 К. Плівки, отримані МІПР чистого вісмуту, представляють суміш рівноважного ромбоедричного Ві і метастабільного кубічного (рис. 6.7), утворення якого спостерігалося раніше при підвищеному тиску і температурі [248].

Термічна стійкість фазового складу отриманих плівок додатково досліджувалася методом запису зміни електроопору R_S при нагріванні і охолоджуванні у вакуумі. По точках необоротної зміни температурного коефіцієнту опору визначалися початок і кінець фазових перетворень.

Склад, ат.%	Фазовий	склад плівок		
	Свіжонапилений стан	Після т.о. (5 хв.)		
	α-Fe (а=0,2887 нм), ромбо-	803 К суміш α-Fe (<i>a</i> =0,286 нм)		
Fe95Bi5	едричний Bi (<i>с/а</i> =2,6) і сле-	+ ромбоедричний Ві		
	ди ОЦК (<i>а</i> =0,3795 нм) Ві	(<i>c/a</i> =2,605)		
	суміш α-Fe (<i>a</i> =0,2887 нм)+	883 К суміш α-Fe		
Fe ₉₀ Bi ₁₀	ромбоедричний (<i>с/а</i> =2,59) +	(<i>a</i> =0,2886 нм) + ромбоедрич-		
	ОЦК (<i>а</i> =0,3795 нм) Ві	ний Bi (<i>c/a</i> =2,605)		
	НКФ Fe (<i>a</i> =0.2830 нм, <i>L</i> =5,9	883 К суміш α-Fe		
FearBin	нм)+ ромбоедричний	(а=0,2855 нм) + ромбоедрич-		
1 ⁻ C ₈₂ D1 ₁₈	(с/а=2,50)+ОЦК Ві	ний Bi (<i>c/a</i> =2,605)		
	(а=0,377 нм)			

Таблиця 6.3. Фазовий склад плівок Fe -Bi



Рис. 6.7. Дифрактограма свіжонапиленої плівки чистого Ві, де * - ромбоедрична фаза (типу As); с - кубічна (типу W при високому тиску)

При цьому із зростанням вмісту вісмуту від 5,1 до 18 ат.% температурна стабільність плівок знижується від 685 К до 505 К (рис. 6 8).

Магнітні властивості плівок досліджували за допомогою вібромагнітометру.



Рис. 6.8. Зміни електроопору R_s при нагріванні і охолоджуванні плівок Fe+18at.%Bi (1), Fe+9,8at.%Bi (2), Fe+5,1at.%Bi (3) і Bi (4)

Вимірювання проводилися при напрямі зовнішнього поля паралельно і перпендикулярно площини плівки на свіжонапилених (вих.) і термооброблених (т.о.) зразках. Температура обробки обиралася по залежності зміни електроопору R_S при нагріванні і охолоджуванні в інтервалі між початком і кінцем необоротних перетворень.

Як видно, термообробка свіжонапилених плівок (табл. 6.4) призводить до зростання коерцитивної сили і залишкової намагніченості. По коерцитивній силі деякі зразки порівнянні з промисловими феромагнітними матеріалами типу АЛНІ і АЛ-НИКО.

Крім того, плівки чистого вісмуту, отримані МІПР, характеризуються кривими гістерезису намагнічування-розмагнічування з коерцитивною силою 8,9-18,5 кА/м

при напрямі зовнішнього поля як паралельно, так і перпендикулярно площини плівки.

Проте, при нагріванні вище 700 К, коли зникає кубічна модифікація Ві, плівки вже поводяться, як діамагнітний матеріал(це фішка).

Таблиця 6.4. Результати аналізу кривих намагнічування-розмагнічування плівок Fe-Bi.

Склад,	Стан	Взаємна оріє-	H_c ,	M_{r}	$M_{0.3\mathrm{T}\pi}$	<i>d</i> ,
ат.%		нтація поля і плівки	(кА/м)	МА/м	МА/м	HM
	ВИХ.	II	0,3	0,05	0,69	140
Fe-5,1% Bi	Т.о.	II	4,1	0,69	1,03	140
	Т.о.	T	8,5	0,22	1,03	140
	ВИХ.		0,4	0,3	1,35	270
Fe-9,8% Bi	Т.о.	II	4,1	0,69	1,2	270
	ВИХ.	Ţ	8,9	0,15	1,1	270
	Т.о.	L	12,9	0,02	0,08	270
Fe-18% Bi	ВИХ.	II	2,5	0,49	0,77	540
10 10 / DI	Т.о.	II	2,2	0,23	0,33	540
Bi	вих.	II	8,9	0,03	0,1	2900
DI	ВИХ.	\perp	18,5	0,03	0,21	2900
Fe	Т.о.	II	0,4	1,0	1,59	80
Fe	Т.о.	II	1,4	1,1	1,69	380

Де: d – товщина плівки; H_C - коерцитивна сила, M_r - залишкова намагніченість плівки; $M_{0,3T_n}$ - намагніченість при зовнішньому полі 0,3 Тл; вих. - свіжонапилені зразки; Т.о. - термооброблені зразки II, \perp - паралельна і перпендикулярна орієнтація плівки і поля, відповідно.

6.4. Фазовий склад і властивості плівок Fe-Ag-Bi

Представлені результати є продовженням досліджень щодо впливу нерозчинних в рідкому стані діамагнітних домішок на структуру і фізичні властивості швидкохолодженого заліза [249]. У рівноважному стані залізо з сріблом і залізо з вісмутом не змішуються навіть в рідкому стані (рис.6.9-10). Однак для вісмуту і срібла існує рівноважна діаграма стану. (рис.6.11). Оскільки залізо є феромагнетиком, а вісмут і срібло - діамагнетики, отримання плівок і дослідження фізичних властивостей на їх основі представляє значний науковий і практичний інтерес. Системи Fe-Bi із вмістом Bi 35-85 ат.% і Fe-Ag із вмістом Ag 50-90 ат.% досліджувалися раніше [250 - 252]. У даній роботі досліджувалися плівки (ат.%): Fe - 11.5% Ag - 4.5% Bi, Fe - 16.5% Ag - 4.5% Bi і Fe - 21% Ag - 4% Bi. Вивчався вплив надвисоких (до 10^{14} K/c) швидкостей конденсації з пари на особливості виникнення, стійкість і властивості метастабільних станів у сплавах Fe-Ag-Bi.

Про присутність в структурі плівок Fe - 16,5 ат.%Ag - 4,5 ат.%Bi і Fe – 21 ат.% Ag - 4 ат.% Ві нанокристалічної фази з ефективним розміром *L*=6-12 нм свідчить наявність на малих кутах рентгенограм і електронограм (рис.6.12-рис.6.14) розмитої лінії. Оцінка розмірів ОКР наведена у табл. 6.5. Зафіксована міжплощинна відстань дає можливість припускати, що ближній порядок в розташуванні атомів у нанокристалічній фазі близький до ОЦК-орієнтації атомів на базі заліза.

Плівки Fe-11,5 ат.%Ag-4,5а ат.%Bi у свіжонапиленому стані представляли суміш сильно пересиченого твердого розчину (СПТР) α -Fe з періодом, a=0,2880 нм, і пересиченого твердого розчину (ПТР) Ag з періодом, a=0,40792 нм (рис. 6 15). Ліній, що відповідають вісмуту, відмічено не було. Термічна обробка (ТО) плівок полягала у нагріві і охолоджуванні у вакуумі. Нагрів проводився із швидкістю 18 К/хв. до температур: 493, 633, 813, 893, 973 К. Період решітки заліза із збільшенням температури обробки зменшується, і наближається до рівноважного значення. Після нагріву до 813 К з'явилися чіткі лінії фази на основі Bi. На рис. 6.16. показані найбільш чіткі лінії цієї фази.







Рис. 6.10. Рівноважна діаграма Fe-Ag [253]



Рис. 6.11. Фрагмент рівноважної діаграми Ag-Bi [253] з нанесеними складами досліджених сплавів



Рис. 6.12. Рентгенограма і розподіл інтенсивності плівки Fe – 16,5 ат.%Аg – 4,5 ат.%Ві у свіжонапиленому стані



Рис. 6.13. Рентгенограма плівки Fe – 21 ат.%Аg – 4 ат.%Ві у свіжонапиленому стані



Рис. 6.14. Електронна мікроструктура (*a*, ×33000) і дифракційна картина (б) плівки Fe – 21%Ag – 4%Bi у свіжонапиленому стані

Таблиця 6.5. Фазовий склад свіжонапилених і термооброблених плівок Fe-Ag-Bi

Склал. (ат.%)	Фазовий склад плівок				
	Свіжонапилений стан	Після нагріву			
	суміш дисперсних твер-	873 К період твердих розчинів зростає,			
Fe-11,5%Ag-	дих розчинів α-Fe	дисперсність розчинів відповідно			
4.5%Bi	(<i>a</i> =0,2880 нм) і Ад	знижується і з'являються сліди мета-			
	(<i>а</i> =0,4079 нм).	стабільної фази			
Fe-16,5%Ag-	суміш НК Fe (L=6 нм) и	893 К суміш α-Fe (<i>a</i> =0,2870 нм), Ag			
4,5%Bi	Ад (<i>L</i> =12 нм)	(а=0,4067 нм) і метастабільної фази			
Fe-21%Ag-	суміш НК Fe (L=11 нм)	873 К розпадається на суміш α-Fe			
4 %Bi	и Ag (<i>L</i> =5 нм)	(<i>а</i> =0,2872 нм), Ag (<i>а</i> =0,4086 нм)			

Примітка: НК - нанокристалічна фаза, L - розмір області когерентного розсіяння.



Рис. 6.15. Рентгенограма і розподіл інтенсивності у плівці Fe-11,5 ат.%Аg-4,5 ат.%Ві у свіжонапиленому стані: 1 – лінії Ag, 2 – Fe



Рис. 6.16. Рентгенограма плівки Fe–11,5%Ag–4,5%Ві після ТО (813 К) з вказаними лініями метастабільної фази

Після підвищення температури (табл. 6.5) лінії фази на основі Ві стають нечіткими, а потім зникають зовсім, що говорить на користь метастабільної природи цієї фази.

Температурна залежність періодів решітки наведена на рис. 6.17-6.18 і в таблиці 6.5. Збільшення періоду решітки срібла, і зменшення періоду решітки заліза, вірогідно, пов'язано з утворенням метастабільної фази на основі Ві.



Рис. 6.17. Залежність періоду решітки твердого розчину Fe в плівці Fe–11,5 ат.%Аg–4,5 ат.%Ві



Рис. 6.18. Залежність періоду решітки твердого розчину Ag від температури в плівці Fe–11,5 ат.%Ag–4,5 ат.%Bi

Для наочного уявлення структурних і фазових змін у плівках Fe–Ag–Bi після термообробок наведено схему на рис. 6.19.



Рис. 6.19. Схема перетворень в плівках Fe – 11,5 ат.%Ag – 4,5 ат.%Bi

Ступінь метастабільності станів, що виникають при ЗПС, в роботі оцінювалася по співвідношенню $(\frac{R_t - R_0}{R_t})$ вихідного значення електроопору (R_0) і кінцевого(R_t) після відпалу плівки, виходячи з виду залежності $R_s(T)$ від температури нагріву.

Найбільш характерні залежності $R_{\rm S}(T)$ від температури нагріву досліджуваних систем наведені на ріс.6.20.

Початок необоротного зменшення $R_{\rm S}$ при нагріві свідчить про проходження фазових перетворень в плівці, зростання ж $R_{\rm S}$ при подальшому нагріві свідчить про закінчення фазових перетворень і звичайної залежності електроопору $R_{\rm S}(T)$ від температури. У сплавах Fe-Ag-Bi необоротна зміна електроопору починається приблизно при 573 К. Вище 573 К спостерігається двостадійний 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.



Рис. 6.20. Залежності електроопору *R*_S від температури нагріву пленок: 1) Fe-21 ат.%Ag-4 ат.%Bi; 2) Fe-16,5 ат.%Ag-4,5 ат.%Bi и 3) Fe-11,5 ат.%Ag-4,5 ат.%Bi

Друга стадія (~733 К) пов'язана з появою слідів метастабільної фази (табл. 6.5).

Найбільша ступінь метастабільності відмічена у плівках Fe-16,5 ат.%Ag-4,5 ат.%Bi, яка склала 84%. Крім того, у сплавах Fe-11,5 ат.%Ag-4,5 ат.%Bi і Fe-21 ат.%Ag-4 ат.%Bi в температурному інтервалі до 423 К в області оборотної зміни $R_{\rm S}(T)$ фіксуються прецизійні значення температурного коефіцієнту опору (~10⁻⁵ K⁻¹).

Результати аналізу кривих розмагнічування плівок зведені у табл. 6.6, а на рис. 6.21 приведені для порівняння криві розмагнічування чистого Fe, отриманого в ідентичних умовах, і термообробленої плівки Fe-16,5 ат.%Ag-4,5 ат.%Bi.

Склад	Стан зра-	Взаємна оріє-	H_c ,	M_{r} ,	M_s ,	<i>d</i> ,
(at.%)	зка	нтація поля і	кА/м	МА/м	МА/м	HM
		плівки				
Fe ₈₄ Ag _{11.5} Bi _{4.5}	ВИХ.	парал.	2	0,1	0,41	190
	т.о.	парал.	13	0,26	0,38	190
Fe ₇₅ Ag ₂₁ Bi ₄	ВИХ.	парал.	2	0,26	0,38	180
	т.о.	парал.	21	0,33	0,62	180
	т.о.	перпенд.	16	0,05	0,44	180
Fe ₇₉ Ag _{16.5} Bi _{4.5}	вих.	парал.	7	0,005	0,38	200
-	т.о.	парал.	15	0,36	0,56	200
	т.о.	перпенд.	26	0,05	0,36	200
Fe	т.о.	парал.	0,4	1,0	1,59	80
Fe	т.о.	парал.	1,4	1,1	1,69	380

Таблиця 6.6. Результати аналізу кривих намагнічування-розмагнічування плівок Fe-(Ag,Bi)

Примітка: *d* - товщина плівки; *M_r*, *M_s* - залишкова намагніченість і намагніченість насичення плівки; вих., т.о. - свіжонапилені і термооброблені зразки; парал., перпенд. - паралельна і перпендикулярна орієнтація плівки і поля.



Рис.6.21. Криві розмагнічування плівок, орієнтованих паралельно полю: 1) Fe (*d*=80 нм, т.о.); 2) Fe-16,5 ат.%Аg-4.5 ат.%Ві (т.о.), 3) Fe-21 ат.%Аg-4 ат.%Ві (вих.)

Тобто за своїми магнітними характеристиками досліджені плівки відповідають якісним промисловим постійним магнітам типу АЛНІ. 6.5. Вплив нерівноважного осадження з пари на фазовий склад і властивості плівок Fe-Mg

У роботі вперше напиленню піддавалася незмішувана система Fe-Mg [254]. Особливістю її є те, що незначна (~ 0,2 ат.%) розчинність магнію в залізі можлива лише при високому тиску і температурі, не нижче 1273 К. З боку магнію на діаграмі стану має місце евтектична рівновага при 922 К і концентрації заліза в евтектиці на рівні 8×10^{-3} ат.% [224]. На відміну від робіт [173, 228], в яких досліджені компоненти мали або ОЦК, або ГЦК- решітку, в даній системі один компонент мав ГЩУ- решітку (магній) з атомним радіусом, що в 1,26 рази перевищує атомний радіус заліза. Реалізувати отримання сплавів в системі Fe-Mg надзвичайно складно також із-за значної відмінності в температурах плавлення Mg і Fe. Сплави вказаної системи із змістом 6,2; 12,6; 22,7; 37,8; 56,5 (ат.%) Mg були отримані методом МІПР [173].

Застосований метод дозволив зафіксувати області існування мікрокристалічної і метастабільної кристалічної фази в дослідженому концентраційному інтервалі, що підтверджують рентгенофазові дослідження, результати яких зведені в таблицю 6.7.

Про наявність в структурі плівок Fe-(6,2...12,6)%Mg нової фази свідчить наявність на рентгенограмах розмитої першої лінії з ефективним розміром L=5,6 нм і міжплощинною відстанню d=0,2035 нм. Зафіксована міжплощинна відстань дає можливість припускати, що ближній порядок в розташуванні атомів в мікрокристалічній фазі близький до ОЦК-орієнтації атомів на базі заліза. Метастабільна фаза Fe₅₀Mg₅₀ має незначну область гомогенності і кристалічну решітку типу α -W з періодом, який залежно від вмісту магнію змінюється від 0,3983 до 0,3992 нм. З урахуванням відмінності в розмірах атомів заліза і магнію кристалічну решітку отриманого метастабільного з'єднання Fe₅₀Mg₅₀ можна уявити у вигляді ОЦКрешітки з атомом магнію, розташованим у центрі куба.

Склад плівки,	Фазовий склад			
ат.% Мд	Свіжонапилений стан	Після обробки: 873 К, 1 хв.		
12,6	НК (L= 5,6 нм)	α-Fe (<i>a</i> =0,2868 нм)+сліди MgO		
22,7	НК(сліди)+Fe ₅₀ Mg ₅₀ (<i>a</i> =0,3983 нм)	МgO+ <i>α</i> -Fe (<i>a</i> =0,2868 нм)		
37,8	Fe ₅₀ Mg ₅₀ (<i>а</i> =0,3986нм)	МgO+ <i>α</i> -Fe (<i>a</i> =0,2868 нм)		
56,5	Fe ₅₀ Mg ₅₀ (<i>а</i> =0,3992нм)	МgO+ <i>α</i> -Fe (<i>a</i> =0,2868 нм)		

Таблиця 6.7. Фазовий склад напилених плівок Fe-Mg

Де: НК – нанокристалічна фаза; окис магнію MgO (*a*=0,4216 нм);

З приведених на рис.6.22 залежностей електроопору сплавів від температури нагріву і з урахуванням даних рентгенографічних досліджень фазового складу видно, що: 1) метастабільна фаза $Fe_{50}Mg_{50}$ стійка до температур 573 К; 2) розпад її не супроводжується формуванням в структурі плівки інших проміжних фаз; 3) у рівноважному, відпаленому стані в структурі плівок спостерігається суміш фаз з окислу магнію і практично чистого заліза (*a*=0,2868 нм).

Цікаві результати були отримані при дослідженні магнітних характеристик напилених плівок феромагнетик-парамагнетик. З приведених в таблиці 6.8 даних видно, що в процесі відпалу величина коерцитивної сили істотно зростає, наближаючись по своїх значеннях до магнітожорстких матеріалів. Найбільші значення коерцитивної сили характерні для плівок з високим вмістом магнію і після термообробки при підвищених температурах. Оскільки при температурах більше 773 К, як випливає з отриманих залежностей електроопору сплавів від температури нагріву, відбувається інтенсивне окислення магнію, то істотне збільшення значень H_C обумовлене утрудненням процесів перемагнічування феромагнітних доменів заліза унаслідок наявності діамагнітних прошарків з окислу магнію, що оточують ці домени більш рівномірно після вказаних температур відпалу. Це, природньо, і призводить до зростання величини коерцитивної сили.



Рис. 6.22. Залежність відносного електроопору плівок Fe-Mg від температури при неперервному нагріві: 1- Fe-12,6 ат.% Mg; 2- Fe-22,75 ат.% Mg; 3-Fe-37,8 ат.% Mg

Curren or 9/ Ma	Коерцитивна сила, кА/м				
CIIIIAB, aT. % Mig	Свіжонапилений	600 K	873 K		
	стан	000 K			
6,2	1,75	2,07	3,1		
12,6	3,18	3,74	6,05		
22,7	3,74	4,22	6,37		
37,8	4,86	5,25	9,71		
56,5	5,73	6,61	11,5		

Таблиця 6.8. Магнитні властивості напилених плівок Fe-Mg

Отримані результати плівок Fe-Mg показують перспективність подальшого дослідження цієї незмішуваної системи як в плані встановлення особливостей наднерівноважної кристалізації її з пари, так і отримання в ній покращених магнітожорстких характеристик.

6.6. Фазовий склад і властивості плівок Fe-Pt

В розділі приведені результати досліджень плівок Fe-Pt, які висвітлені в роботі [255]. Одним із способів значного підвищення коерцитивної сили і магнітної енергії матеріалів може служити подрібнення доменної структури і створення тонких діамагнітних прошарків між доменами. Проте, відомий ряд досліджень [256-259] присвячених вивченню впливу на фізичні властивості Fe і парамагнітних добавок, наприклад Pt. Представлені результати досліджень також присвячені вивченню впливу на властивості заліза парамагнітної добавки Pt при МІПР.

Об'єктами дослідження в даній роботі були плівки сплавів наступних складів (ат.%): Fe₈₉Pt₁₁; Fe₇₉Pt₂₁; Fe₇₅Pt₂₅; Fe₆₉Pt₃₁; Fe₆₁Pt₃₉; Pt₇₁Fe₂₉; Pt₈₁Fe₁₉; Pt₈₉Fe₁₁.

Сплави Fe-Pt в рівноважному стані відповідають типу діаграм з відкритою γ -фазової областю (рис. 6 23). При пониженні температури в області твердого розчину утворюється три впорядковані фази Fe₃Pt (γ_1) при 1013 K, FePt (γ_2) при 1573 K, FePt₃ (γ_3) при 1623 K з наступними областями гомогенності: γ_1 - 19-33 ат. %Pt, γ_2 - 35-59 ат. %Pt, γ_3 -59-83 ат. %Pt при 873 K.

Результати рентгеноструктурного аналізу отриманих плівок в свіжонапиленому і термообробленому станах зведені у табл. 6.9.

Для вивчення особливостей релаксації структури плівок з часом проводили дослідження свіжонапилених плівок, плівок витриманих при кімнатній температурі від декількох годин, місяців і до 2,5 років. Проводилося також дослідження плівок, отриманих при зменшеному тиску плазмоутворюючого газу (8 мПа), що підвищувало енергію атомів, які осаджувалися, і знижувало швидкість напилення з 149 до 91 нм/с.

У плівках Fe+11 ат.% Pt у свіжонапиленому стані спостерігалася нанокристалічна фаза з областю когерентного розсіювання розміром близько 3,4 нм. Після термообробки (нагріву і охолодження у вакуумі) до температури 903 К нанокристалічна фаза перетворюється на ОЦК твердий розчин Pt з періодом решітки, близьким до рівноважного значення [260] *a*=0,3724 нм. Після довготривалої витримки свіжонапилених плівок протягом 2 років проводилися термообробки для вивчення кінетики фазового переходу. Після нагріву до 813 К, 853 К, 893 К період решітки ОЦК-твердого розчину Рt досягає *a*=0,3724 нм при 813 К і не змінювався при більш високотемпературних обробках. Це пов'язано з тим, що нанокристалічна фаза за два роки зберігання перетворилася на кристалічну.



Рис. 6.23. Діаграма рівноважного стану Fe-Pt [224]

У свіжонапиленій плівці складу Fe+21 ат.% Pt, витриманій при кімнатній температурі декілька діб, спостерігалося формування аморфної фази з розміром

ОКР *L*≈1,2 нм. Збільшення витримки до 1 місяця призводить до збільшення розміру ОКР до *L*≈2,5 нм і появі слідів γ-Fe (*a*=0,3549 нм).

Сплав,	Фазовий склад плівок				
(at.%)	Час	Свіжонапилений стан	Після нагріву		
	витримки				
			813 К ГЦК FePt (<i>а</i> =0.3724 нм)		
$E_0 \perp 110/D_t$	3 доби	НКФ (<i>L</i> =3,4 нм)	873 К ГЦК FePt (<i>а</i> =0.3724 нм)		
	2,5 рокі	ГЦК FePt (<i>а</i> =0.3724 нм)	893 К ГЦК FePt (<i>а</i> =0.3724 нм)		
			903 К ГЦК FePt (<i>а</i> =0.3724 нм)		
	3 доби	АФ-1 (<i>L</i> =1,2 нм)	903 К ГЦК FePt (<i>a</i> =0.3761 нм)		
	1 місяць	АФ-1 (<i>L</i> =2,5 нм)+сліди	903 К ГЦК FePt (<i>а</i> =0.3760 нм)		
		γ-Fe (<i>a</i> =0,3549 нм)			
			523 К ГЦК FePt (<i>а</i> =0.3807 нм)		
Fe+21%Pt	Asriagui	НКФ (<i>L</i> =3,6 нм) + сліди	683 К ГЦК FePt (<i>а</i> =0.3806 нм)		
	4 місяці	γ-Fe (<i>a</i> =0,3549 нм)?	753 К ГЦК FePt (<i>а</i> =0.3769 нм)		
			903 К ГЦК FePt (<i>а</i> =0.3760 нм)		
	2,5 рокі	ГЦК FePt (<i>a</i> =0.3789 нм)	903 К ГЦК FePt (<i>а</i> =0.3760 нм)		
$E_{0} + 210/D_{1}$	3 доби	АФ-1 (<i>L</i> =1,93 нм) +	903 К ГЦК FePt (<i>a</i> =0.3790 нм)		
Fe+31%Pt		АФ-2 (<i>L</i> =1,9 нм)			
Fe+31%Pt	2,5 рокі	НКФ (<i>L</i> =3,97 нм) +	903 К ГЦК FePt (<i>а</i> =0.3790 нм)		
		АФ-2 (<i>L</i> =2,07 нм)			
Fe+39%Pt	4 місяці	FePt (<i>a</i> =0,3804 нм)			
Fe+71%Pt	4 місяці	ГЦК PtFe (<i>a</i> =0,3937 нм)	823 К ГЦК Pt (<i>а</i> =0,3873 нм)		
Fe+81%Pt	4 місяці	ГЦК PtFe (<i>a</i> =0,3985 нм)	823 К ГЦК Pt (<i>a</i> =0,3906 нм)		
Fe+89%Pt	4 місяці	ГЦК PtFe (<i>a</i> =0,3935 нм)	873 К ГЦК Pt (<i>a</i> =0,3915 нм)		

Таблиця 6.9. Фазовий склад свіжонапилених і термооброблених плівок Fe-Pt

Примітка: НКФ - нанокристалічна фаза на базі FePt; АФ-1 -аморфна фаза на базі FePt, АФ-2 - рентгеноаморфна фаза на базі γ-Fe; *L* - розмір області когерентного розсіяння.

Витримка протягом 4 місяців призводить до формування нанокристалічної фази з розміром ОКР близько 3,6 нм (рис. 6.24, а). Тобто видно, що з часом при кімнатній температурі у плівках Fe+21 ат.% Рt відбувається кристалізація - замість аморфної фази з'являються НКФ і сліди метастабільною для цих умов ГЦК γ -Fe з майже рівноважним періодом, *a*=0,3549 нм (рівноважний період γ -Fe *a*=0,3560 нм). Триваліші витримки (до 2,5 років) призводять до розпаду НКФ і появі фази Fe₃Pt з періодом решітки, відмінним від рівноважного (*a*=0.3789 нм).

При цьому, як показав спектральний аналіз, розрахований по потоках, склад плівок добре співпав з експериментальними даними (рис. 6 24, б) з урахуванням ліній спектру ситала (матеріалу підкладки).

У плівці складу Fe+21 ат.%Pt, яка піддавалася термообробці (нагріванню і охолодженню у вакуумі) до температури 523 К, спостерігали ГЦК FePt з періодом решітки a=0,3807 нм. Нагрівання до температури 683 К майже не змінює період решітки (a=0,3806 нм). Ще один нагрів до температури 853 К зменшив період до a=0,3769 нм. Нагрівання до 903 К змінює період решітки FePt до a=0,3760 нм (табл. 6.9). Для наочності вплив термообробок на структуру та фазовий склад напилених плівок продемонстровано на блок-схемі (рис. 6.25).



Рис. 6.24. Результати електронномікроскопічних і спектральних досліджень плівки Fe₇₉Pt₂₁: а) структура плівки; б) спектральний склад плівки (непозначені максимуми відповідають підкладці)

У плівці Fe+31 ат.% Pt у свіжонапиленому стані спостерігали дві аморфні фази: A Φ -1 з розміром ОКР L~2 нм, і фазу A Φ -2 з L ~1,9 нм. Положення розмито-

го максимуму АФ-1 відповідає положенню максимуму ГЦК FePt, а положення розмитого максимуму АФ-2 відповідає положенню максимуму γ-Fe.



Рис. 6.25. Вплив термообробок на фазовий склад плівок

Частка фаз у плівці даного складу складає ~70% АФ-1, і ~30% АФ-2. Після нагріву до 903 К з'являється ГЦК FePt з періодом a=0,3790 нм. Рентгеноструктурний аналіз (приблизно через два роки після напилення) свіжонапиленої (нетермообробленої) плівки показав, що розміри ОКР фаз змінилися - $L_{A\Phi-1}$ ~4 нм, а $L_{A\Phi-2}$ ~2 нм, причому частка фаз також змінилася - до 60% АФ-1, і 40% АФ-2. Це означає, що для АФ-1 продовжується процес кристалізації.

У плівках Fe+39 ат.% Pt у свіжонапиленому стані формується дисперсний (рис. 6.26) твердий розчин FePt (γ_2). Після термообробки (нагрівання і охолодження у вакуумі) до температури 903 К спостерігається укрупнення структури, період решітки фази γ_2 практично не змінюється і утворення фази Курнакова [261] не фіксується.



Рис. 6.26 Результати електроннографічних досліджень плівки Fe₆₁Pt₃₉: а), в) ×37000 свіжонапилена і б), г) ×30000 т.о. плівки

У плівці $Fe_{29}Pt_{71}$, як показують електроннографічні і рентгенівські дослідження (рис. 6.27-6.28), у свіжонапиленому стані формується пересичений твердий розчин на основі Pt з відмінним від рівноважного значення періодом решітки твердого розчину, *a*=0,3937 нм.



Рис. 6.27. Результати рентгенографічних досліджень плівки Pt₇₁Fe₂₉: а) свіжонапилений і б) т.о. стан

Після нагріву до 823 К спостерігається укрупнення структури і зміна періоду решітки до значення *а*=0,3873 нм, що відповідає рівноважному стану [261]. Проте утворення фази Курнакова також не фіксується.

Структура отриманих плівок складу $Pt_{81}Fe_{19}$ в початковому стані представляє дисперсний твердий розчин на основі Pt (рис. 6.29-6.30), про що свідчать розмиті лінії на рентгенограмах, причому значення періоду решітки твердого розчину Pt-Fe відрізняється від рівноважного значення (*a*=0,3985 нм).



Рис. 6.28. Результати електроннографічних досліджень плівки Pt₇₁Fe₂₉: a), в) ×30000 свіжонапиленої і б), г) ×40000 т.о. плівки

Після термообробки при 823 К значення періоду решітки твердого розчину знижується до рівноважного, *a*=0,3906 нм. На електронограммах і рентгенограмах спостерігається розширення ліній, що може бути пов'язане з появою внутрішньої напруги із-за виділень інтерметалідів.



Рис. 6.29. Результати рентгенографічних досліджень плівки Pt₈₁Fe₁₉: а) свіжонапилений і б) т.о. стан



Рис. 6.30. Результати електроннографічних досліджень плівки Pt₈₁Fe₁₉: a), в) ×30000 свіжонапиленої і б), г) ×31000 т.о. плівки

У свіжонапилених плівках (рис. 6 31, а) складу $Pt_{89}Fe_{11}$ реєструється більш дисперсна структура на основі твердого розчину Pt, про що свідчать сильно розмиті лінії на рентгенограмах свіжонапилених плівок, з періодом решітки твердого розчину, *a*=0,3935 нм. Після термообробки при 873 К (рис. 6.30, б) спостерігається зниження значення періоду решітки твердого розчину до рівноважного,

а=0,3915 нм і укрупнення структури.



Рис. 6.31. Результати рентгенографічних досліджень плівки Pt₈₉Fe₁₁: а) свіжонапилений і б) т.о. стан

Електричні характеристики сплавів (електричний опір, температурний коефіцієнт опору) є найбільш структурночутливими і вказують на стан речовини. Для всіх плівок були визначені температурні коефіцієнти опору (ТКО), значення яких лежать в інтервалі (5-15)×10⁻⁴ К⁻¹. Термічна стабільність плівок досліджувалася за допомогою запису залежності відносного електроопору у вакуумі від температури при постійній швидкості нагріву. Всі температурні залежності характеризуються трьома ділянками. Так, для плівок Fe-11 ат.% Рt перша ділянка характеризується оборотною зміною опору, це свідчить про те, що в інтервалі температур від 293 К до 893 К ніяких фазових змін не відбувається і структура зразка залишається стабільною. Друга ділянка характеризується необоротним зменшенням електроопору в інтервалі температур від 893 К до 973 К, що свідчить про фазові перетворення і про зміну структури плівки. Третя ділянка характеризується оборотним зменшенням опору при охолодженні від 973 К до 293 К. Найбільш характерні залежності відносного електроопору від температури нагріву приведені на рис 6.32. Для плівок Fe+21 ат.% Рt структурні перетворення спостерігаються в інтервалі 753-833 К. У цьому інтервалі зміна опору носить необоротний характер. При охолодженні плівки даного складу в інтервалі 673 - 623 К фіксується підвищення електроопору, який повторюється при повторному нагріві. У плівці Fe+31 ат.% Рt фазові зміни проходять в інтервалі 583 - 973 К, а ділянка 973 - 303 К при охолодженні характеризується оборотним зменшенням опору.

Вібромагнітометрічні дослідження свіжонапилених (вих.) і термооброблених (т.о.) плівок Fe-Pt проводилися на зразках при напрямі зовнішнього поля паралельно і перпендикулярно площини плівки (табл. 6.10)



Рис. 6.32. Типові залежності відносного електроопору плівок від температури нагріву: 1) Fe-11 ат.%Pt; 2) Fe-31 ат.%Pt; 3) Fe-89 ат.%Pt

Зовнішнє поле паралельне плівці							
Склад	Стан	Н _с , кА/м	В _г , (ум.од.)	В _s , (ум.од.)	d, нм	ρ, г/см ³	т, мкг
Ee+11%Dt	исх.	5	0,52	1,39	453	936	72,5
10,11,01,	т.о.	14	0,28	0,54	100	,50	52,6
Fe+21%Pt	исх.	6	0,39	1,17	425.4	10.72	109,4
	т.о.	20	1,32	1,48	123,1	10,72	71,3
Fe+31%Pt	исх.	0,8	2,54	3,52	321.8	12.09	35,7
10,01,01	т.о.	1,8	1,22	1,48	521,0	12,09	75,2
Fe	т.о.	1,0	4,1	5,85	80	7,86	39,6
		Зовнішнє і	поле перпе	ендикулярі	не плівці		
Склад	Стан	Н _с , кА/м	В _г , (усл.ед.)	В _s , (усл.ед.)	d, нм	ρ, г/см ³	т, мкг
Fe+31%Pt	т.о.	1,7	0,78	0,99	321,8	12,09	75,2
Fe	T.0.	1,1	0,8	4,8	80	7,86	39,6

Таблиця 6.10. Результати аналізу кривих розмагнічення плівок

Де: *d* - товщина плівки; B_r, B_s - залишкова індукція і індукція насичення плівки; вих., т.о. - свіжонапилені і термооброблені зразки; ρ, m - густина і маса досліджуваних зразків на вібромагнітометрі.

Як видно, термообробка плівок призводить до значного зростання коерцитивної сили і залишкової індукції, приведеної в умовних одиницях з урахуванням маси і товщини зразка.

6.7. Фазовий склад і властивості плівок Ni-Ag

У роботі вперше напиленню піддавалася незмішувана система Ni-Ag [262]. Останнім часом значно піднявся інтерес до матеріалів на основі компонентів з дуже обмеженою взаємною розчинністю у рідкому стані. До особливостей таких систем відносяться: велика різниця питомої ваги компонентів, наявність монотектічного перетворення, схильність до розшарування в рідкому стані в широкому температурно-концентраційному інтервалі, що однозначно указує на високу позитивну теплоту змішення компонентів сплаву. Ці чинники значно ускладнюють використання систем компонентів, що не змішуються, в промисловості і сфері високих технологій. Проте застосування екстремальне нерівноважних умов отримання або обробки матеріалу дозволяє подолати ефекти позитивної ентальпії змішення. Відомо також, що процес ГРС супроводжується виникненням високого внутрішнього тиску, що часто призводить до утворення фаз високого тиску [263]. Все це, а також велика кількість подібних систем (близько 200 систем типу металметал) визначають актуальність і перспективність дослідження нового для промисловості класу матеріалів. До теперішнього часу в системах незмішуваних компонентів, які характеризуються аномально великою позитивною енергією змішення, різними методами (переважно нерівноважною конденсацією з парової фази) вже отримано достатньо багато однофазних сплавів: аморфних фаз і сильнопересичених твердих розчинів [242, 243, 253, 264, 265].

Мета роботи полягала у визначенні впливу екстремально високих швидкостей релаксації осаджених атомів, що досягаються в методі МІПР [173], на особливості фазоутворення сплавів Ni-Ag, компоненти яких практично не змішуються навіть в рідкому стані, на їх електричні і магнітні властивості. Ця система була об'єктом численних експериментальних досліджень і моделювання [265], що дозволяє розглядати її, як модельну, для оцінки ефективності методу МІПР. Рентгенофазовий аналіз напилених плівок показав, що на рентгенограмах сплавів з концентраціями < 21 ат.% і > 42 ат.% Ад були присутні переважно лінії Ni і Ад відповідно (рис. 6.33, а), тоді як дифракційні картини сплавів з проміжними складами містили дифузне гало (рис. 6.33,б). Розрахунки показали, що сталі ГЦК-решіток Ni і Ag відрізнялися від значень для чистих елементів (рис. 6.33,а), що свідчить про формування у вказаних концентраційних інтервалах пересичених твердих розчинів, насиченість яких зростає із збільшенням ступеня легування.

Наявність на дифракційних картинах дифузного максимуму, аналогічного приведеному на рис. 6.33,6, свідчить про істотне придушення процесу кристалізації (формуванні так званих «рентгеноаморфних фаз» [265]). В той же час оцінка розмірів (ОКР) за допомогою рівняння Селякова-Шеррера [266] дала значення 1,6 нм, що типово для металевих сплавів з аморфною структурою [243]. Слід зазначити, що аналогічні дифракційні картини спостерігалися в плівках Ni-Ag в діапазоні концентрацій 20-60 ат.% Ag, отриманих магнетронним розпиленням [265].



Рис. 6.33. Концентраційна залежність періоду решітки плівок Ni-Ag і інтервали існування метастабільних фаз (а); рентгенограма вихідної плівки Ni₆₄Ag₃₆ (б)

Проведені в цих роботах дослідження методами ТЕМ з високою роздільною здатністю у поєднанні з результатами моделювання показали, що плівки мають суто аморфну структуру, хоча і неоднорідну за атомним масштабом. Ця неоднорідність полягає в наявності наномасштабних кластерів, що складаються переважно з однойменних атомів, а її зовнішнім проявом є складна форма дифракційного максимуму, аналогічного наведеному на рис. 6.33,б.

Таким чином, результати структурних досліджень свідчать про високу ефективність методу МІПР для отримання матеріалів з метастабільними структурами навіть у сплавах, компоненти яких не змішуються в рідкому стані. Відомо [243], що в системах з позитивною енергією змішення енергетичні бар'єри для формування однорідних структур достатньо високі і для їх подолання необхідно, щоб кінетична енергія атомів, що потрапляють на підкладку, перевищувала висоту цих бар'єрів. По розрахункових оцінках, приведених в роботі [229], значення енергій змішення для сплавів Ag–Ni, Ag–Co, Ag–Fe і Fe–Bi складають відповідно 52, 63, 94 і 80 кДж/моль. Як показано в [262], спостерігається кореляція між цими величинами і мінімальними значеннями впорядкованих областей (ОКР або розмірами нанокристалів) в напилених плівках (1,54; 3; 9 і 6 нм відповідно). Встановлена кореляція свідчить про важливу роль термодинамічного чинника в процесі формування нерівноважних станів в напилених плівках і про необхідність підвищення кінетичної енергії атомів в методі МІПР для отримання однорідніших структур.

Аналіз залежностей $R(T)/R_0$ свідчить, що температури початку необоротних змін визначаються перш за все хімічним складом сплаву і мають тенденцію до зниження при збільшенні концентрації компоненту з нижчою температурою плавлення (рис.6.34-6.36).



Рис. 6.34. Температурні залежності опору: 1)Ni-26 ат.%Ag; 2) Ni-36 ат.%Ag


Рис. 6.35. Температурні залежності опору: 1) Ni-45 ат.%Ag; 2) Ni-53 ат.%Ag



Рис. 6.36. Температурні залежності опору: 1) Ni-71 ат.%Ag; 2) Ni-88 ат.%Ag

Дослідження також показали, що температурні коефіцієнти електроопору (ТКО) залежно від складу і структури плівок можуть бути як позитивними, так і негативними (рис. 6.34-6.36).

Як видно з рис. 6.34, при нагріві плівки Ni₆₄Ag₃₆ з аморфною структурою її електроопір практично не змінюється до початку кристалізації (крива 2). З урахуванням того, що сплави з низьким ТКО представляють великий практичний інтерес, для плівок цієї системи були проведені вимірювання поверхневого електроопору R_s і його залежності від температури нагріву. Як видно з рис. 6.37, обидві ці характеристики залежно від складу змінюються немонотонним чином, що свідчить про істотну роль структурного стану. Зокрема, формування аморфної фази в плівках призводить до помітного зростання величини R_s (до ~ 6 Ом/кв.) і різкому зниженню ТКС (до 3·10⁻⁶ K⁻¹).



Рис. 6.37. Концентраційні залежності опору R_s (— 1) и ТКС (- - 2) свіжонапилених плівок Ni–Ag

Слід зазначити, що всі процеси розпаду характеризуються низькими значеннями енергії активації. Зокрема, значення цього параметра, визначені по відомому методу Кисенжера [179] (зрушенню температури початку перетворень при зміні швидкості нагріву), для сплавів Ni₇₉Ag₂₁ складає 1820 К (~ 22,7 кДж/моль), що значно нижче, ніж для процесів розпаду нерівноважних структур у сплавах, отриманих гартуванням з рідкого стану. Слід зазначити, що відмічена особливість є характерною для плівок, отриманих ГПС [178], і обумовлена підвищеним високим внеском поверхневої дифузії. 1. Показано, що в результаті нерівноважної кристалізації з пароподібного стану методом МІПР систем Fe–Co–Ag, Fe–Bi, Fe–Ag i Ag–Ni, компоненти яких характеризуються незмішуваністю в рідкому стані, утворюються аморфні і нанокристалічні структури, максимальний ступінь однорідності яких корелює зі значеннями енергії змішування компонентів. Зокрема, зі зменшенням енергії змішування від 94 до 52 кДж/моль у ряді систем Fe–Bi, Ag–Fe i Ag–Co мінімальний розмір наномасштабних крісталітів знижується від 9 до 3 нм (у системі Ag–Fe–Co), а в сплавах Ag-Ni формується аморфна фаза з розмірами OKP 1.6 нм.

2. Вперше встановлено, що в плівках вісмуту і сплавів Fe-Bi, отриманих МІПР, формується метастабільна ОЦК-модифікація, аналогічна фазі, що утворюється у чистому вісмуті при тиску 7.75 ГПа.

3. Перехід метастабільних структур у рівноважний стан здійснюється в одну стадію, а температури початку розпаду метастабільних структур в досліджених плівках при нагріві із швидкістю 18 К/хв. лежать у межах 700-505 К, і в кожній системі сплавів зростають з підвищенням концентрації більш тугоплавкого компоненту.

4. Показано, що електричні і 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 і структурного стану. Встановлені склади і умови отримання плівок з низькими (~ 10⁻⁵ K⁻¹) значеннями температурного коефіцієнта опору і високою (≥ 150 кА/м) коерцитивною силою, які перспективні для використання відповідно в якості тонкоплівкових прецизійних резисторів і носіїв інформації.

5. Застосуванням методу МІПР в плівковій системі Fe-Mg отримані метастабільні мікрокристалічна фаза і фаза змінного складу з решіткою типу α-W (*a*=0,3983...0,3992 нм). Розпад метастабільних фаз в системі Fe-Mg супроводжується безпосередньою появою в структурі плівки суміші рівноважних фаз: практично чистого заліза і окису магнію. 6. Якнайкращі магнітожорсткі характеристики в плівках залізо-магній отримані після обробки при температурах, вище 773 К. Порівняно високі магнітожорсткі властивості плівок Fe-Mg обумовлені, ймовірно, ефективним гальмуючим впливом на процеси перемагнічування діамагнітних прошарків з окису магнію, що достатньо рівномірно оточують феромагнітні домени заліза.

7. Для системи Fe-Pt фазовий склад плівок характеризується наявністю аморфної або нанокристалічної фази в плівках Fe+(11-21) ат.% Pt, присутністю двох аморфних фаз в плівках Fe-31 ат.% Pt, або формуванням пересиченого твердого розчину Pt у плівках Fe+(71-89) ат.% Pt. Найбільшою температурною стійкістю характеризуються плівки з малим вмістом легуючого компоненту (11% ат.Pt або 11 ат.%Fe).(ці дані можна пов'язати з діаграмою стану) Плівки з початковою аморфною структурою характеризуються найменшою температурною стійкістю. Термічний коефіцієнт опору збільшується з вмістом Pt в сплаві в межах 6,5-18,8×10⁻⁴ K⁻¹ для плівок Fe-(11-21) ат.% Pt. Встановлено, що коерцитивна сила збільшується до 20 кА/м після нагріву, а залишкова індукція змінюється залежно від складу плівок.

РОЗДІЛ 7

ФОРМУВАННЯ МЕТАСТАБІЛЬНИХ СТАНІВ У НЕЗМІШУВАНИХ СИС-ТЕМАХ Ag-Mn, Bi-Mn, Ni-Pb ПРИ ГАРТУВАННІ З РІДКОГО СТАНУ

Методи надшвидкого охолоджування з рідини і пари дають можливість отримувати матеріали з такими фізичними властивостями, які не досяжні матеріалам, отриманими класичними металургійними процесами. Крім практичного інтересу використання означених методів, які дозволяють отримувати в подібних системах метастабільні стани, включаючи нанокристалічну або аморфну фази, несе нову інформацію, необхідну для подальшого розвитку теорії нерівноважних фазових перетворень.

Сплави в метастабільному стані широко застосовуються в сучасних приладах, але новітні вимоги до фізичних властивостей матеріалів потребують і нових методів їх отримання. Такими методами можуть служити: надшвидке охолоджування з рідкого стану, нерівноважне осадження з парової фази розпилених з декількох незалежних джерел елементів, іонна імплантація [267], метод великих переохолоджень [268], модернізований метод МІПР [173]. Метод МІПР, як наведено вище, дає можливість отримати однорідну структуру в твердому стані навіть в сплавах, компоненти яких не змішуються в рідкому стані. Перспективність вказаних сплавів полягає, зокрема, в можливості отримання у них мікро- і наноструктур, експлуатаційних властивостей для застосування в якості ефективних антифрикційних матеріалів (Al-Pb, Fe-Pb), магнітожорстких систем "перехідний метал - діамагнетик" і таке інше [269].

Дослідження сплавів таких систем, особливо сплавів "феромагнетик - діамагнетик" показало, що в цих сплавах первинною структурою може бути аморфна або нанокристалічна структура. При подальшому відпалі може утворюватися структура з нанокристалічних феромагнітних областей, оточених прошарками діамагнітної матриці. Якщо розміри ферообластей <40 нм, то плівкам сплаву притаманні високі магнітножорсткі властивості [210]. Однак метод IПР потребує спеціальної вакуумної апаратури і є достатньо складним для масового виробництва плівок. Тому продовжуються пошуки отримання плівок з необхідною структурою відомим методом гартування з рідини (ГРС). У цьому випадку велике значення має температура розплаву, особливо для систем, які практично не змішуються в рідкому стані. Вважають, що в таких системах вище за температуру монотектичної реакції у рідкому стані співіснують два розчини різної концентрації. При гартуванні від цих температур отримати аморфну структуру в твердому стані неможливо, тому необхідно перегрівати розплав вище температури вершини куполу розшарування. Для багатьох систем з розшаруванням експериментально координати куполу розшарування не визначені і такі результати зараз можна отримати лише теоретично.

7.1. Обчислення координат вершини куполу розшарування в бінарних системах

В розділі приведені результати досліджень, які висвітлені в роботах [270-272]. У даній роботі координати куполу розшарування розраховувалися методом, запропонованим в роботах [229, 273]. Цей метод базується на наближенні до субрегулярних розчинів, особливістю яких є: 1) ентропія змішування в субрегулярних розчинах співпадає з ентропією змішування ідеальних розчинів, 2) енергія змішування залежить від концентрації, 3) енергія змішування лінійно залежить від температури.

Такий підхід в даній роботі був застосований для систем Mn-Pb, Mn-Bi, Mn-Ag, Fe-Bi i Fe-Ag. Експериментальні дані щодо положення областей розшарування в рідкій фазі для цих систем отримані тільки для температур, близьких до температури монотектичного перетворення [7 8], тобто область розшарування в цих розплавах практично не побудована. Тому, щоб визначити необхідні температури нагріву в області існування однофазної рідини, необхідно розрахувати положення ліній розшарування розплавів у вищенаведених системах і оцінити координати вершин куполів розшарування. Для перевірки коректності запропонованого методу

оцінки координат вершини куполу розшарування було обрано систему Ni-Pb, для якої діаграма стану повністю визначена [274].

Методика проведення розрахунків полягала у наступному. Повна енергія Гіббса системи в загальному випадку має вигляд [275]:

$$g = RT[x \ln x + (1 - x)\ln(1 - x)] + g^{E}$$
(7.1)

де g^E - надмірна енергія змішування компонентів сплаву, яка в рамках субрегулярної моделі розчинів описується наступним чином [276, 277]:

$$g^{E} = x(1-x)(w_{0} - w_{1}x)$$
(7.2)

Параметри взаємодії компонентів в рідкому стані (*w*₀ і *w*₁) в рамках субрегулярної моделі не залежать від температури, в рамках же вдосконаленої моделі вони лінійно залежать від температури [273]:

$$w_0 = a - bT, \ w_1 = c - dT. \tag{7.3}$$

3 роботи [276] виходить:

$$\mu_1^E = RT \ln \gamma_1 = g^E - x_2 (\frac{dg^E}{dx_2})_{T,P}, \ \mu_2^E = RT \ln \gamma_2 = g^E - x_1 (\frac{dg^E}{dx_1})_{T,P}$$
(7.4)

де: μ^{E} - хімічний потенціал; γ - коефіцієнт активності, *x* - концентрація відповідних компонентів, $\phi = x\gamma$ - активність компоненту.

Для подвійної системи, компоненти якої не змішуються в рідкому стані, активності обох компонентів (цифрові індекси) в двох рідких фазах (буквені індекси) будуть однакові:

$$\ln \varphi_{1,A} = \ln \varphi_{1,B} , \quad \ln \varphi_{2,A} = \ln \varphi_{2,B}$$
(7.5)

$$\ln \gamma_{1,A} + \ln x_{1,A} = \ln \gamma_{1,B} + \ln x_{1,B} , \quad \ln \gamma_{2,A} + \ln x_{2,A} = \ln \gamma_{2,B} + \ln x_{2,B}$$
(7.6)

А з урахуванням (7.2) і (7.4)

$$RT \ln \gamma_1 = x_2^2 (w_0 + w_1 - 2x_2 w_1), \quad \text{W} \quad RT \ln \gamma_2 = (1 - x_2)^2 (w_0 - 2x_2 w_1)$$
(7.7)

Після підстановки (7.7) в (7.6), виходить вираз [276]

$$\ln x_{1,A} + x_{2,A}^{2} \frac{(w_{0} + w_{1} - 2x_{2,A}w_{1})}{RT} = \ln x_{1,B} + x_{2,B}^{2} \frac{(w_{0} + w_{1} - 2x_{2,B}w_{1})}{RT}$$

$$\ln x_{2,A} + x_{1,A}^{2} \frac{(w_{0} - 2x_{2,A}w_{1})}{RT} = \ln x_{2,B} + x_{1,B}^{2} \frac{(w_{0} - 2x_{2,B}w_{1})}{RT}$$
(7.8)

Для визначення значень w_0 і w_1 з рівнянь (7.8) концентрації $x_{I,A}$, $x_{2,A}$, $x_{I,B}$, $x_{2,B}$ бралися з діаграм стану систем в найближчих до монотектичної горизонталі експериментально побудованих точках. По оцінених таким чином значеннях w_0 і w_1 для декількох температур з рівняння (7.3) кількісно визначся параметри *a*, *b*, *c* і *d*.

Далі, використовуючи отримані залежності w_0 і w_1 від температури і наближення для вільної енергії, яке записане у вигляді:

$$g(x) = x(1-x)[w_0 + xw_1] + RT [x\ln x + (1-x)\ln(1-x)],$$
(7.9)

та з умов $\frac{d^2g}{dx^2} = 0$, і $\frac{d^3g}{dx^3} = 0$ [276], визначалися координати критичних точок (T_c i x_c) області розшарування.

Використовуючи такий підхід, для систем Mn-Pb, Mn-Bi і Ag-Mn були визначені параметри взаємодії w_0 і w_1 , температури і концентрації вершин областей незмішуваності (критичні точки T_c і x_c) і побудовані лінії границь цих областей (рис. 7.1, 7.2, а). Так для системи Mn-Pb розраховані таким чином [270] параметри взаємодії мають вид $w_0 = (58300 - 11.364 \cdot T)$ кДж/моль і $w_1 = (74460 - 25.682 \cdot T)$ кДж/моль; а критична точка розташовується при T_c = 1950 K і x_c = 30.1 ат.%Pb. Аналогічно, для системи Bi-Mn розраховані параметри взаємодії мають вид $w_0 = (-4351 + 2.767 \cdot T)$ кДж/моль, $w_1 = (-4343+2.747 \cdot T)$ кДж/моль, а координати критичної точки складають T_c = 1583 K і x_c = 21.6 ат.%Bi. [270]

Для системи Ag-Mn розраховані [272] параметри взаємодії мають вид $w_0 = (-36880 + 12097T)$ Дж/моль і $w_1 = = (-76140 + 16452T)$ Дж/моль, а критична крапка розташовується при $T_c = 1910$ K і $x_c = 76.8$ ат.% Mn (рис. 7.2, б).

Для системи Ni-Pb розраховані параметри взаємодії мають вид $w_0 = (42050 - 4.5 \cdot T)$ кДж/моль, $w_1 = (31710 - 6.667 \cdot T)$ кДж/моль.



Рис. 7.1. Діаграма стану сплавів Pb–Mn [274]. Пунктирною лінією показана розрахована границя області розшарування рідкої фази

А координати критичної точки складають $T_c = 1816$ К і $x_c = 31.7$ ат.% Pb, що добре співпадає з літературними да-ними $T_c = 1833$ К і $x_c = 31$ ат.% Pb [274], і може служити доводом на користь достатньої коректності обчислених значень T_c і x_c критичних точок для інших систем.

Так, координати куполу незмішуваності в системі Ві-Fe [249] склали T_{κ} = 1890 К, x_c = 21,8 ат % Fe. Для системи Fe-Ag [249] параметри взаємодії в рідкому стані

(*w*₀ i *w*₁) і значення критичних точок куполу розшарування складають *w*₀ =1977-1,007Т кДж (при 1806 К); *w*₁ =1450-1,031Т кДж (при 1873 К); T_c=1587 К; x_c=0,486.



Рис. 7.2. Діаграми стану сплавів Ві-Мп (а), Ag-Mn (б) і Ni-Pb (в) [274]. Штріхпунктирною лінією показана розрахована границя області розшарування рідкої фази

Тобто, купол розшарування за розрахунками більш пологий у порівнянні з тим, який можна очікувати шляхом екстраполяції лінії розчинності експериментальних діаграм в рідинну область. Такі результати співпадають з висновками, зробленими у роботі [277] на основі аналізу термодинамічних властивостей компонентів сплавів.

Розраховані температури не перевищують 2000 К, що дає можливість досягати однорідності у рідких сплавах при плавленні у печі Тамана.

7.2. Структура і магнітні властивості сплавів систем марганець - діамагнітний елемент, загартованих з рідкого стану

До особливостей систем Mn-Ag i Mn-Bi, що не «змішуються», відносяться широкі області розшарування компонентів в рідкому стані [253] і високі значення позитивної теплоти змішування (відповідно 42 і 75 кДж/моль [229]), що істотно утрудняє отримання в них однорідних структур. Окрім цього діаграми стану Ag-Mn i Mn-Bi містять низку фазових перетворень, обумовлених наявністю у Mn чотирьох поліморфних модифікацій. Перераховані особливості зумовили інтерес до плівок системи Mn-Bi, перспективних з погляду магнітожорстких властивостей. Зокрема, в роботах [278, 279] повідомлялося про отримання плівок Mn-Bi з високими магнітожорсткими і магнітооптичними властивостями методом пошарового термічного напилення з подальшим відпалом. Було також встановлено [280], що магнітні властивості ГРС-фольг Mn-Bi залежать від температури гартування, проте температурний діапазон гартування (1150-1200 K) там не перевищував температуру плавлення Mn. Що стосується сплавів системи Mn-Ag, то яких-небудь даних щодо впливу ГРС на їх фазовий склад, структуру і властивості в літературі виявлено не було.

Мета досліджень цієї частини роботи - це встановлення впливу складу, великих швидкостей охолодження і температури гартування розплаву на особливості фазоутворення і магнітні властивості сплавів не змішуваних систем Mn-Bi i Mn-Ag, При отриманні матеріалів методом ГРС дуже важливо, щоб при температурі гартування розплав був за складом гомогенним, тобто гартування повинне здійснюватися від температури, яка вища за температурний інтервал розшарування рідини. Для досліджуваних систем Mn-Ag і Mn-Bi експериментальні дані щодо положення областей розшарування в рідкій фазі отримані тільки для температур, близьких до температури монотектичного перетворення [253]; тобто область розшарування в цих розплавах практично не побудована. Тому, щоб визначити температури нагріву в область однофазної рідини, були використані розрахунки, що наведені в підрозділі 7.1.

7.2.1. Система Мп-Аg

Результати досліджень фазового складу ш.о. фольг Ag-Mn [272] наведені в таблиці 7.1. З їх аналізу випливає наступне: 1) при швидкостях охолодження розплаву (~ 10^6 –5· 10^7 K/c) в сплавах срібло-марганець у всіх досліджених складах не зафіксоване утворення нових метастабільних проміжних фаз; 2) при швидкостях охолодження розплаву $\geq 10^7$ K/c (товщина фольги 5-7 мкм) в інтервалі складів від 60 до 78 ат.% марганцю (тобто в області розшарування рідких Ag i Mn, рис. 7.2, б) насиченість твердих розчинів другим компонентом в процесі ГРС не змінюється (див. табл.7.1 і рис. 7.3); 3) утворення однофазних твердих розчинів на основі срібла спостерігається в інтервалі до 60 ат.% Mn, а на основі γ -марганца - в інтервалі до ~ 4 ат.% Ag, про що свідчить монотонна зміна періодів решітки на основі Ag i Mn у вказаних концентраційних інтервалах.

Зниження темпу насичення твердого розчину в сплавах із вмістом срібла від 4 до 12 ат.%, ймовірно, пов'язано з формуванням в структурі сплавів невеликої кількості іншої фази Ag, яке рентгенографічно не реєструється.

Поява при меншій швидкості охолодження ліній другої фази і зниження періодів решітки свідчать про існування критичної швидкості охолодження, необхідної для утворення однорідних фазових станів. Згідно діаграмі стану Ag-Mn (рис. 7.2, б) максимальна розчинність α -Mn в сріблі при кімнатній температурі складає 25 ат.%, а Ag в γ -Mn - близько 3 ат.% при температурі 1458 К. Отримані залежності періодів решіток твердих розчинів при ГРС свідчать про істотне пересичення твердих розчинів вище за рівноважні значення. Дифракційні лінії фаз на рентгенограмах сплавів Ag-(65-88) ат.% Мп мають дуже чіткий і «точковий» характер у порівнянні з лініями фаз, розташованими по обидві сторони від відміченого вище концентраційного інтервалу. Такий характер ліній свідчить про відносно грубозернистий характер структури твердих розчинів, які були закристалізовані з мікрогетерогених розплавів.

Сплав,	Фазовий склад фольг Ag–Mn після гартування з розплаву								
ат.%	$V = 5 \cdot 10^7 \text{ K/c}$	$V = 10^{6} \text{ K/c}$							
Mn									
30	(Ag), <i>a</i> = 0.4082 нм	(Ag), <i>a</i> = 0.4082 нм							
40	(Ag), <i>a</i> = 0.4078 нм	(Ag), <i>a</i> = 0.4078 нм							
56	(Ag), <i>a</i> = 0.4062 нм	(Ag), <i>a</i> = 0.4077 нм							
60	(Ag), <i>a</i> = 0.4057 нм	(Ag), <i>a</i> = 0.4076 нм							
65	(Ag), <i>a</i> =0.4056 нм+сліди(γ-Mn), <i>a</i> =0.3759 нм	(Ag), <i>a</i> = 0.4073 нм + (γ-Mn), <i>a</i> = 0.3764нм							
70	(Ag), <i>a</i> = 0.4055 нм + (γ-Mn), <i>a</i> = 0.3759 нм	(Ag), <i>a</i> = 0.4068 нм + (γ-Mn), <i>a</i> = 0.3764нм							
78	(Ag), <i>a</i> = 0.4054 нм + (γ-Mn), <i>a</i> = 0.3759 нм	(Ag), <i>a</i> = 0.4065 нм + (γ-Mn), <i>a</i> = 0.3764 нм							
85	(γ-М п), <i>a</i> = 0.3766 нм	(Ag), $a = 0.4063$ нм + (γ -Mn), $a = 0.3763$ нм							
88	(ү-Мп), <i>a</i> = 0.3765 нм)	(ү-Mn), <i>a</i> = 0.3762 нм) + сліди (Ag)							
96	(ү-Мп), <i>a</i> = 0.3763 нм)	(γ-Mn), <i>a</i> = 0.3760 нм + сліди (Ag)							
97	(ү-Мп), <i>a</i> = 0.3759 нм)	(γ-М п), <i>a</i> = 0.3759 нм							
100	(ү-М п), <i>a</i> = 0.3706 нм)	α -Mn + γ -Mn							

Таблиця 7.1. Фазовий склад загартованої з рідкого стану фольги

Де: (Ag), (ү-Мп) – тверді розчини на основі Ag і ГЦК- модифікації Мп.

Найбільш вірогідним механізмом формування грубозернистих структур в сильнопереохолоджених розплавах є бездифузійна кристалізація [52], що відбувається без перерозподілу компонентів на межі розділу кристалічної і рідкої фаз. Склад, що утворюється в процесі бездифузійної кристалізації кристалів, відповідає складу материнської (рідкої) фази, що і визначає високу швидкість росту кристалів. З погляду термодинаміки реалізація механізму бездифузійної кристалізації можлива після досягнення переохолодження, при якому вільна енергія твердого розчину з деякою концентрацією C_0 буде нижча за вільну енергію розплаву того ж складу [52]. Вірогідно, що у двофазному (розшарованому) розплаві Ag-Mn кристали твердих розчинів на основі кожного з компонентів зароджуються і зростають незалежно, це і забезпечує їх порівняно крупні розміри і відповідно «точковий» характер рефлексів Ag і Mn на рентгенограмах.



Рис. 7.3. Концентраційні залежності періодів решітки твердих розчинів в сплавах Ag-Mn: ○, ● - Mn в Ag, відповідно, рівноважних [260] і у швидкозагартованих фольгах; ■ - Ag в γ-Mn в швидкозагартованих фольгах; ◆ - рівноважний γ-Mn [281]

Поза областю розшарування (у гомогенних розплавах) зростання виникаючих кристалів кожного з твердих розчинів відбувається з перерозподілом компонентів на межі (виштовхування надмірних атомів другого компоненту в розплав). Швидкість такого дифузійно-контрольованого (параболічного) росту відносно низька і знижується з часом із зниженням температури [282]. Навпаки, швидкість зародження при підвищенні ступеня переохолодження зростає, унаслідок чого в розплавах поза куполом розшарування формуються дрібнозернисті структури, рефлекси яких на рентгенограмах мають вже не «точковий», а суцільний вигляд.

При атмосферному тиску марганець має 4 поліморфних модифікації, що існують в наступних температурних інтервалах [251, 281]:

$$\alpha - Mn(a = 0.8913 \,\mu\text{M}) \xrightarrow{1000 \,\text{K}} \beta - Mn((a = 0.6314 \,\mu\text{M}) \xrightarrow{1373 \,\text{K}} \gamma - Mn(\Gamma \LK, a = 0.3862 \,\mu\text{M}) \xrightarrow{1411 \,\text{K}} \delta - Mn(O \LK, a = 0.3081 \,\mu\text{M})$$

Низькотемпературні модифікації α- і β-Мп мають складні кубічні грати [281]. З даних, приведених в табл.7.1, випливає, що при ш.о. > 10⁷ К/с в структурі ГРСзразків марганцю при кімнатній температурі фіксується тільки метастабільний для даних температурних умов високотемпературний ГЦК γ -Мп (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) [281] період його кристалічної решітки можна пояснити як утворенням в процесі ГРС гартівних вакансій [283], так і тим, що оцінка періоду решітки отриманої в даній роботі у-фази проводилася не при температурі її рівноважного існування (1373 К), а при кімнатній температурі. У такому разі температурний коефіцієнт розширення γ -Мп складає ~ 39·10⁻⁶ K⁻¹, що зрівняне із значеннями температурного коефіцієнта розширення α-Мп (~ 29.8·10⁻⁶ K⁻¹) [260]. Слід зауважити, що отримані в даній роботі результати по структурі ш.о. фольг чистого Мп декілька відрізняються від даних роботи [59], в якій повідомлялося про формування при ГРС фази не з ГЦК-, а з ГЦ-тетрагональною структурою. Відмічена розбіжність, найімовірніше, пов'язана з відмінностями термічного режиму процесу ГРС, зокрема з використанням у даній роботі вищих температур перегріву розплаву напередодні гартування.

.Зменшення швидкості охолодження розплаву марганцю до 10^6 К/с 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 в процесі ГРС гартівних вакансій [283₂₈₄]. Одночасне існування обох модифікацій Mn у ГРС-фользі пов'язане з тим, що її контактна і вільна поверхні охолоджувалися з різною швидкістю із-за відмінності коефіцієнтів тепловіддачі цих поверхонь. Гістерезис на кривих "намагнічування – розмагнічування" ГРС-фольг Ag-Mn практично не спостерігається, що свідчить про відсутність в ш.о. фольгах Ag-Mn феромагнітних властивостей.

7.2.2. Система Мп-Ві

Рентгеноструктурний аналіз показав, що в структурі литих зразків з концентрацією вісмуту 25 і 52 ат.%, охолоджених зі швидкістю ~ 100 К/с, фіксується суміш фаз: Ві + пересичений вісмутом твердий розчин α' -Мп, причому лінії α' -Мп мають дуже малу інтенсивність, що пов'язане з низьким чинником повторюваності у складних кубічних решіток марганцю. Зафіксований фазовий склад є наслідком придушення перитектичної реакції, в результаті якої формується еквіатомна фаза α -MnBi (рис. 7.2, а).

Проте при кристалізації з вищими швидкостями охолоджування картина фазоутворення в цій системі істотно ускладнюється. Зокрема, у всіх отриманих ГРСплівках спостерігалося формування перитектичної фази α-MnBi: у сплавах із вмістом 25 і 40 ат.% Ві разом з γ-Mn, а в сплаві Mn-61 ат.% Ві - разом з чистим Ві. Найбільш складний фазовий склад мала плівка сплаву Mn-52 ат.% Ві, в якій, як показали рентгенографічні дослідження (рис. 7.4), разом з фазою α-MnBi присутні кристали γ-марганцю і вісмуту[271].

Вірогідною причиною формування перитектичної фази α -MnBi в умовах ГРС є характерне для цього процесу глибоке початкове переохолодження розплаву, яке при швидкостях охолоджування 10⁶ К/с може досягати 550 К [15].



Рис. 7.4. Штрихрентгенограма ГРС- фольги Mn–52 at.% Bi: * – фаза α-MnBi, ◆ – γ-Mn, ▲ – Bi

Досліджені в даній роботі плівки були отримані при вищих (~ 10⁷ K/c) швидкостях охолодження, і при більшому переохолодженні розплаву, що були достатніми для початку кристалізації в температурному діапазоні існування фази MnBi (≤ 719 К, рис. 7.2, а). Аналіз дифракційних картин плівок Мп-Ві показав, що фаза α-MnBi, яка утворюється при ГРС, має решітку типу NiAs з періодами a = 0.450 нм і c= 0.581 нм. Оцінки областей когерентного розсіяння *L* кристалів цієї фази дорівнювали 9-10 нм. Отримані в даній роботі періоди кристалічної решітки фази α-MnBi відрізняються від результатів робіт [224, 280]. Так, в [280] йдеться, що при гартуванні з твердого стану сплаву Мп-50 ат. Ві від температури 673 К відбувається зміна періодів решітки фази α-MnBi: збільшення по осі *а* від 0.426 до 0.433 нм і зменшення по осі с від 0.608 до 0.584 нм у порівнянні з рівноважними значеннями для α-MnBi. Збільшення ш.о. розплаву до 10⁷ К/с супроводжується значнішою зміною періодів кристалічної решітки α-MnBi у порівнянні з рівноважними значеннями і складає, як вказано вище, a = 0.450 нм, c = 0.581 нм. Можливою причиною цього є вища температура розплаву перед ГРС, у порівнянні з температурою 1150-1200 К, від якої були отримані плівки, досліджені в роботі [280]. У даній роботі температуру розплавів системи Mn-Ві підтримували на рівні ~ 1923 К. Вказана температура істотно перевищує температуру T_c , що сприяє зменшенню розмірів кластерів всіх фаз, що існують в розплаві. Остання обставина дозволила отримувати в досліджених у роботі ГРС-фольгах більш дисперсну структуру у вигляді суміші γ -Мп, Ві і нанорозмірної фази α -МпВі.

Відомо, що серед чистих елементів Ві є найбільш яскраво вираженим діамагнетіком, а феромагнітна фаза α -MnBi розглядається в техніці магнітних носіїв інформації, як дуже перспективний магнітожорсткий матеріал [261]. Якщо коерцитивна сила H_C для масивних зразків із вмістом елементів ~ 50:50 складає 88-270 кА/м [261], то для ГРС- зразків, отриманих у даній роботі гартуванням розплаву від 1923 К, вона змінюється від 10 до 400 кА/м залежно від вмісту Ві, досягаючи максимуму у фользі Mn-52 ат.% Ві (рис. 7.5). Найменші значення коерцитивної сили (10 кА/м) зареєстровані для фольги із вмістом Ві 25 і 61 ат.%. Отримана величина H_C у фользі Mn-52 ат.% Ві значно вище коерцитивної сили (250 кА/м) близьких за складами зразків, отриманих у роботі [280], в якій при ГРС від температури 1175 К формувалися кристали фази α -MnBi з розмірами 5-10 мкм. Можна припустити, що отриманий нами результат пов'язаний з утворенням в ГРС-плівках Mn-52 ат.% Ві фазової суміші: наночасток α -MnBi і прошарків з діамагнітного Ві, що оточують їх.



Рис. 7.5. Петля гістерезису ГРС - фольгі Мп-52 ат. % Ві

Зафіксована мікроструктура (наночастинки феромагнітної фази + навколишній діамагнітний прошарок) сприяє досягненню високих магнітотвердих характеристик, які обумовлені істотним утрудненням в отриманій свіжозагартованій структурі процесів перемагнічування феромагнітних доменів α-MnBi.

7.2.3. Система Ni-Pb

В розділі приведені результати досліджень плівок Ni–Pb, які висвітлені в роботі [271]. До особливостей систем Mn-Pb і Ni-Pb, що не "змішуються", відносяться широкі області розшарування компонентів в рідкому стані [274] і високі значення позитивних теплот змішування. Так, для системи Ni-Pb теплота змішування складає 40 кДж/моль [229]. Все це в умовах гравітації робить неможливим отримання в них однорідних структур. Окрім цього, діаграма стану Mn-Pb містить низку фазових перетворень, обумовлених наявністю у чистого Mn чотирьох поліморфних модифікацій. Перераховані особливості зумовили інтерес до отримання однорідних фольг у системах Mn-Pb i Ni-Pb, які можуть бути перспективні з погляду магнітожорстких властивостей. Зокрема, у роботах [278, 279] повідомлялося про отримання плівок Mn-Bi з високими магнітожорсткимі і магнітооптичними властивостями методом пошарового термічного напилення з подальшим відпалом. Що стосується сплавів систем Mn-Pb, Ni-Pb, то даних щодо впливу гартування з рідкого стану на їх фазовий склад, структуру і властивості в науковій літературі нами не виявлено.

Метою досліджень було встановити вплив складу, великих швидкостей охолодження, температури гартування розплаву і температури куполу розшарування в рідкому стані на особливості фазоутворення і магнітні властивості сплавів систем Mn-Pb і Ni-Pb, що не змішуються.

Досліджувалися фольгі сплавів (ат.%): Ni-(12,5; 25; 30; 50) Pb і Mn-(20; 32; 50) Pb, отримані методом пострілу краплі розплаву, що знаходився в печі опору Таммана при температурах від 1700 до 1923 К залежно від складу сплаву, на внутрішню поверхню мідного циліндра радіусом 135 мм з частотою обертання ~ 125 с⁻¹. Перед гартуванням температуру розплаву в печі Таммана контролювали за допомогою W-Re термопари. Швидкості охолодження розплаву в процесі ГРС оцінювали по товщині отриманої фольгі за методикою, яку описано у роботах [15, 139]. Для досліджень відбиралися фольги товщиною 5-20 мкм, що відповідає швидкостям охолодження розплаву від 10⁶ до 5·10⁷ К/с.

При отриманні матеріалів методом ГРС дуже важливо, щоб при температурі гартування розплав був по складу гомогенним, тобто розташовувався вище за температурний інтервал розшарування рідини. Тому, щоб визначити необхідні температури нагріву в області існування однофазної рідини, використовувалися результати, що наведені в розділі 7.1. На жаль, отримані фольги системи Mn-Pb, розсипалися на повітрі протягом 2 годин після отримання. Тому не вдалося провести дослідження їх структури і властивостей. В той же час дослідження ГРС фольги Ni-Pb привели до цікавих результатів.

Після теоретичного визначення температурно-концентраційного інтервалу куполу розшарування і порівняння з літературними даними були проведені експе-

риментальні дослідження. З цією метою були виплавлені сплави Ni-Pb, в межах яких знаходиться монотектична точка (x_c = 31 ат.%Pb [274]).

У рівноважному стані в твердому розчині Ni розчинність Pb не перевищує 2,6 ат.%, при максимальній температурі. Надшвидке охолодження з розплаву змінює фазовий склад і структурний стан фольг всіх складів. Так, в ш.о. зразках присутня суміш нанокристалічних фаз (НКФ) на основі Ni і на основі Pb. Розміри областей когерентного розсіювання (L) НКФ на основі нікелю залежно від вмісту свинцю зменшуються від 14,5 нм (12,5 ат% Pb) до 7,5 нм (50 ат% Pb), при цьому розміри L свинцю залишаються на рівні 15,4 нм. Значення періоду решітки Ni складає для всіх сплавів в середньому *a*=0,3519 нм (період решітки чистого Ni складає а=0,3524 нм). Тобто, в умовах надшвидкого охолодження спостерігається зменшення періоду решітки Ni, при формуванні твердого розчину. Оскільки радіус атома свинцю r(Pb)=0,174 нм, а r(Ni)=0,124 нм, спостережуване зменшення періоду решітки нікелю може бути пояснене іонізацією атомів Pb в умовах надшвидкого охолодження і утворенням двовалентних іонів Pb радіус яких $r^{+2}=0,12$ нм. У літературі [15] є експериментальні докази, які свідчать про те, що, дійсно, надшвидке охолодження з розплаву часто є ефективним способом іонізації атомів в процесі кристалізації. Можливо, тому і спостерігається в нашому випадку зменшення періоду решітки Ni до *a*=0,3519 нм.

Дослідження магнітних властивостей показало, що зменшення розмірів L в сплавах Ni-Pb від 14,5 нм (12,5 ат% Pb) до 7,5 (50 ат% Pb) нм супроводжується підвищенням величини коерцитивної сили (H_C) від 6,4 до 14,3 кА/м, відповідно. Такий характер зміни H_C, можливо, пов'язаний з тим, що температура перед ГРС сплавів Ni-Pb була в межах 1700-1873 K, досягаючи максимуму для Ni-30 ат.%Pb, і перегрів розплаву вище ліквідусу був ще недостатнім для утворення однорідної рідини. Тому, кластери рідкого Ni і Pb в умовах надшвидкого охолодження, перешкоджаючи взаємному зростанню, формують структуру ГРС зразка, що складається з нанокристалів Ni і мікрокристалів Pb, розміром 15,4 нм, що оточують їх. Зменшення розмірів наночастинок Ni впливає на процеси перемагнічування доменів Ni, оточених діамагнітними мікрокристалами Pb, і позитивно впливає на магнітотверді характеристики. На жаль, в роботі не вдалося отримати швидкоохолоджені фольги Ni-Pb із вмістом Pb >50 ат.%. Проте, якщо екстраполювати значення розмірів L і значення H_C, можна припустити, що при збільшенні вмісту Pb до 70ат%, 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 Pb і розмірами наночастинок Ni дає можливість керувати рівнем магнітотвердих характеристик.

Висновки до розділу 7

1. В рамках модернізованої субрегулярної моделі проведені теоретичні розрахунки положень максимумів областей незмішуваності в рідких сплавах Mn-Pb, Mn-Bi и Ag-Mn, Bi-Fe, Fe-Ag и Ni-Pb, на підставі яких були обрані температури для гартування розплавів з однофазної області.

2. Показано, що для системи Ni-Pb розраховані координати максимуму області незмішуваності добре співпадають з літературними даними. Це може служити доводом на користь достатньої коректності в рамках модернізованої субрегулярної моделі обчислених значень критичних точек і для систем Mn-Pb, Mn-Bi и Ag-Mn, Bi-Fe, Fe-Ag.

3. Встановлено, що ГРС сплавів Ag-Mn призводить до утворення пересичених твердих розчинів на основі Ag із вмістом до 60 ат.% Mn і γ-Mn із вмістом до 4 ат.% Ag з відносно крупнокристалічною структурою в концентраційному інтервалі існування двофазного розплаву. У структурі ГРС чистого марганцю зафіксована високотемпературна γ-фаза з ГЦК-структурою.

4. Показано, що формування наномасштабних (9-10 нм) кристалів фази α -МпВі в плівці сплаву Мп-52 ат.% Ві, яка отримана гартуванням розплаву від температури 1923 К, призводить до збільшення коерцитивної сили на 60% у порівнянні з H_C плівок, загартованих від температури 1175 К, в яких розміри феромагнітних включень складали 5-10 мкм.

РОЗДІЛ 8

УТВОРЕННЯ НАНОКРИСТАЛІЧНИХ ФАЗ В БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ НАПИЛЕНИХ ПЛІВКАХ

8.1. Структура, властивості і термічна стабільність тонких плівок на основі системи Fe-Nd-B

Досліджено вплив складу спечених порошкових і набірних мішеней з чистих компонентів, параметрів іонно-плазмового трьохелектродного розпилювання (ШР) (тиск плазмоутворюючого газу, прискорюючої напруги, струму плазми і тому подібне) на структуру, магнітні і електричні властивості плівок на основі системи Fe-Nd-B в свіжонапиленому стані і після нагрівів до різних температур. Методами РСА і енергодисперсійного аналізу, електронної мікроскопії, вимірів електроопору при неперервному нагріві у вакуумі, вібромагнітометрії встановлені особливості формування і границі стійкості метастабільної структури плівок на основі системи Fe-Nd-B.

Інтерес до дослідження тонких феромагнітних плівок обумовлений можливістю їх використання як магнітних елементів, особливо в пристроях пам'яті і відтворення інформації. Окрім цього, дослідження феромагнітних плівок сприяє не лише подальшому розумінню фізики феромагнетизму в тонких плівках, але і вносять вагомий вклад до загальної теорії феромагнетизму. Особливе місце займають плівки, отримані методом іонного розпилювання, оскільки цей метод дозволяє формувати плівки, отримання яких ускладнене або навіть неможливе іншими способами. Тому цей метод отримує все більше визнання у численних областях, де можуть використовуватися тонкі плівки. Давно вже доведена можливість здобуття плівок не лише феромагнітних металів Fe, Ni, Co, Gd і їх сплавів, але також і неметалічних феритів, гранатів і халькогенідів. Особливе місце серед сплавів з унікальними магнітними властивостями займає система Fe-Nd-B, що містить тетрагональну фазу Nd-Fe-B (2:14:1). Масивні матеріали на базі цієї системи характеризуються високою магнітною енергією 0.32 МДж/м³ (40 МГс×Е). Тому дослідження структури і властивостей тонких плівок на основі системи Fe-Nd-B - досить актуальне завдання. Здається, дуже просто узяти мішень складу Nd-Fe-B (2:14:1), розпилити її і отримати тонку плівку з високими магнітними властивостями, оскільки метод IIIP дозволяє це легко здійснити. Але, як показали подальші дослідження, це досить складне завдання [284]. З мішені, основною фазовою складовою якої є фаза Nd-Fe-B (2:14:1), виходять плівки, фазовий склад яких представляє суміш аморфних фаз (AΦ) Fe i Nd. Після відпалу ж утворюється суміш α -Fe i складних оксидів Fe i Nd. Виникає необхідність визначення як впливу конкретних факторів на фазовий склад плівок Fe-Nd-Bi, отриманих IIIP, так і одержання у сплаві магнітної фази Nd-Fe-B (2:14:1). Важливим стає питання отримання методом IIIP інших магнітних фаз, наприклад, Sm-Fe-N (2:17:X). Здобуття цієї фази можливе як напилюванням мішені Sm-Fe в атмосфері азоту, так і відпалом готових плівок в азоті.

Були досліджені структура, фазовий склад, температурна стійкість, електричні і магнітні властивості тонких плівок (40-200 нм) системи Fe-Nd-В, отриманих методом МІПР. За способом приготування вихідних мішеней отримані плівки можна об'єднати в дві групи: 1 - плівки, що отримані розпиленням спечених газорозпорошених з розплаву (ГРР) порошків базового сплаву Fe_{77.5}Nd_{14.8}B_{7.7}, додатково легованого Nd (до 17.6-26.7 ат%), Pb (до 23 ат%) і домішками Ga i Zn (до 0.5 ат%) (табл.1); 2 - плівки, що отримані розпиленням чистих металів (Fe, Nb, Nd, Cu) і лігатури Fe_{76.2}B_{23.8}.

8.1.1. Дослідження сплавів на основі ГРР порошків

Основною структурною складовою вихідних порошків ГРР є фаза Nd-Fe- B (2:14:1). Після 45 хв. домола в кульовому млині в ректифікованому спирті, пресуванні при навантаженні 1-1.5 тонн, 1 годинного спікання у вакуумі (1,33-3,99) сПа при 1423-1473 К структура мішені характеризувалася фазою 2:14:1 і наявністю слідів α-Fe. Електронограми свіжонапилених плівок 1-ой групи характеризуються присутністю дифузних гало. Аналіз кутового розподілу структурного фактору на електронограмах проводився за методом, запропонованим у роботі [285].



Рис. 8.1. Зміна структурного фактору для плівки складу Fe_{77,2}Nd_{14,5}B_{7,3}, режим В (табл. 8.1)

На рис.8.1 приведена характерна для плівок картина розподілу дифракційних максимумів кривої а(S)-1: плівки складу 1 режим В (табл. 8. 1). Ці максимуми відповідають значенням S (нм⁻¹): 21.66, 30.41, 39.49, 54.5 нм⁻¹, відповідно.

Використавши корні рівняння tg(S_kR_k)= S_kR_k, були обчислені найкоротші міжатомні відстані R₁=7.73/S_{1max}=14.06/ S_{2max} =... (де S=4 $\pi \times \sin\theta/\lambda$) для всіх плівок у вихідному стані. Так, в плівках складу 1 (таблиця. 8.1) в свіжонапиленому стані виявлена наявність двох аморфних фаз (АФ-1 і АФ-2). Для АФ-1 (склад 1, режим В): R₁=7.73/21.58=14.06/39.49=0.358 нм, а міжплощинна відстань d₁=0.289 нм. Для АФ-2: R₁=7.73/30.41=14.06/54.50=0.254 нм і d₁=0.207 нм.

Таблиця 8.1.Склади спечених газорозпорошених мішеней і умови напилювання

H _c ,	кА/м	14	3,3	3,8	4,4	10,5	4,6	1,7	7,9	6,4	13,5	7,5
Відпал	(T _{II}), K	13	293	723	723	873	293	293	723	293	723	723
d un	d, HM		71	24	47		92	43	43	84	42	42
c H	τ, c		720 360 480			720	360		720	360		
	I_A , A							0,8	1		1	0,8
U _M ,	U _M , KB 9 2			5	7		2	2				
р _с Па	P, cIIa		5,2			1,4	1,1		5,2	1,1		
Речини	Режим		Α	A	А	Α	В	С	С	А	С	С
	Pb	9				ı				23	6 8	0,0
лементів	Zn,Ga	5									0.0	, , ,
Вміст легуючих е	В	4		7,3							6 8	o,o
	Nd	3		14,5						11,0	13 5	ر ب ب
	Fe	2				77,2				59,3	71.0	7611
Сппар	Сплав									2	")

	14	22,3	24,7	31,8	20,7	27,1	15,1	22,3	19,9			
	13	(873)	(693)	873(873)	293	(573)	693(573)	973(573)	813(573)			
	12	71										
	11	360										
	10	Ś										
	6	0										
	8	13,3										
таблиці 8. 1	7	Щ										
	9	I										
	5											
	4	P										
	ю	17,6										
цовження	7	74,4										
Под	1				4	-						

Тут: Р – тиск плазмоутворюючого газу; U_M – прискорююча напруга; I_A – струм анода; t – час напилення; d – товщина плівки; (ТП) – температура підкладки при напилюванні; H_C – коерцитивна сила.

Подібне розташування дифузних гало дозволяє передбачити, що АФ-1 і АФ-2 - це аморфні фази на основі неодима і заліза, відповідно. При цьому інтегральна ширина першої лінії АФ-1 більша, ніж в АФ-2, приблизно у 1.5 може свідчити про наступне: фаза AΦ-2 ближче рази. шо ЛО нанокристалічного стану, а АФ-1- до "дійсно" аморфного. При зменшенні тиску плазмоутворюючого газу з 5,3 до 1,13 сПа, видно, що (сплави 1-А і 1-С) на електронограмах на фоні дифузних гало з'являються точкові рефлекси, що свідчать про присутність в плівках складу 1-С досить крупних зерен α-Fe (4-6 нм). При цьому на мікрофотографіях (рис. 8.2) сплаву 1 (режим В) спостерігаються досить крупні включення (30 нм).



Рис. 8.2. Мікрофотографія плівки складу 1, режим В (таблиця. 8.1) в свіжонапиленому стані ×32000

Наявність АФ в свіжонапиленому стані підтверджують і рентгенофазові дослідження. Відпал плівок (у вакуумі 1,3 сПа) при температурі T>593 К призводить до утворення в аморфній матриці пересиченого твердого розчину α -Fe з періодом решітки а=0.28598 нм і складних оксидів на основі неодиму. Відпал при T>813 К призводить до повного розпаду АФ і утворенню суміші рівноважного α -Fe з періодом 0.28667 нм і оксидів на основі неодиму. Температурну стійкість фазового складу отриманих плівок вивчали методом побудови залежностей електроопору від температури нагріву при неперервному нагріві (швидкість нагріву 18 К/хв) у вакуумі (1,3 сПа). На рис.

8.3 представлені залежності електроопору від температури нагріву для плівок складу 1 (таблиця. 8.1) з характерними ділянками зміни опору.



Рис. 8.3. Температурні залежності електроопору: 1 - склад 1 режим В; 2 – склад 1 режим С (табл. 8.1)

Ділянка 1-2 характеризується оборотною зміною електроопору, що свідчить про стабільність структури. Необоротне зменшення електроопору (ділянка 3-4-5-6) відбувається при нагріві від 593 К до 713 К, що, як показали рентгенофазові дослідження, пов'язано з розпадом АФ. При зменшенні тиску плазмоутворюючого газу температура початку розпаду АФ збільшується до 653 К. Повністю розпад АФ закінчується при 713-753 К (рис. 8.3). Це підтверджується і рентгенофазовими дослідженнями. Коерцитивна сила (H_c) свіжонапилених плівок не перевищує 4.6 кА/м. Відпал плівок при 623-873 К підвищує H_c до 10.3 кА/м. Для порівняння вихідні порошки ГРР характеризуються наступними значеннями :H_c =500 кА/м і B_r =0,29 Тл.

Відомо [224], що свинець і залізо не змішуються навіть в рідкому стані. Тому можна чекати, що введення свинцю за умови утворення однорідних сплавів (ця можливість реалізується за допомогою МІПР [173]) буде сприяти утворенню тонкого неферомагнітного шару навколо магнітної фази, а отже, і до підвищенню магнітних характеристик. При введенні 23 ат% свинцю в плівках формується структура суміші АФ і Рb. Свинець виділяється у вигляді дендриту на фоні аморфної матриці. Параметр решітки свинцю складав 0.49447 нм (при рівноважному значенні 0.4905 нм), що може свідчити або про утворення сильнопересиченого твердого розчину на базі свинцю, або про наявність сильної стискуючої напруги. На електронограмах плівок цього складу окрім аморфного гало є безліч точкових рефлексів, що вказує на присутність крупних виділень Pb (>5-6 нм). Відпал плівок при 723 К призводить до розпаду АФ і утворенню α-Fe з параметром решітки 0.28578 нм. Параметр решітки свинцю при цьому стає ще менше (а=0.49413 нм), що може свідчити на користь впливу стискуючої напруги на параметр решітки свинцю. Зниження вмісту свинцю в плівці до 6.8 ат% призводить до утворення лише аморфної структури у свіжонапиленому стані (виділення свинцю відсутні). Дифракційні максимуми на кривій a(S)-1 відповідають значенням S: 22.08; 30.17; 40.47; 55.20 нм⁻¹. Для плівок складу 3 (табл. 8.1) наявність ΑФ. Для однієї також характерна двух 3 них: R₁=7.73/22.08=14.06/40.47=0.350 нм і d₁=0.2847 нм. Перше гало цієї фази розмито набагато сильніше, ніж для сплаву 1-в (таблиця. 8.1), що може бути пов'язане з накладенням дифузних гало аморфного свинцю і неодиму. Для АФ-2: R₁= 7.73/30.17 =14.06/55.19 = 0.256 нм і d₁=0.208 нм, тобто АФ-2 також, як і в сплаві 1, відповідає аморфному залізу з трохи збільшеним значенням найкоротшої міжатомної відстані. Відпал при T>613 К призводить до розпаду АФ і утворенню α -Fe з a=0.28578нм, свинцю з a=0.49413 нм і складними оксидами заліза і неодиму. Зміна електроопору цих плівок при нагріві узгоджується з рентгенофазовими результатами. Необоротне зменшення електроопору починається при 613 К, а закінчується при 723 К, відповідає розпаду AΦ. Температурний стійкості шо інтервал свіжонапиленого стану в цих плівках збігається з плівками складу 1 (таблиця 8.1). Особливістю температурних залежностей електроопору сплавів 2-3 (таблиця 8.1) є те, що не дивлячись на проведення нагріву у вакуумі 1,3 сПа,

крива охолодження лежить вище за криву нагріву, тобто опір зразків після відпалу вищий, ніж в свіжозагартованому стані. Це може свідчити про зниження стійкості до окислення з введенням свинцю. Але, як і передбачалося, легування свинцем підвищило коерцитивну силу плівок до 6.4 кА/м у свіжонапиленому стані і до 13.5 кА/м після відпалу при 723 К. Такі невисокі значення Н_С пов'язані із структурними особливостями плівок. Не дивлячись на те, що фазовий склад і вихідних порошків, і спечених мішеней ГРР в основному характеризується магнітною фазою Nd-Fe-B (2:14:1), свіжонапилені плівки характеризуються сумішшю АФ на основі заліза і неодиму, які розпадаються після нагріву у вакуумі (1,3) мПа на суміш твердого розчину α-Fe і складних оксидів на основі неодиму і заліза. Нами 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 навіть у вакуумі (1,3) мПа. Ці результати пояснюють підвищену схильність таких активних утворень, як тонкі плівки Fe-Nd-B, що отримані методом ІПР, тобто в умовах значного відхилення від рівноваги і насичення плівки залишковими плазмоутворюючими газами, до розпаду на α-Fe і складних оксидах неодиму і заліза.

Була зроблена спроба усунути утворення в плівках α-Fe додатковим легуванням неодимом (таблиця 8.1, сплави 4-5). Були отримані плівки із вмістом неодиму 17.6 ат% і 26.7 ат%. Для зниження енергії осаджуючихся атомів і підвищення швидкості осадження були підвищені тиск плазмоутворюючого газу до 13 сПа і анодного струму плазми до 5 А.

Для таких свіжонапилених плівок, збагачених неодимом, також характерне утворення двух АФ. Для АФ-1: R_1 =0.375 нм і d_1 =0.305 нм, вірогідно, що це АФ на основі неодиму. АФ-2 можна інтерпретувати, як α -Fe з R_1 =0.248 нм і d_1 =0.202 нм. Відпал плівок при T=593 К призводить до розпаду АФ і утворенню виділень α -Fe з параметром решітки, близьким до рівноважного (*a*=0.28677 нм), і складних оксидів. Відпал при вищих

температурах (T>933 K) призводить лише до зростання об'ємної частки оксидів в плівці.

Підводячи підсумок з дослідження тонких плівок Fe-Nd-B 1-ої групи, необхідно відзначити наступне: IПР спечених порошкових мішеней Fe-Nd-B призводить до утворення двох основних аморфних фаз в свіжонапиленому стані: AФ-1 - на основі неодиму і AФ-2 - на основі заліза. Причому для AФ заліза R₁ складає 0.254; 0.256; 0.248 нм для сплавів № 1, 3 і 5, відповідно. Тобто легування свинцем слабкіше змінює найкоротшу міжатомну відстань, ніж додаткове легування неодимом. Для AФ неодима R₁ складає 0.358; 0.350; 0.375 нм, що показує більш різко виражену залежність найкоротшої відстані від вмісту легуючих елементів. При цьому H_C свіжозагартованих плівок набуває наступних значень: 3.3; 10.1; 20.7 кА/м, відповідно (рис. 8.4.).



Рис. 8.4. Залежність коерцитивної сили плівок від: а) температури відпалу свіжонапиленого сплаву 1, режим А; б) температури підкладки при напилюванні сплаву 4; з) температури відпалу сплаву 4, напиленого на підкладку при 573 К

Тобто помітно, що додаткове легування неодимом збільшує H_C свіжонапилених плівок більшою мірою, чим свинцем. Ця ж закономірність

дотримується і для H_C термооброблених плівок: 4.4; 13.5; 27.1 кА/м, відповідно. Найбільш оптимальна температура відпалу плівок, напилених на холодну підкладку, складає 873 К(рис. 8.4,а), H_C зростає з 3.3 кА/м до 10.5 кА/м.

Напилення сплаву на гарячу підкладку призводить також до підвищення H_C з 20.7 до 27.1 кА/м (рис.8.4,6), але в цьому випадку найбільш оптимальною є температура 573 К. Підвищення температури відпалу плівок, напилених на гарячу (573 К) підкладку до 713 К, призводить до зниження H_C від 27.1 до 15.1 кА/м; подальше зростання температури відпалу до 973 К викликає невелике підвищення H_C до 22.3 кА/м (рис. 8.4,в).

8.1.2. Дослідження плівок, отриманих із набірних мішеней

Плівки другої групи були отримані розпиленням набірних мішеней з чистих металів (Fe, Nb, Nd, Cu) і лігатури Fe_{76.2}B_{23.8} [286-288]. Набірні мішені представляли собою сукупність рівномірно розміщених на поверхні розпилення комірок (20×20 мм) чистих Fe, Nd, Nb, Cu і лігатури Fe-B. Склад плівок і режими розпилення представлені в табл. 8.2. Для плівок, що містять Nb i Cu (1-8), була складена матриця планування. Для здобуття плівок заданого складу визначали спочатку вагову долю в плівці, яку вносив кожен розпилений квадрат. Для цього методом зважування визначали коефіцієнти розпилення використовуваних елементів. А далі, знаючи долю площі, що займає кожний елемент, коефіцієнти розпилення, вагу плівки, отриманої розпиленням змішаних набірних мішеней, можна досить точно визначити склад плівки (до 3 ат%). Напилення проводили як на ситалові підкладки, так і на монокристал NaCl при незмінному тиску плазмоутворюючого газу 5,32 сПа протягом 12 хв. Осаджені на NaCl плівки після розчинення солі у дистильованій воді, використовували для дослідження структури і фазового складу методами електронної мікроскопії і РСА. Рентгенограми отримували в камері РКД в Fe К_α випромінюванні.

Таблиця 8.2. Умови отримання плівок FeNdB(Nb,Cu) при розпиленні набірних мішеней з чистих елементів з використанням методу математичного планування експерименту

	Чин	ники (фа	Fa	Nh			
	<i>I</i> , A	Т , К	B	Nd	Си	Ге	180
				I		I	
Код фактора	a	b	c	d	e		
Інтервал	0,5	140	0,7	1,55	0,8		
варіювання							
Основний рівень	1,5	433	6,7	21,85	0,8		
Номер експери-							
менту і його код							
№1; (1)	1	293	6	20,3	0	55,27	18,43
№2; ab	2	573	6	20,3	0	55,27	18,43
№3; cd	2	573	7,4	23,4	0	51,9	17,3
№4; abcd	1	293	7,4	23,4	0	51,9	17,3
№5; bce	2	293	7,4	20,3	1,6	53,0	17,7
№6; ade	1	573	7,4	20,3	1,6	53,0	17,7
№7; bde	2	293	6	23,4	1,6	51,7	17,3
№8; ace	1	573	6	23,4	1,6	51,7	17,3
№9; ace	1	573	6	23,4	1,6	51,7	17,3
№10; ace	1	573	6	23,4	1,6	51,7	17,3
Nº11	1	293	6	20,3	0	73,7	0
<u>№</u> 12	2	293	0	0	0	100	0

Плівки, осаджені на ситалові підкладки, використовували для дослідження електричних і магнітних властивостей. Електроопір (R_s, Oм/кв.) вимірювали у процесі неперервного нагріву у вакуумі (~0.01 Па). Магнітні характеристики визначали з використанням вібраційного магнітометра в прикладеному полі до 0,4 МА/м. Метод математичного планування

експерименту використовувався для визначення міри впливу B, Nd, Cu і режимів розпилення на електричні і магнітні властивості плівок. Структуру вихідних плівок досліджували методом ТЕМ. На електронограмах виразно видно два розмитих гало, що свідчать про наявність аморфних фаз (AФ) в структурі осаджених плівок.

Електронограми фотометрувалися, по експериментальній кривій розсіяння електронів методом, запропонованим в роботі [285], визначали нормуючий множник і структурний чинник розсіяння. На рис. 8.5 представлена характерна зміна структурного чинника розсіяння a(S)-1 для плівки 1 (таблиця 8.2). Дифракційні максимуми на кривій a(S)-1 відповідають значенням S рівним 22.1, 30.5, 40.2 нм⁻¹. Для свіжонапилених плівок (1-9) характерна наявність двох аморфних фаз.



Рис. 8.5. Характерна зміна структурного фактору для плівки складу 1 (табл. 8.2) Fe_{55,27}Nd_{20,3}B₆Nb_{18,43}

Для однієї з них: R_1 =7.73/22.1 = 14.06/40.2= 0.35 нм і міжплощинна відстань d_1 =0.284 нм (можливо, це неодим в аморфному стані). Для іншої A Φ : R_1 =7.73/30.5=0.253 нм і d_1 =0.206 нм, що свідчить про наявність у структурі A Φ α -Fe. На мікрофотографіях (рис.8.6) виразно видно три різні структурні складові.



Рис. 8.6. Мікрофотографія плівки складу 1, (таблиця. 9.2) у свіжонапиленому стані, ×39000

На фоні світлої матриці є області сірого кольору розміром 40-80 нм і ультрадисперсні виділення кристалічної фази (чорні крапки на фотографії), тобто можливо, що області світлого і сірого кольору характеризують аморфні фази Nd i α-Fe, а ультрадисперсні виділення, як показують рентгенофазові дослідження, це складні оксиди на основі Fe, Nd і Nb. Використання прискорювача, запропонованого в роботі [173], дозволяло уникнути горизонтального перенесення атомів з поверхні одної комірки мішені на іншу і збільшувало кінетичну енергію атомів мішені, що осаджувалися на підкладку. На кутовому розподілі a(S)-1 для плівки того ж складу, але з використанням прискорювача, дифракційні максимуми на кривій a(S)-1 відповідають значенням S, рівним 22.2, 29.7, 40.4, 53.8 нм⁻¹. У плівках також співіснують дві АФ. Для однієї з них R₁=7.73/22.2=14.06/40.4=0.35 нм і d₁=0.283нм, що характеризує АФ Nd. Для іншої R₁=7.73/29.7=14.06/53.8=0.26 нм і d₁=0.212 нм, тобто відбувається зрушення вліво максимумів на кривій a(S)-1 для AΦ α-Fe. Можна передбачити, що використання прискорювача призводить до зміни найближчого оточення атомів α-Fe, a, отже, до зміни найкоротшої міжатомної відстані.

Наявність АФ в свіжонапиленому стані підтверджують і рентгенофазові дослідження. На рентгенограмах, крім того, спостерігаються і сліди дисперсних виділень складних оксидів на основі Fe i Nd для плівки (№11) i Fe, Nd i Nb для плівок (1-10). Відпал плівки (№11) вже при температурі 473 К призводить до розпаду АФ і утворенню виділень α -Fe i оксидів Fe i Nd. Відпал при T>833 К призводить ще i до утворення Fe₃C. Для плівок (1-10) АФ термічно стійкіша. Початок розпаду АФ починається при T>833 К. Відпал плівок (1-10) при вищій температурі призводить до утворення α -Fe i складних оксидів на основі Fe, Nb i Nd. Період решітки α -Fe для відпалених плівок (1-10) і (№11) практично не відрізняється від рівноважного значення і складає a=0.28666 нм.

Фазові перетворення в плівках вивчали також і методом побудови температурних залежностей електроопору при неперервному нагріві у вакуумі. На ріс.8.7 представлені характерні температурні залежності електроопору для плівок (№1) і (№11) (таблиця 8.2). Для плівки складу №11 необоротне зменшення електроопору спостерігається вже при 473 К і продовжується до 913 К.

Як показав фазовий аналіз, це пов'язано з розпадом АФ і утворенням α -Fe, а при подальшому зростанні температури від 833 К до 973 К з утворенням Fe₃C. Для всіх плівок (1-10) необоротне зменшення електроопору відбувається при T>823 К і пов'язано з розпадом АФ і утворенням α -Fe і складних оксидів на основі Fe, Nb, Nd. Крім того, для плівок (1-10) за допомогою методу математичного планування експерименту оцінювалася міра впливу Nd, B, Cu і режимів напилення на початковий опір (R_{поч.}), опір в відпаленому стані (R_{кін.}), температурний коефіцієнт опору (TKO) і температуру початку переходу з метастабільного стану в рівноважний (T_{поч.}).

Умови і результати проведення дослідів приведені в табл.8.2-8.3. При використанні методу математичного планування експерименту можна отримати математичну модель процесу, що дозволяє аналізувати явища, оцінювати вплив різних факторів їх взаємодій і порівняно можна легко
перейти від лабораторних досліджень до промислових випробувань [289-291].



Т, К

Рис. 8.7. Залежності електроопору від температури нагріву плівок: *a*) склад 1 (табл. 8.2); *б*) склад 11 (табл. 8.2)

Параметрами оптимізації в даній роботі служили коерцитивна сила, температура початку розпаду аморфної фази, відносне співвідношення між кількістю фази NdFe₄B₄ і Fe; поверхневий опір плівок у свіжозагартованому і термообробленому стані. Як фактори, що впливають на параметри оптимізації, були обрані концентрації легуючих елементів (Nd, B, Cu), температура підкладки, на яку осаджували плівки, і струм анода, який зрештою характеризував величину потоку осаджених атомів.

Фактори в дослідженні були закодовані. При кодуванні здійснювалося перенесення початку координат в центр експерименту і вибір масштабу в одиницях варіювання факторів кодування.

Номер	Функції відгуку						Потік,
його код	R _н Ом/кв.	$TKC_{H},$ ×10 ⁻⁴ K ⁻¹ .	Т _н , К	Τ _κ , К	I _{OTH}	d, нм	×10 ⁻⁶ г/см ² ·хв.
№1; (1)	8.66	8.22	843	943	0.95	6.3	4.066
№2; ab	3.84	3.94	833	953	0.98	10.7	6.971
№3; cd	15.17	3.99	813	893	0.94	6.7	4.357
№4; abcd	5.89	3.99	843	933	1.04	11.8	7.697
№5; bce	10.74	4.7	803	953	1.13	5.4	3.485
№6; ade	4.14	5.54	913	973	0.96	12.5	8.132
№7; bde	4.24	2.35	793	903	0.93	5.8	3.784
№8; ace	5.76	0.35	913	983	0.95	12.5	8.132
№9; ace	3.39	1.34	883	963	1.00	13.2	8.582
№10; ace	6.02	0.83	803	903	0.97	13.4	8.713

Таблиця 8.3. Впливи складу і режимів напилення на властивості і термічну стійкість плівок FeNdB(Nb,Cu)

Значення чинників x_i сполучені з натуральними значеннями X_i наступним співвідношенням:

$$x_{\rm i} = (X_{\rm i} - X_{\rm io})/I$$
 (8.1)

де X_{io} - натуральне значення фактора на основному рівні; І - натуральне значення інтервалу варіювання.

У завданні, яке розглядається, варіюється п'ять факторів, причому кожен на двох рівнях (+1 і -1). Всі можливі комбінації будуть вичерпані в 32 дослідах, після реалізації, яких можна отримати рівняння регресії у вигляді:

$$y = b_{o} + \Sigma (b_{i} \cdot x_{i}) + \Sigma (b_{ij} \cdot x_{i} \cdot x_{j}) + \Sigma (b_{ii} \cdot x_{i}^{2}) + \dots$$
(8.2)

де *y* - параметр оптимізації; x_i - фактори, які впливають на цей параметр; $y = f(x_i)$ - функція відгуку або рівняння регресії; b_0 , b_i , $b_{i,j}$ - коефіцієнти регресії.

При плануванні не було відомо заздалегідь, в якій частині поверхні відгуку, що вивчається, знаходиться максимум. Тому планувалося отримати деяку, хоч би і не дуже точну інформацію в найгіршій можливій ситуації при мінімальній витраті праці на проведення експериментів, тобто було прагнення обмежитися лише лінійним описом локальної поверхні відгуку, використовуючи для планування дробові репліки від повного факторного експерименту, які дозволяють скоротити число дослідів на перших етапах.

На етапі наших досліджень, варіюючи в кожному досліді відразу всіма чинниками, проводилися пошуки лише напряму руху до області екстремуму, і будувалася лінійна модель на невеликій ділянці.

$$y = b_0 + b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + \dots + b_k \cdot x_k$$
(8.3)

При плануванні даного завдання використовувалася 1/4-репліка, що визначає контраст, який має вигляд:

$$1 = x_1 \cdot x_2 \cdot x_5 = x_3 \cdot x_4 \cdot x_5 = x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot x_4 \tag{8.4}$$

Принципова відмінність повного факторного експерименту від дробових реплік полягає в тому, що в першому випадку всі лінійні ефекти і взаємодії будь-якого порядку оцінюються незалежно, а в другому випадку деякі ефекти обов'язково змішані. За результатами дослідів матриці планування розраховувалися коефіцієнти регресії лінійного рівняння, яке описує поверхню відгуку в локальній ділянці поблизу вибраного рівня. Потім оцінювалася їх статистична значущість і адекватність самих рівнянь регресії.

Рівняння регресії мають наступний вигляд:

$$\mathbf{R}_{\text{поч}}[\mathbf{O}_{M}/\mathbf{K}_{B}] = 8,6 \cdot 3,7 \cdot I_{a} + 0,1 \cdot T_{\text{піл}} + 0,8 \cdot X_{B} + 1,3 \cdot X_{\text{Nd}} + 0,1 \cdot X_{\text{Cu}}$$

$$(8.5)$$

 $\mathbf{R}_{\text{кін.}}[\text{OM/kB.}] = 11, 6 - \underline{4, 6} \cdot I_a + 0.4 \ T_{\text{під}} + 0.5 \ X_B + \underline{1.7} \ X_{\text{Nd}} + 0.2 \ X_{\text{Cu}}$ (8.6)

$$TKC_{nov}, [\times 10^{-4} \text{ K}^{-1}] = 4, 1 - \underline{0, 7} \cdot I_a + 0, 4 \cdot T_{nid} + 0, 9 \cdot X_{B} + 0, 2 \cdot X_{Nd} + \underline{0, 9} X_{Cu}$$
(8.7)

$$T_{\text{noy}}[K] = 844 - \underline{34} \cdot I_a + \underline{29} \cdot T_{\text{nin}} + 1 \cdot X_{\text{B}} + 6 \cdot X_{\text{Nd}} + 8 \cdot X_{\text{Cu}}$$
(8.8)

256

 $I_{ei\partial\mu}, \times 10^{-2} = 99-0, 4 \cdot I_a + 3.4 \cdot T_{\text{nig}} + 3.2 \cdot X_{\text{B}} - 1.6 \cdot X_{\text{Nd}} + 0.6 X_{\text{Cu}}$ (8.9)

де I_a -струм анода; $T_{під}$ -температура підкладки; X_B , X_{Nd} , X_{Cu} -концентрації B, Nd і Cu, відповідно.

Підкреслені коефіцієнти є статистично значимими. З цих залежностей видно, що істотний вплив на значення ТКО роблять струм анода і вміст бору і міді в плівках. Причому, збільшення струму анода призводить до зменшення ТКО плівок, а збільшення вмісту бору і міді підвищує його. На температуру початку переходу з метастабільного стану в рівноважний істотний вплив надають також режими напилення, причому, збільшення температури підкладки підвищує температуру початку переходу, а збільшення струму анода знижує її.

Для якісної оцінки вмісту фази NdFe₄B₄ залежно від умов отримання плівки, визначали відносну зміну інтенсивності лінії фази (310) по відношенню до лінії (211) α -Fe. Отримані результати оброблені за допомогою методу математичного планування (таблиця 8.3). При цьому з врахуванням статистичної значущості кожного фактора (статистично значимі коефіцієнти підкреслені) рівняння має вигляд (8.9). Видно, що вміст фази збільшується найістотніше із збільшенням температури підкладки і вмісту бору. Хоча вміст інших чинників статистично не значимий, отримане рівняння дозволяє якісно судити про можливість впливу останніх параметрів.

Магнітні властивості досліджуваних плівок представлені в таблиці 8.4, характерна крива перемагнічування приведена на рис. 8.8.

Максимальні значення коерцитивної сили $H_C = 53$ кА/м і магнітного добутку (B×H)_{max}=1,92 кДж/м³ досягаються в плівці (9), для плівок (1-8) добавки Nb зменшують значення коерцитивної сили до 37,6 кА/м, а (B×H)_{max} до 0.73 кДж/м³.

Зразок	Н _С , кА/м	В _r , ×10 ⁻² Тл	$(\mathbf{B}\cdot\mathbf{H})_{\max}$,	Температура
			кДж/м ³	відпалу, К
1	20.4	0.98	0.02	293
1	28.1	45,1	0.71	973
2	17.4	12.13	0.21	973
3	27.1	1.72	0.05	973
4	13.3	11.34	0.15	973
5	53.2	0.86	0.05	293
5	37.6	19.44	0.73	973
6	15.1	25.04	0.38	973
7	38.7	15.34	0.59	973
8	25.2	16.26	0.41	973
9	5.9	33.78	0.2	293
9	10.1	53.19	0.54	813
9	53.0	36.2	1.92	973
10	3.7	95.15	0.35	293
10	8.4	78.54	0.66	813
10	15.0	48.96	0.73	973

Таблиця 8.4. Магнітні властивості плівок в свіжонапиленому і термообробленому стані

Для коерцитивної сили плівок (1-8) отримали рівняння регресії у вигляді:

 $H_{\rm C}, [{\rm A/M}] = 3,17 - \underline{4,93} I_a + \underline{4,15} T_{\rm nig} + \underline{2,05} X_{\rm B} + 0,75 X_{\rm Nd} + \underline{3,85} X_{\rm Cu}$ (8.10)



Рис. 8.8. Крива перемагнічування плівки складу 1(табл. 8.4)

На коерцитивну силу найбільш істотний вплив оказують струм анода, температура підкладки, вміст бору і міді в плівках. Причому, збільшення струму анода знижує значення H_C, а збільшення температури підкладки, вмісту бору і міді збільшує її. Слід зазначити, що значення магнітних характеристик отриманих плівок значно менше, ніж для масивних зразків того ж складу. Це пов'язано з тим, що в досліджуваних плівках не утворюється основна магнітна фаза Nd-Fe-B (2:14:1), не дивлячись на підбір складу мішеней по фазовій діаграмі стану. Можна передбачити, що утворення кисневих з'єднань, сприяючих роздільній кристалізації основних елементів, пов'язане з досить високою густиною залишкових газів в потоці атомів, що осідають. Крім того, при товщині плівок близько 100 нм значними є процеси окислення. Тому, для поліпшення магнітних характеристик слід перейти до вищих швидкостей напилення (у даних експериментах швидкість осадження складала 4,2×10⁻⁶ г/см²·хв), а також підвищити стартовий вакуум при розпиленні. Але з іншого боку, значення коерцитивної сили досліджуваних плівок вищі, ніж для плівок чистого заліза. Для плівок α-Fe H_C =15 кА/м, (В×Н)_{тах} =0.73 кДж/м³. Можливо, це пов'язано з утворенням діамагнітного прошарку у вигляді складних оксидів.

8.1.3. Вплив захисного шару на структуру і властивості плівок Fe-Nd-B, осаджених з набірних мішеней

Сплав напилювався за чотири цикли по 12 хв. на заздалегідь напилений шар Cr товщиною 25 нм, і після цього на плівку Fe-Nd-B термовакуумним випаруванням наносився захисний прошарок хрому товщиною 25 нм за час t_{нап}=40с при струмі нагрівача I=60 А. Таким чином виходив зразок типу сендвіча Cr + плівка Fe-Nd-B + Cr.

Були досліджені структури і властивості плівок Fe_{76.6}Nd_{15.1}B_{8.3} різної товщини із захисним покриттям і без нього. Плівки товщиною 115 нм із захисним покриттям Cr характеризуються нанокристалічною структурою з розміром області когерентного розсіювання 10,5 нм у свіжонапиленому стані. Структура свіжонапилених плівок стійка при нагріві у вакуумі до 513 К. При нагріві вище 513 К спостерігається початок кристалізації нанокристалічної фази і перехід нанокристалічної структури до структурного стану з розміром ОКР більше 1000 нм. Довготривалі витримки при 433 К супроводжуються зміною характеру часовій залежності розміру ОКР. Витримки при температурі менше 433 К супроводжуються зростанням електроопору із зростанням часу витримки, при цьому розмір ОКР зменшується. Витримки більше 20 хв. при 433 К призводять до зменшення електроопору і зростання розміру ОКР. У плівках товщиною 115 нм із захисними шарами Cr при нагрівах вище 873 К додатково фіксується поява слідів феромагнітної фази Fe₁₄Nd₂B і слідів фази Fe і Cr. Вивчення структури плівок за допомогою растрового мікроскопа при збільшеннях 2200-5000 разів підтвердило її дисперсний характер і показало статистично рівномірний розподіл елементів по поверхні плівки. Вібромагнітометричні дослідження показали, що плівки товщиною 10,5 нм характеризуються коерцитивною силою $H_c = 32$ кА/м у свіжонапиленому стані і $M_r = 0,3$ МА/м. Нагрів плівок до 973 К підвищує H_C до 60 кА/м і знижує M_r до 0,26 МА/м.

8.2. Структура і властивості осаджених з пари потрійних систем з квазікристалічними фазами на основі сплавів Al-Cu, Al-Co

В розділі приведені результати досліджень, які висвітлені в роботі [292].

8.2.1. Сплави систем Al-Cu-Fe i Al-Cu-Fe-Sc

Рентгенофазовий аналіз структури напилених плівок сплавів системи Al-Cu-Fe (рис. 8.9-8.10) в області існування квазікристалічної ψ -фазы проводився на зразках, які напилювалися на свіжі сколи монокристала солі NaCl, одночасно з напиленням на ситалову підкладку.



а) свіжонапилений стан; б) після термообробки

Дослідження проводили для зразків як після напилення, так і після ізотермічного відпалу при температурі 873 К впродовж 3 годин. Температура витримки обрана за результатами залежності електроопору від температури нагріву. Результати обробки рентгенограм приведені на рис. 8.9-8.10 і в таблиці 8.4-8.5.



б)

Рис. 8.10. Рентгенограма плівки Al₅₉Cu_{28,3}Fe_{12,2}Sc_{0,5}: а) свіжонапилений стан; б) після термообробки

Аналізуючи ці результати, можна прийти до наступних висновків. Як у потрійному сплаві, так і в легованому скандієм зразках в основному структура складається з дисперсної фази (про це свідчить ширина рентгенівських ліній). Максимуми інтерференційних ліній відносно добре збігаються з табличними даними, які наведені, на рис. 8.11 для квазікристалічної ψ -фази.

Зважаючи на порівняльно низьку чутливість методу, пов'язану з малими кількостями аналізованої речовини і великою напругою викликаною істотною нерівноважністю структури сплаву, зрозуміло, чому не вдається зафіксувати фазу, яка можливо служить матрицею сплаву і присутня в значно меншій кількості. Залишається відкритим також питання, в якому вигляді вона існує: в дрібнокристалічному або аморфному стані.

Таблиця 8.5. Міжплощинні відстані в сплаві Al₆₀Cu₂₈Fe₁₂ у свіжонапиленому стані і після термообробки (ТО)

Сплав Аl-Cu-Fe у вихідному стані			Сплав Al-Cu-Fe після TO.			$\begin{array}{c} Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}\\ (42\text{-}1043)\end{array}$	
Ι	θ	d _{hkl} , нм	Ι	θ	d _{hkl} , нм	d _{hkl} , нм	
0,25	12,6	0,4103	0,25	12,8	0,40401	-	
0,25	13,6	0,3807	0,25	14,0	0,3699	0,3735	
0,1	16	0,3245	0,1	16,2	0,3208	0,325	
0,5	20,1	0,2605	0,5	20,6	0,2544	0,2446	
0,25	24,3	0,2175	0,25	24,6	0,215	0,2108	
1	25,2	0,2102	1	25,6	0,2071	0,206	
0,1	37,0	0,1487	0,1	37,98	0,1455	0,1454	

Але про присутність цієї фази, безперечно, свідчать як рентгенограми термооброблених зразків, так і наведені далі результати досліджень залежності електроопору від температури нагріву.

Що стосується рентгенограм плівок після ізотермічної витримки, то на них видно звуження рентгенівських ліній, яке пов'язане із зняттям напруги, і зростання їх інтенсивності, як результат збільшення кількості фази.

Таблиця 8.6. Міжплощинні відстані у сплаві Al-Cu-Fe-Sc: у свіжонапиленому стані і після термообробки (ТО)

Сплав Al-Cu-Fe-Sc вихідний стан			Сплав Al-Cu-Fe-Sc після TO.			$\begin{array}{c} A1_{65}Cu_{20}Fe_{15}\\ (42\text{-}1043)\end{array}$
Ι	θ	d _{hkl} , нм	Ι	θ	d _{hkl} , нм	d _{hkl} , нм
0,25	12,7	0,4071	0,25	12,2	0,4236	-
0,1	13,9	0,3726	0,1	13,8	0,3752	0,3735
0,5	19,5	0,2682	0,25	19,6	0,2668	0,2446
-	-	-	0,5	22,9	0,2300	0,2108
1	25,6	0,2071	1	25,6	0,2071	0,206
0,1	37,0	0,1487	0,1	37,98	0,1455	0,1454



Рис. 8.11. Табличні значення інтенсивності дифракційних максимумів залежно від кута розсіювання для квазікристалічної фазі Al₆₅Cu₂₀Fe₁₅

Також помітним стає істотне зрушення в розташуванні ліній, яке свідчить про перебудову хімічного складу відміченої ψ -фази, і дифузійному перерозподілі компонентів між фазою і матрицею сплаву. Відмічені ефекти неможливо пояснити лише зняттям напруги і зменшенням дисперсності ψ -фази в результаті відпалу. Те, що після відпалу, знову ж таки не фіксується ліній додаткової фази, які повинні були б з'явитися завдяки тому, що вони повинні стати чіткішими, пояснюється, на нашу думку тим, що ця фаза присутня в невеликій кількості, яка не перевищує чутливість методу РСА

Крім того певною несподіванкою є той факт, що після відпалу найбільш інтенсивна лінія ψ -фази не розділилася на два максимуми (рис. 8.12-8.13), які повинні були з'явитися згідно із літературними даними для цієї фази (рис. 8. 11). Це з нашої точки зору пояснюється наявністю в структурі плівки епітаксіальної текстури, яка не дає виявитися другій, найбільш інтенсивній лінії ψ -фази. Саме тому для оцінки розмірів квазікристалів ψ -фази обрано найбільший максимум на дифрактограмі, в якості однієї лінії, а не суперпозиції двох ліній. Про це також свідчить симетричність цих піків як до відпалу, так і після відпалу - інакше хоча б на одній з чотирьох ліній з'явилося виразне плече або розділення максимумів.



Рис. 8.12. Інтерференційні максимуми з максимальною інтенсивністю в сплаві Al₆₀Cu₂₈Fe₁₂: а) у вихідному стані; б) після термообробки

Застосовуючи формулу - Селякова- Шерера:

$$D = \frac{0.94 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)}$$
(8.11)

для сплаву Al₆₀Cu₂₈Fe₁₂ були оцінені розміри ОКР для свіжонапиленого стану і після термообробки. Для свіжонапиленого стану розміри ОКР дорівнюють 3,1 нм, для термообробленого стану 6,3 нм. З аналізу даних видно, що термооброблений сплав має удвічі більші розміри ОКР, що свідчить про збільшення розмірів квазікристалічної фази під час відпалу.



Рис. 8.13. Інтерференційні максимуми з максимальною інтенсивністю в сплаві $Al_{59}Cu_{28,3}Fe_{12,2}Sc_{0,5}$: а) у вихідному стані; б) після термообробки

Для сплаву Al₅₉Cu_{28,3}Fe_{12,2}Sc_{0,5} також були оцінені розміри OKP для свіжонапиленого стану і після термообробки. Для свіжонапиленого стану розмір OKP дорівнює 1,6 нм, для термообробленого стану – 4,3 нм. Збільшення розмірів квазікристалічної ψ -фази після відпалу також свідчать про існування додаткової фази-матриці, інакше ψ -фаза не мала б можливості зростання.

Результати електронно-мікроскопічного аналізу приведені на рис. 8.14 і в значній мірі підтверджують результати РСА напилених плівок сплавів системи Al-Cu-Fe.



Рис. 8.14. Електронограми плівок сплавів у вихідному стані: a); Al₆₀Cu₂₈Fe₁₂; б) Al₅₉Cu_{28,3}Fe_{12,2}Sc_{0,5}

Оскільки в обох випадках на електронограмах фіксується декілька ліній дифракції з порівняно невеликою шириною, ми маємо справу з дуже

дисперсним, але не з аморфним матеріалом. При цьому ідентифікація фази, яка спостерігається на електронограмі, збігається з результатами РСА. Відсутність окремих рефлексів на електронограмі в режимі мікродифракції також свідчить про надмалий розмір квазікристалів.

Окрім цього дослідження складу напилених плівок проводили і із застосуванням скануючого растрового мікроскопу фірми JEOL методом хвильового дисперсійного аналізу. На рис. 8.15- 8.16 показана область, з якої проводився аналіз складу і результати цього аналізу. Вони свідчать про те, що при даній товщині напилених плівок не вдалося уникнути впливу підкладки на результати аналізу.

Ймовірно, правильніше було б використовувати методику Ожеспектроскопії. Але, аналізуючи отримані у роботі результати, можна зробити висновок щодо вірного співвідношення міді і заліза в отриманому сплаві, які виявилися дуже близькими до розрахункових). Знижений вміст алюмінію, можливо, пояснюється частковим його окисленням, а також тим, що на результат сумісно впливають два фактори, які збільшують похибку визначення: алюміній - це легкий елемент і він є основою в сплаві.

Будова плівок в обох випадках рівномірна. Для структури першої плівки (Al₆₀Cu₂₈Fe₁₂) характерна наявність трохи більшої кількості неоднорідних ділянок (можливо тому, що її товщина більша). Для плівки Al₅₉Cu_{28,3}Fe_{12,2}Sc_{0,5} із скандієм кількість неоднорідних ділянок значно менша.

Важливо зауважити, що навіть при великих збільшеннях (рис. 8.17) в растровому мікроскопі (зображення у вторинних електронах) структура плівок чітко не виявляється. Тому неможливо точно сказати, одна чи дві фази складають структуру зразка, і в яких кількостях. Однак чітко видно, що розміри зон неоднорідності в сплаві Al₆₀Cu₂₈Fe₁₂ не можуть перевищувати 200 нм.



Рис. 8.15. Результати дослідження складу плівки системи Al-Cu-Fe методом локального рентгеноспектрального аналізу: а) структура області проведення аналізу складу; б), в) результати дисперсійного аналізу

При дослідженні зразків на температурну стійкість на температурних залежностях електричного опору виявлялися температури, при яких температурний коефіцієнт електричного опору (ТКО) істотно змінював свою величину. Подібна поведінка зразків, як правило, свідчить про початок фазових змін при даній температурі. Всі температурні залежності електричного опору характеризуються трьома ділянками (рис. 8.18-8.19).



Рис. 8.16. Результати дослідження складу плівки системи Al-Cu-Fe-Sc методом локального рентгеноспектрального аналізу: а) структура області проведення аналізу складу; б) результати дисперсійного аналізу



Рис. 8.17. Мікроструктура напиленої плівки сплаву Al-Cu-Fe за результатами електронно-мікроскопічного аналізу: а) на просвіт x10000; б) растрова мікроскопія

Для плівок складу Al-Cu-Fe ділянка в інтервалі температур від 293 К до 723 К характеризується незначною оборотною зміною опору, тобто в цьому

інтервалі жодних фазових змін не відбувається, і структура зразка залишається стабільною. Ділянка в інтервалі температур від 723 К до 773 К характеризується різким необоротним збільшенням опору, який свідчить про фазові перетворення і зміну структури цієї плівки, а саме, про збільшення відносної кількості квазікристалічної фази.

Для плівок складу Al-Cu-Fe-Sc ділянка в інтервалі температур від 293 К до 1023 К характеризується незначною оборотною зміною опору, тобто структура зразка залишається стабільною. При температурі 1023 К фіксується зростання опору, який може свідчити про фазові перетворення. На рис.8.18 і 8.19 наведені температурні залежності електричного опору досліджуваних зразків при різних швидкостях нагріву.

Таким чином, за результатами проведеного аналізу можна зробити наступні висновки: плівки системи Al-Cu-Fe і плівки, додатково леговані Sc, містять квазікристали, про що свідчить характер зміни опору при зростанні температури (негативне значення TKO). Той факт, що у зразках Al-Cu-Fe при температурах від 293 К-773 К опір практично не змінюється, на наш погляд, свідчить про те, що в його структурі присутня також металева фаза з позитивним значенням TKO, і при нагріві зміни в опорах квазікристалічної і металевих фаз взаємно компенсуються.

Для сплаву, легованого скандієм, із самого початку спостерігається зниження електричного опору i3 зростанням температури. Тобто співвідношення не є оптимальним. Під оптимальним співвідношенням можна вважати таке співвідношення між об'ємними кількостями фаз, складових системи, і значеннями їх показників питомого опору, який призводить до взаємної компенсації ТКО. При різних швидкостях нагріву в плівці Al-Cu-Fe-Sc при температурах від 623 К до 673 К спостерігається фазове перетворення: злам на температурній залежності електричного опору. На напилених зразках нам не вдалося підтвердити результати роботи [294] про те, що введення в сплав Sc забезпечує збільшення вмісту квазікристалічної фази в зразках.



Рис. 8.18. Залежності електричного опору від температури нагріву плівки Al₆₀Cu₂₈Fe₁₂ при швидкості нагріву: а) 4,5 К/хв.; б) 9 К/хв.; в) 18 К/хв



Рис. 8.19. Залежності електричного опору від температури нагріву плівки Al₅₉Cu_{28,3}Fe_{12,2}Sc_{0,5} при швидкості нагріву: а) 4,5 К/хв.; б) 9 К/хв.; в) 18 К/хв

Очевидно, цей факт має місце лише у вузькому діапазоні концентрацій і пов'язаний він лише із зміною складу сплаву в результаті виділення потрійної

фази Al-Cu-Fe-Sc і збільшенням ефективного вмісту заліза в рідині, з якої кристалізується квазікристалічна фаза. На жаль скандій, як легуючий елемент, швидше за все, не полегшує утворення квазікристалічного стану.

Проте дуже цікавий результат спостерігався для плівок сплавів Al-Cu-Fe. Починаючи з температури від 653 К до 773 К, спостерігається різке необоротне збільшення електричного опору на декілька порядків, більш ніж свіжонапиленому стані, ЩО про зростання відносного вмісту V квазікристалічної фази за рахунок співіснуючої металевої фази, яка практично і відповідає за електричні властивості плівки. У подальшому після первинного різкого збільшення, з підвищенням температури відбувається зниження загального електричного опору зразка. Залежно від швидкості нагріву ці зміни істотно відрізняються у кількісному значенні, що випливає із максимального значення опору, який удається досягти. Це дає ще одну можливість керування структурою і властивостями, змінюючи швидкість нагріву плівки. Додамо, що у ш.о. стані плівки це перетворення спостерігається при значно нижчих температурах, ніж це відбувається в литих сплавах (від 873 К до 1023 К), і значно швидше, про що свідчить різке збільшення електроопору. Пояснити це можна значною нерівноважністю сплаву, отриманого при осадженні з пари, і його надзвичайно дрібною структурою. В той же час досліджені плівки демонструють досить високу термічну стійкість, практично до 723 К -773 К.

8.2.2. Сплави систем Al-Cu-Co, Al-Co-Ni

В розділі приведені результати досліджень, які висвітлені в роботі [295]. У структурі об'ємних сплавів Al-Cu-Co і AlNiCo існує квазікристалічна декагональна *D*-фаза [296]. Вона кристалізується у вигляді стовпчастого дендриту. Її зростання відбувається переважно в напрямі, паралельному осі симетрії 10-го порядку. Уздовж цього напряму кристали квазікристалічної *D* -фазі, як і звичайні кристали, мають періодичний порядок в розташуванні атомів. У плоскості, перпендикулярній подовжній осі дендриту, встановлюється квазіперіодичний порядок. Така кристалічна структура характерна для двовимірних квазікристалів. Це обумовлює унікальну морфологію *D* -фазі, яка в поперечному перерізі має вигляд п'ятидендритних гілок, які виходять з центру дендриту.

Рентгенофазовий аналіз (рис. 8.20) і оцінка розмірів (L) областей ОКР показали, що у вихідному стані присутні рентгеноаморфна фаза і сліди квазікристалічної фази.



Рис. 8.20. Фотометріровані рентгенограми плівок: а) $Al_{66}Cu_{18}Co_{16}$ у свіжонапиленому стані; б) $Al_{66}Cu_{18}Co_{16}$ після термообробки при 923 К; в) $Al_{69}Co_{16}Ni_{15}$ у свіжонапиленому стані; г) $Al_{69}Co_{16}Ni_{15}$ після термообробки при 923 К

Після термообробки плівок відбувається звуження інтерференційних ліній в результаті зняття напруги і зникнення аморфної фази. Одночасно спостерігається помітний зсув в положенні ліній, який свідчить про перебудову хімічного складу відміченої *D*-фазі, і дифузний перерозподіл компонентів між нею і матрицею сплаву. Розрахунок розмірів ОКР показав їх дворазове збільшення після термообробки від ~3 до 6 нм.



Рис. 8.21. Залежності електричного опору від температури нагріву плівок Al₆₆Cu₁₈Co₁₆: a) 4,5 К/хв; б) 9 К/хв; в) 18 К/хв



Рис.8.22. Залежності електричного опору від температури нагріву плівок Al₆₉Co₁₆Ni₁₅: а) 4,5 К/хв; б) 9 К/хв; в) 18 К/хв

Дослідження залежності електроопору (Рис. 8.21-8.22) плівкових зразків від температури нагріву дозволило виявити температури і причини, за яких електричний опір істотним чином змінює свою величину.

Висновки до розділу 8

Методами РСА, електронної мікроскопії, побудови залежності електричного опору від температури нагріву і кривих розмагнічування досліджено структуру і фізичні властивості плівок системи Fe-Nd-B з домішками Nb i Cu i потрійних квазікристалічних систем AlCuCo, AlCoNi i AlCuFe. Показано, що:

1. Іонно-плазмове розпилення спечених ГРР порошкових мішеней на базі сплаву Fe-Nd-В призводить до утворення двох аморфних фаз (AФ) в свіжонапиленому стані: перша фаза на основі Nd, інша - на основі заліза.

2. Встановлено, що додаткове легування свинцем слабкіше змінює найкоротшу міжатомну відстань, ніж додаткове легування неодимом.

3. Виявлено, що додаткове легування Nd збільшує коерцитивну силу (H_C) як нерівноважно осаджених з пари плівок, так і відпалених, більшою мірою, ніж легування Pb.

4. Найбільш оптимальна температура відпалу плівок складає 873 К, при цьому H_C зростає до 27 кА/м. Аналогічний результат зафіксовано при напиленні їх на підкладку, яка була нагріта до 573 К. Відпал плівок, які були напилені на гарячу підкладку, знижує їх коерцитивну силу.

5. Структура тонких плівки системи Fe-Nd-B з домішками Nb і Cu, що отримані методом МІПР, у свіжонапиленому стані характеризуються наявністю суміші двох AФ і дисперсних виділень складних оксидів Fe, Nd i Nb.

6. Легування сплавів Fe-Nd-B ніобієм значно підвищує термічну стабільність AΦ у свіжонапиленому стані. Розпад аморфних фаз в плівках Fe-Nd-B спостерігається в інтервалі 473 – 723 К. Додаткове легування Nb підвищує інтервал розпаду AΦ до 833 - 943 К. Розпад AΦ супроводжується утворенням α-Fe і дисперсних виділень складних оксидів на основі Fe, Nd i Nb залежно від складу сплаву. Формування магнітної фази Nd-Fe-B (2:14:1)

пригнічується за рахунок утворення складних кисневих з'єднань на основі Fe, Nd i Nb;

7. Отримані криві намагнічування плівок Fe-Nd-B з домішками Nb і Cu. Магнітні властивості цих плівок приблизно у три рази перевищують магнітні властивості чистого заліза. Це пов'язано з утворенням дисперсних зерен твердого розчину заліза, оточених дисперсними виділеннями складних оксидів Fe, Nd i Nb.

8. За допомогою методу математичного планування експерименту побудовані лінійні моделі залежності температур початку розпаду аморфних фаз, термічного коефіцієнта опору і коерцитивної сили від складу мішені і режиму розпилення.

9. Виявлено, що найбільший вплив на значення коерцитивної сили плівок оказують параметри розпилення і вміст бору і міді. Після реалізації розрахунків математичного плану отримані плівки з $H_C = 53$ кA/м, $B_r = 36,2$ мTл і (BH)_{max} = 1,92 кДж/м³.

10. Показано, що зменшення прискорюючої напруги від 2 кВ до 1,2 кВ змінює структурний стан плівок у свіжонапиленому стані. При 2 кВ плівки характеризуються статистичним розподілом атомів, а при 1,2 кВ - існуванням мікрообластей чистого заліза. Виявлено, що зменшення прискорюючої напруги призводить до зменшення температури початку розпаду АФ, зменшення коерцитивної сили, але до підвищення залишкової намагніченості.

11. Нанесення захисного шару Cr на плівки товщиною 115 нм супроводжується зміною характеру розпаду AФ. Витримки до 20 хв. при 433 К призводять до зменшення розмірів OKP, але далі спостерігається зростання розміру OKP з часом витримки. Розпад AФ в плівках із захисним покриттям Cr призводить до утворення α -Fe, слідів фази Nd₂Fe₁₄B и Fe-Cr-H, і слідів складних оксидів заліза і неодима. При цьому спостерігається підвищення H_C до 61 кA/м і зменшення залишкової намагніченості до 1,1 MA/м.

12. Досліджені зразки AlCuCo і AlNiCo, які отримані МІПР, містять квазікристали, про що свідчить проведений фазовий аналіз, а також характер зміни опору, як при зростанні температури, так і під час охолоджування, про свідчить негативний ТКО.

13. Той факт, що для зразків AlCuCo і AlNiCo спостерігається порівняно невелике значення опору, імовірно, свідчить про те, що в їх структурах присутня також металева фаза з позитивним значенням ТКО. Тобто, при нагріві і охолодженні зміни опору квазікристалічної і металевої фаз взаємно компенсуються. Зміна електроопору при нагріві плівок AlCuCo і AlNiCo обумовлюється збільшенням розмірів структурних складових і досягненням більш рівноважного стану. Дослідження плівкових зразків показали їх досить високу температурну стійкість.

14. У свіжонапиленому стані плівки AlCuFe, що отримані за нерівноважних умов методом МІПР, мають багатофазну структуру із суміші квазікристалічної фази Al₆₅Cu₂₀Fe₁₅ і Fe₃Al.

15. На відміну від систем AlCuCo і AlNiCo, в плівках AlCuFe спостерігаються високі значення опору. Це свідчить, що в результаті нагріву опір однієї з фаз, квазікристалічної або металевої, є переважаючим. Високі значення електричного опору плівок AlCuFe обумовлюють перспективність досліджених зразків для створення високо резистивних, прецизійних плівкових матеріалів.

Автор вдячний д.ф.-м.н., проф. <u>Овруцькому А.М.</u>, к.ф.-м.н., доц. <u>Доценко Ф.Ф.</u>, к.ф.-м.н., с.н.с. Зінковському Г.В. за плідну дискусію з питань кінетики осадження атомів на підкладку при МІПР та інформаційну допомогу при аналізі квазікристалічних структур, науковому консультанту д.ф.-м.н., проф. Башеву В.Ф. за постійну увагу до работи та цінні критичні зауваження.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

Встановлені в дисертації зв'язки між процесами структуроутворення при МІПР та гартуванні з рідкого стану, умовами розпилення та термічними режимами швидкого охолодження розплаву поглиблюють уявлення щодо механізму та кінетики 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 і пари. Результати проведених досліджень дозволяють зробити такі основні висновки:

1. Показано, що формування нерівноважної ОЦК-фази Ві у плівках Fe-Ві, Mn-Bi, Ві пояснюється як Лапласовим тиском, який в умовах механізму кристалізації за типом «пар-рідина-тверда фаза» досягає 10⁸ - 10⁹ Па, так і оціненою у роботі температурною залежністю механічної напруги у наближенні двошарової структури, яка призводить до зростання тиску від 0,1 до 0,4 МПа за рахунок збільшення енергії осаджуючихся атомів на підкладку при МІПР від ~20 до ~200 eB.

2. Виявлено, що плівки Ві, отримані МІПР, проявляють нехарактерний для діамагнетиків магнітний гістерезис, який можна пояснити формуванням у запровадженому ГПС оксиду Ві₂O₃ і двох підрешіток Ві (рівноважної ромбоедрічної і нерівноважної кубічної), що призводить до нескомпенсованих магнітних моментів, характерних для ферімагнетиків. Встановлено зменшення на ~60 К температури початку плавлення для плівок Ві, у порівнянні з масивними зразками.

Встановлено, що при швидкостях охолодження > 10^7 K/c в структурі 3. ГРС-зразків Mn при кімнатній температурі фіксується тільки метастабільний для температурних високотемпературний ГЦК γ-Mn, який. даних **VMOB** сформувавшись встигає при високих температурах, рахунок не за переохолодження перетворитися низькотемпературну модифікацію. на Формування нанокристалічної, метастабільної фази β-Мп для плівок, які отримані методом МІПР з більш високою ефективною швидкістю релаксації, пояснюється, нагрівом плівок за рахунок підвищеної енергії адатомів, низькою температурною стійкістю метастабільного для даних температурних умов високотемпературного ГЦК γ-Мп і наступним переходом γ-Мп→ β-Мп.

4. Показано, що метод МІПР дозволяє в системі С-Fe вперше отримати однорідні, високовуглецеві, некристалічні плівки із вмістом вуглецю > 50 ат.%. Встановлено вплив складу сплаву на формування аморфної структури та послідовність переходу аморфних і нанокристалічних фаз до рівноважного стану кріз 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.%C) з'являється можливість значного (до 0,5-1 кОм/квадрат) розширення номіналів електроопору й отримання прецизійних (~ 10^{-6} K⁻¹) величин оборотного ТКО.

Гартування при МІПР сплавів Со-С у широкому діапазоні 5. концентрацій призводить до формування СПТР вуглецю в β-Со, метастабільних карбідів Со₃С і Со₂С 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 супроводжується стабілізацією i високотемпературної ГЦК-модифікації β-Со. За рівнем електричних і магнітних властивостей плівки Со-С перспективні для використання у пристроях мікроелектроніки в якості високоомних плівкових резисторів з низьким ТКС, а також магнітожорстких матеріалах для носіїв інформації завдяки слабкому зв'язку між феромагнітними частинками ГЦК-Со.

6. Метод МІПР значно поширив 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 МІПР 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 Ni₃C. Застосована технологія МІПР високовуглецевих плівок Ni-C поширює уявлення про метастабільний і фазовий стан речовин, дозволяє рекомендувати плівки Ni-C для використання в якості високоомних плівкових резисторів з ТКО на рівні $\leq 5 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

7. Показано, що методом МІПР 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 по-верхні катода електронів і, таким чином, забезпечується висока густина емісійного струму (до 130 мА/см²) при порівняно низькій температурі поверхні катода (1170-1420 K). Для поліпшення параметрів даних емісійних матеріалів була встановлена необхідність усунення прошарків оксидів або нітридів між основою катоду і сплавом та того, щоб плівкове покриття і матеріал основи катода містили принаймні однаковий елемент.

8. Уперше методом МІПР 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 (~ 10^{-5} K⁻¹) значеннями ТКО та високою H_C (\geq 150 кA/м), що перспективно для використання їх у якості 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 МППР 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 (~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 прошарків 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 i 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.% Вi, отриманих ГРС від температури 1923 K, призводить до збільшення коерцитивної сили на 60% (до 400 кA/м) у порівнянні з H_C плівок, загартованих від температури 1175 K, розміри феромагнітних включень у яких складали 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 пошаровий 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 ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Мирошниченко И.С. Установка для кристаллизации сплавов с большой скоростью охлаждения / И.С. Мирошниченко, И.В. Салли / Заводская лаборатория. – 1959. – Т. 25, № 11. – С. 1398–1399

 Duwez P. Rapid quenching of liquid alloys / P. Duwez, R.H. Willens / Trans. Met. Soc. AIME. – 1963. – P. 362–365.

3. Predecki P. A study of the splat cooling technique / P. Predecki, A.W. Mullendore, N.J. Grant / Trans. Met. Soc. AIME. – 1965. – Vol. 233. – P. 1581–1586.

4. Ковнеристый Ю.К. Физико-химические основы создания аморфных металлических сплавов / Ю.К. Ковнеристый, Э.К. Осипов, Е.А. Трофимова.– М.: Наука, 1983. – 145с.

5. Аморфные сплавы./А.И. Манохин, В.С. Митин, В.А. Васильев, А.В. Ревякин.- М.: Металлургия, 1984. – 160с.

6. Золотухин И.В. Физические свойства аморфных металлических материалов / И.В. Золотухин. – М.: Металлургия, 1986. – 176 с.

7. Судзуки К. Аморфные сплавы / К. Судзуки, Х. Фудзимори, К. Хасимото. –
М.: Металлургия, 1987. – 328 с.

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

 Девис Г.А. Методы быстрой закалки и образования аморфных сплавов / Г.А. Девис/ Быстрозакаленные металлы. – М.: Металлургия, 1987. – С. 11-30.
 Филонов М.Р. Теоретические основы производства аморфных и нанокристаллических сплавов методом сверхбыстрой закалки / М.Р. Филонов, Ю.А. Аникин, Ю.Б. Левин. – М.: МИСИС, 2006. – 328 с.

11. Warlimont H. Amorphous metals driving materials and process innovations /
H. Warlimont / Mater. Sci. Eng. – 2001. – Vol. 304–306. – P. 61–67.

12. Шпак А.П. Ресурсозберігаючі технології виробництва нанокристалічних прецизійних магнітних матеріалів як складова інноваційного розвитку енер-

гетичної та електротехнічної галузей промисловості України/ А.П. Шпак, В.В. Маслов, В.В. Носенко/ Наука та інновації.– 2005.– Т. 1, №3. – С. 92–111. 13. Hasegawa R. Advances in amorphous and nanocrystalline magnetic materials/

R. Hasegawa/ JMMM - 2006 - Vol.304. - P.187-191.

14. Мирошниченко И.С. Влияние скорости охлаждения на процессы кристаллизации металлических сплавов / И.С. Мирошниченко / Рост и дефекты металлических кристаллов. – К.: Наукова думка. 1973 – С. 385–401.

 Мирошниченко И.С. Закалка из жидкого состояния / И.С. Мирошниченко. – М.: Металлургия, 1982. – 168с.

16. Giessen B.C. New metastable phases in rapidly quenched alloys/ B.C. Giessen/ Advanced in X-Ray analyses – New York: Plenum Press – 1969.- V.12.– P.23-57.

17. Мирошниченко И.С. Образование квазиэвтектических структур в сплвах Al-CuAl₂ / И.С. Мирошниченко / Известия АН СССР. Металлы. – 1968 – № 5. – С. 188–193

18. Linde R.K. Kinetic of transformation of metastable silver-copper solid solutions quenched from liquid state / R.K. Linde / Trans. Met. Soc. AIME. – 1966 – Vol.236, N_{2} 1. – P. 58–64.

19. Gillen A. G. Photocalorimetric cooling rate measurements on a Ni - 5 wt% Al alloy rapidly solidified by melt spinning / A.G. Gillen, B. Cantor / Acta Metall. – 1985. – Vol. 10. – P.1813–1825.

20. Vogt E. Solidification parameters and microstructures of rapidly solidified Fe-Si and Fe-C melt spun ribbons / E. Vogt, G. Frommeyer / Z. Metallkunde. – 1987. – Vol. 78(4) – P. 262 – 267.

21. Greer A. L. Grain refinement in rapidly solidified alloys / A.L. Greer / Mater. Sci. and Eng. - 1991. – Vol. A133.-P. 16-21.

22. Добаткин В.И. Быстрозакаленные алюминиевые сплавы / В.И. Добаткин,
В.И. Елагин, В.М. Федоров – М.: ВИЛС. – 1995. –341 с.

23. Jones H. Splat cooling and metastable phases / H.Jones / Rep. Progr. Phys.1973. – Vol. 36, No 11. – P. 1425-1497.

24. Inoue A. Amorphous, nanoquasicrystalline and nanocrystalline alloys in Albased systems / A. Inoue / Progr. Mater. Sci. – 1998. – Vol.43. – P. 365–520.

25. Grant N.J. Structure and property control through rapid quenching of liquid metals and alloys / N.J. Grant/ Fizika – 1970.- Vol. 2, suppl.2. - P. 16-18.

26. Burrden M.H. A metallographic study of the effect of rapid freezing on the cast structure of Aluminum-Iron alloys / M.H. Burrden, H. Jones / Metallography – 1970. – Vol. 3, No 3 – P. 317-326.

27. Мирошниченко И.С. Переохлаждение металлических расплавов при больших скоростях охлаждения / И.С. Мирошниченко, Г.П. Брехаря, С.Б. Вукелич / Рост и дефекты металлических кристаллов. – К.: Наукова думка. – 1973. - С. 417–421.

28. Falkenhagen G. Die auswirkung extreme hohen abkühlung-geschwindig kiet and die erstarrung und das gefüge binarer legirun-gen/ G. Falkenhagen,
W. Hoffman / Z. Metallkunde. – 1952. – Bd. 43. – S. 69 –81.

29. Варич Н.И. Образование пересыщенных твердых растворов в быстрозакристаллизованных сплавах Со-Мо и Со-W / Н.И. Варич, В.И. Ткач, А.А.Якунин / Журнал физ. химии. – 1973 (Деп. рукопись № 6106-73, 12 с.). 30. Варич Н.И. Влияние большой скорости охлаждения на структуру и свойства алюминиевых сплавов / Н.И. Варич, К.Е. Колесниченко /Изв. ВУЗов, Цветная металлургия – 1960. - № 4. – С. 131-136.

31. Мирошниченко И.С. Кристаллизация сплавов Со-С и Ni-С при больших скоростях охлаждения. / И.С. Мирошниченко / Изв. ВУЗов, Цветная металлургия – 1961. - № 1. – С. 128-133.

32. Салли И.В. Некоторые особенности кристаллизация сплавов эвтектического типа при большой скорости охлаждения. / И.В. Салли, И.С. Мирошниченко / Докл. АН СССР – 1961. – т. 132, № 6. – С. 1364-1367

33. Мирошниченко И.С. Линия метастабильного равновесия на диаграммах бинарных систем / И.С. Мирошниченко, И.В. Салли / Изв. ВУЗов. Черная металлургия – 1960. - № 8. – С. 104-109.

34. Фриндляндер И.Н. К вопросу о возможности образования пересыщенного твердого раствора в алюминиевых сплавах путем закалки из жидкого состояния. / И.Н. Фриндляндер/ Докл. АН СССР – 1955. – т. 104, № 3. – С. 429-432.

35. Duwez P. Metastable phases obtained by rapid quenching from the liquid state / P. Duwez / Progr. Solid State Chem – 1966.- Vol. 3 – P. 377–406.

36. Воробьев Г.М. Кристаллизация твердых растворов Fe-P и Fe-B при закалке из жидкого состояния. / Г.М. Воробьев, В.Ф. Башев, В.И. Большаков / ФММ – 1998. – т. 85, № 2. – С. 223-225.

37. Ray R. Concentrated di-substitutional metallic solid solutions / R. Ray, M. Segnini, B.C. Giessen / Solid State Commun. – 1972.- Vol. 10, No 1 – P. 163–167.
38. Klement W. Metastable solid solution in Silver-Platinum alloy./ W. Klement, H.L. Luo / Trans. AIME. – 1963.- Vol. 227, No 10. – P. 1253–1254.

39. Luo H.L. Solid solution of Rhodium with Copper and Nickel./ H.L. Luo, P. Duwez / J.Less.-Common Metals. – 1964.- No 6. – P. 248–249.

40. Wang R. Continuous series of metastable hexagonal close-packed solid solution in the Erbium-Zirconium system./ R. Wang / Appl. Phys. Letters – 1970.- Vol. 17, No 10. – P. 460–462.

41. Буров Л.М. Влияние скорости охлаждения на образование сильноперсыщенного твердого раствора в сплавах Al-Mn и Al-Cr / Л.М. Буров, А.А. Якунин / Журнал физ. химии – 1965. - № 8. – С. 1927-1931.

42. Влияние закалки из расплава и термической обработки на структуру и свойства сплавов алюминий-марганец/ А.А. Якунин, И.И. Осипов, В.И. Ткач, А.Б. Лысенко/ Физ. мет. металловед. – 1977. – т. 43, вып.1. – С. 140-144.

43. Строганов Г.Б. Влияние закалки из расплава на структуру и свойства сплавов Al-Mn, Al-V и Al-Fe / Г.Б. Строганов, И.И. Осипов, А.А. Якунин/ Конструкционные и жаропрочные материалы. – М.: Наука, 1978. – С. 312-318.
44. Мирошниченко И.С. О расширении области первичных твердых растворов в сплавах эвтектического и перетектического типов / И.С. Мирошничен-ко/ Механика и кинетика кристаллизации – Минск – 1964.-вып. 4. – С. 138-145.

45. Мирошниченко И.С. Влияние скорости охлаждения при кристаллизации на ликвацию, микронеоднородность и состав твердых растворов в сплавах Al-Mg/ И.С. Мирошниченко/ Док. AH CCCP – 1965.– Т. 164, №1.– С. 137-139. 46. Furrer P. Structure and properties of Al alloys after rapid solidification./ P. Furrer, H. Warlimont / Z. Metallkunde. – 1971. – В. 62. – S. 12 – 38.

47. Jones H. Developments in aluminium alloys by solidification at higher cooling rates / H. Jones P. / Aluminium – 1978. – Vol. 54, No 4. – S. 12. –38.

48. Исследование жаропрочности быстрозакристаллизованных сплавов Al-Mn/ A.A. Якунин, Н.И. Варич, И.И. Осипов и др. / Физика структуры и свойств твердых тел – Куйбышев: КГУ, 1977, вып.2. – С. 84-90.

49. Березина А.Л. Образование аномально пересыщенных твердых растворов переходных металлов в алюминии при быстрой кристаллизации/ А.Л. Березина, Е.А. Сегеда, В.К. Носенко и др. / Металлофиз. новейш. технол. – 2006. - Т.28, спец. выпуск. – С. 11-18.

50. Baker J.C. Solute trapping by rapid solidification./ J.C. Baker, Canh J.W. / Acta Met. – 1969. – Vol. 17, No 5. – P. 575 – 578.

51. Аптекарь И.Л. О бездиффузионной превращениях в сплавах/ И.Л. Аптекарь, Л.С. Каменецкая / Проблемы металловедения и физики металлов – М.: Металлургия, 1964. – С. 205-221.

52. Аптекарь И.Л. О зарождении и росте кристаллов твердого раствора в переохлажденных двухкомпонентных жидкостях/ И.Л. Аптекарь, Л.С. Каменецкая / Проблемы металловедения и физики металлов. – М.: Металлургия, 1968. – Т. 10 - С. 64-74.

53. Борисов В.Т. Об условиях бездиффузионной кристаллизации сплавов / В.Т. Борисов / Докл. АН СССР. – 1963. – т. 150, № 2. – С. 294-296.

54. Темкин Д.Е. Особенности роста кристаллов сплава с большими скоростями / Д.Е. Темкин / Рост кристаллов. – Ереван. 1975. – т. 11. – С. 327-337.

55. Борисов В.Т. Некоторые свойства кинетических диаграмм кристаллизации / В.Т. Борисов, В.А. Петровский / Докл. АН СССР. – 1972. – т. 204, № 6. – С. 1343-1345.

56. Мирошниченко И.С. Переохлаждение металлических расплавов при больших скоростях охлаждения / И.С. Мирошниченко, Г.П. Брехаря, С.Б. Вукелич / Рост и дефекты металлических кристаллов. – К.: Наукова думка. 1973. – С. 417-421.

57. Якунин А.А. Исследование фазового состава сплавов Cu-Al, Cu-Sn, Cu-Sb/ А.А. Якунин, В.И. Ткач, А.Б. Лысенко / Неравновесная кристаллизация металлических сплавов. – Днепропетровск: ДГУ. – 1972. – С. 95-106.

58. Giessen B.C. New metastable phases in rapidly quenched alloys/ B.C. Giessen/ Advances in X-Ray analysis. New York: Plenum Press. - 1969 - Vol. 12.- P.23-57. 59. Якунин А.А. Структура сплавов Mn-Sn закристаллизованных с большой скоростью охлаждения/ А.А. Якунин, В.И. Ткач / Рост и дефекты металических кристаллов. – К.: Наукова думка. 1973. – С. 385-401.

60. Якунин А.А. Диаграммы обнаружения фаз в сплавах La-Cu, Mn-Al, закаленных из жидкого состояния/ А.А. Якунин, А.Б. Лысенко, Е.А. Якунин / Вісник Дніпропетровського університету. Фізика. Радіоелектроніка. - 2002. - Вип.8. – С. 119-122.

61. Мирошниченко И.С. Образование метастабильных фаз при затвердевании быстроохлажденных расплавов / И.С. Мирошниченко / Рост кристаллов. – Ереван. 1975 – т. 11. – С. 337-348.

62. Jones H. Oservations on a strutural transition in aluminium alloys hardened by rapid solidification. / H. Jones / Mater.Sci. Eng. – 1969.- Vol. 5, No 1. – P. 1-18.

63. Варич Н.И. Образование фаз в сплавах АІ-Сг при закалке из жидкого состояния./ Н.И. Варич, Р.Б. Люкевич /Изв. АН СССР. Металлы – 1970. - № 4. – С. 82-85.

64. Варич Н.И. Влияние перегрева на структуру и фазовый состав сплавов Al-W./ Н.И. Варич, Р.Б. Люкевич /Изв. АН СССР. Металлы – 1970. - № 2. – С. 216-219.

65. Jacobs M.H. Microstructure of Al-8wt.%Fe – dased alloys prepared by rapid quenching from the liquid state. / M.H. Jacobs, A.G. Doggett, M.J. Stowell / J.Mater.Sci. – 1974.- Vol. 9, No 10. – P. 1631-1643
66. Tonejc A. Mechanical and structural properties of Al-Ni alloys rapidly quenched from the melt./ A. Tonejc, D. Rocâk, A. Bonefaĉiĉ / Acta Met. – 1971. – Vol. 19. – P. 311-316.

67. Варич Н.И. Образование промежуточных фаз и термическая устойчивость твердых растворов в системе Al-Re./ Н.И. Варич, Р.Б. Люкевич /Журнал Физ.химия – 1973. – т. 47, №4. – С. 1042.

68. Варич Н.И. Неравновесная кристаллизация сплавов Al-Ru./ Н.И. Варич, Р.Б. Люкевич / Изв. АН СССР. Металлы. – 1973. - № 1. – С. 112-115.

69. Ramachandrarao P. A metastable phase Al₃Cu₂. / P. Ramachandrarao, M. Larindjani / J.Mater.Sci. – 1974.- Vol. 9, No 3. – P. 434–437.

70. Гудзенко В.Н. Метастабильные фазы в системе Al-Mg. / В.Н. Гудзенко, А.Ф. Полеся / Изв. ВУЗов, Цветная металлургия. – 1973. - № 4. – С. 144-148.

71. Формирование метастабильной модификации самария при закалке из расплава / В.И. Ткач, В.Ф. Башев, А.Б. Лысенко, И.С. Мирошниченко/ Физ. мет. металловед. – 1979. – т. 48, №1. – С. 213-215.

72. Metallic phase with long-range orientational order and no traslational symmetry. / D. Schechtman, I. Blech, D. Gratias, W. Cahn / Phys.Rev.Lett. – 1984.- Vol. 53, No 20. – P. 1951-1953.

73. Undercooling and solidification of melts of the quasicrystal-forming alloys Al-Cu-Fe and Al-Cu-Co / D. Holland-Moritz, J. Schroers, D.M. Herlach et al. / Acta Mater. – 1998. - Vol. 46, No 5. – P. 1601-1615.

74. Holser J.C. Kinetic of the amorphous to icosahedral phase transformation in Al-Cu-V alloys/ J.C. Holser, K.F. Kelton/ Acta Metallurg. Mater. – 1991.- Vol. 39, No 8. – P. 1833-1943.

75. Klement W. Non-crystalline structure in solidified Au-Si alloys / W. Klement,
R.H. Willens, P. Duwez / Nature. – 1960. – Vol.187. – P. 869-879.

76. Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела /
А. Фельц. – М.: Мир. - 1986. – 558 с.

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

78. Маслов В. В. Получение аморфных металлических сплавов / В. В. Маслов, Д. Ю. Падерно / Аморфные металлические сплавы. – К.: Наукова думка.
- 1987. – С. 52-86.

79. Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела/А. Фельц. - М.:Наука. - 1986. – 556 с.

80. Sanders W.S. Stability of Al-rich glasses in the Al-La-Ni system / W.S Sanders, J.S. Warner, D.B. Miracle / Intermetallics – 2006. – Vol.14. – P. 348-351.

81. Куницкий Ю.А. Некристаллические материалы и покрытия в технике /Ю.А. Куницкий, В.Н. Коржик, Ю.С. Борисов. – К.: Техника. - 1988. – 198 с.

82. Zhang L. Practical application of amorphous soft magnetic alloys / L. Zhang,

G.-D. Liu, S.-Y. Shi / Rapidly quenched metalls– Amsterdam (North-Holland). - 1985 – Vol.2. – P. 1679-1682.

83. Датта А. Аморфные сплавы Fe-Co-B-Si, характеризующиеся максимумом магнитной индукции насыщения / А. Дата, К.Г. Смит / Быстрозакаленные металлические сплавы. - М: Металлургия. - 1989. - С. 235-240.

84. Inoue A. Fe- and Co-based bulk glassy alloys with ultrahigh strength of over 4000 MPa / A. Inoue, B.L. Shen, C.T. Chang / Intermetallics. – 2006. – Vol.14. – P. 936-944.

85. Ultrahigh strength Al-based amorphous alloys containing Sc / A. Inoue, Sh. Sobu, D.V. Louzguine et al./ J. Mater.Res. – 2004. – Vol.19, No 5. – P. 1539-1543.
86. Cr effects on magnetic and corrosion properties of Fe-Co-Si-B-Nb-Cr bulk glassy alloys with high glass-forming ability/ Z.L. Long, Y. Shao, X.H. Deng et al./ Intermetallics – 2007. – Vol.15. – P. 1453-1458.

87. Yohizawa Y. New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure/ Y. Yohizawa, S. Oguma, K. Yamauchi / J. Appl. Phys. – 1988. – Vol.64, No 10. – P. 6044-6046.

 McHenry M.E. Amorphous and nanocrystalline materials for applications as soft magnets. / M.E. McHenry, M.A. Willard, D.E. Laughlin / Progr.Mater.Sci. – 1999. - Vol. 44. – P. 291-433.

89. Uhlmann D.R. A kinetic treatment of glass formation./ D.R. Uhlmann / J.Non-Cryst.Solids. - 1972. - v.7. - P. 337-348.

90. Cohen M.H. Composition requirements for glass formation in metallic and ionic systems / M.H. Cohen, D Turnbull./ Nature.- 1961. - v. 189. - P. 131-132.

91. Fruchart R. Sur les borures de nickel de cobalt et de fer osomorphous de la cementite / R. Fruchart, A. Michel/ Bull. Soc. Chim.France. - 1958. - v. 25. - P. 422-423.

92. Uhlmann D.R. Glass formation/ D.R. Uhlmann / Proc. XI Intern. Congress on Glass- Prague, 1977. - P. 43-85.

93. Davies H. The kinetics of formation and stabilities of metallic glasses / H.A. Davies, J. Aucote, J.B./ Hull Scr. Metallurg. - 1974. – Vol. 8. - P. 1179-1189.

94. Inoue A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys / A. Inoue/ Acta Mater. – 2000. – Vol. 48. – P. 279-306.

95. Доценко Ф.Ф. Вплив енергії конденсації на структурні зміни в кобальтових плівках сформованих у над рівноважних умовах./ Ф.Ф. Доценко/ Вісник Дніпропетровського Університету. Фізика. Радіоелектроника. – Дніпропетровськ: ДДУ. – 2000. – Вип. 6, - С. 15-18.

96. Комник Ю.Ф. Физика металлических систем /Ю.Ф Комник. - М.: Атомиздат. - 1979. - 261 с.

97. Базаров И.П. Термодинамика / И.П Базаров - М.: Высшая школа. - 1983. - 342 с.

98. Родин Е.Р. Формирование зародышей в ориентированных пленках / Е.Р. Родин, Д. Уолтон - Пер. с англ. - М.: Мир. - 1966 - 44 с.

99. Хирс Д. Испарение и конденсация / Д. Хирс, Г. Паунд. - Пер. с англ. - М.: Металлургия. - 1966. - 194 с.

100. Уилс Р. Физика поверхности: колебательная спектроскопия адсорбатов/Р. Уилс, Д. Ньюс, Л. Добржинский - Пер. с англ. - М.: Мир. – 1984. - 248 с.

101. Froitzhtim H. Surface Site of H on W (100) / H. Froitzhtim, H. Ibach, S. Lehvvald/ Phys.Rev.Lett. - 1976.- v.36.- P. 1549-1554.

102. Adnot A. Atomic nature of the states of H on W (001) / A. Adnot, D. Carette /Phys.Rev.Lett. - 1977. - v. 39. - P. 209-213.

103. Технология тонких пленок. Т.2/ Под ред. Майселла Л., Глэнга Р./ Пер. с англ. - М.: Советское радио. – 1977. – 655 с.

104. Овсиенко Д.Е. Зарождение и рост кристаллов из расплава/ Д.Е. Овсиен-ко. - Киев.: Наукова думка. - 1994. - 254 с.

105. Мирошниченко И.С. К вопросу о природе аморфного состояния в металлах / И.С. Мирошниченко /Изв. высших учебных заведений. Черная металлургия. – 1982. - Т.7. - С. 97-102.

106. Giessen B.C. Amorphous metals/ B.C. Giessen / Rept.Prog.Phys. – 1980. - v.43, No 14. - P.353-452.

107. Grung P. The structure and magnetic properties of amorphous magnetic thin films/ P. Grung / J.Magn.Mat. - 1980. - v.21. - P. 1-23.

108. Takayama S. Amorphous structure in rapidly quenched alloys /S. Takayama / Mat.Sci. - 1976. - v. 11. - P. 164-185.

109. Лазарев Б.Г. Особенности свойств слоев галлия и бериллия, полученных низкотемпературной конденсацией/ Б.Г. Лазарев, В.М. Кузьменко, А.И. Судовцов / ФММ. – 1971. - Т. 32. - С. 52-58.

110. Белевцев Б.И. Фазовые переходы в тонких пленках Ga, полученных при низкотемпературной конденсации / Б.И. Белевцев, Ю.Ф. Комник / ФТТ. – 1972. - Т. 14. - С. 3240-3245.

111. Белевцев Б.И. Переход "аморфная фаза"- кристалл в пленках висмута малых толщин/ Б.И. Белевцев, Ю.Ф. Комник, Л.А Яцук / ФТТ. – 1972. - Т. 14. - С. 2177-2181.

112. Поверхностные явления и фазовые превращения в конденсированных пленках / Н.Т. Гладких, С.В. Дукаров, А.П. Кришталь и др./ под ред. Н.Т. Гладких. Харьков: ХНУ. - 2004. - 276 с.

113. Гладких Н.Т. Диаграммы состояния тугоплавких о.ц.к.-металлов в тонких пленках/ Н.Т. Гладких, И.Е. Проценко / Нитевидные кристаллы и ферромагнитные пленки. – Воронеж. - Изд. ВПИ. – 1970. – 122 с.

114. Бублик А.И. Фазовый переход при изменении толщины в тонких металлических пленках/ А.И. Бублик, Б.Я. Пинес / Докл. АН СССР – 1952. - Т. 87. - С. 215-218.

115. Комник Ю.Ф. Получение и структура низкотемпературных аморфных конденсатов металлов / Ю.Ф. Комник / Физика низких температур – 1982. - Т. 81. - С. 20-26.

116. Тонкие пленки: взаимная диффузия и реакции / Под ред. Поута Дж./ Пер. с англ.: М.: Мир – 1982. - 575 с.

117. Cantor B. Vapour-quenched Ag-Cu alloys /B. Cantor, R. Cahn/ Scr. Metall. – 1976. - v.10. - P. 381-382.

118. Peiner E. Metastable phases formed by ion-bearm mixing of binary metal systems with positive heats of formation / E. Peiner, K. Kopitzki / Nucl. Instr. and Math. in Phys. Research. - 1988. - v. 34. - P. 173-180.

119. Karamon H. Magnetic and electrical properties of Fe-B-N amorphous films / H. Karamon, T. Masumoto, V. Makino / J. Appl.Phys. - 1985. - v. 57, No 1. - P. 15-16.

120. Бармин Ю.В. Аморфные сплавы системы Re-Mo / Ю.В. Бармин, А.В. Стогней, Ю.Н. Обвинцев / Тезисы докладов 3-й Всесоюзной конф. "Физико-химия аморфных металлических сплавов ". М.: ИМет АН СССР. - 1989. - С. 23.

121. Бармин Ю.В. Аморфные сплавы системы Re-Ti / Ю.В. Бармин, А.А. Кордин / Тезисы докладов 3-й Всесоюзной конф. "Физико-химия аморфных металлических сплавов". - М.:ИМет АН СССР – 1989. - С. 26. 122. Андриенко А.С. Магнитные свойства аморфных сплавов РЗМ-Со вблизи температуры кристаллизации / А.С. Андриенко, С.А. Демьянова, С.А. Никитин / Тез. Докл. 3-й Всесоюзной конф. "Физико-химия аморфных металлических сплавов" - М.: ИМет АН СССР. – 1989. - С. 105.

123. Технология тонких пленок. Т. 1/ Под ред. Майселла Л., Глэнга Р. / Пер. с англ. - М.: Советское радио. – 1977. - 662 с.

124. Mader S. Metastable alloy films / S. Mader / J. Vac. Sci. Techn. - 1965.- V. 2. - P. 35-41.

125. Закономерности образования аморфных сплавов металл-металл в системах на основе тугоплавких металлов/ Ю.В. Бармин, И.В. Золотухин, В.В. Вавилова, Ю.К. Ковнеристый / Тезисы докладов 3-й Всесоюзной конф. "Физико-химия аморфных металлических сплавов". - М.: ИМет АН СССР. – 1989. - С. 21.

126. Bernal J. Geometrical Approach to the Structure of Liquids / J. Bernal / Nature. - 1959. - v. 183, № 17. - P. 141-147.

127. Скрышевский А.Ф. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел/ А.Ф. Скрышевский - М., Высшая школа. - 1980. - 327 с.

 Жукова Л.А. Особенности плавления и затвердевания алюминия, выявленные методом электронографии / Л.А. Жукова, С.И. Поппель, Н.И. Разикова / Изв. АН СССР. Расплавы. - 1989. – Т. 3. - С. 76-79.

129. Мирошниченко И.С. К вопросу о природе аморфного состояния в металлах / И.С. Мирошниченко / Изв. высших учебных заведений. Черная металлургия. – 1982. - Т.7. - С. 97-102.

130. Палатник Л.С. Эпитаксиальные пленки/ Л.С. Палатник, И.И. Папиров. - М.: Наука. - 1971. - 480 с.

131. Markov Iv.V. Crystal growth for beginners: fundamentals of nucleation, crystal growth and epitaxy/ Iv.V. Markov - World Scient. Publ. Comp., Inc. - 2003. - 564 p.

132. Палатник Л.С. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок/ Л.С. Палатник, М.Я. Фукс, В.М. Косевич - М.:Наука. - 1972. - 320 с.

133. Couchman P.R. Thermodynamic theory of size dependence of melting temperature in metals / P.R. Couchman, W.A. Jesser / Nature. – 1977. - Vol.269. – P. 481-483.

134. Maissel L.I. The Deposition of Thin Films by Cathode Sputtering / L.I. Maissel / Physics of Thin Films. Academic Press. – 1966. – Vol. 3. - P. 61.

135. Holland L. Cathodic Sputtering, Vacuum Deposition of Thin Films / L. Holland / Ch. 14. Chapman Hall. – 1961. – P. 245.

136. Glocker D.B. Materials, Handbook of Thin Film Process Technology / D.B.Glocker, S.I. Shah / Sec. X. Institute of Physics Publishing. – 1995. – P. 574.

137. Paradis E.L. Fabrication of Thin Wall Cylindrical Shells by Sputtering /E.L. Paradis / Thin Solid Films. – 1980. – No. 72.– p. 327.

138. Mattox D.M. Film Deposition Using Accelerated Ions / D.M. Mattox / Electrochem. Technol. 2. – 1964. – P. 295.

139. Mattox D.M. The Historical Development of Controlled Ion-Assisted and Plasma-Assisted PVD Process / D.M. Mattox / Proceedings of the 40th Annual Technical Conference. Society of Vacuum Coaters. – 1997. – P. 109-118.

140. Mattox D.M. Apparatus for Coating a Cathodically Biased Substrate / D.M. Mattox / US Patent #3,329,601. – 1967.

141. Mattox D.M. Fundamentals of Ion Plating / D.M. Mattox / J. Vac. Sci. Technol.– 1973. – No. 10. – P. 47.

142. Pulker H.K. Ion Plating as an Industrial Manufacturing Method / H.K. Pulker/ J. Vac. Sci. Technol. A. 10. – 1992. – P. 1669-1673.

143. Mathews A. Developments in Ionization Assisted Processes / A. Mathews /

J. Vac. Sci. Technol. A. 3. – 1985. – P. 2354-2360.

144. Colligon J.S. Energetic Condensation: Processes, Properties and Products / J.S. Colligon / J. Vac. Sci. Technol. A 13. – 1995. – P. 1649-1652.

145. Aisenberg S. Physics of Ion Plating and Ion Beam Deposition / S. Aisenberg,

R.W. Chabot / J. Vac. Sci. Technol. 10. – 1973. – P. 104.

146. Aisenberg S. The Role of Ion-Assisted Deposition in the Formation of Diamond-like-Carbon Films / S. Aisenberg / J. Vac. Sci. Technol. A. 8. – 1990. – P. 2150-2153.

147. Ohmi T. Advanced Scientific Semiconductor Processing Based on Highprecision Controlled Low-Energy Ion Bombardment / T. Ohmi, T. Shibata / Thin Solid Films. – 1993. – No. 241. – P. 159.

148. Bessaudou A. Transport of Evaporated Material Through Support Gas in Conjunction with Ion Plating: I / A. Bessaudou, J. Machet, C. Weissmantel / Thin Solid Films. – 1987. - No. 149. – P. 225.

149. Minato M. Decorative Applications for Hollow Cathode Discharge Ion Plating / M. Minato / Metal Finishing 93. – 1995. – P. 50-59.

150. Fukutomi M. Comparison of the Properties of Ion-Plated Titanium Carbide Films Prepared by Different Activation Methods / M. Fukutomi, M. Fujitsuka, M. Okada / Thin Solid Films. 120. – 1984. – P. 283.

151. Kincel E.S. A Coat of Many Colors / E.S. Kincel / Gun World. – 1993. – P. 23.

152 Mattox D.M. Aluminum Coating of Uranium Reactor Parts for Corrosion Protection / D.M. Mattox, R.D. Bland / J. Nucl. Mater. 21. – 1967. – P. 349.

153. Murayama Y. Thin Film Formation of In2O3, TiN and TaN by RF Reactive Ion Plating / Y. Murayama / J. Vac. Sci. Technol. 12. – 1975. – P. 818-822.

154. Ridge M.I. The Application of Ion Plating to the Continuous Coating of Flexible Plastic Sheet / M.I. Ridge / Thin Solid Films. 80. – 1980. – P. 31.

155. Nevill B.T. Ion Vapor Deposition of Aluminum: An Alternative to Cadmium/ B.T. Nevill / Plat. Surf. Finish. 80. – 1993. – P. 14-15.

156. Dini J.W. Ion Plating can Improve Coating Adhesion / J.W. Dini / Metal Finishing. 80. – 1993. – P. 15-24.

157. Mansfield F. Effectiveness of Ion Vapor-Deposited Aluminum as a Primer for Epoxy and Urethane Topcoats / F. Mansfield / Corrosion. 50. – 1994. – P. 609-617.

158. Cuomo J.J. Synthesis by Reactive Ion Beam Deposition, Ion Plating and Implantation: Applications to Materials / J.J. Cuomo / ASM Conference Proceedings. – 1986. – P. 278.

158. Wolf G.K. Modification of the Chemical Properties of Materials by Ion Beam Mixing and Ion Beam Assisted Deposition / G.K. Wolf / J. Vac. Sci. Technol. A. 10. – 1992. – P. 1757-1761.

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

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

161. Durkaya G. Electrical and structural characterization of bismuth thin films /G. Durkaya / M. E. Tech. Univ. – 2005. – p. 71-76.

162. Olsson S. Al-based thin film quasicrystals and approximants/S. Olsson/ Linköping Studies in Science and Technology Dissertation.– 2013.- N 1538.– 61 p. 163.Temperature dependences of structure and coercivity for melt-spun MnBi compound / Y.B. Yang, X.G. Chen, S. Guo et al./Journal of Magnetism and Magnetic Materials. - 2013– V. 330. – P. 106-110.

164. Prabhakar R. Bandaru Decoupling the structural and magnetic phase transformations in magnetooptic MnBi thin films by the partial substitution of Cr for Mn / Prabhakar R. Bandaru, Timothy D. Sands, and Yukiko Kubota / App. Phys. Lett. – 1988. –V. 72, N. 18. – p. 2337-2339.

165. Исследования тонких пленок FePt, синтезированных методом последовательного распыления / А.С. Камзин, Е.В. Снеткова, З. Янг и др./ Письма в ЖТФ. – 2008. - Т. 34, вып. 1. – С. 57-64.

166. Салли И.В Установка для быстрой кристаллизации сплавов / И.В. Салли, Л.П. Лимина/ Зав. Лаборатория. - 1965. – N. 1. - С. 120-125.

167. Predecki P. A study of the splat-cooling technique/ P. Predecki, A.W. Mullendore, N.J. Grant/ Trans.Met.Soc.AIME. - 1965. - v. 233. - P. 1581-1586.

168. Борисов В.Т. Изучение пересыщенных твердых растворов и температурного режима при закалке из жидкого состояния/ В.Т. Борисов, А.И. Духин / Рост и дефекты металлических кристаллов. - К.: Наукова думка. – 1972. - С. 408-414.

169. Lohberg K. Temperature measurements during high rate cooling of metallic melts / K. Lohberg, H. Muller / Fizika - 1970.- v.2.- P. 16-20.

170. Лысенко А.Б. Расчет скорости охлаждения при закалке сплавов из жидкого состояния / А.Б. Лысенко, Г.В. Борисова, О.Л. Кравец / Физика и техника высоких давлений. – 2004. – Т.14, № 1. – С.44-53.

171. Молоковский С.И. Интенсивные электронные и ионные пучки/С.И. Молоковский, А.Д. Сушков/ Л.: Энергия. – 1972. - 270 с.

172. Черняев В.Н. Физико-химические процессы в технологии РЭА /

В.Н. Черняев / М.: Высшая школа. – 1987. - 375 с.

173. Structure and electrical properties of Ag-W films in metastable states/ V.F. Bashev, F.F. Dotsenko, I.S. Miroshnichenko, V. M. Pasal'skii / The Physics of Metals and Metallography. - 1992. - v.73, N 2. - P. 152-156.

174. Распыление твердых тел ионной бомбардировкой. Т 1 / Под ред. Бериша Р. / Пер. с англ.- М.: Мир. – 1984. - 335 с.

175. Распыление твердых тел ионной бомбардировкой. Т.2. / Под ред. Бериша Р. / Пер. с англ. - М.: Мир. – 1986. - 484 с.

176. Рабинович В.А., Хавин З.Ч. Краткий химический справочник /

В.А. Рабинович, З.Ч. Хавин /Л.: Химия. – 1977. - 375 с.

177. Доценко Ф.Ф. Фізичні передумови формування наднерівноважних станів та оцінка складу напилених сплавів / Ф.Ф. Доценко, В.Ф. Башев / Вісник Дніпропетровського Університету. Фізика. Радіоелектроніка, Дніпропетровськ. ДДУ. – 2001. – Вип.. 7. - С. 8-17.

178. Приготовление аморфных сплавов С помощью ионной имплантации/ У.А. Грант, A. Л.Т. Чаддертон Али, И дp. /Быстрозакаленные металлы, под ред. Б. Кантора. - М.:Металлургия. -1983. - C.52-57.

179. Kissinger H.E. Variation of peak temperature with heating rate / H.E. Kissinger / J. Research NBS. - 1956.- v. 57, No 4. - P. 217-220.

180. 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. Серія "Фізика. Радіоелектроніка". – 2014. - Т. 22, №1, вип. 21. - С. 105-111.

181. 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. – Vol. 2, N. 9A. - P.648-653.

182. Studies on Nanocrystalline TiN Coatings Prepared by Reactive Plasma Spraying Hindawi/ D. Yanchun, Y. Dianran, H. Jining et al./ Publishing Corporation Journal of Nanomaterials. - Volume 2008. - P. 1-8.

183. Исследование режимов магнетронного напыления тонких пленок титана для криогенных детекторов. / И. Г. Ляхов, А. А. Кузьмин, А. С. Ильин и др./. ТРУДЫ МФТИ. — 2013. — Том 5, № 1. - С. 60-67.

184. Ovrutsky A.M. Peculiarities of growth of small and thin crystals /A.M. Ovrutsky, I.G. Rasin / Trans. JWRI. – 2001. – vol.30. – P.239-244.

184. Ovrutsky A.M. Monte Carlo Modeling of Crystallization of Thin Films /
A.M. Ovrutsky, M.S. Rasshchupkyna /Physics and Chemistry of Solid State. –
2004. – V. 5, № 3. – P. 498-503.

185. 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, вип. 15, №2. - С. 79-88.

186. Bruschi P. A temperature-dependent Monte Carlo simulation of thin metal film growth and percolation /P. Bruschi, P. Cagnoni, A. Nannini / Phys. Rev. B – 1997. – Vol. 55. – P. 7955-7963.

187. Kinetic Monte Carlo–molecular dynamics investigations of hyperthermal copper deposition on Cu (111) / J.M. Pomeroy, J. Jacobsen, C.C. Hill et al. / Phys. Rev. B – 2002. – Vol. 66. - P. 235412-23519.

188. Fichthorn K. A. A kinetic Monte Carlo investigation of Island nucleation and growth in thin-film epitaxy /K. A. Fichthorn, M. Merrick, L. Scheffler / Appl. Phys. A. - 2002. – Vol. 75. –P. 17-23.

189. Bruschi P. Monte Carlo simulation of polycrystalline thin film deposition / P.Bruschi, A. Nannini, F. Pieri /Phys. Rev. B. - 2000. – Vol. 63. – P. 1-8.

190. Schneider M. Epitaxial growth of silicon. A molecular dynamics simulation /
M. Schneider, I.K. Schuller, A. Rahman / Phys. Rev. B. –1987. – Vol. 36. –
P. 1340-1343.

192. Molecular dynamics simulation on the deposition behavior of nanometersized Au clusters on a Au (0 0 1) surface /S.C. Lee, N.M. Hwang, B.D. Yu, D.Y. Kim/Journal of Crystal Growth. – 2001. – Vol. 223. – P. 311-320.

193. Jimenez-Saez J.C. A Molecular Dynamics Study of the Epitaxial Growth of Metallic Nanoclusters Softly Deposited on Substrates with Very Different Lattice Parameter / J.C. Jimenez-Saez, A.M.C. Perez-Martin, J.J. Jimenez-Rodriguez /Journal of Physics: Conference Series. – 2007. – Vol. 61. – P. 915-919.

194. Molecular dynamics and experimental studies on deposition mechanisms of ion beam sputtering / T.H. Fang, W.J. Chang, C.M. Lin, W.C. Lien / Applied Surface Science. – 2008. – Vol. 254. – P. 3436-3441.

195. Molecular dynamics simulation study of the growth of a rough amorphous carbon film by the grazing incidence of energetic carbon atoms / M. Joe, M.W. Moon, J. Oh et al. / Carbon. – 2012. – Vol. 50. – P. 404-410.

196. Bonny G. Fe-Ni many-body potential for metallurgical applications / G. Bonny, R.C. Pasianot, L. Malerba / Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. – 2009. – Vol. 17. – P. 025010-025019.

197. Tosi M. P. Ionic sizes and Born repulsive parameters in the NaCl-type alkali halides-II, the generalized Huggins-Mayer form / M. P. Tosi, F. G. Fumi / J. Phys. Chem. Solids. –1964. –V. 25. – P. 45-52.

198. 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 Дніпропет-

ровського університету. Серія "Фізика. Радіоелектроніка". – 2013. - Т.21, вип. 20, №2. - с. 94-99.

199. Martin P. M. Handbook of deposition technologies for films and coatings/P. M. Martin/ 3rd edition, Elsevier. – 2010 - 912 p.

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

201. 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. 1-6.

202. Доценко Ф.Ф. Фізичні передумови формування наднерівноважних станів та оцінка складу напилених сплавів /Ф.Ф. Доценко, В.Ф. Башев/ Вісник Дніпропетровського Університету. Фізика. Радіоелектроніка. - Дніпропетровськ. ДДУ. – 2001. - Випуск 7. - С. 8-17.

203. Hexagonal close-packed Ni nanostructures grown on the (001) surface of MgO / W. Tian, H. P. Sun, X.Q. Pan et al. /Applied Physics Letters. - 2005. — Vol. 86, No. 13. — P. 139151-1319153.

204. Comparison of the magnetic properties of metastable hexagonal close-packed Ni nanoparticles with those of stable face-centred cubic Ni nanoparticles/Yoon Tae Jeon, Je Yong Moon, Gang Ho Lee et al. /J. Phys. Chem. B. - 2006. — Vol. 110, No. 3. - P. 1187-1191.

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

206. Структура и магнитные свойства нанокристаллических пленок железа/ Г.И. Фролов, В.С.Жигалов, Л.И. Квеглис и др. / Физика металлов и металловедение. –1999. -Т.68, №2. - С.85-89.

207. Жигалов В.С. Исследование переходов в пленках Fe-C/ В.С. Жигалов, О.А. Баюков, Р.С. Исхаков./ ФММ. - 2002. - Т. 93, № 3.- С.105-112.

208 Multifunctional Co-C nanocomposite thin films/X. Nie, J.C. Jiang, L.D. Tung et al. / Thin Solid Films. – 2002. - V. 415. - P. 211-218.

209. Структура и магнитные свойства нанокристаллических конденсатов Fe, полученных методом импульсно-плазменного распыления / Р.С. Исхаков, С.В. Комогорцев, С.В. Столяр и др. /Физика металлов и металловедение. – 1999. - Т. 68, №3.- С. 56-65.

210. Исхаков Р.С. Структура и свойства метастабильных нанокристаллических пленок сплава Ni-Fe-C, полученных методом импульсно-плазменного испарения (ИПИ)/ Р.С. Исхаков, Д.Е. Прокофьев, В.С. Жигалов / Физика металлов и металловедение. - 2003. - Т. 96, № 1. - С. 100-107.

211. Фазовый состав и физические свойства высокоуглеродистых пленок Fe-С/. А.П. Шпак, В.Ф. Башев, Г.П. Брехаря и др. / Металлофизика. Новейшие технологии. – 2007. - Т. 29, № 10. - С.1369-1381.

212. Физическое металловедение/Под ред. Р. Кана. - М.:Мир. – 1968.- вып. 2. – 491 с.

213. 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 и др. - Заявка №20041008192 08.10.04. - Бюл. №3, 15.03.06.

214. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела/ Ч. Киттель. - М.:Наука. -1978. - 792 с.

215. Ferromagnetic phases of bcc and fcc Fe, Co, end Ni/ V.I. Moruzzi, P.M. Marcus, K. Schwarz, P. Mohn/ Phys. Rev. B. – 1986.- v.34, N3. - P.1784-1791.

216. Метастабильные состояния в сплавах Со-С, полученных методом ионноплазменного напыления/ С.И. Рябцев, О.Е Белецкая., В.Ф. Башев и др. / Физика и техника высоких давлений. – 2008. - Т. 18, № 1. - С. 53-61.

217. Ruhl R.C. Splat quenching of Fe-C alloys / R.C. Ruhl, M.Cohen/ Scr. Metall.- 1967. - V. 1. - P. 73-77.

218. Башев В.Ф. Особенности кристаллизации сплавов Al-Ni при неравновесной кристаллизации/ В.Ф. Башев, И.С. Мирошниченко, Ф.Ф. Доценко/Известия АН СССР. Металлы. – 1989. - №6. – С. 55-58.

219. Тонков Е.Ю. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении/Е.Ю. Тонков. – М.: Наука. - 1979. - 192 с.

220. Метастабильное состояние в закаленных из пара сплавах Fe-C/ В.Ф. Башев, В.И. Большаков, О.Е. Белецкая и др./Сб. научных трудов. "Строительство. Материаловедение". Днепропетровск. - 2004.- Вып. 27, ч. 2. - С. 20-21.

221. Bashev V.F. Specific features of nonequilibrium solidification of austenitic high-manganese steel upon quenching from the melt/ V.F. Bashev, G.M. Vorob'ev, V.I. Bol'shakov/ The physics of metals and metallography. – 2002. - vol. 93, No.5. - P.470-475.

222. Структура и свойства напыленных пленок Ni-C в метастабильном состоянии/ С.И. Рябцев, В.Ф. Башев, А.И. Белкин, А.С. Рябцев/ Физика металлов и металловедение. – 2006. –т. 102, №3. – С. 326-329.

223. Хансен М. Структуры двойных сплавов/ М. Хансен, К.Андерко. -М.: Металлургиздат. - 1962. - Т. 1. – 608 с.

224. Эллиот Р.П. Структуры двойных сплавов /Р.П. Элиот. - М.: Металлургия. – 1970. - 927 с.

225. Мондольфо Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов/ Л.Ф. Мондольфо - М. Металлургия, 1979 - 643 с.

226. Miedema A.R. Predicting Heat Effects in Alloys/ A.R. Miedema/ Physica, B.- 1981. - V. 103. - P. 67-81.

227. Башев В.Ф. Влияние закалки из пара на фазовый состав и свойства плёнок Со-Рь и Аl-Рь/ В.Ф. Башев, Ф.Ф. Доценко, С.И. Рябцев/ Физика металлов и материаловедение. – 1996. - Т. 81, № 1. - С. 91-98.

228. Башев В.Ф. Электрические свойства и структура W-Ва пленок в свеженапыленном и равновесном состояниях/ В.Ф. Башев, Ф.Ф. Доценко, С.И. Рябцев/ФММ. - 1995. - Т. 80, № 1. - С. 117-123.

229. Miedema A.R. Cohesion in alloys fundamentals of a semi-empirical model/ A.R. Miedema, P.F. de Chatel, F.R. de Boer /Physica. - 1980.- V.100B. - P.1-28.

230. Башев В.Ф. Метастабильное состояние в закаленных из пара сплавах Nb-Pb/ В.Ф. Башев, Ф.Ф. Доценко, И.С. Мирошниченко/ ФММ. - 1990. – N 9. -C. 189-191. 231. Башев В.Ф. Метастабильное состояние в напыленных пленках сплавов Cu-W/ В.Ф. Башев, И.С. Мирошниченко, Ф.Ф. Доценко/ Неорганические материалы. - 1991. - Т. 27. - С. 168-187.

232. Фоменко В.С. Эмиссионные свойства материалов/ В.С. Фоменко.- Киев: Наукова думка. - 1981. - 338 с.

233. Эмиссионные свойства тонкопленочных сплавов из несмешивающихся компонентов. / Ф.Ф. Доценко, В.Ф. Башев, С.И. Рябцев, А.С. Корчак / Физика металлов и металловедение. – 2010. – Т. 110, № 3. - С. 237-242.

234. Савицкий Е.М. Электрические и эмиссионные свойства сплавов / Е.М. Савицкий, И.В. Буров. - М.: Наука. - 1978. - 294 с.

235. Спосіб отримання плівкових емісійних катодних вузлів Деклараційний патент на винахід. Україна №48399А С23С 14/06./ В.Ф. Башев, Ф.Ф. Доценко, С.И. Рябцев, З.В. Балюк/ Заявка №2001064188 18.06.01. - Бюл. №8, 15.08.02.

236. 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 и др. / Физика и техника високих давлений. – 2007. - Т. 17, № 3. - . 27-37.

237. Сверхбыстрая закалка жидких сплавов. Пер. с англ. Под ред. Г. Германа.М., Металургія. – 1986. – 374 с.

238. Золотухин И.В. Стабильность и процессы релаксации в металлических стеклах/ И.В. Золотухин, Ю.В. Бармен. - М. Металургія. – 1991. – 156 с.

239. Полеся А.Ф. Образование аморфных фаз и метастабильных твердых растворов в быстрозакристаллизованных сплавах титана и циркония с медью, железом и никелем./ А.Ф. Полеся, Л.С. Слипченко./ Изв. АН СССР. Металлы. – 1973. - №6. - С.173-178.

240. Влияние закалки из парообразного состояния на структуру и электрические свойства сплавов АІ-Со/ В.Ф. Башев, Ф.Ф. Доценко, И.С. Мирошниченко, А.В. Тесля/Изв. АН СССР. Металлы. – 1990. - №5. - С. 120-122. 241. 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. – Вип. 8 - С. 56-60.

242. Direct evidence of phase separation in as-deposited Fe(Co)-Ag films with giant magnetoresistance/H. Wan, A. Tsoukatos, G.C. Hadjipanayis et al. / Phys. Rev.B. – 1994. - Vol. 49, N2. - P.1524-1527.

243. Ma E. Alloys created between immiscible elements/E. Ma/ Progress in Materials Science. - 2005. - V. 50. - P. 413-509.

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

245. Структура и магнитные свойства сплавов Nd-Fe-B-Si/ В.М. Райгородский, Я.Л. Линецкий, С.Е. Соколовский, В.Ю. Цветков /Известия Вузов Черная металлургия. – 1990. – N 9. - С. 56-58.

246. Структура и свойства пленок Co-Fe-Ag/ С.И. Рябцев, В.Ф. Башев, Ф.Ф. Доценко и др. / Вісник Дніпропетровського університету. Фізика. Радіоелектроніка. – 2007. – Вип. 14, №12/1. - С. 78-80.

247. 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. – Вип. 13, №2/3 - С. 98-101.

248. Свойства элементов. Справочник. 2-е изд. М. Металлургия. – 1976. -600 с.

249. 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.

250. Ma E. Mechanical alloying of immiscible elements: Ag-Fe contrasted with Cu-Fe/ E. Ma, J.-H. He, P.J. Schilling/ Physical Review B. - 1997. - V. 55, N 9. - P. 5542-5545.

251. The process-controlled magnetic properties in nanostructured Fe/Ag composite films/ Y.X. Zhang, S.H. Liou, R.J. DeAngelis et al. / J.Appl.Phys. - 1991. -V.69, N 8. - P. 5273-5275.

252. Long magnetic relaxation time of Fe-Bi spin-glass system/ Jen-Hwa Hsu, J.T. Lee, Ching-Ray Chang, M.T. Lin/ Journal of Magnetism and Magnetic Materials. - 2001. - V. 226-230. - P.502-504.

253. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: в трех томах. Т.2/ Под общей ред. Лякишева Н.П. – М.: Машиностроение. - 1997. – 1024 с.

254. Влияние неравновесного осаждения из парообразного состояния на фазовый состав и свойства пленок Fe-Mg/ В.Ф. Башев, О.Е. Белецкая, З.В. Балюк, С.И. Рябцев/ Физика металлов и металловедение. – 2003. - том 96, № 1. -С. 79-81.

255. Особенности фазообразования и свойства неравновесно закристаллизованных пленок системы Fe-Pt/ С.И. Рябцев, В.Ф. Башев, П.С. Гусевик, Ф.Ф. Доценко/ Вісник Дніпропетровсько го університету. Серія Фізика. Радіоелектроніка. – 2012. - Т. 20, вип. 19, № 2. - С. 72-76.

256. Effects of C layer on the microstructure and magnetic properties of FePt recording media films / Congmian Zhen, Xiaoxia Zhai, Li Ma et al. / Materials Science and Engineering B. – 2006. – N 129. – P. 261-264.

257. Chih-Ming Kuo. Magnetic properties and microstructure of FePt–Si3N4 nanocomposite thin films./Chih-Ming Kuo, P. C. Kuo/Journal of applied physics. – 2000. - V. 87, N 1. - P. 419-426.

258. Bo Bian. Ordering of island-like FePt crystallites with orientations /Bo Bian,
Kazuhisa Sato, Yoshihiko Hirotsu / Applied physics letters. – 1999. - V. 75, N 23.
- P. 3686-3688.

259. On the relationship of high coercivity and L10 ordered phase in CoPt and FePt thin films / R. A. Ristau, K. Barmaka, L. H. Lewis et al. / Journal of applied physics. – 1999. - V. 86, N 8. - P. 4527-4533.

260. Pearson W. A handbook of lattice spacings and structures of metals and alloys / W. Pearson /London: Pergamon Press. - 1958. - 1039 p.

261. Вол А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем. Т.2/ А.Е Вол / М.: Гос. Изд-во физ-мат. литературы. - 1962. – 982 с.

262. 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.

263. Башев В.Ф. Условия образования метастабильной фазы высокого давления в жидкозакаленном самарии/В.Ф. Башев/ Физика и техника высоких давлений. - 1998. - Т. 8, № 1. - С. 93-96.

264. Low frequency raman spectra of granular Co_xAg_{1-x} films./ G. Cheng, H. Sang, G. Ni et al. / Nanostructured materials. – 1998. - V. 10, N 7. – P. 1153-1159.

265. Amorphous structures in the immisible Ag-Ni system/J.H. He, H.W. Sheng, P.J. Schilling et al. / Phys. Rev. Lett. – 2001. – vol. 86. – P. 2826-2829.

266. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия./ Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Расторгуев - М., Металлургия. – 1982. – 360 с.

267. Solute-defect interactions in a metastable Pb–Ni alloy formed by high-fluence ion implantation/ V. Touboltsev, J. Raisanen, M. Kolodyazhnaya et al. / J.Appl.Phys. - 2002. - V. 92, N 2. - P. 895-901.

268. Hongxing Z. Microstructural Evolution of Undercooled Ni-40wt%Pb Hypermonotectic Alloy/ Z. Hongxing, Y. Yun, L. Jianguo/ Materials Science Forum.
2005. - V. 475-479. - P. 2651-2654

269. Аврамов Ю.С. Сплавы специального назначения на основе систем с ограниченной растворимостью в жидком состоянии./ Ю.С. Аврамов, А.Д Шляпин. /Машиностроение и инженерное образование. - 2004. - №1. - С. 38-50.

270. Сергєєв Г.О. Обчислення координат вершини купола розшарування бінарних систем./ Г.О. Сергєєв, С.І. Рябцев, В.Ф. Башев /Вісник

Дніпропетровського університету. Фізика. Радіоелектроніка. – 2009. – Вип. 16, № 2. – С. 26-28.

271. 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). - Vol. 2012, No. 7. - P. 630-635.

272. 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.

273. Zhaochun Z. Calculation of Thermodinamic Properties from the Miscibility Gap in the Phase Diagram of Zn-Pb System by means of NRTL Equation./ Z. Zhaochun/ Calphad. - 1988. – Vol. 22, No 3. - P. 313-322.

274. Massalski T.B. Binary Alloy Phase Diagrams–Second edition. 3 vol./ T.B. Massalski/ Editor-in-Chief; H. Okamoto, P. R. Subramanian, L. Kacprzak, Editors. ASM International, Materials Park, Ohio, USA. – 1990 - 3589 p.

275. Люпис К. Химическая термодинамика материалов/ К. Люпис - М.: Металлургия. - 1989. - 503 с.

276. Hardy H.K. A "sub-regular" solution model and its application to some binary alloy systems/ H.K._Hardy/ Acta Metallurgica. - 1953. - V.1. - P. 272-280.

277. Глазов В.М. Фазовые равновесия гетерогенных систем. Теория растворов в приложении к анализу фазовых равновесий. Ч.2/ В.М. Глазов, Л.М. Павлова - М.: Московский институт электронной техники. - 1975. - 156 с.

278. Structural, magnetic and magneto-optic properties of Ti-substituted MnBi films/ W.K. Unger, E. Wolfgang, H. Harms, H. Haudek/ J.Appl.Phys. - 1972. - V. 43, N 6. - P. 2875-2880.

279. Chen T. Contribution to the equilibrium phase diagram of the Mn-Bi system near Mn-Bi./ T. Chen/ J.Appl.Phys. - 1974. – V. 45. N 5. - P. 2358-2360.

280. Структура и магнитные свойства быстрозатвердевших фольг системы Mn-Bi./ В.В. Власов, С.В. Гусакова, С.В. Сухвало, В.Г. Шепелевич/ Известия РАН. Неорганические материалы. 1995. Т.31. №11. С.1426-1430.

281. Горелик С.С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ./ С.С. Горелик, Ю.А. Скаков, Л.Н. Расторгуев/ Учеб. Пособие для вузов.- 4 – е изд. Доп. и перераб. – М.: МИСИС. - 2002 – 360 с.

282. Кристиан Дж. Теория превращений в металлах и сплавах, ч. 1./ Дж. Кристиан – М.: Мир. – 1978. – 380 с.

283. Kirin A. A change in the lattice parameters of Al under the influence of rapid quenching from the liquid state/A. Kirin, A. Tonejc, A. Bonefacic/ Scr.Met. - 1969. - V.3. - P. 943-946.

284. 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 материаловедение. – 1995. - Т. 80. - Вып.3. - С. 96-102.

285. Набитович И.Д. Определение когерентной интенсивности и интенсивности фона по экспериментальной кривой рассеяния электронов / И.Д. Набитович, Я.И. Стецив, Я.В. Волощук/Кристаллография. - 1967. - Т. 12. -С. 584-587. 286. Структура и магнитные свойства пленок системы Fe-Nd-B, легированных Nb./ Г.П. Брехаря, В.Ф. Башев, Ф.Ф. Доценко и др. / Вісник Дніпропетровського Університету. Фізика, радіоелектроника./ Дніпропетровськ. ДДУ. – 1998. – Вип. 2 - С. 17-25.

287. 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. Радіоелектроника./ Дніпропетровськ. ДДУ. - 1998. – Т. 1, вип. 3. - с. 4-12.

288. Структура и магнитные свойства пленок Nd₁₆Fe_{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, радіоелектроника./ Дніпропетровськ. ДДУ. – 1999. – Вип.. 5. - С. 9-13.

289. Налимов В.В. Статистические методы поиска оптимальных условий протекания химических процессов/В.В. Налимов/Успехи химии. - 1960. - Т. 29, № 11 – С. 1362-1387.

290. Налимов В.В. Статистические методы описания химических и металлургических процессов./ В.В. Налимов - М.Металлургиздат. - 1963. - 150 с.

291. Налимов В.В. Статистические методы планирования экстремальных экспериментов./ В.В. Налимов, Н.А. Чернова - М.Наука. – 1965. – 340 с.

292. Рябцев С.И. Структура и свойства быстрозакристаллизованных сплавов системы Al-Cu-Fe. /С.И. Рябцев, Г.В. Зинковский, И.М. Спиридонова и др./ Наноструктурные материалы-2010. (НАНО-2010) – Киев. - 2010 – С. 318

293. Векилов Ю.Х. Квазикристаллы/ Ю.Х. Векилов, М.А. Черников/УФН. – 2010. – Т. 180, N 6. – С. 561-586.

294. Karpets. M.V. Diffraction 'in situ' studu of Al-Cu-Fe-X quasicrystalline powders for thermal-sprayed coatings/ M.V. Karpets, Yu. V. Milman/ Physics and Chemestry of Solid State. - 2005. - V. 6, № 2. - P. 203-206.

295. Исследование структуры и физических свойств пленок тройных квазикристаллических систем на основе сплавов АІ-Си, АІ-Со./ 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.

296. Trebin H.R. Quasicrystals. Structure and physical properties / H.R. Trebin.– Weinheim: Wiley – VCH Gmbh & Co. KGaA. – 2003. – 648 p.

даток 1 Аналіз рентгенограм плівок Fe-Bi.	Fe-5,1% Bi		1	T	сл.	I	С	I	cp	I	I	T	I	I	С		ı	I	T	cp	СЛ	T	I	почол	ı	ı
		T.0	d hkl	HM	0,3300	-	0,236	-	0,2036	-	-	-	-	-	0,1432	-	I	-	-	0,1171	0,1134	-	-	0,1013	-	I
		ζ.	1	T	СЛ	оч.сл	cp	cp	С	I	СЛ	СЛ	-	СЛ	СЛ	оч.сл	I	I	-	пол.ро	I	I	I	I	I	I
		Ncy	d hkl	HM	0,3300	0,2669	0,238	$0,\!229$	0,2057	-	0,1883	0,1649	I	0,1502	0,1455	0,1411	I	-	-	0,1177	-	-	-	I	-	I
	Fe-9,8% Bi	T.O.	Ι		C	I	cp	I	C	I	оч.сл	-	-	оч.сл	-	оч.сл	I	ı	-	сл	I	I	I	I	I	ı
			d hkl	HM	0,327	I	0,235	I	0,2036	I	0,1883	I	I	0,1485	I	0,1432	I	I	I	0,118	I	I	I	I	I	I
		ВИХ.	1	T	0.C.	cp	СЛ	СЛ	0.C.	СЛ	cp	I	СЛ	cp	I	СЛ	I	I	I	оч.сл	I	I	I	I	I	I
			d hkl	НМ	0,3289	0,267	0,237	0,2280	0,2057	0,1900	0,187	-	0,1550	0,1501	-	0,1432	I	I	-	0,1170	I	I	I	I	I	I
	Fe-18% Bi	T.O.	1	1	O.C.	I	I	cp	C	I	сл	I	I	I	СЛ	cp	I	I	I	cp	I	I	I	ı	СЛ	ı
			d hkl	HM	0,33	I	ı	0,2273	0,2028	I	0,1860	I	I	I	0,1440	0,1435	I	I	I	0,1171	I	I	I	I	0,1011	I
		ВИХ.	Ι	T	O.C.	С	I	C	C	cp	I	-	сл	1	сл	I	сл	I	сл	сл	оч.сл	оч.сл	I	поч.сл	I	I
			d hkl	НМ	0,33	0,265	I	0,2280	0,2035	0,1880	I	-	0,1551	-	0,1441	-	0,1331	I	0,1198	0,1180	0,1097	0,1076	I	0,1016	I	I
	Bi	T.O.	1	T	O.C.	I	C	С	I	I	cp	СЛ	-	I	cp	I	ı	cp	I	I	СЛ	СЛ	СЛ	ı	I	СЛ
			d hkl	ΗM	0,328	I	0,238	0,2273	I	I	0,1863	0,1637	I	I	0,1441	ı	I	0,1330	I	I	0,1091	0,1075	0,1040	I	I	0,093
		ВИХ.	1	T	0.C.	С	C	cp	I	cp	cp	-	сл	I	cp	I	cb	СЛ	СЛ	ı	СЛ	сл	I	cp	I	СЛ
До			d hkl	HM	0,3281	0,2679	0,238	0,2275	-	0,1890	0,1859	-	0,1549	-	0,1439	-	0,1333	0,1328	0,1204	I	0,1098	0,1077	-	0,1012	-	0,0932

ДОДАТКИ

311

:

«УЗГОДЖЕНО»

Проректор з наукової роботи ДНУ

В.І. Карплюк 12 28 " 2016 p.

«ЗАТВЕРДЖЕНО» Проректор з науково-педагогічної роботи ДНУ С.О.Чернецький 28 2016 p. 667A

АКТ

впровадження результатів науково-дослідної роботи в навчальний процес Дніпропетровського національного університету ім. Олеся Гончара Нанорозмірні, аморфні, керамічні, квазікристалічні та композиційні матеріали на основі мета (№ та назва д/б, госпдоговірної або іншої теми, термін виконання) лів та напівпроводників з підвищеними властивостями (№ 1-196-15, 2015-2017) 1 " 20 " грудня 2016 р. Засідання вченої Ради факультету фізики, електроніки та (назва. комп'ютерних систем, протокол № 71 факультету) осіб заслухали повідомлення доктора фізико-математичних наук у складі <u>24</u> (науковий ступінь, Башева Валерія Федоровича прізвище, ім'я та по-батькові наукового керівника) про результати виконання робіт за темою. 2 Стисла характеристика результатів дослідження: температурно-концентраційні куполи розшарування на діаграмах стану перспективних незмішуваних систем; теоретичні та експериментальні результати дослідження стабільності квазікристалічних фаз у сплавах Al-Cu-Fe та вплив фулереноподібних сполук на прискорення дифузійних процесів в проробленій боруючій суміші при ХТО; визначено оптимальні температури та режими термообробки на пилених плівок MnBi, що дозволило досягти збільшення коерцитивної сили з 2 до 32 кА/м 3 Використання у навчальному процесі _ результати досліджень впроваджені в науково-___ дослідну діяльність студентів, аспірантів і здобувачів; при викладанні нормативних навча-(курс лекцій, лаб. практикум, методичні розробки, підручники, навчальні посібники, льних курсів"Фізика тонких плівок", "Фізика аморфного та нанокристалічного станів", "Фізи дипломні та курсові роботи, комп'ютерні програми для самопідготовки) чні властивості металів і сплавів", "Сучасне фізичне матеріалознавство", "Оптоелектроніка" "Квантова електроніка", "Методи отримання нанорозмірних матеріалів". 4 Захищено (заплановано) дисертацій за результатами НДР: дисертаційна робота на здобуття ступеню кандидата фізико-математичних наук: захищена (докторські, кандидатські, прізвище, ім'я та по батькові, рік захисту) Гусевик ПС, Особливості наднерівноважного твердіння систем метал-метал з розплаву і пари' Дніпропетровський національний університет імені Олеся Гончара – Дніпропетровськ,

заплановані – Федоренкова Л.І.(кандидатська), Рябцев С.І.(докторська), подання у 2017р.

312

5 Відомості про розроблені об'єкти інтелектуальної власності по розглянутій роботі (в т.ч. із студентами) _Structure and physical properties of ion-plasma deposited (Fe, Co, Ni)-C films Visnik Dnipropetrovs'kogo universitetu, serib Fizika, radioelektronika).-2016.-Iss 23, - P. 88 -93, назва 1-2 робіт, що мають безпосереднє відношення до розробки, що впроваджується, Ryabtsev S.I.; Influence of methods of thermochemical treatment on the structure and surface proназва видання, прізвище та ініціали авторів, рік та місце видання) perties of titanium. Ibid. Skorbyaschensky E.S, Fedorenkova L.I., Antropov S.N., Zinkovsky G.V.; Синтез нанопорошков ZnO и ZnO:Мп методом ультразвукового пиролиза аэрозоля. Журн. <u>_нано- та електронної фізики.-2016.-Т.8, № 2.-С.02043(5сс).</u> Буланый М.Ф., Воровский В.Ю, Коваленко А.В., Хмеленко О.В., всього 12 статей, З заявки (Федоренкова Л.І.), 20 тез

6 Досягнення студентів за результатами НДР: <u>17 дипломних робіт, 6 тез, зокрема.</u> "Влияние механических напряжений на структуру и физические свойства пленок Ві, полученных ионно-плазменным напылением", Мамотенко А.А.: "Условия формирования (участь у конкурсах, олімпіадах, доповіді на конференціях, нагороди)

аморфного и аморфно-кристаллического состояния при ионно-плазменном напылении", <u>_Курдюкова К.Е., науковий керівник доц. Рябцев С.І, XVIII Міжнародна молодіжна науково-</u> практична конференція «Людина і Космос» 6 - 8 квітня 2016, Дніпропетровськ, Україна; "Фазовый состав и электрические свойства высокоэнтропийных сплавов системы Al-Cu-Fe-Ni-Si", Мальцев Д.Э, науковий керівник доц. Кушнерев А.И, XVIII Міжнародна молодіжна науково-практична конференція «Людина і Космос» 6-8 квітня 2016, Дніпропетровськ, Україна.

7 Пропозиції кафедри, Ради результати науково-дослідної роботи впроваджені у навчальний процес та в ньому належно використовуються, етап НДР виконано в повному обсязі.

Заст. зав. науково-аналітичного відділу

Зав. відділу з питань інтелектуальної власності

Зав. навчального відділу

Голова Ради

Зав. кафедри

Науковий керівник

Т.В. Безугла

Jamel Jan

О.М. Никифорова

О.В. Верба

А.В.Коваленко

В.Ф.Башев

В.Ф.Башев