

УДК 539.213
КП
№ держреєстрації 0111U007000
Інв. №

Міністерство освіти і науки України
Сумський державний університет
(СумДУ)
40007, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2, тел. (0542)33-41-08
e-mail: info@sci.sumdu.edu.ua

ЗАТВЕРДЖУЮ
Проректор з наукової
роботи, д.ф.-м.н., проф.
_____ А. М. Чорноус

ЗВІТ
ПРО НАУКОВО-ДОСЛІДНУ РОБОТУ
ЕЛІПСОМЕТРИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ НИЗЬКОРОЗМІРНИХ СТРУКТУР
(заключний)

Начальник НДЧ,
к.т.н., снс

Д. І. Курбатов

Керівник НДР,
к.ф.-м.н., доцент

В. Д. Карпуша

2015

Рукопис закінчено 10 грудня 2015 року
Результати цієї роботи розглянуто науковою радою СумДУ
протокол від 2015.12.24 № 5

СПИСОК АВТОРІВ

Керівник НДР

к.ф.-м.н., доцент

2015.12.10

В. Д. Карпуша

(реферат, вступ,
розділи 1-5,
висновки)

Виконавець

старший викладач

2015.12.10

У. С. Швець

(розділи 1-5)

РЕФЕРАТ

Звіт про НДР: 85 с., 32 рис., 2 табл, 121 джерело.

Об'єкт дослідження – релаксаційні процеси у поверхневих шарах аморфних сплавів під впливом механічних напружень та іонного бомбардування.

Предмет дослідження – вплив пластичної деформації, опромінення іонами аргону на об'ємні частки фазових складових та оптичні властивості аморфних сплавів на основі Fe та Ni.

Мета НДР полягає у вивченні впливу пластичної деформації та іонного опромінення на аморфізацію та оптичні властивості твердих тіл. Встановлення особливостей релаксаційних процесів, обумовлені цим впливом, проведення математичного моделювання параметрів структури.

Методи дослідження. Еліпсометрія, математичне моделювання відбивальної системи “однорідна плівка – однорідна підкладка”, чисельний розрахунок оптичних параметрів двошарової системи шляхом розв'язання оберненої задачі еліпсометрії; комп'ютерне моделювання гетерогенних систем з урахуванням наближень Масквелла – Гарнетта та Бруггемана – Ландауера.

У роботі були вирішені такі завдання:

- удосконалення методики спектроеліпсометричних досліджень оптичних властивостей поверхневих шарів аморфних сплавів;
- визначення спектральних залежностей оптичної товщини поверхневого шару, показників заломлення та поглинання поверхневого шару і підкладки аморфних сплавів $Ni_{40}Fe_{40}B_{20}$, $Ni_{40}Fe_{50}B_{10}$ із різним якісним станом поверхні;
- дослідження зміни структури та об'ємних часток фазових складових аморфного сплаву $Ni_{85}C_{15}$ унаслідок деформації;
- вивчення впливу бомбардування поверхні низькоенергетичними іонами аргону на оптичні властивості аморфних сплавів $Ni_{40}Fe_{40}B_{20}$, $Ni_{40}Fe_{50}B_{10}$.

АМОΡФНІ МЕТАЛЕВІ СПЛАВИ, ЕЛІПСΟΜЕТРІЯ, ОБЕРНЕНА ЗАДАЧА ЕЛІПСΟΜЕТРІЇ, ПЛАСТИЧНА ДЕФОРМАЦІЯ, ІОННЕ ОПРОМІНЕННЯ.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	5
1 ОСОБЛИВОСТІ БУДОВИ НЕВПОРЯДКОВАНИХ МАТЕРІАЛІВ ТА ВПЛИВ НА ЇХ СТРУКТУРУ ЗОВНІШНІХ ЧИННИКІВ.....	7
1.1 Умови аморфізації твердого тіла.....	7
1.2 Зв'язок атомно-електронної та фазової структури з фізичними властивостями аморфних сплавів.....	8
1.3 Вплив механічних напружень на фазові перетворення у твердому тілі ..	11
1.4 Вплив потоків мікрочастинок на атомно-електронну структуру поверхневого шару.....	14
2 МЕТОДОЛОГІЯ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	17
2.1 Зразки та обладнання для дослідження аморфних сплавів	17
2.2 Оптичні методи дослідження поверхневих властивостей	19
3 МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ВЗАЄМОДІЇ СВІТЛА З ПОВЕРХНЯМИ ДОСЛІДЖУВАНИХ ЗРАЗКІВ.....	25
4 ДОСЯЖНА ТОЧНІСТЬ ВИЗНАЧЕННЯ ОПТИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ..	33
4.1 Виділення гармонічних складових спектральних залежностей оптичних параметрів	33
4.2 Модель взаємодії світлової хвилі з електромагнітним полем електрона..	41
4.3 Порівняння встановлених еліпсометрично значень довжин хвиль 3d-, 3p-, 4s-електронів з даними, отриманими іншими методами.....	45
5 ВПЛИВ ЗОВНІШНІХ ЧИННИКІВ НА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ОБ'ЄМНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ АМОРФНИХ МЕТАЛЕВИХ СПЛАВІВ. 48	48
5.1 Вплив деформаційної дії на оптичні параметри поверхневих шарів аморфних сплавів	48
5.2 Об'ємні частки фазових складових аморфних сплавів.....	50
5.3 Дослідження дії низькоенергетичного іонного бомбардування і полірування поверхні на оптичні параметри поверхневих шарів аморфних сплавів	64
ВИСНОВКИ	71
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ.....	73

ВСТУП

Принципи створення багатофункціональних конструкційних матеріалів нового покоління, сучасний технічний прогрес висувають більш жорсткі вимоги до металевих матеріалів, які повинні комбінувати в собі механічні, фізичні та хімічні властивості, що, інколи, важко поєднуються між собою [1, 2]. На відміну від кристалічних матеріалів аморфні сплави мають комплекс унікальних фізико-механічних властивостей та відносно просту схему отримання, що обумовлює широку сферу їх використання та незгасаючий інтерес до вивчення [3, 4].

У науковому і прикладному аспектах важливим є виготовлення поверхонь із задалегідь заданими параметрами [5]. Однак наявність хімічної та структурної неоднорідностей, що обумовлено зміною концентрації окремих атомів та надлишкового вільного об'єму, термічною нестабільністю, істотно впливає на експериментальні результати під час досліджень поверхневих явищ [6–9]. Останнім часом велику увагу приділяють дослідженню процесів формування рельєфу поверхні аморфних сплавів під дією механічних навантажень. Це обумовлено тим, що руйнування цих матеріалів починається саме з поверхні [10].

Багато задач, пов'язаних із вивченням та поясненням властивостей некристалічних твердих тіл, до цього часу не отримали однозначного розв'язку. Існують різні уявлення щодо зміни їх структури в процесі кристалізації, дії механічних навантажень, легування, опромінення тощо [11–17].

Вивчення реакції аморфних сплавів на подібні впливи є надзвичайно актуальною науковою проблемою, вирішення якої дозволить підвищити надійність систем, в яких використовуються аморфні металеві сплави (АМС).

Проведене у роботі комплексне дослідження релаксаційних процесів у поверхневих шарах аморфних сплавів під впливом механічних напружень, зміни композиційного складу та низькоенергетичного іонного бомбардування дозволило отримати такі нові результати:

1. Установлено, що процентний вміст кристалічної фази біля поверхні аморфного сплаву $Ni_{85}C_{15}$ вищий порівняно з об'ємними областями цього сплаву, це обумовлено процесами структурної релаксації, які відбуваються у поверхневому шарі раніше, ніж у решті об'єму.
2. Показано, що пластична деформація збільшує об'ємну частку кристалічної фази біля поверхні аморфного сплаву $Ni_{85}C_{15}$, у результаті чого спектральні залежності оптичних параметрів і оптичної провідності наближаються до залежностей кристалічного сплаву аналогічного хімічного складу.
3. Виявлено ефект зменшення оптичної товщини поверхнього шару після бомбардування поверхні аморфних сплавів $Ni_{40}Fe_{50}B_{10}$ і $Ni_{40}Fe_{40}B_{20}$ низько-енергетичними іонами.
4. Установлено, що збільшення шорсткості поверхні зразка сплаву $Ni_{40}Fe_{40}B_{20}$ приводить до зростання значення оптичної товщини, зменшення значень показників заломлення і поглинання поверхнього шару. Доведено, що оптичні характеристики підкладки менш чутливі до змін, які відбуваються у поверхневому шарі.

Отримані у роботі результати мають як фундаментальне, так і прикладне значення. Фундаментальне значення полягає у розширенні уявлень про релаксаційні процеси, що відбуваються в аморфних сплавах під впливом механічних напружень та іонного бомбардування. Це дозволило більш глибоко зрозуміти зв'язок між поверхневими та об'ємними характеристиками матеріалу. Встановлені закономірності можуть бути використані для пояснень і прогнозування властивостей аморфних сплавів, створення матеріалів із наперед заданими властивостями для застосування в різних галузях промисловості. У роботі показано, що вплив пластичної деформації у процесі технічної експлуатації зразка відбивається на структурній стабільності деталей, виготовлених з аморфних сплавів.

1 ОСОБЛИВОСТІ БУДОВИ НЕВПОРЯДКОВАНИХ МАТЕРІАЛІВ ТА ВПЛИВ НА ЇХ СТРУКТУРУ ЗОВНІШНІХ ЧИННИКІВ

1.1 Умови аморфізації твердого тіла

Аморфний стан є безумовно нерівноважним. Термодинамічно його можна охарактеризувати як стан, який не перебуває у локальному мінімумі вільної енергії і який, у порівнянні з переохолодженою системою, постійно релаксує. Проте час релаксації, на відміну від неаморфних нерівноважних систем, може бути дуже довгим, практично нескінченним. Перехід в аморфний стан – це явище, у значній мірі, кінетичне [18], яке виникає на перетині швидкості охолодження системи та часу структурної перебудови.

Методи виготовлення розупорядкованих металевих матеріалів можуть належати до однієї із трьох наступних груп: 1) швидке загартування розплаву металу; 2) осадження металу із газової фази; 3) введення дефектів до металевого кристалу [19, 20]. Найбільш поширеним є методи гартування із металевого розплаву [21, 22, 23]. Для промислового виготовлення аморфних металів у вигляді порошку перспективним вважається кавітаційний метод.

При відцентровому гартуванні, гартуванні на диску, що обертається, (спінінгування розплаву) та прокочуванні розплаву між двома валками відбувається плавлення металу при електричному чи індукційному нагріванні; витискання розплаву із сопла під дією газу; затвердіння на охолоджуваній поверхні (на холодильнику). Швидкість охолодження залежить від товщини шару розплаву на холодильнику, характеристик холодильника та від властивостей самого розплаву (теплопровідності, теплоємності, в'язкості, густини). За різними оцінками критична швидкість охолодження розплаву складає $\sim 10^5$ – 10^6 К/с.

При розпиленні висока швидкість охолодження ($> 10^6$ К/с), що властива цій групі методів, дозволяє отримувати ряд аморфних металевих матеріалів, які неможливо виготовити гартуванням із розплаву.

За останні роки були розвинені методи твердофазної аморфізації, коли неупорядкований стан отримується безпосередньо з кристалічного. При цьому перехід від кристалічного стану до аморфного відбувається під впливом високого тиску [24, 25].

У процесі структурної релаксації здійснюються атомні переміщення, що призводить до змін: а) міжатомної відстані між найближчими сусідами; б) середньої міжатомної відстані; в) середнього хімічного порядку.

Аморфний стан у металевих системах займає проміжну позицію між рідиною та кристалічним станом речовини [26]. Незважаючи на різні способи отримання АМС, зазначимо, що практично всі вони мають однакові фізичні властивості, збігаються визначені експериментально у різних лабораторіях значення ентальпії кристалізації АМС, мають однакову залежність від хімічного складу температура кристалізації і максимальна швидкість охолодження. Вважається, що аморфні сплави успадковують дефектну структуру рідкого розчину [27]. Додатковий об'єм рідини, у порівнянні з об'ємом твердого тіла, пояснюється наявністю мікропорожнин. Утворені пори із розмірами від 20 до 100 нм мають форму еліпса зі співвідношенням півосей від 1,13 до 1,15 та займають приблизно 1 % об'єму сплаву.

Таким чином, перехід в аморфний стан металевих систем можливий із твердого, рідинного та газоподібного станів, але механізми аморфізації за цих умов є різними. Однак загальним для них є те, що утворення аморфної фази відбувається лише тоді, коли вихідний стан речовини знаходиться далеко від рівноважного.

1.2 Зв'язок атомно-електронної та фазової структури з фізичними властивостями аморфних сплавів

Підвищену міцність, температурну стабільність та пластичність у вихідному (швидкозагартованому) стані виявляють аморфні сплави на базі заліза, в яких міститься до 40 % Cr та Ni, до 35 % В, до 8 % Мо, а також різні сполучення С, Р, Si. Введення нікелю сприяє більшій пластичності розчинів та

комплексів типу Fe_3B [28]. Відмічається позитивний вплив [29] мікролегування домішками (0,5–2,0 ат. %) алюмінію та міді сплавів системи Fe-Ni-Cr-P-Si-B на їх механічні властивості та технологічність.

У роботі [30] доведено вплив концентрації рідкісноземельного компонента аморфних сплавів $\text{Al}_{88}\text{Ni}_6\text{Y}_6$, $\text{Al}_{88}\text{Ni}_{10}\text{Y}_2$ на еволюцію аморфної фази та параметри нанокристалічної структури, що утворюється під час кристалізації. Показано, що при збільшенні концентрації ітрію розміри нанокристалів збільшуються, а частина нанокристалічної складової структури зменшується.

Яцишин Б. П. проводив дослідження оптичних властивостей та особливостей температурної залежності електропровідності аморфних плівок “рідкісноземельний метал – перехідний метал – напівпровідник” $\{(\text{Y}, \text{La}, \text{Sc}) - (\text{Fe}) - (\text{Ge})\}$, які були отримані методом узгодженого випаровування компонент і дискретного випаровування сплавів [31]. Було встановлено, що властивості та характеристики аморфних тонких плівок перебувають у сильній кореляції з умовами їх отримання та складом (домішками) плівки. Загалом, при збільшенні концентрації металу у конденсаті провідність зростала, а зміна механізмів провідності проходила при більш низьких температурах. Вагомість впливу рідкісноземельних матеріалів на зміну механізмів провідності в аморфних конденсатах при заміщенні атомів заліза зростала в ряді $\text{Sc}, \text{Y}, \text{La}, \text{i}$, в основному, пов’язувалась зі швидшим збільшенням густини локалізованих станів та незначним збільшенням ширини забороненої зони матеріалу. Конденсатам із високими швидкостями росту, відповідав вищий початковий питомий електроопір та більші значення температурного коефіцієнту. Установлені зміни електропровідних характеристик пов’язуються з флуктуаціями ближнього порядку, які більш значні при концентраційних змінах, ніж при зміні умов нанесення плівок.

У дослідженнях Бетехтіна В. І. та ін. [32, 33] визначальна роль у процесах структурної релаксації АС надається вільному об’єму. Під час спіннігування розчину утворюються нанопорожнини ($\sim 10\text{--}100$ нм),

параметри яких (розміри та форма, концентрація) суттєво впливають на міцність, мікротвердість, температуру в'язкокрихкого переходу, закономірності кристалізації та ін. [34].

Об'ємні АМС – це багатокомпонентні сплави з низьким значенням критичної швидкості охолодження 1, ..., 500 К/с та, відповідно, великою критичною товщиною – до 40 мм. Вони були отримані в системах на базі Zr, Ti, Al, Mg, La та перехідних металів. Відомі об'ємні аморфні сплави товщиною до 10 мм на основі заліза, виготовлені з промислового ливарного чавуну з домішками бору [26].

Відомо, що фізичні властивості аморфного сплаву безпосередньо пояснюються його електронною структурою [35, 36]. Залежність між температурою кристалізації та густиною електронних станів на рівні Фермі описується критерієм Нагеля – Таука, проте використання цього критерію щодо металічних аморфних сплавів на основі перехідних металів залишається досить дискусійним питанням. М. Бабіч та ін. дослідили зв'язок між електронною структурою та термічною стабільністю аморфних сплавів $Fe_{85-x}DM_xB_{15}$ ($DM = Co, Cr$) [35]. Розрахунки густини електронних станів були виконані методом когерентного потенціалу з урахуванням топологічного хаосу. Авторами розглядалися лише $3d$ та $4s$ стани Fe. У результаті досліджень встановлено, що домішки Co та Cr збільшують температурний інтервал стабільності аморфного стану. Проведені розрахунки густини електронних станів $N(E)$ виявили, що рівень Фермі знаходиться у локальному максимумі кривої $N(E)$, а домішки Co та Cr зменшують значення $N(E)$.

Розробка методів аналізу фізичних властивостей і особливостей електронної структури аморфних сплавів дозволить розширити загальні знання про природу неупорядкованих металів та створювати для практичного використання нові аморфні сплави з покращеними характеристиками.

1.3 Вплив механічних напружень на фазові перетворення у твердому тілі

При різних типах деформування (вигин, розтягування, гідростатичне стиснення), залежно від рівня напруження та системи сплавів, спостерігались як прискорення, так і затримка кристалізації [37, 38]. Холодна пластична деформація може призвести як до зміцнення аморфних сплавів, так і до зменшення їх міцності. Деформаційне зміцнення під час холодного волочіння спостерігав Такаяма [39], який пояснив його перетином ліній ковзання. В іншому випадку, при холодній прокатці, міцність аморфного сплаву $Pd_{80}Si_{20}$ зменшувалась після обтискання. Майже на 30 % підвищувалась м'якість аморфного сплаву $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ при стисканні в умовах плоскої деформації. Як стверджували Кімура та Масумото, подібне розупорядкування неможливо пояснити, спираючись на механіку ідеальної пластичної течії. Воно може бути наслідком структурних змін усередині ліній ковзання [39].

Одним із методів впливу на структуру аморфних сплавів став метод інтенсивної пластичної деформації (ІПД) [40]. Метод полягає у значному деформуванні матеріалу при відносно низьких температурах (меншими за 0,5 від температури плавлення) з великою гідростатичною компонентою, що заважає руйнуванню зразка. Як показали останні роботи, у процесі ІПД утворюються нанокристали [41, 42]. Гундеровим Д. В. у результаті дослідження впливу ІПД на аморфні сплави $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ та $Nd-Fe-B$ було встановлено, що відбувається нанокристалізація у вихідній аморфній фазі [42, 43]. Він пояснює це явище збільшенням дифузійної активності, викликане підвищенням концентрації областей вільного об'єму. У своїй роботі науковець висуває припущення, що під час ІПД у всьому об'ємі аморфного матеріалу відбуваються процеси релаксації шляхом формування областей з атомним порядком. Основний матеріал під час структурного аналізу сприймається за аморфний через те, що сучасні методи дослідження не розрізняють кристалічні утворення, менші за 2 нм.

У роботі [44] був досліджений вплив інтенсивної пластичної деформації в камері Бріджмена на магнітні властивості аморфних сплавів метал–металоїдів типу $\text{Ni}_{44}\text{Fe}_{29}\text{Co}_{15}\text{Si}_2\text{B}_{10}$, $\text{Fe}_{74}\text{Si}_{13}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$, $\text{Fe}_{57.5}\text{Ni}_{25}\text{B}_{17.5}$, $\text{Fe}_{49.5}\text{Ni}_{33}\text{B}_{17.5}$ і $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{15}\text{B}_{15}$, отриманих з розплаву. Встановлено, що намагніченість насичення значно змінювалась (збільшувалась або зменшувалась) в залежності від кількості феромагнітних і антиферомагнітних компонентів в сплаві. Дуже високі напруги зсуву викликають внутрішньофазові декомпозиції в аморфній матриці в нанорозмірних областях, збагачений або збіднений феромагнітними компонентами.

Абросимова Г. Є. та ін. досліджували механізми нанокристалізації у двокомпонентному сплаві $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ під час інтенсивного кручення під тиском $P = 4$ ГПа при температурі 293 та 473°К [18]. Було виявлено, що деформація за цих температур призводила до утворення кристалів α -Fe, розміром 5,5–6 нм. Дослідження аморфних сплавів на базі заліза Fe–Si–B і Fe–B, що були деформовані при кімнатній та підвищених температурах (293 та 473, 673°К) показали, що у всіх сплавах була сформована нанокристалічна структура, проте розподіл їх у зразку залежав від складу сплаву [41]. Причому за кімнатної температури локалізація кристалізаційного процесу відбувалася на лініях зсуву, для інших випадків характерним був рівномірний розподіл нанокристалів у аморфній матриці. Причини таких структурних перетворень автори пов'язують із можливим локальним підвищенням температури на лініях зсуву чи підвищенням у них дифузії тепломасоперенесення внаслідок зміни структури (збільшення концентрації вільного об'єму).

У роботі [45] автори виявили, що деформування (плющення між валами при відносному стисненні за товщиною на 10–38 %) аморфного сплаву $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ призводить до зміни структури аморфної фази, причому ці зміни більш виражені у поверхневих шарах зразків.

Головін Ю. І. та ін. [46] показали, що процес неперервного локального деформування аморфного сплаву $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ супроводжується скачкоподібними модам пластичної течії як при навантаженні, так і при

розвантаженні. Відмічається, що під час наноіндетування паладієвого аморфного сплаву з низькою швидкістю при кімнатній температурі утворюються нанокристали в зонах локалізованого зсуву.

У роботі [47] автори відмічають, що під час пластичної деформації, навпаки, можлива аморфізація матеріалу. Наприклад, при крученні під високим тиском за кімнатної температури Ni–Ti сплавів, залежно від початкового стану, формуються різні структури: аустенітна початкова структура призводить до нанокристалізації, мартенситна – до аморфної структури.

Неоднозначність інтерпретації експериментальних результатів, напевно, пов'язана із значною кількістю факторів. У кожному випадку це можуть бути різні механізми і параметри [18]: тип кристалізації (первинна, евтектична, поліморфна); співвідношення температури експерименту та характеристичних температур сплаву; перебіг процесів структурної релаксації; тип, ступінь та швидкість деформації та ін.

Таким чином, характер зміни властивостей аморфних сплавів (ефект анізотропії пластичної деформації в ізотропних аморфних сплавах [48], аморфізація або структурне впорядкування) залежно від зміни структури при пластичній деформації не є встановленим фактом і вимагає подальшої експериментальної перевірки і підтвердження.

Не зважаючи на достатньо великий обсяг наявних експериментальних даних [49–52], чіткого уявлення про вплив механізму деформації на стабільність аморфного стану і процес кристалізації не існує. Аналіз спектральних залежностей оптичної товщини поверхневого шару, оптичної провідності аморфного, деформованого і кристалічного сплавів дозволяє визначити вплив деформаційної дії на їх структуру.

1.4 Вплив потоків мікрочастинок на атомно-електронну структуру поверхневого шару

АМС при температурі 291°К можуть зберігати свої фізичні властивості протягом від 10 тис. до 100 тис. років [53], але вони знаходяться у термодинамічному нерівноважному стані [54]. За певних зовнішніх умов відбувається перехід у кристалічну фазу, що супроводжується зміною фізичних властивостей [55, 56]. Зовнішні впливи, такі як опромінювання частинками різної природи [57, 58], кріообробка [59, 60] та інші змінюють структуру зразків і, як наслідок, – їх властивості. Так під час низькотемпературного відпалювання [61] об'єм стрічки АС залишається аморфним, а у поверхневих шарах відбулася часткова кристалізація з утворенням нанокристалів.

Атомні домішки, які можуть бути імпантовані у поверхневий шар при іонному бомбардуванні, дозволяють створювати унікальні аморфні поверхні. Можуть бути отримані матеріали, які складаються із повністю нерозчинних у рівноважних умовах матеріалів Cu–Mo, Cu–W [62]. Іонна імпантација (швидкість охолодження $\sim 10^{14}$ К/с) – це метод модифікації поверхні, оскільки іон, що імпантується, втрачає свою енергію у результаті послідовних зіткнень з атомами у матеріалі мішені біля її поверхні.

Явище емісії поверхневих атомів твердого тіла під час бомбардування його поверхні потоком енергетичних часток відоме давно [63]. Уперше цей ефект спостерігав Гроув у 1853 р. Протягом довгого часу цей процес вважався небажаним, оскільки призводив до руйнування катодів. Інтерес до вивчення цього явища обумовлений можливістю використання ефекту поверхневого видалення шару, що є актуальним для різних галузей науки і техніки. Серед сучасних методів обробки матеріалів квантова технологія займає визначне місце – керовані пучки часток дозволяють формувати поверхні заданого рельєфу (іонна обробка) [63–65].

Іон, що падає, потрапляє у приповерхневий шар мішені і стикається з її атомом, викликаючи його зміщення. Як правило, цей зміщений атом

розпилюється не сам, викликає вторинні зміщення, стикаючись із сусідніми атомами. Ці вторинні зміщені атоми мають можливість розсіятися з поверхні з енергією, достатньою для подолання сил поверхневого зв'язку. Таким чином, розпилення є процесом багаторазових зіткнень, що містить каскад рухомих атомів мішені. Цей каскад може займати значну область усередині мішені, але для процесу розпилення викликають інтерес перетини атомів з поверхнею мішені [66].

Типова крива залежності коефіцієнта розпилення S від енергії частки E , що падає на мішень, утворюється при бомбардуванні іонами аргону зразка із міді [63]. Спочатку коефіцієнт розпилення збільшується із зростанням енергії іона, а потім зростання S сповільнюється. В області 10–100 кеВ S приблизно постійний і при подальшому зростанні енергії S починає зменшуватися.

Теоретичні та експериментальні дослідження багатьох авторів показали, що енергія іонів пучка не повинна перевищувати 500 еВ, оскільки при вищих енергіях спостерігається процес розігрівання деталі і появи радіаційних дефектів у поверхневому шарі.

Зміну мікрорельєфу поверхні називають іонним поліруванням. Виявилось, що під дією іонного бомбардування шорсткість шліфованої поверхні знижується. Проте, після досягнення певного значення, стабілізується, і подальша обробка не дає істотних змін якості поверхні. Отримати поверхню з параметрами полірованої шляхом бомбардування шліфованої не вдається.

Видалення дефектного шару методом іонної обробки дозволяє отримувати поверхні, наближені за складом, структурою і властивостями до матеріалу об'єму. Іонне бомбардування полірованих поверхонь скла з середньою висотою мікронерівностей 5–10 нм, при видаленні поверхневого шару до 20 мкм, не призвело до зростання висоти мікронерівностей [63, 64, 66].

У той же час іонне бомбардування створює у поверхневому шарі так званий “змінений” шар. Для різних матеріалів можна підібрати такий режим обробки, при якому глибина зміненого шару буде мінімальною. Створення таких практично бездефектних поверхонь потрібне при виготовленні елементів

силової оптики, інтегральної оптики, при дослідженні поверхонь твердих тіл оптичними методами і для цілого ряду інших застосувань.

Бомбардування поверхні твердого тіла іонами може супроводжуватися дисоціацією хімічних сполук. Порівняно нестійкі оксиди в умовах бомбардування втрачають кисень. При обробці скла із вмістом свинцю [66] у поверхневому шарі відбувається дисоціація оксиду свинцю, що призводить до появи електричної провідності скла, підвищення показника заломлення з 1,48 до 1,73.

Застосовуються потужні іонні пучки зі щільністю потоку енергії від 1 до 100 Дж·см⁻²·имп⁻¹ (сотні кеВ наносекундної і мікросекундної тривалості) [67]. Іонні пучки здатні створити у приповерхневих шарах металів надшвидкий нагрів і надшвидке охолодження ($\Delta T/\Delta t \sim 10^8\text{--}10^{11}$ К/с). Градієнт температур при цьому на поверхні і в приповерхневих шарах мішені може складати 109 К/м. При мінімальному тепловідводі це призводить до унікальних змін структури і властивостей оброблюваних матеріалів. Так, наприклад, за допомогою створеної в Японії технології ІВЕ (*Ion Beam Evaporation*) можна формувати аморфні і кристалічні шари із заданою структурою. Потужні іонні пучки здатні змінювати трибологічні характеристики матеріалів.

Після тривалого опромінення низькоенергетичними нейтронами (енергія ~ 1 меВ, потік $\sim 7 \cdot 10^{11}$ нейтронів/(см²·с), час ~ 12 годин) аморфного сплаву Fe₇₀Cr₁₅V₁₅ зменшилися показники заломлення n та поглинання k . Спектральні залежності дійсної ε_1 та уявної ε_2 частин комплексної діелектричної проникності стали відмінними від друдеподібних [68]. Зміна оптичних властивостей у цьому випадку пояснюється релаксацією (зменшенням внутрішніх напружень). Відомі наукові результати [69], які вказують на те, що оптичні властивості поверхні після експонування іонами змінюються за рахунок зміни її електронної структури.

Поверхня мішені після іонного бомбардування змінює як свою структуру, так і склад. Іонне бомбардування може призводити до розупорядкування поверхневого шару шляхом його аморфізації.

2 МЕТОДОЛОГІЯ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Зразки та обладнання для дослідження аморфних сплавів

У роботі досліджувалися такі зразки аморфних сплавів: $\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$, $\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{50}\text{B}_{10}$, $\text{Ni}_{85}\text{C}_{15}$, $\text{Fe}_{80}\text{DM}_5\text{B}_{15}$ (DM = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni), $\text{Fe}_{78-x}\text{Ni}_x\text{Si}_9\text{B}_{13}$ ($x = 0, 1, 4, 8, 16, 21$ at. %).

Зразки $\text{Ni}_{85}\text{C}_{15}$ виготовлені методом плазмового напилення, зразки $\text{Fe}_{78-x}\text{Ni}_x\text{Si}_9\text{B}_{13}$, $\text{Fe}_{80}\text{DM}_5\text{B}_{15}$, $\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$, $\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{50}\text{B}_{10}$ – методом спінінгування розплаву (надшвидке гартування) із швидкістю охолодження $V = 10^6$ K/с. Останній метод отримання АМС характеризується різним станом боків стрічки: контактної з диском (внутрішньої) – тією, що контактувала з охолоджувачем у процесі виготовлення, та безконтактною (зовнішньою) – тією, що залишалася вільною у процесі гартування розплаву. Контроль ступеня аморфності зразків здійснювався на дифрактометрі ДРОН-3.

Для отримання дзеркальної поверхні зразків аморфного сплаву застосовувалося механічне полірування з використанням пасти АСМ 1/0 НВМ ГОСТ 25593-83, яку рекомендовано використовувати для полірування і доводки зразків до $R_a = 20\text{--}250$ нм [70]. Оптичні вимірювання виконувалися (якщо не вимагали спеціальні умови досліджень) тільки на тій поверхні зразка, яка не контактувала у процесі виготовлення з охолоджувальним диском.

Багатокомпонентні сплави були представлені у вигляді стрічок, товщиною 40 мкм та шириною 2 см. Ширина стрічок з $\text{Fe}_{80}\text{DM}_5\text{B}_{15}$ дорівнювала 1–2 мм. Для збільшення площі відбивальної поверхні зразків стрічки однакового сплаву довжиною 2 см щільно розміщувалися на залізній підкладці шириною 1–2 см за допомогою контактної спаювання.

Структурна релаксація і кристалізація аморфних сплавів досягалися ізотермічним відпалюванням у вакуумі, $p \approx 1,33 \cdot 10^{-4}$ Па. Після відпалювання зразки додатково полірувалися для видалення забруднень і порушеного поверхневого шару, які утворилися при високотемпературному відпалюванні.

Пластична деформація зразків $\text{Ni}_{85}\text{C}_{15}$ здійснювалась шляхом холодного

плющення їх між двома валами при відносному стисненні за товщиною на 20–30 %.

Температура кристалізації, що вимірювалася методом дилатометрії, для аморфних сплавів $Fe_{78-x}Ni_xSi_9B_{13}$, $Fe_{80}DM_5B_{15}$ була взята за паспортними даними зразків.

Шорсткість поверхні, оксиди і забруднення впливають на отримані еліпсометричним методом дисперсійні залежності оптичних характеристик. Для очищення поверхні зразків використовувалося також розпилювання поверхневого шару іонами інертних газів. Бомбардуючі іони починають розпилювати поверхню металу, коли їх кінетична енергія перевищує деяке порогове значення ($\approx 20\text{--}50$ еВ). Іони з більшою енергією модифікують поверхневий шар (імплантація іонів у глиб зразка, порушення ближнього порядку в атомній структурі, зміна компонентного складу сплавів). Найбільш оптимальним методом очищення поверхні для оптичних вимірювань є бомбардування іонами інертного газу в аномально жевріючому розряді. Зразки для виконаних у роботі досліджень бомбардувалися іонами спектрально чистого аргону, з енергією декілька 10–20 еВ. Використовувалися такі режими: *A* – час бомбардування 1 хв; *B* – 3 хв; *C* – 5 хв.

Оптичні константи для вихідних сплавів були виміряні спектроеліпсометричним методом Бітті – Кона. У спектральному інтервалі 0,50–5,0 еВ використовувалося обладнання, виготовлене на основі подвійного монохроматора ДМР–4 зі змінними кварцовими та скляними призми; в області 0,12–0,60 еВ – зібране на основі інфрачервоного спектрометра зі змінними призми із скла Ф–І, LiF, NaCl.

В якості джерела світла у першому устаткуванні були використані галогенова лампа КИМ–100 та дейтерієво-неонова газорозрядна лампа ДНУ–170, що живилися стабілізованим джерелом світла. В якості поляризатора та аналізатора були застосовані поляризаційні призми Глана, приймачів випромінювання – фотоелектронні помножувачі ФЭУ–39А, ФЭУ–62, фотоопір

ФМ–3А, кожний з яких відповідно використовувався в області найбільшої спектральної чутливості: 240–600; 550–1000; 1200–2500 нм.

Джерелом світла в другому устаткуванні був сіліт, що живився джерелом напруги, який входив до складу спектрометра ИКС–12. В якості поляризаторів в цьому обладнанні були використані ґратки-поляризатори на поліетиленовій та фторопластових підкладках з числом штрихів 1200 та 2400 на 1 мм відповідно.

У спектральному інтервалі 0,50–5,0 еВ вимірювання були проведені в атмосфері аргону відразу після іонного бомбардування зразків; в діапазоні 0,12–0,60 еВ вимірювання були виконані в повітрі.

2.2 Оптичні методи дослідження поверхневих властивостей

Особливе місце у вивченні поверхневих властивостей структурно і хімічно неоднорідних об'єктів займають оптичні методи [71–73], які характеризуються безконтактністю і високою чутливістю [74–76]. До них належить спектроеліпсометричний метод Бітті – Кона, що дозволяє отримувати дисперсійні залежності оптичних параметрів досліджуваних зразків та пов'язати їх із фізичними властивостями аморфних сплавів [77–95].

Як відомо, еліпсометрія – це оптичний метод, який вимірює і інтерпретує зміни стану поляризованого світла при відбитті його від поверхні [74, 82, 83]. Перевагою даного методу є його безконтактність: він дозволяє неруйнівним чином досліджувати об'ємні матеріали та тонкі плівки, у реальному часі вимірювати та контролювати багат шарові плівкові структури, поверхні під час їх виготовлення [84–88].

Спектральна еліпсометрія (СЕ) відзначається високою чутливістю до поверхневих шарів, товщиною меншою за 1 нм [78]. СЕ дає змогу визначати товщину та оптичні параметри, встановлювати зв'язки між оптичними та фізичними характеристиками діелектриків, напівпровідників, металевих тонких плівок [89–94].

У рамках одношарової моделі функціональний зв'язок еліпсометричних параметрів з параметрами досліджуваної системи виражається рівнянням Друде [95]

$$\rho = \operatorname{tg} \psi e^{i\Delta} = \frac{(r_{01p} + r_{12p} e^{-2i\beta})(1 + r_{01s} r_{12s} e^{-2i\beta})}{(r_{01s} + r_{12s} e^{-2i\beta})(1 + r_{01p} r_{12p} e^{-2i\beta})}, \quad (2.1)$$

де r_{01p} , r_{12p} – коефіцієнти відбивання Френеля для p -компоненти електричного поля, що відносяться до меж розділення повітряного середовища і плівки, плівки і підкладки відповідно;

r_{01s} , r_{12s} – коефіцієнти відбивання Френеля для s -компоненти електричного поля, що відносяться до меж розділення повітряного середовища і плівки, плівки і підкладки відповідно;

β – фазова товщина плівки.

Коефіцієнти Френеля можна подати через значення комплексних показників заломлення середовищ і кутів падіння [95]

$$r_{01s} = \frac{N_0 \cos \varphi_0 - N_1 \cos \varphi_1}{N_0 \cos \varphi_0 + N_1 \cos \varphi_1},$$

$$r_{12s} = \frac{N_1 \cos \varphi_1 - N_2 \cos \varphi_2}{N_1 \cos \varphi_1 + N_2 \cos \varphi_2},$$

$$r_{01p} = \frac{N_1 \cos \varphi_0 - N_0 \cos \varphi_1}{N_1 \cos \varphi_0 + N_0 \cos \varphi_1},$$

$$r_{12p} = \frac{N_2 \cos \varphi_1 - N_1 \cos \varphi_2}{N_2 \cos \varphi_1 + N_1 \cos \varphi_2},$$

де φ_0 – кут падіння світла на зразок;

$\varphi_{1,2}$ – комплексні кути падіння світла на межі розділення “оточуючого середовище – плівка” і “плівка – підкладка” відповідно.

Враховуючи, що вираз $N = \sqrt{\varepsilon\mu}$ є комплексна величина, яка визначається як $\sqrt{\varepsilon\mu} = n - ik$, комплексні показники заломлення для оточуючого середовища, плівки і підкладки [74]

$$N_0 = n_0 - ik_0,$$

$$N_1 = n_1 - ik_1,$$

$$N_2 = n_2 - ik_2.$$

Помилки спектроеліпсометричних вимірювань обумовлені групою факторів, пов'язаних із конструкцією устаткування в цілому та окремих його частин, а також з якістю досліджуваної поверхні. З урахування усіх груп помилок похибка визначення оптичних констант в експерименті для першого устаткування складала не більше 3 %, для другого – не більше 10 %.

ОЗЕ базується на основному рівнянні еліпсометрії

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} = \operatorname{tg} \psi e^{i\Delta}, \quad (2.2)$$

де R_p , R_s – комплексні коефіцієнти відбиття p -, s -компонент поляризованого світла відповідно;

ψ – азимут відновленої лінійної поляризації;

Δ – зсув фаз між ортогональними компонентами вектора поляризації.

Алгоритм розв'язування оберненої задачі еліпсометрії, який дозволяє визначити параметри оптичної системи (такі як показники заломлення поверхневого шару n_1 і підкладки n_2 ; показники поглинання поверхневого шару k_1 і підкладки k_2 ; оптичну товщину d поверхневого шару), полягає у пошуку такого елемента, із множини заздалегідь обмеженого підкласу можливих розв'язків, на якому відхил цільової функції F досягає свого мінімального значення [83]

$$F = \sum_{i=1}^M \left[\left(\Delta_i^{розр} - \Delta_i^{експ} \right)^2 + \left(\psi_i^{розр} - \psi_i^{експ} \right)^2 \right] \rightarrow \min, \quad (2.3)$$

де $\Delta^{розр}$, $\psi^{розр}$ – розраховані на основі заданої моделі еліпсометричні параметри;

$\Delta^{експ}$, $\psi^{експ}$ – виміряні експериментально еліпсометричні параметри;

i – кількість імерсійних або багатокуткових вимірювань.

Це найбільш поширена цільова функція. Для визначення експериментальних значень поляризаційних кутів $\Delta^{експ}$ і $\psi^{експ}$ використовується спекроеліпсометричний метод Бітті – Кона, який належить до ненульових методів і базується на аналізі інтенсивності світла, що пройшло через систему “поляризатор – зразок – аналізатор” (рис. 2.1). У разі вимірювань при положеннях аналізатора $\gamma_A = 0^\circ$; 45° ; 90° і при фіксованому положенні поляризатора $\gamma_P = 45^\circ$ маємо три значення інтенсивності світла I_0 , I_{45} , I_{90} , які подаються таким чином [19]:

$$I_0 = (I_0^1 R \cos^2 \psi) / 2,$$

$$I_{45} = (I_0^1 R (1 + \sin 2\psi \cos \Delta)) / 4,$$

$$I_{90} = (I_0^1 R \sin^2 \psi) / 2,$$

де I_0^1 – інтенсивність світла після проходження через монохроматор;

$R = (r_p^2 + r_s^2) / 2$, r_p, r_s – френелівські коефіцієнти відбивання для межі поділу “повітря – зразок”.

Звідки можна отримати формули для визначення азимута відновленої лінійної поляризації

$$\psi^{експ} = \arctg \left(\sqrt{\frac{I_{90}}{I_0}} \right)$$

і зсув фаз між p -, s -компонентами еліптично поляризованого світла

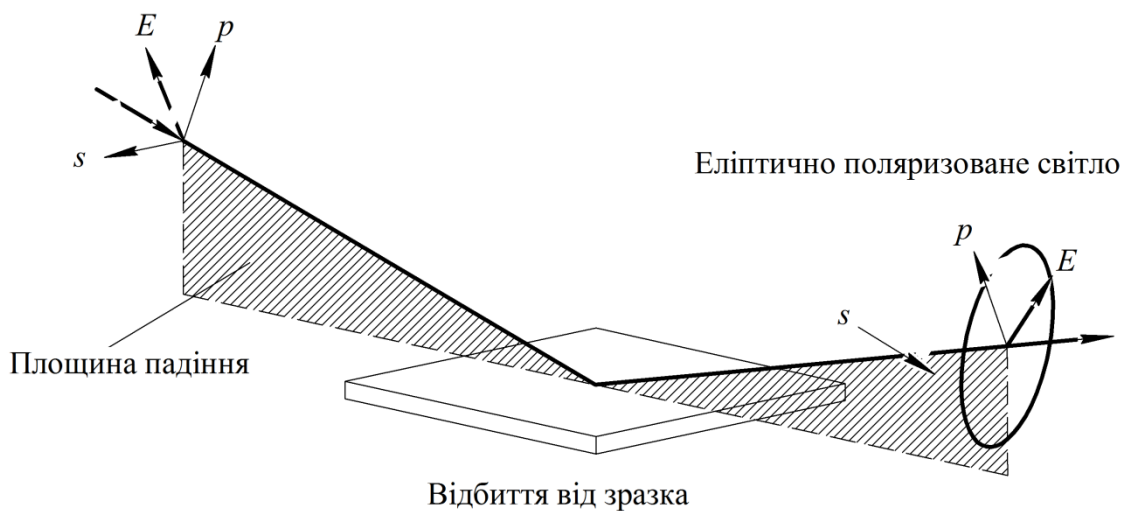
$$\Delta^{експ} = \arccos\left(\frac{2I_{45} - I_0 - I_{90}}{2\sqrt{I_0 I_{90}}}\right).$$

Розрахункові значення поляризаційних кутів $\Delta^{розр}$, $\psi^{розр}$ обчислюються із співвідношень

$$\Delta^{розр} = \arctg\left(\frac{\text{Im } \rho}{\text{Re } \rho}\right); \psi^{розр} = \arctg\left(\frac{\text{Re } \rho}{\cos \Delta}\right),$$

де ρ – відносний коефіцієнт відбиття, що описується основним рівнянням еліпсометрії.

Лінійно поляризоване світло



Риунок 2.1 – Геометрія еліпсометричних вимірювань [89]

Також може бути використана така цільова функція [95]

$$\Phi = \sum_{i=1}^N \left[\left(\rho_i^{експ} - \rho_i^{розр} \right) \overline{\left(\rho_i^{експ} - \rho_i^{розр} \right)} \right], \quad (2.4)$$

$$\text{де } \rho_i^{\text{експ}} = \text{tg} \psi_i^{\text{експ}} e^{i\Delta_i^{\text{експ}}}, \rho_i^{\text{розн}} = \text{tg} \psi_i^{\text{розн}} e^{i\Delta_i^{\text{розн}}}.$$

Обернену задачу, як правило, розв'язують методом покрокової мінімізації цільової функції. Математичні труднощі полягають у виборі нульового наближення досить близько до реального розв'язку, фільтрації помилкових мінімумів функціонала, а також у виборі відповідного критерію зупинки при наближенні до абсолютного мінімуму [18].

Алгоритм розрахунку з використанням цільової функції (2.3) наведений на рис. 2.2.

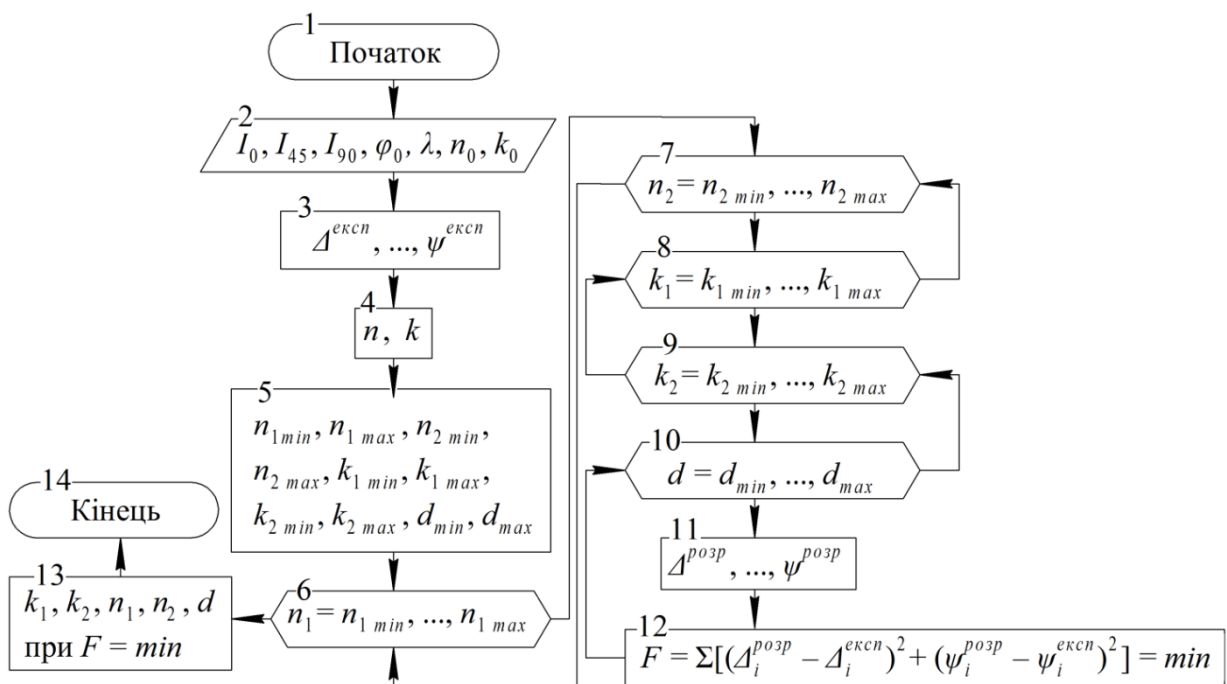


Рисунок 2.2 – Алгоритм розрахунку оптичних характеристик відбивальної системи

3 МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ВЗАЄМОДІЇ СВІТЛА З ПОВЕРХНЯМИ ДОСЛІДЖУВАНИХ ЗРАЗКІВ

Основною моделлю проведених досліджень аморфних сплавів є двошарова модель відбивальної системи “ізоотропна плівка – ізоотропна підкладка”. Поверхня АМС характеризується оптичною товщиною поверхневого шару d (рис. 3.1). Фізичний зміст останньої величини полягає у тому, що її значення визначає такий шар, для якого оптичні властивості істотно

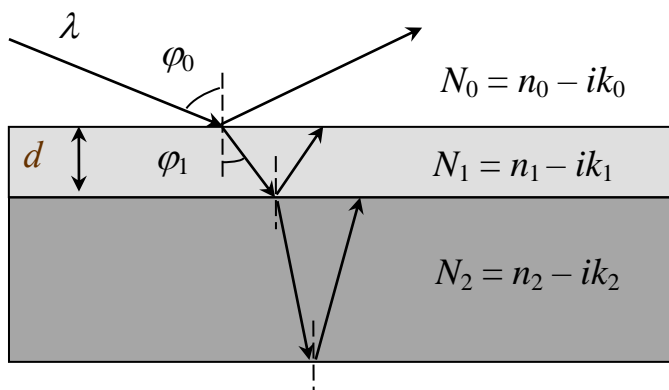


Рисунок 3.1 – Модель відбивальної системи

відрізняються від властивостей усього матеріалу в цілому [96, 63]. Оптичні параметри плівки позначаються індексом 1, а підкладки – 2. Для визначення оптичних параметрів відбивальної моделі за встановленими експериментально ψ і Δ необхідно розв’язати

обернену задачу.

Відомо, що обернена задача еліпсометрії належить до класу некоректно поставлених задач [97, 98], що, у свою чергу, обумовлює її чутливість до вибору початкового наближення. Для його знаходження використовується модель “напівнескінченного середовища” [82]

$$n^2 - k^2 = \sin^2 \varphi_0 \left(1 + \operatorname{tg}^2 \varphi_0 \frac{\cos^2 2\psi - \sin^2 2\psi \sin^2 \Delta}{(1 + \sin 2\psi \cos \Delta)^2} \right),$$

$$2nk = \sin^2 \varphi_0 \operatorname{tg}^2 \varphi_0 \frac{\sin 4\psi \sin \Delta}{(1 + \sin 2\psi \cos \Delta)^2},$$

де n – ефективне значення показника заломлення всієї системи;

k – ефективне значення показника поглинання системи;

φ_0 – кут падіння світла на поверхню досліджуваного зразка.

Позначимо

$$a = \operatorname{tg}^2 \varphi_0 (\cos^2 2\psi - \sin^2 2\psi \sin^2 \Delta);$$

$$b = 1 + \sin 2\psi \cos \Delta;$$

$$A = \sin^2 \varphi_0 \left(1 + \frac{a}{b^2} \right);$$

$$B = \frac{\sin^2 \varphi_0 \operatorname{tg}^2 \varphi_0 \sin 4\psi \sin \Delta}{b^2}.$$

Тоді $n = \frac{B}{2k}$; $k^2 = \frac{B^2}{4k^2} - A$.

Останній вираз перепишемо як рівняння з невідомим в 4 ступені

$$k^4 + Ak^2 - \frac{B^2}{4} = 0.$$

Нехай $k^2 = x$, отже маємо рівняння $x^2 + Ax - \frac{B^2}{4} = 0$.

Корені цього квадратного рівняння

$$x_{1,2} = \frac{1}{2} \left(-A \pm \sqrt{A^2 + B^2} \right), \text{ звідки } k_{1,2} = \pm \frac{\sqrt{-A \pm \sqrt{A^2 + B^2}}}{\sqrt{2}}.$$

Показник поглинання набуває значень $k \geq 0$. Враховуючи, що значення k є дійсним числом, під коренем може утворитися позитивна величина тільки при позитивному значенні $\sqrt{A^2 + B^2}$. Всі ці умови виконуються. Насправді, $A > 0$ і $B > 0$, тому $\sqrt{A^2 + B^2} > 0$ і $\left| \sqrt{A^2 + B^2} \right| > |A|$. З чотирьох можливих значень k цим вимогам відповідає такий вираз:

$$k = \frac{\sqrt{\sqrt{A^2 + B^2} - A}}{\sqrt{2}}.$$

Межі області визначення шуканих оптичних параметрів (n_1, k_1, n_2, k_2) встановлені як ± 1 відносно відповідних ефективних значень системи:

$$(n_{1\max, \min}; n_{2\max, \min}) = n \pm 1; (k_{1\max, \min}; k_{2\max, \min}) = k \pm 1. \quad (3.1)$$

Оптична товщина поверхневого шару обмежена $d \leq 100$ нм. При розв'язанні ОЗЕ оптимізаційним методом показники заломлення $n_{1,2}$ і поглинання $k_{1,2}$ циклічно змінюються з кроком 0,1, а оптичній товщині поверхневого шару задаються дискретні значення з кроком 1 нм. Проте, якщо при визначених за формулами (3.1) мінімальні значення цих параметрів будуть такі, що $k_{1,2} < 0$ і $n_{1,2} < 1$, то втрачається їх фізичний зміст. Тому, у разі розрахункового значення $(n_{1\min}; n_{2\min}) < 1$ приймаємо $(n_{1\min}; n_{2\min}) = 1$, а при встановленому розрахунками $(k_{1\min}; k_{2\min}) < 0$ приймаємо $(k_{1\min}; k_{2\min}) = 0$.

При взаємодії електромагнітної хвилі з електричним полем електронів поверхні зразка повна зміна вектора вільної енергії негативна [99]

$$d\bar{F} = -\int d\varepsilon \frac{\bar{E}^2}{8\pi} dV,$$

де ε – діелектрична проникність;

\bar{E} – вектор напруженості;

V – об'єм.

Тому повна вільна енергія фотона при взаємодії з аморфним зразком зменшується.

Якщо вважати, що електричне поле зразка однорідне, то

$$dF \approx -\frac{1}{2} \bar{P} \cdot \bar{E},$$

де $\bar{P} = \chi \bar{E}$ – вектор поляризації ($\chi = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi}$ – коефіцієнт поляризації).

Тоді

$$d\bar{F} = -\frac{\varepsilon - 1}{8\pi} \bar{E}^2. \quad (3.2)$$

З цього виразу випливає, що зміна вільної енергії буде негативною величиною тільки за умови $\varepsilon > 1$.

Розглянемо відбивання і заломлення монохроматичної плоскої хвилі на межі розділення між двома середовищами. Вісь z спрямована вглиб другого середовища і співпадає з нормаллю до її поверхні (рис. 3.2). Вважаємо, що

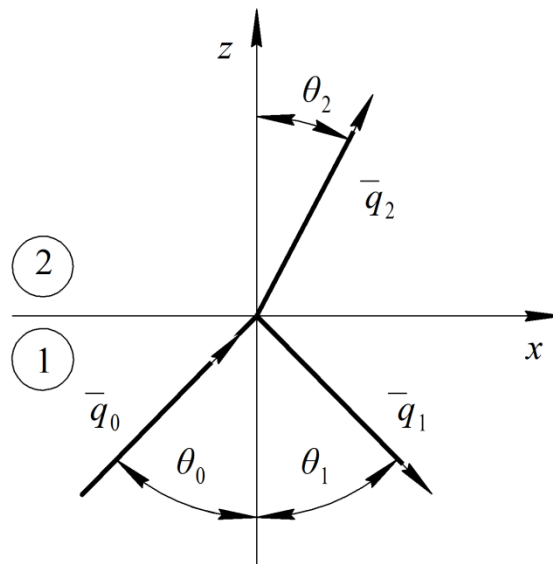


Рисунок 3.2 – Відбивання та заломлення променя світла

властивості матеріалів в площині xu (поверхня поділу середовищ) повністю однорідні. Тому компоненти \bar{q}_x і \bar{q}_y хвильових векторів для падаючої, відбитої і заломленої хвиль однакові. Отже, їх модулі рівні

$$q_{0x} = q_{1x} = q_{2x},$$

де 0, 1, 2 – індекси для падаючого, відбитого і заломленого променів світла.

Модулі компонент відбитого і заломленого векторів у напрямі осі z такі [99]:

$$q_{1z} = -q_{0z} = -\frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon_1} \cos \theta_0;$$

$$q_{2z} = \sqrt{q_2^2 - q_{2x}^2}; \quad q_2^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_2; \quad q_{2x}^2 = q_{0x}^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_1 \sin^2 \theta_0; \quad q_{2z} = \sqrt{\frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_2 - \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_1 \sin^2 \theta_0};$$

$$q_{2z} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon_2 - \varepsilon_1 \sin^2 \theta_0},$$

де ω – кругова частота;

c – швидкість світла.

Якщо вектор \bar{q}_0 дійсний, то дійсний і вектор \bar{q}_1 . Величина q_{2z} у поглинаючому середовищі комплексна і, у зв'язку з тим, що заломлена хвиля затухає вглиб другого середовища [99], маємо

$$\text{Im} q_{2z} > 0. \quad (3.3)$$

Комплексний показник заломлення $N_2 = \sqrt{\varepsilon_2}$, а модуль заломленого вектора пучка світла $q_2 = \frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon_2}$. Тоді $q_2 \frac{c}{\omega} = N_2$, з чого виходить, що уявні частини цих комплексних величин приймають знак (\pm) у суворій відповідності один до одного, оскільки відрізняються тільки величиною дійсного множника ω/c .

Величина β , що входить до показника степені виразу (1.1), або фазова товщина плівки, є комплексною величиною і визначається таким чином [95]:

$$\beta = \operatorname{Re} \beta \pm \operatorname{Im} \beta, \quad (3.4)$$

$$\text{де } \operatorname{Re} \beta = \frac{\pi d \sqrt{2}}{\lambda} \sqrt{\sqrt{m^2 + u^2} + m^2}; \quad \operatorname{Im} \beta = \frac{\pi d \sqrt{2}}{\lambda} \sqrt{\sqrt{m^2 + u^2} - m^2}; \quad u = 2n_1 k_1;$$

$$m = n_1^2 - k_1^2 - n_0^2 \sin^2 \varphi_0.$$

У зв'язку з тим, що при взаємодії світлової хвилі з поверхнею аморфного сплаву її енергія зменшується (3.2), уявна частина вектора заломленої хвилі углиб зразка величина позитивна (3.3), тому і вираз (3.4) запишеться як

$$\beta = \operatorname{Re} \beta + \operatorname{Im} \beta.$$

На основі вище зазначеного моделювання оптичних властивостей аморфного сплаву $\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ після спектроеліпсометричних вимірювань (довжина хвилі падаючого світла $\lambda = 700$ нм, кут падіння світла $\varphi_0 = 72^\circ$, інтенсивності світла $I_0 = 149$ Вт/м², $I_{45} = 224$ Вт/м², $I_{90} = 536$ Вт/м²) дозволило отримати наступні його оптичні характеристики: $n_1 = 2,395$; $k_1 = 4,067$; $d = 51$ нм; $n_2 = 3,295$; $k_2 = 2,267$. При цьому значення функції помилки становило $F = 2,848 \cdot 10^{-9}$. Проте цей результат неоднозначний і для складання остаточного уявлення про оптичні властивості досліджуваної системи необхідно отримати додаткові відомості про фізичну модель процесу. Так, графіки залежностей $F(k_1, n_1)$ $F(k_2, n_2)$ показують (рис. 3.3, 3.4), що функція помилки не є гладкою, має безліч екстремальних значень. Проте, у межах множини розрахованих оптичних показників поверхневого шару і підкладки, її значення розташовуються на поверхні, близькій до площини. Це, з одного боку, може внести помилку до значень оптичних показників, оскільки незначні зміни

значення функції помилки можуть привести до істотних відмінностей результату. З іншого боку (рис. 3.5), у функції помилки в межах розрахованих значень оптичних показників при достатньому збільшенні все-таки вирізняється чіткий мінімум, що дозволяє припустити принципову можливість “точного” розв’язання оберненої задачі при зменшенні значення кроку у циклах програмної реалізації.

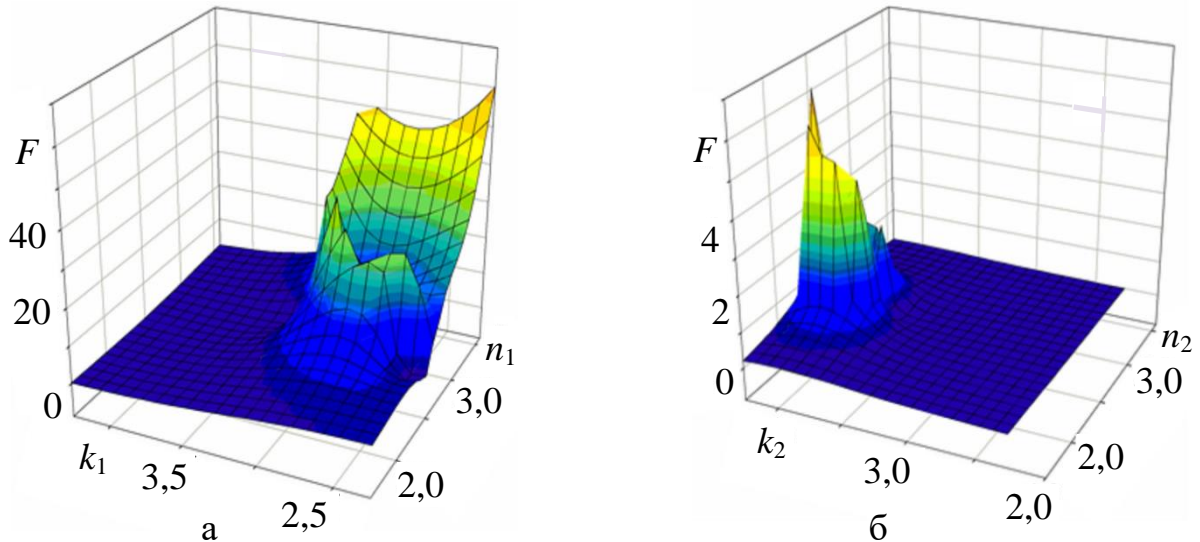


Рисунок 3.3 – Залежність функції помилки від оптичних характеристик поверхневого шару (а) та “підкладки” (б)

Розрахунок спектральних залежностей оптичних показників аморфного сплаву $\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{40}\text{V}_{20}$ за даними експериментальних вимірювань при використанні методу розв’язування ОЗЕ, як пошуку мінімального значення функції помилок F серед усіх набутих значень F в обмеженій області варійованих змінних (n_1, k_1, n_2, k_2, d), дає значний розкид значень (рис. 3.6, 3.8 а, б). В експерименті аналізуються контактна та безконтактна поверхні зразка. У цілому, можна відзначити збільшення оптичної товщини d оптичного шару і інших показників із збільшенням довжини хвилі λ падаючого світла.

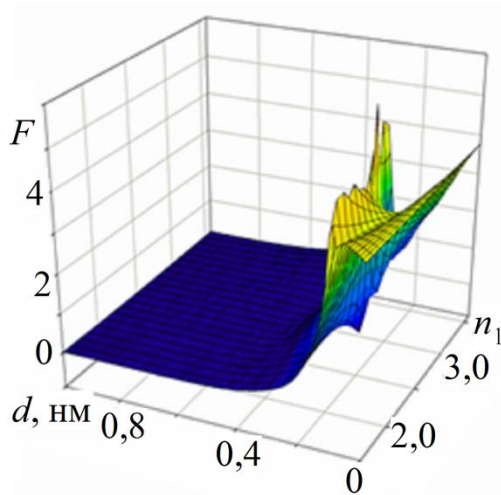


Рисунок 3.4 – Залежність функції помилки від оптичної товщини d та показника заломлення поверхневого шару n_1

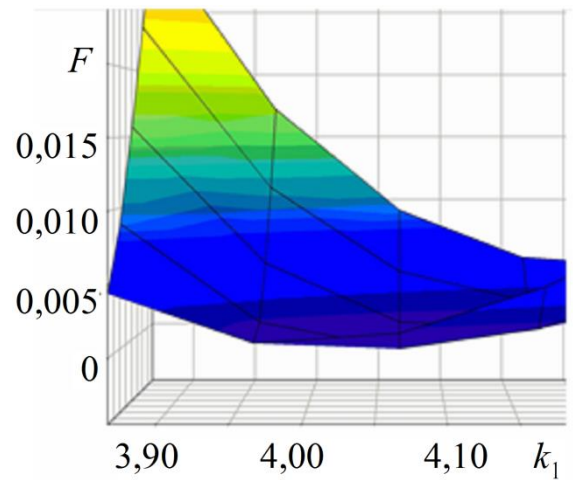


Рисунок 3.5 – Глобальний мінімум функції помилки в залежності від оптичних показників поверхневого шару

Вивчена взаємодія світлових хвиль з контактною та безконтактною поверхнями аморфного сплаву $\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ після їх полірування. Результати залежності оптичних параметрів на рис. 3.7, 3.8 в, г.

4 ДОСЯЖНА ТОЧНІСТЬ ВИЗНАЧЕННЯ ОПТИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ

4.1 Виділення гармонічних складових спектральних залежностей оптичних параметрів

Аналіз залежностей оптичних параметрів сплаву $\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ від довжини хвилі падаючого світла показує, що положення переважної більшості точок спектральних залежностей показника заломлення апроксимується трьома гармоніками.

Частини гармонік проведені через найочевидніше розміщені точки. Окреслені таким чином ділянки кривих 1, 2, 3 (рис. 4.1) інтерпольовані на решту точок. Виявилося, що всі розраховані точки задовільно наближені до утворених кривих. Ці самі криві гармонік перенесені на графіки інших експериментів (рис. 4.2) і скрізь спостерігається переважне потрапляння розрахункових точок спектральних залежностей на лінії гармонік.

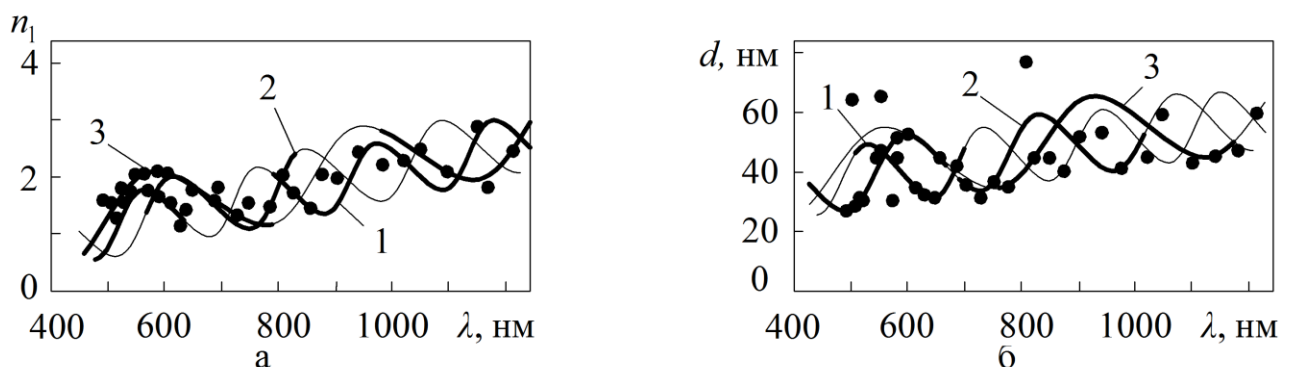


Рисунок 4.1 – Розміщення гармонік на розрахункових точках спектральних залежностей показника заломлення n_1 (а) і оптичної товщини d (б) поверхневого шару контактної поверхні аморфного сплаву $\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$

У зв'язку з цим можна припустити, що встановлене явище є наслідком деякої закономірності: кроки отриманих гармонік відповідають довжинам хвиль електромагнітних полів електронів на різних енергетичних підрівнях. Крива 1 відображає взаємодію світлової хвилі з $3d$ -елекtrонами, крива 2 – з $4s$ -елекtrонами, крива 3 – з $3p$ -елекtrонами. Розбіжність положення деяких точок зі встановленими гармоніками може бути пояснена похибкою

експериментів, імовірнісним значенням розрахункових точок, а також ймовірнісним розмежуванням енергетичних рівнів. Можливо також, що ці точки є наслідком взаємодії світлової хвилі з $2p$ -електронами бору, яких значно менше у порівнянні з електронами згаданих енергетичних рівнів нікелю і заліза (процентний вміст В в аморфному сплаві $\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ поступається Ni і Fe, а $2p$ -електрон у бору всього один) або з $3s$ -електронами нікелю і заліза.

Виявилось, що кроки гармонік і їх взаємне розташування при апроксимації спектральних залежностей всіх оптичних параметрів не змінюються. Це підтверджує їх хвильову природу та залежність від енергії електронів різних енергетичних підрівнів.

Аналіз встановлених закономірностей дозволяє зробити висновок, що у цьому інтервалі довжин хвиль середнє значення спектральної залежності кожного оптичного параметру аморфного сплаву $\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ знаходиться на середній лінії гармонік. При цьому спектральні залежності апроксимуються прямою лінією, а відхилення від неї (чи від середньої лінії гармонік) можна пояснити взаємодією фотонів з електромагнітним полем електронів різних енергетичних рівнів.

Середня лінія гармонік контактної поверхні на спектральних залежностях оптичної товщини d поверхневого шару проходить вище, ніж у безконтактної (рис. 4.1 б, 4.2 а). Полірування контактної та безконтактної поверхонь (рис. 4.2 в–е), а також бомбардування цих поверхонь іонами аргону (рис. 4.2 б) приводить до пониження середніх ліній гармонік.

Проведені дослідження виявили, що оптичні показники (n_1, k_1, n_2, k_2) вихідних поверхонь (контактної та безконтактної) характеризуються меншими значеннями для контактної поверхні відносно значень для безконтактної (рис. 4.3–4.6).

Після полірування контактних та безконтактних поверхонь спостерігалось збільшення значень показника заломлення n_1 та поглинання k_1 поверхневого шару (рис. 4.1 а, 4.3, 4.4).

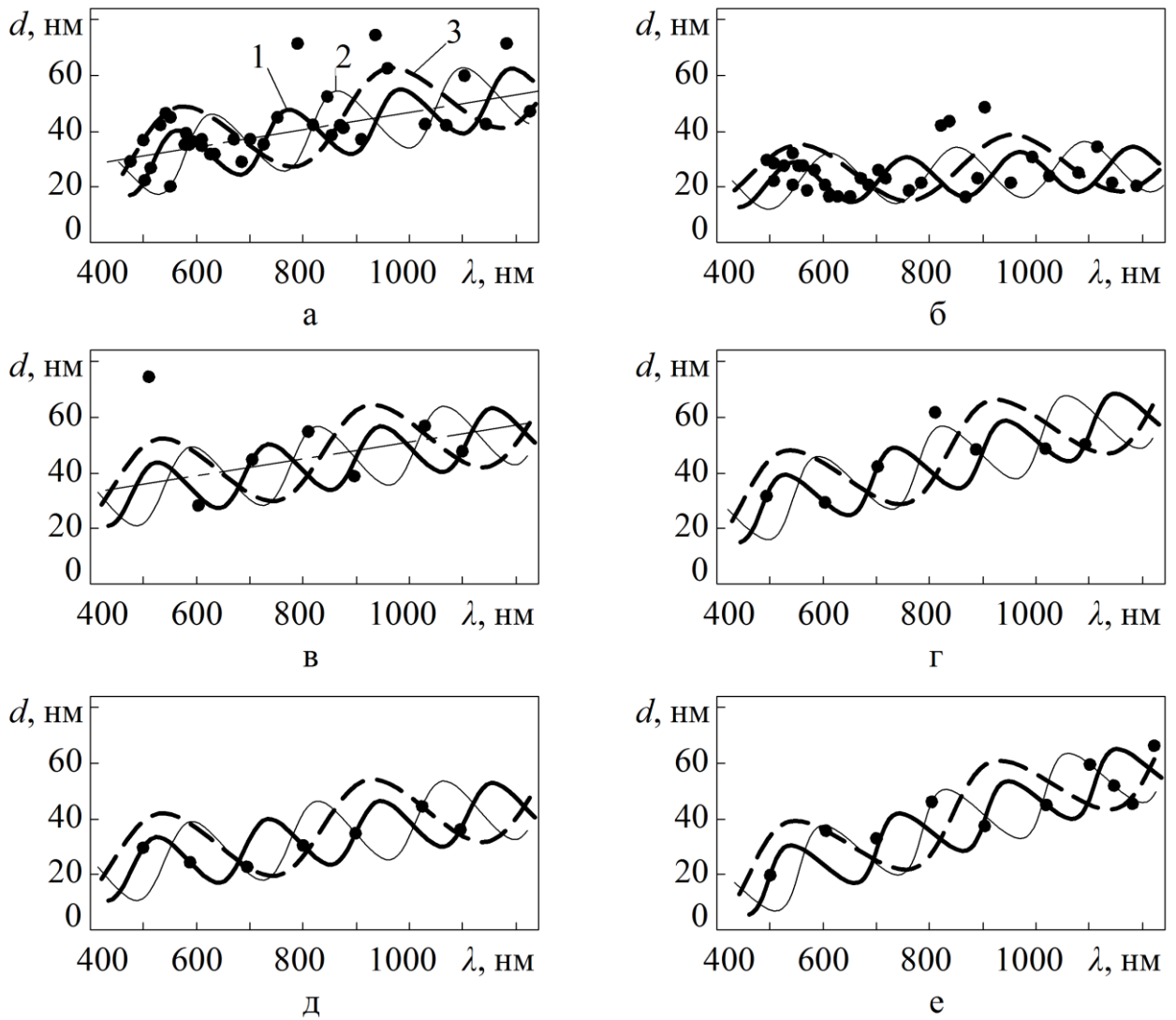


Рисунок 4.2 – Гармоніки на розрахункових точках спектральних залежностей оптичної товщини d безконтактної (а), бомбардованої (б), полірованих безконтактної (в) та контактної (г) в експерименті 1, полірованих безконтактної (д) та контактної (е) в експерименті 2 поверхонь стрічок аморфного сплаву $\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$

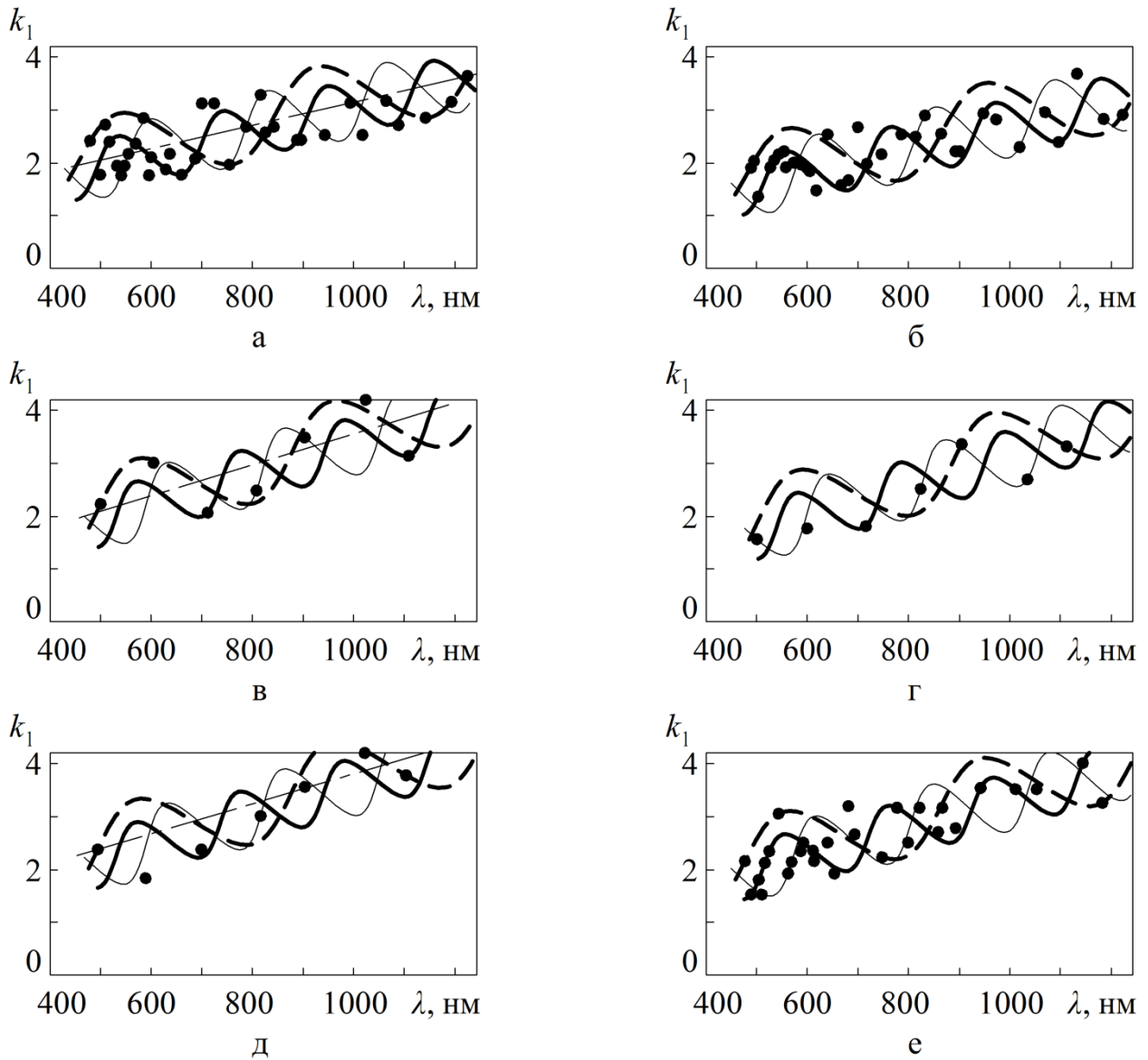


Рисунок 4.3 – Гармоніки на розрахункових точках спектральних залежностей показника поглинання k_1 поверхневого шару безконтактної (а), контактної (б), полірованих безконтактної (в) та контактної (г) в експерименті 1, полірованої безконтактної в експерименті 2 (д), бомбардованої (е) поверхонь стрічок аморфного сплаву $\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$

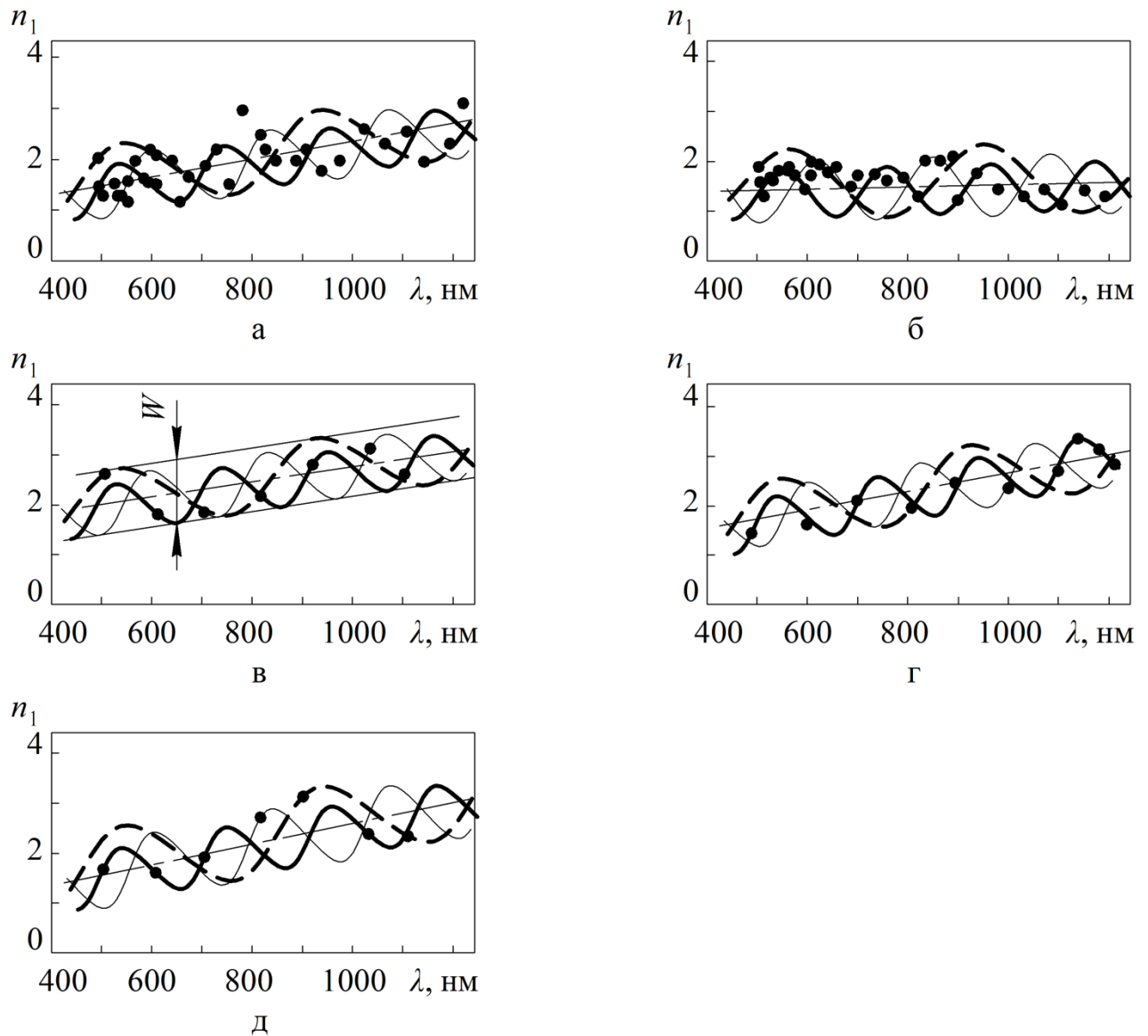


Рисунок 4.4 – Гармоніки на розрахункових точках спектральних залежностей показника заломлення n_1 поверхневого шару безконтактної (а), бомбардованої (б), полірованих безконтактної (в) та контактної (г) в експерименті 2, полірованої контактної (д) в експерименті 1 поверхонь стрічок аморфного сплаву $\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$

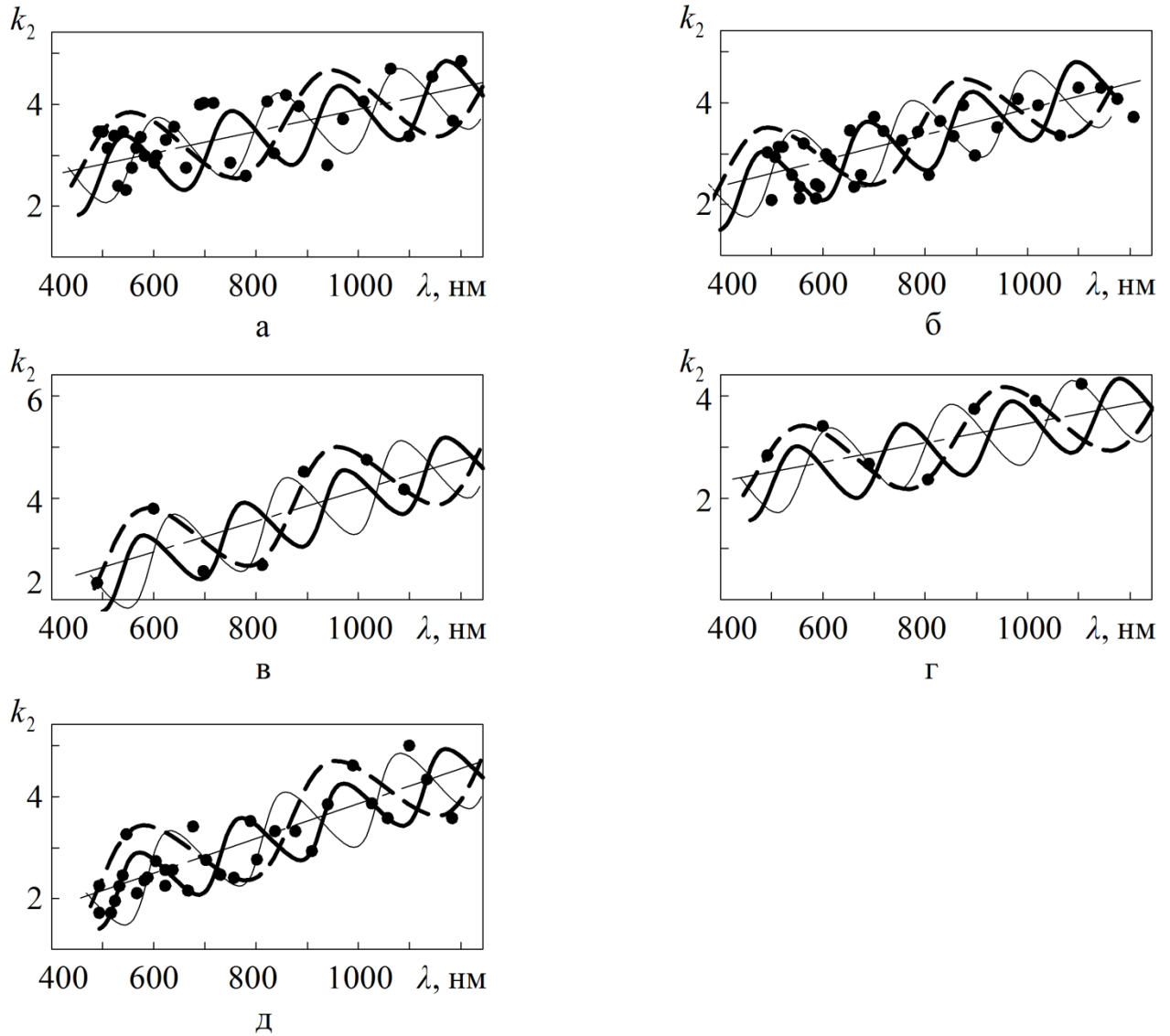


Рисунок 4.5 – Гармоніки на розрахункових точках спектральних залежностей показника поглинання k_2 “підкладки” безконтактної (а), контактної (б), полірованих безконтактної (в) та контактної (г) в експерименті 1, бомбардованої (д) поверхонь стрічок аморфного сплаву $\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$

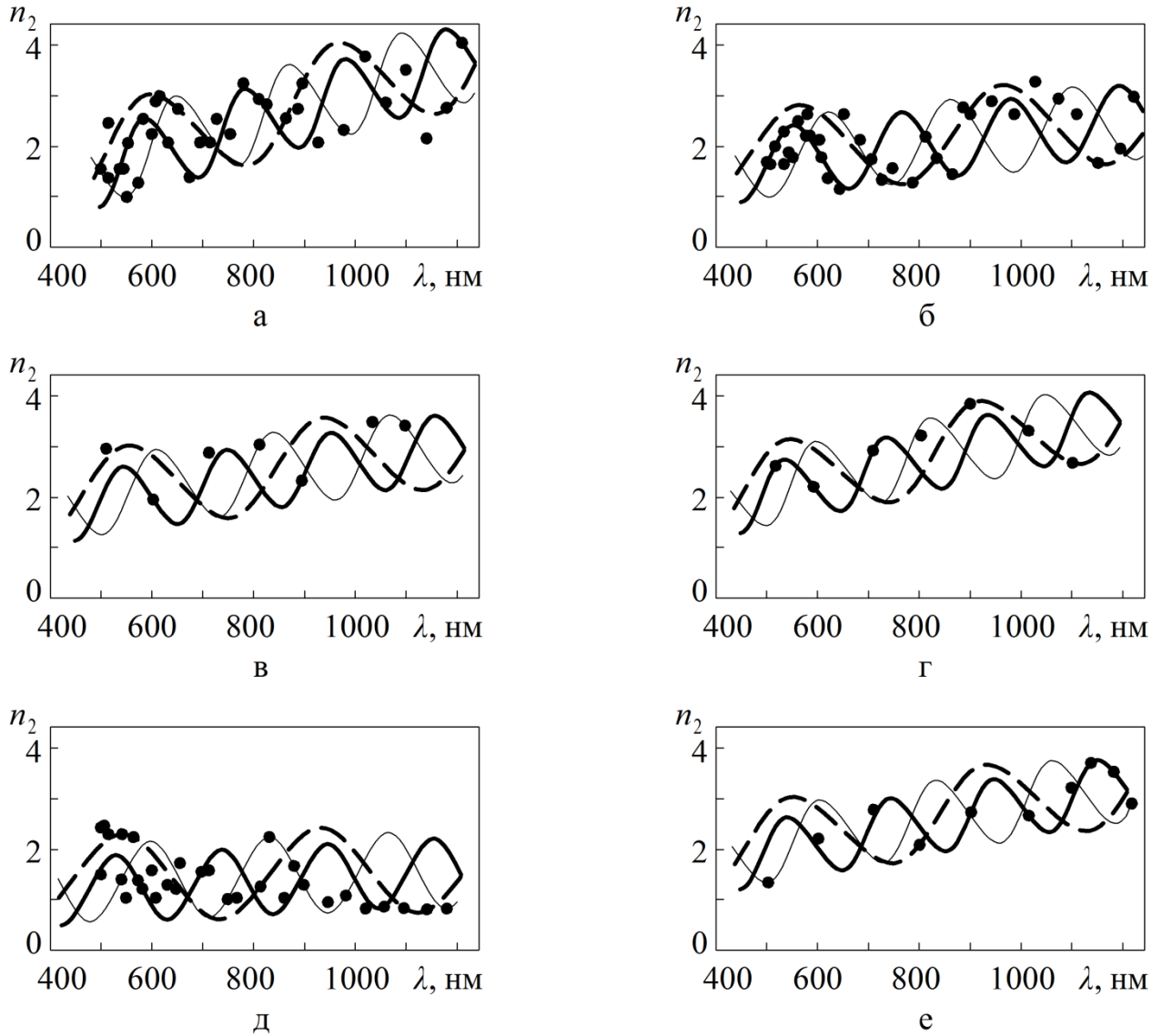


Рисунок 4.6 – Гармоніки на розрахункових точках спектральних залежностей показника заломлення n_2 “підкладки” безконтактної (а), контактної (б), полірованих безконтактної (в) та контактної (г) в експерименті 1, бомбардованої (д), полірованої контактної в експерименті 2 (е) поверхонь стрічок аморфного сплаву $\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$

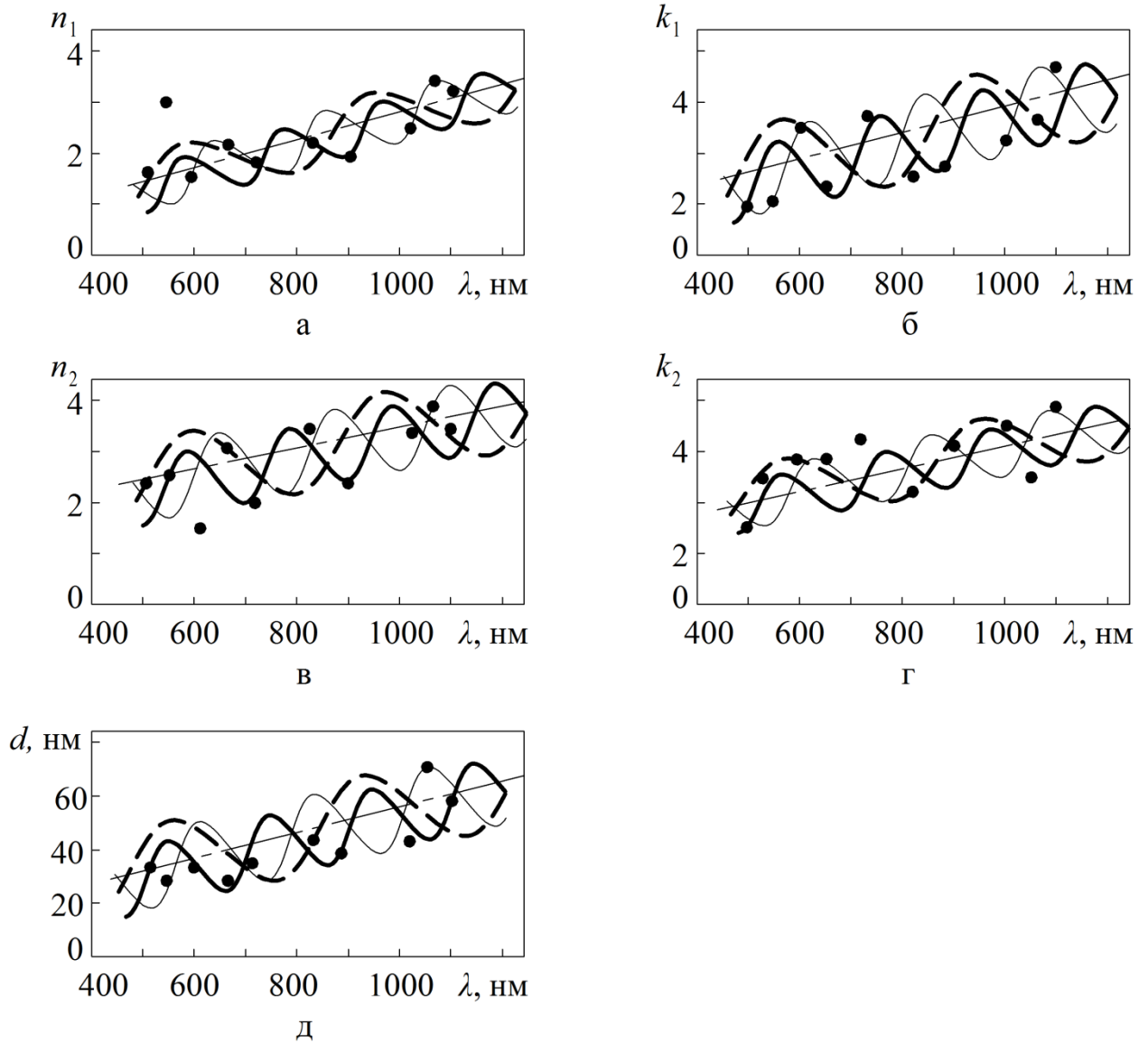


Рисунок 4.7 – Гармоніки на розрахункових точках спектральних залежностей показника заломлення поверхневого шару n_1 (а), показника поглинання поверхневого шару k_1 (б), показника заломлення “підкладки” n_2 (в), показника поглинання “підкладки” k_2 (г), оптичної товщини поверхневого шару d (д) стрічки аморфного сплаву $\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{50}\text{B}_{10}$

Аналіз спектральних залежностей оптичних показників після бомбардування (рис. 4.2–4.6) засвідчив, що їх середні лінії на графіках розташовані нижче у порівнянні з вихідними поверхнями. При цьому в досліджуваному діапазоні хвиль майже не змінюється кут нахилу апроксимувальних прямих $d = f(\lambda)$, $n_1 = f(\lambda)$, $n_2 = f(\lambda)$.

4.2 Модель взаємодії світлової хвилі з електромагнітним полем електрона

Можливість виділення гармонічних складових спектральних залежностей оптичних показників аморфного сплаву можна пояснити проявом хвильових властивостей електрона і падаючого світла. Стан електрона в атомі описується рівнянням Е. Шредінгера для стоячої електромагнітної хвилі [100]

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{h^2}[E - U(x)]\psi = 0, \quad (4.1)$$

де m – маса електрона;

$h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ – постійна Планка;

E – повна енергія електрона в атомі;

$U(x)$ – потенційна енергія;

ψ – хвильова функція.

Значення ψ може бути позитивним і негативним, а густина електронної хмари пропорційна квадрату хвильової функції. Таким чином, хвильова функція, що входить до рівняння Шредінгера, відображає циклічний процес. Відповідно до рівняння де Бройля довжина хвилі електрона дорівнює

$$\lambda_e = \frac{h}{mV}, \quad (4.2)$$

де V – швидкість електрона.

Коли збігаються максимуми світлової хвилі і хвилі електрона, відбувається збільшення амплітуди досліджуваного оптичного параметра. При подальшому поступовому збільшенні довжини світлової хвилі ці максимуми розходяться і чергове максимальне значення оптичного параметра можливе, коли знову збігаються максимум світлової хвилі і наступний максимум хвилі електрона (рис. 4.8).

Отже, різниця між довжинами світлових хвиль, які складають сусідні максимуми утвореної гармоніки на спектральній залежності того чи іншого оптичного параметру, відповідає довжині хвилі електрона λ_e . Згідно цьому змінюються оптичні параметри y , що відображають взаємодію світла з поверхнею аморфного сплаву (рис. 4.9).

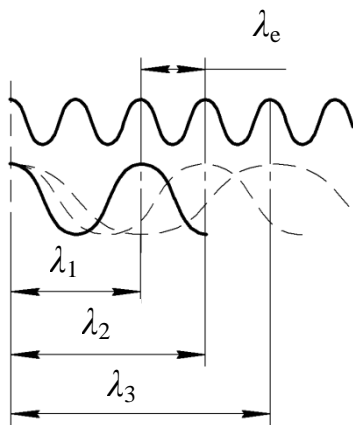


Рисунок 4.8 – Схема збігу максимумів різних хвиль

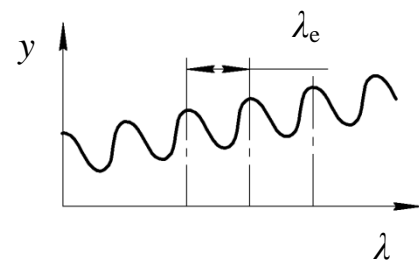


Рисунок 4.9 – Залежність коливання значень оптичних параметрів y від довжини хвилі електрона

Енергія електрона визначається як $E = mV^2 / 2$. Отримуючи з цього виразу V і, підставляючи його до (4.2), знайдемо

$$\lambda_e = \frac{h}{\sqrt{2mE}}. \quad (4.3)$$

Отже, чим більша енергія електрона, тим менша його довжина хвилі. Розподіл електронів у атомах, що входять до складу аморфного сплаву $\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$, наведено у таблиці 4.1.

Рівні K , L , M , N визначають деяку енергетичну зону, у межах якої точно значення енергії електрона визначається підрівнем. При цьому, відповідно до правила В. М. Клечковського заповнення орбіталей, збільшення енергії на енергетичних підрівнях відбувається у такому порядку [101]

$$3s < 3p < 4s < 3d. \quad (4.4)$$

Таблиця 4.1 – Енергетичні рівні і підрівні в атомах Ni, Fe, B

	K	L		M			N
	$1s$	$2s$	$2p$	$3s$	$3p$	$3d$	$4s$
B	2	2	1				
Fe	2	2	6	2	6	6	2
Ni	2	2	6	2	6	8	2

Тому довжина хвилі $3d$ -електронів, виходячи зі співвідношення (4.3), для перерахованих атомів найменша. Довжини хвиль електронів відповідних енергетичних підрівнів збільшуються згідно виразу (4.4). Отже, перша гармоніка є результатом взаємодії світлової хвилі з $3d$ -елекtrонами, друга гармоніка – з $4s$ -елекtrонами і третя гармоніка – з $3p$ -елекtrонами (див. рис. 4.1).

Апроксимація гармоніками результатів розрахунку оптичних параметрів дозволяє оцінити точність еліпсометричних розрахунків. Середнє квадратичне відхилення, що характеризує розсіювання значень, визначається виразом

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - y_{\text{сер}})^2}{n-1}}.$$

Найчастіше зустрічається і застосовується теоретичний закон розсіювання випадкової величини Гауса (нормальний закон). При цьому густина розподілу за нормальним законом визначається рівнянням

$$p(y) = \frac{1}{s\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(y_i - y_{\text{сеп}})^2}{2s^2}}.$$

За величину поля розсіювання беруть зону, що дорівнює $6s$. У межах цієї зони знаходяться 99,73 всіх значень параметрів. Якщо вважати, що розподіл випадкових значень оптичних параметрів відбувається за нормальним законом, то

$$s = \frac{W}{6}, \quad (4.5)$$

де W – відстань між лініями, паралельними середній лінії і проведеними через максимуми і мінімуми гармонік (рис. 4.4 в).

Аналіз отриманих графіків (рис. 4.2–4.7) за допомогою виразу (4.5) дозволяє оцінити точність еліпсометричного методу, що залежить від середньоквадратичного відхилення досліджуваного оптичного параметра, яке визначається імовірнісним характером взаємодії фотонів і електронів.

Аналіз результатів досліджень (рис. 4.1–4.7) засвідчує, що середні значення величин полів розсіювання показників заломлення та поглинання дорівнюють: $W_d = 25,711 \cdot 10^{-9}$ м; $W_{k1} = 1,399$; $W_{n1} = 1,194$; $W_{k2} = 1,559$; $W_{n2} = 1,611$. Тоді середні квадратичні відхилення досліджуваних оптичних показників становлять: $s_d = 4,285 \cdot 10^{-9}$ м; $s_{k1} = 0,233$; $s_{n1} = 0,199$; $s_{k2} = 0,26$; $s_{n2} = 0,268$.

З іншого боку, дослідження експериментальних пар для кожного з цих оптичних параметрів показало (рис. 3.7, рис. 3.8 в, г), що максимальні розсіювання їх значень відповідно дорівнюють: $w_d = 21,86 \cdot 10^{-9}$ м; $w_{k1} = 1,195$;

$w_{n1} = 0,78$; $w_{k2} = 1,533$; $w_{n2} = 1,302$. Ці значення попадають у межі визначених полів розсіювання.

4.3 Порівняння встановлених еліпсометрично значень довжин хвиль 3d-, 3p-, 4s-електронів з даними, отриманими іншими методами

Збіг розрахункових точок, отриманих у ході моделювання аморфних сплавів $Ni_{40}Fe_{40}B_{20}$ і $Ni_{40}Fe_{50}B_{10}$ зі встановленими гармоніками вказує на можливість аналізу їх електронної структури методом еліпсометрії (рис. 4.1–4.7). Отримані закономірності дозволяють припустити, що довжина хвилі кожною з гармонік відповідає довжині хвилі електронів відповідних енергетичних підрівнів. Безпосереднє вимірювання на графіках дає наступні значення довжин хвиль:

- 3d-електрони – $\lambda = 216$ нм;
- 4s-електрони – $\lambda = 240$ нм;
- 3p-електрони – $\lambda = 396$ нм.

Неповний збіг усіх точок з гармоніками можна пояснити впливом 3s-електронів металів і 2p-електронів бору, похибкою експерименту та ймовірнісною моделлю розташування енергетичних рівнів.

Апроксимація гармоніками спектральних залежностей досліджених аморфних сплавів дозволяє, при, здавалося б, хаотичному розміщенні розрахункових точок у відповідній системі координат, зробити висновки, що узгоджуються з логікою експерименту та загальнонауковими положеннями.

По-перше, оптичні характеристики поверхневого шару визначаються фізичним станом поверхні. Наприклад, чим вища шорсткість, тим більша товщина оптичного шару d і менше значення показників заломлення n_1 і поглинання k_1 .

По-друге, оптичні характеристики “підкладки” менш чутливі до змін, що відбуваються у поверхневому шарі, і збільшуються із збільшенням довжини хвилі падаючого світла λ . Тому, для конкретного аморфного сплаву, можна встановити середнє значення показників заломлення n_2 і поглинання k_2

“підкладки” для кожного значення λ (див. рис. 4.8, 4.9). При заданому λ їх можна розрахувати за залежностями типу (3.5).

Слід зазначити, що можливість виділення гармонічна спектральних залежностей оптичних показників досліджуваних сплавів пояснюються не процентним вмістом нікелю і заліза в сплавах, а саме їх електронною структурою, що підтверджується спектроеліпсометричним дослідженням зразка нікелю (рис. 4.10). Кроки гармонік на цьому рисунку збігаються з кроками раніше встановлених гармонік (рис. 4.1–4.7).

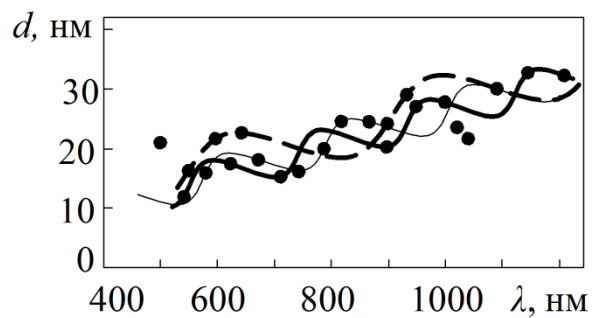


Рисунок 4.10 – Гармоніки на спектральній залежності оптичної товщини d поверхневого шару зразка нікелю

Залежність оптичних параметрів поверхневого шару від взаємодії світлової хвилі з електромагнітними полями електронів, що спостерігається на графіках спектральних залежностей, може бути доведена розрахунками. Для цього слід скористатися експериментальними результатами, взятими із наукових джерел.

Відомо, що енергії $3d$ - і $4s$ -електронів приблизно однакові, значення енергії для $3d$ -електронів більші енергії $4s$ -електронів. Так апроксимація хвилі $4s$ -електрона дає довжину хвилі $\lambda = 241$ нм, за якою можна розрахувати енергію $E_{4s} = ch/\lambda = 5,2$ еВ, де c – швидкість світла, h – стала Планка. Енергія $3d$ -електрона, при $\lambda = 216,1$ нм становить $E_{3d} = ch/\lambda = 5,7$ еВ.

Підтвердження факту приблизної рівності значень енергій підрівнів $3d$ - та $4s$ - і те що $E_{3d} > E_{4s}$, дозволяє стверджувати про правильність графічного визначення довжин хвиль електронів.

Згідно з роботою Ю. Н. Горностирєва [102], енергія $3p$ -електронів менша 5 еВ. За наслідками проведених еліпсометричних досліджень довжина хвилі $3p$ -електронів має значення $\lambda = 396,1$ нм. Тоді енергія дорівнює $E_{4s} = ch/\lambda = 3,13$ еВ, що менше 5 еВ.

Вище зазначене дозволяє стверджувати про правильність графічної апроксимації спектральних залежностей оптичних параметрів досліджених аморфних сплавів.

5 ВПЛИВ ЗОВНІШНІХ ЧИННИКІВ НА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ОБ'ЄМНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ АМОΡФНИХ МЕТАЛЕВИХ СПЛАВІВ

5.1 Вплив деформаційної дії на оптичні параметри поверхневих шарів аморфних сплавів

Аналіз спектральних залежностей оптичної товщини поверхневого шару, оптичної провідності аморфного, деформованого і кристалічного сплавів дозволяє визначити вплив деформаційної дії на їх структуру.

У результаті проведених експериментів у діапазоні довжин хвиль падаючого світла $\lambda = (500\text{--}2500)$ нм і виконаних розрахунків отримано спектральні залежності оптичної товщини d поверхневого шару аморфного сплаву $\text{Ni}_{85}\text{C}_{15}$ до і після деформації, а також матеріалу такого ж хімічного складу з кристалічною структурою.

Установлено, що досліджувані матеріали в різних умовах експерименту характеризуються значною дисперсією оптичних параметрів (рис. 5.1), тобто спостерігається перетин їх полів розсіювання. З метою подальшого аналізу було проведено усереднення цих результатів методом найменших квадратів.

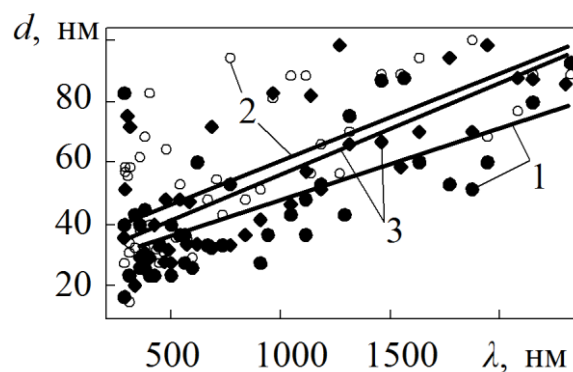


Рисунок 5.1 – Спектральні залежності оптичної товщини d поверхневого шару сплаву $\text{Ni}_{85}\text{C}_{15}$ (1 – аморфний; 2 – деформований аморфний; 3 – кристалічний)

Видно, що залежності оптичної товщини d поверхневого шару від довжини хвилі падаючого світла для зразків після пластичної деформації і з кристалічною структурою змінюються однаково щодо вихідного зразка

(рис. 5.1). Таким чином, можна зробити висновок, що фізичні властивості зразків аморфного сплаву $\text{Ni}_{85}\text{C}_{15}$ після пластичної деформації наближаються до властивостей матеріалу такого самого хімічного складу з кристалічною структурою. Це може бути результатом перетворення структури аморфного сплаву під впливом пластичної деформації на кристалічну структуру. Відомо [103], що структурні перетворення в аморфних тілах відбуваються при зміні інтенсивності руху атомів і відстані між ними. Оскільки аморфний стан не є стабільним і знаходиться в термодинамічно нерівноважному стані, то при підвищенні внутрішньої енергії, за рахунок виконання механічної роботи або передачі тепла, можливий початок процесу кристалізації. У роботах [30, 41] також наголошується, що механізм кристалізації пов'язаний із підвищенням температури на лініях зсуву. Отже, зближення значень оптичної товщини d пластично деформованого і кристалічного сплавів даної сукупності атомів (рис. 5.1) може бути ознакою утворення схожих структур. Тобто пластична деформація аморфного сплаву змінює його оптичні характеристики у бік властивостей сплаву того самого хімічного складу з кристалічною структурою. Це дозволяє стверджувати, що при деформації відбувається зростання кількості впорядкованих областей в аморфній матриці.

Вплив пластичної деформації на оптичну провідність σ аморфного сплаву $\text{Ni}_{85}\text{C}_{15}$ (рис. 5.2) досліджений у діапазоні довжин хвиль $\lambda = (200\text{--}2400)$ нм. Значення σ визначалося через оптичні константи провідного середовища співвідношенням $\sigma = nkc / \lambda$ (c – швидкість світла).

Отримані результати також свідчать про те, що відбуваються зміни у спектрі оптичної провідності σ сплавів після їх пластичної деформації. У вихідному сплаві для спектра дисперсійної залежності оптичної провідності σ характерні широкі мінімуми при довжині хвилі $\lambda_1 = (200\text{--}327)$ нм і $\lambda_2 = (776\text{--}1034)$ нм. Після пластичної деформації зразків сплаву мінімуми у спектрі σ зміщуються у бік зменшення довжини хвилі. При цьому оптична провідність σ в ультрафіолетовій області спектра зростає, а в інфрачервоній області майже не

змінюється. Подібна залежність виявляється і в спектрах оптичної провідності зразків сплавів, що закристалізувалися: положення мінімумів зміщується в ультрафіолетову область спектра.

Таким чином, деформація зразків та їх кристалізація під час відпалювання приводить до однакових перетворень у структурі сплаву. А оскільки при відпалюванні відбувається кристалізація, то це дозволяє припустити, що і пластична деформація аморфних сплавів викликає утворення кристалічних структур.

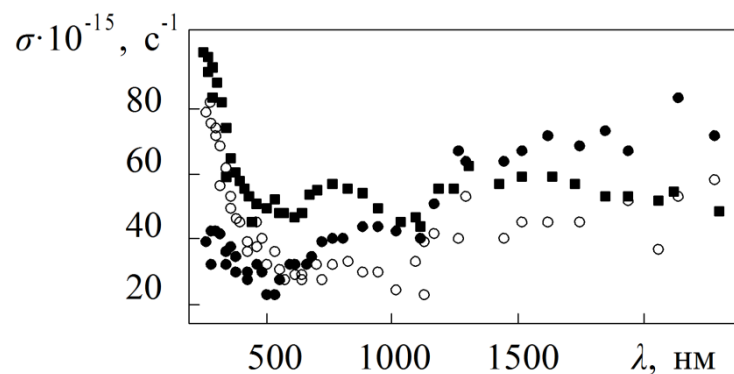


Рисунок 5.2 – Спектральні залежності оптичної провідності σ аморфного (●), деформованого аморфного (○) і кристалічного сплавів (■) $\text{Ni}_{85}\text{C}_{15}$

5.2 Об'ємні частки фазових складових аморфних сплавів

Відгук системи на зовнішнє електричне поле характеризується ефективною діелектричною функцією $\tilde{\epsilon}$. При цьому значення ефективною діелектричної функції $\tilde{\epsilon}$ визначається локальною мікроструктурою матеріалу і не залежить від форми досліджуваного зразка. Розрізняють два основні різновиди мікроструктури (топології) гетерогенних систем [104, 105]: матричну і статистичну.

Матрична топологія припускає, що частинки дисперсної фази розподілені у безперервній матриці [106]. Співвідношення між ефективною діелектричною функцією $\tilde{\epsilon}$ гетерогенної системи, діелектричними функціями матриці ϵ_1 і

дисперсних фаз ε_i , а також їх об'ємними частками f_i (співвідношення Максвелла – Гарнетта [107]) таке

$$\frac{\tilde{\varepsilon} - \varepsilon_1}{\tilde{\varepsilon} + (D-1)\varepsilon_1} = \sum_{i=2}^n f_i \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_1}{\varepsilon_i + (D-1)\varepsilon_1}, \quad (5.1)$$

де D – розмірність гетерогенної системи.

Статистична топологія характеризується хаотичною флуктуацією у просторі окремих фаз, які вважаються рівноцінними. Для такої топології застосовується рівняння Бругемана – Ландауера, що має вигляд

$$\sum_{i=1}^n f_i \frac{\varepsilon_i - \tilde{\varepsilon}}{\varepsilon_i + (D-1)\tilde{\varepsilon}} = 0. \quad (5.2)$$

При використанні середніх значень показників заломлення і поглинання, об'ємні частки фазових складових визначаються рівнянням Ліхтенекера [104]:

$$\tilde{\varepsilon}^2 = f_1 \varepsilon_1^x + f_2 \varepsilon_2^x + f_3 \varepsilon_3^x.$$

Граничні значення показника $x \in [-1; 1]$ дають абсолютні вінерівські межі значенням $\tilde{\varepsilon}$. Для середніх значень комплексного показника заломлення N величина $x = 0,5$.

Ефективна діелектрична функція $\tilde{\varepsilon}$ – величина комплексна $\tilde{\varepsilon} = \text{Re}\tilde{\varepsilon} + i\text{Im}\tilde{\varepsilon}$. Оскільки при взаємодії світла з поверхнею аморфного сплаву відбувається поглинання енергії, то $\text{Im}\tilde{\varepsilon} > 0$.

Гетерогенна система поверхневого шару аморфного сплаву може бути описана як аморфна матриця з кристалічними включеннями [108]. Це відповідає співвідношенню Максвелла – Гарнетта. Таке уявлення характерне при низькому процентному вмісті включень у безперервній матриці. При

збільшенні об'ємної частки включень (коли відсоток включення перевершує відсоток вихідної матриці) доцільним можна вважати використання співвідношень Бруггемана – Ландауера.

Для систем типу метал–метал успішно застосовується наближення Бруггемана. У той же час у випадку систем типу метал–діелектрик воно часто стає неспроможним у зв'язку із сильним впливом мікроструктури сплаву на його властивості і виникає необхідність використання симетризованого наближення Максвелла – Гарнетта, яке більш тонко враховує топологію досліджуваної системи [109].

Вирази (5.1) і (5.2) можна використовувати для аналізу об'ємного вмісту кристалічних включень і повітряної фази в аморфній матриці. Якщо $\tilde{\varepsilon} = \text{Re} \tilde{\varepsilon} + i \text{Im} \tilde{\varepsilon}$, то уявну і дійсну частину можна визначити за встановленими при розв'язанні оберненої задачі еліпсометрії значеннями показників поглинання і заломлення [82]: $\text{Re} \varepsilon = n^2 - k^2$, $\text{Im} \varepsilon = 2nk$.

Тоді

$$\varepsilon = n^2 - k^2 + i2nk = (n + ik)^2. \quad (5.3)$$

Вираз (5.3) можна отримати також з формули комплексного показника заломлення поглинаючого середовища при $\mu \approx 1$ $N = \sqrt{\varepsilon\mu} = n + ik$.

Якщо індекси 1, 2, 3 надати відповідно матриці, фазі кристалічних включень і повітряній фазі, то співвідношення Максвелла – Гарнетта для деякого об'єму аморфного сплаву запишемо як

$$\frac{\tilde{\varepsilon}^{ам, деф} - \varepsilon_1^{ам}}{\tilde{\varepsilon}^{ам, деф} + 2\varepsilon_1^{ам}} = f_2 \frac{\varepsilon_2^{кр} - \varepsilon_1^{ам}}{\varepsilon_2^{кр} + 2\varepsilon_1^{ам}} + f_3 \frac{\varepsilon_3^{нов} - \varepsilon_1^{ам}}{\varepsilon_3^{нов} + 2\varepsilon_1^{ам}} \quad (5.4)$$

при цьому рівняння Бруггемана-Ландауера наступне

$$f_1 \frac{\varepsilon_1^{ам} - \tilde{\varepsilon}^{ам, деф}}{\varepsilon_1^{ам} + 2\tilde{\varepsilon}^{ам, деф}} + f_2 \frac{\varepsilon_2^{кр} - \tilde{\varepsilon}^{ам, деф}}{\varepsilon_2^{кр} + 2\tilde{\varepsilon}^{ам, деф}} + f_3 \frac{\varepsilon_3^{нов} - \tilde{\varepsilon}^{ам, деф}}{\varepsilon_3^{нов} + 2\tilde{\varepsilon}^{ам, деф}} = 0, \quad (5.5)$$

$$f_1 + f_2 + f_3 = 1, \quad (5.6)$$

де $\tilde{\varepsilon}^{ам, деф} = \tilde{\varepsilon}^{ам, деф}(n_1^{ам, деф}, k_1^{ам, деф})$ – ефективне значення діелектричної проникливості;

$\varepsilon_1^{ам} = \varepsilon_1^{ам}(n_2^{ам}, k_2^{ам})$, $\varepsilon_2^{кр} = \varepsilon_2^{кр}(n_2^{кр}, k_2^{кр})$, $\varepsilon_3^{нов} = \varepsilon_3^{нов}(1, 0)$ – значення діелектричної проникливості аморфної, кристалічної і повітряної фаз відповідно;

f_1, f_2, f_3 – об'ємні частки аморфної, кристалічної, повітряної фаз відповідно.

ам, деф, кр, нов – індекси, що відповідають аморфному, деформованому аморфному, кристалічному сплавам і повітряним включенням [110].

При цьому в залежностях (5.4) і (5.5) використані не безпосередньо розрахункові результати, а середні значення оптичних параметрів спектральних залежностей, отриманих апроксимацією середніх ліній гармонік (рис. 5.3, 5.4).

Якщо залежності будь-якого оптичного параметра аморфного сплаву від довжини світлової хвилі апроксимувати гармоніками, то тоді кожне з розрахункових значень є випадковою величиною, поле розсіювання якої обмежене їх амплітудами. Тому середню лінію гармонік можна вважати геометричним місцем середніх арифметичних значень встановлених оптичних параметрів, а область розміщення гармонік по обидва боки від середньої лінії – областю їх дисперсії. Оскільки середні лінії гармонік – прямі, то і геометричне місце середніх оптичних параметрів $p_{сер}$ при зміні довжини хвилі падаючого світла λ – пряма лінія

$$p_{сер} = A + B\lambda. \quad (5.7)$$

У результаті експериментальних досліджень взаємодії світла з поверхнею встановлені постійні величини у виразі (5.7) для середніх значень показників поглинання і заломлення поверхневого шару і “підкладки” аморфного сплаву $Ni_{85}C_{15}$, кристалічного сплаву $Ni_{85}C_{15}$ і деформованого аморфного сплаву $Ni_{85}C_{15}$ (табл.5.1).

Таблиця 5.1 – Залежності середніх значень оптичних параметрів $p_{сер}$ від довжини хвилі λ світла

$p_{сер}$	Сплав $Ni_{85}C_{15}$									
	аморфний		кристалічний				деформований			
			експ. №1		експ. №2		експ. №1		експ. №2	
	A	$B \cdot 10^6$	A	$B \cdot 10^6$	A	$B \cdot 10^6$	A	$B \cdot 10^6$	A	$B \cdot 10^6$
$k_{1 сер}$	1,27	1,878	0,853	1,591	0,955	1,434	0,926	1,404	0,888	1,646
$n_{1 сер}$	1,263	0,969	1,325	1,004	1,196	1,058	1,491	0,803	1,328	1,002
$k_{2 сер}$	1,869	1,682	1,935	0,955	2,039	1,103	2,724	1,433	1,174	1,685
$n_{2 сер}$	1,157	1,245	0,968	1,969	1,825	1,136	1,224	1,422	1,452	1,219

На підставі функціональних залежностей оптичних параметрів типу (5.7), використовуючи наближення Максвелла – Гарнетта, отримаємо функціонал $F_{M_Г}$

$$F_{M_Г} = A_{M_Г} - f_2 \cdot B_{M_Г} - f_3 \cdot C_{M_Г},$$

$$\text{де } A_{M_Г} = \frac{\tilde{\varepsilon}^{ам, деф} - \varepsilon_1^{ам}}{\tilde{\varepsilon}^{ам, деф} + 2\varepsilon_1^{ам}}; B_{M_Г} = \frac{\varepsilon_2^{кр} - \varepsilon_1^{ам}}{\varepsilon_2^{кр} + 2\varepsilon_1^{ам}}; C_{M_Г} = \frac{\varepsilon_3^{нов} - \varepsilon_1^{ам}}{\varepsilon_3^{нов} + 2\varepsilon_1^{ам}};$$

та функціонал $F_{B_Л}$ за наближенням Бруггемана – Ландауера (5.5)

$$F_{B_Л} = f_1 \cdot A_{B_Л} + f_2 \cdot B_{B_Л} + f_3 \cdot C_{B_Л},$$

$$\text{де } A_{B_Л} = \frac{\varepsilon_1^{ам} - \tilde{\varepsilon}^{ам, деф}}{\varepsilon_1^{ам} + 2\tilde{\varepsilon}^{ам, деф}}; B_{B_Л} = \frac{\varepsilon_2^{кр} - \tilde{\varepsilon}^{ам, деф}}{\varepsilon_2^{кр} + 2\tilde{\varepsilon}^{ам, деф}}; C_{B_Л} = \frac{\varepsilon_3^{нов} - \tilde{\varepsilon}^{ам, деф}}{\varepsilon_3^{нов} + 2\tilde{\varepsilon}^{ам, деф}}.$$

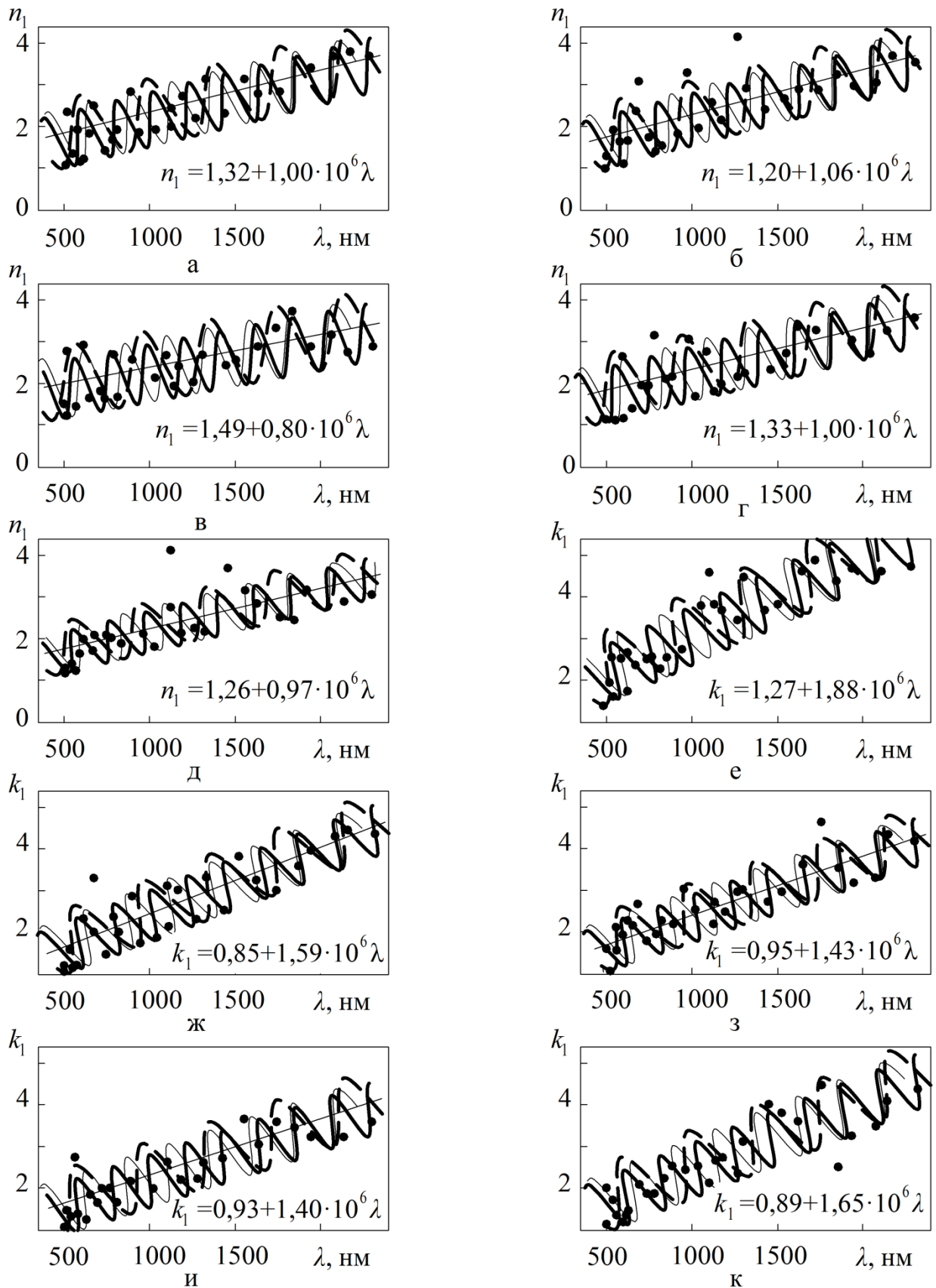


Рисунок 5.3 – Положення середніх ліній гармонік спектральних залежностей показника заломлення n_1 (а–д) та показника поглинання k_1 (г–к) поверхневого шару кристалічного (а, б, ж, з), деформованого аморфного (в, г, и, к) та аморфного (д, е) сплавів $\text{Ni}_{85}\text{C}_{15}$

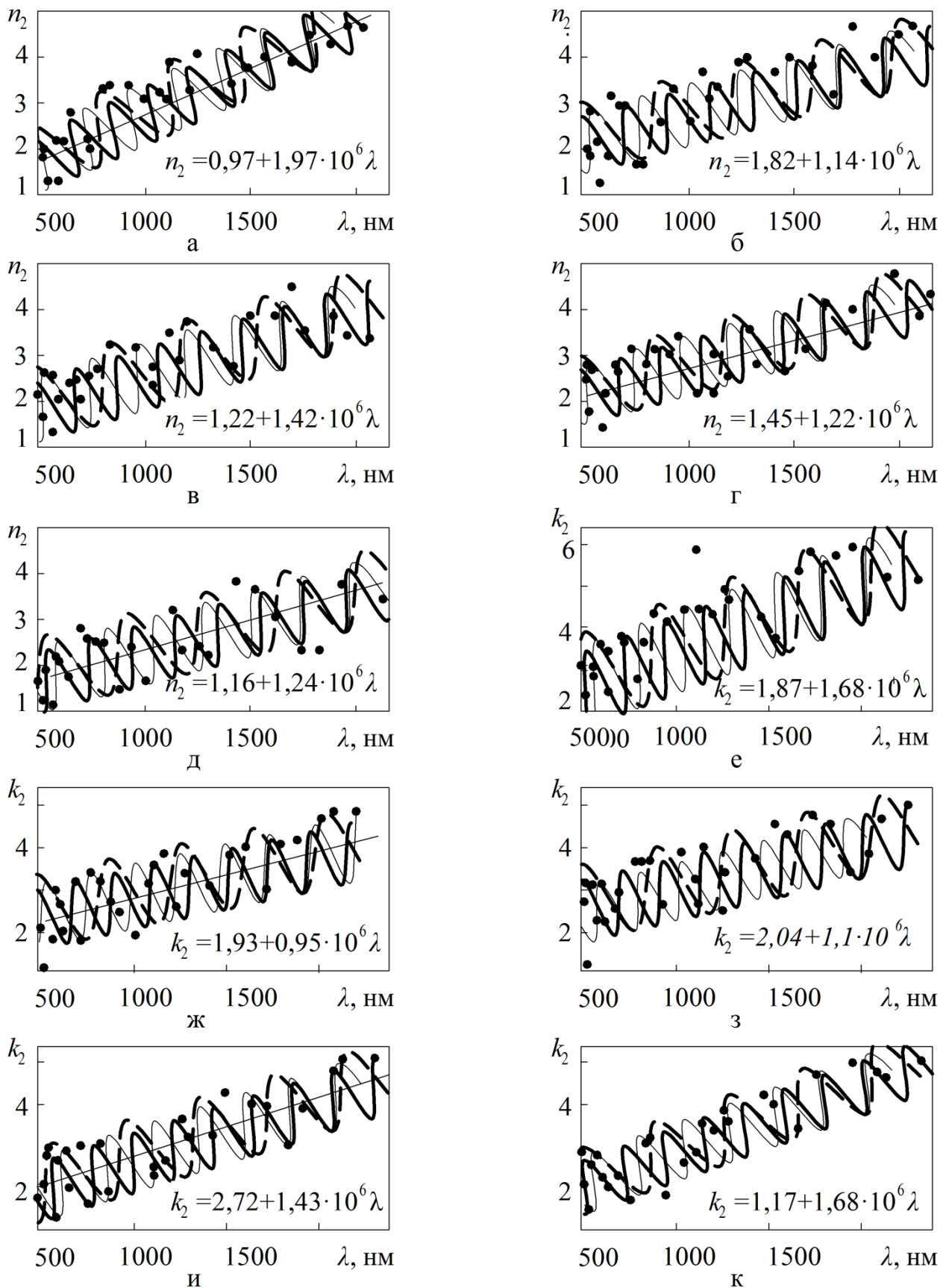


Рисунок 5.4 – Положення середніх ліній гармонік спектральних залежностей показника заломлення n_2 (а–д) та показника поглинання k_2 (г–к) “підкладки” кристалічного (а, б, ж, з), деформованого аморфного (в, г, и, к) та аморфного (д, е) сплавів $Ni_{85}C_{15}$

Для знаходження об'ємної частки окремих фаз f_i в області їх визначення $f_i \in [0;1]$ необхідно розв'язати обернені задачі, для яких відхили цільових функцій досягають своїх мінімальних значень $|F_{M_Г}| \rightarrow \min$, $|F_{Б_Л}| \rightarrow \min$, при цьому повинна виконуватися обов'язкова умова $f_1 + f_2 + f_3 = 1$.

Отже, розподіл об'ємної частки f_i окремих фаз розрахований за наслідками еліпсометричних досліджень аморфного сплаву $Ni_{85}C_{15}$. Моделювання структури поверхневого шару проведене в межах моделі ефективного середовища, згідно якої вона представляє собою аморфну матрицю з кристалічними включеннями. Отримані залежності розподілу об'ємної частки кристалічної і аморфної фаз сплаву для наближень Максвелла – Гарнетта і Бруггемана – Ландауера наведені на рис. 5.5.

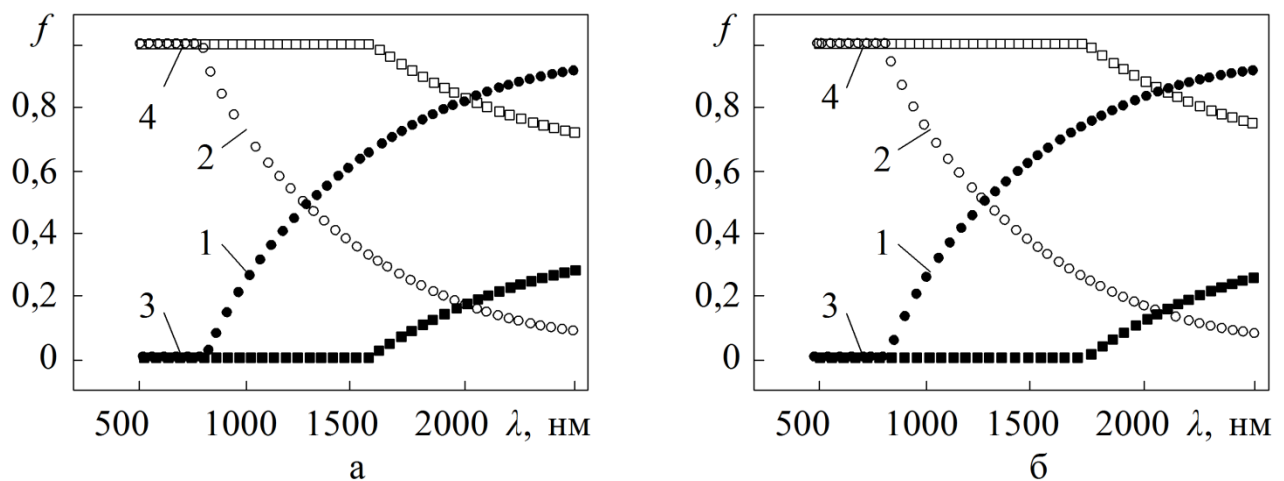


Рисунок 5.5 – Розподіл об'ємної частки кристалічної (2, 4) і аморфної фаз (1, 3) у поверхневому шарі аморфного сплаву $Ni_{85}C_{15}$ до (1, 2) і після (3, 4) деформації згідно з наближенням Максвелла – Гарнетта (а) та Бруггемана – Ландауера (б)

Таке модельне подання ефективного середовища до деформації показує, що із збільшенням довжини хвилі падаючого світла λ , зменшується об'ємна частка кристалічної фази і збільшується кількість аморфної складової.

Спектроеліпсометричні дослідження, виконані нами раніше [96], підтверджують наявні уявлення про розповсюдження електромагнітної хвилі у середовищі: із збільшенням довжини хвилі падаючого світла λ збільшується

оптична товщина поверхневого шару d . Виходячи з цього, можна стверджувати, що у достатньо малому поверхневому шарі переважає кристалічна фаза (рис. 5.5). Це повністю узгоджується з прагненням системи до термодинамічної рівноваги і перетворення її структури у структуру з більшим порядком. Установлено [111, 112, 113], що для аморфних сплавів характерна безперервна структурна релаксація, крім того, з наукових джерел відомо [61], що кристалізація у поверхневих шарах аморфного зразка починається дещо раніше, ніж у решті об'єму.

Розрахунок за такою самою моделлю спектральних залежностей об'ємних часток окремих фаз деформованого аморфного сплаву показав різке збільшення об'ємної частки кристалічної фази біля поверхні (див. рис. 5.5).

Слід зазначити, що врахування лише двох фаз (кристалічної та аморфної) є не зовсім коректним. Як відомо [114, 115], для аморфних сплавів характерна наявність вільного об'єму, що займає 1–2 % всього об'єму зразка, розмірами від частки атомного діаметру до сотень нанометрів. Крім того, досліджуваний нами поверхневий шар, природно, характеризується, деякою шорсткістю поверхні, що неминуче пов'язане з процесами отримання зразка і підготовкою його поверхні до вимірювань [116–118]. Відомо, що полірування поверхні дозволяє зменшити значення параметра шорсткості R_a до 50–100 нм [70], а товщина досліджуваного нами поверхневого шару має той же порядок. Тому до використаної моделі була введена повітряна фаза, як результат об'єднання вільного об'єму і западин шорсткості.

Залежності, отримані за іншою моделлю (з урахуванням повітряної фази), наведені на рис. 5.6, 5.7. Аналіз залежностей дозволяє припустити, що деформаційна дія впливає на структурні перетворення сплаву, а саме, сприяє його впорядкуванню. Раніше проведені дослідження інтенсивної пластичної деформації сплаву $Fe_{80}V_{20}$ [41, 49] також свідчать про його нанокристалізацію у результаті деформації.

Як видно із рис. 5.6, 5.7, отримані результати не співпадають із результатами для моделі без урахування повітряної фази (див. рис. 5.5) і,

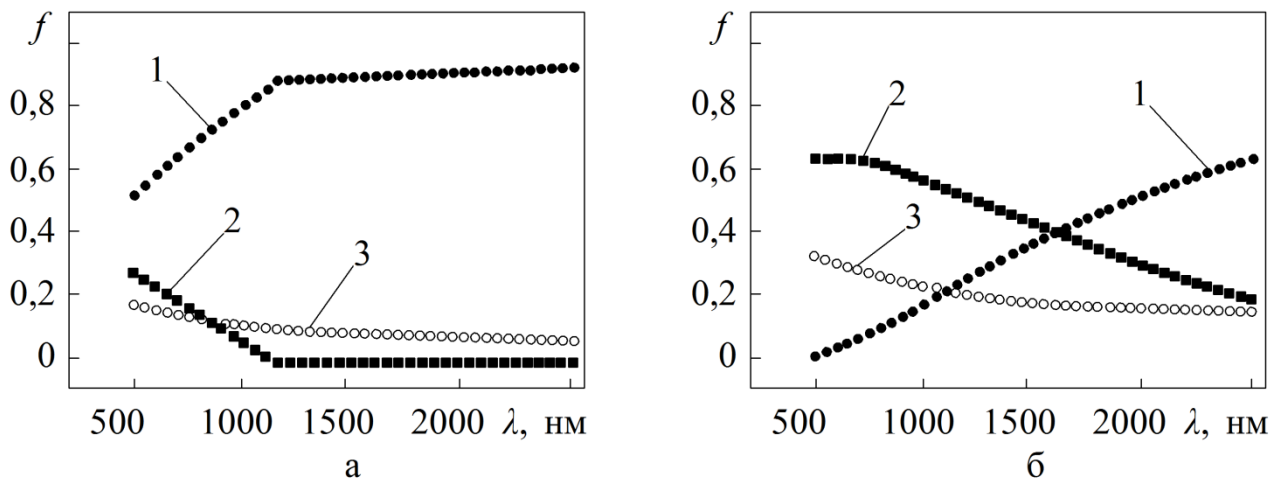


Рисунок 5.6 – Розподіл окремих фаз аморфного (а) та деформованого аморфного (б) сплавів $\text{Ni}_{85}\text{C}_{15}$ згідно з наближенням Бруггемана – Ландауера (1 – аморфна фаза; 2 – кристалічна фаза; 3 – повітряна фаза)

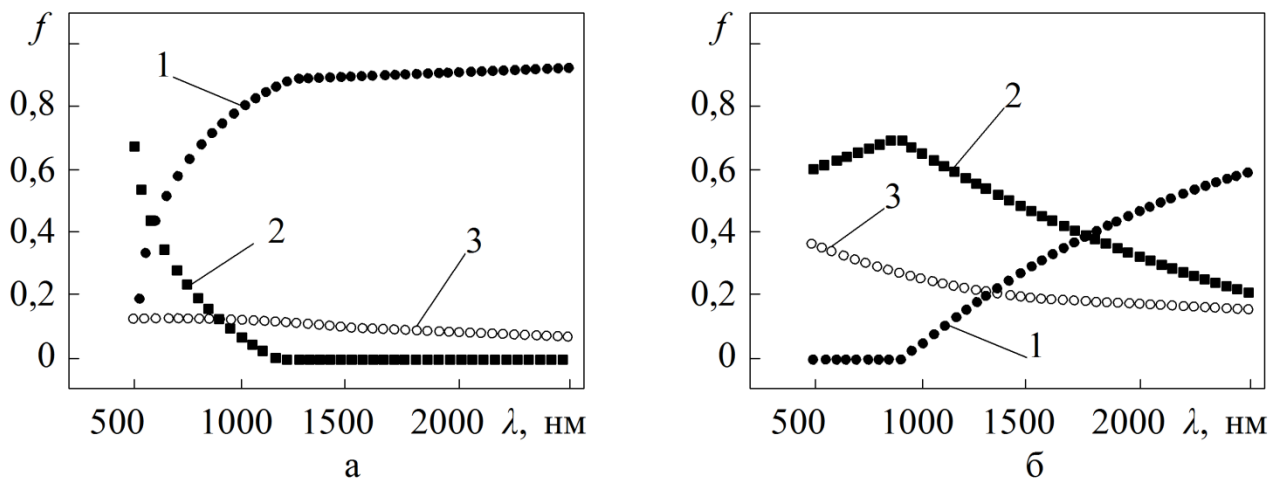


Рисунок 5.7 – Розподіл окремих фаз аморфного (а) та деформованого аморфного (б) сплавів $\text{Ni}_{85}\text{C}_{15}$ згідно з наближенням Максвелла – Гарнетта (1 – аморфна фаза; 2 – кристалічна фаза; 3 – повітряна фаза)

на перший погляд, протирічать установленому зростанню кристалізації аморфних сплавів під впливом пластичної деформації. Проте аналіз фізичних процесів, що відбуваються, підтверджує достовірність отриманих результатів і вказує на те, що модель, яка враховує наявність повітряної фази (у тому числі і шорсткість поверхні), більш інформативна.

Уже наголошувалося, що аморфні сплави знаходяться у структурно-нерівноважному стані, унаслідок чого в них протікають незворотні процеси. При цьому було встановлено [111, 112], що релаксаційні процеси відбуваються у декілька стадій, а за деяких певних умов деформації можуть носити “зворотний” характер.

Перша стадія релаксації спостерігається у вихідному зразку при невеликих деформаціях (2–4 %), приводить до впорядкування структури, що пояснюється релаксацією внутрішніх напружень. Подальше збільшення навантаження веде до повного завершення першої стадії і переходу до другої, при якій матеріал повертається до ступеня релаксації, характерного для вихідних зразків. Збільшений процентний вміст повітряної і аморфної фаз біля поверхні зразка (криві 3 і 1 рис. 5.6 б) можна пояснити підвищенням шорсткості і створенням умов для “зворотної” релаксації (згідно [112]).

Усі реальні поверхні характеризуються деякою величиною шорсткості [119]. Так, при пластичному зміцненні кулькою $\varnothing 4$ мм на поверхні зразка створюється хвиля з матеріалу, який знаходиться під дією високих напружень (рис. 5.8 а). Залежно від умов контакту (тертя, швидкість відносного руху, зусилля втискування) формується різна шорсткість поверхні (рис. 5.8 б, г). Дослідження під електронним мікроскопом (500:1) показує (рис. 5.8 в), що нерівності присутні навіть на поверхні без видимих при невеликому збільшенні дефектів.

Поверхневий шар знаходиться у складному напруженому стані. При цьому розподіл напружень у глибину зразка визначається виразом [120]:

$$\eta = \frac{2p \cos \theta}{\pi r}, \quad (5.8)$$

де p – сила, що припадає на одиницю довжини;

i – кут відхилення положення точки від напрямку дії сили;

r – відстань від точки прикладення сили до точки в матеріалі деталі.

З виразу (5.8) випливає, що значне напруження біля поверхні інтенсивно зменшується у глибину сплаву (рис. 5.9).

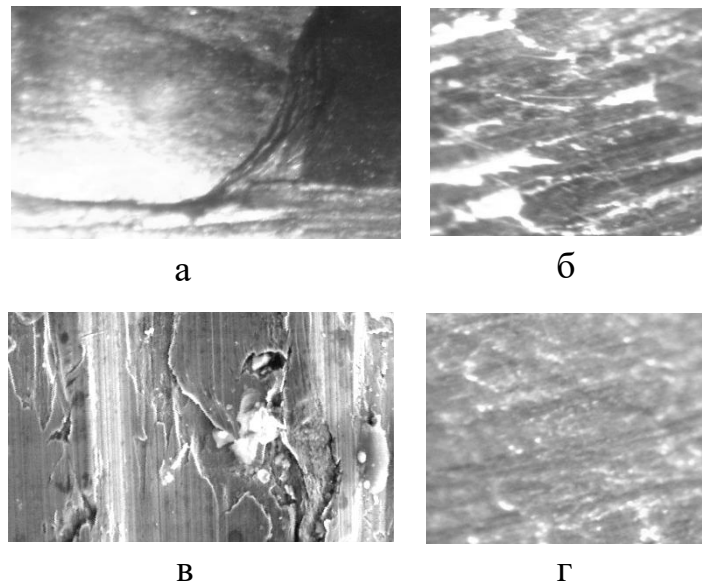


Рисунок 5.8 – Поверхня зразка після пластичної деформації металу (а, б, г – БМІ-1; 60:1; в – РЕМ-100У; 540:1)

Але підвищені навантаження на матеріал, можливо, створюють у його верхніх шарах умови “зворотної” релаксації. Механізм її формування на цій стадії може бути наступний. Під впливом зовнішнього навантаження виникає пластична деформація, що супроводжується виділенням тепла. Високий тиск і тепло біля поверхні переводять деякий її об’єм в області d_a в аморфний стан. Одночасно критичні напруження викликають зміну механічних властивостей матеріалу (підвищується твердість, міцність, знижується пластичність), утворюється тонкий крихкий шар, який руйнується під впливом високих напружень. Тріщини і нерівності формують шорсткість поверхні на деякій

глибині d_r . Цим пояснюється різке зростання повітряної фази біля поверхні зразка. При збільшенні товщини інформативного поверхневого шару об'ємна частка кристалічної фази починає переважати.

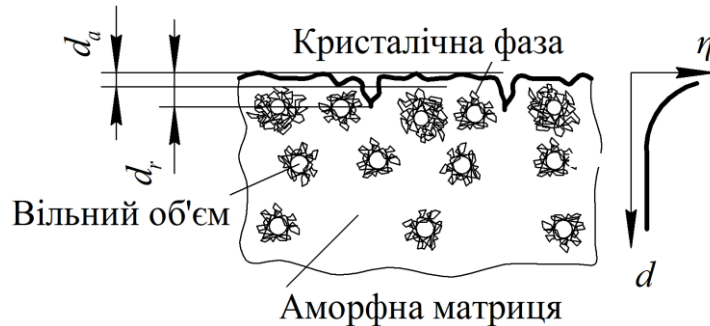


Рисунок 5.9 – Утворення дефектної аморфної плівки і збільшення кристалічної фази внаслідок пластичної деформації

У цілому можна бачити (див. рис. 5.6, 5.7), що вміст кристалічних включень в аморфній матриці після деформації зростає. Для наближення Бруггемана – Ландауера спостерігається збільшення об'ємної частки кристалічної фази в аморфному деформованому сплаві $\text{Ni}_{85}\text{C}_{15}$ ($f = 0,67-0,18$) щодо вихідного аморфного сплаву ($f = 0,27-0$). Це дозволяє стверджувати, що відбувається впорядкування структури матеріалу. Так, дослідження впливу деформаційної обробки на релаксаційні процеси [112] показали виникнення двох додаткових піків внутрішнього тертя. Автори детально не досліджують ці піки, проте відзначають, що вони за багатьма параметрами схожі із піками Хасигуті в кристалах.

Установлено, що процентний вміст кристалічної фази біля поверхні аморфного сплаву $\text{Ni}_{85}\text{C}_{15}$ (за наближенням Максевлла – Гарнетта) вищий порівняно з іншими областями цього сплаву. У діапазоні довжин хвиль від $\lambda = (500-1000)$ нм зменшується від 67 до 0 %. Цей факт свідчить про настання структурної релаксації у поверхневому шарі раніше, ніж у решті об'єму. Інтенсивність цих процесів (зворотна та незворотна релаксація, концентрація повітряної фази) змінюється у напрямку від поверхні у глибину зразка відповідно до зміни напружень, які визначаються формулою (5.8).

Слід зазначити, що деякі відмінності результатів, отриманих при використанні наближень Максвелла – Гарнетта і Бруггемана – Ландауера, обумовлені особливостями їх теоретичних передумов. Якщо гетерогенна система аморфного сплаву представлена як аморфна матриця з кристалічними включеннями, то це відповідає співвідношенню Максвелла – Гарнетта. Таке уявлення характерне при низькому процентному вмісті включень у безперервній матриці. При збільшенні об'ємної частки включень (коли відсоток включення перевершує відсоток вихідної матриці) більш точним можна вважати співвідношення Бруггемана – Ландауера [104]. Таким чином, аморфний сплав відповідає ефективному середовищу Максвелла – Гарнетта (рис. 5.7 а), а деформований – Бруггемана – Ландауера (рис. 5.6 б).

Проведені дослідження залежності оптичної провідності від довжини хвилі падаючого світла, а також залежностей розподілу окремих фаз показали, що пластична деформація аморфних сплавів змінює їх оптичні властивості у бік властивостей подібних сплавів з кристалічною структурою. Характер зміни фізичних властивостей аморфних сплавів дозволяє припустити, що у результаті енергетичного впливу під час пластичного деформування нестабільна аморфна структура набуває кристалічних включень і середня об'ємна частка кристалічної фази в поверхневому шарі збільшується.

Переважання аморфної фази на межі міжфазного розділення “деформований поверхневий шар – навколишнє середовище” може бути пояснене дією критичних напружень. Математична модель опису поверхневого шару аморфного сплаву, що враховує наявність кристалічних і повітряних включень в аморфній матриці дозволяє якісно оцінити шорсткість поверхні.

5.3 Дослідження дії низькоенергетичного іонного бомбардування і полірування поверхні на оптичні параметри поверхневих шарів аморфних сплавів

У науковому і прикладному аспектах важливим є виготовлення поверхонь із заздалегідь заданими властивостями. Однак наявність хімічної та структурної неоднорідностей у АМС суттєво впливає на експериментальні результати під час досліджень поверхневих явищ. У технологічних процесах велику роль відіграє стан поверхні зразка, який досягається за рахунок використання методів очищення в поєднанні з методами діагностики поверхні [66, 121].

На поверхні оптичного елемента після механічної обробки завжди існує дефектний шар, глибина якого відповідає розмірам зерна абразиву та утвореним тріщинам. Видалення цього шару методом іонної обробки дозволяє отримувати поверхні, які за складом, структурою і властивостями близькі до матеріалу у глибині зразка. При цьому іонне бомбардування впливає на відбиття світла від поверхні. Це є наслідком того, що, по-перше, відбувається зміна геометрії рельєфу, а, по-друге, відбиття світла змінюється за рахунок зміни коефіцієнта заломлення середовища. Отже, іонне бомбардування створює у поверхневому шарі так званий “змінений” шар [63].

Використання бомбардування поверхні зразка іонами інертного газу в аномально жевріючому розряді є найбільш оптимальним способом очищення поверхні. У цій роботі бомбардування здійснювалося іонами чистого аргону. Бомбардуючі іони починають розпилювати поверхню металу, коли кінетична енергія перевищує деяке порогове значення (для чистих металів порядку 20–50 eV). Розпилювання іонами високих енергій приводить до помітної модифікації поверхневого шару [121]. Спостерігається погіршення якості поверхні, проте при жевріючому розряді імплантація іонів інертного газу у матеріал практично не відбувається, тому можливим є поліпшення якості поверхні.

Для експериментальної перевірки впливу бомбардування на оптичні властивості поверхні використані такі режими: *A* – час бомбардування 1 хв; *B* – 3 хв; *C* – 5 хв.

Результати експериментального дослідження аморфного сплаву $\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{50}\text{B}_{10}$ (рис. 5.10 а) показали, що бомбардування поверхні низькоенергетичними іонами приводить до зменшення значень оптичної товщини d поверхневого шару, що пов'язане зі зниженням шорсткості поверхні. Видно, що зміна і стабілізація цієї характеристики у процесі бомбардування відбувається упродовж перших 3-х хвилин, подальше збільшення часу впливу змін не викликає. Подібні результати отримані і при дослідженні аморфного

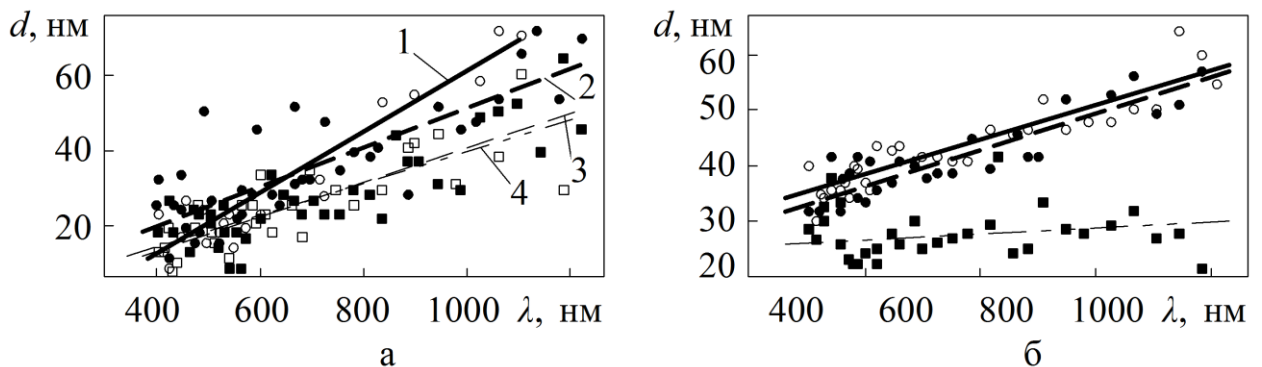


Рисунок 5.10 – Спектральні залежності оптичної товщини d поверхневого шару до і після бомбардування аморфних сплавів $\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{50}\text{B}_{10}$ (а) (○–1 – вихідний зразок; ●–2 – режим *A*; □–3 – режим *B*; ■–4 – режим *C*) та $\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ (б) (○ – контактна поверхня вихідного зразка; ● – безконтактна поверхня вихідного зразка; ■ – після бомбардування)

сплаву $\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ (рис. 5.10 б). У діапазоні довжин хвиль $\lambda = (400\text{--}1200)$ нм оптична товщина d зменшується від 0 до 41 % для сплаву $\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{50}\text{B}_{10}$ та від 59 до 74 % – для сплаву $\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$.

На рис. 5.11, 5.12 наведені спектральні залежності величин еліпсометричних кутів Δ та ψ для досліджуваних зразків.

Установлено, що отримані спектральні залежності зсуву фаз Δ між p - та s -компонентами еліпса поляризації для аморфного сплаву $\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{50}\text{B}_{10}$

(рис. 5.11 а) практично збігаються; дещо більший розкид вони мають для сплаву $\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ (рис. 5.12 а). Проте для обох випадків залишається характерним розміщення залежності для бомбардованого зразка нижче щодо вихідного. Тобто бомбардування в аномально жевріючому розряді приводить до зменшення значень Δ .

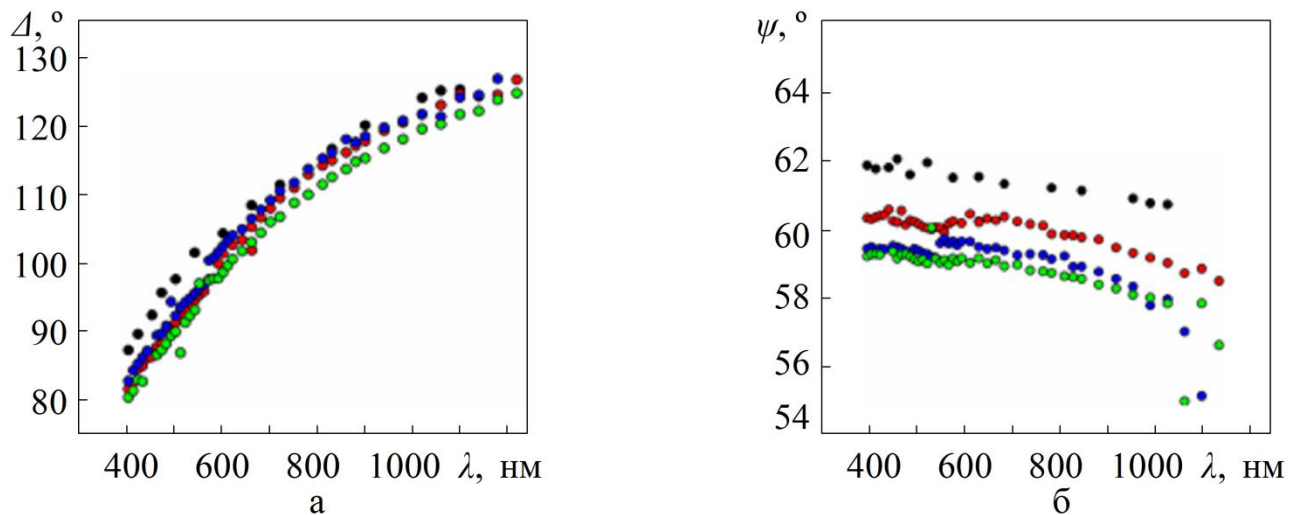


Рисунок 5.11 – Спектральні залежності еліпсометричних кутів аморфного металевого сплаву $\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{50}\text{B}_{10}$ до і після бомбардування (● – вихідний зразок; ● – режим А; ● – режим В; ● – режим С)

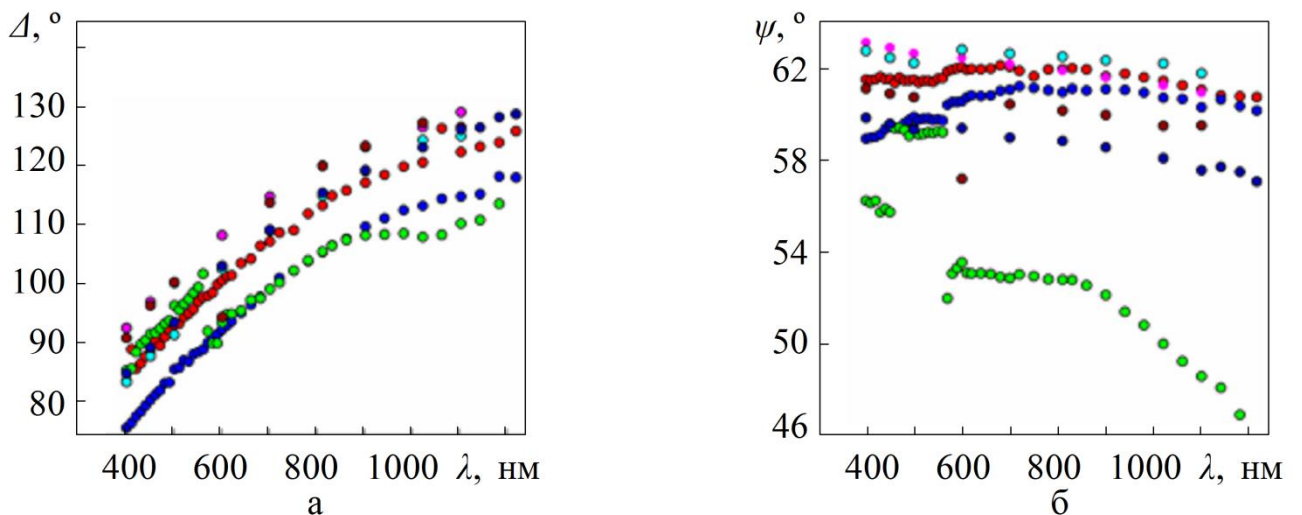


Рисунок 5.12 – Спектральні залежності еліпсометричних кутів аморфного металевого сплаву $\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ до і після бомбардування (● – матова; ● – безконтактна; ● – після бомбардування; ● – полірована безконтактна в експерименті 1; ● – полірована безконтактна в експерименті 2; ● – полірована контактна в експерименті 1; ● – полірована контактна в експерименті 2 поверхні)

Аналіз спектральних залежностей азимута відновленої лінійної поляризації ψ показав (рис. 5.12), що полірування поверхні та її бомбардування приводить також і до зменшення значень ψ . Через те що саме цей еліпсометричний параметр у першу чергу реагує на зміну шорсткості [69], проведені дослідження дозволяють зробити висновок про зменшення шорсткості поверхні в результаті її бомбардування (причому режим C більше впливає на якість поверхні ніж B та A).

Із еліпсометричних обчислень можна зробити висновок, що оптична товщина поверхневого шару d залежить від якості поверхні. Так, величини d контактної поверхні мають більші значення, ніж у безконтактної (рис. 5.10 б). Утворення поверхонь із меншою шорсткістю (у результаті полірування контактної і безконтактної поверхонь) приводить до того, що апроксимувальні лінії гармонік розташовані на графіках нижче. Бомбардування поверхні низькоенергетичними іонами аргону також спричиняє зменшення її шорсткості і змінює оптичні властивості поверхневого шару (рис. 5.10). Кут нахилу лінії апроксимації спектральної залежності у порівнянні з полірованими поверхнями зменшується.

Показники поглинання поверхневого шару k_1 різних за фізичним станом поверхонь у досліджуваному діапазоні довжин хвиль майже не відрізняються (рис. 5.13). Проте значення k_1 для контактної поверхні дещо менші, де очевидно знижується щільність оптичного шару за рахунок включення повітря при збільшенні шорсткості, а значення k_1 для полірованої безконтактної поверхні – більші через підвищення щільності оптичного шару. Це повністю співпадає і з висновком про різну оптичну товщину поверхневого шару у контактної та безконтактної поверхонь (див. рис. 5.10).

Показник заломлення поверхневого шару n_1 контактної і безконтактної поверхонь (рис. 5.14) змінюється з однаковою інтенсивністю із зростанням λ . Оскільки щільність поверхневого шару безконтактної поверхні вища, апроксимуюча лінія гармонік $n_1 = f(\lambda)$ безконтактної поверхні проходить вище, ніж у контактної. Як і у випадку з k_1 , показники n_1 полірованих

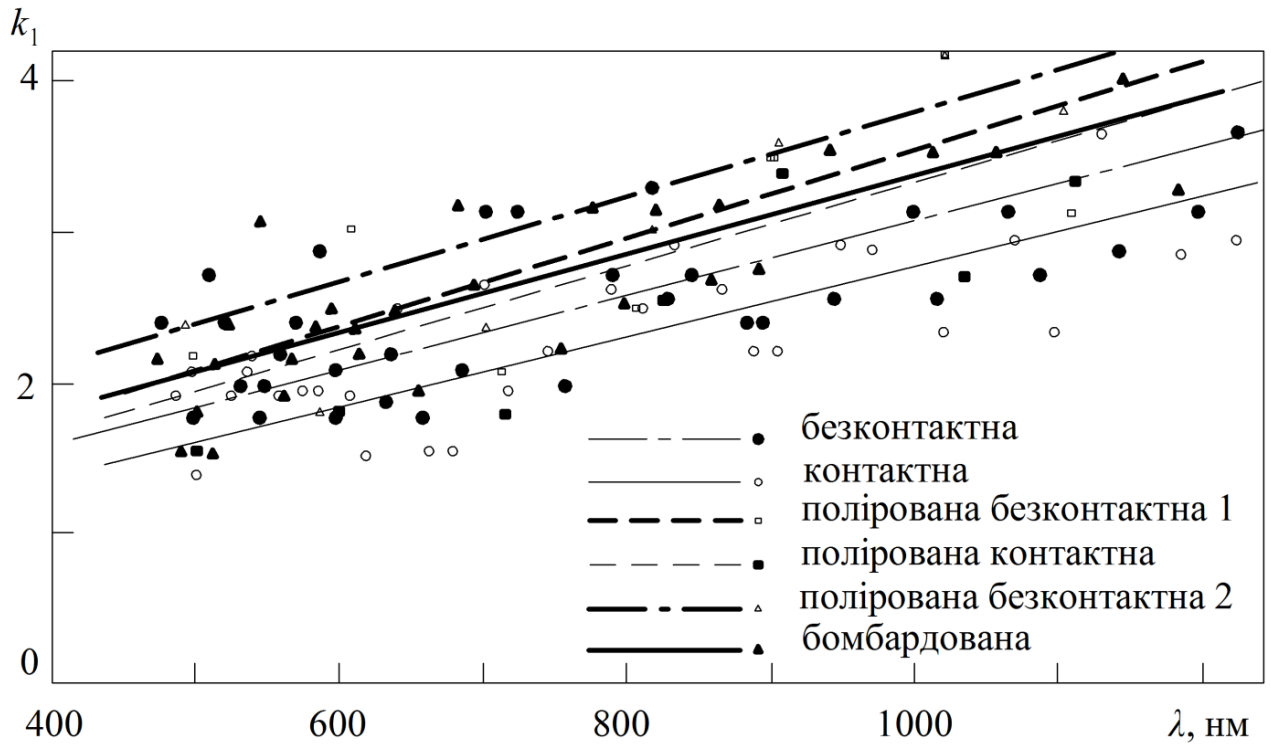


Рисунок 5.13 – Спектральні залежності показника поглинання поверхневого шару k_1 аморфного сплаву $Ni_{40}Fe_{40}B_{20}$

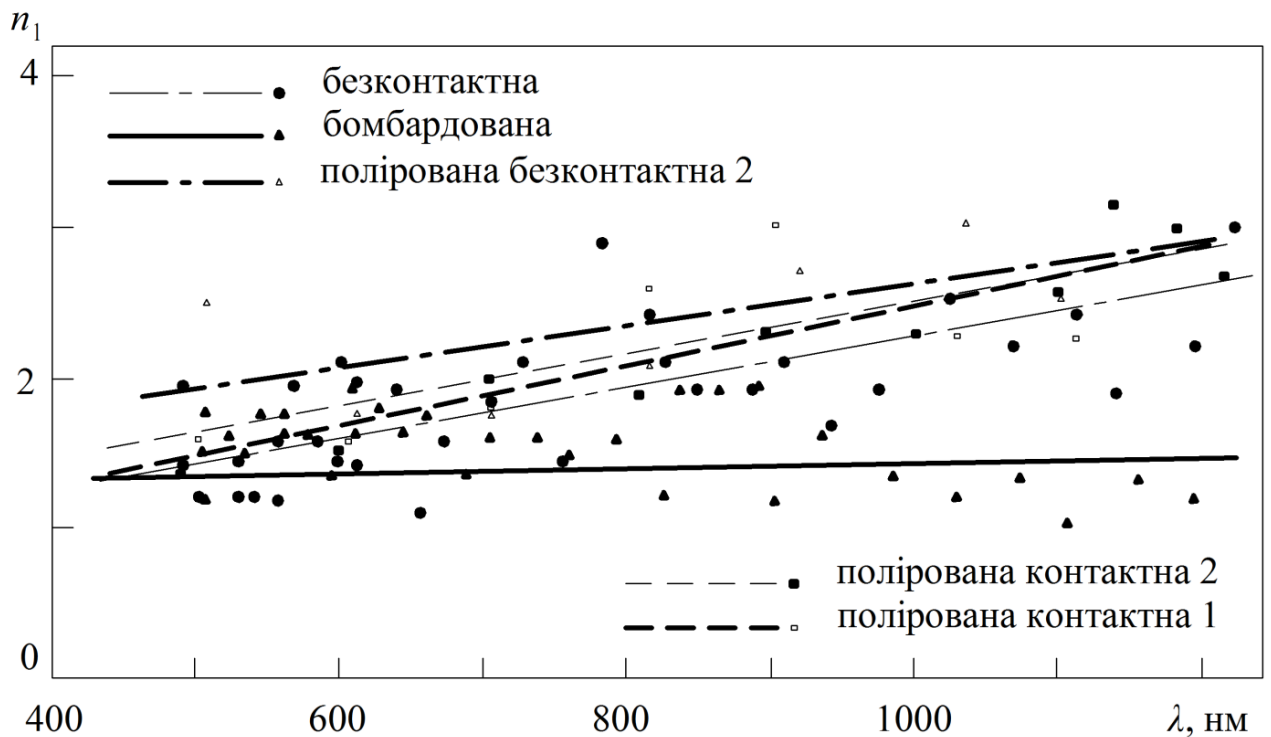


Рисунок 5.14 – Спектральні залежності показника заломлення поверхневого шару n_1 аморфного сплаву $Ni_{40}Fe_{40}B_{20}$

поверхонь (не залежно від їх стану до обробки) майже не відрізняються. У результаті бомбардування оптична товщина поверхневого шару майже не змінюється у досліджуваному діапазоні хвиль і це аналогічним чином відбивається на його показнику заломлення. Кут нахилу апроксимувальної лінії залежностей $n_1 = f(\lambda)$ менший, ніж до бомбардування.

Аналіз спектральних залежностей показника поглинання “підкладки” k_2 виявив, що сплави з різними за первинним станом поверхнями, після полірування мають подібні показники поглинання (рис. 5.15). Виходячи з того, що оптичні властивості матеріалу під поверхневим шаром залежать переважно від його атомно-електронної структури, показник поглинання “підкладки” повинен бути незмінним. Це і підтверджується результатами експерименту (рис. 5.15).

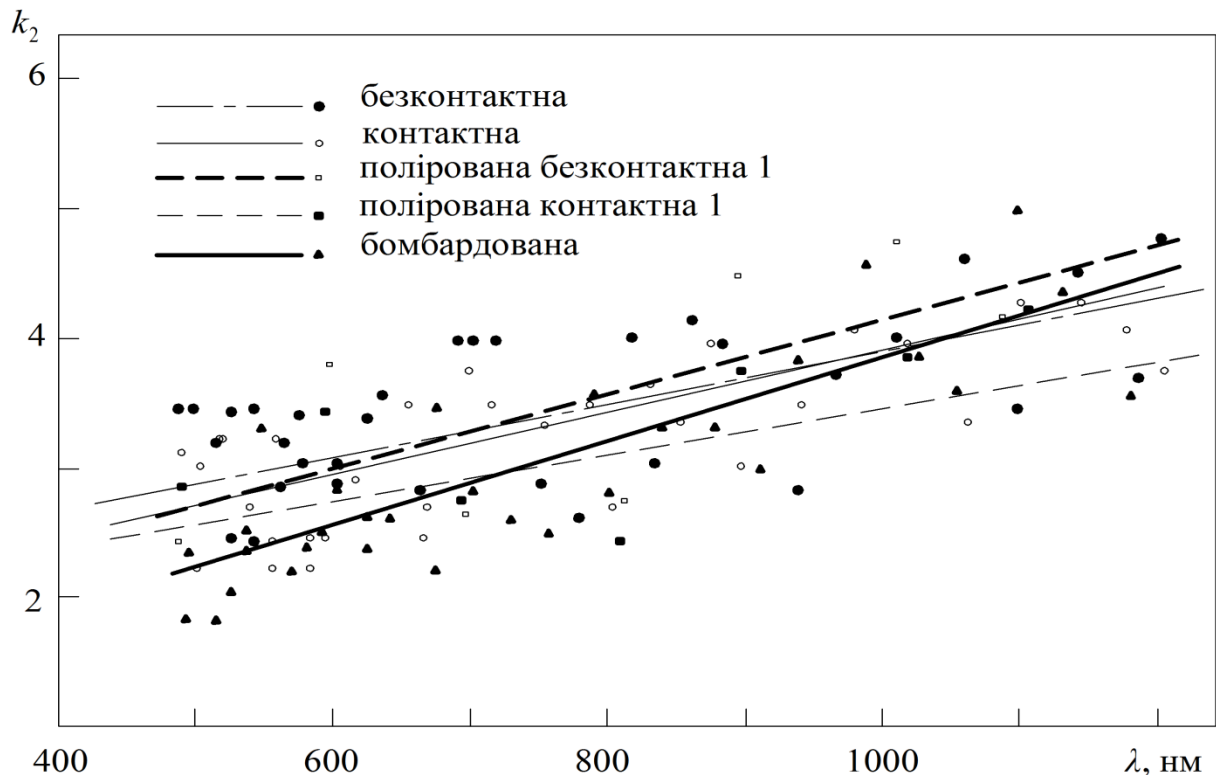


Рисунок 5.15 – Спектральні залежності показника поглинання “підкладки” k_2 аморфного сплаву $\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$

Показник заломлення “підкладки” n_2 при дослідженні контактної і безконтактної поверхонь після їх полірування практично збігаються. При цьому

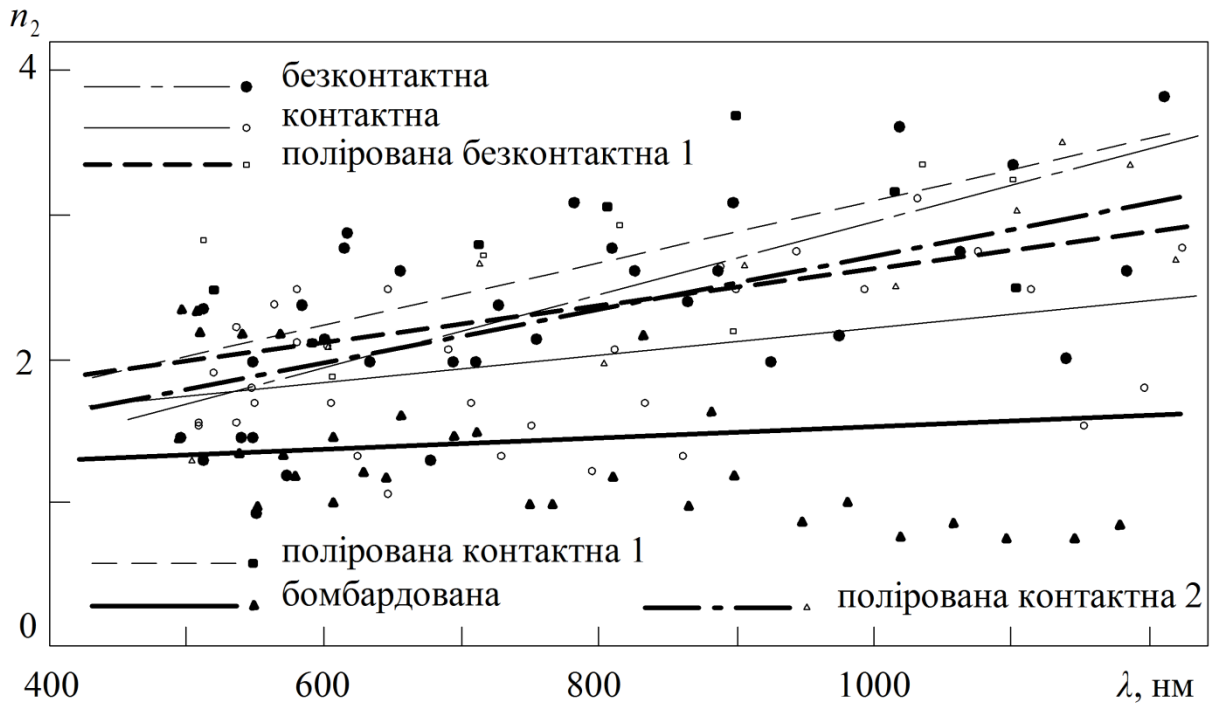


Рисунок 5.16 – Спектральні залежності показника заломлення “підкладки” n_2 аморфного сплаву $\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$

лінії апроксимації залежностей $n_2 = f(\lambda)$ у координатах (n_2, λ) мають однакові положення (рис. 5.16). Процес бомбардування поверхні у досліджуваному діапазоні хвиль викликає не тільки зменшення оптичної товщини поверхневого шару d (див. рис. 5.10) та показник заломлення n_1 (див. рис. 5.14), але й показника заломлення n_2 . Так, кут нахилу лінії апроксимації залежностей $n_2 = f(\lambda)$ незначний (рис. 5.16). Кут нахилу лінії апроксимації для безконтактної поверхні більший, ніж для контактної (рис. 5.16).

ВИСНОВКИ

У результаті дослідження впливу вмісту легуючих елементів, пластичної деформації, низькоенергетичного іонного бомбардування на аморфні металеві сплави $\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$, $\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{50}\text{B}_{10}$, $\text{Ni}_{85}\text{C}_{15}$, $\text{Fe}_{80}\text{DM}_{5}\text{B}_{15}$ і $\text{Fe}_{78-x}\text{Ni}_x\text{Si}_9\text{B}_{13}$ було розвинуто уявлення про зв'язок оптичних характеристик поверхні з властивостями твердого тіла в цілому та процесами аморфізації, що дало можливість зробити такі висновки:

1. Проведена оцінка досяжної точності еліпсометричних вимірювань шляхом апроксимації гармоніками результатів експериментальних досліджень та прийняттям нормального закону їх розподілу: $s_{k1} = 0,233$; $s_{n1} = 0,199$; $s_{k2} = 0,260$; $s_{n2} = 0,268$; $s_d = 4,285 \cdot 10^{-9}$ м.
2. Виявлено, що положення на спектральних залежностях оптичних параметрів аморфних сплавів $\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$, $\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{50}\text{B}_{10}$ переважної більшості розрахункових точок апроксимується гармоніками з незмінним кроком і величиною відносного зсуву, які визначаються електронною структурою зразка. Отримані значення довжин хвиль: $\lambda = 216$ нм (3d-електрони), $\lambda = 240$ нм (4s-електрони), $\lambda = 396$ нм (3p-електрони).
3. Виявлено збільшення об'ємної частки кристалічної фази в аморфному деформованому сплаві $\text{Ni}_{85}\text{C}_{15}$ ($f = 0,67-0,18$) щодо вихідного аморфного сплаву; наближення його спектральних залежностей оптичних параметрів і оптичної провідності у результаті пластичної деформації до значень параметрів кристалічного сплаву аналогічного хімічного складу, що є результатом утворення кристалічних структур.
4. Установлено, що процентний вміст кристалічної фази біля поверхні аморфного сплаву $\text{Ni}_{85}\text{C}_{15}$ вищий порівняно з іншими областями цього сплаву. У діапазоні довжин хвиль від $\lambda = (500-1000)$ нм зменшується від 67 до 0 %. Цей факт свідчить про настання структурної релаксації у поверхневому шарі раніше, ніж у решті об'єму.

5. Установлено, що бомбардування поверхні аморфних сплавів низькоенергетичними іонами приводить до зменшення оптичної товщини поверхневого шару. У діапазоні довжин хвиль $\lambda = (400-1200)$ нм оптична товщина d зменшується від 0 до 41 % для сплаву $\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{50}\text{B}_{10}$ та від 59 до 74 % – для сплаву $\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$.
6. Показано, що стабілізація еліпсометричних параметрів поверхні у процесі її бомбардування відбувається упродовж перших 3 хвилин, збільшення часу взаємодії низькоенергетичних іонів із поверхнею подальших змін не викликає.
7. Оптичні характеристики поверхневого шару визначаються фізичним станом поверхні. Чим вища шорсткість, тим більша оптична товщина поверхневого шару d і менше значення показників заломлення n_1 та поглинання k_1 . Оптичні характеристики підкладки менш чутливі до змін, що відбуваються у поверхневому шарі.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Глезер А. М. Принципы создания многофункциональных конструкционных материалов нового поколения / А. М. Глезер // УФН. – 2012. – Т. 182, № 5. – С. 559–566.
2. Bokoch S. A Semi-Empirical Parameterization of Interatomic Interactions Based on the Statistical-Thermodynamic Analysis of the Data on Radiation Diffraction and Phase Equilibria in F.C.C.-Ni–Fe Alloys / S. Bokoch, V. Tatarenko // Sol. St. Phen. – 2008. – V. 138. – P. 303–318.
3. Schuh Chr. A. Mechanical behavior of amorphous alloys / Chr. A. Schuh, T. C. Hufnagel, U. Ramamurty // Acta Mater. – 2007. – V. 55, № 12. – P. 4067–4109.
4. Стародубцев Ю. Аморфные металлические материалы / Ю. Стародубцев, В. Белозеров // Силовая электроника. – 2009. – № 2. – С. 86–89.
5. Діагностика поверхні поляризованим світлом / [Л. В. Поперенко, В. С. Стащук, І. А. Шайкевич, В. А. Одарич]. – К. : ВПЦ «Київський університет», 2007. – 336 с.
6. Gao Y. F. Thermomechanical instability analysis of inhomogeneous deformation in amorphous alloys / Y. F. Gao, B. Yang, T. G. Nieh // Acta Mater. – 2007. – V. 55, № 7. – P. 2319–2327.
7. Wahid M. F. M. Effect of transition metals in the development of Al–Cu–Mg based metallic glass / M. F. M. Wahid, K. J. Laws, M. Ferr // Mat. Res. Innov. – 2013. – V. 17, № 2. – P. 67–72.
8. Structural and thermal sensitivity of Cu-Zr-Ti amorphous alloys to tension / A. H. Cai, X. Xiong, Y. Liu [et al] // Sci. China Phys. Mech. Astron. – 2013. – V. 56, № 8. – P. 1606–1610.
9. Melnichenko L. Yu. Influence of surface dimensional effects and interband transitions on absorption of light in aluminium / L. Yu. Melnichenko, B. B. Tytarchuk, I. A. Shaykevich // Semic. Phys., Quant. Electr. Optoelectr. – 2002. – V. 5, № 3. – P. 300–302.

10. Формирование различных рельефов поверхности металлических стекол под воздействием механической нагрузки / В. Е. Корсуков, В. И. Бетехтин, М. С. Варкентин [и др.] // ФТТ. – 2013. – Т. 55, № 4. – С. 729–735.
11. Crystallization behavior of Al-Ni-Y amorphous alloys / M. Y. Na, K. Ch. Kim, W. T. Kim [et al.] // Applied Microscopy. – 2013. – V. 43, № 3. – P. 127–131.
12. Образование наноструктуры в аморфных сплавах системы Al-Ni-Y / Г. Е. Абросимова, А. С. Аронин, О. И. Баркалов [и др.] // ФТТ. – 2013. – Т. 55, № 9. – С. 1665–1670.
13. Природа деформационной кристаллизации аморфных сплавов на основе железа при мегапластической деформации / Р. В. Сундеев, А. М. Глезер, А. В. Шалимова [и др.] // Деформация и разрушение материалов. – 2013. – № 5. – С. 2–9.
14. Hydrogen permeability and crystallization kinetics in amorphous Ni-Nb-Zr alloys / S.-M. Kim, Dh. Chandra, N. K Narendra [et al.] // Int. J. Hydrogen Energy. – 2012. – V. 37, № 4. – P. 3904–3914.
15. Crystallization behavior of $\text{Ce}_{70-x}\text{Al}_x\text{Cu}_{20}\text{Co}_x$ ($x = 0, 1, 3, 5$ at.%) amorphous alloys / Y. Wang, Y. Wang, J. Wang [et al.] // J. Non-Crystal. Solids. – 2012. – V. 358, № 15. – P. 1735–1739.
16. Влияние содержания иттрия на термическую устойчивость и процессы нанокристаллизации аморфных сплавов $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_{6-x}\text{Y}_x$ и $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_{6-x}\text{Y}_x$ / В. К. Носенко, Е. А. Сегидя, А. А. Назаренко [и др.] // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2013. – Т. 11, № 1. – С. 57–71.
17. Влияние структурирования аморфных металлических сплавов $\text{Al}_{87}\text{Y}_{5-x}\text{Gd}_x\text{Ni}_{8-y}$ ($x = 0, 1, 5; y = 0, 4$) на их механические свойства / Л. Бойгишин, М. Ковбуз, О. Герцик [и др.] // ФТТ. – 2013. – Т. 55, № 2. – С. 209–212.
18. Нанокристаллизация аморфного сплава $\text{Fe}_{80}\text{V}_{20}$ под действием интенсивной пластической деформации / Г. Е. Абросимова, А. С. Аронин, С. В. Добаткин [и др.] // ФТТ. – 2007. – Т. 49, № 6. – С. 983–988.
19. Поперенко Л. В. Оптичні властивості опромінених металевих дзеркал / Л. В. Поперенко. – К. : ВПЦ «Київський університет», 2005. – 174 с.

20. Петров А. Л. Структура и свойства неупорядоченных твердых тел / А. Л. Петров, А. А. Гаврилюк, С. М. Зубрицкий. – Иркутск, 2004. – 70 с.
21. Lin C.K. Preparation and thermal stability of Zr-Ti-Al-Ni-Cu amorphous powders by mechanical alloying technique / C. K. Lin, S. W. Liu, P. Y. Lee // Metallurg. Mat. Transact. A. – 2001. – V. 32 A. – P. 1777–1786.
22. Thermal behavior of several Fe-Ni alloys prepared by mechanical alloying and rapid solidification / A. Gonzalez, J. J. Sunol, J. Bonastre [et al.] // J. Therm. Anal. Cal. – 2005. – V. 80. – P. 253–256.
23. Sunol J. J. Comparison of Fe-Ni based alloys prepared by ball milling and rapid solidification / J. J. Sunol, A. Gonzalez, L. Escoda // J. Mat. Sci. – 2004. – V. 39. – P. 5147–5150.
24. Аморфные полосы сдвига в деформированном TiNi-сплаве / Е. В. Татьянанин, Н. Ф. Боровиков, В. Г. Курдюмов [и др.] // ФТТ. – 1997. – Т 39, № 7. – С. 1237–1239.
25. Оптическая спектроскопия кристаллического и аморфного состояний молибдата европия / С. З. Шмурак, А. П. Киселева, В. В. Сеницын [и др.] // ФТТ. – 2006. – Т. 48, № 1. – С. 48–54.
26. Новые материалы / В. Н. Анциферов, Ф. Ф. Бездудный, Л. Н. Белянчиков [и др.]; под н. ред. проф. Карабасова Ю.С. – М. : Миссис, 2002. – 736 с.
27. Бетехтин В. И. Пористость и механические свойства аморфных сплавов / В. И. Бетехтин, А. Г. Кадомцев, О. В. Амосова // Изв. ак. н. Серия физ. – 2003. – Т. 67, № 6. – С. 818–822.
28. Семин А. П. Влияние технологических параметров, химического состава и режимов термической обработки на механические свойства аморфных сплавов Fe-Ni-P / А. П. Семин, А. М. Глезер, В. Е. Громов // Известия ВУЗов. Черная металлургия. – 2003. – № 12. – С. 58–61.
29. Семин А. П. Влияние микролегирования на механические свойства аморфных сплавов / А. П. Семин, А. М. Глезер, В. Е. Громов [и др.] // Вестник СамГТУ. Серия “Физико-математические науки”. – 2004. – № 27. – С. 172–175.

30. Абросимова Г. Е. Влияние концентрации редкоземельного компонента на параметры наноструктуры в сплавах на основе алюминия / Г. Е. Абросимова, А. С. Аронин // ФТТ. – 2009. – Т. 51, № 9. – С. 1665–1671.
31. Яцишин Б. П. Оптичні та електричні властивості тонкоплівкових структур на основі германію та РЗМ / Б. П. Яцишин // ФХТТ. – 2005. – Т. 6, № 3. – С. 418–422.
32. Влияние отжига на избыточный свободный объем и прочность аморфных сплавов / В. И. Бетехтин, Е. Л. Гюлиханданов, А. Г. Кадомцев [и др.] // ФТТ. – 2000. – Т. 42, № 8. – С. 1420–1424.
33. Влияние химического состава и избыточного свободного объема на поверхностную кристаллизацию аморфных сплавов / В. И. Бетехтин, А. Г. Кадомцев, В. Е. Корсуков [и др.] // Письма в ЖТФ. – 1998. – Т. 24, № 23. – С. 58–64.
34. Нанопористость и магнитные характеристики аморфного металлического сплава $\text{Fe}_{58}\text{Ni}_{20}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ / А. И. Слуцкер, В. И. Бетехтин, А. Г. Кадомцев [и др.] // ЖТФ. – 2006. – Т. 76, № 12. – С. 57–60.
35. Correlation between the electronic structure and thermostability of the Fe-based soft magnetic glasses / M. Babich, O. Nakonechna, I. Plyushchay [et al.] // Phys. Chem. Sol. St. – 2002. – V. 3, № 2. – P. 272–275.
36. Correlation between resistivity characteristics and electronic structure parameters of the TNi-Pd-P amorphous alloys / M. Babich, O. Nakonechna, M. Semen'ko [et. al.] // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. – 2001. – V. 644. – P. L12.1.1–L12.1.6.
37. Fractalization of the surface relief of an amorphous alloy as an indication of rupture / V. I. Betekhtin, V. L. Gilyarov, A. G. Kadomtsev [et. al.] // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. – 2009. – V. 73, № 10. – P. 1419–1422.
38. Влияние одноосного растяжения и гидростатического сжатия на геометрию и морфологию поверхности лент аморфного сплава $\text{Fe}_{77}\text{Ni}_1\text{Si}_9\text{B}_{13}$ / В. И. Бетехтин, П. Н. Бутенко, В. Л. Гиляров [и др.] // ФТТ. – 2008. – Т. 50, № 10. – С. 1800–1806.

39. Аморфные металлические сплавы / Под ред. Ф. Е. Люборского. – М. : Металлургия, 1987. – 584 с.
40. Влияние интенсивной пластической деформации на электронные свойства сплава $\text{Cu}_{72}\text{Au}_{24}\text{Ag}_4$ / Н. И. Коуров, В. Г. Пушин, А. В. Королев [и др.] // ФТТ. – 2010. – Т. 52, № 1. – С. 14–19.
41. Влияние деформации на нанокристаллизацию аморфных сплавов / А. С. Аронин, Г. Е. Абросимова, С. В. Добаткин, Д. В. Матвеев, О. Г. Рыбченко // Тезисы докладов Второй Всероссийской конференции по наноматериалам [“НАНО 2007”], (Новосибирск, 2007 г.). – 2007. – С. 44.
42. Гундеров Д. В. Некоторые закономерности аморфизации и нанокристаллизации при интенсивной пластической деформации кристаллических и аморфных сплавов [Электронный ресурс] / Д. В. Гундеров // Электронный научный журнал «Исследовано в России». – 2006. – С. 1404–1412. – Режим доступа до журн.: <http://zhurnal.apc.relarn.ru/articles/2006/151.pdf>.
43. Nanocrystallization induced by severe plastic deformation of amorphous alloys / R. Z. Valiev, D. V. Gunderov, A. P. Zhilyaev [et al.] // J. Met. Nanocr. Mat. – 2004. – V. 22. – P. 21–26.
44. Severe plastic deformation of amorphous alloys. II. Magnetic Properties / A. M. Glezer, M. P. Plotnikova, A. V. Shalimova [et al.] // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. – 2009. – V. 73, № 9. – P. 1310–1314.
45. Влияние деформации на изменение структуры аморфной фазы $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_2$ / Г. Е. Абросимова, А. С. Аронин, Н. С. Афоникова [и др.] // ФТТ. – 2010. – Т. 52, № 9. – С. 1763–1768.
46. Скачкообразная деформация объемного аморфного сплава $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ в процессе наноиндентирования / Ю. И. Головин, В. И. Иволгин, А. И. Тюрин [и др.] // ФТТ. – 2003. – Т. 45, № 7. – С. 1209–1212.
47. Лякишев Н. П. Наноматериалы конструкционного назначения / Н. П. Лякишев, М. И. Алымов // Российские нанотехнологии. – 2006. – Т. 1, № 1–2. – С. 71–81.

48. Верещагин М. Н. Неоднородность пластической деформации аморфных сплавов на основе железа / М. Н. Верещагин, О. М. Остриков, Д. Б. Зюков // Письма в ЖТФ. – 2004. – Т. 30, № 5. – С. 82–87.
49. Dependence of the amount of a nanocrystalline phase in the amorphous Fe₈₀B₂₀ alloy on the degree of severe plastic deformation / G. E. Abrosimova, A. S. Aronin, S. V. Dobatkin, I. I. Zver'kova [et al.] // Phys. Met. Metallog. – 2008. – V. 106, № 6. – P. 597–603.
50. Correlated transformation of the microrelief of the stressed surface of an amorphous alloy / V. E. Korsukov, P. N. Butenko, A. S. Luk'yanenko [et al.] // Glass Phys. Chem. – 2009. – V. 35, № 5. – P. 484–490.
51. Irreversible structural change induced by elastostatic stress imposed on an amorphous alloy and its influence on the mechanical properties / S.-J. Lee, B.-G. Yoo, J.-I. Jang [et al.] // Met. Mat. Intern. – 2008. – V. 14, № 1. – P. 9–13.
52. Мегапластическая деформация аморфных сплавов. I. Структура и механические свойства / А. М. Глезер, М. Р. Плотникова, А. В. Шалимова [и др.] // Известия РАН. – 2009. – Т. 73, № 9. – С. 1302–1309.
53. Золотухин И. В. Аморфные металлические сплавы / И. В. Золотухин, Ю. Е. Калинин // УФН. – 1990. – Т. 160, № 9. – С. 75–110.
54. Золотухин И. В. Физические свойства аморфных металлических материалов / И. В. Золотухин. – М. : Metallurgiya, 1986. – 176 с.
55. Кекало И. Б. Влияние упругой и пластической деформации на магнитные свойства аморфных сплавов / И. Б. Кекало, А. Н. Жданов, В. Ю. Цветков // Сб. Структура, структурные превращения и магнитные свойства аморфных металлических сплавов. – М. : Metallurgiya, 1986. – С. 118–130.
56. Федоров В. А. Влияние отжига на изменение характера деформирования и разрушения металлического стекла при локальном нагружении / В. А. Федоров, И. В. Ушаков // ЖТФ. – 2001. – Т. 71, № 6. – С. 28–31.
57. Пивоваров А. Л. Новая метастабильная структура в аморфном сплаве Fe₈₅B₁₅ после ионной бомбардировки / А. Л. Пивоваров, С. П. Ченакин, В. Т. Черепин // Письма в ЖТФ. – 1989. – Т. 50, № 10. – С. 420–421.

58. Поздєєв С. В. Дослідження впливу фізико-механічних факторів при інтерпретації еліпсометричних вимірювань для скла К-8 після електронно-променевої обробки / С. В. Поздєєв, Г. М. Дубровська, О. В. Поздєєва // ФХТТ. – 2001. – Т. 2, № 2. – С. 305–310.
59. Structural relaxation of amorphous metallic alloys / M. E. Dokukin, N. S. Perov, A. I. Beskrovnyi [et al.] // J. Magn. Magn. Mat. – 2004. – V. 272-276S. – P. E1151–E1152.
60. Influence of boundary conditions on the parameters of the low-temperature ΔT effect / S. Zaichenko, A. Radkovskaya, A. Sivov [et al.] // J. Magn. Magn. Mat. – 2003. – V. 258–259. – P. 567–570.
61. Влияние низкотемпературного отжига на морфологию приповерхностных слоев аморфного сплава на основе железа / В. И. Бетехтин, П. Н. Бутенко, А. Г. Кадомцев [и др.] // ФТТ. – 2007. – Т. 49, № 12. – С. 2118–2124.
62. Буковский Ю. Ф. Ионная и лазерная имплантация металлических материалов / Ю. Ф. Буковский, В. Н. Неволин, В. Ю. Фоминский. – М. : Энергоатомиздат. – 1991. – 253 с.
63. Черезова Л. А. Ионно-лучевые методы в оптической технологии / Л. А. Черезова. – СПб : СПбГУ ИТМО, 2007. – 151 с.
64. Влияние облучения кремния низкоэнергетическими ионами аргона на образование в нем электрически активных дефектов / В. М. Попов, Ю. М. Шустов, А. С. Клименко [и др.] // Материалы электроники. – 2009. – № 4. – С. 48–51.
65. Формирование приповерхностных слоев при низкоэнергетическом высокодозном ионно-плазменном облучении поверхности меди / В. И. Сафонов, И. Г. Марченко, Г. Н. Картмазов [и др.] / ВАНТ. – 2000. – № 4. – С. 182–184.
66. Радиационные технологии модификации поверхности. I. Ионная очистка и высокодозовая имплантация / В. А. Белоус, В. И. Лапшин, И. Г. Марченко [и др.] // ФИП. – 2003. – Т. 1, № 1. – С. 40–48.

67. Погребняк А. Д. Структурно-фазовые превращения в поверхностных слоях и свойства металлических материалов после импульсного воздействия пучков частиц / А. Д. Погребняк, О. П. Кульментьева // ФИП. – 2003. – Т. 1, № 2. – С. 108–136.
68. Поперенко Л. В. Вплив тривалого нейтронного опромінення на оптичні властивості аморфного сплаву в інфрачервоній області / Л. В. Поперенко, Д. В. Носач, І. В. Юргелевич // Sensor. Electr. Micros. Techn. – 2011. – Т. 2 (8), № 2. – С. 27–31.
69. Влияние бомбардировки ионами дейтерия на морфологию и оптические свойства поверхности рекристаллизованного вольфрама / А. И. Беляева, А. А. Галуза, А. А. Савченко [и др.] // Уч. зап. Тавр. нац. ун. Сер. ф.-м. н. – 2010. – Т. 23 (62), № 3. – С. 136–1487.
70. Допуски и посадки. Справочник. Часть 1. / Под. ред. В. Д. Мягкова. – Л. : Машиностроение, 1979. – 543 с.
71. Optical properties of the $\text{HfO}_{2-x}\text{N}_x$ and $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ films prepared by ion beam sputtering / V. V. Atuchin, V. N. Kruchinin, A. V. Kalinkin [et al.] // Optics and Spectroskopy. – 2009. – V. 106, № 1. – P. 72–77.
72. Сухорукова М. В. Исследование ультратонких слоев $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ методом эллипсометрии / М. В. Сухорукова, И. А. Скороходова, В.П. Хвостиков // ФТП. – 2000. – Т. 34, № 1. – С. 57–61.
73. Azarova V.V. Ellipsometry of precision optical surfaces and mirror coatings / V.V Azarova, N.M. Solov'eva, V.V. Fokin // Optics and Spectroscopy. – 2009. – V. 107, № 2. – P. 184–188.
74. Громов В. К. Введение в эллипсометрию / В. К. Громов. – Л. : Изд-во Ленингр. ун-та, 1986. – 192 с.
75. Ключев В. В. Неразрушающий контроль и диагностика нанотехнологий и наноматериалов / В. В. Ключев, В. И. Матвеев // Контроль. Диагностика. – 2007. – № 10. – С. 3–13.

76. Романенко А. А. О повышении чувствительности эллипсометрического метода исследования нанослоев / А. А. Романенко // Письма в ЖТФ. – 2000. – Т. 26, № 14. – С. 18–23.
77. Spectroscopic ellipsometry methods for thin absorbing coatings / J. Hilfiker, R. Synowicki, H. G. Tompkins // SVC 51st Annual Technical Conference Proceedings, (Philadelphia, 2008). – 2008. – P. 511–516.
78. Spectroscopic ellipsometry and polarimetry for materials and systems analysis at the nanometer scale: state-of-the-art, potential, and perspectives / M. Losurdo, M. Bergmair, G. Bruno [et al.] // J. Nanopart. Res. – 2009. – V. 11, № 7. – P. 1521–1554.
79. Изменение параметров и состава тонких пленок пористого кремния в результате окисления. Эллипсометрические исследования / Е. В. Астрова, В. Б. Воронков, А. Д. Ременюк [и др.] // ФТП. – 1999. – Т. 33, № 10. – С. 1264–1270.
80. Спектральная эллипсометрия гидрогенизированного углерода, выращенного при магнетронном распылении графита / С. Г. Ястребов, М. Гаррига, М. И. Алонсо [и др.] // ФТП. – 2003. – Т. 37, № 10. – С. 1241–1243.
81. Карпуша В. Д. Оптические свойства и электронная структура некоторых аморфных сплавов на основе 3d-металлов: диссертация на соискание ученой степени канд. физ.-мат. наук: 01.04.05 / Василий Данилович Карпуша. – К. : КГУ им.Т.Г. Шевченка, 1989. – 184 с.
82. Tompkins H. G. Handbook of ellipsometry / H. G. Tompkins, E. A. Irene. – New York : Springer, 2005. – 870 p.
83. Азам Р. Эллипсометрия и поляризованный свет / Р. Азам, Н. Башара. – М. : Мир, 1981. – 548 с.
84. Schubert M. Generalized ellipsometry and complex optical systems / M. Schubert // Thin Sol. Films. – 1998. – V. 313–314. – P. 323–332.
85. Infrared optical properties of mixed-phase thin films studied by spectroscopic ellipsometry using boron nitride as an example / M. Schubert, B. Rheinländer, E. Franke [et al.] // Phys. Rev. B. – 1997. – V. 56, № 20. – P. 13306–13313.

86. Беляева А. И. Границы раздела слоев и шероховатость в многослойной кремниевой структуре / А. И. Беляева, А. А. Галуза, С. Н. Коломиец // ФТП.– 2004. – Т. 38, № 9. – С. 1050–1055.
87. Состав и пористость многокомпонентных структур: пористый кремний как трехкомпонентная система / Л. В. Беляков, Т. Л. Макарова, В. И. Сахаров [и др.] // ФТП. –1998. – Т. 32, № 9. – С. 1122–1124.
88. Плівки германію на арсеніді галію: структурні, електронні та оптичні властивості / Є. Ф. Венгер, Р. В. Конакова, Л. О. Матвеєва [та ін.] // ФХТТ. – 2009. – Т 10, № 2. – С. 315–324.
89. Application of spectroscopic ellipsometry to characterization of optical thin films / J. A. Woollam, C. Bungay, L. Yan [et al.] // SPIE. – 2003. – V. 4932. – P. 393–404.
90. Johs B. Quantifying the accuracy of ellipsometer systems / B. Johs, C. M. Herzinger // Phys. Stat. Sol. – 2008. – V. 5. – P. 1301–1035.
91. Nolot E. Ellipsometry characterization of bulk acoustic wave filters / E. Nolot, A. Lefevre, J. Hilfiker // Phys. Stat. Sol. – 2008. – V. 17, № 5. – P. 1168–1171.
92. Эллипсометрия как экспресс-метод установления корреляции между пористостью и газочувствительностью слоев диоксида олова / Д. Ц. Димитров, В. В. Лучинин, В. А. Мошникова [и др.] // ЖТФ. – 1999. – Т 69, № 4. – С. 129–130.
93. Дмитрук М. Л. Морфологія та оптичні властивості острівцевих металевих плівок на поверхні напівпровідників / М. Л. Дмитрук, Т. А. Михайлик, В. Р. Романюк // ФХТТ. – 2001. – Т. 2, № 2. – С. 179–187.
94. Контроль состава гетероэпитаксиальных слоев $Cd_{1-z}Zn_zTe$ методом спектральной эллипсометрии / М. В. Якушев, В. А. Швец, И. А. Азаров [и др.] // ФТП. – 2010. – Т. 44, № 1. – С. 62–68.
95. Основы эллипсометрии / А. В. Ржанов, К. К. Свиташев, А. И. Семененко [и др.]; под ред. А. В. Ржанова. – Новосибирск : Наука, 1978. – 424 с.
96. Карпуша В. Д. Особенности решения обратной задачи в спектроскопических исследованиях / В. Д. Карпуша, У. С. Швец //

Вісник СумДУ. Серія Фізика, математика, механіка. – 2004. – № 10 (69). – С. 28–34.

97. Тихонов А. Н. Методы решения некорректных задач / А. Н. Тихонов, В. Я. Арсенин. – М. : Наука, 1975. – 224 с.

98. Турчин В. Ф. Использование методов математической статистики для решения некорректных задач / В. Ф. Турчин, В. П. Козлов, М. С. Малкевич // УФН. – 1970. – Т. 102, № 3. – С. 345–386.

99. Ландау Л. Д. Теоретическая физика. Т.8. Электродинамика сплошных сред / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. – М. : Наука, 1982. – 620 с.

100. Вакарчук І. О. Квантова механіка / І. О. Вакарчук. – Львів: ЛНУ, 2007. – 848 с.

101. Ландау Л. Д. Теоретическая физика. Т.3. Квантовая механика (нерелятивистская теория) / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. – М. : Наука, 1989. – 768 с.

102. Горностырев Ю. Н. От фундаментальных характеристик электронной структуры к свойствам дефектов и механическому поведению металлов / Ю. Н. Горностырев // Сборник научных трудов. [“Фазовые и структурные превращения в сталях”], (Магнитогорск, 2001 г.). – 2001. – Вып. 2. – С. 7–26.

103. Китель Ч. Введение в физику твердого тела / Ч. Китель. – М. : Наука, 1978. – 792 с.

104. Absorption of the electromagnetic radiation by the surface modes in heterogeneous media / L. G. Grechko, V. G. Levandovskij, V. V. Motrich [et al.] // Func. Mat. – 1995. – V. 2, № 2. – P. 194–200.

105. Венгер Є. Ф. Оптика малих частинок і дисперсних середовищ / Є. Ф. Венгер, А. В. Гончаренко, М. Л. Дмитрук. – К. : Наукова думка, 1999. – 348 с.

106. Емец Ю. П. Дисперсия диэлектрической проницаемости трех- и четырехкомпонентных матричных сред / Ю. П. Емец // ЖТФ. – 2003. – Т. 73, № 3. – С. 42–53.

107. Levy O. Maxwell Garnett theory for mixture of anisotropic inclusions: applications to conducting polymers / O. Levy, D. Stroud // *Phys. Rev. B.* – 1997. – V. 56, № 13. – P. 8035–8046.
108. Швець У. Еліпсометричні дослідження структурних змін аморфних сплавів унаслідок пластичної деформації / У. Швець, В. Карпуша // *Вісник Львівського університету. Серія фізична.* – 2008. – № 41. – С. 275–282.
109. Эволюция оптических и магнитооптических свойств в нанокompозитах аморфных металл-диэлектрик / Е. А. Ганьшина, М. В. Ващук, А. Н. Виноградов [и др.] // *ЖЭТФ.* – 2004. – Т. 125, № 5. – С. 1172–1183.
110. Карпуша В. Д. Влияние пластической деформации на структурные изменения приповерхностного слоя аморфных сплавов / В. Д. Карпуша, У. С. Швець // *Сборник докладов Харьковской нанотехнологической ассамблеи-2008 [“Наноматериалы”], (Харьков, 2008 г.).* – 2008. – Т. 2. – С. 153–158.
111. Кинетика структурной релаксации стекла $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ в объемном и ленточном состояниях по данным измерений электрического сопротивления / С. В. Хоник, В. В. Свиридов, Н. П. Кобелев [и др.] // *ФТТ.* – 2007. – Т. 49, № 8. – С. 1345–1351.
112. Кобелев Н. П. Влияние деформационной и термической обработок на затухание и модуль сдвига в объемном металлическом стекле Zr-Cu-Ni-Al-Ti / Н. П. Кобелев, Е. Л. Колыванов, В. А. Хоник // *ФТТ.* – 2005. – Т. 47, № 4. – С. 646–649.
113. Кобелев Н. П. Исследование необратимой структурной релаксации в объемном металлическом стекле Pd-Cu-Ni-P / Н. П. Кобелев, Е. Л. Колыванов, В. А. Хоник // *ФТТ.* – 2006. – Т. 48, № 3. – С. 389–395.
114. Избыточный свободный объем и механические свойства аморфных сплавов / В. И. Бетехтин, А. М. Глезер, А. Г. Кадомцев [и др.] // *ФТТ.* – 1998. – Т. 40, № 1. – С. 85–89.
115. Бетехтин В. И. Врожденная субмикropористость и кристаллизация аморфных сплавов / В. И. Бетехтин, А. Г. Кадомцев, О. В. Толочко // *ФТТ.* – 2001. – Т. 43, № 10. – С. 1815–1820.

116. Антонов В. А. Эллипсометрия шероховатой поверхности / В. А. Антонов, В. И. Пшеницын, С. В. Яговкин // Эллипсометрия: теория, методы, приложения, (Новосибирск : Наука, 1987 г.). – 1987. – С. 3–8.
117. Свиташева С. Н. Эффективная среда как модель шероховатой поверхности / С. Н. Свиташева, Р. И. Любинская // Сб. Эллипсометрия: теория, методы, приложения. – Новосибирск : Наука, 1987. – С. 18–24.
118. Мельниченко Л. Ю. Влияние шероховатости и толщины оксидного слоя на спектральную зависимость оптических параметров медного зеркала / Л. Ю. Мельниченко, Л. В. Поперенко, И. А. Шайкевич // Автометрия. – 2012. – Т. 48, № 1. – С. 120–123.
119. Germer T. A. Measurement of roughness of two interfaces of a dielectric film by scattering ellipsometry / T. A. Germer // Phys. Rev. Let. – 2000. – V. 85, № 2. – P. 349–352.
120. Жасминов М. М. Управление качеством деталей при поверхностном пластическом деформировании / М. М. Жасминов. – Алма-Ата : Наука, 1986. – 208 с.
121. Куницкий Ю. А. Некристаллические металлические материалы и покрытия в технике / Ю. А. Куницкий, В. Н. Коржик, Ю. С. Борисов. – Киев : Техника, 1988. – 198 с.