

Технічний центр НАН України

На правах рукопису

ХОМЕНКО ЛЮБОВ ГРИГОРІВНА

УДК 539.21:548.4:536.42

**СТРУКТУРНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ В ШВИДКОЗАГАРТОВАНИХ
БІНАРНИХ ТА КВАЗІБІНАРНИХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВІ Fe, Ti і W**

01.04.07 – фізика твердого тіла

ДИСЕРТАЦІЯ

на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Науковий керівник

Куницький Юрій Анатолійович

доктор фізико-математичних наук, професор

КИЇВ 2012

ЗМІСТ

ЗМІСТ	2
Розділ 1 Структурні особливості неупорядкованих систем та метастабільних фаз на основі перехідних металів	11
1.1. Особливості рідкого стану	11
1.2. Гартування на швидкообертаючому диску	12
1.3. Газотермічне та плазмово-дугове напилення	15
1.4. Структурні особливості бінарних та багатокомпонентних систем	18
1.4.1. Фазове розшарування в аморфних металевих сплавах	18
1.4.2. Параметри ближнього порядку	25
1.4.3. Модель кластеризації наночастинок у випадкових гідродинамічних потоках	27
1.4.4. Дослідження зміни структури при нагріванні в квазібінарних системах	33
Висновки до розділу 1	35
Розділ 2 Методи отримання та дослідження	36
2.1. Методика отримання зразків	36
2.2. Рентгенографічні дослідження ближньої впорядкованості надтонких плівок	40
2.3. Застосування Фур'є – когерентного аналізу для дослідження структури аморфних та нанокристалічних плівок	46
2.4. Визначення локальних магнітних параметрів	48
2.5. Методика кореляційного аналізу	52
2.6. Методика визначення параметрів: питомого електроопору Холла, коефіцієнта Холла	55
2.7. Методика малокутового розсіювання рентгенівських променів	57
2.8. Метод наноіндентування	61
2.8.1. Методика Олівера і Фарра знаходження нанотвердості за глибиною контакту при максимальному навантаженні	62
Висновки до розділу 2	65

РОЗДІЛ 3 Закономірності формування структури напруженого стану та фізичних властивостей в аморфних металевих сплавах.....	67
3.1. Напруження в аморфних та нанокристалічних матеріалах	67
3.1.1. Особливості статистичних параметрів мікроструктури аморфних плівок.....	67
3.1.2. Напруження в некристалічних матеріалах.....	81
3.2. Зв'язок коефіцієнта Холла з $\rho(T), \alpha(T), I(T), R(T)$ в аморфних і кристалічних феромагнетиках.....	86
3.3. Стохастична магнітна структура аморфних сплавів	95
Висновки до розділу 3	111
РОЗДІЛ 4 Вплив умов отримання на структуру іонно-плазмових конденсатів системи W-Ti-V та W-Ti-C	113
4.1. Фазовий склад структури та макронапружений стан плівок, отриманих магнетронним розпиленням	115
4.2. Фазовий склад та структура плівок, отриманих тріодним розпиленням мішені квазібінарної системи W-Ti-V.....	134
4.2.1. Малокутове рентгенівське дослідження твердого розчину квазібінарної системи TiV ₂ -W ₂ V ₅	142
Висновки до розділу 4	151
Висновки.....	153
Список використаних джерел.....	157

ВСТУП

Актуальність теми. Постійний інтерес, що проявляють дослідники, які працюють у галузі фізики конденсованого стану та фізичного металознавства змішаних систем, до досліджень матеріалів з особливими механічними, тепловими, електричними, магнітними та ін. властивостями, обумовлений прагненням пояснити різноманітність притаманних унікальних властивостей, користуючись загальними принципами, та розробити принципи оптимізації режимів синтезу та термочасової обробки для формування певної структури цих матеріалів. У той самий час у науковій літературі дані про структурний і напружений стан таких плівок та узагальнення про експериментальні дослідження кінетичних, теплових, гальваномагнітних, локальних та інтегральних магнітних властивостей аморфних металевих сплавів (АМС) нечисленні, несистематизовані та суперечливі.

Не вирішеними до цього часу є питання кінетики та механізмів атомного упорядкування та впливу нерівноважного стану систем різного хімічного складу, отриманих за різних умов, на фазові та структурні перетворення, трансформацію електронної та атомної будови. Зокрема, вивчення температурної залежності ефекту Холла в аморфних феромагнетиках дозволяє оцінити знак і концентрацію носіїв заряду, встановити зв'язок між аномальним коефіцієнтом Холла, питомим електроопором та намагніченістю насичення, а також експериментально перевірити застосування теорії Кондорського-Ведяєва-Грановського. Це дає можливість отримати інформацію про природу кінетичних явищ в аморфних металевих сплавах залежно від їх складу і особливості структури, а також установити закономірності в зміні ряду фізичних параметрів як у процесі термообробки сплавів, так і при переході в кристалічний стан.

На сьогодні використання уявлень про внутрішні напруження першого і другого роду в аморфних і нанокристалічних сплавах дозволяє встановити їх зв'язок із структурною неоднорідністю і на основі цього провести оцінку

розподілу залишкових напружень, виявити її взаємозв'язок з фізичними властивостями при механічній і тепловій дії, а також визначити практичні рекомендації щодо спрямованого синтезу нових матеріалів з аморфною та нанокристалічною структурами.

Однією з перспективних систем сьогодення є $TiB_2-W_2B_5$ квазібінарна система, яку можна описати як композиційний керамічний матеріал, для якого характерне істотне збільшення міцності, твердості та тріщиностійкості порівняно з однофазними матеріалами – боридом титану та боридом вольфраму. Крім отримання керамічних масивних зразків методом порошкової металургії, сьогодні набувають розвитку також іонно-плазмові способи створення покриттів на основі боридів перехідних металів, що забезпечують отримання нанокристалічних плівок, у яких можна очікувати більш високі характеристики, ніж у масивних зразках. Таким чином, напрямок створення наноструктурних плівок із малим розміром зерна (не більше 100 нанометрів) є дуже перспективним.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконана у рамках держбюджетних тем: „Розробка науково-методичних засад застосування сучасних методів дослідження структури і властивостей атомних кластерів, наночастинок, фрактальних агрегатів, наноматеріалів та наноструктурованих поверхневих шарів з унікальними властивостями” № 0104U004483 (2006 – 2010 рр.); „Дослідження структури і властивостей наноструктурованих поверхневих шарів, організованих за допомогою темплатів” № 0107U005515 (2010 – 2011 рр.); „Дослідження самоорганізації кластерних та фрактальних агрегатів наноструктурних матеріалів, вивчення процесів фазоутворення в евтектичних системах на основі інтерметалідів та отримання жаростійких покриттів з них” № 0107U000134 (2007 – 2011 рр.).

Мета і задачі дослідження. Мета дисертаційної роботи полягала у встановленні закономірностей фазових і структурних перетворень, змін електрофізичних, гальваномагнітних і магнітних властивостей та розвитку фізичних уявлень про процеси, що їх обумовлюють, за нерівноважних умов

формування метастабільних бінарних та багатокомпонентних структур на основі перехідних *d*-металів.

Відповідно до поставленої мети необхідно було вирішити такі задачі:

1. Проаналізувати кінетичні, термодинамічні та фізико-хімічні чинники, що визначають здатність бінарних та багатокомпонентних систем на основі перехідних металів до формування аморфних та нанокристалічних структур при швидкому гартуванні розплавів, газотермічному та іонно-плазмовому напиленні.
2. Виявити структурні особливості в нанокристалічних металевих плівкових системах при зміні їх складу, методів та режимів отримання, термочасової обробки та дії зовнішніх чинників, з'ясувати природу фазового розшарування, формування структурних і концентраційних неоднорідностей та гартівних напружень, особливостей структурних перетворень, кінетику та механізми структурної релаксації та кристалізації.
3. Розробити фізичну модель формування напружень в аморфних металевих сплавах та встановити зв'язок між напруженнями і структурними особливостями аморфних сплавів, отриманих швидким гартуванням розплаву та плазмово-дуговим напиленням.
4. Дослідити температурні та концентраційні залежності електричних, гальваномагнітних та магнітних властивостей бінарних та багатокомпонентних аморфних феромагнетиків на основі металів групи заліза, виявити характер змін цих властивостей при переході у кристалічний стан та встановити в рамках теорії Кондорського-Ведяєва-Грабовського кореляційний зв'язок між температурними залежностями електроопору, аномального коефіцієнта Холла та намагніченості насичення.
5. Дослідити особливості формування локальних магнітних властивостей та проходження процесів перемагнічення у поверхневих шарах бінарних і багатокомпонентних аморфних феромагнетиків на основі групи заліза; у наближенні стохастичної магнітної структури розрахувати локальні магнітні

параметри, встановити взаємозв'язок між ними та визначити зміну цих параметрів при переході у кристалічний стан.

6. Установити закономірності проходження концентраційно-структурного впорядкування в нанокристалічних іонно-плазмових конденсатах твердих розчинів систем Ti-W-V та Ti-W-C залежно від температури і часу конденсації та відпалу під час використання магнетронної і тріодної схем іонного розпилювання.

Об'єкт дослідження – фізико-хімічні процеси, що обумовлюють формування та зміну фазового складу, структури, субструктури, напруженого стану та фізико-хімічних властивостей конденсатів та плівок бінарних та багатокомпонентних систем на основі перехідних *d*-металів, які одержані різними методами за нерівноважних умов.

Предмет дослідження – закономірності зміни структури, електричних, гальваномагнітних і магнітних властивостей бінарних та багатокомпонентних аморфних, нано- і мікрокристалічних сплавів на основі *d*-перехідних металів, які отримані за нерівноважних умов під дією зовнішніх чинників.

Методи дослідження: рентгенівська дифрактометрія на відбиття та на провіт (ДРОН-2.0, ДРОН-3М); малокутове розсіювання рентгенівських променів (ДРАМ-2.0), рефлектометрія, просвічуюча електронна мікроскопія (ПЕМ-125 К, ЕМ-200) з подальшою обробкою електронно-мікроскопічних зображень за допомогою когерентного Фур'є-аналізу, растрова електронна мікроскопія (РЕММА-101А). Магнітні властивості досліджувалися на вібраційному магнітометрі та магнітооптичному лазерному гістеріографі з реалізацією меридіонального ефекту Керра. Температурні залежності питомого електроопору досліджували чотирьохзондовим методом, а гальваномагнітні властивості – методом змінного струму у змінних магнітних полях на різних частотах при $B \leq 2$ Тл. Усі виміри проводили з наступною їх математичною обробкою.

Наукова новизна одержаних результатів. Проведені у роботі комплексні експериментальні та теоретичні дослідження дали змогу отримати

такі нові наукові результати:

1. Визначено значення величини пружної енергії та енергії поверхневого натягу в аморфних сплавах, уперше проведена оцінка напружень першого і другого роду та характеру їх впливу на фізичні властивості матеріалу при тепловій і механічній діях.
2. Для бінарних та багатокомпонентних аморфних феромагнетиків на основі групи заліза, які отримані швидким гартуванням розплаву, в наближенні стохастичної магнітної структури проведено розрахунки значень напруженості кореляційного поля, сталої Блоха, коефіцієнта спін-хвильової жорсткості, сталої обмінної взаємодії, радіусу кореляції. Уперше встановлені закономірності зміни локальних магнітних параметрів залежно від хімічного складу аморфних феромагнетиків та при переході їх у кристалічний стан.
3. Удосконалені для ряду сплавів на основі групи заліза кількісні відношення, які пов'язують температурні залежності електроопору, аномального коефіцієнта Холла і намагніченості насичення. На їх основі в рамках теорії Кондорського-Ведяєва-Грановського встановлена трансформація енергетичного спектра електронів при переході від аморфного до кристалічного стану.
4. Набуло подальшого розвитку для визначення умов переходу з аморфно-кластерного до нанокристалічного станів у системах Ti-W-B, які отримані за різних режимів іонно-плазмовим розпиленням. Показано, що нанокристалічний стан може бути стабілізований шляхом уведення більш ніж 5 об. % атомів Ti у цю систему.

Практичне значення одержаних результатів. Використання уявлень про внутрішні напруження першого та другого роду в аморфних і нанокристалічних сплавах дає змогу встановити їх зв'язок із структурними неоднорідностями, провести оцінку розподілу залишкових напружень, виявити її взаємозв'язок із фізичними властивостями при механічній та тепловій діях, а також виробити практичні рекомендації щодо спрямованого синтезу нових матеріалів із аморфною або нанокристалічною структурою.

Дослідження температурних залежностей електрофізичних, теплових, магнітних та гальваномагнітних параметрів в аморфних феромагнетиках дає можливість отримати інформацію про природу кінетичних явищ залежно від їх складу і особливостей структури, а також установити закономірності у зміні ряду фізичних характеристик як у процесі термообробки сплавів, так і при переході в кристалічний стан.

Результати проведеного комплексного дослідження закономірностей утворення елементного і фазового складу, структури і напруженого стану покриттів є основою для створення теорії синтезу та еволюції нерівноважного структурного стану матеріалів, що формуються за умов надвисоких швидкостей термалізації плівкоутворювальних частинок при осадженні. Отримані результати є науковою основою для вибору оптимальних режимів осадження конденсатів за складом, структурою та властивостями.

Особистий внесок здобувача. Дисертація є самостійною кваліфікаційною науковою працею, в якій висвітлено результати теоретичних та експериментальних досліджень автора. Особистий внесок здобувача полягає у самостійному аналізі літературних даних, експериментальному дослідженні нових об'єктів, обробці і систематизації результатів та формулюванні висновків, оформленні текстів статей і тез, апробації результатів на наукових конференціях. Постановку завдань досліджень і узагальнення результатів здійснено разом із науковим керівником. Спільно із доктором фіз.-мат. наук О. В. Собоєм були проведені порівняльні дослідження впливу умов конденсації іонно-плазмових покриттів квазібінарних систем Ti-W-V та Ti-W-C на їх фазовий склад та структуру. Особисто автором було підготовлено текст першого розділу навчального посібника [1]. У роботах, опублікованих у співавторстві, особисто автору належать: [2, 4, 6, 8, 9] – участь у плануванні та проведенні експерименту, [3, 8, 9, 12] – проведення чисельно-аналітичних розрахунків, обговорення результатів, аналіз висновків та підготовка тексту матеріалів до публікацій [2, 5, 7, 9, 10, 11, 13, 14]. Обговорення всіх результатів та формулювання висновків проведено із науковим керівником та співавторами

опублікованих робіт. Основні наукові результати доповідалися особисто автором на наукових семінарах і конференціях.

Апробація результатів дисертації. Основні наукові та практичні результати роботи доповідалися на: академічних читаннях “Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии” НАНСИС–2007 (Київ, 2007 р.); Всеукраїнській конференції “Современное материаловедение: материалы и технологии” СММТ–2008 (Київ, 2008 р.); IV Międzynarodowej naukowo-praktycznej konferencji przedni vědeckě novinky (Прага, 2008 р.); Міжнародній конференції “Фізика, технічні науки: стан, досягнення і перспективи” (Полтава, 2008 р.); IV Міжнародній науково-практичній інтернет-конференції "Наука и инновации" (Дніпропетровськ, 2008 р.); V Міжнародній науково-практичній конференції "Нанотехнологии – производству 2008" (Фрязіно, Москва, 2008 р.); П'ятнадцятій Всеросійській науковій конференції "ВНКСФ – 15" (Кемерово, Томськ, 2009 р.); XII Міжнародній конференції “Фізика і технологія тонких плівок і наноструктур” (Івано – Франківськ, 2009 р.).

Публікації. За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 14 наукових праць: 6 статей, із них 5 у фахових виданнях, 1 посібник, 7 тез доповідей на міжнародних та всеукраїнських наукових конференціях.

Обсяг і структура дисертації. Дисертаційна робота складається з вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел. Робота викладена на 170 сторінках, із них 124 сторінки основного тексту, до якого входять 65 рисунків та 16 таблиць; 55 рисунків та 14 таблиць на окремих аркушах, список використаних джерел із 146 найменувань на 14 сторінках.

РОЗДІЛ 1

СТРУКТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ НЕВПОРЯДКОВАНИХ СИСТЕМ ТА МЕТАСТАБІЛЬНИХ ФАЗ НА ОСНОВІ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ

1.1. Особливості рідкого стану

Перші уявлення про рідини ґрунтуються на геометричних або моноатомних моделях (модель Бернала), згідно з якими металевий розплав розглядався як зріджений інертний газ, що складається з безладного скупчення однорідних атомів, між якими відсутній гомеополарний зв'язок [1, 2]. Вважалося, що структурною одиницею розплаву є атом. Сумніви у правильності таких підходів виникали при зіставленні теплоти плавлення і теплоти випаровування. Для багатьох металів ці величини мають співвідношення 0,04–0,05 [3]. Отже, зменшення когезійної енергії атома в кристалі на $\sim 4\%$ призводить до його повного розупорядкування. Подальший розвиток теорії плавлення і кипіння розплавів було пов'язано з методичними труднощами вивчення їх будови. Тому до цього часу залишається відкритим питання про те, яка структурна одиниця переважає в розплаві – атом або кластер, що розуміти під кластерами в рідині і які їхні структурні особливості. Існування мікроскупчень з ближнім впорядкуванням атомів в 5–7 координаційних сферах обґрунтовують слабкою, парною взаємодією.

Дифракційні дослідження будови рідких металів [4, 5] та інтерпретація даних здійснювалася за логічною схемою. Криві інтенсивності розсіювання рентгенівських променів розплавів зіставлялися зі структурними максимумами відповідних кристалів. Це дозволило експериментально довести наявність в рідині або короткоживучих мікроскупчень, або мікрообластей, що мають кристалоподібну упаковку атомів. Результати рентгенографії були використані для розробки теорії кристалоподібної будови розплавів [3–18]. В окремих випадках рідина розглядалася як кристал в стані глибокого диспергування на кластери розміром 1,5–3,0 нм [19]. Передбачалося, що подрібнення

здійснюється за рахунок дефектів решітки. Основна проблематичність такої моделі полягала в недостатності однозначних прямих експериментальних доказів [19]. Відсутність достовірних знань про ступінь разупорядкованості і механізми плавлення та кристалізації не дозволяє розкрити природу структурної спадковості при переплавленні. Суперечливим в рамках моноатомної моделі є те, що наявність великої кількості вакансій (пор) при переході речовини в рідкий стан [20] повинно приводити до істотно більшої, ніж спостерігається в експериментах, стисливості розплавлених металів за рахунок ущільнення "рихлоти".

1.2. Гартування на швидкообертаючому диску

Технологічні можливості отримання аморфних сплавів швидким гартуванням розплаву детально описані в багатьох роботах [21–31]. Типова схема формування аморфної стрічки одновалковим методом наведена на рис. 1.1.

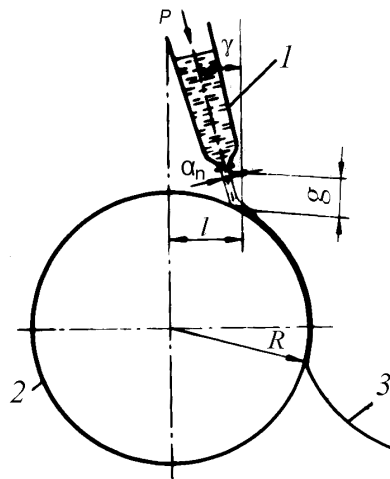


Рис.1.1. Схема формування аморфної стрічки при надшвидкому охолодженні розплаву [23]: тигель з розплавом (1); гартівний диск (2); аморфна стрічка (3)

Товщина стрічки h збільшується із зростанням ширини вихідної щілини, величини проміжку g між кромкою капіляра і ободом диска, із зменшенням швидкості витікання розплаву з капіляра та із збільшенням інжекційного тиску.

На підставі аналізу експериментальних даних встановлено [23], що товщина стрічки h визначається виразом:

$$h = K_1 \frac{a_n}{v_n} \sqrt{\frac{2p}{\rho_p}},$$

де коефіцієнт $K_1 = f(T, \sigma_n, \eta, g, \Psi, \Delta T)$;

ρ_p – густина розплаву.

В процесі виливання великої кількості розплаву внаслідок тепловіддачі відбувається підвищення температури диска $T_x(\tau)$, що призводить як до зміни температурного градієнта $T_m - T_x(\tau)$, так і до зменшення величини проміжку g , що впливає на товщину стрічки h і умови твердіння розплаву.

Для усунення цього використовують охолодження диска і автоматичне регулювання величини проміжку з урахуванням коефіцієнта термічного розширення матеріалу диска. Ширина стрічки при використанні поодинокого циліндричного капіляра обмежена декількома міліметрами. Для отримання ширших стрічок застосовують щілинні форсунки [23, 29–32].

Затвердіння аморфних металевих сплавів відбувається, як наслідок теплового контакту між розплавом і охолодженою поверхнею диска, та не зводиться до втрати текучості. При $v > v_k$ характерний час зміни локальної температури стає спів розмірним з максвеловським часом релаксації, задовго до зникнення текучості. В інтервалі затвердіння ΔT , де різко зростає в'язкість, проявляється властивості як рідин так і твердих тіл. За рахунок цього, розпал охолоджується неоднорідно і під дією градієнта температур, утворюються в'язкопружні деформації. Кінетика затвердіння визначається системою диференційних рівнянь в'язкопружності, нерівноважності та теплопередачі, які за результатами наукових досліджень, зведені до одного нелінійного рівняння:

$$\begin{aligned}
& -\tau \frac{\partial^3 \delta \rho}{\partial t^3} - \frac{\partial^2 \delta \rho}{\partial t^2} + \frac{Z}{\rho_0} \Delta \delta \rho + \frac{K}{\rho_0} \tau \frac{\partial}{\partial t} \Delta \delta \rho - \frac{z \alpha_T^2 K}{\rho_0 a C_V} T \frac{\partial \delta \rho}{\partial t} - \\
& - \frac{K}{\rho_0} \tau \frac{\alpha_T^2 K}{a C_V} \frac{\partial}{\partial T} \left(T \frac{\partial \delta \rho}{\partial t} \right) = \frac{Z \alpha_T}{a} \tau \frac{\partial^2 T}{\partial t^2},
\end{aligned}$$

де $\delta \rho = \rho(x, t) - \rho_0$;

$\tau = \frac{\eta}{G}$ – максвеловський час в'язкості релаксації;

пружні модулі – $Z, K = Z + 2G$;

α_T – коефіцієнт термічного розширення;

C_V – теплоємність;

a – коефіцієнт температуропровідності.

Необхідною умовою самоорганізації флуктуацій щільності і утворення дефектів є втрата асимптотичної стійкості стаціонарного рішення даного рівняння при критичній швидкості охолодження.

На підставі аналізу попередніх розрахунків показано, що при спінінгуванні розплав твердне неоднорідно [33–35]. Це викликає утворення флуктуації щільності, різних дефектів, які в аморфних сплавах є джерелами внутрішніх напружень. При низькотемпературному відпалі внаслідок дифузійних процесів, як правило, щільність структурних і концентраційних неоднорідностей зменшується. Наявність дефектів різних розмірів, що містять частки різної упаковки, сприяє утворенню спектру активаційних бар'єрів, які стабілізують гетерогенний стан аморфного сплаву. При цьому, просторовій сітці "дефектів" відповідають певні часи релаксації. В цілому ж аморфні сплави характеризуються спектром часів релаксації, який визначає зміну їх структурно-чутливих властивостей в процесі структурної релаксації [31, 36].

Окрім структурних дефектів, що виникають внаслідок самоорганізації флуктуації щільності, можливе існування в заморожених дефектів, які утворилися

з розплаву. Роль останніх особливо велика в багатокомпонентних сплавах з переважною долею ковалентних зв'язків при малих перегрівих розплаву [23, 30]. Можливо також утворення великомасштабних сіток неоднорідностей. Особливості пружних полів поблизу дефектів розглянуті в роботах багатьох дослідників [23, 37, 39, 40].

При нагріванні аморфних сплавів утворення кристалів спостерігається у вузлах великомасштабної сітки неоднорідностей, що свідчить про концентраційну природу осередків [41, 42]. Утворення такої сітки відбувається в результаті релаксаційного відпалу аморфної стрічки після її відділення від гартівного диска. Шляхом підбору оптимальних режимів загартування розплаву, релаксаційного відпалу, можна формувати нанокристалічні структури із заданими лінійними розмірами і відповідним розподілом нанофрагментів за розмірами. При швидкому гартуванні розплаву існує температурний градієнт в напрямі, перпендикулярному до площини стрічки, який сприяє формуванню концентраційної неоднорідності в розподілі елементів за товщиною плівки. В результаті цього, як правило, поверхневі шари, прилеглі до вільної сторони стрічки, збагачуються легшими елементами, а в поверхневих шарах контактної сторони стрічки переважають важчі елементи. На структуру і властивості аморфної стрічки істотний вплив чинить середовище, в якому здійснюється швидке охолодження розплаву. Зокрема, при охолодженні розплаву на повітрі велика роль – кисню і азоту. Часткове окислення і азотування сплавів в процесі їх отримання, впливають на термічну стабільність аморфного стану, механізм і кінетику структурної релаксації і кристалізації, а також на фізико-хімічні властивості.

1.3. Газотермічне та плазмово-дугове напилення

Вплив імпульсного режиму напилення та загартуванням із рідкого стану на товщину частинки, яка твердне, її температуру, температуру підкладки, пористість та інші параметри, проаналізовано в роботах [7, 43–46].

Газотермічне напилення ґрунтується на нагріванні матеріалу, який розпилюється високотемпературним газовим струменем до температури плавлення, утворенні спрямованого двофазного потоку, перенесенні цим потоком напилюючого матеріалу, і формуванні покриття на поверхні основи [47, 48]. Покриття, отримані даним методом формуються шляхом затвердіння і деформації розплавлених частинок, в них можливі структурні елементи, які виникають в наслідок різної тривалості витримки між нанесенням частинок [49]. Кожен наступний шар утворюється шляхом нарощення швидкозагартованих частинок, і при поступовому збільшенні товщини покриття частинки охолоджуються через напилений шар, однак для ряду випадків має місце – значний перегрів. Під час напилення температура підкладки підвищується внаслідок газового напору і розплавлених частинок, що впливає на умови структуроутворення.

В сплавах напилених газотермічним методом в захисній атмосфері внаслідок оптимального релаксаційного відпалу раніше напилених шарів при осадженні на них наступних шарів досягається формування аморфної структури з більшою впорядкованістю в просторовому розташуванні структурних неоднорідностей і меншим рівнем мікронапружень. Рушійною силою зростання кристалів при надшвидкому охолодженні розплаву є переохолодження у фронті кристалізації, який збільшується особливо швидко в початкові моменти кристалізації. Умови для зародження кристалів більш сприятливі в поверхневих шарах внаслідок великих переохолоджень розплаву, а при певних умовах, характерних для даного складу сплаву, можливе утворення мікрокристалічних структур.

Одним із найпоширеніших методів газотермічного напилення є плазмово-дугове. При оптимальних режимах плазмово-дугового напилення аморфні структури утворюються для ряду сплавів евтектичних систем, що володіють підвищеною схильністю до аморфізації, хоча і в цьому випадку рентгенографічно фіксуються дифракційні рефлекси слабкої інтенсивності від кристалічних фаз [50–52]. Металографічні дослідження плазмово-напилених

сплавів показують чітко помітні границі шарів, ділянки приварювання окремих частинок, наявність неповністю розплавлених частинок порошку. У разі напилення плазмово-дуговим методом часток розміром 40–100 мкм товщина деформованих частинок – 5–15 мкм. Напилювання першого шару забезпечує відносно сприятливі умови для аморфізації, але при подальшому напиленні швидкість охолодження падає і це призводить до зменшення відносного вмісту аморфної фази. На повну аморфізації сплавів негативно позначається підвищення енергетичних параметрів процесу напилення, що призводять до підвищення температури підкладки і перегріву частинок, які напилюються. Як при плазмово-дуговому, так і при імпульсно-плазмовому методах напилення в швидкоохолоджених сплавах фіксуються дифракційні рефлекси, відповідні оксидним фазам, а також спостерігається зміна відносного вмісту аморфної фази за товщиною і площиною шарів, які напилюються.

З аналізу процесів структуроутворення випливає, що в умовах ГТН можливе формування сплавів з аморфною, нано-та мікрокристалічної структурами. Напилені шари із сплавів евтектичного типу при оптимальних умовах мають аморфну структуру. Разом з тим, при ГТН за площею шарів, які напилюються спостерігається структурна неоднорідність, ступінь якої залежить від складу порошоків, розміру фракцій, а також методів і режимів напилення.

Немонотонна залежності відносного вмісту аморфної фази спостерігаються також від середнього розміру фракцій порошоків при ідентичних умовах напилення. При різних методах ГТН внаслідок того, що фронт хвилі тиску або зміни температури не є плоским, частинки, які напилюються однакового розміру в різних ділянках перетину газового струменя нагріваються до різних температур і рухаються з різними швидкостями до підкладки. Це призводить до відмінностей в умовах їх гартування. Для порошоків різної дисперсності, можливі такі режими напилення, при яких частинки малого розміру відчують в центрі зони нагріву значний перегрів, а великі частки на периферії внаслідок низької температури не розплавляються повністю і частково успадковують структуру кристалічної

матриці. Це призводить до різниці в умовах охолодження для частинок різних розмірів. Оскільки нарощування шару сплаву пов'язано з повторенням циклів напилення, які характеризуються неоднорідністю, то частинки, які напилюються надають термічний вплив на раніше накладені шари. При цьому ефективність локального відпалу в різних областях поверхневих шарів сплаву буде різною, що призводить до локальних неоднорідностей структури і відмінності у відносному змісті аморфної фази.

1.4. Структурні особливості бінарних та багатокомпонентних систем

1.4.1. Фазове розшарування в аморфних металевих сплавах

Здатність до утворення аморфних металевих сплавів у більшості випадків пов'язують з глибокими евтектиками, які вказують на велику від'ємну теплоту змішування. Однак, за наявності нестійкості як стосовно флуктуацій густини, так і стосовно варіацій складу формування аморфних структур, можливо й за додатної теплоти змішування. Для більшості сплавів характерною є область концентрацій, в якій вільна енергія суміші двох аморфних фаз менша, ніж одна. В цій області концентрацій, для деяких аморфних металевих сплавів, спостерігається фазове розшарування, яке протікає за типом спінодального розпаду [53]. За певних умов гартування рідкого стану, термічного випаровування або електрохімічного синтезу в метастабільному стані фіксується зеренно-коміркова структура без різких фазових границь [54–56]. Для опису кінетики спінодального розпаду як параметри використовують температуру, середню концентрацію та ймовірні характеристики початкового розподілу концентрації. Рухомою силою процесу фазового розшарування є термодинамічна вірогідність гетерогенного стану, яка пов'язана з особливостями електронної енергії металевих систем. В бінарних аморфних сплавах підвищена концентрація атомів малих розмірів призводить до

формування фаз Франка-Каспера, а підвищена концентрація атомів великих розмірів – до непорядкованості тетраедричних атомних угруповань, в основі яких лежать кластери з викривленою або ікоседричною структурою. Так, у системі Fe-Sn методами електроннографії встановлено роздвоєння першого дифракційного максимуму, яке свідчить про наявність двох типів атомних угруповань: на основі заліза та на основі олова. Угруповання на основі олова представляють собою викривлену структуру β -Sn, а аморфні фази на основі заліза можуть бути описані двома координаційними угрупованнями з різними параметрами ближнього порядку ($\langle d_1 \rangle = 0,25$; $\langle d_2 \rangle = 0,5$ нм). Ізотермічний відпал супроводжується перерозподілом атомів, зміною розмірів та структури атомних угруповань. При електронно-мікроскопічних дослідженнях багатокомпонентних систем (Fe-P-C, Fe-Cr-P-C, Fe-Ni-Mo-B, Fe-Ni-C-Mo та ін.) виявлено крім дифузних гало з характерним монотонним зменшенням інтенсивності ще і додаткове внутрішнє гало.

Методом темнопольної електронної мікроскопії встановлено, що додаткове та перше гало формуються різними ділянками матеріалу: перше та друге гало є результатом розсіювання на аморфній матриці, тоді як поява додаткового гало пов'язано з розсіюванням на мікрообластях з ближнім впорядкуванням, відмінним від аморфної матриці. Цей експериментальний факт вказує на те, що вихідна структура аморфних металевих сплавів є мікрогетерогенною та складається з матричної структури A_1 , в яку вкраплені мікрообласті з аморфною структурою A_2 . Зокрема, для сплаву $Fe_{40}Ni_{38}Mo_4B_{18}$ області ближнього упорядкування матричної структури A_1 близькі до ГЦК-структури, а мікрообласті A_2 – до упаковки за типом Me_3B . Утворення додаткового дифузного максимуму на картинках електронної дифракції спостерігається також у сплавах системи Ni-Zr. Аналіз діаграми стану системи Ni-Zr та відповідних експериментальних даних показує, що спочатку виникають дві аморфні фази з концентрацією цирконію 20 ат.% і 80 ат.% [57]. За допомогою методу іонно-проекційної мікроскопії досліджені процеси

фазового розшарування в аморфних сплавах $Ti_{50}Be_{40}Zr_{10}$ та $Ni_{61}Nb_{39}$, в яких відбувається кристалізація. Так, для аморфного сплаву $Ti_{50}Be_{40}Zr_{10}$ спостерігається композиційний профіль у розподілі елементів з довжиною хвилі приблизно 128 нм, що відповідає 140 атомним шарам. Композиційний профіль має квазісинусоїдальний характер за титаном та берилієм, тобто у сплаві спостерігаються ділянки, збагачені титаном, збіднені берилієм та навпаки. В межах цих ділянок максимальна концентрація титану (60 ат.%) відповідає мінімальній концентрації берилію (30 ат.%), а максимальна концентрація берилію (50 ат.%) відповідає мінімальній концентрації титану 40 ат.%. При електронномікроскопічних дослідженнях ряду аморфних сплавів ($Ni-Zr$, $Pd-Au-Si$, $Pd-Ni-P$, $Ti-Zr-Be$ та ін.) спостерігаються великомасштабні періодичності, типу лабіринтів. Зображення подібних структур складається з темних та світлих областей, що чергуються, яким відповідають різна густина та різні хімічні склади матеріалу. Зазвичай, темні області збагачені компонентами з більшим атомним номером. Стійке існування у певному просторовому розташуванні таких областей з різним характером ближнього порядку у відповідному інтервалі температур свідчить про те, що утворення такої гетерогенної структури стабілізує систему за рахунок пониження її енергії.

Мікроструктура, що спостерігалась у світлому полі (рис. 1.2) сплаву

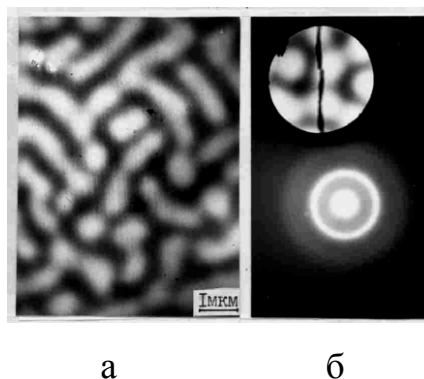


Рис.1.2. Лабіринтна структура аморфного сплаву $Ni_{63,7}Zr_{36,3}$ (а) та електроннограма ділянки (б) [57]

$\text{Ni}_{63,7}\text{Zr}_{36,3}$ є хаотичним сплетінням у вигляді лабіринтів викривлених світлих та темних утворень різної довжини та форми, шириною приблизно 0,3 мкм, які підрозділяються на області з більш тонкою структурою [57]. Аналогічна структура спостерігалась для сплаву $\text{Ti}_{24}\text{Zr}_{36}\text{V}_{40}$, та малі розміри світлих областей приблизно 0,2 мкм. Подібне розташування областей ближнього упорядкування в об'ємі матеріалу є результатом амплітудної та фазової кореляції хвиль атомних змішень, що виникають у процесі формування аморфних металевих сплавів відповідного складу при швидкостях охолодження, близьких до критичних.

Відзначимо, що зображення аморфних структур лабіринтового типу подібні до таких, які дають розрахунки з використанням теорії спінодального розпаду для безладно направлених синусоїдальних хвиль завдовжки λ_i з певним розподілом амплітуд.

Структурні складові, що відрізняються типом ближнього упорядкування, фіксуються також при термічній обробці низки аморфних металевих сплавів. Так, аналіз профілю першого дифракційного максимуму для багатокомпонентних аморфних сплавів після їх відпалу у передкристалізаційному інтервалі температур вказує на зміну асиметрії першого дифракційного максимуму, появи напливів та субпіків. Приблизно аналогічна зміна профілю першого максимуму характерна і для інших багатокомпонентних аморфних металевих сплавів на основі металів групи заліза. У ряді аморфних металевих сплавах виявлено один або декілька характерних просторових масштабів, на яких відбувається плавна зміна структури матеріалу. Прикладом масштабного ефекту є контраст, що спостерігається на електронно-мікроскопічних зображеннях. Характерний розмір контрасту складає 3–15 нм. Для деяких аморфних металевих сплавів $\text{Ni}_{50}\text{Ta}_{50}$, $\text{Ni}_{50}\text{Nb}_{50}$, $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{40}\text{Zr}_{10}$, $\text{Fe}_{77}\text{Si}_{14}\text{B}_9$, $\text{Fe}_{80}\text{Tb}_{20}$, отриманих у вигляді плівок із лазерним або катодним напиленням, характерна складна морфологічна будова (рис. 1.3).

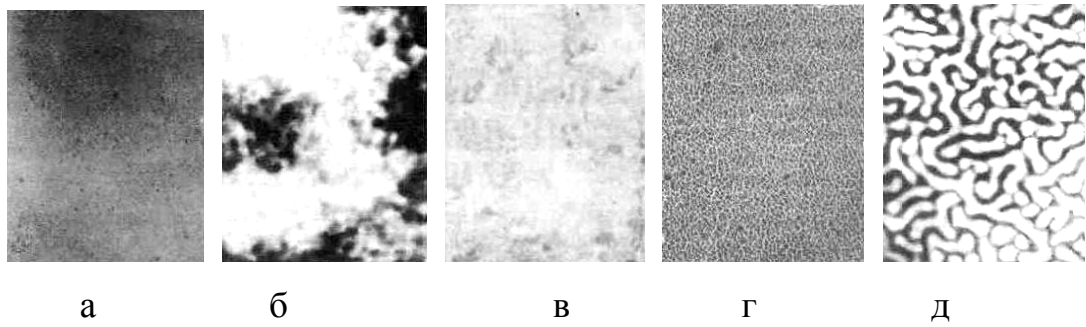


Рис. 1.3. Типові мікроструктури аморфних сплавів у вихідному стані [58, 60]: $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$ (а); $\text{Ni}_{50}\text{Nb}_{50}$ (б); $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ (в); $\text{Co}_{81}\text{P}_{19}$ (г); $\text{Ni}_{64}\text{Zr}_{36}$ (д)

В залежності від хімічного складу та режимів формування плівок спостерігаються глобулярні, колонкові та коміркові структури, які відрізняються діаметром стовпців, товщиною й характером розташування сіток (ділянок пониженої густини) [58, 59]. Глобули являють собою стовпчики діаметром 5–80 нм, а товщина сіток між ними становить 5–30 нм. Морфологія структури деяких сплавів – колонки-стовпчики діаметром 2–3 нм, обмежені сіткою завтовшки 1–2 нм.

Комірки сіток за розміром змінюються від 3 до 20 нм. Процес виділення другої фази описують шляхом використання уявлень про довгохвильові флуктуації концентрації або модульовані структури. При цьому довжина хвиль синусоїдальних флуктуацій складу залежить не лише від природи взаємодіючих компонентів, а й від швидкості охолодження розплаву, умов напilenня, температурночасових режимів обробки. Так, у разі використання методу гартування з рідкого стану внаслідок неоднорідних умов охолодження, турбулентності руху розплаву, формуються випадкові атомні угруповання та відбувається часткове концентраційне розшарування. Динамічне рівняння, яке визначає концентрацію $c(r, t)$, являє собою вираз для густини дифузійного потоку \bar{J} через функціональну похідну від енергії $F\{c(r, t), T\}$ за концентрацією:

$$\bar{J} = M \nabla \frac{\partial F}{\partial c(r)}, \quad (1.1)$$

де M визначає добуток об'ємної концентрації на рухомість атомів певного сорту.

Величина концентрації $c(r, t)$ має відповідати закону збереження, який записують у вигляді рівняння неперервності:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \operatorname{div} J = 0. \quad (1.2)$$

Рівняння (1.1) виконується у межах малих градієнтів хімічного потенціалу, але не дає змоги описувати процеси флуктуаційного формування зародків та їхній наступний ріст, тобто це рівняння описує лише спінодальний розпад. Математичний аналіз рівнянь (1.1) – (1.2) дає підставу для висновку, що спінодальний розпад являє собою розвиток у часі неперервної неоднорідної структури зерно-коміркового типу. Кількісні характеристики подібної структури та напрям розвитку, визначаються термодинамічною нестійкістю системи та початковими флуктуаціями складу або атомної густини. Внаслідок спінодального розпаду типових металевих аморфних систем початкова неоднорідна структура з середнім масштабом неоднорідностей $R_0 \approx 1$ мкм перетворюється на проміжну, відносно стабільну або метастабільну структури з неоднорідностями $R = 1-100$ нм. Час спінодального розпаду визначається температурою, складом, природою сил міжатомної взаємодії та для металевих аморфних систем може коливатись у межах $10^{-2} - 10^7$ с.

При нагріванні аморфних металевих сплавів утворення зародків нової фази відбувається, зазвичай, у вузлах великомасштабної сітки неоднорідностей, що свідчить про концентраційну природу комірок. Прояв масштабних ефектів також пов'язують з процесами фазового розшарування.

Залежно від швидкості охолодження v_K , розмір релаксаційної комірки

може змінюватись згідно за законом $\lambda_1 \sim \nu^{-\frac{2}{3}}$, а можливість його спостереження визначається концентраційною хвилею у сплаві, амплітуда якої достатня для формування видимого контрасту. Для деяких аморфних металевих сплавів характерна сітчаста будова, яка виявляється у вигляді голкоподібних ущільнень матеріалу – стовпців, оточених сіткою зниженої густини матеріалу.

Вперше гетерогенні структури з областями, що чергуються, з високим та низьким локальним порядком проаналізовано у працях М.О. Кривоглаза [61–65]. У цих структурах виникають хвилі зарядової густини та пов'язані з ними хвилі статичних зсувів. При цьому непряма взаємодія, обумовлена електронами провідності, призводить до особливо істотної взаємодії неоднорідностей локального порядку на відстанях більших за міжатомні, якщо осциляції густини або хімічного складу опиняються у фазі з фріделівськими осциляціями. Ці особливості непрямой взаємодії сприяють утворенню термодинамічно-рівноважних гетерогенних структур у металевих системах, у яких локальний порядок володіє великомасштабними неоднорідностями. Термодинамічний стимул вигідності гетерогенного стану матеріалу у порівнянні з гомогенним є особливості електронної структури металевих систем та немонотонна залежність вільної енергії від складу. Перехід у гетерогенний стан відбувається як фазовий перехід I роду, який є розмитим, унаслідок обмеженості розмірів впорядкованих областей. У таких гетерогенних системах повинна проявлятися амплітудна модуляція, а також може виникати помітна доля ділянок із зміненим параметром ближнього порядку R в результаті флуктуацій складу. Утворення гетерогенної структури з хвильових областей поблизу точки фазового переходу, стабілізує систему за рахунок пониження енергії, а стан речовини при цьому характеризується підвищеною електронною локалізацією. Це супроводжується різними аномаліями фізичних властивостей (негативний температурний коефіцієнт електроопору, аномальні концентраційні та температурні залежності магнітної сприйнятливості, електронної теплоємності та ін.).

1.4.2. Параметри ближнього порядку

До теперішнього часу, проведено значну кількість дифракційних досліджень з виявлення структурних особливостей бінарних металевих систем типу Ме-Ме і Ме-Х, що знаходяться в рідкому і аморфному станах [23]. Особливу цікавість як з наукової, так і практичної точок зору становлять багатокомпонентні АМС на основі групи заліза.

Дослідження проводять як в молібденової монохроматизованому випромінюванні, що дозволяє отримувати дифракційну картину до $S_{max} = 120 \text{ nm}^{-1}$ і розраховувати функцію радіального розподілення атомів (ФРРА), так і в м'якому $\text{Fe}_{K\alpha}$ -випромінюванні, що дає можливість спостерігати тонку структуру першим максимумом на кривих інтенсивності розсіювання рентгенівських променів і детально вивчати структурні зміни в сплавах при тепловій дії. За експериментальними кривими інтенсивності розраховують структурний фактор $a(s)$, який перераховують в ФРРА за формулою:

$$4\pi r^2 \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m n_j k_i k_l P_{ij}(r) = 4\pi r^2 \left(\sum_j^m n_j k_j \right)^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_{S_{min}}^{S_{max}} s [a(s) - 1] \sin(sr) ds, \quad (1.3)$$

де ρ_0 – середня атомна щільність сплаву;

n_j – атомна частка j -компонента;

f_i – атомний фактор i -го сорту атомів;

P_{ij} – парціальні радіальні функції атомної густини.

Аналіз першого дифракційного максимуму багатокомпонентних АМС, отриманих швидким охолодженням з розплаву, дозволяє стверджувати, що положення максимуму і його півширина залежать як від концентрації компонентів у сплаві, так і від умов охолодження [23]. Остання обставина

зумовлена, тим що переважають гартівні напруження. Профіль першого дифракційного максимуму в початковому стані АМС, зазвичай, не відповідає нормальному закону розподілу: в залежності від складу та умов отримання асиметричність дифракційної кривої може проявлятися як у бік великих, так і менших значень s і знаходиться в межах $0,9 < A/B < 1,2$. Характерно, що для досліджуваних сплавів на основі металів групи заліза в межах аморфного стану середні, найбільш ймовірні, міжатомні відстані та радіуси кореляції L змінюються немонотонно з часом відпалу і з його температурою. Це пов'язують зі зниженням гартівних напружень, зменшенням вільного об'єму і перерозподілом компонентів сплавів, які призводить до зміни як композиційного, так і топологічного БП.

Профіль першого дифракційного максимуму виходить як середнє від положення слабо зміщених піків окремих квазіструктур. Отже, для багатокомпонентних АМС, що мають мікрообласті з різними міжатомними відстанями, неоднозначність висновків про аморфну структуру по першому дифракційному максимуму неминуча внаслідок накладення кривих, відповідних кожному виду упорядкування. У багатокомпонентних АМС на основі перехідних металів проявляється сильна міжатомна взаємодія, що фіксується у вигляді напливів на першому дифракційному максимумі загального структурного фактора $a(s)$ і складної форми максимумів різницею функції розподілу атомів:

$$g(r) = 4\pi r^2 [\rho(r) - \rho_0] = \frac{2r}{\pi} \int_{s_{\min}}^{s_{\max}} s [a(s) - 1] \sin(sr) ds. \quad (1.4)$$

Дане співвідношення свідчить про суперпозиції декількох дифракційних піків, що відповідають різним міжатомним відстаням [67 – 69].

1.4.3. Модель кластеризації наночастинок у випадкових гідродинамічних потоках

Опис поведінки частинок у випадкових гідродинамічних потоках є важливою проблемою статистичної гідродинаміки, дифузії у пористих середовищах, руху рідкого розплаву на швидко – обертаючих твердих поверхнях.

Введення випадковості в параметрах середовища спонукає стохастичність у самих фізичних полях. Застосування методів статистичного усереднення типу $\langle p(r,t) \rangle$ за ансамблем реалізацій випадкових параметрів нівелює фізичні ефекти, що протікають у стохастичних системах. Таке усереднення призводить до згладжування випадкових неоднорідних полів, де виникають стохастичні процес, та дає змогу простежити за динамікою їх розвитку. Зокрема, у турбулентних потоках рідких середовищ часто виникають процеси самоорганізації, які призводять до формування компактних нано- та мікрообластей з підвищеною концентрацією частинок, які оточені областями з низькою густиною. Виникає потреба в отриманні якісних та кількісних параметрів, що описують поведінку складних стохастичних динамічних систем та фізичні явища такі як кластеризація частинок, формування неоднорідних деформаційних полів, областей різної густини тощо.

Відомо, що поле швидкостей $\vec{V}(r,t)$ інерційних частинок гідродинамічного потоку є дивергентними: $div \vec{V}(r,t) \neq 0$ [70]. Це означає, що в гідродинамічному потоці за певних умов має місце кластеризація інерційних частинок. Дифузія поля густини інерційних частинок, що приходить на одиницю об'єму та рухаються у випадковому гідродинамічному потоці з швидкістю $\vec{V}(r,t)$, задовольняють рівнянню неперервності:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial r} \vec{V}(\vec{r},t) \right) \cdot n(\vec{r},t) = 0, n(\vec{r},0) = n_0(\vec{r}), \quad (1.5)$$

де $\vec{V}(r,t)$ – описує поле швидкостей частинок у гідродинамічному потоці $\vec{U}(\vec{r},t)$;

$n(\vec{r},t)$ – описує зміну концентрації частинок у просторі та часі.

Загальна кількість частинок N_0 не змінюється

$$N_0 = \int n(\vec{r},t)d\vec{r} = \int n_0(\vec{r})dr = const. \quad (1.6)$$

Якщо густина частинки ρ_0 , то еволюцію поля густини $\rho(r,t)$ можна записати рівнянням неперервності:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{V}(\vec{r},t) \frac{\partial}{\partial r} \right) \rho(\vec{r},t) d\vec{r} = \int \rho_0(\vec{r}) d\vec{r} = const. \quad (1.7)$$

Загальна маса частинок у процесі їх руху також не змінюється:

$$M = M(t) = \int \rho(\vec{r})d(\vec{r}) = const. \quad (1.8)$$

Будемо вважати, що сила тертя при русі частинок масою m та радіусом a описується формулою Стокса:

$$F(t) = -\lambda V(\vec{r}(t),t), \quad (1.9)$$

де $\lambda = \frac{6\pi a\eta}{m}$,

η – коефіцієнт динамічної в'язкості.

Тоді динаміка частинок під дією випадкової сили $f(t) = \lambda U(\vec{r}(t),t)$, що породжується гідродинамічним потоком: $U(\vec{r},t) = U_0(\vec{r},t) + U(\vec{r},t)$ ($U_0(r,t)$ – складова поля швидкостей середнього потоку, $U(r,t)$ - випадкова складова) описується системою рівнянь:

$$\begin{cases} \frac{d}{dt} \vec{r}(t) = V(\vec{r}(t), t), \vec{r}(0) = r_0, \\ \frac{d}{dt} \bar{V}(t) = -\lambda [\bar{V}(t) - \bar{U}(\vec{r}(t), t)], V(0) = V_0(\vec{r}). \end{cases} \quad (1.10)$$

З врахуванням (1.5) – (1.7) систему (1.10) можна записати у вигляді:

$$\begin{cases} \frac{d}{dt} n(t) = -n(t) \frac{\partial V(\vec{r}(t), t)}{\partial r}, n(0) = n_0(r_0), \\ \frac{d}{dt} \rho(t) = -\rho(t) \frac{\partial V(r(t), t)}{\partial r}, \rho(0) = \rho_0(r_0), \end{cases} \quad (1.11)$$

Розв'язок системи рівнянь (1.9) дозволяє визначити еволюцію густини частинок в околі фіксованої частинки, траєкторія якої $\vec{r}(t)$ описується системою рівнянь (1.8). Ймовірно, що густина частинок зростає в областях стиснення та зменшується в областях розрідження середовища [70].

У випадку, коли $\langle \bar{u}_0(\vec{r}, t) \rangle = 0$, кожна частинка рухається незалежно. Випадкове поле швидкостей $\bar{u}(\vec{r}, t)$ може приймати два значення: $div \bar{u}(\vec{r}, t) = 0$ – без дивергентне поле, або $div \bar{u}(\vec{r}, t) \neq 0$ – дивергентне поле. Якщо випадкове поле $\bar{u}(\vec{r}, t)$ має кінцевий просторовий радіус кореляції l_{cor} , то частинки, відстань між якими менше $\ell < l_{cor}$, знаходяться у загальній зоні впливу випадкового поля $\bar{u}(\vec{r}, t)$, де можуть з'являтися колективні особливості у динаміці системи.

Для стаціонарного поля швидкостей $\bar{u}(\vec{r}, t) \equiv \bar{u}(\vec{r})$ рівняння (1.10) спрощується та набувають вигляду:

$$\frac{d}{dt} \vec{r}(t) = 0, \vec{r}(t) = \text{const}. \quad (1.12)$$

З рівнянь (1.12) випливає, що стаціонарні точки f центру частинок, для яких $\vec{u}(\vec{r}) = 0$, залишаються нерухомими. В силу випадковості функції $\vec{u}(\vec{r})$ положення точок \vec{r} буде також випадковим. При дії просторово-часового випадкового поля швидкостей $\vec{u}(\vec{r}, t)$, коли центри частинок \vec{r} протягом певного часу залишаються стійкими в їх околі внаслідок сил взаємодії між частинками можуть утворюватись області підвищеної концентрації (кластери). Якщо зміна стійкості точок \vec{r} на нестійкість відбувається швидко і розташування частинок не встигає істотно перебудуватися, то кластерні області утворюватись не будуть [70].

При реалізації бездивергентного стаціонарного поля $\text{div}\vec{u}(r, t) = 0$ швидкостей $\vec{u}(\vec{r})$ системи частинок рівномірно розташовані в колі (двовірний випадок переріз профілю швидкостей). За випадкової зміни поля $\vec{u}(\vec{r})$ площа, що обмежена контуром, зберігається, а сам контур випадково деформується. Подальша еволюція системи при зміні поля $\vec{u}(\vec{r})$ призводить до формування фрактального характеру цього контуру.

Розглянемо процес кластерізації частинок у випадку, коли випадкове поле швидкостей $\vec{u}(\vec{r})$ змінюється за гармонічним законом:

$$\vec{u}(\vec{r}, t) = \vec{V}(t) \sin(2\vec{k}\vec{r}), \quad (1.13)$$

де $\vec{V}(t)$ – випадковий векторний процес;

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}.$$

Такий вид функції $\vec{u}(\vec{r}, t)$ відповідає першому члену ряду розкладу за гармонічними складовими. Для такої моделі рух частинки за напрямом паралельному вектору \vec{k} та перпендикулярно \vec{k} вектору розщеплюється [70].

У цьому випадку рівняння (1.12) запишеться у вигляді:

$$\frac{d}{dt} \vec{r}(t) = \vec{V}(t) \sin(2\vec{k}\vec{r}), \quad r(0) = r_0. \quad (1.14)$$

Якщо вісь ox співпадає з вектором \vec{k} , то рівняння (1.14) набудуть вигляду:

$$\begin{cases} \frac{d}{dt} x(t) = v_x(t) \sin(2kx), & x(0) = x_0 \\ \frac{d}{dt} R(t) = V_R(t) \sin(2kx) & R(0) = R_0 \end{cases} \quad (1.15)$$

Друге рівняння системи (1.15) можна записати так:

$$\frac{d}{dt} R(t, \vec{r}_0) = \sin(2kx_0) \frac{V_R(t)}{\exp[-T(t)] \cos^2(kx_0) + \exp[T(t)] \sin^2(kx_0)}, \quad (1.16)$$

$$\text{де } T(t) = 2k \int_0^t v_x(\tau) d\tau.$$

Якщо початкове положення частинки x_0 таке, що:

$$kx_0 = n \frac{\pi}{2}, \quad (1.17)$$

де $n = 0, \pm 1, \dots$, то частинка буде нерухомою ;

$$r(t) = r_0.$$

Рівність (1.17) визначає точки, що відповідають нульовим швидкостям.

Стійкість цих точок залежить від знаку функції $V(t)$, який змінюється у процесі еволюції. Якщо $V_x(t) \neq 0$, то в околі точок $kx_0 = n \frac{\pi}{2}$ густина частинок збільшується, що відповідає їх кластеризації.

Для бездивергентного поля швидкості, $\text{div}\vec{V}(r,t) = 0$ коли $V_x(t) = 0$, $T(t) \equiv 0$, $x(t) = x_0$ та $R(t/R_0) = R_0 + \sin(2kx_0) \int_0^t V_R(\tau) d(\tau)$ кластеризація не спостерігається.

Частинки в кластерах пам'ятають свою передісторію та розходяться на значні відстані у перехідних часових областях. Як щільне утворення кластер не переходить з одної області простору в іншу, а руйнується з наступним утворенням нового. Час існування таких кластерів співрозмірний з часом їх формування [71].

У бездивергентних (нестиснутих) полях великі швидкості частинок сприяють тому, що не встигають притягуватися частинки до стійкості центрів. У цьому випадку частинки лише флюктуюють відносно свого первинного положення.

У дивергентних (стиснутих) полях швидкостей за час існування стійких центрів притягання до них частинок прискорюється, внаслідок чого формуються кластери.

Врахувавши функцію розходження, середня густина локального об'єму в околі \vec{r}_0 визначається рівнянням:

$$\langle \rho(r,t) \rangle = \int \rho_0(r_0) \cdot P(t, \vec{r}/\vec{r}_0) dr_0, \quad (1.18)$$

де $P(t, \vec{r}/\vec{r}_0) = \langle \delta(r(t/r_0) - r) \rangle$
 $P(t, \vec{r}/\rho_0) = \langle \delta(\rho(r,t) - \rho) \rangle$ – густина ймовірності.

$$P(t, \rho/r_0) = \frac{1}{2\rho\sqrt{\pi\tau}} \exp\left\{-\frac{\ln^2(\rho \exp(-\tau)/\rho_0(r_0))}{4\tau}\right\}, \quad (1.19)$$

де $\tau = Dt$ – логарифмічний нормальний розподіл поля розходження дисперсії;

$\sigma_x^2(t) = 2\tau$ в колі точки r_0 .

Гладкий розподіл домішок внаслідок дії випадкового поля стає більш неоднорідним, просторові градієнти загострюються, а лінії рівнів $\rho(r,t)$ набувають фрактального характеру. Дрібномасштабні флуктуації поля швидкостей більш суттєво впливають на кластерізацію домішок, ніж великі флуктуації. Такі процеси призводять до фазового розшарування, внаслідок чого утворюються лабіринтні структури [72].

1.4.4. Дослідження зміни структури при нагріванні в квазібінарних системах

Дослідження процесів спінодального розшарування у квазібінарних системах отримало широкий розвиток у зв'язку із необхідністю побудови моделі формування надтвердих матеріалів, отриманих осадженням в сильно нерівноважних умовах (з іонно-плазмових потоків на підкладку) конденсатів Ti-Si-N системи [73, 74]. Для цього було розроблено концепцію, засновану на термодинамічно керованій і дифузійно контрольованій (спінодальній) фазовій сегрегації, яка призводить до формування стабільної наноструктурної самоорганізації. При цьому самовпорядкування, що обумовлює підвищення твердості матеріалу в системі Ti-Si-N, пов'язане з послідовними концентраційними коливаннями при спінодальному розпаді (Ti,Si)N твердого розчину. Оскільки дифузія лімітує сегрегаційні процеси, необхідна достатньо висока температура, щоб закінчити спінодальну фазову сегрегацію одночасно із зростанням конденсату [75–77]. Дослідження спінодального концентраційного розшарування у квазібінарних системах фаз впровадження, що формуються в сильно нерівноважних умовах, отримало подальший розвиток у зв'язку із застосуванням методу малокутового рентгенівського розсіювання для дослідження концентраційно-фазового розшарування в твердих розчинах диборидів і карбідів. Тверді розчини, утворені при іонному розпилюванні

мішеной квазібінарних WB_2 - TiB_2 та WC - TiC систем і осадженням матеріалу з іонно-плазмових потоків на підкладки, що нагрівалися до невисоких температур [78]. Порівняно великий вміст (31 мол.%) TiC з сильним «метал-вуглець» зв'язком у матеріалі конденсату призводить до відсутності концентраційно-структурного впорядкування з формуванням модульованої структури при невисоких температурах осадження і до протікання концентраційного розшарування із структурним впорядкуванням лише при температурі конденсації $T_K=770$ К, коли вміст вакансій у вуглецевій підрешітці перевищує орієнтовно 5%. У зразках із меншим вмістом карбіду титану складу 15 мол.% TiC – 85 мол.% WC , отриманих в інтервалі $T_K = 300$ – 830 К, виникнення кореляційного максимуму на кривих МКРР спостерігається з найнижчої температури конденсації. При цьому положення характерного максимуму залишається практично незмінним до $T_K=720$ К та відповідає величині $s_m=1,5$ нм⁻¹ або $\lambda_y \approx 4,1$ нм. У конденсатах, отриманих при температурі, вищій від 830 К, відбувається зсув положення максимуму у бік менших значень s до $s_m=1,33$ нм⁻¹, що відповідає $\lambda_y \approx 4,7$ нм. В основі подібного розшарування лежить зміна характеру взаємодії різноелементних атомів у твердому розчині, яка визначається параметром ближнього впорядкування у металічній підсистемі. Модульована структура твердого розчину металічних атомів, яка утворюється на основі такого розшарування, призводить до виникнення кореляційного піку на кривих МКРР. Концентраційне розшарування з утворенням модульованої структури металічної підсистеми призводить до збагачення одним з елементів центральної області і відповідно збідненням цим елементом периферії формованого кристаліту. Дослідження ближнього порядку в металічній підрешітці твердого розчину $(Ti,W)C$ методом дифузійного розсіювання рентгенівських променів показало, що як у випадку металічного Ti/W твердого розчину, тобто за відсутності вуглецевих атомів, так і при стехіометричному складі вуглецевої складової в твердому розчині (тобто за відсутності вакансій у вуглецевій підрешітці) розшарування не відбувається, а параметр БП має

негативну величину, що свідчить про прагнення системи до різнойменного чергування металічних атомів. Виникнення вакансій у вуглецевій підрешітці призводить до зміни величини та знаку параметру БП [78].

Висновки до розділу 1

1. При швидкому охолодженні розплаву залежно від складу сплаву та швидкості охолодження можливі морфологічні зміни, розширення області існування твердих розчинів, утворення метастабільних фаз і формування аморфних та нанокристалічних структур. Поява проміжних фаз визначається швидкістю охолодження розплаву та типом реакції їх утворення у відповідних умовах, а формування метастабільних фаз є результатом зміни умов зародження та росту кристалів у переохоложеному розплаві.

2. У процесі швидкого загартування із розплаву спостерігаються самоорганізація флуктуацій густини, утворення дефектів, вморожених центрів кристалізації, неоднорідність у розподіленні елементів за перерізом аморфної стрічки.

3. Невідповідність у значеннях параметрів БП аморфних сплавів залежно від умов отримання (швидкість загартування, час знаходження стрічки на диску та ін.) більша, ніж у розплав залежно від його температурно-часових умов. Це свідчить про високий ступінь гетерогенності структури аморфних стрічок.

4. Закономірності структуроутворень при ГТН визначаються складом, розміром фракції порошку, який використовується для напилення, та тепловими режимами напилення. При напиленні інших шарів відбувається відпал попередніх, що призводить залежно від режимів ГТН до структурної релаксації або часткової кристалізації напилених сплавів у локальних мікрооб'ємах.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИ ОТРИМАННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ

Враховуючи поставлені задачі були проведені дослідження з використання наступних експериментальних методів і методик: рентгенівська дифрактометрія на відбиття та на просвіт (ДРОН-2.0, ДРОН-3М); малокутове розсіювання рентгенівських променів (ДРАМ-2.0), рефлектометрія, просвічуюча електронна мікроскопія (ПЕМ-125 К, ЕМ-200) з подальшою обробкою електронно-мікроскопічних зображень за допомогою когерентного Фур'є-аналізу, растрова електронна мікроскопія (РЕММА-101А). Магнітні властивості досліджувалися на вібраційному магнітометрі та магнітооптичному лазерному гістеріографі з реалізацією меридіонального ефекту Керра. Температурні залежності питомого електроопору досліджували чотирьохзондовим методом, а гальваномагнітні властивості – методом змінного струму у змінних магнітних полях на різних частотах при $B \leq 2$ Тл. Усі виміри проводили з наступною їх математичною обробкою.

2.1. Методика отримання зразків

Гартування з рідкого стану. Зразки для дослідження властивостей у аморфному стані були отримані методом надшвидкого гартування розплаву на охолоджуваному диску (рис. 1.1) [23]. Загальна схема полягає в тому, що струм розплавленого металу прямує на швидкорухаючу охолоджуючу поверхню, внаслідок чого отримують стрічку завтовшки від 20 до 100 мкм. Швидкість охолодження стрічок товщиною менше 100 мкм дорівнює 10^5 – 10^7 К/с, а в екстремальних випадках може досягати 10^8 К/с.

Широковживаний метод ГТН є газоплазмове напилення. Основним інструментом в установках для нанесення плазмових покриттів є **газорозрядний пристрій** – плазмотрон. При подачі газу плазму генерують за допомогою незалежної електричної дуги постійного струму, який утворюється

між вольфрамовим катодом та водопрохолоджуєчим соплом – анодом. Як результат формується високотемпературний потік – плазмовий струмінь, який виходить із каналу сопла. Матеріал, який напилюється вводиться в цей струмінь, нагрівається, плавиться та у вигляді двохфазного потоку спрямовується в сторону основи. В якості плазмоутворюючих газів найчастіше використовують аргон, азот або суміші аргону з азотом, воднем або гелем [23].

Зразки плівок боридної системи Ti-W-V товщиною 1,5 – 8 мкм були отримані методами магнетронного та тріодного розпилення спечених мішеней складів з різним об'ємним вмістом W_2B_5 і TiB_2 складових, а також при використанні складеної мішені в якій поверх вольфрамової основи наносилися сектори титану різної площі.

Для отримання зразків **магнетронним методом** була застосована планерна магнетронна распилувальна система (МРС) (рис. 2.1).

Дія магнетронного распилувача заснована на распилуванні матеріалу мішені-катода при його бомбардуванні іонами робочого газу, утворюючими в плазмі аномального тліючого розряду.

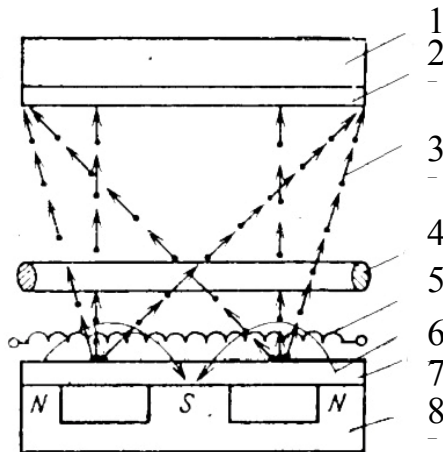


Рис. 2.1. Схема магнетронної распилувальної системи [79, 80]: підкладкотримач (1), підкладка (2), частинки розпорошеної мішені (3), кільцевий анод (4), траєкторія руху електронів (5), лінія магнітного поля (6), катод-мішень (7), магнітна система (8)

Вторинна електронна емісія, що виникає при цьому, підтримує розряд і обумовлює розпилення матеріалу мішені-катода. Основні елементи магнетронної розпилювальної системи (МРС): катод, анод і магнітна система, призначена для локалізації плазми у поверхні мішені-катода. Катод-мішень (1) з матеріалу, яка розпилюється, охолоджується проточною водою, що поступає по трубопроводу. На катод подається постійна напруга від джерела живлення; під катодом розташована магнітна система, що складається з центрального і периферійних постійних магнітів. Всі елементи МРС змонтовані на корпусі, приєднаному до вакуумної камери. Важливою перевагою МРС є відсутність бомбардування підкладки високоенергетичними вторинними електронами, які залишаються захопленими магнітною пасткою. Це забезпечує порівняно низьку температуру нагріву підкладки і дає можливість використовувати магнетронні системи для нанесення плівок на підкладки з матеріалу з низькою термостійкістю.

В процесі отримання плівок квазібінарної кераміки тиск аргону у вакуумній камері складав $\rho = 6 \cdot 10^{-1}$ Па. Використовувалися мішені наступних розмірів: діаметр $d = 50$ мм, товщина $t = 4$ мм. Як підкладки використовувалися пластини монокристалічного кремнію Si(111) і полікристалічного ситала.

Перед нанесенням покриття, підкладки обезгазувались у вакуумній камері при $\rho = 10^{-4}$ Па і при $T = 950$ К. Швидкість осадження плівок підтримувалася рівною 0,5 нм/с.

До основних робочих характеристик МРС відносяться напруження і сила струму розряду, питома потужність на катоді, тиск робочого газу і магнітна індукція. Як робочий газ в магнетронних розпилюючих системах використовують аргон (10^{-2} – $1,0$ Па) при напруженні розряду 300–800 В. За цих умов щільність струму складає $2 \cdot 10^3$ А/м², поверхнева щільність енергії 10^6 Вт/м², магнітна індукція 0,03–0,1 Тл на відстані 1 см від катода.

При **тріодній схемі розпилення** (рис. 2.2) використовувалися режими отримання: напруга 60–100 В, струм 7–10 А. На мішень подавалася

розпилююча напруга 0,5–3 кВ, що дозволяло одержувати іонні струми 200 – 300 мА. Відстань мішень-підкладка складало 7–8 см.

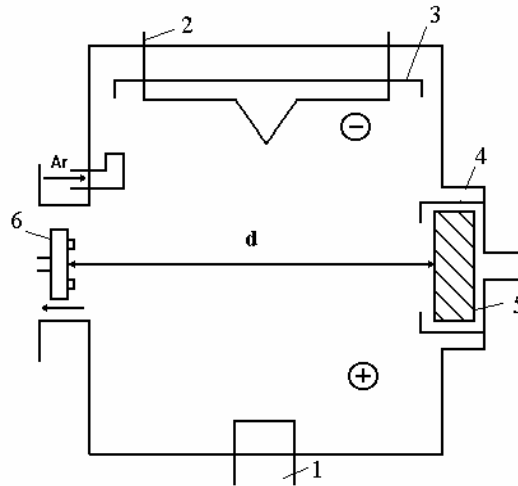


Рис. 2.2. Схема тріодного розпилення: анод (1), катод (2), титановий стакан на катоді (3), екран (4), мішень (5), підкладки із зразками (6)

Для додаткового очищення робочого газу поблизу зони напуску аргону розпилювався титан. Попереднє іонне очищення здійснювалося шляхом подачі на підкладку негативного потенціалу 700 В. Розігрів підкладки з покриттям в процесі нанесення не перевищував 800 К.

З метою виявлення структурних особливостей конденсатів проводили порівняльний аналіз рентгеноструктурних досліджень при $\theta=2\theta$ зйомці по схемі на відбиття, коли дифракційний вектор \vec{s} перпендикулярний площині плівки (режим I) з результатами, отриманими при зйомці по схемі на просвіт, коли дифракційний вектор \vec{s} лежить в площині плівки, тобто \vec{s} перпендикулярний нормалі $\vec{n}(\vec{s} \perp \vec{n})$ (режим II).

Оцінку розмірів кристалітів проводили по розширенню дифракційної лінії ($b_{2\theta}$) на відносно малих кутах дифракції $2\theta=27-45^\circ$ виходячи із співвідношення Селякова-Шеррера.

2.2. Рентгенографічні дослідження ближньої впорядкованості надтонких плівок [81]

Сучасний рівень розвитку експериментальної техніки дозволяє дослідження особливостей ближньої впорядкованості матеріалу надтонких органічних та неорганічних плівок з використанням потужних джерел рентгенівського випромінювання та геометрії мікродифракції або псевдоковзаючого падіння [82–86].

Вивчення особливостей ближньої впорядкованості надтонких плівок рентгенографічним методом також додатково утруднене їх малою поглинаючою здатністю. Останнє призводить до різкого зниження опромінюваного об'єму зразка при використанні геометрії зйомки по Дебаю-Шерреру «на просвіт», що супроводжується значною втратою інтенсивності, що несе інформацію розсіяного випромінювання у зразках. Найбільш поширеним способом підвищення інтенсивності розсіювання у такому разі є використання зразка або у вигляді «стопки» вільних плівок, або «зрізів» тонкоплівкового матеріалу плівки з підкладки. Перший варіант у разі надтонких плівок практично непридатний, другий не гарантує відсутності утворень структури «привнесених препаруванням» зразка. У разі дослідження плівок, що знаходяться на підкладці, в геометрії Брегга-Брентано («на відбивання») освітлюється первинним пучком велика площа поверхні зразка. Але при цьому мала поглинаюча здатність таких надтонких плівок призводить до прояву високого внеску розсіювання підкладкою в результуючу розсіяну інтенсивність.

Одним з підходів, який дозволяє вивчати структуру надтонких плівок є метод паралельних ковзаючих променів, суть якого зводиться до освітлення поверхневих шарів зразка рентгенівським пучком, що падає під кутом близьким до кута ковзання. При цьому ефективна товщина зразка (якою в даному випадку є шлях випромінювання первинного пучка в зразку) зростає обернено пропорційно до синуса кута ковзання. Прості підрахунки показують, що при

куті ковзання 5° відношення ефективної товщини до реальної товщини плівки буде рівне 11,5, при куті $1-57,3$, при куті $0,1-57,3$. Це означає, що варіювання кута падіння рентгенівського пучка забезпечує можливість отримання структурної інформації про надтонкі плівки, товщина яких відповідно в 11,5; 57,3 і 573 раз менше оптимальної для зйомки в рамках стандартної геометрії. Крім того, необхідно врахувати і той факт, що всі матеріали характеризуються хоча і малим, але відмінним від одиниці значенням коефіцієнта заломлення рентгенівського випромінювання. Тому будь-яка поверхня характеризується невеликим, але реальним значенням кута повного зовнішнього відбивання, який для випромінювання мідного анода знаходиться в діапазоні від $0,1$ до $0,4^\circ$ залежно від матеріалу [87].

Основною експериментальною проблемою, що виникає в рентгенодифрактометричних дослідженнях при надмалих кутах ковзання рентгенівських променів до площини зразка, є проблема втрати інтенсивності у випадку використання стандартних щілин перед детектором. В цьому випадку отримати хорошу світлосилу при оптимальній роздільній здатності можна, встановивши перед детектором систему щілин Солера. Найбільш оптимальною для дослідження надтонких плівок є запропонована в роботі [88] схема дифракції в паралельних ковзаючих променях, яка використовує геометрію експерименту, що представлено на рисунку 2.3. Запропонована на рис. 2.3 рентгенооптична схема дифракції в паралельних ковзаючих променях реалізована нами на дифрактометрі ДРОН-2.0. При цьому були внесені невеликі зміни до рентгенооптичної схеми «на провіт» яка використовувалась для дослідження структури слабкопоглинаючих матеріалів [88]. Суть змін проілюстрована на (рис. 2.4). Ширину щілини (4) можна дискретно змінювати, вставляючи стандартні щілини шириною від $0,05$ до $2,0$ мм з комплекту гоніометра, висота може плавно змінюватися від 0 до 12 мм за допомогою мікрометричного гвинта. Вибір щілини (4) шириною $0,05$ мм забезпечує (при врахуванні поперечного розміру проекції фокальної плями рентгенівської трубки БСВ-23 в проекції під кутом відбору 3° , рівного 50 мкм) ширину

падаючого на зразок пучка близько 80 мкм. При цьому величина кутової розбіжності первинного пучка складає близько 1,5 кутових хвилин. Збільшення ширини щілини (4) до 0,1 мм призводить до збільшення перетину падаючого на зразок пучка до 150 мкм і його кутової розбіжності до 3 кутових хвилин. Такі параметри первинного пучка дозволяють проводити дифракційні дослідження в області кутів повного зовнішнього відбивання від 15 до 30 кутових хвилин. При необхідності ширину первинного пучка можна зменшити приблизно в двічі, відсунувши рентгенівську трубку від осі гоніометра на відстань, передбачену конструкцією дифрактометра ДРОН-2.0. Приймальна система щілин Соллера (5) кріпиться на кронштейні детектора замість стандартних приймальних щілин гоніометра.

Максимальні розміри вхідного вікна приймальної системи щілин Соллера (5) складають $16 \times 12 \text{ мм}^2$ і визначаються з одного боку розміром кристала-сцинтилятора, використовуваного в детекторі (6), а з іншої — висотою фокальної плями анода рентгенівської трубки. Необхідні параметри приймальної системи щілин Соллера (товщина набору пластин і висота приймального вікна) визначається не тільки наведеними вище параметрами вхідної апертури детектора і фокальної плями трубки. Для реєстрації всієї розсіяної зразком під даним кутом 2θ інтенсивності розміри вхідного вікна приймальної системи щілин Соллера повинні бути завідомо не менші, ніж спостережена під цим кутом проекція опромінюваної поверхні зразка. При порушенні даної умови будуть спостерігатись неконтрольовані втрати зареєстрованої інтенсивності розсіювання, що призведе до додаткових спотворень кутової залежності розсіювання.

З рис. 2.4 видно, що поперечний розмір освітленої частини поверхні зразка задають значення ширини первинного пучка, σ , та кута ковзаючого падіння, γ . Крім того, в реальному експерименті з'являється додатковий фактор збільшення цього розміру — поперечні варіації положення поверхні зразка відносно осі первинного пучка, s . В такому випадку значення необхідної поперечної ширини, S' , приймальної системи щілин Соллера (5) в залежності

від встановленого кута ковзання та від поточного значення кута розсіювання, 2θ , можна представити у вигляді [88]:

$$S' = \frac{\sigma \sin(2\theta - \gamma) + |s| \sin 2\theta}{\sin \gamma}. \quad (2.1)$$

Другий член чисельника даного виразу відображає невизначеність положення проекції опроміненої частини зразка на окружність гоніометра при установці зразка на осі гоніометра з точністю $\pm s$. З рівняння (2.1) також слідує, що максимальне значення S'_{max} обмежене розмірами робочого вікна детектора (товщиною набору пластин). Результати чисельного аналізу поперечної апертури для діапазону кутів розсіювання $5\text{--}95^\circ$ при точності установки зразка на осі гоніометра $\pm 0,1$ мм і ширині падаючого на зразок пучка 100 мкм, представлено в табл.

Розрахункові значення поперечної апертури приймальної системи щілин Соллера в реалізації схеми паралельних ковзаючі променів (I поперечний розмір опромінюваної поверхні), показали що в діапазоні кутів розсіювання, в якому зосереджена максимальна інформація про особливості ближньої впорядкованості матеріалу нанорозмірних плівок (згідно [86] у випадку використання випромінювання мідного аноду він становить $5\text{--}70$ градусів), вибраний нами розмір входної апертури приймальної системи щілин Соллера забезпечує упевнену реєстрацію при куті ковзаючого падіння $\sim 1^\circ$.

Другим важливим параметром дифрактометра такого типу є кутова апертура приймальної системи щілин Соллера (5) (див. рис. 2.5, де скляна підкладка, кут падіння пучка $0,25^\circ$ (1); надтонкий шар полістиролу товщиною 500 нм на склі, кут падіння пучка $0,25^\circ$ (2); отримана «на прозір» дифрактограма плівки полістиролу, товщиною 1 мм (3)). Відомо [86], що при близькому до Гаусових профілів максимумів розсіювання, спотворення які виникають внаслідок вкладу півширини кутової апертури приймальної системи щілин Соллера, можна оцінити із квадратичного співвідношення:

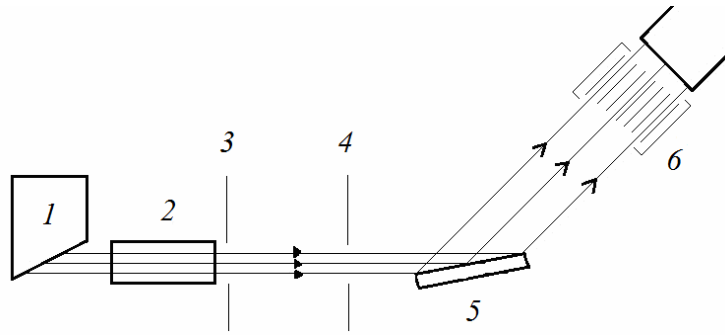


Рис. 2.3. Принципова схема дослідження структури нанорозмірних плівок в паралельних ковзаючі променях [81]

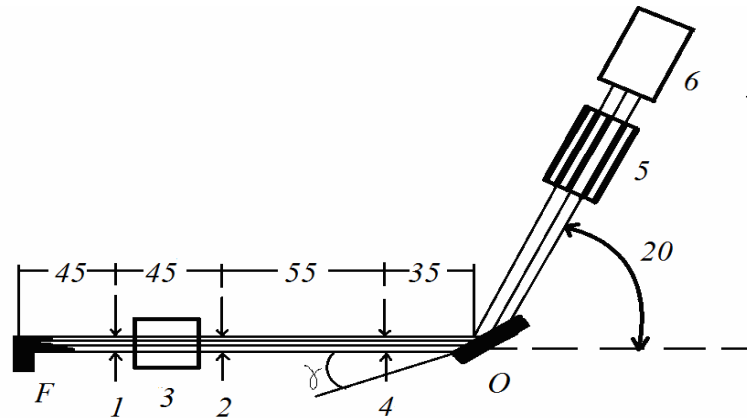


Рис. 2.4. Рентгенооптична схема модифікації дифрактометра ДРОН-2.0, що забезпечує дослідження тонких плівок при ковзаючі кутах падіння [81]

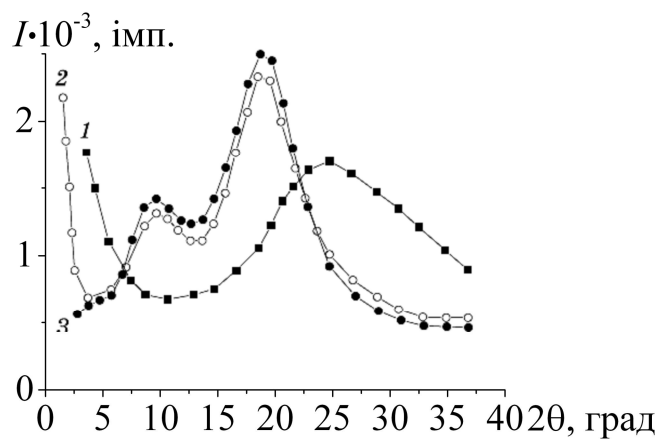


Рис. 2.5. Ширококутові дифрактограми тонких полімерних плівок, отримані методом ковзаючого падіння рентгенівських променів [81]

$$(\Delta I_{\text{ЕКСП}})^2 \approx (\Delta I)^2 + (\delta)^2 . \quad (2.2)$$

У випадку, якщо півширина дифракційних максимумів знаходиться в межах $0,5\text{--}1,0^\circ$ значення апертури приймальної системи щілин Солера $\sim 0,3^\circ$ забезпечує рівень спотворень в межах $5\text{--}20\%$, що є допустимим для більшості застосувань рентгенофазового аналізу, використання в експерименті приймальних щілин Соллера з пластин Ni товщиною 50 мкм і довжиною 66 мм з зазором між ними 0,4 мм забезпечувало значення кутової апертури $0,35 \pm 0,05^\circ$.

Оскільки при кутах ковзання порядку $0,25\text{--}0,4^\circ$ товщина аналізованого шару зменшується в $150\text{--}200$ разів в порівнянні з оптимальною для зйомки в традиційній геометрії «на просвіт», використання геометрії ковзаючого падіння забезпечує можливість аналізу ближньої впорядкованості не тільки поверхневих шарів або плівок, але і об'ємів блокових зразків після механічного видалення поверхневого шару і механічної шліфовки до отримання плоскої поверхні з розмірами шорсткості не більше 100 нм. Для гарантування відсутності привнесених текстур шліфовку слід проводити при температурах, свідомо менших температур кристалізації або склування відповідних полімерів.

Для перевірки експериментальних можливостей даної дифрактометричної методики нами були отримані профілі ширококутового розсіювання рентгенівських променів в геометрії ковзаючого падіння від вільної скляної підкладки і від підкладки з нанесеним з розчину в толуолі шаром полістиролу товщиною 500 нм (рис 2.5). Для порівняння на цьому ж рисунку представлений профіль розсіювання блокового полістиролу, отриманий при використанні геометрії зйомки «на просвіт».

З порівняння кривих 2, 3 представлених на рис. 2.5, видно, що відмінності кривих, отриманих такими різними методами, незначні. Відмінності, які спостерігаються можуть бути пов'язані як з неповністю врахованими інструментальними чинниками, так і з можливим впливом на структурний стан

тонкої плівки полістиролу скляної підкладки, а також з відмінностями структурного стану матеріалу тонкого поверхневого шару і об'ємних характеристик полімеру.

2.3. Застосування Фур'є–когерентного аналізу для дослідження структури аморфних та нанокристалічних плівок

На практиці для здійснення Фур'є-перетворення досить часто використовують схему, де розташування транспаранта безпосередньо перед лінзою дає змогу зменшити вплив розмірів апертури лінзи, що викликає викривлення високочастотної частини спектра. Інколи застосовують схему, в якій розподіл інтенсивності у площині Фур'є пропорційний $|F(x/\lambda d, y/\lambda d)|^2$, тобто є потужністю спектра досліджуваного об'єкта [89].

Основною перевагою такої схеми є можливість швидкої зміни масштабу дифракційної картини Фраунгофера (ДКФ). Якщо освітлювати об'єкт або лінзу не плоскою, а розхідною сферичною хвилею, то при збільшенні відстані d зростає розмір ДКФ. Це досягається зміною відстані між лінзами. Теоретично, метод когерентного Фур'є-аналізу дає змогу робити статистичну оцінку розмірів будь-яких частинок та відстаней між ними.

Для дослідження періодичностей структури необхідно лише, щоб рефлекси від відповідних періодів не зливалися з центральним пучком (обмеження з боку малих частот) і мали достатню інтенсивність для виділення корисного сигналу на фоні шумів апаратури (обмеження з боку великих частот). Ці умови призводять до того, що за тих самих параметрів отримання ДКФ вдається описати обмежену частину спектра. Отримання інформації з області центрального пучка досягається фільтрацією ДКФ за рахунок діафрагм або застосуванням фільтрів гаусівського типу, які отримують фотографічним методом. Обмеження з боку великих частот зумовлені, переважно, зереними шумами фотоплівки, абераціями лінз спектрометра, добротністю лазерного

випромінювання та роздільною здатністю мікроскопа в отриманні зображення структури об'єкта [90]. Поперечні перетини ДКФ містять інформацію як про просторове розташування структурних неоднорідностей, так і про розподіл їх за розмірами. Якщо інтенсивність ДКФ представити у вигляді добутку [91]:

$$I(v, \varphi) = I_a(v, \varphi) \cdot I_\tau(v, \varphi), \quad (2.3)$$

то за певних умов дослід з ДКФ можливо виділити складову інтенсивності, яка пов'язана з розмірами структурних неоднорідностей $I_a(v, \varphi)$, і частотну складову спектра $I_\tau(v, \varphi)$. Процедура такого виділення така: знаходження середньої за кутом інтенсивності:

$$I(v) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n I(v, \varphi_i), \quad (2.4)$$

проведення кривої $\bar{I}(v)$ так, щоб виконувалася умова:

$$\int_{v_{\min}}^{v_{\max}} \bar{I}(v) dv = \int_{v_{\min}}^{v_{\max}} I(v) dv, \quad (2.5)$$

де v_{\min} , v_{\max} – граничні значення частот,

побудова кривих $I_\tau(v, \varphi_i) = I(v, \varphi_i) / \bar{I}(v)$.

Оскільки площа під кривою $I_\tau(v, \varphi)$ зворотно пропорційна квадратові середнього розміру частинок, то ступінь анізотропії форми неоднорідностей можна схарактеризувати величиною ексцентриситету еліпса, який розраховується за формулою:

$$\varepsilon_a = \sqrt{1 - (S_\perp / S_\parallel)^2}, \quad (2.6)$$

де $S_{\perp} / S_{\parallel}$ – відношення площі під приведеною інтенсивністю взаємно ортогональних перетинів ДКФ:

$$I_{\tau}(k, \psi) = I(k, \psi) / I(k).$$

2.4. Визначення локальних магнітних параметрів

Для дослідження локальних магнітних параметрів використовують магнітооптичний ефект Керра (МОЕК), що має суттєві переваги при виявленні магнітних неоднорідностей у швидкогартованих сплавах. Вимірювання, що ґрунтуються на МОЕК дають змогу забезпечити візуальне спостереження чи фотореєстрацію процесів зміни доменної структури. Вони є прямими (тобто сигнал, що реєструється, є прямо пропорційним намагніченості феромагнетика) і локальними (область вимірювання визначається можливістю фокусування зондуючого світлового пучка на поверхні зразка і глибиною взаємодії електромагнітної хвилі з поверхнею матеріалу).

Магнітооптичний ефект Керра зв'язує вплив намагніченості феромагнітного зразка зі станом поляризації відбитого від його поверхні світла. Оскільки вплив намагніченості на відбите світло істотно залежить від взаємного розташування відбиваючої поверхні дзеркала, площини падіння і напрямку вектора намагніченості, виділяють три основних випадки :

а) полярне намагнічування, при якому вектор намагніченості J перпендикулярний відбиваючій площині дзеркала і паралельний площині падіння;

б) меридіональне намагнічування, при якому вектор намагніченості J паралельний як відбиваючій поверхні, так і площині падіння;

в) екваторіальне намагнічування, при якому вектор намагніченості J паралельний відбиваючій поверхні і перпендикулярний площині падіння.

Відповідно до цього розрізняють три види ефекту Керра, причому, меридіональний називають іноді поздовжнім, а екваторіальний – поперечним ефектом Керра.

Магнітооптичний ефект Керра виявлений тільки у феромагнетиків. Необхідною умовою його існування, крім особливих магнітних властивостей, є наявність поглинання світла, тобто комплексність показника заломлення речовини. При освітленні намагніченого зразка плоскополяризованим світлом, площина поляризації відбитого пучка повернута відносно площини поляризації падаючої хвилі. Величина кута повороту і напрямок обертання залежить від величини і напрямку вектора намагніченості. Керрівське обертання залежить також від довжини хвилі випромінювання і зменшується з підвищенням температури до нуля, при досягненні точки Кюрі.

Коректний мікроскопічний опис МОЕК може бути зроблений тільки на основі квантової теорії, однак часто застосовують загальний формальний макроскопічний опис, як і в макроскопічній кристалооптиці. Для цього використовують рівняння Максвелла:

$$\frac{1}{c} \cdot \frac{\partial H}{\partial t} = - \operatorname{rot} E ,$$

$$\frac{1}{c} \cdot \frac{\partial D}{\partial t} = - \operatorname{rot} H$$

і тензорне рівняння $D = \hat{\varepsilon} E$,

де $\hat{\varepsilon}$ – тензор діелектричної проникності намагніченого феромагнітного металу.

Загальний розв'язок цих рівнянь з урахуванням граничних умов дає опис МОЕК. На лінійній залежності кута обертання Керра від намагніченості ґрунтується застосування магнітооптичних методів для дослідження магнітної поведінки феромагнітних речовин. Важливість оптичних методів дослідження

обумовлена тим, що вони дають змогу визначати абсолютну намагніченість дуже тонких зразків або поверхневих шарів [93]. Принципова схема магнітооптичного гістеріографа з реалізацією меридіонального ефекту Керра, що дає змогу проводити дослідження магнітних матеріалів у широкому діапазоні магнітних полів (8 – 80000 А/м), представлена на рисунку 2.6.

скляна підкладка, кут падіння пучка $0,25^\circ$ (1); надтонкий шар полістиролу товщиною 500 нм на склі, кут падіння пучка $0,25^\circ$ (2); отримана «на прозір» дифрактограма плівки полістиролу, товщиною 1 мм (3)

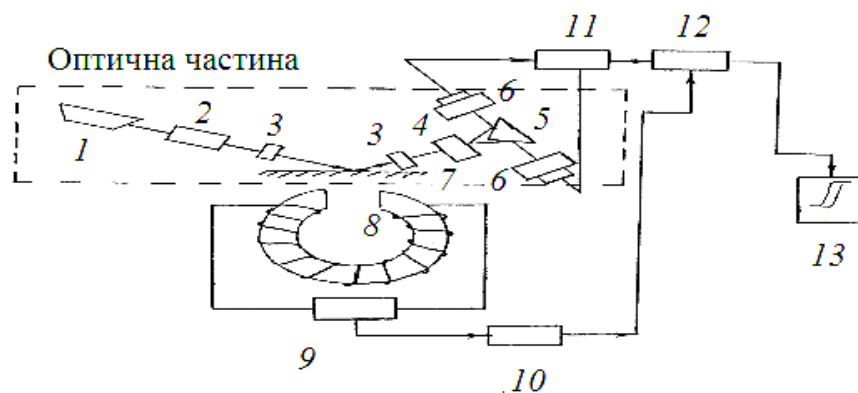


Рис. 2.6. Схема магнітооптичного гістеріографа з реалізацією меридіонального ефекту Керра [93]: лазер (1); призма (2); фокусуюча система (3); призма (4); призма; фотодіоди (5); зразок (6); кільцевий електромагніт (7); блок живлення електромагніта (8); підсилювач (9); блок обробки сигналу (10); нормувальний підсилювач (11); осцилограф (12)

Тонкий ($\leq 1,5$ мм) зразок феромагнітного матеріалу з відбиваючою поверхнею розміщується на предметному столику 7, який може обертатися навколо вертикальної осі й переміщуватися у двох взаємно перпендикулярних напрямках за допомогою координатного пристрою. Поляризоване випромінювання гелій-неонового лазера 1 (ЛГН) проходить крізь оптичну фокусуючу систему 3 і збирається у пляму діаметра 0,02 – 2 мм на поверхні зразка. Для більш тонкого регулювання установки площини поляризації лазерного променя може вводитися призма 2 Гана–Томсона. Пучок світла

потрапляє на поверхню зразка під кутом, близьким до 60° (максимальне керрівське обертання на довжині хвилі випромінювання ЛГН $\lambda = 0,63$ мкм для більшості феромагнетиків спостерігається при куті падіння $57,6^\circ$). При відбиванні світлового потоку відбувається поворот площини поляризації, кут якого пропорційний намагніченості зразка. Якщо на зразок діяти змінним магнітним полем, то відбуватиметься періодична зміна площини поляризації відбитого променя. Далі модульований по площині поляризації промінь проходить крізь аналізатор 4 (призму Волластона). Два пучки світла, що виходять із призми Волластона (звичайний і незвичайний промені), відбиваються від граней призми 5 і потрапляють на поверхні кремнієвих фотодіодів 6. Зазначимо, що в кремнієвих фотодіодах квантова ефективність може досягати 90 %, спектральний діапазон становить від 0,5 до 1,2 мкм із максимумом чутливості на $\lambda = 0,9$ мкм.

Важливими характеристиками є також стабільність параметрів за умов дії зовнішніх факторів, довговічність і досить велика фоточутлива площа. Для того щоб обидва фотоприймачі були освітлені однаково, призма-аналізатор зорієнтована під кутом 45° . Зміна інтенсивності пучків світла, що виходять з аналізатора за допомогою пари фотодіод – операційний підсилювач перетворюється на дві напруги, що подаються на вхід диференціального підсилювача 11. Синфазні сигнали, що надходять на вхід цього підсилювача, віднімаються, а протифазні – сумуються. Таким чином, реалізація двопрменевої схеми у блоці реєстрації дає змогу виключити похибку, пов'язану з коливанням потужності джерела випромінювання. Із виходу диференціального підсилювача сигнал надходить на нормувальний підсилювач 12 і вертикальні пластини осцилографа 13 [93]. Як джерело зовнішнього магнітного поля в установці використовується кільцевий електромагніт 8, причому, як видно з рис. 2.6, зразок розташовується не всередині зазору електромагніта, а поза ним, на висоті, рівній половині ширини зазору. Таке розташування зразка визначається необхідністю установки координатного

столика, а також феромагнітних зразків і виробів з них, які мають велику площу ($d=100$ мм). Дві котушки електромагніта з'єднані послідовно і включені за схемою з послідовним резонансом ($L=180$ мГн; $C=48$ мкФ). Живиться електромагніт від мережі 50 Гц.

Проведені обчислення та експериментальна перевірка показали, що в області розташування зразка при симетричній орієнтації лазерної плями щодо центра зазору електромагніта, неоднорідність магнітного поля не перевищує 0,002 %. Однак, використання поля розсіювання має той істотний недолік, що напруженість магнітного поля в точці дослідження виявляється не дуже високою і складає приблизно половину напруженості поля в зазорі.

За допомогою магнітооптичного гістеріографа можливо вивчати розподіл локальних магнітних параметрів по площині сканування швидкогартованої аморфної стрічки у вихідному стані, після ізотермічних відпалів та зовнішніх розтягувальних напружень.

2.5. Методика кореляційного аналізу

Основною характеристикою феромагнетика є залежність намагніченості J від напруженості зовнішнього магнітного поля H , за якою обчислювали величину намагніченості насичення J_{s0} при $H=0$ і $T \rightarrow 0$ і константу магнітної анізотропії K_0 .

За кривими $J(H)$ у наближенні стохастичної магнітної структури розраховували відносну дисперсію:

$$d_m(H) = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{J(H)}{J_s} \right]. \quad (2.7)$$

Побудова залежності $\lg d_m = f(\lg H)$ дає змогу визначати середні значення $\langle d_m \rangle$ і напруженість кореляційного поля H_l (рис. 2.7), оскільки ці залежності у шкалі полів мають характерні точки, за яких відбувається їх злам. По точці

перетину асимптот визначали напруженість кореляційного поля H_l . Напруженість кореляційного поля H_l визначали методом комп'ютерного моделювання [92].

Зазначимо, що відповідно до моделі Гейзенберга зменшення середнього магнітного моменту внаслідок теплових флуктуацій, обумовлює температурну залежність намагніченості [94]:

$$J(T) = J(0)[1 - BT^{3/2} \dots - \dots]. \quad (2.8)$$

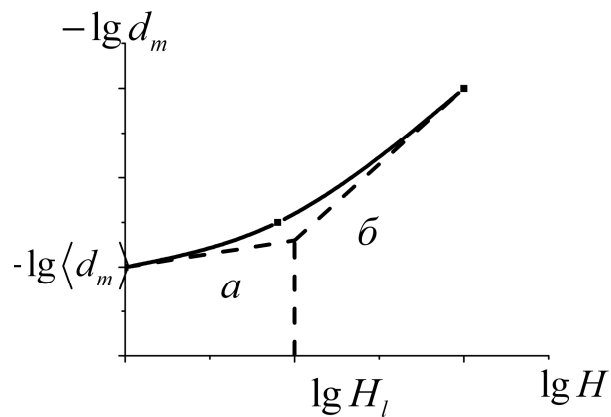


Рис. 2.7. Схематичне зображення закону наближення до насичення у логарифмічних координатах [93]

У цьому наближенні обчислювали сталу Блоха B , коефіцієнт спінової жорсткості D і сталу обмінної взаємодії α для аморфного, нанокристалічного та кристалічного стану сплавів. З цією метою в області температур $T < T_c$ здійснювали перебудову залежності $J_s(T)$ у координатах $[I_s(0) - I_s(T)]/[I_s(0)T^{3/2}] = f(T)$.

За кутом нахилу одержаної прямої визначали сталу Блоха B . Сталу обміну α визначали за формулою [93]:

$$\alpha = \frac{(2,612g\mu_B)^{2/3} k_B}{(4\pi g\mu_B) B^{2/3} I_s(0)^{5/3}}, \quad (2.9)$$

де $g = 2,1$ – фактор Ланде;

μ_B – магнетон Бора;

k_B – стала Больцмана;

$J_s(0)$ – намагніченість насичення при $T \rightarrow 0$ К.

Після перетворень маємо:

$$\alpha = C \frac{1}{B^{2/3} J_s(0)^{5/3}}, \quad (2.10)$$

де $C = 1,755 \cdot 10^{-17} \text{ Дж}^{2/3} \cdot \text{Тл}^{-1/3} \cdot \text{К}^{-1}$.

Значення сталої спін-хвильової жорсткості D знаходили за формулою [93]

$$D = g \mu_B J_s(0) \alpha = G J_s(0) \alpha, \quad (2.11)$$

де $G = 19,475 \cdot 10^{-24} \text{ Дж/Тл}$.

Середній магнітний момент $\langle \mu \rangle$ на атом перехідного металу (у магнетонах Бора) оцінювали за виразом:

$$\langle \mu \rangle = \frac{J_s \sum_i A_i c_i}{5585 \times \rho}, \quad (2.12)$$

де A_i і c_i – атомна вага і концентрація i -го компонента сплаву,

ρ – середня густина сплаву.

Зв'язок між експериментальними значеннями сталої Блоха B і сталої спін-хвильової жорсткості D визначається виразом:

$$B = 2,612 \left[\frac{g \mu_B}{J_s(0)} \right] \left[\frac{k_B}{4\pi D} \right]^{3/2}. \quad (2.13)$$

Якщо рівняння (2.13) виконується, то вважають, що зменшення середнього магнітного моменту $\langle \mu \rangle$ при зростанні температури обумовлене збудженням

магнітів з великою довжиною хвилі λ [93, 95]. За значеннями напруженості кореляційного поля H_l та намагніченості насичення J_s , розрахували ефективну константу локальної МА:

$$K_\ell = 1,935 H_\ell J_s \sqrt{\langle d_m \rangle} . \quad (2.14)$$

З основної кривої намагнічення $J = f(H)$ розрахували константу МА K_o за формулою:

$$K_o = \mu_o \int_0^{H_s} (J_s - J) dH , \quad (2.15)$$

де J_s – намагніченість насичення;

J – складова намагніченості зразка вздовж зовнішнього поля H ;

H_s – напруженість магнітного поля насичення,

$\mu_o = 1,257 \cdot 10^{-6}$ Гн/м.

Порівняння величин K_l із константою МА K_o , обчисленою за формулою, дає змогу говорити про вплив динаміки руху доменної границі і повороту вектора намагніченості J до напрямку зовнішнього магнітного поля H на характер кривої $J = f(H)$. Радіус кореляції r_c флуктуацій напрямку осей МА визначали за формулою:

$$r_c = \sqrt{\frac{\alpha I_s}{H_\ell}} . \quad (2.16)$$

2.6. Методика визначення параметрів: питомого електроопору Холла ρ_H , ефективного коефіцієнта Холла R_H

В аморфних сплавах, як і в кристалічних, ефект Холла може бути розділений на дві складові: нормальний коефіцієнт Холла (коефіцієнт

Холла R_0), який пропорцій магнітній індукції та викликаний силою Лоренца на носії електричного струму і аномальний ефект Холла з коефіцієнтам R_s , який пов'язаний із спіном орбітальною взаємодією і пропорційний намагніченості насичення J_s . Нормальний ефект Холла спостерігається у всіх сплавах, а аномальний має місце лише у феромагнітних матеріалах. В наближеній моделі вільних електронів постійна R_0 нормального ефекту Холла практично не залежить від температури.

Для експериментального дослідження ефекту Холла використовують метод змінного струму та змінного магнітного поля різної частоти (70 і 50 Гц відповідно). Малу залежність сигналів, які вимірюються, від якості контактів зондів, які вимірюються із зразком, забезпечує компенсаційний метод. Шляхом вимірювання падіння напруги U_H на зразок товщиною d при проходженні струму I через зразок, який розміщений в магнітному полі H_s , ефективний коефіцієнт Холла R_H , визначали за формулою [96]:

$$R_H = \frac{U_H d}{IH} = \frac{R_0 B + 4\pi J_s R_s}{H}, \quad (2.17)$$

де U_H – падіння напруги;

d – товщина зразку;

I – струм, який протікає через зразок, поміщений в магнітне поле $H > H_s$;

$R_0 B$ – член, який відповідає звичайному ефекту Холла, витікаючому з дії сили Лоренца на носії струму;

$4\pi J_s R_s$ – характерний внесок для феромагнетиків, пов'язаний із спін-орбітальною взаємодією;

J_s – намагніченість насичення.

Аналізуючи ряд наукових робіт, встановлено, що у феромагнітних сплавах коефіцієнт Холла R_H представляє суму «класичної» частини, яка пропорційна магнітній індукції B , та феромагнітної частини, яка пропорційна J_s . Питомий опір Холла ρ_H може бути записаний у вигляді:

$$\rho_H = R_0 B + 4\pi R_S J_S. \quad (2.18)$$

Дане дослідження залежності $\rho_H=f(B)$ дозволяє експериментально розділити нормальну R_0 і аномальну R_S складові коефіцієнта Холла: R_0 визначається з нахилу кривої $\rho_H=f(B)$ При $B > 4\pi J_S$, а R_S знаходиться з екстраполяції кривої $\rho_H=f(B)$ до перетину з віссю ординат при $B=0$. Температурні залежності намагніченості насичення досліджувалися на вібраційному магнітометрі [96].

2.7. Методика малокутового розсіювання рентгенівських променів

Малокутове розсіювання рентгенівських променів (МРРП) обумовлене наявністю в опромінюваному середовищі локальних неоднородностей електронної щільності. МРРП аналогічно розсіювання світла на диспергованих частинках, розмір яких перевищує довжину хвилі випромінювання. Рівень інтенсивності малокутового розсіювання рентгенівських променів визначається концентрацією розсіюючих областей, а також різницею між електронною щільністю цих областей і навколишнім середовищем. Кутовий же розподіл МРРП обумовлений розмірами і формою розсіюючих областей [97–99] (рис. 2.8).

Для наближеної інтерпретації розсіювання неоднорідностями електронної щільності зручно застосовувати формулу Гінье для сукупності сферичних або рівновісних монодисперсних розсіюючих неоднорідностей:

$$I(h) = I(0) \exp[-h^2 R^2(l)], \quad (2.19)$$

$$I(0) = I_e N n^2 = I_0 (e^4 / m^2 c^4) (N n^2 / L_0^2) = 7,9 \cdot 10^{-26} (I_0 / L_0^2) N n^2, \quad (2.20)$$

де I_e – інтенсивність розсіювання одним електроном (поляризаційний чинник не враховується зважаючи на мале розсіювання кутів);

I_0 – інтенсивність падаючого на зразок рентгенівського випромінювання з довжиною хвилі λ ;

\vec{h} – дифракційний вектор;

$$\vec{h} = 4\pi \sin \theta / \lambda = 4\pi \theta / \lambda,$$

2θ – кут розсіювання;

L_0 – відстань “зразок-детектор”, см;

$R^2(l)$ – середньоквадратичний розмір неоднорідності у напрямі вимірювання інтенсивності МРПІ;

N – кількість неоднорідностей в опромінюваному об'ємі V_0 ;

n – число електронів в одиничній неоднорідності:

$$n = v(\rho_1 - \rho_2), \quad (2.21)$$

v – об'єм одиничної неоднорідності;

ρ_1 і ρ_2 – електронна щільність речовини неоднорідності і матриці відповідно.

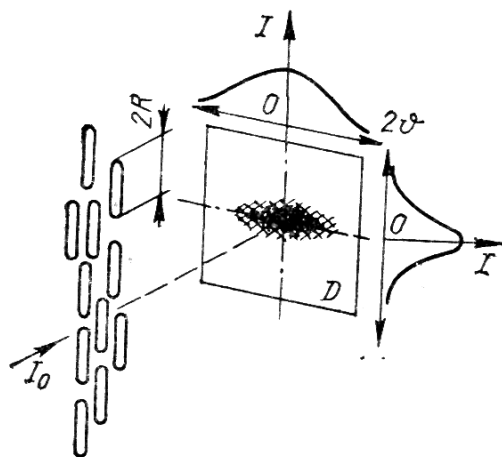


Рис. 2.8. Схема малокутового розсіювання рентгенівських променів анізомерними частинками: первинний пучок (I_0), площина реєстрації (D), інтенсивність розсіювання (I), кут розсіювання (2θ), довжина частинки ($2R$)

Практичне використання експоненціального наближення Гінье зводиться до побудови індикатриси малокутового розсіювання рентгенівських променів в координатах $h^2 - \ln I$.

Прологарифмувавши вираз (2.19), отримаємо рівняння прямої лінії:

$$Lnl = Lnl(\bar{h}) = Lnl(0) - h^2 R^2(\bar{\ell}). \quad (2.22)$$

З деякими припущеннями наближення Гінье (2.19) застосовують і до полідисперсних систем розсіюючих неоднородностей, виділяючи в цих системах декілька умовних розмірних фракцій. Обробляти побудовану в координатах $h^2 - \ln I$ індикатрису МРРП починають, провівши дотичну до її хвостової частини. Визначивши по нахилу цієї дотичної найменший розмір неоднородностей, з початкової індикатриси МРРП віднімають інтенсивність розсіювання фракцією найбільш дрібних неоднородностей. До отриманої в результаті віднімання кривої застосовують аналогічну процедуру. За відрізками, що відсікаються відповідними дотичними на осі ординат, визначають частку неоднорідностей, що відносяться до кожної з розмірних фракцій.

Асимптотику визначають за тангенсом кута нахилу прямої, проведеної в зовнішній частині індикатриси в координатах $lgh - lgl$.

Для зйомки на дифрактометрі ДРАМ з паралельним зніманням інформації у значному інтервалі кутів розсіювання, використовується одновимірний координатний детектор. Просторовий дозвіл детектора 0.1 мм, що при відстані від зразка до детектора, рівній 700 мм, дозволяє отримати дозвіл 0.01 град на 1 канал багатоканального детектора, пов'язаного з ПЕВМ. Як джерело випромінювання використовувалася трубка з мідним анодом. Напругення на трубці $U=26$ кВ, струм $I=22$ мА. Для зйомки використовувалася схема колімації по Краткі (рис. 2.9) [102].

Незважаючи на певні переваги застосування методів МКР для отримання інформації про інтегральні параметри мікро- та магнітної структури, визначення тонких структурних характеристик, їм притаманні такі недоліки:

1) отримання кількісної інформації про структурні особливості об'єктів, ускладнюється неможливістю однозначної інтерпретації малокутових спектрів;

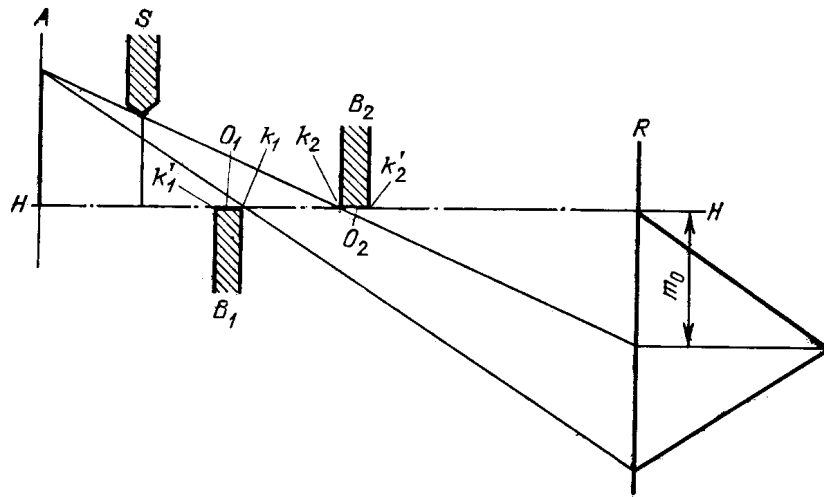


Рис. 2.9. Схеми блок-коліматора (по Краткі) [102, 103]: блоки формування первинного пучка (S, B_1, B_2), “нульова площина” (HH), ребра блоків, опромінювані вхідним пучком (k_1, k'_1, k_2, k'_2), відповідно площині джерела і детектора (A, R)

2) інтервал визначення розмірів структурних неоднорідностей обмежується знизу за рахунок ускладнень при виділенні корисного сигналу на фоні апаратних шумів, а зверху — коректною фільтрацією центрального пучка;

3) істотна тривалість експериментів та неможливість безпосереднього впливу на об'єкт, прямий або дифрагований пучки в процесі досліджень;

4) неможливість відновлення за Фур'є-спектрами реальної структури матеріалу [101].

2.8. Метод наноіндентування

Отримані експериментальні результати представлені у вигляді графіків і в Excel у відповідних папках. Нанотвердомір "Nano Indenter II" фірми "MTS Systems", США оснащується алмазним індентором Берковича, заточеним у формі тригранної піраміди. Для вимірювання глибини відбитка в приладі "Nano Indenter II" застосовується ємнісний датчик. Датчик утворюють дві скляні пластини, розташовані на відстані 200 мкм один від одного. Третя пластина закріплена на стержні індентора. При зміні глибини відбитка ємність датчика змінюється, що дозволяє безперервно контролювати переміщення вершини індентора. На верхньому кінці стержня, в якому закріплено індентор, знаходиться котушка індуктивності. Котушка поміщена в постійний магніт. Тому при проходженні струму через котушку індуктивності стрижень з індентора виштовхується з магніту і до індентора прикладається навантаження.

У діапазоні від 0 до 150 мН зв'язок між струмом і навантаженням лінійний, що дозволяє контролювати силу, прикладену до індентора.

Під час дослідження реєструються три параметри – навантаження, переміщення вершини індентора і час. Прилад виконує близько 5 вимірів навантаження і переміщення в секунду. Точність вимірювань переміщення індентора для приладу "Nano Indenter II" дорівнює $\pm 0,04$ нм, навантаження на індентор – ± 75 нм. Прилад вимірює випробування на твердість у діапазоні навантажень від 0,001 до 15 Г. Мінімальна глибина відбитка, достатня для знаходження твердості і модуля пружності, дорівнює ≈ 30 нм. Можлива робота в двох режимах: навантаження з постійною швидкістю зростання навантаження, що змінюється від 0,01 до 240 мН/с, і навантаження з постійною швидкістю впровадження індентора (5–250 нм/с). Місце нанесення відбитку на поверхні зразка вибирається за допомогою оптичного мікроскопа, вбудованого в систему. Збільшення змінюється від 50 до 1500 крат. Точність нанесення відбитка дорівнює ± 400 нм. Для зменшення вібрацій прилад встановлений на віброізолюючому столі. Для зменшення теплового дрейфу прилад разом з

віброізолюючим столом поміщений у дерев'яну шафу, обклеєний зсередини поролоном. Випробування зазвичай проводяться за такою схемою:

- навантаження до максимального навантаження;
- витримка протягом 10–20 с;
- зменшення навантаження на 80%;
- витримка при постійному навантаженні протягом 30 с для вимірювання теплового дрейфу;
- повна розвантаження індентора.

Швидкість зростання навантаження зазвичай підбирається таким чином, щоб час навантаження дорівнював 10 с. Зупинка на 30 с під час розвантаження проводиться для вимірювання швидкості теплового розширення стержня індентора. Викликано це тим, що температура індентора і зразка ніколи не буває абсолютно однаковою. Тому після контакту індентора із зразком починається розширення або скорочення стержня індентора, яке прилад сприймає як зміну глибини контакту. Висока чутливість приладу призводить до того, що різниця в температурі зразка та індентора навіть на кілька десятих часток градуса може істотно спотворити результати випробувань. Щоб зменшити різницю в температурі зразка та індентора, зразок поміщається в прилад за 12 годин до початку випробувань. Температура в приміщенні підтримується постійною з точністю $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$. Випробування не починаються, якщо швидкість теплового розширення стержня індентора вища 0,05 нм/с. Під час розвантаження для кожного випробування швидкість теплового розширення індентора вимірюється ще раз і в результаті вноситься відповідна поправка.

2.8.1. Методика Олівера і Фарра знаходження нанотвердості за глибиною контакту при максимальному навантаженні

Якщо при звичайному методі вимірювання твердості основна трудність пов'язана з вимірюванням розміру відбитка, отриманого при малому

навантаженні, то при вимірюванні твердості за глибиною відбитка основною проблемою є обробка отриманої діаграми впровадження індентора. Складність полягає в тому, що прилад вимірює не глибину відбитка, а переміщення індентора h , яке є сумою декількох складових – глибини контакту h_c , пружного прогину поверхні зразка на краю контакту h_s , пружного прогину силової рами h_f , теплового розширення стержня, в якому закріплено індентор h_{td} :

$$h = h_c + h_s + h_f + h_{td}.$$

Щоб знайти нанотвердість і модуль пружності зразка за результатами випробувань із записом діаграми навантаження індентора, необхідно знати глибину контакту h_c при максимальному навантаженні P_{max} . Останні два доданки у співвідношенні можна легко врахувати, знаючи жорсткість силової рами приладу та швидкість теплового розширення стержня індентора. Основна складність пов'язана з перебуванням пружного прогину поверхні на краю контакту h_s . Пружний прогин поверхні зразка не можна виміряти, його можна тільки розрахувати, використовуючи розв'язок Снеддона задачі про пружне навантаження плоскої поверхні віссиметричним штампом [103]. Олівер і Фарр показали, що при максимальному навантаженні пружний прогин поверхні зразка на краю відбитка:

$$h_s = \varepsilon P_{max} / S,$$

де коефіцієнт $\varepsilon = 1$ для випадку плоского штампа,

$\varepsilon = 0,75$ для параболоїда обертання і сфери,

$\varepsilon = 0,72$ для гострого конуса.

Жорсткість контакту $S = dP / dh$ знаходиться по кривій розвантаження індентора, тому глибину відбитка даних співвідношень. У методиці Олівера і Фарра $\varepsilon = 0,75$ для індентора Берковича при знаходженні h_s . Знаючи глибину контакту, можна знайти площу проекції відбитка. Для ідеально гострого індентора Берковича:

$$A = 24,56 h_c^2.$$

Тепер можна знайти твердість по глибині відбитка при максимальному навантаженні:

$$H = P_{max} / A.$$

Ґрунтуючись на рішеннях Снеддона, Альохіна та ін. показано, що для кривої пружною розвантаження як віссиметричних, так і пірамідальних штампів:

$$S = \frac{dP}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A},$$

де $S = dP/dh$ – експериментально виміряна жорсткість верхньої частини кривої розвантаження,

A – площа проекції пружного контакту,

E_r – наведений модуль пружності, який задається наступним рівнянням:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1 - \nu^2)}{E} + \frac{(1 - \nu_i^2)}{E_i},$$

де E і ν – модуль пружності і коефіцієнт Пуасона для зразка;

E_i і ν_i – ці ж параметри для індентора.

Рівняння дозволяють знайти модуль пружності зразка по кривій розвантаження індентора. Отримана за глибиною відбитка величина твердості істотно відрізняється від твердості, виміряної на мікротвердомірі ПМТ-3. По-перше, при випробуваннях на мікротвердість розмір відбитка вимірюється після розвантаження індентора. У результаті отримують так звану "відновлену" твердість, викривлену пружним відновленням відбитка при розвантаженні. При випробуваннях на нанотвердість отримують твердість, виміряну при максимальному навантаженні ("не поновлену" твердість). По-друге,

мікротвердість знаходять як відношення навантаження до площі відбитка (твердість по Брінелю). За методом Олівера і Фарра нанотвердість знаходиться як відношення нормальної складової навантаження до площі відбитка (твердість за Мейеру). Методика Олівера і Фарра є загальноприйнятою для знаходження нанотвердості і модуля пружності матеріалів по глибині відбитка [103].

Висновки до розділу 2

1. Модернізована методика отримання профілів ширококутового розсіювання рентгенівських променів при ковзаючому падінні первинного пучка забезпечує широкі можливості аналізу особливостей ближньої впорядкованості надтонких як полімерних, так і неорганічних плівок з достатнім для діагностики стану ближньої впорядкованості ступенем точності.

2. Для експериментального визначення напружень в аморфних сплавах проводили електронно-мікроскопічні дослідження (прилад з високою роздільною здатністю ПЕМ – 125 К) бінарних та багатокомпонентних сплавів різного складу, які отримані за різними технологіями (гартування на швидкому диску, газотермічне та плазмово-дугове напилення), обробка електронно-мікроскопічних знімків проводилася методом когерентного Фур'є-аналізу.

3. Структурні особливості бінарних та багатокомпонентних аморфних феромагнетиків на основі елементів групи заліза, отриманих швидким гартуванням розплаву, досліджували методами рентгенографії на дифрактометрі ДРОН-2.0 з використанням $Fe-K_{\alpha}$ випромінювання та просвічуючої електронної мікроскопії (прилад ЕМ-200), середній розмір нанокристалів L розраховували за формулою Селякова-Шеррера.

4. Визначення температурних залежностей питомого електроопору $\rho(T)$ і коефіцієнта Холла $R_H(T)$ бінарних і багатокомпонентних аморфних сплавів проводили за чотирьохзондовою методикою; температурні залежності намагніченості насичення $J_S(T)$ досліджували з використанням вібраційного

магнітометра; локальні магнітні параметри поверхневих шарів плівок досліджували на магнітооптичному лазерному гістенографі з реалізацією меридіального ефекту Керра.

5. Зразки для дослідження впливу теплового режиму осадження нанокристалічних іонно-плазмових конденсатів квазібінарних систем фаз упродовження W-Ti-C і W-Ti-V на їх фазово-структурний стан отримані іонним розпиленням (магнетронна схема), з метою виявлення структурних особливостей конденсатів проводили порівняльний аналіз рентгеноструктурних досліджень при $\theta-2\theta$ зйомці у режимі на відбиття, коли дифракційний вектор \vec{s} перпендикулярний до площини плівки з результатами, отриманими при зйомці у режимі на просвіт, коли дифракційний вектор \vec{s} лежить у площині плівки, тобто \vec{s} перпендикулярний до нормалі $\vec{n}(\vec{s} \perp \vec{n})$.

РОЗДІЛ 3

ЗАКОНОМІРНОСТІ ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ НАПРУЖЕНОГО СТАНУ ТА ФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ В АМОРФНИХ МЕТАЛЕВИХ СПЛАВАХ

3.1. Напруження в аморфних та нанокристалічних матеріалах [104]

Так як формування аморфних сплавів здійснюється за нерівноважних умов значних градієнтів температури та високих швидкостей охолодження розплаву, то при описі властивостей аморфних сплавів необхідно враховувати наявність у них мікрооб'ємів, що істотно відрізняються за густиною, складом, структурними параметрами від середніх значень цих величин [23, 91, 105, 106]. За допомогою експериментальних методів дослідження встановлена наявність в аморфних сплавах структурних і концентраційних неоднорідностей та флуктуації густини в межах 2–10% [23, 107, 108]. Розміри, форма та орієнтація просторових неоднорідностей визначаються переважно кінетикою гартування розплаву, релаксаційними процесами та силами міжатомної взаємодії.

3.1.1. Особливості статистичних параметрів мікроструктури аморфних плівок

Встановлення зв'язку між напруженнями та структурними особливостями аморфних сплавів, отриманих швидким гартуванням з розплаву та плазмово-дуговим напилюванням передбачає розгляд структурної неоднорідності, яка знаходиться в аморфній матриці. Нерівномірний розподіл атомів призводить до виникнення в «граничній» області некомпенсованих сил та, відповідно, пружних напружень у середині неоднорідності та у матриці [108]. Для їх оцінки розіб'ємо граничну область (L_i) на шари рівної товщини, величина яких визначається середньою міжатомною відстанню $\langle r_{at} \rangle$ (рис. 3.1).

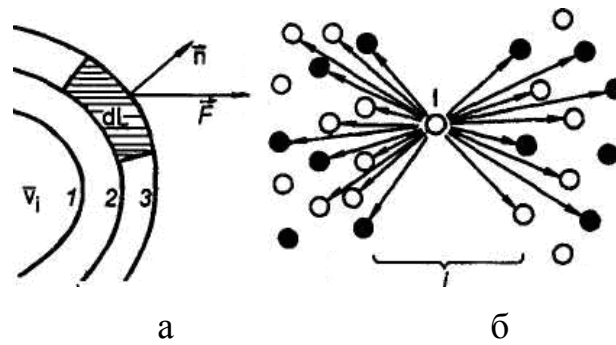


Рис. 3.1. Сили, що діють на елемент шару 2 (а) та на атом l шару j з боку навколишніх шарів (б), \circ атом сорту A ; \bullet – атом сорту B [73, 104, 108]

При цьому кількість атомів сорту α ($\alpha = A, B, \dots$) у шарі з номером v дорівнює:

$$N_v^{\alpha_i} = S_v^i \cdot \rho_v^{\alpha_i},$$

де i – номер неоднорідності,

S_v^i – площа середньої поверхні шару v ,

$\rho_v^{\alpha_i}$ – густина атомів сорту α_i у шарі v .

Припустимо, що атоми першого шару взаємодіють лише з атомами внутрішньої області (V_i), що прилягають до границі, атоми шару 2 – з атомами шарів 1 й 3 і т.д. Таким чином, взаємодія атомів шару v с атомами шарів $v \pm 1$, опосередкована. Результуючу силу, що діє на елемент dL^v шару v можна записати у вигляді:

$$\vec{F}_{res}^v = \sum_{l,m}^{(v-1)} \vec{f}_{lm} - \sum_{l,k}^{(v+1)} \vec{f}_{lk}, \quad (3.1)$$

де \vec{f}_{lm} – сила, що діє між атомами з номерами l та m (рис. 3.1,б).

Сила, що діє на атом l шару v з боку шару $(v-1)$, рівна:

$$\vec{F}_{in}(l) = \sum_m \vec{f}_{lm}^{\alpha\alpha'} = \sum_{\alpha'} \sum_m \int_{dL^v} \vec{f}^{\alpha\alpha'}(\vec{r}_l - \vec{r}) \delta(\vec{r} - \vec{r}_m) C_{\alpha'}(\vec{r} - \vec{r}_m) d\vec{r},$$

де $C_{\alpha'}(\vec{r} - \vec{r}_m) = \begin{cases} 1, & \text{якщо в околі } \vec{r}_m \text{ знаходиться атом } \alpha'; \\ 0, & \text{якщо ні.} \end{cases}$

Тоді сила, що діє на елемент dL^v з боку сусідніх шарів, дорівнює:

$$\vec{F}(dL^v) = \sum_l \sum_{\alpha} \left[\sum_m \sum_{\alpha'} \int_{dL^v} \vec{f}^{\alpha\alpha'}(\vec{r}_{12}) \delta(\vec{r}_{1l}) C_{\alpha}(\vec{r}_{1l}) \delta(\vec{r}_{2m}) C_{\alpha'}(\vec{r}_{2m}) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 - \sum_{\alpha'} \sum_k \int_{dL^v} \vec{f}^{\alpha\alpha'}(\vec{r}_{12}) \delta(\vec{r}_{1l}) C_{\alpha}(\vec{r}_{1l}) \delta(\vec{r}_{2k}) C_{\alpha'}(\vec{r}_{2k}) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \right],$$

де $\vec{r}_{12} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$;

$$\vec{f}^{\alpha\alpha'}(\vec{r}_{12}) = \frac{\partial U(\vec{r}_{12})}{\partial \vec{r}_{12}};$$

$U^{\alpha\alpha'}(r)$ – потенціал взаємодії атомів сорту α і α' ;

C_{α} – середнє значення концентрації елемента сорту α .

Після усереднення з урахуванням зміни характеру розташування атомів, одержимо:

$$\begin{aligned} \vec{F}(dL^v) = & \sum_{\alpha, \alpha'} n_{(v)}^{\alpha} n_{(v+1)}^{\alpha'} \int_{dL^v} \int_{v(v+1)} \vec{f}^{\alpha\alpha'}(\vec{r}_{12}) f_{2(v+v+1)}^{\alpha\alpha'}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 - \\ & - \sum_{\alpha, \alpha'} n_{(v)}^{\alpha} n_{(v-1)}^{\alpha'} \int_{dL^v} \int_{v(v-1)} \vec{f}^{\alpha\alpha'}(\vec{r}_{12}) f_{2(v+v-1)}^{\alpha\alpha'}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2, \end{aligned} \quad (3.2)$$

де $n_{(v)}^\alpha$ – середня щільність частинок сорту α у шарі v ;

$f_{2(v \div v+1)}^{\alpha\alpha'}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ – двухчастинна функція кореляції, введена відповідно до визначення [90, 104, 108]:

$$f_2^{\alpha\alpha'}(r_1, r_2) = \frac{1}{V^2} \int_V \delta(\vec{r}_1 - \vec{R}_1) C_\alpha(\vec{r}_1 - \vec{R}_1) \delta(\vec{r}_2 - \vec{R}_2) \times \\ \times C_{\alpha'}(\vec{r}_2 - \vec{R}_2) f_N^{\alpha\alpha'}(\vec{R}_N) d\vec{R}_3 \quad (3.3)$$

Функції $f_{2(v \div v+1)}^{\alpha\alpha'}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ та $f_{2(v \div v-1)}^{\alpha\alpha'}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ відрізняються величиною:

$$\Delta f_2^{\alpha\alpha'} = 2df_{2(v \div v-1)}^{\alpha\alpha'}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{h} \langle r_{at} \rangle,$$

де \vec{h} – нормаль до границі.

Якщо відомі зміни щільності n_v і концентрації $(C_\alpha - C_{\alpha'})$ при переході через границю, зручно використати формулу:

$$\vec{F}(dL^v) = \sum_{\alpha, \alpha'} (n_{(v_i)}^\alpha)^2 C_\alpha C_{\alpha'} \times \\ \times \int_{dL^v} \int_{V_v} \vec{f}^{\alpha\alpha'}(\vec{r}_{12}) f_{1v}^\alpha(\vec{r}_1) \cdot [f_{1(v+1)}^{\alpha'}(\vec{r}_2) - f_{1(v-1)}^{\alpha'}(\vec{r}_2)] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (3.4)$$

В даній рівності функції:

$$f_1^\alpha(\vec{r}) = \frac{1}{V} \int_V \delta(\vec{r} - \vec{R}_1) C_\alpha(\vec{r} - \vec{R}_1) f_N(\vec{R}_N) d\vec{R}_2 \dots d\vec{R}_N,$$

нормовані на одиницю об'єму V ;

$$f_{1(v+1)}^{\alpha\alpha'}(\vec{r}) - f_{1(v-1)}^{\alpha\alpha'}(\vec{r}) = 2 \frac{df_1^\alpha(\vec{r})}{d\vec{h}} \langle r_{at} \rangle .$$

Об'єми V_v і $V_{v\pm 1}$ вважаються рівними, оскільки за достатнього віддалення точки r_2 від dL^v , $f^{\alpha\alpha'}(\vec{r}_{12})$ стає рівної нулю. Формула (3.2) переходить в (3.4) за умови $f_1^{\alpha\alpha'}(\vec{r}_1\vec{r}_2) = f_1^\alpha(\vec{r}_1)f_2^{\alpha'}(\vec{r}_2)$.

Загальна сила, що діє на елемент поверхні dL , дорівнює:

$$\vec{F}_{dL}^{res} = \sum_v \vec{F}_{dL^v} .$$

Для розрахунку величини енергії натягу $U_n(\vec{R}_n)$ скористаємося наближенням парної взаємодії [93, 104, 108]. Отримаємо:

$$U_n(\vec{R}_n) = U^{\alpha\alpha'}(\vec{R}_n) + \Delta H ,$$

де $U^{\alpha\alpha'}(\vec{R}_n)$ – внутрішня енергія однорідної системи, що залежить від енергії взаємодії n частинок;

ΔH – описує зміну цієї енергії при русі уздовж нормалі до границі.

Оскільки зміна енергії системи атомів ΔH , пов'язаних із границею, невелика, то:

$$\Delta H = \frac{\partial U^{\alpha\alpha'}(\vec{R}_n)}{\partial \vec{h}} \Delta \vec{h} . \quad (3.5)$$

Якщо уздовж \vec{h} змінюються значення n та C_α , то обмежувачись членами другого порядку, отримаємо:

$$\Delta H = \left[\frac{\partial U^{\alpha\alpha'}}{\partial n} \frac{dn}{d\vec{h}} + \sum_{\alpha} \frac{\partial U^{\alpha\alpha'}}{\partial C_{\alpha}} \frac{dC_{\alpha}}{d\vec{h}} \right] \Delta \vec{h} + \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 U^{\alpha\alpha'}}{\partial n^2} \left(\frac{dn}{d\vec{h}} \right)^2 + 2 \sum_{\alpha, \alpha'} \frac{\partial^2 U^{\alpha\alpha'}}{\partial C_{\alpha} \partial n} \frac{dC_{\alpha}}{d\vec{h}} \frac{dn}{d\vec{h}} + \sum_{\alpha, \alpha'} \frac{\partial^2 U^{\alpha\alpha'}}{\partial C_{\alpha} \partial C_{\alpha'}} \frac{dC_{\alpha}}{d\vec{h}} \frac{dC_{\alpha'}}{d\vec{h}} \right] (\Delta \vec{h})^2. \quad (3.6)$$

Залежність $U^{\alpha\alpha'}$ від щільності n пов'язана зі зміною середніх міжатомних відстаней. Вважаючи, що ступінь хімічного ближнього порядку $\aleph = \frac{Z_{\alpha\alpha'} - \langle Z \rangle C_{\alpha}}{\langle Z \rangle C_{\alpha'}}$, тоді:

$$\begin{aligned} Z_{\alpha\alpha'} &= (\aleph + 1) \langle Z \rangle C_{\alpha'}, & Z_{\alpha'\alpha} &= (\aleph + 1) \langle Z \rangle C_{\alpha}, \\ Z_{\alpha\alpha} &= \langle Z \rangle - Z_{\alpha\alpha'}, & Z_{\alpha'\alpha'} &= \langle Z \rangle - Z_{\alpha\alpha'}. \end{aligned} \quad (3.7)$$

Вважаючи, що $\langle Z \rangle$ залежить від щільності n лінійно з урахуванням (3.7), та враховуючи:

$$U^{\alpha\alpha'}(\vec{R}_n) = \frac{N_L}{2} \left[\sum_{\alpha} Z_{\alpha\alpha} U^{\alpha\alpha} + \sum_{\alpha \neq \alpha'} Z_{\alpha\alpha'} U^{\alpha\alpha'} \right],$$

отримаємо:

$$\begin{aligned} \frac{\partial U^{\alpha\alpha'}(\vec{R}_n)}{\partial n} &= \frac{N_L}{2} \left\{ \sum_{\alpha} \left[\xi(1 - (\aleph + 1)C_{\alpha'}) U^{\alpha\alpha'} + \langle Z \rangle (1 - (\aleph + 1)C_{\alpha'}) \frac{\partial U^{\alpha\alpha'}}{\partial n} \right] + \right. \\ &\quad \left. + \sum_{\alpha \neq \alpha'} \left[\xi(\aleph + 1)C_{\alpha'} U^{\alpha\alpha'} + \langle Z \rangle (\aleph + 1)C_{\alpha'} \frac{\partial U^{\alpha\alpha'}}{\partial n} \right] \right\}, \\ \frac{\partial^2 U^{\alpha\alpha'}(\vec{R}_n)}{\partial n^2} &= \frac{N_L}{2} \left\{ \sum_{\alpha} \left[\xi(1 - (\aleph + 1)C_{\alpha'}) \frac{\partial U^{\alpha\alpha'}}{\partial n} + \langle Z \rangle (1 - (\aleph + 1)C_{\alpha'}) \frac{\partial^2 U^{\alpha\alpha'}}{\partial n^2} \right] + \right. \\ &\quad \left. + \sum_{\alpha \neq \alpha'} \left[\xi(\aleph + 1)C_{\alpha'} \frac{\partial U^{\alpha\alpha'}}{\partial n} + \langle Z \rangle (\aleph + 1)C_{\alpha'} \frac{\partial^2 U^{\alpha\alpha'}}{\partial n^2} \right] \right\}, \end{aligned} \quad (3.8)$$

де $\xi = \frac{\partial \langle Z \rangle}{\partial n}$ і вважається, що \mathcal{N} не залежить від n та $C_{\alpha'}$.

Аналогічні вирази можуть бути отримані для:

$$\frac{\partial U^{\alpha\alpha'}(\vec{R}_n)}{\partial C_{\alpha}} , \quad \frac{\partial^2 U^{\alpha\alpha'}(\vec{R}_n)}{\partial C_{\alpha} \partial n} , \quad \frac{\partial^2 U^{\alpha\alpha'}(\vec{R}_n)}{\partial C_{\alpha} \partial C_{\alpha'}} .$$

Оскільки похідні $\frac{\partial U}{\partial n}$ і $\frac{\partial^2 U}{\partial n^2}$ пов'язані зі зміною середніх міжатомних відстаней $\langle r_{at} \rangle$, то:

$$\frac{\partial U}{\partial n} = -\frac{1}{3} \left(\frac{\langle r_{at} \rangle V_{at}}{k} \right) \frac{\partial U}{\partial r} , \quad \frac{\partial^2 U}{\partial n^2} = \frac{1}{9} \left(\frac{\langle r_{at} \rangle^2 V_{at}^2}{k^2} \right) \frac{\partial^2 U}{\partial r^2} , \quad (3.9)$$

де k – коефіцієнт пакування.

Похідна $\left(-\frac{\partial U}{\partial r} \right)$ являє собою силу, спричинену деформацією потенційних функцій оточення кожного атома. Середню величину цих сил, що припадає на атом, можна знайти, розділивши макроскопічну деформацію, обумовлену різницею коефіцієнтів термічного розширення зовнішньої та внутрішньої областей $\Delta\beta_{12}$ і концентрації дефектів у них на кількість атомів, що знаходяться на поверхні S_L .

Тоді:

$$\langle \vec{F}_{iat}^L \rangle = \left[G\Delta\beta_{12}\Delta TV + \sum_j C_{def}(\vec{r}_j) a_{def}(\vec{r} - \vec{r}_j) \right] \frac{V_{at}}{S_L \Delta h} , \quad (3.10)$$

де $C_{def}(\vec{r}_j)$ – концентрація дефектів;

G – модуль стиску;

$\Delta T = T_g - T$;

V – об'єм неоднорідності;

$a_{def}(\vec{r} - \vec{r}_j)$ – описує силу, що діє в околі точки \vec{r} , викликану дефектом, розташованим у точці \vec{r}_j .

Розкладаючи суму за j в інтеграл Фур'є та з огляду на те, що об'єм V структурної неоднорідності більший об'єму граничної області, знайдемо:

$$\langle \vec{F}_{iat}^L \rangle = \left[G\Delta\beta_{12}\Delta TV + V\Delta C_0^{1,2}a_0 \right] \frac{V_{at}}{S_L\Delta h}, \quad (3.11)$$

де $\Delta C_0^{1,2} = \langle C \rangle \exp\left(\frac{E_1}{kT_{f1}} - \frac{E_2}{kT_{f2}}\right)$,

$\langle C \rangle$ – середня концентрація дефектів у матеріалі,

S_L – площа поверхні.

Звідки:

$$\frac{\partial U}{\partial n} = -\frac{1 \langle r_{at} \rangle V_{at}^2}{3 k S_L \Delta h} \sum_i \left[G\Delta\beta_{12}\Delta TV + V\Delta C_0^{1,2}a_0 \right], \quad (3.12)$$

У наближенні незмінної площі S_L та вважаючи, що зміни у граничній області відбуваються уздовж нормалі \vec{h} , скориставшись виразом для модуля пружності [104, 108], отримаємо:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial n^2} = \frac{2}{9} \frac{V_{at}^2}{\langle Z \rangle k^2} \frac{Y_0}{n} = \frac{2}{9} \frac{V_{at}^3}{k^3} Y_0. \quad (3.13)$$

Похідні виду $\frac{\partial U}{\partial C_\alpha}$ пов'язані з різницею розмірів атомів.

Якщо $\Delta r_{\alpha\alpha'} = r_\alpha - r_{\alpha'} \neq 0$, то заміна атома α на α' призводить до локального стиску (розтягу) в області ближнього порядку, а отже, і до зміни $U(r)$.

Покладаючи $r = r_0(1 + mC_\alpha)$, запишемо $\frac{\partial U}{\partial C} = \frac{\partial U}{\partial r} mr_0$ ($m = 1,2,3$). Оцінка похідної $\frac{\partial U}{\partial r}$ здійснюється у аналогічній послідовності, лише замість величини $\Delta\beta_{12}\Delta TV$ використано $3Vm\Delta C_\alpha$.

Тоді :

$$\frac{\partial U}{\partial C_\alpha} = 3Gm^2V \Delta C_\alpha \frac{\langle r_{at} \rangle V_{at}^2}{\Delta S_L \Delta h}, \quad (3.14)$$

де ΔC_α – флуктуація концентрації атомів сорту α в об'ємі V .

Для другої похідної $\frac{\partial^2 U^{\alpha\alpha'}}{\partial C_\alpha \partial n}$ отримаємо:

$$\frac{\partial^2 U^{\alpha\alpha'}}{\partial C_\alpha \partial n} = -\frac{2m^2V \Delta C_\alpha V_{at}^2 Y_0}{3 \langle Z \rangle k}, \quad (3.15)$$

Скориставшись попередніми оцінками та покладаючи $r_0 = \langle r_{at} \rangle (1 + mC^2)$, знайдено:

$$\frac{\partial^2 U^{\alpha\alpha'}}{\partial C_\alpha \partial C_{\alpha'}} = \frac{2m(1 + C_{\alpha'})}{\langle Z \rangle m} Y_0 + 3m^2 \frac{G\Delta C_\alpha V}{S_L \Delta h} \langle r_{at} \rangle V_{at}. \quad (3.16)$$

З рівняння (3.16) випливає, що поправка до енергії, що обумовлена границями областей, визначається пружними константами матеріалу, розміром та формою неоднорідностей, характером зміни концентрації та щільності частинок n уздовж нормалі до границі. Врахувавши вище сказане, остаточно отримаємо [23, 90]:

$$\Delta H = \frac{2V_{at}^3 Y_0 \langle \rho^2 \rangle}{9 k^3} - \frac{4}{3} \sum_{\alpha} \frac{m \Delta C_{\alpha} V_{at}^3}{\langle Z \rangle k} \frac{Y_0 \langle \Delta C_{\alpha} \Delta \rho \rangle}{k} +$$

$$+ \sum_{\alpha, \alpha'} \left[\frac{m(1 + q C_{\alpha}) Y_0}{\langle Z \rangle k} + \frac{3mG \Delta C_{\alpha} \langle r_{at} \rangle V_{at}}{S_L h \langle \Delta C_{\alpha} \Delta C_{\alpha'} \rangle} \right], \quad (3.17)$$

де Y_0 – модуль пружності;

V_{at} – об'єм, що припадає на атом;

k – середній коефіцієнт пакування;

$\langle Z \rangle$ – середнє координаційне число;

G – модуль стиску;

S_L – площа поверхні поділу неоднорідність–матриця;

$\langle r_{at} \rangle$ – середня міжатомна відстань;

$\langle \Delta \rho^2 \rangle$, $\langle \Delta C_{\alpha} \Delta C_{\alpha'} \rangle$, $\langle \Delta \rho \Delta C_{\alpha} \rangle$ – відповідно, середньоквадратичні флуктуації густини, концентрації та кореляційної поправки.

Для типових значень пружних модулів, r_{at} , V_{at} , k та відносної величини флуктуації 1% додаток ΔH до внутрішньої енергії системи становить 10 – 20 кДж/моль. Величина ΔH залежить від хімічного складу сплавів, розміру та форми (структурних або концентраційних) неоднорідностей, характеру зміни концентрації та густини вздовж нормалі до границі поділу неоднорідність–матриця.

Флуктуаційне відхилення міжатомних відстаней, щільності та концентрації характеризують області матеріалу, що мають підвищену густину внутрішньої енергії. Такі флуктуації є джерелом напружень в АС, а дефекти атомного рівня в них можна характеризувати, аналізуючи поле невідповідностей. Зв'язок між напруженнями та виглядом невідповідностей у ближньому оточенні атомів описують локальним тензором напружень [105, 108]:

$$\sigma_i^{\alpha\beta} = \frac{1}{2V_i} \sum_{i,j} \frac{\partial U(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \frac{r_{ij}^\alpha r_{ij}^\beta}{r_{ij}}, \quad (3.18)$$

де V_0 – об'єм розглянутої області навколо атома i ,

$U(r_{i,j})$ – потенційна енергія взаємодії атомів на відстані $r_{i,j}$.

У даному підході завдання оцінки напружень зводиться до введення невідповідностей у матеріал і до розрахунку поля тензора деформації ε_{ij} , отриманого в результаті релаксації поля невідповідностей.

Для вибору еліпсів, що апроксимують ГЧД, розраховують взаємкореляційну функцію:

$$\rho(v, n\Delta\varphi) = \frac{\sum_{i=1}^m I_\varepsilon(\varphi_i \pm n\Delta\varphi) I_\lambda(\varphi_i)}{\sum_{i=1}^m I_\varepsilon(\varphi_i) I_\lambda(\varphi_i)}, \quad (3.19)$$

де $I_\lambda(\varphi_i)$ і $I_\varepsilon(\varphi_i)$ – індикатриси інтенсивності ГЧД заданого рівня будови й апроксимуючого еліпса з ексцентриситетом ε ;

i – поточний індекс, що нумерує радіальні перетини ДКФ,

m – загальне число перетинів;

$\Delta\varphi$ – крок кутового квантування ($\Delta\varphi \leq 30^\circ$);

n – параметр, що визначає величину кута повороту еліпса відносно ГЧД.

Із всіх еліпсів, що відрізняються орієнтацією та ексцентриситетом, вибирають такі, які дають максимальне значення коефіцієнту кореляції із заданої ГЧД. Розраховані за еліпсами коефіцієнти стиску, що характеризують компоненти тензорів деформації, приводяться до єдиної системи координат шляхом обертання при заданні кута ψ .

$$\varepsilon_{ij}^{\psi} = \alpha_{im} \alpha_{kj} \varepsilon_{mk},$$

де ε_{mk} і ε_{ij}^{ψ} – компоненти тензорів деформації до й після перетворення;

α_{im} – направляючі косинуси.

Дефекти будови, характер зміни пружної енергії та поля напружень у значній мірі визначають кінетику та механізм структурної релаксації та кристалізації аморфних сплавів.

На стадії структурної релаксації значення $U^{\alpha\beta}(R)$ і ΔH зменшуються, причому зменшення $U^{\alpha\beta}(R)$ проявляється в зниженні кута $\Delta\varphi$ орієнтації головних осей анізотропії ІЧД, що відповідають різним модам, та вирівнюванню ексцентриситетів апроксимуючих еліпсів, а зменшення ΔH – у збільшенні висоти окремих піків $I(\lambda)$ зменшенні їх ширини та загальної кількості.

В процесі структурної релаксації стійкість різних складових ДКФ неоднакова; найбільшою стійкістю володіють короткохвильові моди, спектр та будова яких визначають спрямованість структурних перебудов довгохвильових складових. В результаті низькотемпературного відпалу за рахунок дифузійних процесів упорядкованість структурних складових зростає (зменшується кут розкиду $\Delta\varphi$ у широкому діапазоні λ), а рівень напружень знижується.

Початкові стадії кристалізації АС пов'язані з появою нових мод у спектрі ДКФ та нових орієнтацій ІЧД, відсутніх у спектрах як свіжозагартованого, так і відрелаксованого АС. Форма та напрямок росту кристалічних зародків обумовлені дифузією атомів, рівнем залишкових гартівних напружень, а також характером просторового розподілу деформаційних полів.

Як показують експериментальні дослідження, для вихідного стану сплаву кореляція між напрямками головних осей анізотропії різних частин спектра практично відсутня [23, 110–112]. Зокрема, для сплаву $\text{Ni}_{50}\text{Nb}_{50}$ кут розорієнтації ІЧД $\Delta\varphi$ становить приблизно 150° . Після відпалу сплаву

наприклад при $T < 720$ К стан матеріалу характеризується сильною кореляцією в орієнтації ГЧД ($\Delta\varphi = 40^\circ$) [58]. Це вказує на направлений характер структурної релаксації, що спричинює виникнення деякої «текстури» у мікрооб'ємах сплаву. У процесі структурної релаксації перебудові піддаються переважно довгохвильові моди ($\lambda > 120$ нм), хоча швидкість та напрямок структурних перетворень визначається будовою та кількістю короткохвильових мод ($\lambda < 80$ нм). Це вказує на те, що структурна релаксація є кооперативним процесом, за якого внаслідок дифузії та перерозподілу гартівних напружень відбувається перегрупування значних об'ємів аморфного сплаву. Релаксація напружень, що виникають за низькотемпературного відпалу сплавів, протікає шляхом пластичної деформації та внаслідок флуктуацій щільності й складу, носить неоднорідний характер. Характеристикою цієї неоднорідності можуть служити відмінності у формі й орієнтації ГЧД, аналіз яких указує на більш високий рівень напружень у вихідному аморфному сплаві (табл. 3.1, де ε – ексцентриситет еліпса; e – коефіцієнт стиску еліпса) у порівнянні зі станом, отриманим після відпалу при $T = 720$ К [113].

Таблиця 3.1

Параметри еліпсів, які апроксимують ГЧД різних рівнів будови аморфного сплаву $\text{Ni}_{50}\text{Zr}_{50}$

λ , нм	φ , град	ε	e
171	10	0,35	0,3670
137	35	0,50	0,7180
112	75	0,47	0,6200
84	110	0,50	0,0718
72	180	0,46	0,0590

Аналіз цих даних свідчить про те, що зменшення рівня пружної енергії в порівнянні з величиною ΔH для аморфного сплаву у вихідному свіжозагартваному стані призводять до структурних змін, що відбувається в сплаві в процесі релаксаційного відпалу. Збільшення кута орієнтації головних

осей анізотропії $\varphi(\lambda)$ структурних неоднорідностей для короткохвильових мод ($\lambda < 80$ нм) характерно для початку кристалізації сплаву $\text{Ni}_{50}\text{Nb}_{50}$ [58].

Розвиток процесів кристалізації впливає на перебудову довгохвильових ($\lambda > 120$ нм) мод. Кут розорієнтації ІЧД $\Delta\varphi$ сплаву після його витримки протягом 7 хв при 755 К становить приблизно 150° , нагрівання сплаву до 815 К призводить до ще більшої перебудови довгохвильових мод. Цей стан сплаву характеризується наявністю сильної кореляції в орієнтації ІЧД, що описують різні рівні неоднорідностей будови матеріалу.

Кристалізацію аморфних сплавів слід розглядати як самостійний процес, пов'язаний з появою нових орієнтації ІЧД, відсутніх у структурі як свіжозагартованих, так і релаксованих аморфних сплавах. Виникаючі при цьому локальні напруження викликані невідповідністю коефіцієнтів пакування та хімічного складу аморфної матриці, та зародків кристалічних фаз [12, 107, 114]. Процеси релаксації, що передують кристалізації, здійснюють лише перерозподіл деформаційного поля та знижують рівень гартівних напружень у різних мікрооб'ємах, визначають напрямок росту кристалічних зародків та їх форму. Ріст кристалів визначається дифузійними процесами та умовами зменшення пружної енергії, в результаті чого задаються нові напрямки деформації в матеріалі, тобто здійснюється перерозподіл полів напружень у локальних мікрооб'ємах матеріалу. Цей ефект підсилюється за рахунок переважного росту кристалічних фаз у певних напрямках в результаті особливостей їх кристалографічної будови. Зародження нових кристалів починається не лише в метастабільній матриці, але й за границями мікрообластей різної щільності, або різного складу, поблизу включень та технологічних дефектів. Переважні напрямки росту нових фаз можуть не збігатися з напрямками виділення часток попередніх фаз. Напруження в матриці сплавів, що виникають у локальних мікрооб'ємах, при виділенні частинок нової фази, істотно впливають на процеси наступного розпаду аморфного стану та формування проміжних стабільних або метастабільних

фаз. Різний ступінь гетерогенності аморфних сплавів залежно від складу та технологічних умов їх формування спричиняє складність та неоднозначність механізмів кінетики структурних перетворень у різних мікрооб'ємах матеріалу, різну послідовність та температурно-часові інтервали виділення та розвитку відповідних кристалічних фаз.

3.1.2. Напруження в некристалічних матеріалах

У рамках даної моделі, завдання оцінки напружень зводиться до введення невідповідностей у матеріал і до розрахунку поля тензора деформації ε_{ij} , отриманого в результаті релаксації поля невідповідностей.

Наявність локальних відмінностей градієнтів температури та зсувних напружень, що виникають у процесі формування аморфних сплавів методом швидкого гартування з розплаву, потребує розгляду напружень двох типів. Напруження $\sigma_i(\vec{r})$ поширюються по всьому об'єму аморфного матеріалу й залежать від технологічних умов його отримання. Напруження $\sigma_j(\vec{r})$ мають флуктуаційний характер, визначаються відмінностями процесів структуроутворення в різних мікрооб'ємах аморфного матеріалу та залежать від сил міжатомної взаємодії та умов формування. Поле тензора напружень, що діють у матеріалі, становить суму:

$$\sigma(r) = \sigma_i(\vec{r}) + \sigma_j(\vec{r}).$$

Якщо в експерименті спостерігається значний об'єм V матеріалу, то $\langle \sigma_{ij}(\vec{r}) \rangle_v = 0$.

Завдання визначення напружень $\sigma_j(\vec{r})$ може бути зведене до виміру відмінностей деформацій в різних мікрооб'ємах від середніх значень $\langle \varepsilon(r) \rangle_v$. В

разі швидкого гартування розплаву флуктуації тензора $\varepsilon(r)$ виникають внаслідок неоднорідності в'язкої течії, яке майже не залежить від шарової частини тензора напружень. Частину тензора $\sigma_j(\vec{r})$, зумовлену технологією гартування, внаслідок напрямленого тепловідводу, можна вважати двовимірною. У цьому наближенні вважається, що існує лише локальний чистий плоский зсув, який характеризується еліпсом деформації. Оскільки деформаційне поле є неоднорідним, то слід розглядати певний набір характеристичних еліпсів, форма та орієнтація яких залежить від \vec{R} .

Рівень гартівних напружень, характер розподілу деформаційних полів, спрямованість і швидкість процесів релаксації в об'ємі аморфного матеріалу істотно залежать від складу сплавів, методів, режимів їх формування та термообробки [12, 107, 114]. Значення компонентів тензора напружень для різних рівнів будови матеріалу відхиляються від середніх більш ніж на 200%, змінюються як за абсолютною величиною, так і за знаком (рис. 3.2).

Характерно, що рівень гартівних напружень σ у плазмово-напиленому сплаві $\text{Ni}_{50}\text{Nb}_{50}$ при $T=300$ К більш, ніж у два рази нижчий в порівнянні зі свіжозагартованим сплавом, отриманим швидким гартуванням з розплаву [104]. Це, ймовірно, пов'язане з тим, що в процесі напилювання наступних шарів матеріалу відбувається релаксаційний відпал попередніх шарів. В результаті цього рівень гартівних напружень у напиленому сплаві значно зменшується. В процесі низькотемпературного відпалу спостерігається значне зменшення не тільки рівня гартівних напружень, але й дисперсії значень σ_i в локальних мікрооб'ємах матеріалу. Спрямованість процесу релаксації свіжозагартованих сплавів, дифузійна рухливість атомів, кінетика та механізм кристалізації істотно залежать від складу сплавів, режимів їх формування та термообробки, характеру зміни пружної енергії та поля напружень. Зокрема, шляхом зовнішніх, що розтягують (стискаючих) напружень до аморфної стрічки в процесі її термообробки при оптимальних режимах, характерних для даної системи та умов одержання, можна досягти релаксований стан сплаву з рівнем

гартівних напружень $\sigma_i < 5$ МПа та мінімальною дисперсією $\Delta\sigma_i$ у різних мікрооб'ємах матеріалу [115]. Характерно, що розподіл залишкових напружень σ_{ij}'' відповідних різним частинам спектру структурних неоднорідностей λ , суттєво залежать від технології отримання та режимів відпалу аморфних матеріалів. Зокрема, встановлено, що максимальні зміни σ спостерігаються для області структурних неоднорідностей з $\lambda < 75$ нм та після оптимальних режимів відпалу, характерних для кожного складу сплавів та технології його отримання, залишкові напруження зменшуються, а структура матеріалу стає більш однорідною [116]. З погляду зміни будови аморфного матеріалу зовнішні навантаження можуть змінити форму та орієнтацію середньої ІЧД, тобто вплинути на середню анізотропію в об'ємі матеріалу, залишаючи практично незмінними відхилення парціальних ІЧД від середньої. Зовнішня теплова дія спричиняє збільшення дифузійної рухливості атомів, зменшує вільний об'єм, внаслідок чого величина цих відхилень зменшується. Це свідчить про релаксацію структури матеріалу, що призводить до зменшення рівня залишкових напружень. Нагрів аморфних стрічок в умовах зовнішнього навантаження призводить до зменшення локальних відхилень від середніх $\langle \sigma_i \rangle$ по області анізотропії. Тому, задаючи відповідним чином напрям середньої анізотропії в макрооб'ємах матеріалу, можна сприяти формуванню потрібною анізотропії матеріалу в цілому. На цьому заснований, зокрема, метод покращання магнітних параметрів аморфних феромагнетиків шляхом оптимального відпалу стрічки, що знаходиться під дією зовнішніх одновісних напружень. Змінюючи зовнішнє навантаження, можна суттєво варіювати напруженнями σ_{ij}^I першого роду, хоча напруження другого роду σ_{ij}'' залишається практично незмінним. Проте, якщо напруження перевищує границю плинності, то зовнішнє навантаження може створити локалізовані області пластичної деформації. Пластична деформація та характер її локалізації визначається поведінкою суми $\sigma_{ij}^I(r) + \sigma_{ij}''(r)$ і, таким чином, пов'язана з

розподілом структурних неоднорідностей в матеріалі. Якщо прийняти $\sigma_{ij}^I(r) = \text{const}$, то визначальну дію будуть чинити напруження другого роду σ_{ij}^{II} .

Низькотемпературний відпал аморфних сплавів в області температур термічної стабільності ($T < T_{кр}$) збільшує рухливість атомів, зменшують вільний об'єм та сприяють релаксації внутрішніх напружень, головним чином другого роду. Релаксація напружень σ_{ij}^I першого роду, що вимагає узгодженого переміщення великої кількості атомів, практично не відбувається. Отже, пластична деформація та нагрів аморфних сплавів призводять до зменшення напружень другого роду, що повинне позначатися на структурно-чутливих властивостях. Зокрема, в аморфних магнітом'яких феромагнетиках на основі металів групи заліза при оптимальному відпалі підвищується магнітна проникність, зменшується коерцитивна сила, стабілізуються петлі гістерезису [117].

Зовнішні напруження $\sigma_{зовн}$ призводять до зміни доменної структури феромагнетика та змінюють динаміку процесів перемагнічення. Це відбивається на петлях гістерезису (рис. 3.3, де 1 – сплошна лінія; 2 – пунктирна лінія, 3 – точкова лінія та одновісний пружний розтяг (1–20; 2–65; 3–170 МПа) (червоного кольору), пружний стиск (1–20; 2–100; 3–240 МПа) (чорного кольору)) та добре узгоджується із розглянутою моделлю. Тому, нагріваючи аморфні стрічки феромагнітних сплавів у вільному стані можна вивчати вплив на властивості напружень другого роду, а змінюючи зовнішнє навантаження при постійній температурі – вплив напружень першого роду. На рис. 3.4 наведені типові залежності $H_c(\sigma)/H_c(\sigma=0)$ від $\sigma_{зовн}$ напружень, на яких чітко виявляється мінімум у області $\sigma_{вн} = \langle \sigma_i \rangle$. Величина $\langle \sigma_i \rangle$ суттєво залежить від складу сплавів (табл. 3.2), технології їх отримання, режимів та методів їх термо- або термоманітної обробки. Характерно, що розкид в значеннях σ_i в різних мікрооб'ємах свіжогагартованих аморфних стрічок досягає десятків мегапаскаль та зменшується після оптимального відпалу. Для сплавів на основі заліза константа магнітострікції $\langle \lambda_s \rangle$ приймає позитивні значення.

Таблиця 3.2

Середні значення констант магнітострикції і гартівних напружень [118]

Склад сплавів	$\langle \lambda_s \rangle \cdot 10^6$	$\langle \sigma_i \rangle$, МПа	$\langle \lambda_s \rangle \cdot \langle \sigma_i \rangle$, Па
Fe ₄₀ Ni ₄₀ B ₂₀	+13,0	25	375
Fe ₅₈ Co ₂₀ Si ₁₂ B ₁₀	+6,2	60	372

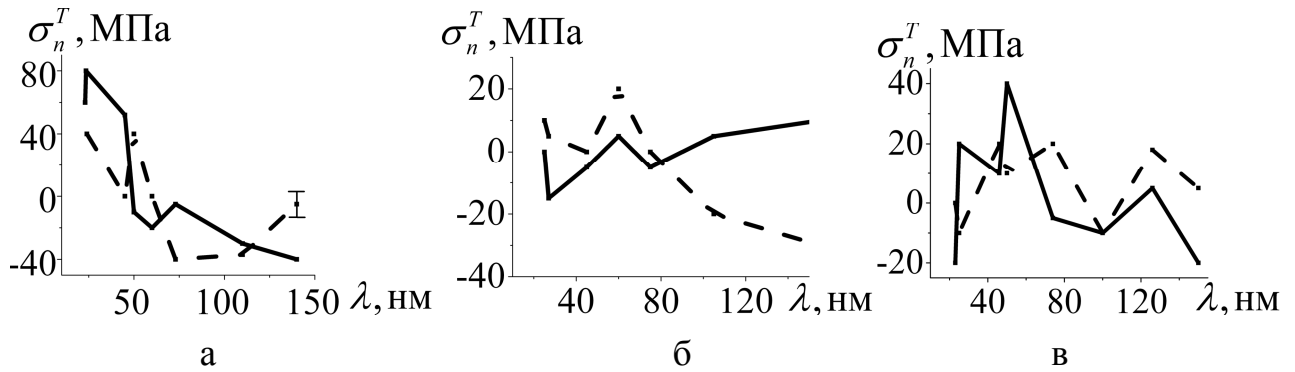


Рис. 3.2. Середні значення тензора напружень σ_n^T , що відповідають різним модам структурних неоднорідностей в аморфних плівках Ni₅₀Nb₅₀, отриманих методами гартування з рідкого стану (а, б) та газотермічного напilenня (в) [104]

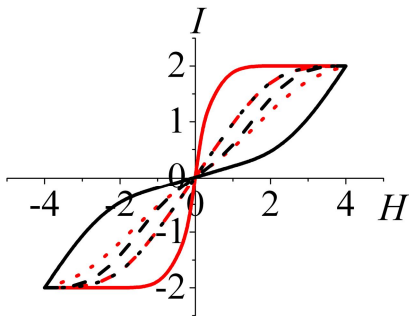


Рис. 3.3. Низхідні гілки петель гістерезис для аморфного сплаву Fe₄₀Ni₄₀B₂₀ при зовнішніх напруженнях σ

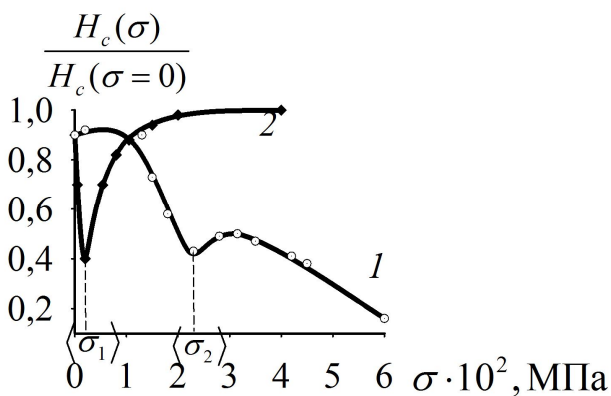


Рис. 3.4. Залежність приведеної коерцитивної сили $H_c(\sigma)/H_c(\sigma=0)$ від прикладених напружень σ для аморфних стрічок з сплавів Fe₅Co₆₈Ni₁₃Si₇B₅ (1) та Fe₅₀Ni₃₀B₂₀ (2) [119, 104]

Для сплавів, отриманих при оптимальних режимах плазмово-дуговим напиленням, значення $\langle \sigma_i \rangle$ та їх дисперсія $\Delta \sigma_i$, як правило, завжди на 30–40% нижче, ніж для аморфних феромагнетиків ідентичного складу, отриманих швидким гартуванням з розплаву. Використання уявлень про внутрішні напруження першого та другого роду в аморфних і нанокристалічних сплавах дозволяє встановити їх зв'язок із структурними неоднорідностями, та на основі цього провести оцінку розподілу залишкової напруженості, виявити її взаємозв'язок з фізичними властивостями при механічній та тепловій діях, а також виробити практичні рекомендації по направленому синтезу нових матеріалів з аморфною або нанокристалічною структурою [118]. В аморфних сплавах, отриманих швидким гартуванням з розплаву, величини пружної енергії матриці $U^{\alpha\beta}(R)$ та енергії поверхневого натягу структурної неоднорідності ΔH близькі за значеннями.

3.2. Зв'язок коефіцієнта Холла з $\rho(T), \alpha(T), I(T), R(T)$ в аморфних і кристалічних феромагнетиках [120]

Серед кінетичних властивостей аморфних металевих сплавів найбільш чутливим до магнітного стану є ефект Холла. Проте, не дивлячись на певні успіхи у розробці теорії аномального ефекту Холла (АЕХ) в аморфних феромагнетиках [121, 122], відомості про експериментальні дослідження гальваномагнітних властивостей АМС вельми нечисленні і суперечливі [123, 124]. Тим часом, вивчення температурної залежності ефекту Холла в аморфних феромагнетиках дозволяє оцінити знак і концентрацію носіїв заряду, встановити зв'язок між аномальним коефіцієнтом Холла R_s , питомим електроопором ρ і намагніченістю насичення J_s , а також експериментально перевірити застосовність теорії Кондорського-Ведяєва-Грановського [121, 122]. Це дає можливість отримати інформацію про природу кінетичних явищ в АМС залежно від їх складу і особливостей структури, а також встановити

закономірності в зміні ряду фізичних параметрів, як в процесі термообробки сплавів, так і при переході в кристалічний стан.

Аналізуючи результати досліджень привертає увагу те, що часткова заміна заліза на нікель зменшує значення холлівського опору і пересуває точку перегину на кривих $\rho_H(B)$ в площу меншого магнітного поля [123]. Для більшості АМС на основі металів групи заліза коефіцієнт $R > 0$, а нормальний коефіцієнт Холла R_0 мало залежить від температури і приблизно на два порядки менший, ніж R_S .

Так, при $T=300$ К для аморфного сплаву $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ нормальна складова $R_0=6,6 \cdot 10^{-10}$ м³/Кл, а аномальна складова $R_S=3,4 \cdot 10^{-8}$ м³/Кл, для сплаву $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{20}\text{Si}_8\text{B}_{12}$ маємо $R_0=1 \cdot 10^{-11}$ м³/Кл, $R_S=4 \cdot 10^{-8}$ м³/Кл [123].

Розраховані в наближенні моделі вільних електронів концентрації носіїв заряду для АМС на основі металів групи заліза при 300 К знаходяться в інтервалі $(8 - 20) \cdot 10^{27}$ м⁻³, що співпадає з результатами робіт [123]. Радіус сфери Фермі для більшості АМС $k_F = (0,16 - 0,18)$ нм⁻¹.

Хід температурних кривих $R_H(T)$ (рис. 3.5 та рис. 3.6) показує, що R_H має позитивний знак і залежно від складу змінюється в межах $(3-6) \cdot 10^{-8}$ м³/Кл, а коефіцієнт $\partial R_H / \partial T$ для АМС позитивний і складає $(1-3) \cdot 10^{-11}$ м³/(Кл·К). Виключення представляє аморфний сплав $\text{Fe}_{80}\text{V}_{20}$, у якого $\partial R_H / \partial T < 0$. Характерно, що у кристалічних сплавів на основі металів групи заліза абсолютні значення R_S менші, а $\partial R_H / \partial T > 0$ дещо більше, ніж у АМС того ж складу, і знаходяться в інтервалі $(4-7) \cdot 10^{-11}$ м³/(Кл·К). Така відмінність в значеннях R_S і $\partial R_H / \partial T$ пов'язують з посиленням спіно-орбітальної взаємодії в результаті розупорядкування в атомній структурі АМС.

В рамках дифракційної моделі отримано вираз для температурної залежності коефіцієнта $R_S(T)$ багатоконпонентних аморфних феромагнітних сплавів на основі *d*-металів при $T < T_c$ [125]. Відповідальною за АЕХ вважається невласна спіно-орбітальна взаємодія поляризованих по спіну *s*- або *d*-подібних носіїв струму з локалізованими *d*-елекtrонами і розсіювання на структурних

(концентраційних) і магнітних неоднорідностях. Розрахунок R_s здійснено виходячи з кінетичного рівняння Больцмана ітераційним методом по малому параметру $\lambda = \tau/t \ll 1$, де τ і t – часи релаксації пружних і непружних процесів розсіювання відповідно.

Температурна залежність $R_s(T)$ має вигляд:

$$R_s = R_s^{(0)} + \alpha(T/T_c)^{3/2} + \beta(T/T_c) + \gamma(T/T_c)^2 \quad (3.20)$$

де, α , β , γ – коефіцієнти, залежні від потрійної і парної кореляційної функції розташування атомів.

На відміну від кристалічних сплавів, коефіцієнти, α , β , γ в рівнянні (3.20) для АМС мають складну залежність від структурних чинників. Температурна залежність коефіцієнта Холла R_H для АМС може бути наслідком активації носіїв струму і стрибкового механізму провідності (якщо рівень Фермі знаходиться поблизу краю рухливості для d -електронів), залежності від температури s - d -гібридизації і вірогідності міжзонних переходів, відмінності в температурних залежностях рухливостей різних груп носіїв струму і інших причин [126]. При $T < 300$ К температурна залежність $R_H(T)$ в нанокристалічних системах може бути пов'язана з наявністю високодисперсної кристалічної фази. Цей ефект неістотний при високих температурах, де зменшується відмінність значень R_H і ρ для кристалічного і аморфного станів. Основна причина відмінності в температурних залежностях АЕХ в аморфному і кристалічному станах для сплавів однакового складу – відмінність механізмів розсіювання, обумовлена особливістю структур ближнього порядку. У феромагнітних металах в повний електроопір вносять внесок фононе розсіювання, домішкове розсіювання і розсіювання, викликане термічними флуктуаціями спінів.

Відзначимо також, що ефективний магнітний момент в АМС, розрахований на атом магнітоактивних компонентів (Fe, Co, Ni), має дещо більші значення, ніж у кристалічних аналогів. Це свідчить про формування

суперпарамагнітних кластерів в АМС в процесі швидкого охолодження з рідкого стану. Збільшення локальних магнітних моментів в багатокомпонентних нанокристалічних феромагнетиках при зменшенні швидкості охолодження розплаву свідчить про підвищення схильності до утворення суперпарамагнітних неоднорідностей.

Для аморфних феромагнітних систем Fe-Co-Si-B і Fe-Co-Mo-B встановлено, що з підвищенням змісту металоїдів в сплавах абсолютні значення R_H збільшуються, а величина $\partial R_H / \partial T$ зменшується. Із зростання змісту заліза в сплавах цих систем збільшується значення R_s і ρ_H при заміні заліза на нікель в системах Fe-Co-Si-B, Fe-Co-Mo-B точку перегину на кривих $\rho_H=f(B)$ зсувається в область слабкіших магнітних полів. Встановлено, що в сплаві із вмістом бору 17,5 ат.%, де найсильніше виявляються інварні властивості, при $T=300$ К значення R_H складає $8,9 \cdot 10^8$ м³/Кл. При збільшенні температури відпалу коефіцієнт Холла R_H практично не міняється аж до температури Кюрі. При $T \approx T_c$ спостерігається зменшення значення R_H приблизно на порядок. Ці результати дозволяють припустити, що електронний і магнітний стан аморфних сплавів систем Fe-B подібні до станів для класичних інварних сплавів системи Fe-Ni.

Із зростанням вмісту хрому в межах 8–15 ат.% у аморфних сплавах системи Fe-Cr-B спостерігається тенденція зменшення значень R_s і ρ_H . У аморфних сплавах системи Co-P із зростанням змісту фосфору в межах 4,12 ат.% спостерігається збільшення значень R_s і ρ_H . При цьому точка перегину на кривих $\rho_H=f(B)$ зрушується в область слабких магнітних полів.

На рис. 3.7, 3.8 наведені типові залежності коефіцієнта АЕХ від квадрата намагніченості насичення J_s і показаний зв'язок між температурно-залежною частиною R_s і ρ в аморфному і кристалічному станах інших багатокомпонентних феромагнетиків на основі металів групи заліза. Аналогічний характер залежностей $R_s=f(J_s^2)$ і $\ln(\Delta\rho/\rho)=f(\Delta R_s/R_s)$ спостерігається і для висококобальтових АМС. З аналізу цих залежностей виходить, що в

певному інтервалі температур, характерному для кожного сплаву, виконується лінійна залежність між R_s і квадратом намагніченості J_s^2 , яка може бути представлена у вигляді:

$$\Delta R_s = R_s(T) - R_s(T_H) = \alpha_R [J_s^2(T_H) - J_s^2(T)], \quad (3.21)$$

де $R_s(T)$ і $J_s(T)$ – відповідно коефіцієнт АЕХ і намагніченість насичення при $T < T_C$;

$R_s(T_H)$ і $J_s(T_H)$ – значення коефіцієнта АЕХ і намагніченості при фіксованій температурі $T_H < T_C$.

Рівняння (3.21) характеризує вплив феромагнітного внеску у величину коефіцієнта R_s , залежного від намагніченості насичення J_s . У таблиці 3.3 та таблиці 3.4 наведені значення коефіцієнтів α_R з рівняння (3.21) для деяких феромагнітних сплавів в аморфному і кристалічному станах. Видно, що в аморфному стані коефіцієнти α_R менші, ніж в кристалічному для ідентичних складів сплавів. Це вказує на те, що зв'язок між R_s і J_s^2 в аморфному стані слабкіший, ніж в кристалічному (рис. 3.7). Зменшення значення R_s із Cr можна пояснити антиферомагнітною природою хрому, внаслідок чого відбувається монотонне зменшення намагніченості насичення J_s . Збільшення змісту Cr в АМС системи $Fe_{85-x}Cr_xB_{15}$ супроводжується зменшенням ефективного магнітного моменту, що свідчить про утворення магнітних кластерів з антипаралельною орієнтацією спінів [92].

Слабша залежність $\ln(\Delta\rho/\rho) = f \ln[(\Delta R_s/R_s)]$ у аморфному стані в порівнянні з кристалічним свідчить про те, що внесок фононного механізму розсіювання в аморфних сплавах значно слабший, ніж в кристалічних аналогічного складу. На механізм розсіювання носіїв струму у феромагнітних АМС, ймовірно, роблять вплив і інші ефекти. У феромагнітних сплавах спостерігається також зв'язок між R_s і приведеним електроопором $\Delta\rho/\rho$, який можна представити у вигляді [121, 122]:

$$\Delta R_s/R_s = \beta (\Delta\rho/\rho)^m. \quad (3.22)$$

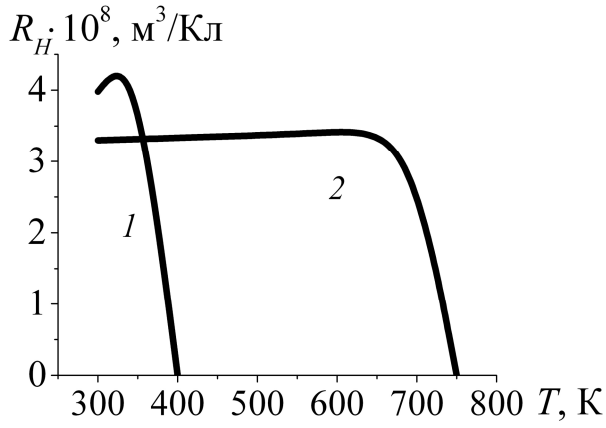


Рис. 3.5. Температурна залежність постійної Холла аморфних сплавів [120]: $\text{Fe}_{60}\text{Ni}_{39,8}\text{Si}_{4,7}\text{B}_{3,5}$ (1), $\text{Co}_{20}\text{Fe}_{60}\text{Si}_8\text{B}_{12}$ (2)

Рис. 3.6. Температурна залежність сталої Холла аморфних сплавів [120]: $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ (1), $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{Mo}_4\text{B}_{18}$ (2)

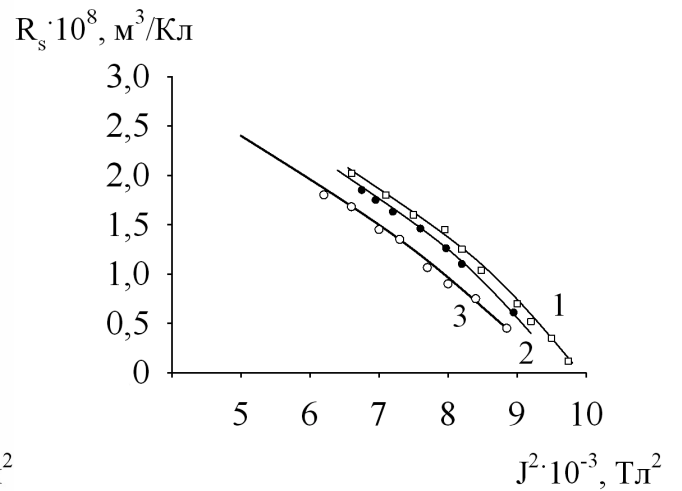
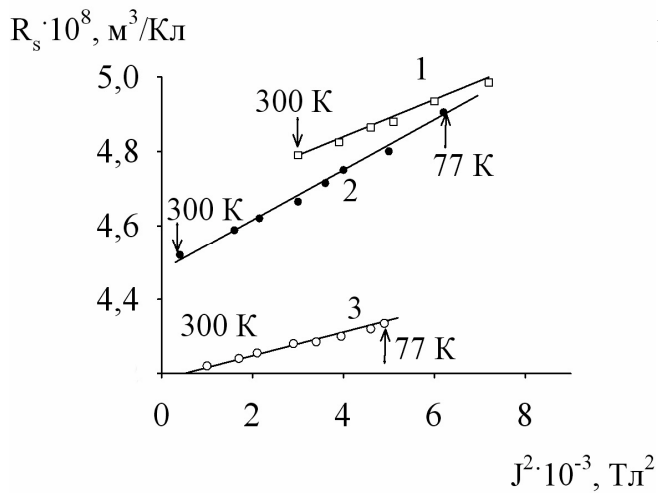
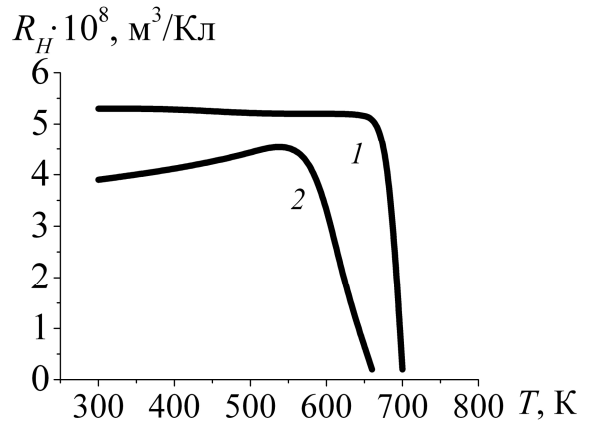


Рис. 3.7. Залежність аномального коефіцієнта Холла R_s від квадрата намагніченості J_s^2 для аморфних (а) і кристалічних (б) сплавів [120]: 1 – $\text{Fe}_{77}\text{Cr}_8\text{B}_{15}$, 2 – $\text{Fe}_{75}\text{Cr}_{10}\text{B}_{15}$, 3 – $\text{Fe}_{73}\text{Cr}_{12}\text{B}_{15}$

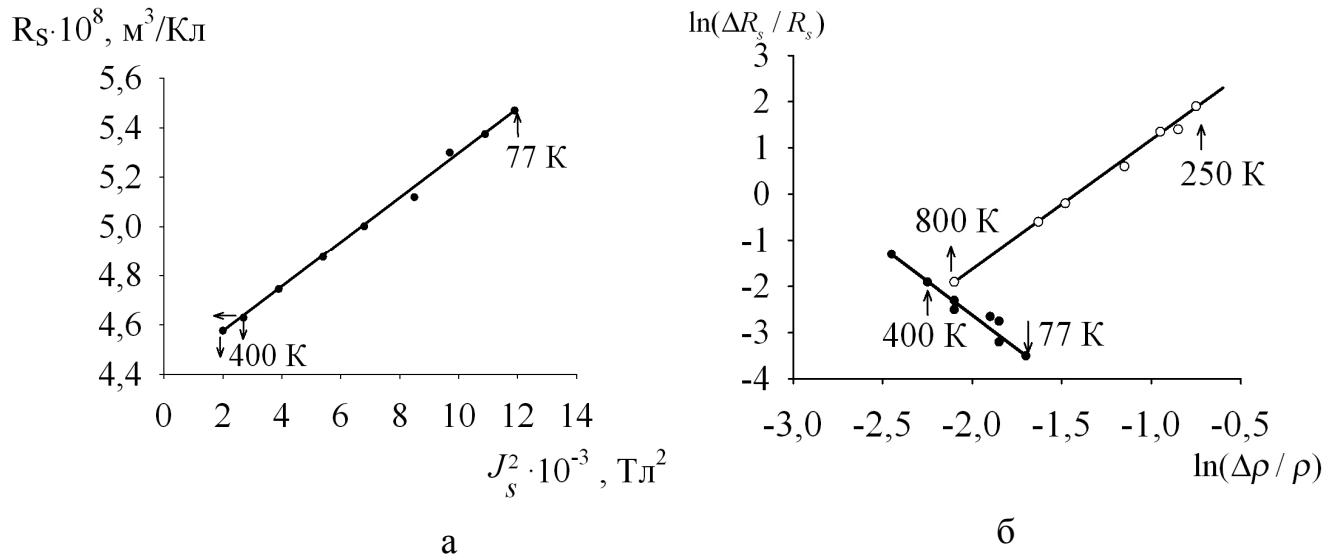


Рис. 3.8. Залежність $R_s = (J_s^2)$ (а) і $\ln(\Delta\rho/\rho) = f(\Delta R_s/R_s)$ (б) для сплаву $\text{Fe}_{68,5}\text{Co}_8\text{Cr}_8\text{Si}_5\text{B}_{11}$ в аморфному (●) і кристалічному (○) станах [120]

Таблиця 3.3

Значення коефіцієнта α_R для сплавів в аморфному та кристалічному станах [120]

Сплав	Аморфний стан		Кристалічний стан	
	проміжок температур, К	$\alpha_R \cdot 10^{13}, \text{ м}^3/(\text{Кл}\cdot\text{К})$	проміжок температур, К	$\alpha_R \cdot 10^{13}, \text{ м}^3/(\text{Кл}\cdot\text{К})$
$\text{Fe}_{60}\text{Co}_{20}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}$	100–550	1,49	450–850	3,73
$\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{Mo}_4\text{B}_{18}$	300–400	1,36	300–450	2,01
$\text{Fe}_{66,9}\text{Ni}_{24,7}\text{Si}_{4,9}\text{B}_{3,5}$	350–600	1,02	300–600	0,96

Таблиця 3.4

Значення коефіцієнта α_R для сплавів в аморфному та кристалічному станах [120]

Сплав	Аморфний стан		Кристалічний стан	
	проміжок температур, К	$\alpha_R \cdot 10^{13}, \text{ м}^3/(\text{Кл}\cdot\text{К})$	проміжок температур, К	$\alpha_R \cdot 10^{13}, \text{ м}^3/(\text{Кл}\cdot\text{К})$
$\text{Co}_{86,35}\text{Fe}_{6,15}\text{Si}_{4,9}\text{B}_{2,6}$	350–700	1,34	300–750	1,93
$\text{Co}_{71,7}\text{Fe}_{5,7}\text{Ni}_{11,9}\text{Si}_{8,2}\text{B}_{2,5}$	100–350	9,02	100–350	12,95
$\text{Co}_{59,7}\text{Fe}_{5,8}\text{Ni}_{23,8}\text{Si}_{8,2}\text{B}_{2,5}$	100–350	2,09	100–500	15,02

Коефіцієнти m і β , наприклад, для сплаву $\text{Co}_{86,4}\text{Fe}_{6,1}\text{Si}_4\text{B}_{2,6}$ рівні відповідно 0,47 і 2,17 в аморфному стані і 1,47 і 4,78 – в кристалічному. Близькі до приведених значення коефіцієнтів m і β властиві іншим сплавам на основі металів групи заліза. Це свідчить про те, що АЕХ в досліджених АМС на основі металів групи заліза значно слабкіше виявляється в аморфному стані, ніж в кристалічному.

Для визначення ролі внеску фононного механізму розсіювання в температурні залежності $R_s(T)$ і (T) перевірялося виконання співвідношення:

$$\Delta R_s(T) = a\rho + b\rho^2, \quad (3.23)$$

у якому перший член визначається асиметричним розсіюванням носіїв струму, а другий – пов'язаний з механізмом бічного зсуву носіїв струму під впливом спин-орбітальної взаємодії.

Рисунок 3.9 ілюструє характерні залежності $R_s/\rho=f(\rho)$ для сплавів на основі металів групи заліза в аморфному і кристалічному станах. Значення коефіцієнтів a і b приведені в табл. 3.5. та 3.6. Для інших сплавів на основі металів групи заліза коефіцієнти a і b мають близькі значення, причому значення першого члена даного рівняння значно менше другого. Пропорційність $R_s^2 \sim \rho$ є наслідком топологічного розупорядкування у високорезистивних аморфних сплавах, а відмінності в значеннях коефіцієнтів a і b для аморфного і кристалічного станів феромагнітних сплавів свідчить про часткову трансформацію електронного енергетичного спектру при аморфізації. Аналіз залежностей $R_s/\rho=f(\rho)$ указує також на те, що фононний внесок в кінетичні властивості АМС менш суттєвий в аморфному стані, ніж в кристалічному. Основною причиною відмінності в залежностях $R_s(T)$ в кристалічних і аморфних феромагнітних сплавах є відмінність в механізмах розсіювання, обумовлене розупорядкуванням структури [126].

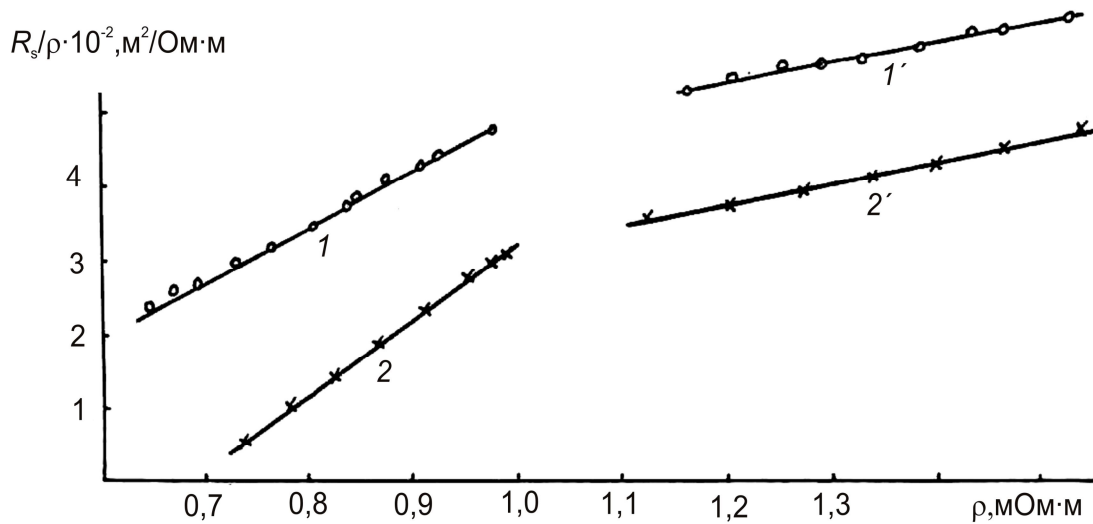


Рис. 3.9. Залежність $R_s/\rho = f(\rho)$ для сплаву $\text{Co}_{20}\text{Fe}_{60}\text{Si}_8\text{B}_{12}$ (\times) і $\text{Co}_{84,35}\text{Fe}_{5,8}\text{Si}_{7,4}\text{B}_{2,45}$ (\circ) в кристалічному (1 і 2) і аморфному (1' і 2') станах [123]

Таблиця 3.5

Значення коефіцієнтів а і б для деяких сплавів в аморфному і кристалічному станах [120]

Сплав	Аморфний стан			Кристалічний стан		
	інтервал темп., К	$a \cdot 10^2$, $\text{m}^2/(\Omega\text{м}\cdot\text{Кл})$	$b \cdot 10^4$ $\text{m}/(\Omega\text{м}^2 \cdot \text{Кл})$	інтервал темп., К	$a \cdot 10^2$, $\text{m}^2/(\Omega\text{м}\cdot\text{Кл})$	$b \cdot 10^4$ $\text{m}/(\Omega\text{м}^2 \cdot \text{Кл})$
$\text{Fe}_{60}\text{Co}_{20}\text{Si}_8\text{B}_{12}$	300–620	0,033	5,9	470–870	0,044	6,66
$\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{Mo}_4\text{B}_{18}$	300–450	0,683	48,0	300–450	0,038	7,13
$\text{Fe}_{66,9}\text{Ni}_{24,7}\text{Si}_{4,9}\text{B}_{3,5}$	300–550	0,068	6,7	500–800	0,128	11,2

Таблиця 3.6

Значення коефіцієнтів а і б для деяких сплавів в аморфному і кристалічному станах [120]

Сплав	Аморфний стан			Кристалічний стан		
	інтервал темп., К	$a \cdot 10^2$, $\text{m}^2/(\Omega\text{м}\cdot\text{Кл})$	$b \cdot 10^4$ $\text{m}/(\Omega\text{м}^2 \cdot \text{Кл})$	інтервал темп., К	$a \cdot 10^2$, $\text{m}^2/(\Omega\text{м}\cdot\text{Кл})$	$b \cdot 10^4$ $\text{m}/(\Omega\text{м}^2 \cdot \text{Кл})$
$\text{Co}_{84,35}\text{Fe}_{5,8}\text{Si}_{7,4}\text{B}_{2,45}$	300–500	0,844	66,5	300–550	0,167	27,6
$\text{Co}_{59,7}\text{Fe}_{5,8}\text{Ni}_{23,8}\text{Si}_{8,2}\text{B}_{2,5}$	250–400	1,030	14,7	500–750	0,950	75,7
$\text{Co}_{71,7}\text{Fe}_{5,7}\text{Ni}_{11,9}\text{Si}_{8,2}\text{B}_{2,5}$	100–400	0,089	6,39	200–500	0,049	4,39

Істотний вплив на залежності $R_s(T)$ для аморфних феромагнетиків може надавати розсіювання носіїв струму на магнітних неоднорідностях. Під впливом спін-орбітальної взаємодії при розсіянні електронів провідності на домішкових центрах (а також на магнонах, фононах і так далі) виникає асиметрія вірогідності розсіювання, що призводить до холлівського "закручування" електронів провідності. Для d -подобних станів у АМС можливий не тільки дифузійний, але і близький до стрибкового механізму перенесення заряду, а також автолокалізація електронів на віртуальних дефектах з утворенням електронних пасток [126]. Тому температурні залежності $R_s(T)$ більшості АМС визначаються не тільки їх складом, але і локальними магнітними і структурними неоднорідностями, ступенем гетерогенності сплавів і т. п., які, у свою чергу, залежать від технологічних умов їх формування і термічної обробки.

3.3. Стохастична магнітна структура аморфних сплавів [127]

Багато матеріалів сучасної техніки одержують за нерівноважних умов (плівки або покриття, що формуються методами термічного або плазмового напилювання, стрічки, які одержують швидким гартуванням розплаву, поверхневі шари матеріалів після лазерної обробки тощо). При формуванні таких матеріалів одночасно проходять різні за своєю природою процеси, які описуються законами ймовірності. Внаслідок цього структурні та концентраційні параметри мікрооб'ємів таких неупорядкованих матеріалів відрізняються від середньостатистичних за макрооб'ємом. Флуктуації цих параметрів істотно впливають на фізичні властивості матеріалів, зокрема на магнітні. Об'єкти, у яких вплив випадкових параметрів великий, є стохастичними.

У загальному випадку основною характеристикою неоднорідностей будь-якої природи є кореляційна функція [128]:

$$\eta(r) = \langle (a(x) - \langle a \rangle)(a(x+r) - \langle a \rangle) \rangle,$$

де $a(x)$ – випадкова функція координат;

r – параметр.

Оскільки $\eta(r)$ описує статистичні зміни, то r не може бути меншим за розмір атома чи середню міжатомну відстань. Корінь квадратний з максимального значення кореляційної функції $\gamma = \sqrt{\eta(r)}$ характеризує інтенсивність неоднорідностей і являє собою середньоквадратичну флуктуацію випадкової функції $a(x)$. Зазначимо, що під терміном “флуктуація” розуміють плавну зміну в середовищі певного структурного, концентраційного чи спінового параметра (густини речовини, концентрації елементів, локальної зміни обмінної взаємодії, намагніченості тощо). Для опису стохастичних об’єктів, що характеризуються наявністю неоднорідностей будь-якої природи, застосовують статистичні методи [96, 129]. В основу феноменологічної теорії аморфних, нано- та мікрокристалічних магнітних систем покладено аналітичний вираз для закону наближення намагніченості до насичення, записаний у формі [127]:

$$J(H)/J_s = (1 - 2d_m)^{1/2},$$

$$d_m = 1/2(\langle S_{\perp} \rangle / J)^2 = 1/J^2 \int S_m(k) dk, \quad (3.24)$$

де d_m – відносна дисперсія;

$S_m(k)$ – спектральна густина кореляційної функції флуктуацій поперечних компонентів намагніченості J_z .

У сферичній системі координат спектральна $S(k)$ густина кореляційної функції флуктуації $S_m(k)$ для випадкової функції флуктуації вздовж осі магнітної анізотропії (МА) має вигляд:

$$S_m(k) = \pi(H_A/\alpha)^2 \left[1/(k^2 + k_H^2)^2 + 1/(k^2 + k_0^2 + k_m^2 \sin^2 \theta) \right] S(k), \quad (3.25)$$

де $H_A = \beta J_s$ – поле локальної анізотропії;

$k_H = (H/(\alpha J_s))^{1/2}$ – хвильове число, що характеризує взаємодію намагніченості із зовнішнім магнітним полем H ;

$k_m = (4\pi/\alpha)^{1/2}$ – характерне хвильове число обмінної взаємодії;

J_s – намагніченість насичення;

$\alpha = 2I/J_s^2$ – параметр обміну;

I – константа обмінної взаємодії.

Аморфні та нанокристалічні феромагнетики можна розглядати як ансамбль зв'язаних обмінною взаємодією кластерів розміром $2r_c$, вісі легкого намагнічування (ВЛН) яких орієнтовані випадково [129]. Кореляційний радіус r_c характеризує просторову довжину флуктуацій, розмір упорядкованих областей, у яких обмінна взаємодія є однорідною. У наближенні суцільного середовища така система описується густиною внутрішньої енергії:

$$U = \frac{1}{2} \alpha (\nabla J)^2 + \frac{1}{2} \beta (J \cdot n)^2 - HJ, \quad (3.26)$$

де $\beta = H_A / J_s = 2K / J_s^2$ – параметр, пов'язаний з константою локальної анізотропії K ;

n – одиничний вектор ВЛН цієї анізотропії;

J – намагніченість.

Неоднорідність магнітної анізотропії (МА) будь-якої природи веде до виникнення у феромагнетику неоднорідного стану орієнтації магнітного моменту $m(r)$ [130]. Характеристики такої стохастичної магнітної структури визначаються співвідношеннями між зовнішнім полем H , обмінним

кореляційним полем $H_l = 2I/J_s r_c^2$ та середньоквадратичною флуктуацією поля локальної анізотропії $D^{1/2}H_A$, де D – коефіцієнт, який для випадку одновісної анізотропії дорівнює 1/15. Для великих кластерів, що задовольняють нерівності:

$$r_c > D^{-1/4} \left(\frac{I}{K} \right)^{1/2}, \quad (3.27)$$

поле H_l виявляється меншим за $D^{1/2}H_A$ та кореляційні властивості неоднорідного стану m визначаються переважно флуктуаціями локальної МА. У цьому разі при розрахунку закону наближення намагніченості до насичення маємо [127]:

$$\frac{\Delta J}{J_s} = (\sqrt{D} \frac{H_A}{H})^2, \quad (3.28)$$

де $\Delta J = J_s - J_{(H)}$.

Якщо для аморфних та нанокристалічних феромагнетиків виконується умова

$$r_c < D^{-1/4} \left(\frac{I}{K} \right)^{1/2}, \quad (3.29)$$

за якої $H_l > D^{1/2}H_A$, то в області полів $H < H_l$ кореляційні характеристики магнітної системи істотно відрізняються від характеристик локальної МА. У цьому разі відхилення намагніченості $J(x)$ від напрямку зовнішнього поля H скорельовані в просторі у вигляді статичної хвилі з довжиною $\lambda = \left(\frac{2I}{JH} \right)^{1/2}$.

Зазначимо, що закон наближення намагніченості до насичення виконується при $H > H_l$, а величина H_l визначається дією обмінної взаємодії, яка прагне упорядкувати систему і частково зменшити просторові флуктуації орієнтації

вектора намагніченості. У малих полях $H \ll H_l$ в аморфних та нанокристалічних феромагнетиках проявляється ефект Ірмі і МА, який полягає у нестійкості феромагнітного стану стосовно дії випадково орієнтованої локальної МА [131]. У цьому разі феромагнітний порядок реалізується лише у масштабі характерних кореляційних довжин $\lambda = r_c (H_l / D^{1/2} H_A)^2$. Магнітна структура таких матеріалів може бути описана моделлю ансамблів слабо зв'язаних блоків. Розмір блока становить 2λ , середня константа анізотропії в блоці $\langle K \rangle = K / (r_c / \lambda)$, а одиничний вектор осі анізотропії n орієнтований випадковим чином. У нульовому полі вектор намагніченості J магнітного блока орієнтується вздовж вектора n .

Ефективний кореляційний радіус r_c зв'язаний з кореляційною функцією $\eta(r)$ співвідношенням:

$$\frac{4}{3} \pi r_c^3 = \int \eta(r) d^3 r, \quad (3.30)$$

При $r > r_c$ спостерігається істотне зменшення $\eta(r)$.

Оскільки при кристалізації АМС топологічний порядок змінюється, а композиційний зберігається, то незмінна частина функції γ обумовлена саме композиційним БП.

Згідно з уявленнями бінарний аморфний феромагнетик складається з комплексів, що містять один атом металоїду і кілька атомів феромагнітного металу. Під впливом ковалентних зв'язків метал-металоїд атоми металу в межах комплексу упаковані більш щільно, що збільшує обмінний інтеграл. При магнітному впорядкуванні обмінна взаємодія між сусідніми атомами металу, що належать двом різним комплексам, послаблюється. У цьому наближенні для АМС типу Ме-Х обмінний інтеграл $I(r)$ і температура Кюрі T_c визначаються співвідношеннями:

$$I(r) = I_{\text{ок}} \exp \left[- \left(\frac{\delta r}{\langle r_a \rangle} \right) \right], \quad (3.31)$$

$$T_a = T_{\text{ск}} \frac{I(r)}{I_{0\text{к}}} \exp \left\{ -\frac{3\sqrt{2}\pi \langle \delta r^2 \rangle^{1/2}}{4z^* \langle r_a \rangle} \right\}, \quad (3.32)$$

де $I_{0\text{к}}$ – обмінний інтеграл для кристалічного стану;

δr – зміна довжини міжатомних зв'язків;

$\langle r_a \rangle = 0, 1r_o$ (r_o – відстань між атомами);

z^* – загальна кількість зв'язків у комплексі, що містить n атомів.

Оцінка значень $I(r)$ і T_c , за рівняннями (3.31) і (3.32) для бінарних аморфних сплавів на основі металів групи заліза задовільно узгоджується з експериментом. Однак, оскільки перекриття d -орбіталей сусідніх феромагнітних атомів залежить від відношення міжатомних відстаней r_o до радіусу орбіталі, то статистичний розподіл r_o в аморфних $3d$ - феромагнетиках має призводити до відповідного розподілу обмінних інтегралів, що слід враховувати у співвідношеннях (3.31), (3.32) [4].

Низка параметрів аморфного магнетика у феноменологічній теорії може бути представлена у вигляді флуктуацій за напрямком ефективної МА. У феноменологічному гамільтоніані вплив неоднорідних пружних напружень, дефектів і неоднорідностей різної природи може враховуватись анізотропними членами. В аморфному магнетіку такі анізотропні члени приводять до появи орієнтаційно-невпорядкованого стану вектора намагніченості [129].

Флуктуації обмінної взаємодії в АМС обумовлені переважно композиційним БП і є наслідком сильної залежності обмінного інтегралу від міжатомної відстані. Причиною виникнення специфічних БП в бінарних та багатокомпонентних АМС є різниця енергії міжатомної взаємодії типу Me-Me і Me-X.

Для досліджених АМС на основі металів групи заліза в межах аморфного стану середні міжатомні відстані $\langle r \rangle$ та структурні радіуси кореляції L (область когерентного розсіювання) змінюються немонотонно з часом відпалу

та з його температурою (рис. 3.10). Це пов'язують зі зменшенням рівня гартівних напружень, зниженням вільного об'єму та перерозподілом компонентів сплавів, що призводить до зміни як композиційного, так і топологічного ближнього порядку [126].

Профіль першого дифракційного максимуму отримується як середнє від положення слабо зміщених піків окремих квазіструктур. Тому для багатокомпонентних АМС, які мають мікрообласті з різними міжатомними відстанями, неоднозначність висновків про аморфну структуру за першим дифракційним максимумом обумовлено накладення кривих, відповідних кожному виду впорядкування. В багатокомпонентних АМС на основі перехідних металів з металоїдами виявляється сильна міжатомна взаємодія, що фіксується у вигляді напливів на першому максимумі загального структурного фактору $a(s)$ та складної форми максимумів різницевою функції $g(r)$ [126]. Це свідчить про суперпозиції декількох дифракційних піків, які відповідають різним міжатомним відстаням.

Аналізуючи графіки Мазона для багатокомпонентних сплавів на основі металів групи заліза видно, що для сплавів, які знаходяться в аморфному стані, мають місце лінійні залежності $J^2=f(T^2)$, а перехід цих сплавів у змішаний аморфно-кристалічний стан супроводжується відхиленням вказаних залежностей від лінійності.

Характерною особливістю основних кривих намагнічення $J=f(H)$ досліджуваних сплавів є відсутність повного насичення в полях $H \leq 0,7$ МА/м. Спостерігається також зміна характеру кривих $J=f(H)$ для ідентичних складів АМС за різних температур. З пониженням температури значення намагнічення насичення J_s зростають. Для більшості досліджених АМС закон Блоха $T^{3/2}$ виконується лише в області $T < T_c/2$. Сплави системи Fe-B є базовими для створення багатьох аморфних сплавів. Фазові перетворення при розпаді аморфної фази в системі Fe-B вивченні досить прискіпливо [126, 132]. Атомна структура аморфних сплавів Fe-B характеризується істотною локальною

неоднорідністю. В області складів Fe-(23–25)V аморфні сплави складаються з кластерів, будова яких близька до тетрагональної фази Fe₃V₆. В області складів Fe-(22–17)V з'являються додатково кластери з БП типу орторомбічної фази Fe₃V₆. Симетрія найближчого оточення та найближчі відстані за типом α -Fe. Кількість кластерів типу α -Fe збільшується при зменшенні вмісту бору, а в сплавах Fe-(14–12)V цей тип кластерів стає переважним [132]. Концентраційні залежності середнього значення магнітного моменту $\langle \mu \rangle$, температури Кюрі T_c і коефіцієнта спин-хвильової жорсткості D істотно залежать від хімічного складу аморфних сплавів, режимів і методів їх одержання. Так, за ідентичних умов одержання, наприклад, для сплавів системи Fe-V, отриманих швидким гартуванням з розплаву, з ростом вмісту бору спостерігається зменшення середнього значення магнітного моменту $\langle \mu \rangle$, збільшення значень T_c і D (рис. 3.11). Характерно, що екстраполяція залежності D на $x \rightarrow 0$ дає практично нульове значення.

Це означає, що чисте аморфне залізо не є феромагнетиком, а може являти собою парамагнітну чи суперпарамагнітну фазу.

Легування аморфних сплавів системи Fe-V перехідними металами впливає на параметри ближнього порядку, електронну структуру, термічну стабільність і фізичні властивості [96, 126]. Додавання перехідних d -металів призводить до зростання концентраційної неоднорідності аморфного стану, утворення в ньому, крім ОЦК кластерів з БП типу α -Fe і Fe₃V, угруповань з ГЦК структурою. Зокрема, легування хромом сплавів системи Fe-V призводить до зміни основних кривих намагнічування.

Для сплавів системи Fe_{85-x}Cr_xV₁₅ у наближенні теорії стохастичної магнітної структури були розраховані локальні магнітні параметри (табл. 3.7). Аналіз магнітних параметрів показує, що зі збільшенням вмісту хрому спостерігається зменшення значень намагніченості насичення J_s як в аморфному, так і в кристалічному станах. Аналогічна тенденція спостерігається спостерігається підвищення температури початку кристалізації T_k і середніх

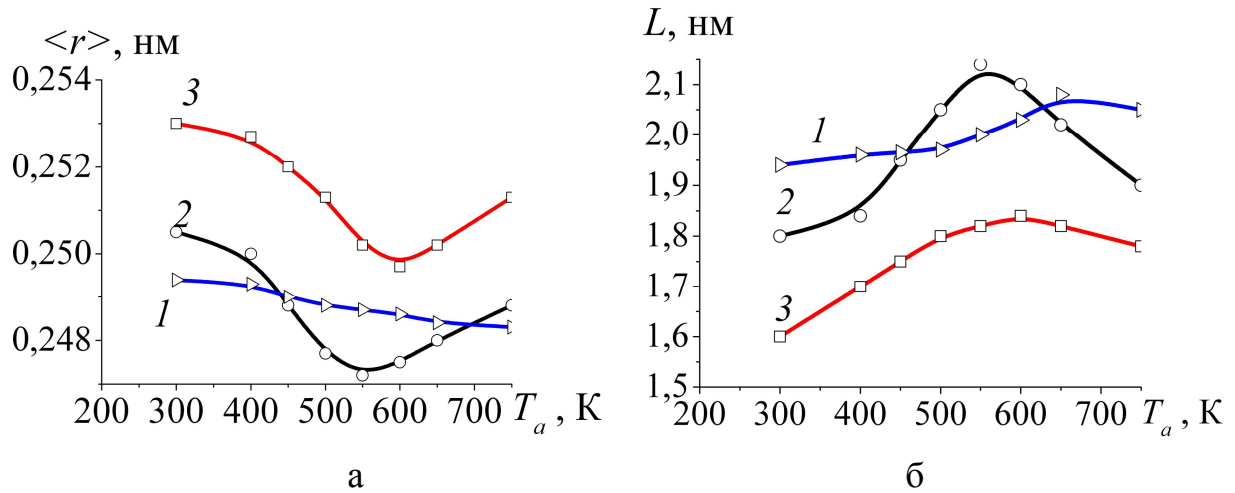


Рис. 3.10. Залежність середніх міжатомних відстаней $\langle r \rangle$ (а) та радіусу кореляції L (б) від температури ізотермічного відпалу T_a для аморфних сплавів [127]: $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{20}\text{Si}_8\text{B}_{12}$ (1), $\text{Co}_{83,8}\text{Fe}_{5,7}\text{Si}_{17,9}\text{B}_{2,7}$ (2), $\text{Fe}_{66,9}\text{Ni}_{24,7}\text{Si}_{4,9}\text{B}_{3,5}$ (3)

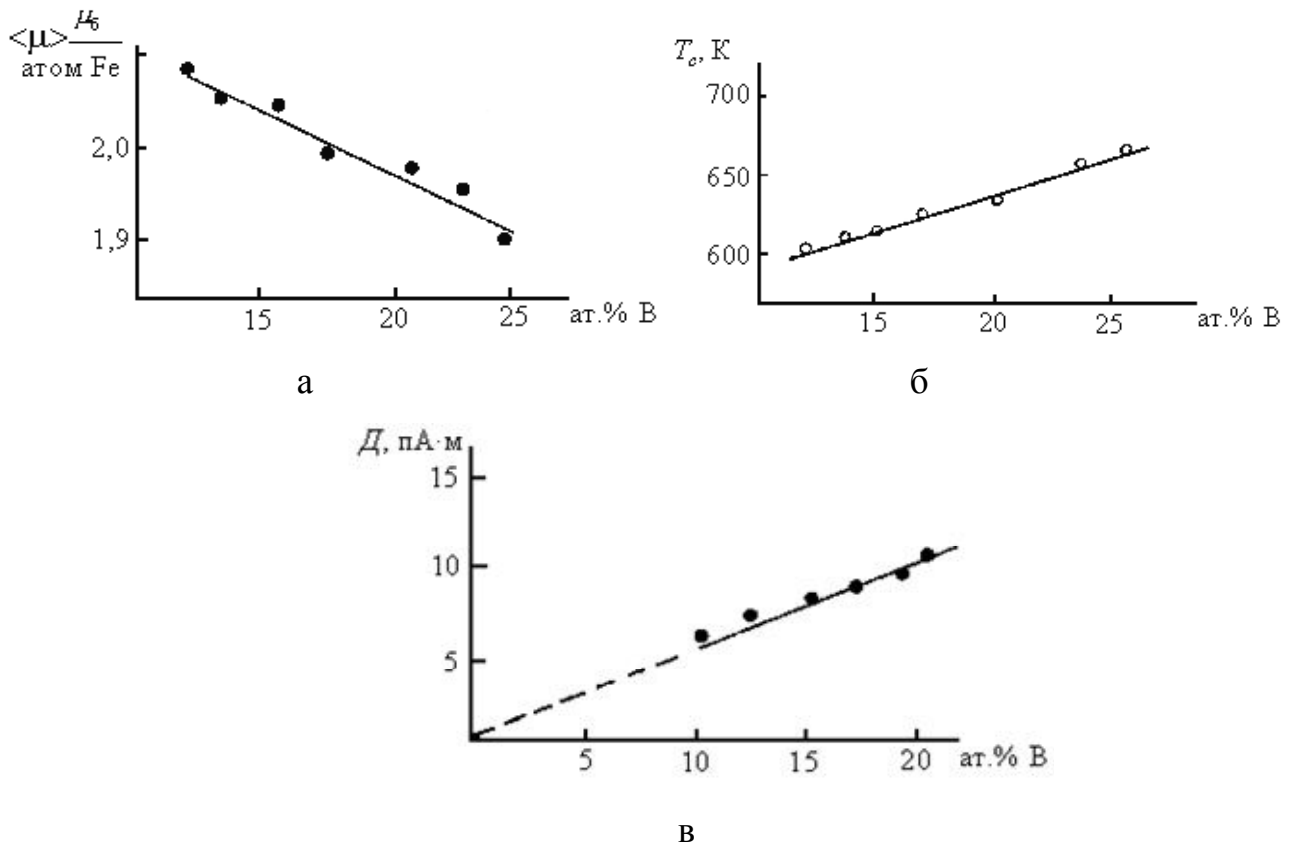


Рис. 3.11. Концентраційні залежності середнього значення магнітного моменту $\langle \mu \rangle$ (а), температури Кюрі T_c (б) і коефіцієнта спін-хвильової жорсткості D (в) для АМС системи Fe-B [126]

для значень T_c , відношення T^a/T_c^k , константи обмінної взаємодії α , коефіцієнта спін-хвильової жорсткості D , кореляційного радіуса r_c , середніх магнітних моментів $\langle \mu \rangle$. При збільшенні вмісту хрому в АМС цієї системи зростають локальне поле анізотропії H_l та стала Блоха B , які характеризують довгохвильову область спектру спінових хвиль. Характерно, що при цьому значень енергії активації кристалізації $\langle E \rangle$ (таблиця 3.8) [126]. Це вказує на те, що легування сплавів системи Fe–В хромом з одного боку сприяє підвищенню термічної стабільності аморфного стану, а з іншої – зменшенню величини обмінної взаємодії. Зазначимо, що середнє значення дисперсії $\langle d_m \rangle$ і коефіцієнта довжини обмінної взаємодії D/T_c слабко змінюються при зміні складу сплавів системи Fe–Cr–В в аморфному стані. Відносно малі значення D/T_c для АМС порівняно з кристалічними аналогами вказують на можливість існування в сплавах цієї системи від'ємної обмінної взаємодії, яка веде до антиферомагнітного зв'язку між магнітними моментами металевих атомів. З аналізу даних, наведених у таблиці 3.7 та таблиці 3.8, випливає, що характерна довжина обмінної взаємодії в АМС менша, ніж у кристалічних матеріалах. Для АМС на основі заліза флуктуації обмінного інтегралу вищі, ніж в АМС на основі кобальту. Внаслідок сильної залежності обмінного інтеграла від міжатомних віддалей, параметрів БП і конфігурації атомних мікрогруповань флуктуації обмінної взаємодії в більшій мірі обумовлені локальним композиційним безладом, а не локальним топологічним розупорядкуванням. Причиною направлено атомного впорядкування в АМС є різниця сил міжатомної взаємодії типу Me–Me і Me–X.

Аналіз магнітних параметрів АМС системи $\text{Fe}_{95-y}\text{Me}_y\text{B}_y$ ($y=15,20$; Me=Ti,Mn,Ni) показує, що у всіх феромагнітних сплавах зі значеннями температури Кюрі T_c , нижчими за температуру початку кристалізації T_k , при легуванні сплавів 3d-елементами, що знаходяться ліворуч від заліза, температура Кюрі T_c знижується, а якщо легуючий елемент знаходиться праворуч від заліза, то значення T_c зростає.

Таблиця 3.7

Розраховані магнітні параметри для сплавів $\text{Fe}_{85-x}\text{Cr}_x\text{B}_{15}$ [127]

Параметр	Значення параметра у залежності від складу			
	$\text{Fe}_{77}\text{Cr}_8\text{B}_{15}$	$\text{Fe}_{75}\text{Cr}_{10}\text{B}_{15}$	$\text{Fe}_{73}\text{Cr}_{12}\text{B}_{15}$	$\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{15}\text{B}_{15}$
Стала Блоха $B \cdot 10^5$, $\text{K}^{-3/2}$	8,0	10,6	14,2	16,8
Константа обмінної взаємодії $\alpha \cdot 10^{13}$, cm^{-2}	3,84	3,67	3,6	3,48
Коефіцієнт спін-хвильової жорсткості D , $\text{pA} \cdot \text{m}$	4,87	4,43	4,18	3,84
Локальне поле анізотропії H_l , kA/m	29,6	40	142,4	200,8
Кореляційний радіус при $T = 300 \text{ K}$, r_c нм	9,6	6,8	2,1	1,7

Таблиця 3.8

Магнітні параметри для сплавів $\text{Fe}_{85-x}\text{Cr}_x\text{B}_{15}$ [127]

Параметр	Значення параметра у залежності від складу			
	$\text{Fe}_{77}\text{Cr}_8\text{B}_{15}$	$\text{Fe}_{75}\text{Cr}_{10}\text{B}_{15}$	$\text{Fe}_{73}\text{Cr}_{12}\text{B}_{15}$	$\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{15}\text{B}_{15}$
Намагніченість насичення при $T = 300 \text{ K}$ J_s , Тл:				
аморфний	0,63	0,415	0,215	0,07
кристалічний	0,97	0,95	0,938	-
Температура Кюрі T_c , К:				
аморфний	396	363	338	297
кристалічний	1038	1032	1030	1023
Температура кристалізації T_k , К	662	675	680	696
Середнє значення дисперсії $\langle d_m \rangle$	0,28	0,48	0,49	0,50
Коефіцієнт протяжності обмінної взаємодії D/T_c , $\text{fA} \cdot \text{m/K}$	12,3	12,2	12,4	12,9
Середній магнітний момент $\langle \mu \rangle$, $\mu_B/\text{атом ПМ}$:				
аморфний	1,26	1,11	0,98	0,76
кристалічний	1,68	1,66	1,62	1,37
Середня енергія активації кристалізації $\langle E \rangle$, kJ/mol	235	240	257	280
T_c^a / T_c^k	0,38	0,35	0,33	0,29

У кристалічних аналогах виявляється протилежна тенденція. При цьому спостерігається підвищення термічної стабільності аморфного стану: зростає значення T_k і енергія активації кристалізації $\langle E \rangle$. Збільшення вмісту металоїдів у даному інтервалі призводить як до збільшення сил міжатомної взаємодії, так і до збільшення константи спін-хвильової жорсткості. Порівняльний аналіз розрахованих магнітних параметрів сплавів системи $\text{Fe}_{80}\text{Me}_5\text{B}_{15}$ (табл. 3.9), магнітних параметрів (табл. 3.10 та 3.11) і $\text{Fe}_{75}\text{Me}_5\text{B}_{20}$ (рис. 3.12 та рис. 3.13) при $T = 300 \text{ K}$ вказує на такі тенденції:

- у міру заповнення електронної d -оболонки атомів легуючого елемента, тобто при переході від титану до марганцю, залізу і нікелю, намагніченість насичення J_s , відношення T^a/T_c^k , коефіцієнт спін-хвильової жорсткості D зростають;

- при такому переході спостерігається також зменшення сталої Блоха B , локального поля анізотропії H_l , кореляційного радіуса r_c , температури початку кристалізації T_k і середнього значення енергії активації кристалізації $\langle E \rangle$;

- при заміні легуючих елементів у напрямку $\text{Ti} \rightarrow \text{Mn} \rightarrow \text{Fe} \rightarrow \text{Ni}$ для сплавів $\text{Fe}_{75}\text{Me}_5\text{B}_{20}$ спостерігається збільшення T_c , а при переході цих сплавів до кристалічного стану виявляється зворотна залежність – зменшення значень T_c .

Зниження температури від 300 до 77 К спричинює збільшення намагніченості насичення приблизно на 10-15 % і зменшення значень r_c на 5 %. Остання обставина вказує на важливу роль у досліджуваних аморфних феромагнетиках локальної анізотропії магнітопружного походження.

У таблиці 3.12 та таблиці 3.13 наведено значення магнітних параметрів для багатокомпонентних АМС. Відносно малі значення коефіцієнта спін-хвильової жорсткості D для АМС порівняно з кристалічними аналогами відображають нестабільність у них спінових хвиль, одночасно з якими можливе збудження й інших низькоенергетичних мод.

Для досліджених багатокомпонентних АМС коефіцієнт B майже на порядок більший, а коефіцієнт спін-хвильової жорсткості D значно менший,

Таблиця 3.9

Розраховані магнітні параметри для сплавів $Fe_{80}Me_5B_{15}$

Параметр	Значення параметра у залежності від складу			
	$Fe_{80}Ti_5B_{15}$	$Fe_{80}Mn_5B_{15}$	$Fe_{85}B_{15}$	$Fe_{80}Ni_5B_{15}$
Стала Блоха $B \cdot 10^5, K^{-3/2}$	4,95	4,50	3,56	2,05
Константа обмінної взаємодії $\alpha \cdot 10^{13}, cm^{-2}$	3,70	4,22	4,36	5,40
Коефіцієнт спінохвильової жорсткості $D, пА \cdot м$	5,9	6,48	7,9	9,9
Локальне поле анізотропії $H_l, кА/м$	44,8	32	22,4	21,6
Кореляційний радіус при $T = 300 K, r_c, нм$	7,9	10,8	12,8	14,0

Таблиця 3.10

Магнітні параметри для сплавів $Fe_{80}Me_5B_{15}$

Параметр	Значення параметра у залежності від складу			
	$Fe_{80}Ti_5B_{15}$	$Fe_{80}Mn_5B_{15}$	$Fe_{85}B_{15}$	$Fe_{80}Ni_5B_{15}$
Намагніченість насичення при $T = 300K$ для аморфного стану $J_s, Тл$;	0,96	0,97	1,13	1,13
Температура Кюрі $T_c, К$: аморфний кристалічний	470 1065	495 1045	580 1040	605 1025
Коефіцієнт протяжності обмінної взаємодії $D/T_c, фА \cdot м/К$	12,5	13,1	13,6	16,4
Середній магнітний момент $\langle \mu \rangle, \mu_B/атом$ ПМ: аморфний кристалічний	1,15 1,79	1,16 1,6	1,86 1,93	1,6 1,7
Температура кристалізації $T_k, К$	660	652	633/687	620

Таблиця 3.11

Магнітні параметри для сплавів $\text{Fe}_{80}\text{Me}_5\text{B}_{15}$

Параметр	Значення параметра у залежності від складу			
	$\text{Fe}_{80}\text{Ti}_5\text{B}_{15}$	$\text{Fe}_{80}\text{Mn}_5\text{B}_{15}$	$\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$	$\text{Fe}_{80}\text{Ni}_5\text{B}_{15}$
Енергія активації кристалізації $\langle E \rangle$, кДж/моль	370	260	235	180
Середнє значення дисперсії $\langle d_m \rangle$	0,45	0,48	0,43	0,45

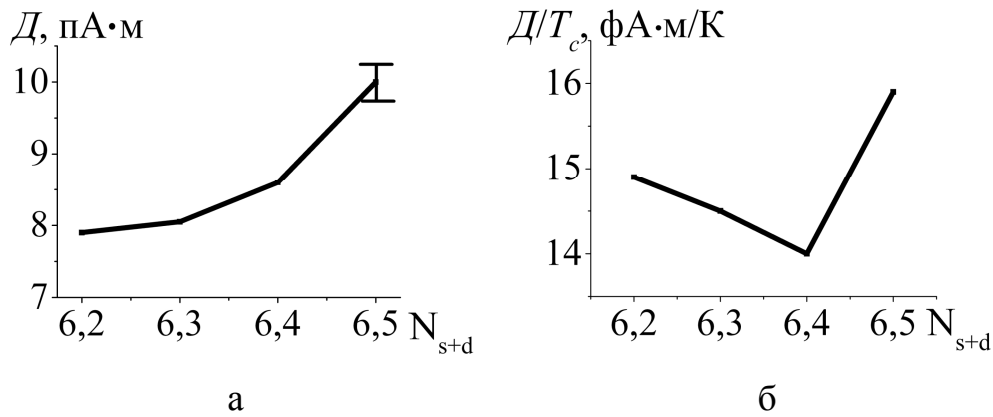


Рис. 3.12. Залежність магнітних параметрів і параметрів кристалізації для сплавів $\text{Fe}_{75}\text{Me}_5\text{B}_{20}$ від концентрації електронів на атом ПМ N_{s+d} : коефіцієнт спін-хвильової жорсткості D (а) і відношення D/T_c (б) [127]

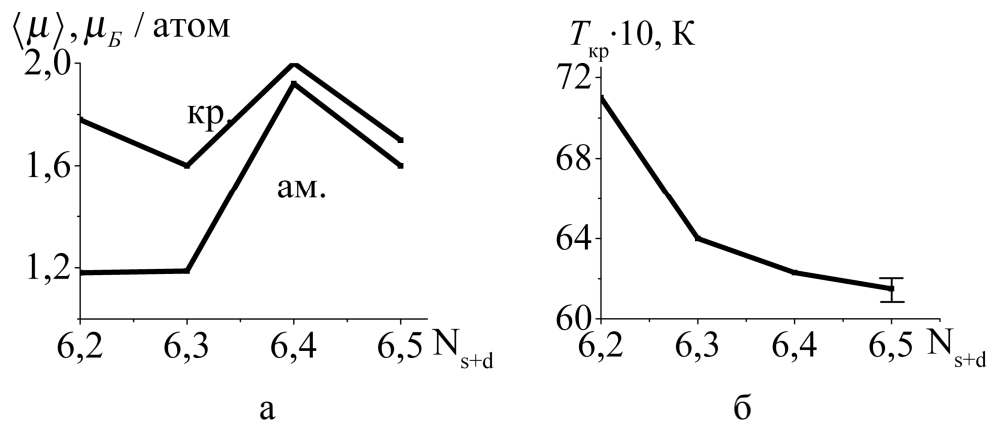


Рис. 3.13. Залежність магнітних параметрів і параметрів кристалізації для сплавів $\text{Fe}_{75}\text{Me}_5\text{B}_{20}$ від концентрації електронів на атом ПМ N_{s+d} : середній магнітний момент $\langle \mu \rangle$ (а), температури кристалізації T_{κ} (б) [127]

Таблиця 3.12

Розраховані магнітні параметри для багатокомпонентних аморфних сплавів

Параметр	Значення параметра залежно від складу			
	Fe ₇₂ Co ₈ Si ₅ B ₁₅	Fe _{70,5} Co ₈ Cr ₃ Si ₅ B _{11,5}	Fe _{68,5} Co ₈ Cr ₈ Si ₅ B _{11,5}	Fe ₈₂ Ni ₁₀ Si ₅ B ₃
Стала Блоха $B \cdot 10^5$, К ^{-3/2}	4,53	2,15	3,29	3,25
Константа обмінної взаємодії $\alpha \cdot 10^{13}$, см ⁻²	4,05	5,87	6,9	17,2
Коефіцієнт спін-хвильової жорсткості D , пА·м	6,36	9,95	8,56	12,94
Локальне поле анізотропії H_l , кА/м	80	71,2	10,4	12,8
Кореляційний радіус r_c , нм	6,3	9,0	20,9	23,5

Таблиця 3.13

Магнітні параметри для багатокомпонентних аморфних сплавів

Параметр	Значення параметра залежно від складу			
	Fe ₇₂ Co ₈ Si ₅ B ₁₅	Fe _{70,5} Co ₈ Cr ₃ Si ₅ B _{11,5}	Fe _{68,5} Co ₈ Cr ₈ Si ₅ B _{11,5}	Fe ₈₂ Ni ₁₀ Si ₅ B ₃
Намагніченість насичення при $T = 300$ К J_s , Тл:				
аморфний	0,99	1,23	0,94	1,16
кристалічний	1,36	1,33	1,19	1,18
Температура Кюрі T_c , К:				
аморфний	540	630	550	650
кристалічний	1168	1243	1173	1250
Температура кристалізації T_k , К	690	688	665	676
Коефіцієнт протяжності обмінної взаємодії D/T_c , фА·м/К	11,78	15,8	15,56	19,9
Середнє значення дисперсії $\langle d_m \rangle$	0,38	0,48	0,48	0,48
Середній магнітний момент $\langle \mu \rangle$, μ_B /атом ПМ: аморфний	2,92	3,73	2,67	—
T_c^a / T_c^k	0,46	0,5	0,47	0,52

ніж для кристалічних аналогів. Це свідчить про зменшення обмінного інтеграла при аморфізації сплавів. Зазначимо, що величина D пропорційна обмінному інтегралу, магнітному моменту і квадрату міжатомної відстані. Оцінку величини обмінної взаємодії можна одержати з відношення D/T_c , яке для більшості багатокomпонентних АМС становить приблизно 12–10 фА·м/К. Середнє значення дисперсії $\langle d_m \rangle$ і D/T_c мало змінюються зі зміною складу. Відносно малі значення D і D/T_c в АМС систем Fe-Ti-B, Fe-Mn-B можуть бути зумовлені нестабільністю в них ферромагнітного стану. Стохастична магнітна структура характеризується випадковими відхиленнями вектора намагніченості J від напрямку зовнішнього магнітного поля H .

При збільшенні напруженості поля H амплітуда флуктуацій вектора J зменшується, а проекція його на напрямок поля H зростає. Це призводить до наближення середнього значення намагніченості до насичення, тобто $\langle J \rangle \rightarrow J_s$. Зростання напруженості зовнішнього магнітного поля H супроводжується також зменшенням довжини хвилі стохастичної магнітної структури λ . При напруженості зовнішнього магнітного поля $H=H_l$ довжина хвилі λ близька до кореляційного радіуса магнітної неоднорідності r_c . Напруженість кореляційного поля можна подати у вигляді $H_l = \alpha k_c^2 \cdot \langle J \rangle$, де $k_c \approx 1/r_c$ – кореляційне хвильове число флуктуації осі МА. Величина $2r_c$ у аморфному магнетикі відповідає розміру орієнтаційного магнітного кластера.

Структурні і концентраційні неоднорідності масштабу від одиниць до кількох десятків нанометрів є причиною існування кореляцій обміну і намагніченості в аморфних ферромагнетиках. Хімічні неоднорідності ведуть до формування великомасштабних неоднорідностей обмінної взаємодії у сплавах типу Me-X та у сплавах типу Me^I-Me^{II} – до формування неоднорідностей намагніченості. Однак, наприклад, у нанокристалічних сплавах системи Fe-C-V виявляються одночасно як флуктуації обмінної взаємодії $I(r)$, так і флуктуації намагніченості $J(r)$. Хімічні неоднорідності є причиною таких флуктуацій, в АМС типу перехідний метал-металоїд вони виявляються через флуктуації

обмінного параметра I (чи α) (FeB), а в сплавах перехідний метал-перехідний метал – через просторові флуктуації модуля намагніченості.

Висновки до розділу 3

1. Розроблено методику визначення гартівних напружень першого $\langle \sigma_1 \rangle$ та другого $\langle \sigma_2 \rangle$ роду в аморфних сплавах. Встановлено, що для аморфних сплавів, які сформовані за оптимальних режимів плазмово-дугового напилення, значення $\langle \sigma_i \rangle$ та дисперсії $\Delta \sigma_i$ нижчі, ніж для сплавів ідентичного хімічного складу, отриманих швидким гартуванням з розплаву. Різний характер просторового розподілу деформаційних полів в значній мірі визначають кінетику процесів структурної релаксації та кристалізації, а також механізми атомних упорядкувань та фазових перетворень.

2. Досліджено температурні та концентраційні залежності електричних, гальваномагнітних та магнітних властивостей бінарних та багатокомпонентних аморфних феромагнетиків на основі металів групи заліза. Показано, що для аморфних феромагнетиків на основі металів групи заліза коефіцієнт Холла $R_H > 0$ і в залежності від хімічного складу змінюється в межах $(3 \div 6) \cdot 10^{-8} \text{ м}^3 / \text{Кл}$. Зв'язок між R_S , J_S^2 в аморфному стані слабкіший, ніж в кристалічному, що обумовлене розупорядкованістю структури. Встановлено, що температурні залежності $R_S(T)$ і $\rho(T)$ свідчать про часткову трансформацію електронного енергетичного спектра при переході з аморфного до кристалічного стану.

3. У наближенні стохастичної магнітної структури для бінарних та багатокомпонентних аморфних феромагнетиків на основі групи заліза розраховано локальні магнітні параметри, визначені зміни цих параметрів при переході у кристалічний стан і встановлено взаємозв'язок між параметрами стохастичної магнітної структури. Відносно малі значення константи спін-хвильової жорсткості D для аморфних феромагнетиків на основі металів групи заліза, порівняно з кристалічними аналогами, відбивають нестабільність в них

спінових хвиль. Аморфізація сплавів супроводжується зменшенням обмінного інтегралу.

4. Кристалізація АМС супроводжується зростанням структурного радіуса кореляції L , у той час як кореляційні радіуси магнітної структури r_c практично не змінюються. Значення параметрів ближнього порядку АМС ідентичного складу, усереднені за макрооб'ємом, слабо залежать від технології їх виготовлення, хоча локальні характеристики стохастичної магнітної структури (H_l і r_c) можуть при цьому змінюватися досить істотно.

РОЗДІЛ 4

ВПЛИВ УМОВ ОТРИМАННЯ НА СТРУКТУРУ ІОННО-ПЛАЗМОВИХ КОНДЕНСАТІВ СИСТЕМИ W-Ti-V ТА W-Ti-C

У третьому розділі увага приділялася аморфним матеріалам, які отримані методами гартування з рідкого стану, газотермічним напилення. В залежності від хімічного складу, технології, режимів отримання та термообробки в некристалічних металевих матеріалах відбувається формування структурних та концентраційних неоднорідностей різної природи.

Аморфні та мікрокристалічні сплави на основі перехідних *d*-металів викликають підвищену цікавість внаслідок унікального сполучення магнітних, електрофізичних, механічних та корозійних властивостей. Електронно-мікроскопічні дослідження цих сплавів у вигляді плівок дають змогу вивчати закономірності їх структуроутворення в залежності від хімічного складу та методів формування, отримувати інформацію про кінетику та механізми структурних перетворень, протікання дифузійних процесів, які відбуваються під впливом зовнішніх чинників.

За своїм структурним станом нанокристалічні матеріали займають проміжні положення між аморфноподібними та мікрокристалічними, за рахунок чого структура і властивості наноматеріалів як правило відмінні, як від властивих аморфноподібному так і від властивих мікрокристалічну структурах. Так нанокристалічні матеріали на стадії перетворення «аморфне» → «мікрокристалічне», можуть мати перехідні, метастабільні для рівноважного стану, кристалічні структури. При цьому перехід із аморфноподібного в кристалічний стан супроводжується зменшенням питомого об'єму та формуванням в матеріалі жорстко зв'язаному з масивною підкладкою розтягуючої макродеформації. Наявність подібних особливостей, які властиві нанокристалічному стану матеріалу і які носять достатньо індивідуальний і властивий певній технології отримання характер, робить скрутним

моделювання властивостей таких матеріалів без всебічного вивчення закономірностей формування їх структурного стану.

В четвертому розділі дисертаційної роботи для проведення такого всебічного дослідження був вибраний матеріал системи Ti-W-B, який є одним із найперспективніших з точки зору промислового застосування в машинобудуванні та мікроелектроніці. Виходячи з визначаючого впливу структурного стану на різних рівнях організації на властивості матеріалу, питання кількісного опису структурних особливостей некристалічних сплавів та сполук на різних рівнях (електронному, атомному, мікро- та макроскопічному) є одним із найважливіших у фізиці твердого тіла.

Нерівноважний стан, в якому знаходиться матеріал, після його осадження з іонно-плазмових потоків, впливає на його структуру. Вона стає надзвичайно чутливою до будь-яких зовнішніх впливів в тому числі і до дії термічного фактора. Такі структури схильні до самоорганізації, рушійною силою якої є прагнення системи мінімізувати вільну енергію. Надлишкова вільна енергія, яка конденсована з іонно-плазмових потоків системи обумовлена відносно високою енергією частинок і надвисокою швидкістю термалізації, що призводить до формування нерівноважної концентрації точкових і лінійних дефектів, високого рівня напружень, нанокристалічного стану з високою щільністю нерівноважних границь. Самоорганізація структури в конденсатах відбувається як на нанорівні в результаті створення та впорядкування комплексів точкових дефектів або дислокацій, так і шляхом створення впорядкованих концентраційно-структурних утворень на субмікро-, мікро-, і макромасштабних рівнях організації. Особливо яскраве концентраційно-структурне впорядкування під дією термічного фактора проявляється при формуванні конденсатів твердих розчинів системи W-Ti-B. В іонно-плазмових конденсатах стабілізація структури в «дорозпадному» стані стає можливою в результаті високих швидкостей переохолодження. При швидкостях загартування розпад може проходити вже в процесі охолодження. В основі концентраційно-структурного впорядкування твердих розчинів є спінодальна фазова сегрегація. Інтенсивність

процесу розпаду і період концентраційної спінодалі (розмір зародків нової фази) обумовлений конкуренцією між зменшенням вільної енергії Гіббса при фазовому розшаруванні і впливом, який дестабілізує і з'являється між фазами структурної невідповідності, які формуються. Така невідповідність призводить до збільшення пружної енергії деформації в конденсаті, який формується. Незважаючи на важливість розуміння і детального вивчення закономірностей такого процесу для прогнозування стабільності фазового складу, структурного стану, оптимальних параметрів синтезу та подальшої термообробки, до теперішнього часу роботи, в яких були б проведені систематичні дослідження іонно-плазмових конденсатів твердих розчинів, повністю не систематизовані.

4.1. Фазовий склад структури та макронапружений стан плівок, отриманих магнетронним розпиленням

Особливості структури іонно-плазмових нанокристалічних матеріалів обумовлені надвисокими швидкостями гартування при термалізації осаджених високоенергетичних частинок, які формують конденсат, що дозволяє стабілізувати в зразках високотемпературні фази і сприяє у ряді випадків отриманню кластерної структури [133–135]. Формування біструктурного «кристалітно-кластерного» стану спостерігалось при конденсації плівок, отриманих магнетронним розпиленням однофазної мішені W_2B_5 при відносно невисокій температурі осадження 573–1073 К. Кластерна структура на дифрактограмі виявляється у вигляді розмитого «гало», відповідно положенню найбільш інтенсивної лінії високотемпературної β -WB фази. Положення піків кристалітів, що зародилися, близьке до максимуму «гало» (рис. 4.1), відповідного $d=0,222$ нм, що свідчить про наявність сполучення при зародженні. При температурі 573 К формуються кристаліти WB_2 -фази з гексагональною кристалічною ґраткою (структурний тип AlB_2) і переважною орієнтацією площини (10.1) паралельно поверхні осадження (рис. 4.2). При підвищенні температури конденсації, яка супроводжувалася відносним

зменшенням вмісту атомів бору в плівці, виділяються кристаліти бориду вольфраму з орторомбовою кристалічною ґраткою β -WB з переважною орієнтацією кристалітів (111) паралельно поверхні зростання площини (рис. 4.2, крива 2). У ряді випадків при частковому відділенні плівки від підкладки після конденсації, спектр ліній, властивий гексагональній (структурний тип AlB_2) решітці проявляється більш виражено, як, наприклад для зразка, отриманого при температурі конденсації 1073 К (рис. 4.3). Для зіставлення на рисунку 4.4 наведено повний дифракційний спектр від плівки, отриманої розпиленням W_2B_5 мішені при температурі конденсації 1173 К на монокристалічній підкладці Al_2O_3 і дифрактограма від плівки, отриманої після годинного відпалу при температурі 1423 К (рис. 4.5) на якому виявляється весь спектр ліній – WB фази, властивий конденсатам [136].

При розпилюванні мішені з чистого диборида титану формувався однофазний конденсат TiB_2 з тим же структурним типом AlB_2 , що і в мішені, яка розпилюється.

У температурному інтервалі 773–1173 К при конденсації кристаліти плівок переважно орієнтувалися призматичною площиною (10.0) паралельно поверхні зростання (рис. 4.6).

Слід зазначити, що підвищення температури конденсації TiB_2 плівок призводить до збільшення досконалості текстури (10.0). Конденсати, отримані магнетронним розпиленням мішені квазібінарної системи TiB_2 - W_2B_5 із співвідношенням атомів Ti і W в плівці більш ніж 1:10, були однофазними (твердий розчин $(Ti,W)B_2$ з гексагональною кристалічною ґраткою і такого ж,

що і TiB_2 фаза структурного типу). У твердому розчині $(Ti,W)B_2$ відбувається заміщення атомів титану атомами вольфраму в металевій підґратці при незмінному складі шарів з атомів бору [137]. Різниця атомних радіусів Ti і W невелика і складає 3,4 %, тому відношення молярних концентрацій TiB_2 і W_2B_5 фаз з точністю до десятих долей відповідає співвідношенню атомних концентрацій Ti і W в металевій підґратці. Як показав порівняльний аналіз ділянок дифрактограм в інтервалі кутів дифракції 30 – 75° для конденсатів,

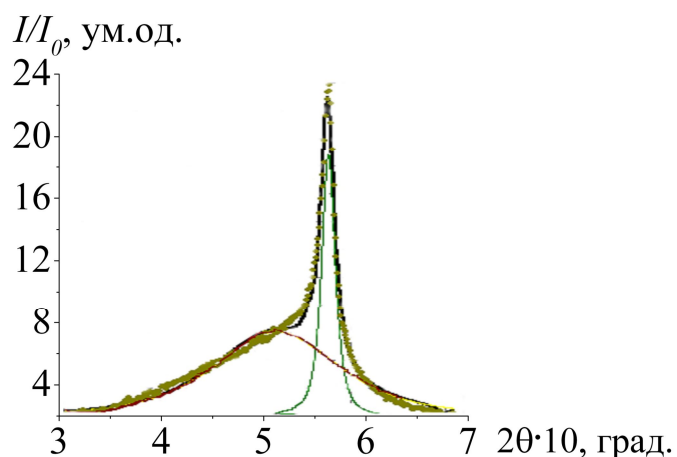


Рис. 4.1. Ділянка дифрактограми з розділеними максимумами відповідно кластерної і кристалічної структурними складовими плівки

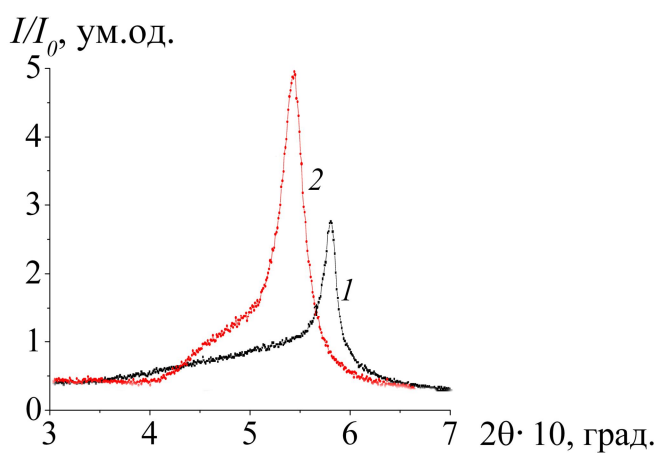


Рис. 4.2. Ділянка дифрактограми, одержана від плівок конденсатів бориду вольфраму при температурах конденсації 573 (1) і 1173 (2) К

Рис. 4.3. Ділянка дифрактограми плівкового зразка, отриманого розпиленням W_2B_5 -мішені

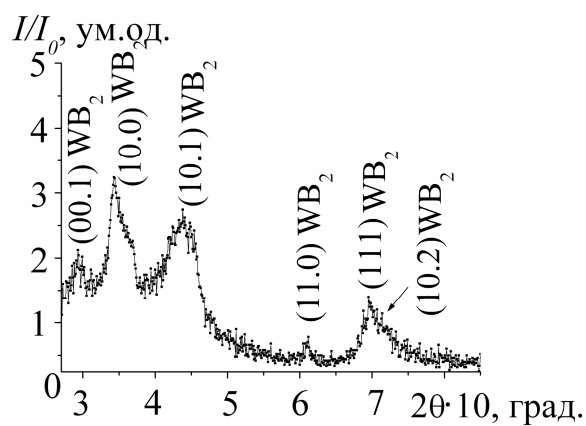
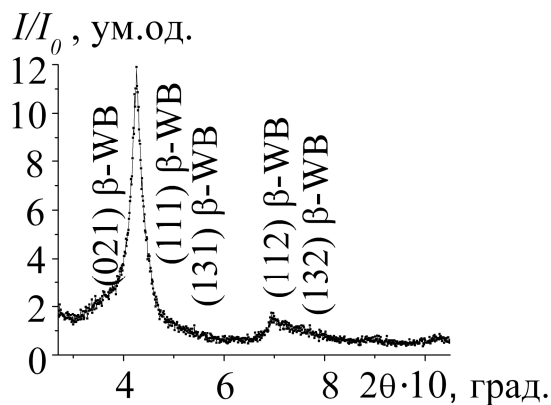


Рис. 4.4. Ділянка дифракційного спектру плівки, отриманої розпиленням W_2B_5 мішені при температурі конденсації 1173 К на монокристалічній підкладці Al_2O_3



отриманих розпиленням складової мішені, при збільшенні співвідношення атомів W/Ti в зразках від 62:38 до 98:2 спостерігалися якісні зміни структури (рис.4.7 (Ti і W: 2 ат.%Ti – 98 ат.%W(а), 10 ат.%Ti – 90 ат.%W(б)) та рис. 4.8).

Ланцюжок структурних змін із збільшенням співвідношення атомів W/Ti в плівці має наступний вигляд: структура з переважною орієнтацією кристалітів твердого розчину (Ti,W)B₂ (001) → двовіснотекстурний стан з переважними орієнтаціями (001) і (101) → стан монотекстури з орієнтацією (101) при співвідношенні атомів вольфраму і титану 75:25–90:10, а при співвідношенні понад 90:10 здійснюється перехід до двофазного стану (твердий розчин (Ti,W)B₂ з текстурою (101) і орторомбічною – (W,Ti)B-фаза з текстурою (111)) з подальшим переходом до двофазного: орторомбічна з переважною орієнтацією кристалітів (111) і кубічна структура типу NaCl з текстурою (00l) (рис. 4.7 та 4.8, де 2 ат.%Ti – 98 ат.%W(а), 10 ат.%Ti – 90 ат.%W(б) та 25 ат.%Ti – 75 ат.%W(а), 36 ат.%Ti – 64 ат.%W(б)). При цьому із збільшенням співвідношення W/Ti спостерігалось збільшення ширини ліній, основною причиною якого на малих кутах є зменшення розміру кристалітів. При температурі конденсації яка вища 923 К і відносній концентрації атомів титану в металевій підґратці твердого розчину (Ti,W)B₂ конденсованих плівок, що перевищує 25 ат.%, спостерігалось переважне орієнтування кристалітів (Ti,W)B₂ фази з віссю [00.1], паралельною напрямку падіння плівкоутворюючих частинок. Із збільшенням температури конденсації росте досконалість текстури і з'являється анізотрія зростання кристалітів з відносним збільшенням розмірів уздовж напрямку осі текстури (волокниста структура). При зменшенні відносної концентрації атомів титану в металевому шарі плівки до 15 ат.% у конденсатах спостерігається перехід від волокнистої структури текстурованих кристалітів твердого розчину (Ti,W)B₂ з розміром у напрямі осі текстури [00.1], що перевищує 100 нм, до нанокристалітів твердого розчину з розміром, і що не перевищує 30 нм і переважною орієнтацією паралельною поверхні площини (10.1). При співвідношенні атомів титана і вольфраму в плівці менш ніж 1:10 відбувається утворення нижчого бориду -(W,Ti)B з розміром кристалітів менших ніж 10 нм і переважною орієнтацією, паралельною поверхні зростання

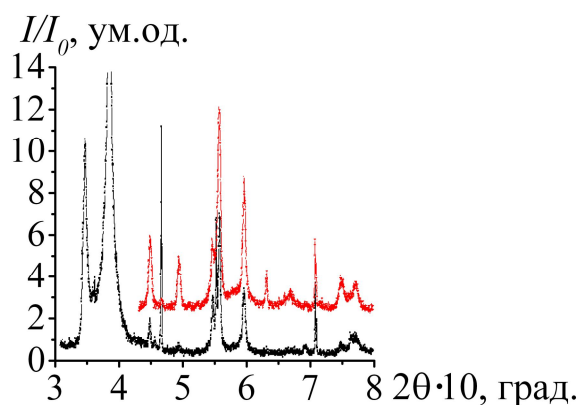
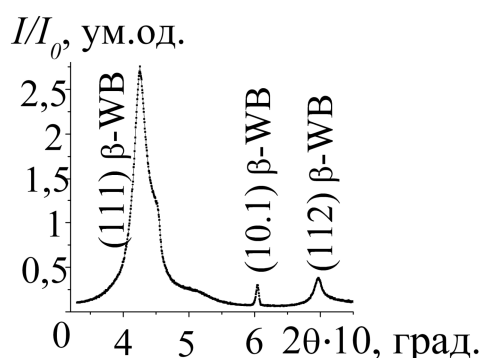
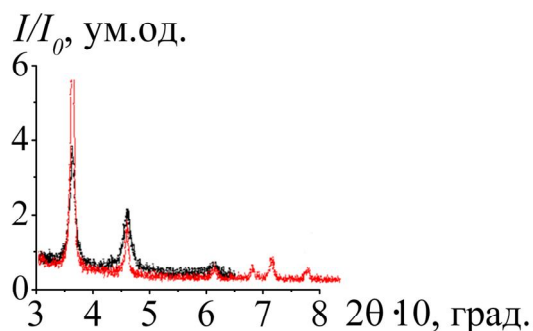
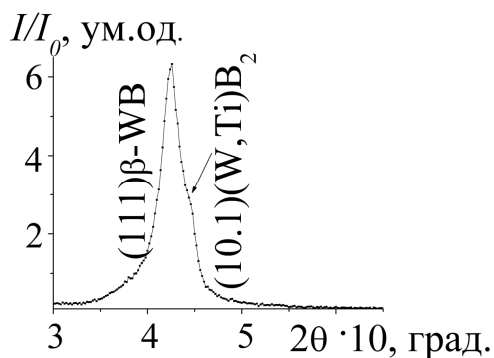


Рис. 4.5. Дифракційний спектр від плівки, отриманої після годинного відпалу при температурі 1323 К

Рис. 4.6. Ділянки дифрактограм зразків, отриманих розпиленням TiB_2 -мішені при температурах конденсації 773 К (1) і 1173 К (2)

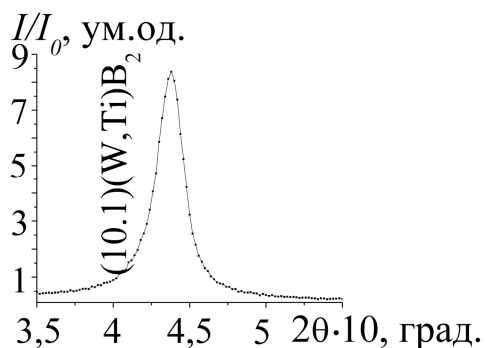


а

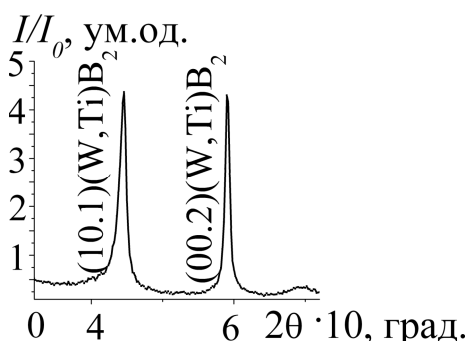


б

Рис. 4.7. Ділянки дифрактограм кривих від плівок, отриманих магнетронним розпиленням складової мішені з різним співвідношенням атомів Ti та W



а



б

Рис. 4.8. Ділянки дифрактограм кривих від плівок, отриманих магнетронним розпиленням складової мішені з різним співвідношенням атомів Ti та W

площини (параплощини) – (111). Макродеформований стан змінювався від високих деформацій стиснення в зернах фази твердого розчину $(\text{Ti,W})\text{B}_2$ з текстурою (00.1) і відносно невисоких (менше 0.8%) стискаючих деформацій в зернах з переважною орієнтацією (10.1) до деформації розтягування (до 0,7%) у фазі – $(\text{W,Ti})\text{B}$. Розвиток розтягуючих деформацій в плівках кластерного типу може бути пояснене великим значенням для них коефіцієнта термічного розширення, обумовленого енергетично пересиченим станом границь. Це базується на експериментальних результатах, які показали значно вищу теплоємність і коефіцієнт термічного розширення наноматеріалів в порівнянні з масивними аналогами. Вважається, що в наноматеріалах велике значення (α) обумовлене тим, що границі зерен мають істотно вищий коефіцієнт термічного розширення, ніж кристаліти для границь зерен [136, 137].

Слід зазначити немонотонну зміну періоду c гексагональної ґратки твердого розчину $(\text{Ti,W})\text{B}_2$ залежно від співвідношення вольфрамових і титанових атомів в конденсаті, представлених на рисунку 4.9. Причиною появи трьох виражених ділянок на рисунку 4.9, скоріше за все є зміна ступеня іонності металевих атомів вольфраму і титану залежно від їх концентрації у фазах впровадження іонно-плазмових конденсатів з нанокристалічним розміром зерен. Дослідження фазового складу плівок, отриманих розпиленням спечених мішеней з фіксованими складом: 50 об. % W_2B_5 – 50 об. % TiB_2 , 77 об. % W_2B_5 – 23 об. % TiB_2 , 80 об. % W_2B_5 – 20 об. % TiB_2 , 90 об. % W_2B_5 – 10 об. % TiB_2 і 95 об. % W_2B_5 – 5 об. % TiB_2 показало, що при температурі конденсації, яка знаходиться в інтервалі 873 – 1223 К, незалежно від матеріалу підкладки (Si, ситал, тантал), що визначає фазовий склад плівки, є фаза твердого розчину $(\text{W,Ti})\text{B}_2$ з гексагональною ґраткою рисунку 4.10 та 4.11, де центральна частина, кремнієва підкладка, випромінювання Cu-K_α , 73 К (лінії чорного кольору), 1173 К (лінії червоного кольору).

Характерною особливістю для всіх розглянутих випадків є переважна орієнтація кристалітів з віссю $[0.0l]$, перпендикулярною площині зростання.

При відносно низькій температурі конденсації 600 – 700 К крім ліній текстур від площин типу (0.0*l*) твердого розчину для всіх концентрацій характерна поява дифракційних максимумів від сімейства площин типу (10.1) – другої осі текстури, але із значно більшою розорієнтацією. В той же час при температурах конденсації 1173 – 1223 К на місці широкого “гало” в інтервалі кутів 35–40°, з'являється яскраво виражена лінія, інтенсивність якої із зменшенням концентрації атомів титану в плівці посилюється. Ця лінія, а також її другий порядок віддзеркалення на 780 є лініями (111) і (222) фази (W,Ti)В з кубічною кристалічною ґраткою (структурний тип NaCl) (рис. 4.12). Слід зазначити, що в мішенях з відносно низьким вмістом атомів титану (80 об.%W₂B₅ – 20 об.%TiB₂, 95 об.%W₂B₅ – 5 об.%TiB₂), в яких спостерігається дія високого макронапруження, лінії (W,Ti)В-фази виявляються вже при конденсації 973 К. Наявність текстури в цій фазі пояснюється когерентним зв'язком її кристалітів при зародженні з переважно орієнтованими кристалітами (00.*l*) твердого розчину. Даний когерентний зв'язок існує, оскільки зародження (W,Ti)В-фази здійснюється в міжкристалітному проміжку, на основі атомної будови границі і прикордонних областей. Як вже наголошувалося, ці особливості не залежать від типу підкладки і є стійкими до високих температур відпалу (принаймні до 1353 К (рис. 4.13)).

Таким чином, отримані результати свідчать про те, що структурні особливості формування конденсатів визначаються конденсаційними процесами, на які не впливає тип матеріалу підкладки, а впливає лише її шорсткість [138]. В той же час конденсаційний характер зародкоутворення визначає зміна структурного стану плівок залежно від кута падіння плівкоутворюючих частинок, який визначається місцеположенням підкладки відносно осі мішені, що розпилюється. Як видно з рисунку 4.14 та 4.15, для плівок товщиною близько 3,7 мкм при віддаленні від центру (зразки 3 і 4) і збільшенні при цьому кута падіння плівкоутворюючих частинок спостерігається погіршення ступеня текстурованості (00.*l*) і зростання орієнтованих (10.1) кристалітів. Таким чином, розташування, перпендикулярне

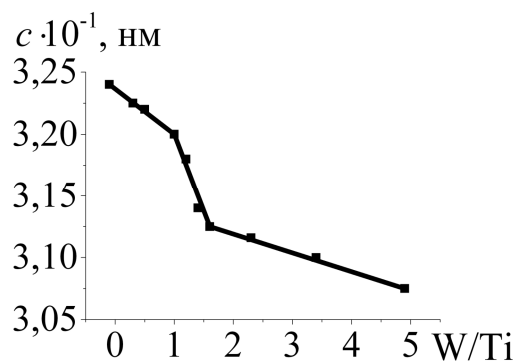
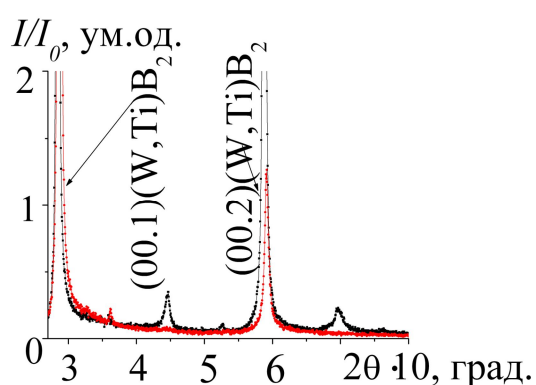
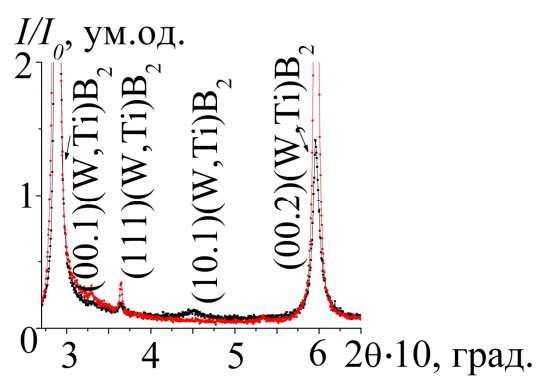


Рис. 4.9. Зміна періоду ґратки твердого розчину $(\text{Ti,W})\text{B}_2$ залежно від співвідношення атомів W і Ti в конденсаті

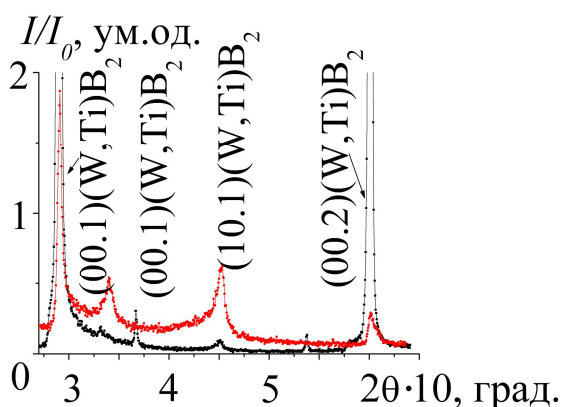


а

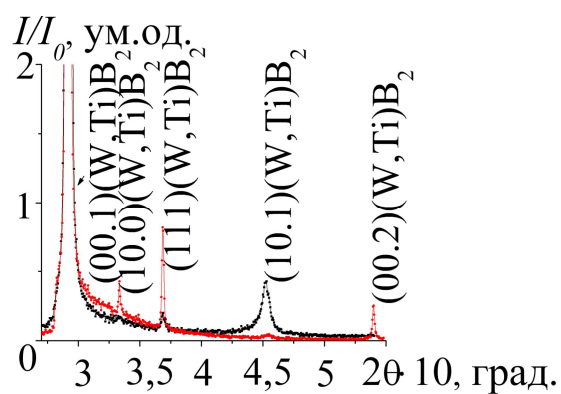


б

Рис. 4.10. Ділянки дифрактограм плівок, отриманих при різному складі спечених мішеней: 77 об. % W_2B_5 – 23 об. % TiB_2 (а), 80 об. % W_2B_5 – 20 об. % TiB_2 (б)



а



б

Рис. 4.11. Ділянки дифрактограм плівок, отриманих при різному складі спечених мішеней: 90 об. % W_2B_5 – 10 об. % TiB_2 (а); 50 об. % W_2B_5 – 50 об. % TiB_2 (б)

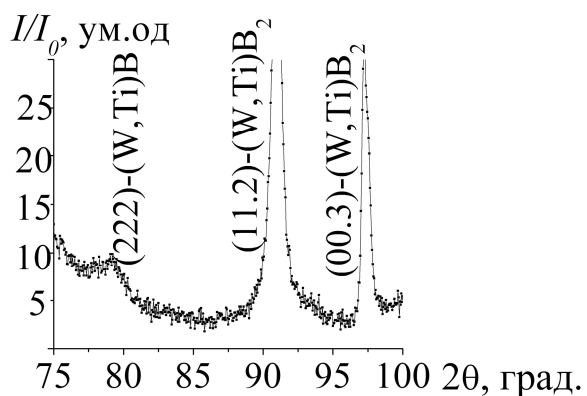


Рис. 4.13. Ділянки дифрактограм плівок з малим вмістом атомів титану, отриманих при $T_k = 973$ К (1) і після годинного відпалу до 1353 К (2)

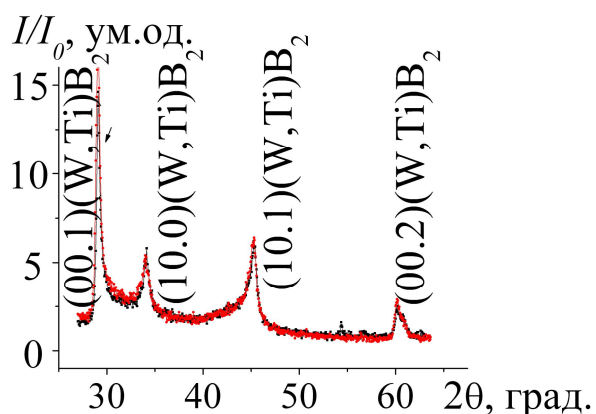


Рис. 4.12. Ділянка дифракційного спектру ліній від зразка, отриманого розпиленням мішені складу 95 об. % W_2B_5 – 5 об. % TiB_2 при температурі конденсації 973 К

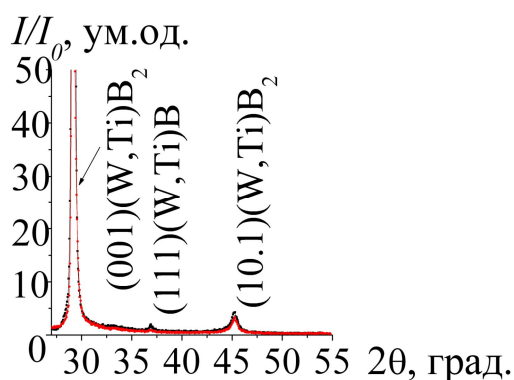


Рис. 4.14. Ділянки дифрактограм плівок, отриманих на ділянках в центральній частині, для плівки товщиною 3,7 мкм

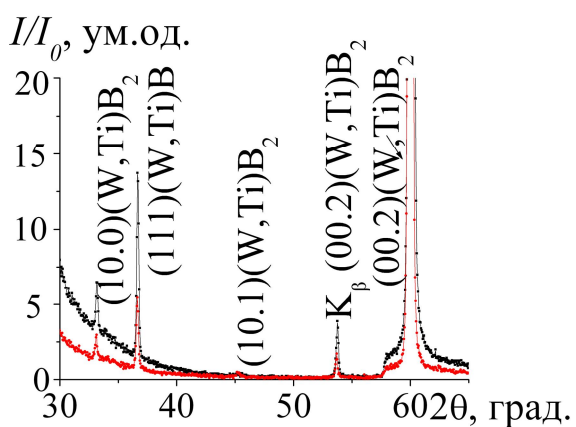


Рис. 4.15. Ділянки дифрактограм плівок, отриманих на ділянках в центральній частині, для плівки товщиною 2 мкм

пучку осаджених частинок, площини (00.1) ґратки твердого розчину при осадженні плівки зменшує радіаційну дію і є енергетично вигідним при малих кутах відхилення від нормалі пучка частинок, які осідають до поверхні. В той же час переважне зростання кристалітів з площиною (10.1), паралельній поверхні, мінімальне значення енергії при її розташуванні в результаті термічно-активованого переміщення адсорбованих атомів по поверхні. Також слід зазначити і встановлену відмінність в періодах ґратки $(W,Ti)B_2$ – фази в зразках із центральної частини і з периферії. Так, для зразків Si-3(центр) $c_{\perp} = 0,3072$ нм, $a_{\perp} = 0,307$ нм, тоді як на краях Si-5(край) $c_{\perp} = 0,307$ нм, $a_{\perp} = 0,304$ нм. Значне зменшення періоду a на краях може бути пов'язано із зменшенням відносного вмісту атомів бору в результаті збільшення його розпилення при збільшенні шляху потоку атомів до зразків, розташованих на краях. Характерною особливістю зразків, отриманих при температурі конденсації $T_k = 1023$ К із вмістом атомів титану меншим 20 ат.%, є поява рельєфу на поверхні зростання плівки. Із збільшенням товщини плівки рельєф посилюється. На крихкому кремнії рельєф був концентричними колами з центром, близьким до проекції на підкладці осі центру мішені. При цьому увігнутий характер вигину з боку плівки пластичнішої ситалової підкладки, свідчив про розвиток розтягуючої напруги. Для зразків складу 95 мас.% WB_2 – 5 мас.% TiB_2 , а також 96 мас.% WB_2 – 4 мас.% TiB_2 , отриманих при температурі конденсації більш 1023 К, зміна рельєфу була настільки помітною, що для них були проведені дослідження поверхні за допомогою цифрової камери.

На плівці, отриманій на кремнієвій підкладці, слідами розтріскування є концентричні кола. Це припускає розвиток в зразках, розташованих при конденсації в центральній частині підкладки, центральній частині підкладки, великих напружень стиснення при збереженні адгезії плівки до кремнієвої підкладки. У міру віддалення від центральної частини, спостерігається зменшення розтріскування, що свідчить про зменшення напружень. У плівці, отриманій на ситаловій підкладці не виявляється якої-небудь зміни морфології поверхні.

В цьому випадку спостерігається релаксація напружень, пов'язана з пластичними властивостями ситалу і його течією під впливом високих напружень, що розвивається у плівці, в прикордонній області в процесі конденсації.

Слід зазначити, що зменшення вмісту атомів титану в конденсаті до 14 ат.% і нижче, призводить до ослаблення адгезії системи “плівка – підкладка” і відділенню плівки. Куполоподібний вид відокремлених ділянок плівки відповідає розвитку стискаючих деформацій. Цей факт може бути пояснений, якщо врахувати, що кластерна аморфноподібна складова при цьому кристалізується у фазу $(W,Ti)B$ з відносним недоліком атомів по бору і розвитком в ній розтягуючих напружень.

Детальніший розгляд фазового складу і структури зразків із співвідношенням концентрації атомів W і Ti рівним $W/Ti=81/19$ ат.% (5 мас.% Ti) для яких характерний розвиток деформаційного рельєфу на поверхні показав, що при товщині 4 мкм і температурі конденсації 1073 К в центральній області з найбільшим порушенням суцільність поверхні, разом з сильною лінією (10.1) твердого розчину, спостерігається поява сателітної лінії (200) від $(W,Ti)B$ – фази з ґратками типу $NaCl$.

Період ґратки a для $(W,Ti)B$ – фази складав 0,426 нм, тоді як період ґратки для $(W,Ti)B_2$ – фази $a_{\perp}=0,3035$ нм, $c_{\perp}=0,3082$ нм ($\epsilon_a = -0,72\%$, $\epsilon_c = +1,1\%$). Значення мікродеформації і розміру ДКР залежали від товщини плівки: для товщини 1,5 мкм – $\epsilon_{(101)}=0,62\%$, $L_{(101)}=16,7$ нм; $\epsilon_{(00L)}=0,57\%$, $L_{(00l)}=30$ нм, а для товщини 4 мкм – $\epsilon_{(101)}=0,35\%$, $L_{(101)}=26,1$ нм; $\epsilon_{(00l)}=0,07\%$, $L_{(00l)}=53,1$ нм.

Для зразків такого ж складу, але отриманих при вищій температурі конденсації 1173 К також виявлялися лінії (200) $(W,Ti)B$ – фази. Значення періодів ґратки $(W,Ti)B_2$ – фази дещо зменшувалися до $a_{\perp}=0,3028$ нм, $c_{\perp}=0,3081$ нм, відповідно. Значніше зменшення періоду ґратки a_{\perp} , визначається відносним зменшенням концентрації атомів бору в зразках, отриманих при вищій температурі конденсації.

Ще однією характерною особливістю є відносне зменшення величини макродеформації в цих зразках: $\varepsilon_a = -0,32\%$, $\varepsilon_c = +0,78\%$. Крім того, шляхом багатократних похилих зйомок була виявлена неоднорідність деформації ґратки по глибині зразків яка міняється у напрямі площини зростання (а) від розтягуючої “+0,1%” в поверхневих шарах (до 15 нм) до тієї, що більше стискається, на глибині понад 50 нм. Причиною розвитку розтягуючої деформації в поверхневих шарах є збагачення поверхневих шарів газовою домішкою при конденсації [8, 125].

Для збільшення швидкості нанесення покриття відстань між магнетроном і підкладкою була зменшена до 40 мм. Це у свою чергу призвело до посилення неоднорідності структури зразків уздовж їх осі закріплення на підкладці.

Був проведений аналіз залежності ступеня досконалості текстури, яка характеризується шириною кривої гойдання (ω), від кута нахилу осі текстури (ψ) (кут між нормаллю до площини текстури і нормаллю до поверхні зростання зразка). Встановлено, що при віддаленні підкладок із зразками від центру утримувача зразків, відповідного центра мішені, кут нахилу осі текстури і досконалість текстури змінюються. Аналіз отриманих залежностей показав, що із збільшенням ψ ширина кривої гойдання різко збільшується, тобто досконалість текстури знижується. Зменшення концентрації атомів титану в плівці призводить до підвищення досконалості текстури. Графіки залежності ω (ψ) мають схожий характер у всьому інтервалі досліджуваних в роботі концентрацій атомів титану в металевій підґратці від 14 до 75 ат %.

Дослідження ступеня досконалості текстури по величині напівширини кривої гойдання для зразків, отриманих розпиленням спеченої мішені, показав, що із зменшенням вмісту атомів титану в плівці досконалість текстури (00.L) росте. В той же час, зроблена розгортка по температурі конденсації свідчить про збереження тенденції підвищення ступеня досконалості текстури із збільшенням температури конденсації для складів 50 об.% W_2B_5 – 50 об.% TiB_2 і 61 об.% W_2B_5 – 39 об.% TiB_2 і порушення такої залежності для зразків з

найменшою концентрацією атома титану (86 об.% W_2B_5 – 14 об.% TiB_2). Причиною деякого погіршення ступеня текстурованості з підвищенням температури конденсації є нестабільність структури сильно пересиченого атомами вольфраму твердого розчину, що призводить до їх часткового розпаду і збільшення блокової конденсації при високій температурі 1173 К.

Аналіз ступеня досконалості і кута нахилу осі текстури відносно нормалі до плівки для конденсатів, отриманих розпиленням складової мішені (W_2B_5 + порошок TiB_2) показав, що за характерними змінами можна виділити три концентраційні інтервали: 1-й інтервал – від найменшого отриманого в цій серії співвідношення атомів вольфраму і титану в плівці $62-38 \approx 1,6$ і до співвідношення $85-15 \approx 5,6$; 2-й інтервал – від співвідношення атомів вольфраму і титану в плівці $5,6$ до $92-8 \approx 11,5$ і 3-й інтервал – від $11,5$ до практично чистої плівки W_2B_5 з відносним вмістом атомів титану меншим ніж 1 ат.%. Для першого концентраційного інтервалу характерний двовіснотекстурований стан з осями $[0001]$ і нормаллю до площини (1011) , практично співпадаючими з нормаллю до площини зростання плівки. При цьому із збільшенням відносної концентрації атомів вольфраму спостерігається збільшення ступеня розорієнтації кристалітів з віссю текстури $[0001]$, що супроводжується збільшенням ширини кривою гойдання лінії (00.2) (рис. 4.16, а) і зменшенням ширини кривою гойдання дифракційної лінії від площини (101) . Відмічені зміни супроводжуються збільшенням кута нахилу осі текстури $[0001]$ (рис. 4.16, б). Для другої ділянки концентраційної залежності (ω) і (ρ) характерне формування тільки одновісної текстури $[10.1]$ в конденсатах з малим кутом (ρ) і відносно високою досконалістю. Характерними змінами на 3-й ділянці можна вважати значне пониження ступеня досконалості даної одновісної текстури і збільшення кута нахилу осі текстури [137].

Залежність величини мікрореформації і розміру областей когерентного розсіювання від ступеня досконалості текстури для близького елементного складу, вдалося отримати шляхом розміщення кремнієвих і ситалових підкладок в секторах, віддалених від осі магнетрона. Збільшення кута падіння

плівкоутворюючих частинок шляхом розташування підкладок на відстані до 50 мм відносно проекції на площину конденсації центру мішені, що розпилюється, призводить до розвороту осі текстури відносно нормалі до поверхні зростання, зменшення ступеня досконалості текстури (00.1) і появи другої переважної орієнтації (10.1). Збільшення ширини кривої гойдання дифракційних ліній від площин (00.1) супроводжувалося зменшенням середнього розміру кристалітів уздовж осі текстури і збільшенням мікродеформації.

Пониження ступеня досконалості текстури (00.1) корелювало з підвищенням досконалості текстури (10.1), збільшенням розміру уздовж нормалі до площини (10.1) і із зменшенням мікродеформації текстурованих кристалітів. На рисунку 4.17 наведена залежність величини мікродеформації у напрямі осей двухкомпонентно текстурованих кристалітів від ширини кривої гойдання для конденсатів постійного складу: 39 мол.%TiB₂ – 61 мол.%WB₂. Дві крапки, сполучені штриховою лінією на графіку, відповідають характеристикам двом текстурам в одному зразку. Наприклад, перша штрихова лінія (рис 4.14 компонентів) сполучає крапки, що належать двухкомпонентнотекстурованому зразку з різною шириною кривої гойдання 0,105 рад. і 0,32 рад. для дифракційних кривих від площин текстури типу (00.1) і (10.1) відповідно.

Таким чином, як видно з рисунку 4.17, в плівках з двокомпонентною текстурою і низькою досконалістю (ширина кривої гойдання $\omega \geq 0,3$ рад.) значення мікродеформації в нанокристалітах з різною віссю текстури мало відрізняються за величиною. Підвищення ступеня досконалості текстури призводить до зменшення залишкової мікродеформації орієнтованих кристалітів за рахунок зниження їх взаємного впливу. Для зразків з найменшим відносним вмістом атомів титану (14 ат.%), була проаналізована залежність розміру ДКР і мікродеформації від температури конденсації. Як видно з рисунку 4.18, збільшення температури конденсації від 700 до 1073 К, не змінюючи загального характеру залежності, призводить до значного збільшення за абсолютним значенням розміру ДКР і падінням величини

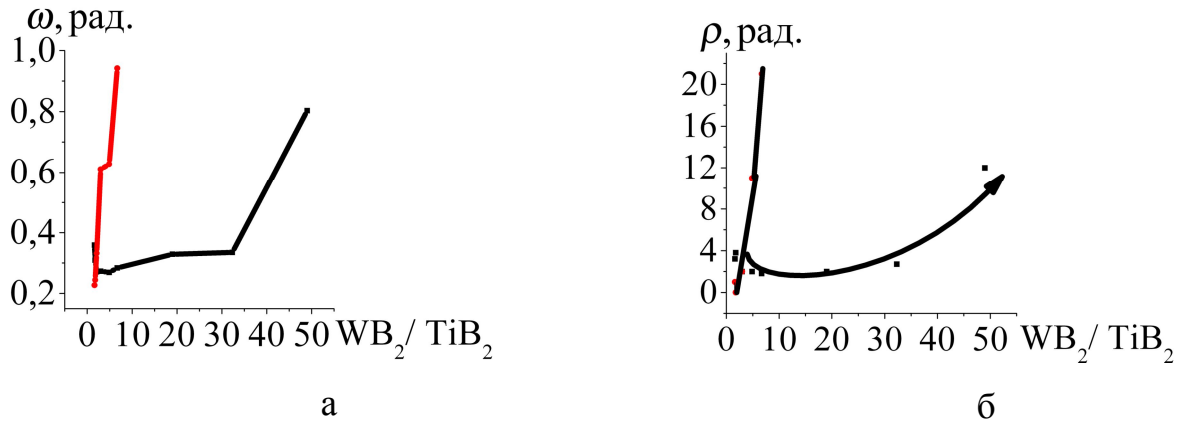


Рис. 4.16. Залежність ширини кривої гойдання (а) і величини кута між віссю текстури і нормаллю до плівки (б) від співвідношення атомів W і Ti в плівках

Рис. 4.17. Залежності величини мікродеформації в напрямках нормалей до площин текстури (00.1) (1) і (10.1) (2) від ширини кривої гойдання ($T_{\text{конд}} = 973$ K)

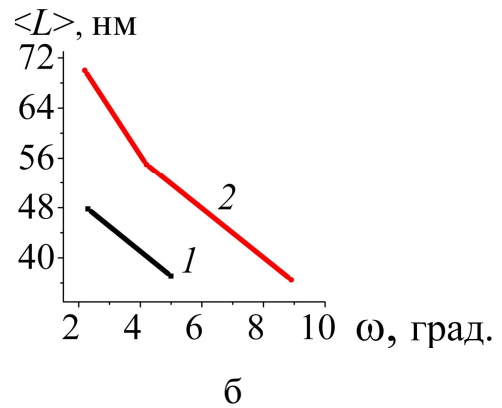
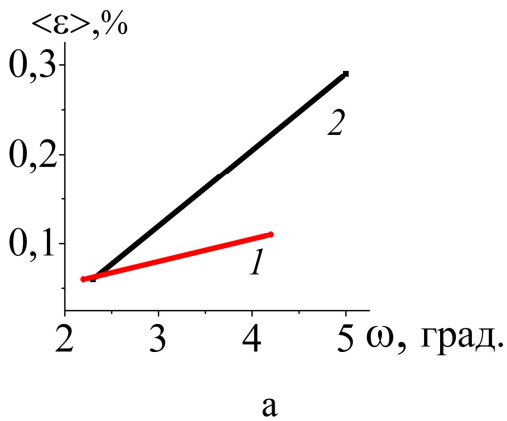
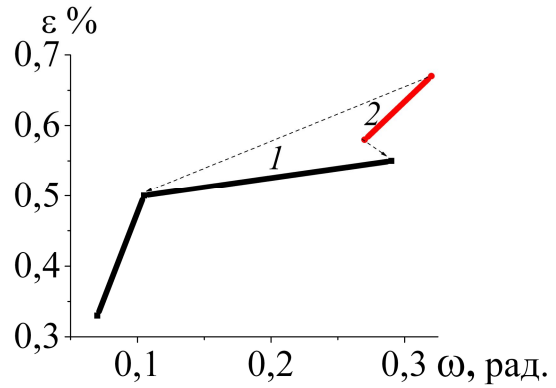


Рис. 4.18. Зміни величини мікродеформації та розміру ДКР для зразка із співвідношенням атомів W і Ti в плівці 6 1:1 при температурі конденсації (1 – 973 K, 2 – 1073 K)

мікродеформації [137, 138]. Було проаналізовано вплив складу мішені, що розпилювалася, і температури конденсації на субструктурні характеристики. У таблиці 4.1 наведені результати, отримані при розпилюванні спечених мішеней з різним вмістом атомів титану для температур конденсації 973, 1073, 1173 К. Узагальнюючи результати для зразків, розташованих в центрі при розпилюванні, слід виділити характерне зменшення величини мікродеформації і збільшення середнього розміру ДКР при підвищенні температури конденсації. Аналогічна залежність спостерігається і при зменшенні атомів титану в зразках, розташованих на відстані 20 мм від проекції осі мішені на підкладку, причому у фазі (W,Ti)В ефект виявляється більшою мірою. Слід зазначити, що подальший відпал, проведений для зразка з найменшим вмістом атомів титану ($T_k=1073$ К) до температури 1050 К привів до зменшення величини мікродеформації в напрямку [00.1] до 0,02%, при практично незмінній середній величині розміру ДКР – 70 нм. У зразках, розташованих на відстані 15 мм від центральної частини розпилення, відмічені ефекти зберігаються, проте за абсолютним значенням величина мікродеформації більша (порівняння йде по зразках з однієї серії за вмістом титану), а розмір ДКР – менше. Якщо проаналізувати зміну ширини кривій гойдання дифракційної лінії (10.1) в залежності від вмісту в розпилюючій спеченій мішені атомів титану, то при температурі конденсації 973 К простежується наступна закономірність: при зменшенні об'ємної концентрації TiV_2 -фази від 50% до 5% спостерігається зменшення ψ від 200° до 0° , а ω змінюється немонотонно, зменшуючись від 40° до 17° при об'ємній концентрації TiV_2 -фази 23 об.% і збільшуючись надалі до 21° при об'ємній концентрації TiV_2 -фази рівною 5 об.%.

Аналіз субструктурних характеристик (таб. 4.1, ** – (W,Ti)В- фаза, структурний тип NaCl) показав, що в порівнянні із зразками, отриманими з складених мішеней, відмінною особливістю конденсатів, отриманих розпиленням гарячеспресованих мішеней, є збереження текстури (00.1) з високою досконалістю кристалітів і низьким значенням величини мікродеформації (рис. 4.18) до значно нижчої відносної концентрації атомів

титану в конденсатах. Для зразків, отриманих з складених мішеней, тенденція збільшення ступеня досконалості і зменшення мікродеформації текстурованих (00.1) кристалітів із зменшенням концентрації атомів Ті в металевій підґратці зберігається.

Однак в цьому випадку при відносно високому вмісті атомів титану відбувається різке зменшення величини мікродеформації до 0,27% (рис. 4.19, крива 2). При подальшому пониженні відносної концентрації атомів титану в конденсаті відбувається зменшення середнього розміру кристалітів і зміна осі текстури.

На відміну від гарячеспресованих мішеней, в складених мішенях, при розпилюванні істотно відрізняється відстань їх складових W_2B_5 і TiB_2 до підкладки. У такому разі перемішування атомарних, іонних і кластерних плівкоутворюючих потоків відбувається безпосередньо в приповерхневій області конденсату. При цьому експериментально встановлено, що еволюція структури, яка полягає в послідовній зміні площин переважної орієнтації, зменшенні розмірів кристалітів фази пересиченого твердого розчину $(Ti,W)B_2$ і переході до структурно неврегульованого стану відбувається при відносно високої концентрації атомів титану в конденсатах в порівнянні із зразками, отриманими при розпилюванні гарячеспресованих мішеней [8, 128]. Найбільш вірогідною причиною відмінності, яка спостерігається в структуроутвореннях плівок, отриманих при розпилюванні гарячеспресованих і складених мішеней, є високий питомий внесок кластерів у складі розпорошеної речовини і їх визначальний вплив на стадії зародкоутворення при конденсації. Про високий питомий внесок кластерної складової свідчать і дані по зміні фону при рентгендіфрактометричних дослідженнях.

На рисунку 4.20 та 4.21 наведені характерні залежності, зняті в трьох різних фонових крапках для уникнення впливу хвостів дифракційних ліній, а також узагальнена залежність, побудована за середніми значеннями. Як видно з даного графіка загальний характер залежності властивий в рівній мірі всім трьом вибраним інтервалам для дослідження фону, що виключає вплив на

Таблиця 4.1

Дані характеристик субструктури залежно від складу мішені і температури конденсації, а також положення зразка на підкладці (Si-3 центр ($L=0$ мм))

Склад	Температура конденсації, К	Si-3 центр ($L=0$ мм)					
		(00.L)		(10.1)		(111)**	
		$\varepsilon, \%$	$L, \text{нм}$	$\varepsilon, \%$	$L, \text{нм}$	$\varepsilon, \%$	$L, \text{нм}$
50 об.% WB_2 - 50 об.% TiB_2	973	0,99	25	-	-	-	-
	1173	0,49	80	-	-	-	-
61 об.% WB_2 - 39 об.% TiB_2	973	0,34	43	-	-	-	-
	1173	0,20	60	-	-	0,34	150
86 об.% WB_2 - 14 об.% TiB_2	973	0,06	47	-	-	-	-
	1173	0,06	200	-	-	0,05	250

Таблиця 4.2

Дані характеристик субструктури залежно від складу мішені і температури конденсації, а також положення зразка на підкладці (Si-5 край ($L=20$ мм))

СКЛАД	Температура конденсації, К	Si-5 край ($L=20$ мм)					
		(00.L)		(10.1)		(111)**	
		$\varepsilon, \%$	$L, \text{нм}$	$\varepsilon, \%$	$L, \text{нм}$	$\varepsilon, \%$	$L, \text{нм}$
61 об.% WB_2 – 39 об. % TiB_2	973	0,48	25	0,63	21	-	-
	1173	0,32	66	-	-	-	-
86 об.% WB_2 – 14 об. % TiB_2	973	0,29	37	0,8	11	-	-
	1173	0,10	62	-	-	-	-

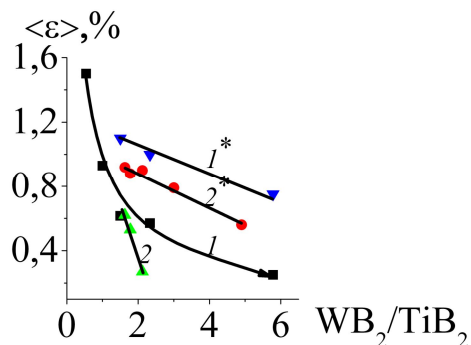


Рис. 4.19. Залежність величини мікродформації від складу мішені: $(\text{Ti,W})\text{B}_2$ фаза, текстура (00.l) (1) і (10.1) (1*) (розпилення гарячеспресованої мішені); $(\text{Ti,W})\text{B}_2$ фаза, текстура (00.l) (2) і (10.1) (2*) (розпилення складової мішені)

його поведінку структурних ліній. Зіставлення трьох виділених концентраційних інтервалів, отриманих при аналізі концентраційної залежності (ω) і (ρ) показує, що ділянка 1, пов'язана з розвитком двовісної текстури дробленням кристалітів і їх розорієнтацією, призводить до збільшення фону, тобто питомому внеску в відображуваний об'єм малих структурнорозорієнтованих утворень. Зіставлення з даними структурного аналізу показує, що при цьому відбувається розорієнтація і диспергування текстурованих у напрямі (101) кристалітів твердого розчину $(\text{Ti,W})\text{B}_2$ і формування на міжкристалітних межах іншої фази $\beta\text{-WB}$ з орторомбічною ґраткою або $(\text{W,Ti})\text{B}$ з ґратками типу NaCl [139].

Для механічних випробувань тонких плівок потрібні методи, що характеризуються високою локальністю, наприклад, випробування на мікротвердість. Щоб уникнути впливу підкладки на результати випробувань необхідно, щоб глибина відбитку була хоч вдесятеро менша товщини плівки. Такі дослідження стають можливими при використанні способу наноіндентування з визначенням твердості по глибині відбитку, а модуля пружності по кривим навантаження і розвантаження індентора.

Для дослідження впливу структурного стану і концентрації TiB_2 на механічні характеристики були досліджені плівки, отримані при $T_{\kappa}=973$ К (найбільші значення E) при розпилюванні складової мішені.

З проаналізованих досліджень випливає, що при зменшенні концентрації Ti в зразках і збереженні однаковими решти всіх технологічних параметрів при конденсації, спостерігається різке зменшення E і H плівок. Зіставлення із структурним станом цих зразків показує, що різке зменшення модуля E корелює із зникненням волокнистої текстури $(00L)$, зменшенням розмірів кристалітів і розвитком розтягуючої макронапруги в плівках.

Відомо, що незначна пористість матеріалу може призводити до істотного зменшення модуля пружності. В зв'язку з цим, набуті низькі значення модуля пружності можуть бути пов'язані із зниженою щільністю покриттів унаслідок високої об'ємної частки дефектів і об'ємної пористості некогерентних границь

розділу. Для оцінки внеску пористості в зміну E можна навести наявні дані для карбідів з кристалічною граткою структурного типу NaCl. Так наявність 20 об.% пор в ZRC призвело до зменшення модуля пружності від 483 до 285 ГПа тобто на 41%.

Якщо оцінити вплив температури, тобто амплітуди зсуву атомів у вузлах кристалічної гратки, яка, як відомо, в наноструктурних матеріалах значно перевищує значення для матеріалів в масивному стані, то для того ж ZRC підвищення температури від 700 К до 2300 К призводить до зменшення модуля на 22%. Так в карбіді титану зменшення вмісту вуглецю від стехіометричного співвідношення TiC до TiC_{0.75} супроводжується зменшенням значення модуля E на 15%, а при співвідношенні TiC_{0.58} – зменшенням на 22%.

4.2. Фазовий склад та структура плівок, отриманих тріодним розпиленням мішені квазібінарної системи W-Ti-W

Відмінність тріодного методу розпилення від іонно-плазмового методу магнетронного розпилення полягає в рівномірності поверхні розпилення мішені і відсутності істотного порушення планарності мішені, що розпилюється. Тому при формуванні текстури в конденсованих плівках кут нахилу осі текстури від нормалі до плівки не перевищував 2–3° [140]. Аналіз фазового складу плівок показав, що окрім характерного для іонно-плазмових магнетронних конденсатів пересиченого твердого розчину (Ti, W)B₂ з гексагональною кристалічною граткою типу AlB₂ при низьких значеннях струму (100 мА) і швидкості конденсації (0,11 нм/с) формувалися конденсати твердого розчину (Ti,W)B з кубічною кристалічною граткою типу NaCl. Причому конденсати були практично монофазні, тобто на дифрактограмах крім характерних для кубічних граток типу NaCl дифракційних ліній від площин (111), (200), (220), (311), (222) інших ліній не спостерігалось. Однією з основних причин формування метастабільної кубічної структури є ефективне захоплення газових атомів (O, N) робочої атмосфери при низькій швидкості конденсації і формування

фази складного складу типу $(W,Ti)B_{1(x+y)}O_xN_y$). Зіставлення елементного складу конденсатів, показало, що в зразках при струмі розпилення 100 мА і низьких швидкостях конденсації, при яких формувалася фаза з ґратками типу NaCl, відносний зміст атомів титану менший, ніж в конденсатах, отриманих при великому струмі розпилення і швидкості конденсації. Причому із збільшенням $U_{роз}$ ця тенденція посилюється (1 кВ– $W/Ti=70,6-29,4$; 2,2 кВ– $W/Ti=73-27$; 3,2 кВ– $W/Ti=75-25$). Елементний склад конденсатів, що складаються з фази пересиченого твердого розчину з гексагональною кристалічною ґраткою, отримані при більшій швидкості осадження (0,2 нм/с) також виявив тенденцію до збільшення співвідношення W/Ti при збільшенні розпилюючого потенціалу (600 В – $W/Ti=65,7-34,3$; 1,6 кВ– $W/Ti=68-32$; 3,2 кВ– $W/Ti=68,8-31,2$, наведено зіставлення атомних відсотків в металевій підґратці).

Як показав порівняльний аналіз дифракційних картин (рис. 4.22), із збільшенням потенціалу розпилення відбувається зміна переважаючої орієнтації кристалітів. При збільшенні енергії бомбардуючих частинок від $U_{роз}=2,2$ кВ до вищих значень потенціалу розпилення $U_{роз}=32$ кВ відбувається переорієнтація кристалітів від переважного напрямку [111] до напрямку [001]. Крім того слід зазначити зсув дифракційних ліній у бік більших кутів із збільшенням $U_{роз}$, що відповідає зменшенню періоду ґратки від 0,426 до 0,4235 нм. На рисунку 4.23 наведено спектр дифракційних ліній для $(W,Ti)B_2$ фази, отриманий при струмі конденсації 100 мА і потенціалі розпилення 2,2 кВ, а на рисунку 4.24 наведено спектр, отриманий для потенціалу розпилення 3,2 кВ. Як видно з рисунку при цій енергії з'являється характерне «гало» в інтервалі кутів $37-39^\circ$. Причину формування паралельно поверхні зростання переважної орієнтації (001) в ґратках типу NaCl із збільшенням енергії бомбардуючих частинок можна пояснити таким чином. Частинки, що бомбардують поверхню зростання плівок, з одного боку підвищують рухливість атомів на поверхні, а з іншого – створюють у поверхневому шарі радіаційні дефекти. За певних умов останні приводять до орієнтованого

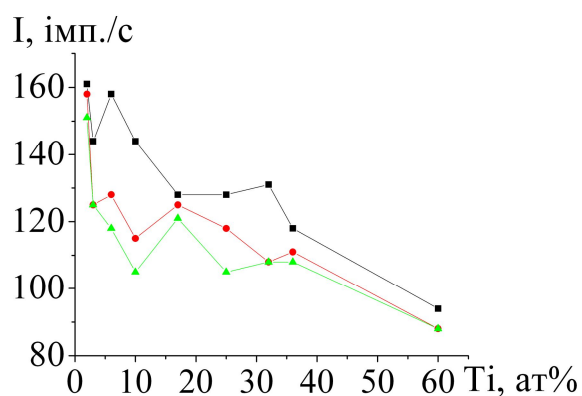


Рис. 4.20. Залежність інтенсивності фону для трьох різних крапок від співвідношення атомів вольфраму і титану зростанням досконалості текстури (101) твердого розчину

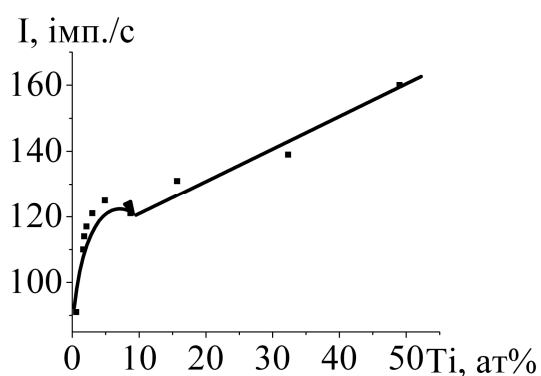
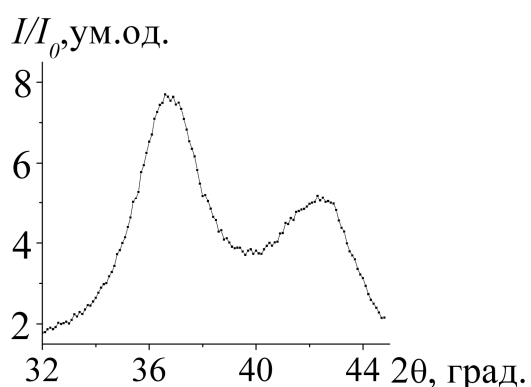
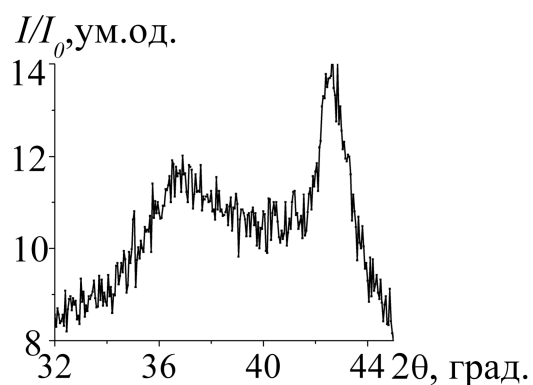


Рис. 4.21. Залежність середнього значення від співвідношення атомів Ti та W



а



б

Рис. 4.22. Ділянки дифрактограм від плівкових зразків, отриманих тріодним розпиленням: $U_{роз} = 2,2$ кВ (а), $U_{роз} = 2,8$ кВ (б)

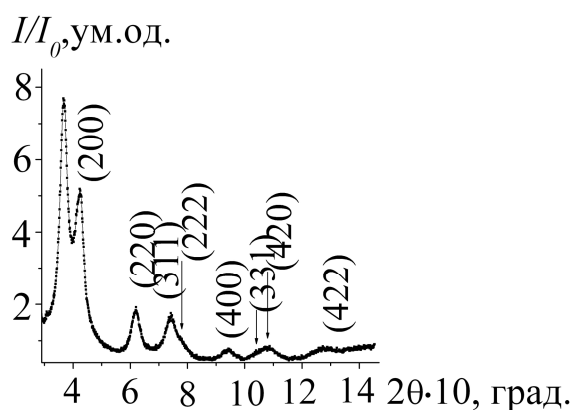


Рис. 4.23. Спектр дифракційних ліній виявленою новою для системи $(W,Ti)B_2$ фазою

зростання кристалітів плівки з розташуванням щільноупакованих площин по відношенню до пучка заряджених частинок, що допускає максимально глибоке каналювання. На переважну орієнтацію кристала, що росте, впливають поверхнева енергія кристала, енергія деформації і кінетичний чинник [127, 128]. Значний вплив кінетичного чинника характерний для великих енергій частинок і високого ступеня іонізації як, наприклад, при використанні потенціалу зсуву в діодних схемах або високого потенціалу в тріодних схемах розпилення.

При високій енергії іонів, паралельно падаючому пучку формується текстура, вісь якої відповідає найбільш відкритому напрямку для каналювання, $(W, Ti)B_2$ з гексагональною кристалічною ґраткою.

Мінімальне значення вільної енергії кристала, що формується визначається не тільки розташуванням атомів на поверхні, що росте, але і ступенем радіаційних пошкоджень ґратки. Дослідження макродеформованого стану плівок з кубічними ґратками показало, що в конденсатах розвиваються розтягуючі макронапруження, які призводить до розвитку макродеформації розтягування кристалічної ґратки величиною порядку 0,8 – 1%. Розвиток таких деформацій супроводжується руйнуванням конденсатів з подальшим їх відділенням від підкладки. При збільшенні струму і відповідно швидкості конденсації в плівках спостерігається формування однофазного стану: пересичений твердий розчин різної енергії розпилення показало, що збільшення потенціалу розпилення від 600 В до 3,2 кВ призводить до розвитку текстури з переважною орієнтацією осі текстури $[000l]$ перпендикулярно до площини поверхні плівки. Розділення експериментальних дифракційних профілів на складові лінії, з використанням в якості апроксимуючої функції функції Гауса і квадратичної Коші показало, що на дифрактограмах від зразків, отриманих при $U_{роз}=600-1400$ В, спостерігається “гало” з положенням максимуму відповідним $d=0,231$ нм (рис. 4.25). Таке значення є характерним для кластерної і аморфноподобної структури фаз впровадження на основі вольфраму. Із збільшенням енергії розпилення, частка кластерної складової в загальному

об'ємі конденсатів зменшується, що призводить до зменшення інтенсивності характерного “гало” (рис. 4.26 та рис. 4.27). Одночасно із зменшенням інтенсивності дифракційних ліній від кластерної складової плівок, спостерігається поява вузьких ліній від кубічної кристалічної ґратки типу NaCl. Посилення ступеня текстурованості кристалітів твердого розчину з переважною орієнтацією (001), супроводжується і формуванням переважної орієнтації (111) в ґратках (W,Ti)B – типу NaCl. Причиною такого ефекту може бути епітаксія зростання при формуванні (W,Ti)B-фази, яка характерна при зародженні фази на границі зерен твердого розчину (W,Ti)B₂ [127]. Наведений в роботі аналіз досконалості текстури (001) твердого розчину (Ti,W)B₂ з гексагональними ґратками по зміні напівширини кривої гойдання лінії (002) показав (рис. 4.28), що якісний стрибок при залежності спостерігається в інтервалі $U_{роз}=1,4-1,5$ кВ.

Саме для цього інтервалу енергій характерний перехід кластерної складової в біструктуровану кристалічну. Дослідження макронапруженого стану в зразку, отриманому при найменшому $U_{роз} \sim 600$ В, показало, що в покритті, яке формується, спостерігається анізотрія деформації з розвитком стискаючої деформації уздовж осі (с) і розтягуюча – вздовж (а). При цьому за абсолютним значенням розтягуюча деформація досягає величини 0,9%, а стискаюча деформація – величини – 1,6%. Аналіз субструктурних характеристик, проведений методом апроксимації форми профілю рентгендифракційної лінії функціями “Коші 1,5” для 2-х порядків віддзеркалень ліній текстур типу (001) для (W,Ti)B₂ і (111) для (W,Ti)B з кубічними ґратками показав, що розмір кристалітів у напрямі осі текстури [001] в гексагональній (W,Ti)B₂ фазі перевищує 50 нм, а величина мікродеформації $\varepsilon \approx 0,62\%$, тоді як в (W,Ti)B фазі з кубічними ґратками розмір кристалітів значно менше $L_N \approx 123$ нм, а величина мікродеформації близька до нуля.

У таблиці 4.3 наведені результати наноіндентування плівок з кубічною і гексагональною ґратками. Провівши аналіз даних, видно, що спостерігається принципова відмінність механічних характеристик плівок, які складаються з

Рис. 4.24. Спектр дифракційних ліній виявлених новою для цієї системи (W,Ti)B₂ фази, отриманий при потенціалі розпилення 3,2 кВ

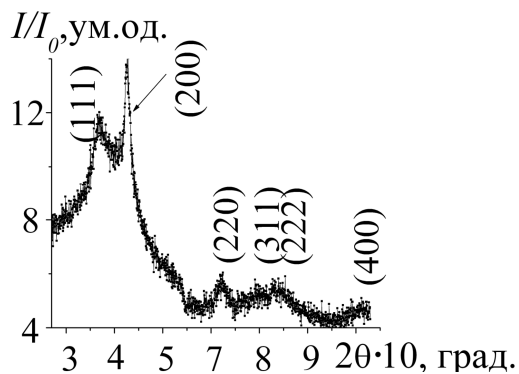
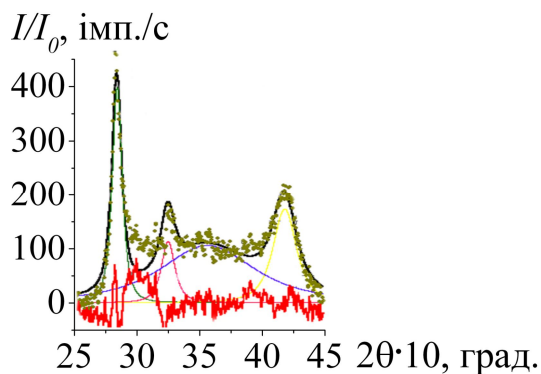


Рис. 4.25. Розділення експериментальних дифракційних профілів на лінії, складової, отриманих при $U_{роз} = 600 - 1400$ В

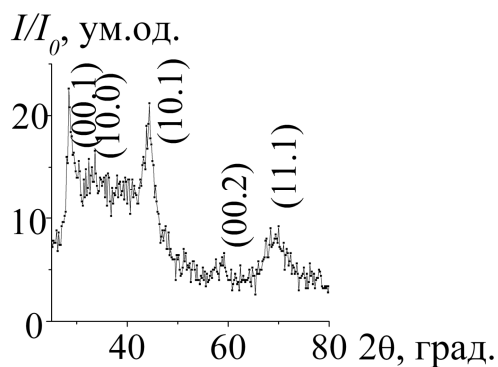


Рис. 4.27. Ділянки дифрактограм від плівкових зразків, отриманих тріодним розпиленням: $U_{роз} = 1,4$ кВ

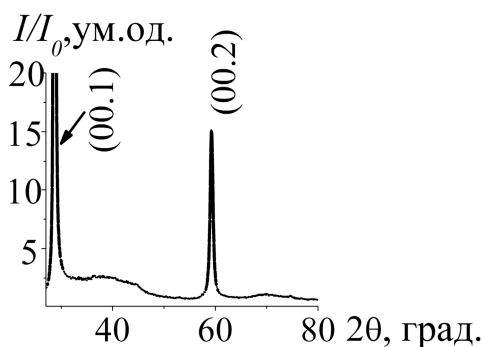
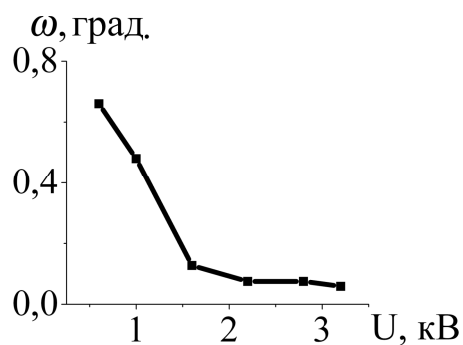


Рис. 4.28. Залежність досконалості текстури, від величини розпилюючого потенціалу (U) при тріодній схемі конденсації (70 мол.%W₂B₅ – 30 мол.%ТіВ₂)



фази $(W,Ti)B_2$ з гексагональною структурою і стискуючою напругою і фази $(W,Ti)B$ з кубічними ґратками і растягуючою напругою.

Таблиця 4.3

Дані наноіндентування іонно-плазмових плівок з кубічною та гексагональною кристалічною кристалічною ґраткою при навантаженні 10 мН

$(W,Ti) B$, решетка типа NaCl	D , нм	L , мН	$C.D$, нм	E , ГПа	H , ГПа
$U=1$ кВ, $I=100$ мА	176,2	10,0	130,4	194	15,6
$U= 2.2$ кВ, $I=100$ мА	190,9	10	140,5	162	13,9
$(W,Ti) B_2$, гексагональная ґратка					
$U=600$ В, $I=250$ мА	134,3	10,0	90,8	291	27,3
$U=1,6$ кВ, $I=220$ мА	118,7	10,0	78,5	373	34,1

Модуль пружності і твердість плівок з кубічними ґратами значно нижче відповідних величин для плівок з гексагональними ґратками. Вплив величини розпилюючого потенціалу позначається більшою мірою на зміни твердості покриттів (30% змін) і у меншій мірі на модуль пружності (10% змін). Якщо розглянути окремо вплив текстури на механічні характеристики для матеріалів з кубічною і гексагональною ґратками, то видно, що наявність текстури (200) в матеріалах з кубічною структурою призводить до збільшення твердості і модуля пружності в порівнянні з механічними властивостями плівки з переважною орієнтацією кристалітів (111).

Крім вищих значень в зразках, отриманих розпиленням по тріодній схемі, також спостерігається збільшення твердості і модуля пружності із збільшенням енергії розпилення і, відповідно, середній енергії конденсованих частинок. При цьому найбільший вплив ширина кривої гойдання, тобто ступені досконалості текстури спричиняє на нанотвердість плівки.

При обговоренні результатів такого істотного зниження модуля пружності в порівнянні з масивним станом ($E \approx 400$ ГПа), слід врахувати збільшення питомої щільності міжкристалітних границь, пов'язани із зменшенням розміру кристалітів до нанометрової величини і ослаблення зв'язку “метал-бор” при зменшенні концентрації атомів титану в плівці. Проте за всіма наявними в літературі даними, такі зміни не повинні призводити до зменшення величини модуля більш ніж на 20%. Тому тільки цими причинами не можна пояснити спостережуване зниження модуля пружності. Для пояснення спостережуваного ефекту слід врахувати, що при зменшенні розміру зерен до нанометрового діапазону змінюється не тільки об'ємна частка атомів в межах, але і збільшується надмірна енергія системи, що властиво нерівноважним границям. Тобто, для пояснення таких незвичайних пружних властивостей наноматеріалів слід враховувати, що вони обумовлені не тільки малим розміром і відповідно більшою протяжністю границь, але і станом самих границь. Таким чином, підвищена енергія границь супроводжується збільшенням амплітуди коливань атомів у вузлах ґратки і сприяє “пластифікації” матеріалу.

Оцінка впливу стану границь в наноматеріалах на їх пружність, проведена в роботі, показала, що для границь товщиною 1 нм модуль пружності E може бути в 6 разів менший значення для масивного стану, а відносне зменшення модуля зрушення G може досягати 8 разів. Таким чином, вдалося отримати нанокристалічні матеріали, що володіють, як встановлено, високим комплексом механічних властивостей, зокрема пластичністю. Це пов'язано з наступними причинами. При ультрамалих зернах потрібні стики зерен можуть розглядатися як дисклінації. По своїй структурі потрібні стики зерен є паракристаллами, зануреними в середу з випадковою упаковкою атомів (конгломератні структури на мезорівні). Таким чином на макрорівні дрібнозерниста структура складається з мікрочисталив, оточених конгломератною структурою. Аналізуючи отримані результати по щільності в зіставленні з механічними характеристиками слід врахувати той факт, що при

дослідженні щільності інформативний шар для матеріалів з щільністю $\beta \sim 10 \text{ г/см}^3$ при куті падіння $\theta \leq 0,50$ складає менше 25 нм, що співрозмірно з розмірами кристалітів. В той же час глибина інформативного шару при наноіндентуванні перевищує 120 нм.

Таким чином, при стовбуровому зростанні зерен, характерним для текстурованих плівок з формуванням анізотрично витягнутих уздовж пучка осаджуючих частинок кристалітів, розміром понад 100 нм, цілком допустима наявність в поверхневому шарі потрійних стиків кристалітів з вільним об'ємом (або газонаповнених порожнин), що ростуть, наявність яких спотворюють реальну картину щільності, характерну для об'єму кристалітів і плівки в цілому. На відміну від інтегрального методу при визначенні щільності, метод наноіндентированим є локальним з більшої глибини інформативного шару. В цьому випадку отримані результати більш відповідають реальному стану і характеристикам іонно-плазмових конденсатів квазібінарної системи $W_2B_5 - TiB_2$.

4.2.1. Малокутове рентгенівське дослідження твердого розчину квазібінарної системи $TiB_2-W_2B_5$

Особливістю малокутового розсіювання від плівок квазібінарної боридної системи виявилася поява характерного піка на малих кутах, пов'язаного з упорядкуванням. Поява такого піка характерно для процесу концентраційного впорядкування, зокрема, упорядкування при спінодальному розпаді [141].

Стабілізація розчину в дорозпадному стані стає можливою в іонно-плазмових конденсатах через високі швидкості переохолодження, властивих для цього методу одержання покриттів (понад 10^6 град./с). При звичайних швидкостях загартування (100^0 град./с) розпад може відбуватися вже в процесі охолодження.

Досліджувані зразки зручно було розділити на дві групи:

1) зразки на різних підкладках й отримані при різних температурах конденсації й наступного відпалу (різного за температурою й тривалостю);

2) зразки, отримані при різному співвідношенні складових компонентів (вплив як самого складу, так і наступного відпалу).

Якщо об'єднати першу групу зразків залежно від типу підкладки, то вийде кілька серій:

- покриття, нанесені на берилій, товщиною 20 мкм. Берилій являє собою підкладку з малою щільністю, але відносно високими пружними характеристиками;

- покриття, нанесені на слюду й згодом відділені й «виловлені» на лавсанову основу;

- дві серії зразків, нанесені на відносно пластичні підкладки з алюмінію (магнетронний метод) і міді (тріодний метод). В останньому випадку (тріодний метод) використання алюмінієвої підкладки виявилось неможливим через підвищення температури конденсації вище 932 К при нанесенні з розпиляючим потенціалом понад 3 кВ.

Спочатку розглянемо покриття, отримані магнетронним розпиленням на підкладці з берилію. Умови конденсації в цьому випадку були наступними: температура конденсації 573 К, 973 К і 1173 К, в якості мішені використовувалася спечена кераміка складу 90 мас.%W₂B₅ – 10 мас.%TiB₂.

Для зразка, отриманого при $T_{\text{конд}}=573$ К, спостерігалася поява піка корельованого розсіювання при значенні вектора розсіювання $s=1,3$ нм⁻¹. Зі збільшенням температури конденсації до 973 К спостерігається зсув піка у бік менших значень вектора розсіювання s (відповідно, більших значень періоду впорядкування d) до величини $\sim 0,8$ нм⁻¹. Зовсім інший вигляд залежності спостерігається при підвищенні температури конденсації до 1173 К. У цьому випадку відбувається майже повне зникнення кореляційного піка через його

зсув у бік малих значень s ($s = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$).

Вид кривої розсіювання при цьому стає близьким до кривої, характерної для розсіювання матеріалом з різкими границями, і описуваний апроксимацією Гін'є з s^{-4} .

Якщо використати модель, за якою положення максимуму на кореляційному піку відповідає концентраційній довжині хвилі при розшаруванні (хвильовий вектор розсіювання s і концентраційний вектор β пов'язані: $s = \beta/2\pi$, а довжина хвилі впорядкування $\lambda_g = d = 2\pi/s$), то одержимо наступне значення довжини хвилі $\lambda_g = 4,83$ нм й $\lambda_g = 7,85$ нм відповідно при $T_k = 573$ К и 973 К и більше 10 нм при $T_k = 1173$ К. Відзначимо, що в останньому випадку відпал при меншій температурі призводить до формування явно вираженого впорядкування, але з більшою довжиною концентраційної довжини хвилі $\approx 10,5$ нм (рис. 4. 29 (місце появи кореляційного піка вказано стрілкою)). Такий ефект свідчить про те, що кореляційне впорядкування нано- або кластерних структурних елементів є енергетично вигідним процесом, що призводить до зменшення вільної енергії системи [142, 144].

Аналогічний процес упорядкування з великою довжиною концентраційної хвилі спостерігається й у випадку відпалу покриттів, отриманих для ряду температур. Так, відпал при 873 і 973 К покриттів, отриманих при температурі конденсації $T_k = 573$ К, також показав характерне збільшення концентраційної довжини хвилі при температурі відпалу 873 К і утворення цілого спектра хвиль ("область упорядкування") з великою концентраційною довжиною при температурі відпалу 973 К (рис. 4. 30).

Другу серію зразків являли собою відділені від вихідної слюдяної підкладки покриття, на тонкій лавсановій основі. Криві малокутового розсіювання, отримані від таких плівок, показують характерний хід залежностей (у порівнянні з підкладкою з берилія) (рис. 4.31 (Температура конденсації 573 К (а) і 873 К (б))). Кореляційний пік з'являється в інтервалі температур 353 – 823 К. Пік у цьому інтервалі температур залишається на практично незмінному положенні при зміні кута падіння пучка від -30 до $+30^\circ$,

що свідчить про об'ємний характер концентраційного впорядкування. Слід зазначити, що поява переважної орієнтації кристалітів (текстури) з віссю $[00.1]$ перпендикулярній до підкладки призводить до переходу від об'ємного впорядкування до одномірного, що проявляється в зникненні кореляційного піка на похилих залежностях інтенсивності розсіювання (рис. 4. 32). При цьому поява переважного орієнтаційного чинника при формуванні кристалітів із плівкоутворювальних потоків призводить не тільки до втрати об'ємного впорядкування й формування більш енергетично вигідного при дії деформації стиску – одномірного впорядкування, але й до зменшення загального числа впорядкованих структурних одиниць. Останнє свідчить про те, що макроупорядкування, яке спостерігається – властиве низькорозмірним утворенням, що зберігаються в текстурованих бездоганних плівках в якості міжкристалітних проміжків. При магнетронному методі отримання покриттів на третій серії підкладок пластичних з алюмінію – у випадку коли через пластичну течію в області контакту покриття з підкладкою відбувалася релаксація напруження уже в процесі конденсації, спостерігалось зниження критичної температури концентраційного розшарування, що йде з утворенням просторово впорядкованої (модульованої) структури. У цьому випадку як показано на рисунку 4. 33 розпад протікає при температурах нижче 673 К. Відсутності впорядкування при температурах вище 673 К також сприяє формування досить бездоганної текстури в покриттях при їхньому нанесенні на алюмінієву основу. Похилі зйомки покриттів, отриманих при різній температурі конденсації показали наявність загальних закономірностей [143, 144].

При нанесенні на найбільш пружну – берилієву підкладку, що дозволяло зберегти досить високу деформацію стиску в покритті, об'ємне кореляційне впорядкування наноструктурних утворень зберігалось практично до температури 973 К. Порівняння кривих малокутового й більшекутового розсіювання показують, що при низькій температурі конденсації (до 673 К), коли відбувається формування кластерної структури, спостерігається добре

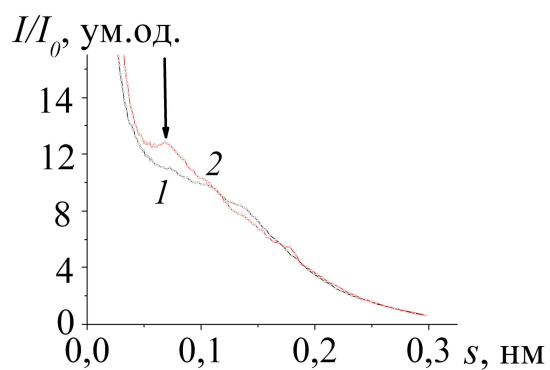


Рис.4.29. Вплив відпалу на процес упорядкування у покриттях, (95% W_2B_5 – 5% TiB_2 на берилії 1173 К вихідний (1), вихідний + відпал 873 К (2)) при високій температурі конденсації 1173 К

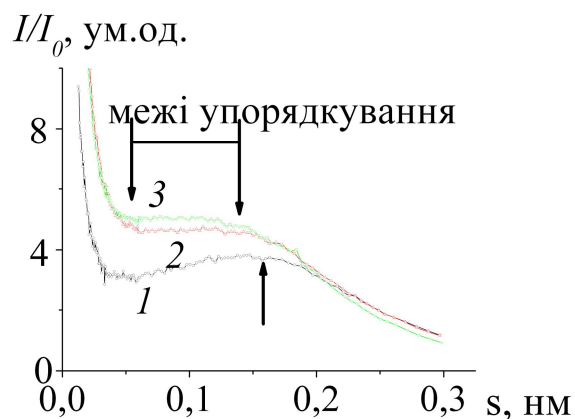
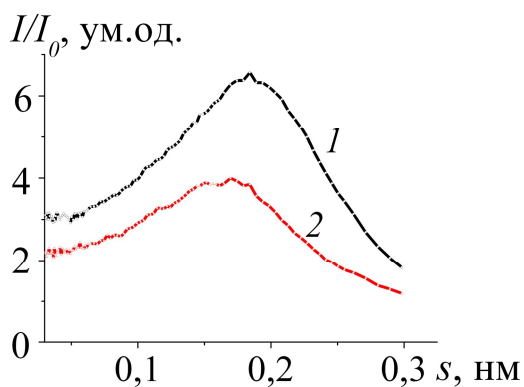
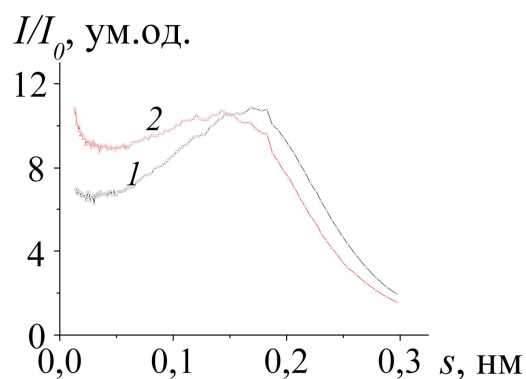


Рис. 4.30. Вплив відпалу при температурах 873 К (2) і 973 К (3) на утворення області впорядкування в покриттях, нанесених при низькій температурі конденсації $T_k = 573$ К (вихідний стан (1))



а



б

Рис. 4.31. Малокутові криві, отримані від відділеної плівки при нормальному падінні пучка (1) і куті нахилу пучка $+30^\circ$ (2).

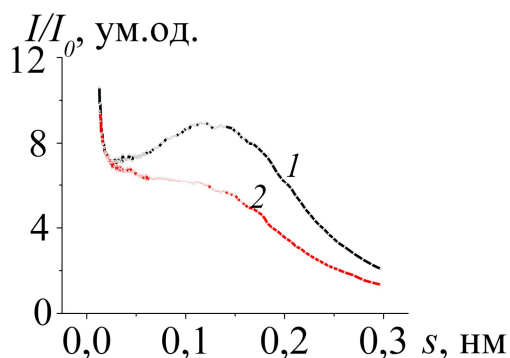


Рис. 4.32. Малокутові криві, отримані від відділеної плівки при нормальному падінні пучка (1) і куті нахилу пучка $+30^\circ$ (2).

відтворене об'ємне впорядкування. Подальше підвищення температури конденсації на берилієву підкладку до 723–873 К, як для тріодного методу розпилення, так і для магнетронного, незалежно від типу структури формованого матеріалу (кубічна типу NaCl – при тріодному розпиленні або гексагональна типу TiV_2 – при магнетронному розпиленні) (рис. 4.34 та 4.35) – упорядкування зберігається, однак кореляційна довжина модульованої структури збільшується, причому найзначніше таке збільшення спостерігається в напрямку, що становить найменший перпендикуляр до площини росту конденсату. Такий характер поведінки кривої відповідає умові переходу від спінодального розпаду (концентраційного без зародкоутворення) до розпаду твердого розчину з утворенням зародка за класичною схемою. У цьому випадку при переході через критичну температуру спінодального розпаду, що для плівкового стану конденсатів перебуває в інтервалі 973–1173 К, змінюється характер зародкоутворення. Невеликі піки впорядкування, як видно на схемі (рис. 4.36) малокутового розсіювання від конденсатів, отриманих при 1173 К, відносяться до збільшення довжини хвилі понад 10 нм, ознаки якого залишаються ще в площині плівки й не виявляються при похилій зйомці (рис. 4.37).

Таким чином, можна описати механізм розпаду твердого розчину TiV_2 - W_2V_5 при підвищенні температури конденсації від 353 до 1173 К, що може бути представлений у такий спосіб: при низьких температурах спостерігається впорядкування із середньою довжиною концентраційної хвилі близької до 4 нм.

Такий характер відповідає великому температурному інтервалу 353–823 К, при цьому ступінь досконалості концентраційної впорядкованості підвищується з ростом температури й часу витримки [135–140]. Підвищення температури конденсації призводить до збільшення концентраційної довжини хвилі впорядкування. При цьому збільшення часу витримки також призводить до росту впорядкування. Подальше збільшення температури призводить до росту концентраційної довжини хвилі, величина якої при температурі конденсації 1173 К перевищує 20 нм. У цьому випадку розпад твердого розчину

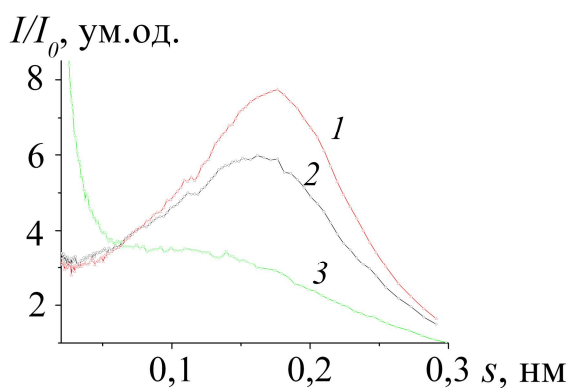


Рис. 4.33. Малокутові криві, отримані від покриттів на алюмінієвій підкладці при різній температурі конденсації 353 К (1), 573 К (2), 673 К (3)

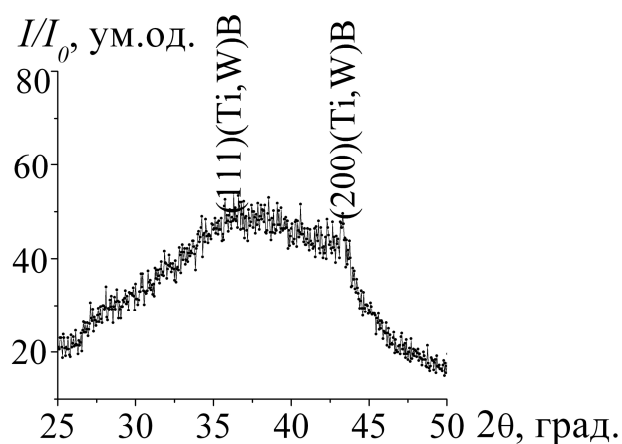


Рис. 4.34. Криві великокутового розсіювання від зразків на берилієвій підкладці, отримані при температурі конденсації 773 К тріодним методом

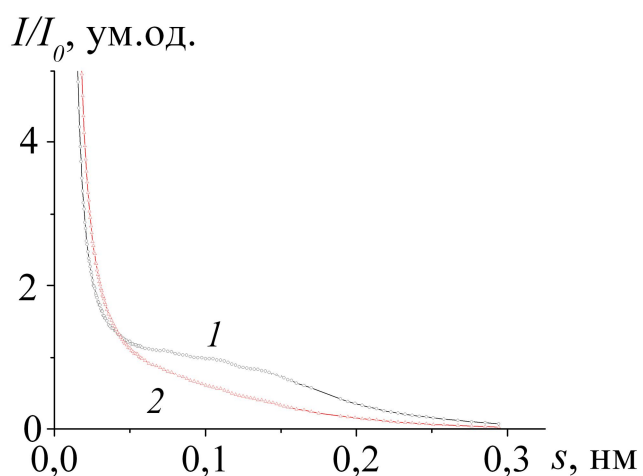


Рис. 4.35. Криві великокутового розсіювання від зразків на берилієвій підкладці, отримані при температурі конденсації 773 К методом магнетронного розпилення (б)

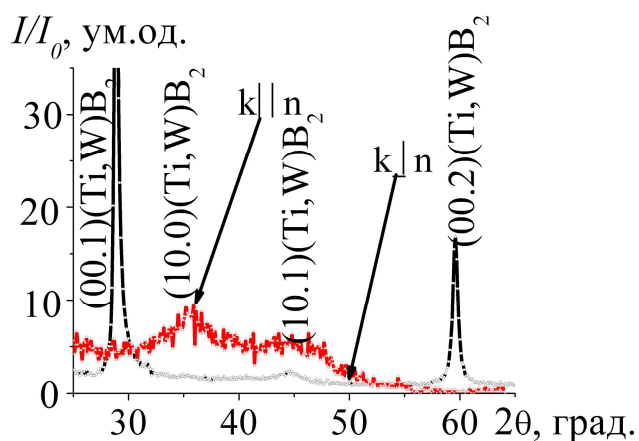


Рис. 4.36. Криві малокутового розсіювання зразків складу 95%W₂B₅ – 5%TiB₂, отримані на підкладці з берилія при температурі конденсації 973 К (нормальна зйомка ($\psi = 0^\circ$) (1), похила зйомка ($\psi = 30^\circ$) (2))

й утворення зародків кристалітів, можна вважати, проходить за класичною схемою, з утворенням кристалічного зародка постійного складу з різкою границею і його наступним ростом, стимульованим дифузією речовини через границі.

Порівняно з магнетронною схемою розпилення при тріодній схемі використовувався вищий потенціал розпилення, що призводить до підвищення середньої енергії бомбардуючих покриття частинок. У конденсатах, отриманих за такою схемою іонного розпилення з меншим напруження розпилення $U=1,5-2,0$ кВ ($T_c < 770$ К), також, спостерігається поява кореляційного піку і формування об'ємно-впорядкованої структури твердого розчину конденсату. Про останній свідчить близькість як по інтенсивності, так і по положенню кореляційного максимуму при зйомці з $\psi = 0$ і $\psi = 30^\circ$ (рис. 4.38). Таким чином, дія радіаційного чинника, що зростає при переході від магнетронної до тріодної схеми розпилення з напругою $U_{sp} > 1$ кВ, не призводить до істотного розупорядкування і сприяє утворенню об'ємно-модульованої структури конденсату твердого розчину.

Підвищення розпилюючого напруження до $U_{sp} = 2,2-2,7$ кВ, що супроводжується збільшенням температури конденсації до $T_c = 820$ К, призводить до невеликого зсуву кореляційного піку при похилих зйомках у бік менших s (рис. 4.39). Це свідчить про збільшення довжини хвилі впорядкування в напрямках, відмінних від площини зростання плівки і можна трактувати як прояв початкової стадії переходу від об'ємно-модульованого до площинно-модульованого структурного стану.

Характерним для високої температури осадження є збільшення найбільш вірогідної довжини хвилі концентраційного впорядкування до 10 нм (положення максимуму $s \approx 0,7$ нм⁻¹ на рис. 4.40, (крива 1) при одночасному переході до площинно-модульованого структурного стану (рис. 4.40, крива 2) спостерігається в осаджених конденсатах, при найбільшій величині напруження розпилення $U_{sp} = 3,2-3,3$ кВ і $T_c = 920-1120$ К.

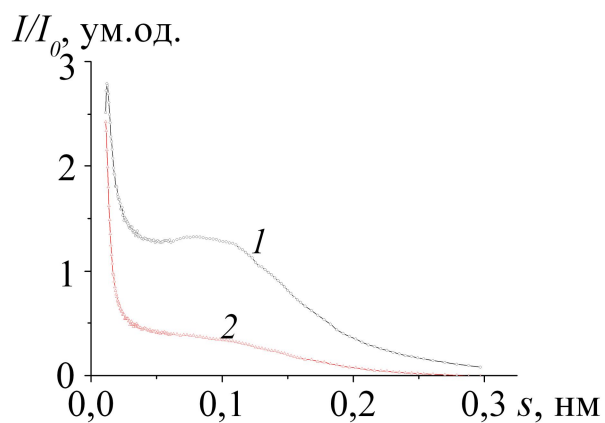


Рис. 4.37. Криві малокутового розсіювання отримані на підкладці з берилія при 973 K ($95\% \text{W}_2\text{B}_5 - 5\% \text{TiB}_2$) нормальна зйомка $\psi = 0^\circ$ (1), похила зйомка $\psi = 30^\circ$ (2))

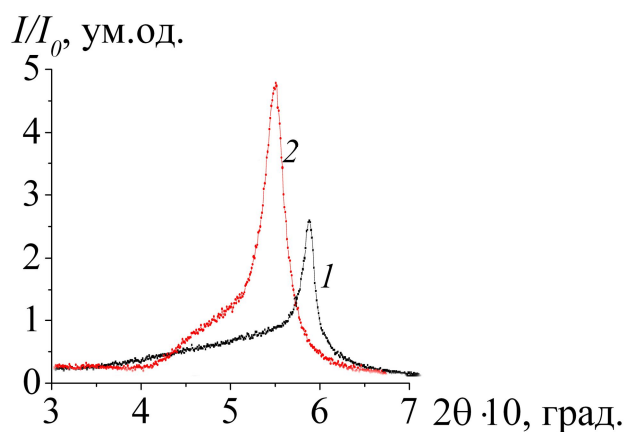


Рис. 4.38. Криві МКРР від конденсату, отриманого при $U_{sp} = 1,5 - 2 \text{ кВ}$ і $T_c < 770 \text{ K}$ і нормальному падінні пучка (крива 1) і кута нахилу пучка 30° (крива 2)

Рис. 4.39. Криві МКРР від конденсату, отриманого при $U_{sp} = 2,2 - 2,7 \text{ кВ}$ і $T_c = 77 - 820 \text{ K}$ і нормальному падінні пучка (крива 1) і кута нахилу пучка 20° (крива 2) і 30° (крива 3)

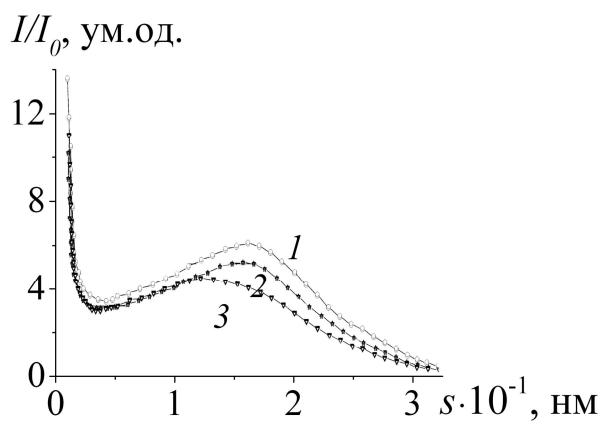
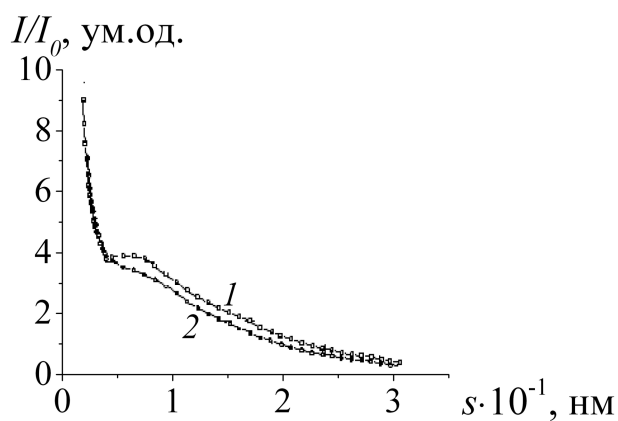


Рис.4.40. Криві МКРР від конденсату, отриманого при $U_{sp} = 3,2 - 3,3 \text{ кВ}$ і $T_c = 920 - 1120 \text{ K}$ і нормальному падінні пучка (1) і кута падіння пучка 30° (2)



Таким чином, підвищення радіаційного чинника при використанні трьохелектродної схеми іонного розпилення призводить до посилення ефекту концентраційного розшарування в конденсаті, знижує температуру і стимулює збільшення довжини хвилі λ_{od} концентраційного впорядкування [145, 146].

Висновки до розділу 4

1. Методами рентгенівської дифрактометрії проведені дослідження впливу умов конденсації іонно-плазмових конденсатів квазібінарної системи W_2B_5 - TiB_2 на їх фазовий склад та структуру.

2. Встановлено, що при збільшенні концентрату атомів Ti в плівках від 5% до 30% відбуваються зміни в структурних станах, які формуються: від аморфнокластерного, що утворює галоподібний вигляд кривих дифракційних спектрів до нанокристалічних текстурованих структурних станів, вісь текстури [00 l].

3. Вплив вмісту Ti на субструктурні характеристики проявився як на збільшення розмірів кристалітів так і на збільшення мікродиформації, що досягає $\varepsilon \approx 1\%$ в зразках складу 50 об.% W_2B_5 , 50 об.% TiB_2 .

4. За високої температури осадження спостерігається збільшення найбільш вірогідної довжини хвилі λ_{od} концентраційного впорядкування до 10 нм при одночасному переході до площинно-модульованого структурного стану в осаджених конденсатах, при величині напруження розпилення $U_{sp} = 3,2 - 3,3$ кВ і $T_c = 920 - 1120$ К. Підвищення радіаційного чинника при використанні трьохелектродної схеми іонного розпилення призводить до посилення ефекту концентраційного розшарування в конденсаті, знижує температуру і стимулює збільшення λ_{od} .

5. Доведено, що структурні особливості формування конденсатів систем W - Ti - B визначаються конденсаційними процесами, на які істотно не впливає тип матеріалу підкладки, а впливає лише її шорсткість.

6. Порівняльний аналіз структурного стану конденсатів у системах W-Ti-C та W-Ti-V за допомогою малокутового та ширококутового рентгенодифракційних методів показав, що на перших двох стадіях концентраційного розшарування відбувається розпад твердих розчинів за спінодальним механізмом.

ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі розв'язана задача відносно дослідження закономірностей фазо- і структуроутворень, зміни функціональних властивостей та розвитку фізичних уявлень про процеси, що їх обумовлюють за нерівноважних умов формування метастабільних, бінарних та багатокомпонентних структур на основі перехідних d – металів.

Основні результати роботи можна сформулювати таким чином:

1. Установлено, що в аморфних сплавах, отриманих швидким гартуванням з розплаву, величини пружної енергії матриці $U^{\alpha\beta}(R)$ та енергії поверхневого натягу структурної неоднорідності ΔH близькі за значеннями та залежно від складу і режимів одержання становлять 5–20 кДж/моль. Дефекти будови, характер зміни пружної енергії та поля напружень визначають кінетику та механізм структурної релаксації та кристалізації аморфних сплавів. Форма та напрямок росту кристалічних зародків при термообробці АМС обумовлені дифузією атомів, рівнем залишкових гартівних напружень, а також характером просторового розподілу деформаційних полів.

2. Розроблено методикау визначення гартівних напружень першого $\langle\sigma_1\rangle$ та другого $\langle\sigma_2\rangle$ роду в аморфних сплавах. Установлено, що значення $\langle\sigma_i\rangle$ та дисперсії $\Delta\sigma_i$ нижчі для аморфних сплавів, які отримані за оптимальних режимів плазово-дугового напилення, ніж для сплавів ідентичного хімічного складу, які отримані швидким гартуванням з розплаву. Різний характер просторового розподілу деформаційних полів значною мірою визначає кінетику процесів структурної релаксації та кристалізації, а також механізми атомних упорядкувань та фазових перетворень.

3. Досліджено температурні та концентраційні залежності електричних, гальваноманітних та манітних властивостей бінарних та багатокомпонентних аморфних феромагнетиків на основі металів групи заліза. Виявлено, що коефіцієнт Холла $R_H > 0$ та залежно від хімічного складу змінюється в межах

$(3 - 6) \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{Кл}$. Зв'язок між аномальним коефіцієнтом Холла R_S і квадратом намагніченості насичення J_S^2 в аморфному стані слабший, ніж у кристалічному, що обумовлено розупорядкованістю структури. Внаслідок структурного розупорядкування фононний внесок у кінетичні властивості аморфних металевих сплавів менш істотний, ніж для кристалічних аналогів.

4. У наближенні стохастичної магнітної структури для бінарних та багатокомпонентних аморфних феромагнетиків на основі групи заліза розраховано локальні магнітні параметри, які варіюються в межах: напруженість кореляційного поля $H_l = 10,4 - 200 \text{ кА/м}$; стала Блоха $B = (2,05 - 16,8) \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-3/2}$; коефіцієнт спін-хвильової жорсткості $D = 3,84 - 12,94 \text{ пА}\cdot\text{м}$; стала обмінної взаємодії $\alpha = (3,4 - 17,2) \cdot 10^{-13} \text{ см}^{-2}$; радіус кореляції $r_c = 1,7 - 23,5 \text{ нм}$; визначені зміни цих параметрів при переході у кристалічний стан і встановлено взаємозв'язок між параметрами стохастичної магнітної структури. Відносно малі значення константи спін-хвильової жорсткості D для аморфних феромагнетиків на основі металів групи заліза, порівняно з кристалічними аналогами, відбивають нестабільність в них спинових хвиль. Аморфізація сплавів супроводжується зменшенням обмінного інтегралу.

5. Структурний радіус кореляції L , визначений за результатами дифракційного експерименту, відповідає для АМС декільком міжатомним відстаням, а кореляційний радіус r_c магнітної неоднорідності становить десятки нанометрів. Кристалізація АМС супроводжується зростанням структурного радіуса кореляції L , у той час як кореляційні радіуси магнітної структури r_c практично не змінюються. Значення параметрів ближнього порядку АМС ідентичного складу, усереднені за макрооб'ємом, слабо залежать від технології їх виготовлення, хоча локальні характеристики стохастичної магнітної структури (H_l і r_c) можуть при цьому змінюватися досить істотно.

6. Нерівноважні умови формування конденсатів систем Ti-W-B та TiC-WC приводять до концентраційного розшарування з довжиною хвилі атомно-періодичного упорядкування $\lambda = 3,7 - 4,6 \text{ нм}$. В іонно-плазмових конденсатах

систем Ti-W-B та Ti-W-C розчину досліджено вплив умов осадження та відпалу на формування модульованої структури при концентраційному розшаруванні. Виявлено постадійний механізм переходу від об'ємно-модульованої структури до одновимірно-модульованої при збільшенні температури формування від 570 до 1170 К. Підвищення радіаційного фактора при використанні трьохелектродної схеми іонного розпилення призводить до посилення ефекту концентраційного розшарування в конденсаті.

ПРИМІТКА

Основні результати дисертаційного дослідження були опубліковані у співавторстві з Шпаком А.П., Соболев О.В., Куницьким Ю.А., Барабашом М.Ю., Нечитайлом Я.А., Гомзаю Ю.П., Клепком В.В., Несіним С.Д., Лисенковим Е.А., Демент'євим В.О., Куницькою Л.Ю.

Куницький Ю.А. – запропонував тематику роботи, зробив вагомий внесок в постановку всіх розв'язаних задач.

Гомза Ю. П. – запропонував ідею розробки рентгенографічної методики вивчення особливостей ближньої впорядкованості матеріалу з використанням стандартного дифрактометричного обладнання.

Соболь О.В. – запропонував ідею дослідження впливу теплового режиму осадження нанокристалічних іонно-плазмових конденсатів квазібінарних систем фаз впровадження W-Ti-C і W-Ti-B на їх фазово-структурний стан.

Барабаш М.Ю., Куницька Л.Ю., Нечитайло Я.А., Клепко В.В., Несіни С.Д., Лисенков Е. А., Демент'єв В.О. – приймали участь у обговоренні результатів дослідження.

Вважаю своїм приємним обов'язком висловити щире подяку науковому керівнику доктору фізико-математичних наук, професору Куницькому Юрію Анатолійовичу за вибір актуальної та цікавої тематики дослідження, постійну допомогу та підтримку. Також хочу подякувати доктору фіз.-мат. наук, завідувачу кафедри "Матеріалознавство", професору Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут", Соболю Олегу Валентиновичу, за участь в обговоренні результатів досліджень, консультації при проведенні досліджень, постійну підтримку та допомогу. Я також висловлюю щире подяку всьому колективу Технічного центру НАН України за активне обговорення результатів дисертаційної роботи на наукових семінарах та кафедрі прикладної фізики Сумського державного університету за слушні зауваження, моральну підтримку.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Аморфизация поверхности материалов при энергетическом воздействии: учеб. пособие / [В.С. Коваленко, Ю. А. Куницкий, Л. Ф. Головкин, Б. С. Давыдов]. – К. : Киев. политех. ин-т, 1983. – 108 с.
2. Аморфные металлические материалы / [под ред. А. И. Манохина]. – М. : Наука, 1984. – 158 с.
3. Аморфные сплавы / [А. И. Манохина, Б. С. Митин, В. А. Васильев, А. В. Ревякин]. – М. : Металлургия, 1984. – 160 с.
4. Ахиезер И. А. К теории металлических стекол / И.А. Ахиезер // Металлофизика, 1984. — №5. — С. 14 — 15.
5. Белоцкий А. В. Структура и физические свойства быстрозакаленных сплавов / А. В. Белоцкий, Ю. А. Куницкий, Я. П. Грицкив. — К. : Киев. политех. ин-т, 1983. — 120 с.
6. Корбридж Д. Фосфор. Основы химии, биохимии, технологии / Д. Корбридж. – М.: Мир, 1982. – 680 с.
7. Борисов Ю. С. Плазменные порошковые покрытия / Ю. С. Борисов, А. Л. Борисова. — Киев: Техника, 1986. — 223 с.
8. Борн М. Основы оптики / М. Борн, Э. Вольф. – М. : Наука, 1973. — 980 с.
9. Братусь Т. И. Исследование поверхности аморфных сплавов $Fe_{80}V_{20}$ и $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}V_6$ методом электронной оже-спектроскопии / Т. И. Братусь, М. А. Васильев, В. Т. Черепин // Металлофизика. — 1983. — №1 — С. 71 — 75.
10. Быстрозакаленные металлы / [под. ред А. Ф. Прокошина]. – М. : Металлургия, 1983. – 472 с.
11. Васильев М. А. Вторичная ионная эмиссия аморфных металлических сплавов / М. А. Васильев, А. Л. Пивоваров, С. П. Ченакин // Докл. АН УССР. Серия А. – 1985. – №9 – С. 50 – 53.
12. Куницкий Ю. А. Структурні особливості аморфних плівок / Ю.А. Куницкий, Я. Л. Купина, В. М. Коржик. – Київ: Либідь, 1998. — 80 с.

13. Глезер А. М. Аморфные и нанокристаллические структуры: сходства, различия, взаимные переходы / А. М. Глезер // Рос. хим. журн. — 2002. — Т. XLVI, № 5. — С. 57 — 63.
14. Pawellek R. Continuum theory of internal stress in amorphous metals / R. Pawellek, M. Fahnle // J. Phys. Condens. Matter. — 1989. — №40. — P. 7257 — 7266.
15. Антошина И.А. Структурные превращения в аморфных сплавах на основе кобальта и железа, индуцированные ионным облучением: дисс. кандидат физ.-мат. наук: 01.04.07 / Антошина Ирина Александровна. — О., 2005. — 143 с.
16. Аморфные металлические сплавы / [под ред. Ф. Е. Любарского]. — М. : Metallurgia. — 1987. — 584 с.
17. Судзуки Н. Аморфные металлы / [под ред. Ц. Масумото; пер. с япон.] / Н. Судзуки, Х. Фидзимори, К. Хасимото. — М. : Metallurgia, 1987. — 328 с.
18. Металлические стекла / [под ред. Г. Бека и В. Гюнтерода]. — №2, М. : Мир, 1986. — 456 с.
19. Влияние термической обработки и облучения на структуру и магнитные свойства аморфных Co-P / Л. С. Палатник, Я. Г. Шипкова, П. Г. Черемской и др. // Физика металлов и металловедение. — 1982. — Т.54, №4. — С. 715 — 722.
20. Вонсовский С. В. Ферромагнетизм / С. В. Вонсовский, Я. С.Шур. — Л. : ГИТТЛ, 1948. — 816 с.
21. Мирошниченко И. С. Закалка из жидкого состояния / И. С. Мирошниченко. — М. : Metallurgia, 1982. — 168 с.
22. Иванченко В.А. Эффект аморфизации в приповерхностных объемах ионно-имплантированных сплавов / В.А. Иванченко, Н.Н. Сюткин, Л.Ю. Кузнецова // Письма в ЖТФ. — 2000. — Т.26, №13. — С. 5 — 10.
23. Куницкий Ю. А. Некристаллические металлические материалы и покрытия в технике / Ю. А.Куницкий, В. Н.Коржик, Ю. С.Борисов. — К. : Техніка, 1988. — 199 с.

24. Бондарь В.В. Некоторые аспекты некристаллического твердого состояния / В. В. Бондарь // Итоги науки и техники. Сер. Химия твердого тела. — М. : ВИНТИ, 1983. — С. 4 — 204.
25. Ковнеристый Ю. К. Физико-химические основы создания аморфных металлических сплавов / Ю. К. Ковнеристый, Э. К.Осипов, Е.А.Трофимова. — М. : Наука, 1983. — 144 с.
26. Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела / А. Фельц. — М. : Мир, 1986. — 558 с.
27. Структура и свойства быстрозакалённых циркониевых сплавов / [А.М. Бовда, А.Е. Дмитренко, Д.Г. Малыхин и др.] // Вопросы атомной науки и техники. — 2007. — № 4. — С. 173 — 178.
28. Металлические стекла / [под ред. Дж.Дж. Гильмана и Х.Дж. Лими]. — М. : Metallurgia, 1984. — 264 с.
29. Андриевский Р.А. Наноструктурные материалы / Р.А. Андриевский, А.В. Рагуля. — М.: Академия, 2005. — 192 с.
30. Аморфные металлические сплавы. / [В. В. Немошкаленко, А. В. Романова А. Г. Ильинский и др.]. — К. : Наукова думка, 1987. — 248 с.
31. Золотухин И. В. Физические свойства аморфных металлических материалов / И. В. Золотухин. — М. : Metallurgia, 1986. — 176 с.
32. Аморфные металлы / [Под ред. Ц. Масумото]. — М. : Metallurgia, 1987. — 328 с.
33. Дорофеева Е. А. Влияние упорядоченной микроструктуры "дефектов" плотности на формирование магнитной структуры аморфных металлических сплавов / Е.А.Дорофеева, В. Л. Столокотный // Физика неупорядоченных систем. — У.: Удм. гос. ун-т, 1986. — С. 23 — 29.
34. Дорофеева Е.А. Кинетические особенности затвердевания аморфных металлических сплавов на основе железа / Е. А. Дорофеева // ФММ. — Т.57, №.3. — С. 500 — 505.
35. Анализ процесса кристаллизации металлических стекол $Fe_{80}B_{20}$ и $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ в неизотермических условиях / [В. П. Набережных, В. И. Ткач,

- А. И. Лимановский и др.]. – Д.: АН УССР. Донецкий физ.-техн. ин-т., 1987. – Т. 134, № 14. – 38 с.
36. Дорофеева Е. А. Кинетические особенности затвердевания аморфных металлических сплавов / Е. А. Дорофеева // Физико-химия аморфных (стеклообразных) металлических материалов. – М.: Наука, 1987. – С. 175 – 178.
37. Золотарев С. Н. О начальных стадиях распада аморфного состояния сплавов CoFeSiB при отжиге ниже точки кристаллизации / С. Н. Золотарев, Б. В. Молотилов, Н. М. Самарина // ФММ. – 1980. – Т.49, №.3. – С. 656 – 658.
38. Золотарев С. Н. Масштабные эффекты расслоения в аморфных сплавах / С. Н. Золотарев, С. Н. Новиков // Тез. докл. Всесоюз. науч. конф. "Проблемы исследования структуры аморфных металлических сплавов". – М. : Моск. ин-т стали и сплавов, 1984. – С. 55 – 58.
39. Новиков В. Н. Исследование удельного электросопротивления и абсолютных термо-ЭДС фольг $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_6$ и $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{V}_{20}$ в аморфном и кристаллическом состояниях / В. Н. Новиков, Е. И. Харьков, И. М. Кузьма // Укр. физ. жур. – 1983. – №6. – С. 941 – 942.
40. Беспалов Ю.А. Структурные превращения в сплаве $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{36}\text{Mo}_4\text{V}_{20}$ на стадиях релаксации и кристаллизации / Ю.А. Беспалов, Ю.А. Куницкий, Е.Г. Балинский // Металлофизика. – 1992. – Т.14, №9. – С. 69 – 74.
41. Образование аморфного слоя на поверхности сплава $\text{Fe}_{86}\text{V}_{14}$ в результате воздействия электроискрового разряда / [Л.Н. Ларинов, С.М. Захаров, С.В. Пан, А.И. Походня] // Металлофизика, 1982. – Т.4, №6. – С. 42 – 43.
42. Оцелик В. Влияние пластической деформации на механические и магнитные свойства аморфного сплава $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{V}_{20}$ / В. Оцелик, В. Седлачек, Н. Зарубова. // Металлофизика. – 1985. – Т.7, №.5. – С. 100 – 101.
43. Нанесение покрытий плазмой / [В.В. Кудинов, П.Ю. Пекшев, В.Е. Белашенко и др.]. – М. : Наука, 1990. – 408 с.
44. Хокинг М. Металлические и керамические покрытия / М. Хокинг, В. Васантасри, П. Сидки. – М. : Мир, 2000. – 516 с.

45. Кудинов В. В. Нанесение покрытий напылением. Теория, технология и оборудование: учебник / В.В. Кудинов, Г.В Бобров / [под ред. Б. С. Митина]. – М. : Металлургия, 1992. – 432 с.
46. Технология и оборудование вакуумного напыления: учебное пособие / М.М. Никитин. – М. : Металлургия, 1992. – 238 с.
47. Карпов Ю.И. Особенности формирования покрытий $Ti(N,C)$ на твердосплавных пластинах / Ю.И. Карпов, М.Б. Чижмаков // Вестник машиностроения. –1992. – № 3. – С. 62 – 64.
48. Белый А.В. Структура и методы формирования износостойких поверхностных слоев / А.В. Белый, Г.Д. Карпенко, Н.К.Мышкин. – М.: Машиностроение, 1991. – 209 с.
49. Бутовский К. Г. Напыленные покрытия, технология и оборудование / К. Г. Бутовский, В. Н. Лясников. – С.: «Саратовский госуд. техн. университет», 1999. – 117 с.
50. Вансовская К. М. Металлические покрытия, нанесенные химическим способом / К. М. Вансовская. – Л.: Машиностроение, 1985. – 103 с.
51. Никитин М.М. Технология и оборудование вакуумного напыления: Учебное пособие / М.М. Никитин. – М. : Металлургия, 1992. – 238 с.
52. Колесник В.П. Технологические генераторы плазмы: курс лекций для высших технических учебных заведений / В.П. Колесник, В.В. Колесник. – К.: «Миллениум», 2009. – 92 с.
53. Физическое металловедение. В 3-х т. Фазовые превращения в металлах и сплавах и сплавы с особыми физическими свойствами / [под ред. Р.У. Кана, П.Т. Хаазена]. – М. : Металлургия, 1987. – Т.2. – 624 с.
54. Якібчук П.М. Метод модельних потенціалів в теорії простих, перехідних та рідкісноземельних металів: дис. доктора фіз.-мат. наук: 01.04.13 / Якібчук Петро Миколайович. – Л., 1997. – 234 с.
55. Юхновский И. Р. Квантово-статистическая теория неупорядоченных систем / И. Р. Юхновский, З. А. Гурский. – К. : Наукова думка, 1991. – 228 с.

56. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник в 3 т.: / Ред. Н. П. Лякишев. – М.: Машиностроение, 1996. – Т. 1 – 992 с.
57. Беспалов Ю.А. Изучение структурных превращений в аморфном сплаве $Ni_{63.7}Zr_{36.3}$ методом когерентного Фурье-анализа / Ю.А. Беспалов, Ю.А. Куницкий // ФММ. – 1988. – Т. 65, №3. – С. 616 – 619.
58. Белоус М.В. Структурная релаксация и кристаллизация аморфного сплава $Ni_{50}Nb_{50}$ / М.В. Белоус, Ю.А. Беспалов, Ю.А. Куницкий // Металлофизика. – 1987. – Т. 9, №6. – С. 89 – 91.
59. Куницкий Ю.А. Изучение структурных неоднородностей в аморфных материалах из сплава Ni-Nb / Ю.А. Куницкий, Ю.А. Беспалов, В.Н. Коржик // Порошковая металлургия. – 1988. – №10. – С. 6 – 11.
60. Влияние термоциклической обработки на структурное состояние аморфных сплавов системы Fe-V. / [Г.П. Брехаря, В.В. Гиржон, А.В. Смоляков, В.В. Немошкаленко] // Металлофиз. новейшие технол. – 1997. – Т. 19, №12. – С. 69 – 74.
61. Кривоглаз М.А. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами / М.А. Кривоглаз. – М. : Наука, 1967. – 336 с.
62. Кривоглаз М.А. Диффузия рассеяния рентгеновских лучей и нейтронов в неидеальных кристаллах / М.А. Кривоглаз. — К. : Наукова думка, 1984. – 288 с.
63. Кривоглаз М.А. Равновесные гетерогенные состояния в металлических системах / М.А. Кривоглаз // ЖЭТФ. – 1983. – №1. – С. 355 – 369.
64. Кривоглаз М.А. Строение ближнего порядка в металлических сплавах / М.А.Кривоглаз // Металлофизика. – 1984. – №1. – С. 3 – 36.
65. Кривоглаз М.А. Термодинамические равновесные гетерогенные состояния сплавов / М.А. Кривоглаз // ФММ. – 1988. – №.6. – С. 1046 – 1072.
66. Глезер А. М. Структура и механические свойства аморфных сплавов / А. М. Глезер, Б. В. Молотиллов. – М.: Металлургия, 1992. – 208 с.
67. Шпак А.П. К вопросу о микрогетерогенном строении неупорядоченных металлических систем / А.П. Шпак, А.Б. Мельник // Сучасне матеріалознавство ХХІ сторіччя. – К. : Наукова думка, 1998. – С. 433 – 446.

68. Дутчак Я.И. Рентгенография жидких металлов / Я.И. Дутчак. – Л.: Вища школа, 1977. – 163 с.
69. Скрышевский А.Ф. Структурный анализ жидкостей и аморфных сплавов / А.Ф.Скрышевский. — М. : Высшая школа, 1980. – 327 с.
70. Клацкин В.И. Кластеризация и диффузия частиц и плотности пассивной примеси в случайных гидродинамических потоках / В.И. Клацкин // Успехи физ. наук. – 2003. – Т. 133, №7. – С. 689 – 710.
71. Ott S. An experimental investigation of the relative diffusion of particle pairs in three-dimensional turbulent flow // S. Ott, J. Mann // J. Fluid Mech. – 2000. – V.422. – P. 207 – 223.
72. Кляцкин В. И. Стохастические уравнения глазами физика (Основные положения, точные результаты и асимптотические приближения) / В. И. Кляцкин. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2001. – 528 с.
73. Соболев О.В. Процеси розпаду пересичених твердих розчинів / О.В. Соболев, Ю.А. Куницький, Л.Г. Хоменко. – К.: Академперіодика, 2010. – 251 с.
74. Береснев В.М. Термическая стойкость фазового состава, структуры и напряженного состояния ионно-плазменных конденсатов системы Zr-Ti-Si-N / [В.М. Береснев, О.В. Соболев, А.Д. Погребняк и др.] // ЖТФ. – 2010. – Т. 80, №6. – С. 45 – 52.
75. Veprek S. Mechanical properties of superhard nanocomposites / S.Veprek, A. Argon // Sur. & Coat. Tech. – 2001. – P. 175 – 182.
76. Sobol' O. V. Effect of the preparation conditions on the phase composition, structure, and mechanical characteristics of vacuum_arc Zr-Ti-Si-N coatings / O.V. Sobol', A.D. Pogrebnyak, V. M. Beresnev // The Physics of Metals and Metallography. – 2011. – V. 112, № 2. – P. 188 – 195.
77. Кучук А. Дослідження термічної стабільності плівок Ta-Si на підкладках GaAs / [А. Кучук, А. Піотровська, К. Голашевська, Р. Якела та ін.] // ФХТТ. – 2004. – Т. 5, № 1. – С. 85 – 90.
78. Соболев О.В. Процесс наноструктурного упорядочения в конденсатах системы W-Ti-B / О.В. Соболев // ФТТ. – 2007. – Т. 49, №6. – С. 1104.

79. Готра З.Ю. Технологія електронної техніки: Підручник / З.Ю. Готра. – Л.: Видавництво Львівської політехніки, 2010. – Т.1. – 888 с.
80. Готра З.Ю. Технологія електронної техніки: Підручник / З.Ю. Готра. – Л.: Видавництво Львівської політехніки, 2010. – Т.2. – 1772 с.
81. Гомза Ю.П. Рентгенографічні дослідження ближньої впорядкованості надтонких плівок / [Ю.П. Гомза, В.В. Клепко, С.Д. Несін та ін.] // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2009. – Т.7, № 2. – С. 411 – 419.
82. Marques M. J. A Methodology development for the study of near surface stress gradients / [M. J. Marques, A. M. Dias, P. Gergaud, J. L. Lebrun] // Materials Science & Engineering A. – 2000. – V.287. – P. 78 – 86.
83. Cheng M. H. Growth and characterization of Ge nanostructures selectively grown on patterned Si: [Fifth International Conference on Silicon Epitaxy and Heterostructures (ICSI-5)] (3 November 2008) / M. H. Cheng, W. X. Ni, G. L. Luo, S. C. Huang, J. J. Chang, C. Y. Lee / Thin Solid Films. – 2008. – V.517, №1(3). – P.57 – 61.
84. Драпак С.И. Рентгеновские исследования структуры пленок прополиса / [С.И. Драпак, А.П. Бахтинов, С.В. Гаврилюк и др.] // ФТТ. – 2006. – Т.48, №8. – С. 1515 – 1517.
85. Verbezier I. SiGe nanostructures: [Surface Science Reports] (28 February 2009) / I. Verbezier, A. Ronda. – 2009. – V.64, №2. – P. 47 – 98.
86. Рентгенографические методы изучения полимерных систем / [Ю.С. Липатов, В.В. Шилов, Ю.П. Гомза, и др.]. – Киев: Наукова думка, 1982. – 296 с.
87. Андреев А.В. Рентгеновская оптика поверхности (Отражение и дифракция при скользких углах падения) / А.В. Андреев // УФН. – 1985. – Т.145, №1. – С. 113 – 136 .
88. Штыпуляк Н. И. Рентгено-дифрактометрические исследования структуры приповерхностных слоев в параллельных скользких лучах / Н. И. Штыпуляк, И. И. Якимов, В. В. Литвинцев // ПТЭ. – 1988. – № 5. – С. 181 – 184.

89. Михляев С.В. Оперативное изменение параметров мультиплицирования изображений средствами Фурье-оптики / С.В. Михляев // Автометрия. – 1985. – №5. – С. 50 – 56.
90. Беспалов Ю.А. Применение когерентного Фурье-анализа для исследования структурной релаксации в тонких пленках / Ю.А. Беспалов // ФТТ. – 1993. – Т.35, №6. – С. 1679 – 1685.
91. Куницький Ю.А. Структурні особливості аморфних плівок / Ю.А. Куницький, Я.І. Купина, В.М. Коржик. – К.: Либідь, 1998. – 78 с.
92. Магнетизм аморфных та нанокристалічних систем / [А.П. Шпак, Ю.А. Куницький, М.І. Захаренко, А.С. Волощенко]. – Киев: Академперіодика, 2003. – 207 с.
93. Игнатченко В.А. Физика магнитных материалов / В.А. Игнатченко, Р.С. Исхаков. – Новосибирск: Наука, 1983. – С. 3.
94. Хандрих К. Аморфные ферро- и ферримагнетики. / К. Хандрих, С. Кобе. – М.: Мир, 1982. – 296 с.
95. Ivanov A.A. On the properties of a stochastic magnetic structure of low-dimensional ultradisperse ferromagnets / A.A. Ivanov, V.A. Orlov, G.O. Patrushev // The Physics of Metals and Metallography. – 2006. – Т.102, №5. – С. 485 – 493.
96. Бэрк Г.Ю. Справочное пособие по магнитным явлениям / пер. с англ. / Г. Ю. Бэрк; пер. Л. И. Титомир. – М. : Энергоатомиздат, 1991. – 384 с.
97. Шпак А.П. Применение метода малоуглового рентгеновского рассеяния для исследования кинетики упорядочения в наноструктурных конденсатах / [А.П. Шпак, О.В. Соболев, П.Г. Черемской и др.] // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2006. –Т. 4, № 2. – С. 413 – 428.
98. Соболев О.В. Закономірності формування та еволюції нерівноважного структурного стану іонно-плазмових конденсатів: дис. доктора фіз.-мат. наук: 01.04.07 / Соболев Олег Валентинович. – К., 2008. – 364 с.
99. Чириков Н.В. Концентрационные неоднородности на дефектах упаковки в сплавах медь-алюминий / Н.В. Чириков // ФММ. – 1972. – № 33. – С. 41 – 843.
100. Малоугловое рассеяние. Физическая энциклопедия. / [Гл. ред.

- А.М. Прохорова]. – М.: Большая Российская энциклопедия, 1992. – С. 41 – 44.
101. Суздаев И.П. Нанотехнология. Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов / И.П. Суздаев. – М.: КомКнига, – 2006. – Т. 3.– 592 с.
102. Кластерные и наноструктурные материалы / [А.П. Шпак, П.Г. Черемской, Ю.А. Куницкий, О.В. Соболев]. – К.: Академперіодика. – 2005. – Т. 3. – 516 с.
103. Oliver W. C. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments / W. C. Oliver, G. M. Pharr // J. Mater. Res., 1992. – V.7, № 6. – P. 1564–1583.
104. Шпак А.П. Напруження в аморфних та нанокристалічних матеріалах / [А.П. Шпак, Ю.А. Куницкий, Л.Ю. Куницка та ін.] // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2008. – Т.6, № 1. – С. 211 – 230.
105. Невпорядковані системи Ч. II. Халькогенідні стекла та аморфні плівки / [А.П. Шпак, В.М. Рубіш, В.П. Іваницкий, Л.Ю. Куницка]. – К.: ІМФ НАНУ, 2010. – 159 с.
106. Лихачев В.А. О строении стекла / В.А. Лихачев // Физика и химия стекла. – 1996. – Т. 2, №2. – С. 107 – 121.
107. Куницкий Ю.А. Електронна мікроскопія: Навч. посібник для студ. інж.-фіз. і фіз. спец. вузів / Ю.А. Куницкий, Я.Л. Купина. – Київ: Либідь, 1998. – 389 с.
108. Барабаш М.Ю. Фізична модель напружень в аморфних сплавах / М.Ю. Барабаш, Л.Ю. Куницка, Ю.А. Куницкий // Фізика і хімія твердого тіла – Т. 10, № 3 – 2009. – С. 660 – 664.
109. Handley R.C. Magnetic relaxation and structural transformations in metallic glasses / R.C. Handley // Phys. Rev. – 1981. –V.24, №10. – P. 4980 – 4991.
110. Структурные превращения в тонких пленках дисилицида титана / [Ю.А. Беспалов, Ю.А. Куницкий, Ю.Н. Макогон и др.] // Металлофизика. – 1992. – Т.14, № 6.– С. 74 – 80.
111. Белоус М.В. Некоторые особенности формирования структуры ДКФ электронномикроскопических изображений аморфных и

микросталлических сплавов / М.В. Белоус, Ю.А. Беспалов, Ю.А. Куницкий // *Металлофизика*. – 1990. – Т.12, № 2. – С. 30 – 36.

112. Применение методов Фурье-оптики: Пер. с англ. / Под ред. Г.Старка. – М.: Радио и связь, 1988. – 535 с.

113. Гудмен Дж. Введение в фурье-оптику / Дж.Гудмен. – М.: Мир, 1970. – 364 с

114. Дзюба Л.Г. Напряжения в аморфных материалах: Материалы конференции [“Высокие давления. Фундаментальные и прикладные аспекты”] (16 – 20 сентября 2008 г.) / Л.Г. Дзюба, Я.А. Нечитайло, В.А. Дементьев. – 2008. – С. 13.

115. Барабаш М.Ю. Застосування голографічної та спектр-інтерферометрії для визначення напруження поверхневих шарах матеріалів: матеріали Всеукраїнської конференції [“Фізика і технологія тонких плівок і наноструктур”] (18 – 23 травня 2009 р.) / [М.Ю. Барабаш, Л.Г. Дзюба, Я.А. Нечитайло та ін.]. – 2009. – С. 22.

116. Куницька Л.Ю. Напруження в аморфних та нанокристалічних сплавах : матеріали Всеукраїнської конференції [“Фізика і технологія тонких плівок і наноструктур”] (18 – 23 травня 2009 р.) / [Л.Ю. Куницька, Л.Г. Дзюба, Я.А. Нечитайло, В.О. Дементьев]. – 2009. – С. 11.

117. Алехин В.П. Структура и физические закономерности деформации аморфных сплавов / В.П. Алехин, В.А. Хоник. – М.: Металлургия, 1992. – 248 с.

118. Шпак А.П. Самоорганизация структуры в материалах различной природы / А.П. Шпак, Ю.А. Куницкий, З.А. Самойленко. – К.: Академперіодика, 2002. – 167 с.

119. Анпилогов Д.И. Кристаллизация аморфной ленты $Co_{68}Fe_4Cr_4Si_{13}B_{11}$ в условиях изотермических отжигов и лазерных нагревов / [Д.И. Анпилогов, В.В. Гиржон, Ю.В. Руднев, А.В. Смоляков] // *ФММ*. – 1996. – Т. 82, №3. – С. 110 – 116.

120. Бараш М.Ю. Связь коэффициента Холла с некоторыми параметрами в аморфных и кристаллических ферромагнетиках / [М.Ю. Барабаш, Л.Ю. Куницкая, Л.Г. Хоменко, Ю.А. Куницкий] // *Журнал наноэлектронной*

физика. – 2010. – Т. 2, № 1. – С. 74 – 83.

121. Кондорский Е.И. К теории остаточного аномального эффекта Холла неупорядоченных сплавов / Е.И. Кондорский, А.В. Ведяев, А.Б. Грановский // ФММ. – 1975. – Т. 40, № 3. – С. 455.

122. Ведяев А.В. О низкотемпературных аномалиях свойств аморфных систем и сплавов / А. В. Ведяев, В. Е. Егорушкин, Н. В. Мельникова // ТМФ. – 1988. – Т. 74, №2. – С. 259 – 269.

123. Кувадников О. Электропроводность, эффект Холла в сплавах $Fe_{58}Co_{20}Si_{12}B_{10}$ и $Fe_{60}Co_{20}Si_8B_{12}$ / Структура и свойства аморфных сплавов / О. Кувадников, И. Субханкулов. – У.: Удм. гос. ун-т, 1985. – С. 135 – 142.

124. Сидоренко С.И. Гальваномагнитные свойства аморфных сплавов / С.И. Сидоренко, Ю.А. Куницкий, П.П. Когутюк. – К.: НТУУ “КПИ”, 1995. – 48 с.

125. Арсеньев А.Д. Теория аномального эффекта Холла аморфных ферромагнетиков: рассеяние на магнитных неоднородностях / А.Д. Арсеньев, А.Б. Грановский, А.В. Ведяев // Физика аморфных магнетиков. – К.: Ин-т физики, 1989. – С.151.

126. Шпак А.П. Кластерные и наноструктурные материалы / А.П. Шпак, Ю.А. Куницкий, В.И. Лысов. – К.: Академперіодика, 2002. – 540 с.

127. Шпак А.П. Стохастична магнетна структура аморфних стопів / [А.П. Шпак, Ю.А. Куницкий, В.О. Демент'єв та ін.] // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2008. – Т. 6, № 2. – С. 1 – 20.

128. Петраковский Г. А. Аморфные магнетики / Г. А. Петраковский // УФН. – 1981. – Т. 134. – С. 305.

129. Стохастическая магнитная структура и спиновые волны в аморфных ферромагнетиках// Физика магнитных материалов/ [под ред. В.А. Игнатченко, Г.А. Петраковский]. – Н.: Наука, 1983. – С. 3 – 32.

130. Исхаков Р.С. Характеристики магнитной микроструктуры аморфных и нанокристаллических ферромагнетиков со случайной анизотропией:

- теоретические оценки и эксперимент / [Р.С. Исхаков, С.В. Комогорцев, Ж.М. Мороз и др.] // Письма в ЖЭТФ. – 2000. – Т. 72, №12. – С. 872 – 878.
131. Imry Y. Random-Field instability of the ordered state of continuous symmetry / Y. Imry // Phys.rev. Lett. – 1975. – V. 35, № 21. – P. 1399 – 1401.
132. Покатилов В. С. Исследование быстроокаленных кристаллических и аморфных сплавов Fe-V методом ядерного магнитного резонанса / В. С. Покатилов // ФТТ. – 2007.– Т. 49, № 12. – С. 2113 – 2117.
133. Кинетика упорядочения в наноструктурных конденсатах квазибинарной системы $W_2B_2-TiB_2$ / [А.П.Шпак, О.В. Соболев, Ю.А. Куницкий, М.Ю. Барабаш] // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2008. – Т.6, №1. – С. 147 – 152.
134. Механічні властивості покриттів на основі титану / [А.П. Шпак, О.І. Наконечна, Ю.А. Куницький, О.В. Соболев]. – К.: ІМФ НАНУ, 2005. – 80 с.
135. Термическая стойкость фазового состава, структуры и напряженного состояния ионно-плазменных конденсатов системы Zr-Ti-Si-N / [Береснев В.М., Соболев О.В., Погребняк А.Д. и др.] // ЖТФ. – 2010.– Т. 80, № 6. – P. 117 – 120.
136. Соболев О.В. Фазовый состав, структура, субструктурные характеристики и макродеформированное состояние ионно-плазменных нанокристаллических конденсатов квазибинарной $TiB_2-W_2B_5$ системы / О.В. Соболев // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2006. – Т.3, №4. – С. 707.
137. Pogrebnyak A.D. Structures and properties of Ti alloys after double implantation: Proceedings of the seventh International Conference on Ion Implantation and other Applications of Ions and Electrons (ION 2008) (16-19 June 2008 y.) / [A.D. Pogrebnyak, S.N. Bratushka, V.V. Uglov et al.] // Vacuum. – 2009. – V.83. – P. 240 – 244.
138. On the mechanism of β -WC- α - W_2C transformation under annealing in magnetron-sputtering tungsten carbide films / [O.V. Sobol', E.A. Sobol', L.I. Gladkikh, A.N. Gladkikh] // Functional Materials. – 2002. – V.9, № 3. – P. 486 – 490.

139. Структура и свойства твердых и сверхтвердых нанокompозитных покрытий / [А.Д. Погребняк, А.П. Шпак, Н.А. Азаренков, В. М. Береснев] // УФН. – 2009. – Т. 179, № 1. – С. 35 – 64.
140. Закономерности формирования неравновесной структуры ионно-плазменных конденсатов квазибинарных карбидных и боридных систем / [А.П. Шпак, О.В. Соболев, В.А. Татаренко и др.] // Металлофиз. новейшие технол. – 2008. –Т. 30, № 4. – С. 525 – 535.
141. Phase composition, structure and stress state of magnetron sputtered W-Ti condensates / [A.A. Koz'ma, O.V. Sobol', E.A. Sobol' et al.] // Functional Materials. – 1999. –V. 6, № 2. – P. 267 – 273.
142. Thermal factor effect on phase formation, structure, substructure features, and stress state in ion-plasma nano-crystalline condensates of quasi-binary WC-TiC carbide / [O.V. Sobol', E.A. Sobol', L.I. Gladkikh et al.] // Functional Materials. – 2002. – V. 9, № 3. – P. 486 – 490.
143. Sobol' O.V. Concentration and structural ordering in nano-crystalline ion-plasms condensates of (W, Ti)C solid solution / O.V. Sobol' // Functional Materials. – 2006. V. 13, № 3. – P. 387 – 392.
144. Peculiarities of structure state and mechanical characteristics in ion-plasma condensates of quasibinary system borides W_2B_5 -TiB₂ / [O.V. Sobol, O.N. Grigoryev, Yu.A. Kunitsky, S.N. Dub. et al.] // Science of Sintering. – 2006. – № 38. – P. 63 – 72.
145. Влияние термического фактора на процесс концентрационно-структурного упорядочения в ионно-плазменных конденсатах системы W-Ti-B / [А.П. Шпак, О.В. Соболев, Л.Ю. Куницкая и др.] // ЖТФ. – 2010. – Т.80, № 8. – С.75 – 79.
146. Процеси впорядкування в іонно-плазмових конденсатах систем W-Ti-B та W-Ti-C / [О.В. Соболев, Ю.А. Куницький, М.Ю. Барабаш и др.] // ФХТТ. – 2008. – Т. 9, № 3. – С. 515 – 519.