

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
КОНОТОПСЬКИЙ ІНСТИТУТ
Центр заочної та дистанційної форм навчання

Кафедра електронних
приладів і автоматики

Кваліфікаційна робота бакалавра

**СТРУКТУРА ТА СЕНСОРНІ ВЛАСТИВОСТІ ДВОКОМПОНЕНТНОГО
ПЛІВКОВОГО СПЛАВУ Fe-Mo**

Студентка гр. ЕП_з-61_к

І.О.Ковальова

Науковий керівник,
к.ф.-м.н., ст. викладач

І.П. Бурик

Нормоконтроль,
к.т.н., ст. викладач

О.Д. Динник

Конотоп 2020

ЗМІСТ

ВСТУП	4
РОЗДІЛ 1. ФАЗОУТВОРЕННЯ ТА СЕНСОРНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВКОВИХ СПЛАВІВ	5
1.1 Фазоутворення в біметалевій системі Fe-Mo	5
1.2 Тензо- та термометричні плівкові сенсори	7
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ	13
2.1 Прилади і методи отримання плівкових сплавів.....	13
2.2 Електронно-мікроскопічні методи дослідження	16
2.3 ІЧ-спектроскопічні методи дослідження.....	17
2.4 Методи дослідження електрофізичних властивостей плівок.....	22
РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ	23
3.1 Структурно-фазовий склад плівкових сплавів Fe-Mo.....	23
3.2 Тензо- та терморезистивні властивості плівкових сплавів Fe-Mo.....	27
ВИНОВКИ	31
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ	32
ДОДАТОК А	36

РЕФЕРАТ

Об'єктом дослідження дипломної роботи є структурно-фазовий склад та електрофізичні властивості двокомпонентних плівкових сплавів Fe-Mo, які можуть бути використані в електронному приладобудуванні.

Мета роботи полягає у вивченні особливостей структури та електрофізичних властивостей біметалевих плівкових сплавів Fe-Mo та їх застосування у сучасній електроніці.

Унікальні структурні, фізико-механічні, електрофізичні та інші властивості двокомпонентних плівкових сплавів Fe_xMo_{1-x} дають можливість їх застосування у приладобудуванні та сенсоріці, для створення прецизійних резистивних матеріалів, елементів тензо- та термодатчиків, тощо.

Кваліфікаційна робота бакалавра складається із вступу, основної частини (три розділи), висновків. В першому розділі дається стислий аналіз електрофізичних властивостей та особливостей формування двокомпонентного плівкового сплаву Fe_xMo_{1-x} . В другому розділі наведено огляд широко розповсюджених методів отримання таких матеріалів. В третьому розділі розглянуто структурно-фазовий склад та особливості електрофізичних властивостей двокомпонентного плівкового сплаву Fe_xMo_{1-x} , зокрема його термо- та тензорезистивні характеристики. Робота має об'єм 36 сторінок, зокрема включає 12 рисунків, 5 таблиць, цитована література складається із 41 джерела.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: ДВОКОМПОНЕНТНИЙ ПЛІВКОВИЙ СПЛАВ Fe-Mo, СТРУКТУРНО-ФАЗОВИЙ СКЛАД, ТЕМПЕРАТУРНИЙ КОЕФІЦІЄНТ ОПОРУ, КОЕФІЦІЄНТ ТЕНЗОЧУТЛИВОСТІ

ВСТУП

Значний інтерес дослідників до плівкових матеріалів обумовлений їх унікальними механічними, електричними та іншими властивостями. Це дає можливість їх широкого використання як чутливих елементів різних сенсорів.

Дослідження тензочутливості різних матеріалів мають довгу історію (у 1938 р. розроблені Л.Руже і Є.Сіммонсом електричні сенсори деформації), проте проблема й досі залишається актуальною. Слід відмітити, що тензорезистивні властивості в області пружної деформації гетерогенних плівок і плівкових сплавів, тонких дротів, багатокомпонентних плівок детально вивчені теоретично і експериментально. Поряд із цим вивчення тензочутливості при області непружній деформації залишається досить актуальним і до сьогодні. Дисперсність та фазовий склад плівок суттєво впливають на електрофізичні властивості, дифузійні процеси та ін., як наслідок сенсорні характеристики.

На сьогодні залишається тенденція пошуку різних матеріалів із покращеними тензо-, терморезистивними характеристиками з підвищеною термостійкістю, високою величиною коефіцієнта тензочутливості (КТ) та широким інтервалом деформацій. Аналіз сучасних літературних джерел дозволив зробити висновок про те, що плівкові сплави є актуальними з точки зору термостійкості, механічних властивостей і величини КТ, що обумовило мету наших досліджень.

РОЗДІЛ 1 ФАЗОУТВОРЕННЯ ТА СЕНСОРНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВКОВИХ СПЛАВІВ

1.1. Фазоутворення в біметалевій системі Fe-Mo

Огляд робіт [1-20] показав, що маловивченими залишаються структурні та сенсорні властивості плівкових сплавів Fe_xMo_{1-x} . На сьогодні детально досліджені електрофізичні та термодинамічні властивості, структурно-фазовий склад і процеси дифузії у багатокомпонентних або багатошарових плівкових структурах. При цьому залишається ряд проблем, зокрема пов'язаними із необхідністю досліджень електрофізичних властивостей плівкових сплавів на основі металів з високою температурою плавлення. Пошуки нових матеріалів з високими міцністю, термостійкістю та іншими характеристиками обумовлюють постійний інтерес до синтезу двокомпонентних плівкових сплавів Fe_xMo_{1-x} та прогнозування їх електрофізичних властивостей.

Слід відмітити, Mo при взаємодії з активними металами (Fe, Ni, Co) добре відомий як ефективний каталізатор для синтезу вуглецевих нанотрубок (ВНТ). Mo запобігає спіканню активного металу і одночасно утворюється карбід, який виступає в якості поглинача атомів вуглецю і контролюючий швидкість подачі вуглецю в обсяг каталізатора. Додавання Mo значно впливає на структуру ВНТ в порівнянні з монометалічними каталізаторами, дозволяючи варіювати число вуглецевих шарів в стінках нанотрубок, розподіл по зовнішньому діаметру, ступінь їх графітизації та вихід бажаного продукту [15-20].

Згідно діаграми стану [21] у системі Fe-Mo (рис.1.1) утворюються чотири проміжні фази (δ -MoFe, μ - Mo_6Fe_7 , R - $Mo_{38}Fe_{62}$, λ - $MoFe_2$) і тверді розчини на основі α -Fe та γ -Fe. Гранична розчинність Fe у Mo при температурах 1813 K та 1508 K складає близько 22 та 6 %. Максимальна розчинність Fe у Mo має місце при температурі 1884 K і складає 31,3 %, а при 1508 K - 6,2 %. Параметр ОЦК решітки Mo змінюється від 0,315 нм для чистого Mo до 0,312 нм для сплаву з 20% Fe. Параметр ґратки ОЦК-фази твердого розчину α -Fe для 100% Fe та

сплавів з 2,4, 4,2, 11,0, та 12,55 % та Мо складає 0,287, 0,288, 0,282, 0,290 та 0,291 нм відповідно. Для MoFe_2 (λ -фаза) характерна гексагональна структура з параметрами ґратки $a = 0,474$ нм та $c = 0,773$ нм.

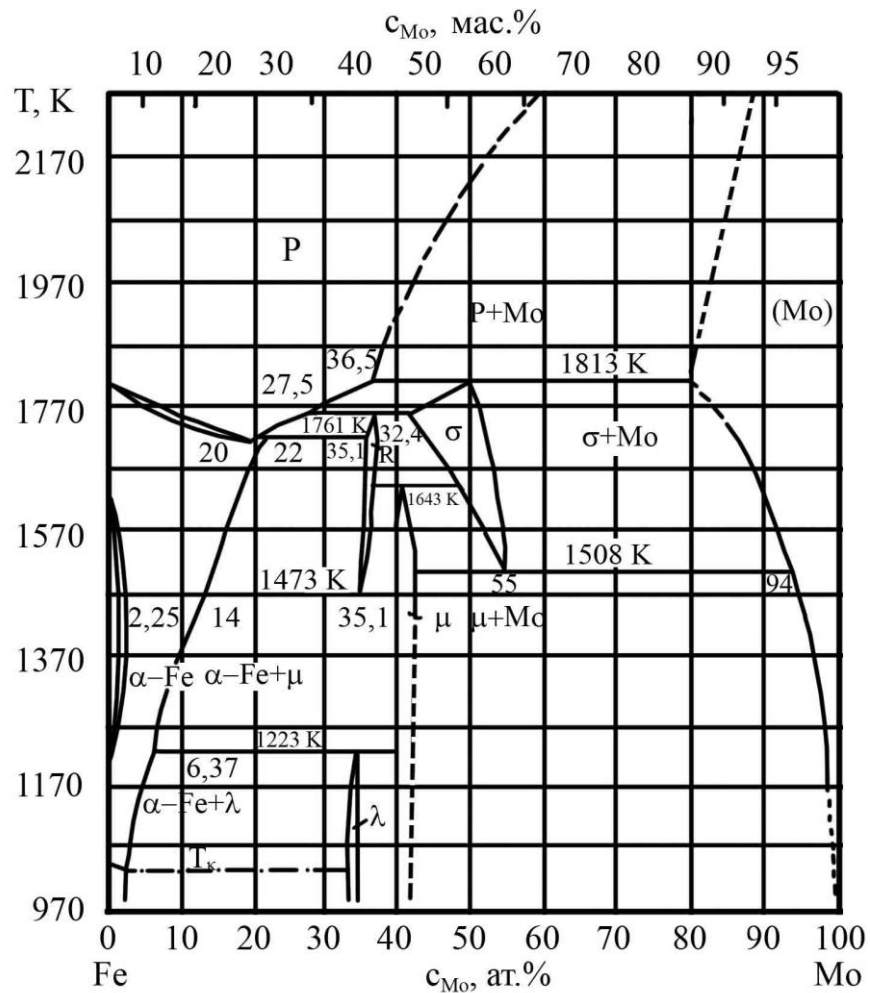


Рис. 1.1. Діаграма стану двоконпонентних систем $\text{Fe}_x\text{Mo}_{1-x}$ [21]

Результати досліджень фазоутворення у біметалевих плівкових сплавах $\text{Fe}_x\text{Mo}_{1-x}$ є актуальними та можуть використовуватися при розробці металоплівкових сенсорів деформації, сили і тиску з високостабільними робочими характеристиками, у сучасному електронному приладобудуванні та матеріалознавстві.

1.2. Тензо- та термометричні плівкові сенсори

Термічностабільні сенсори сили та тиску, які виготовляють найбільш відомі фірми (Honeywell, Motorola, Fisher-Rosemount, Siemens, Druck, Green Sensors Foxboro, Wika, Yokogawa та ін.), дозволяють перекривати інтервал температур від 240 К до 400 К або тисків $0-10^5$ Па, а також можуть працювати у різних газах.

Найпростішими за будовою є тензочутливі елементи на основі тензорезисторів [18-20]. Суть тензорезистивного ефекту полягає у зміні електроопору чутливого елемента, яка визначається зміною середньої довжини вільного пробігу носіїв зарядів внаслідок деформації. Провідність такого чутливого елемента прямо пропорційна концентрації носіїв зарядів та їх ефективній рухливості (довжині вільного пробігу).

Тензоперетворювач (рис.1.2) на основі тензорезистивних чутливих елементів виготовляють з тонкої кремнієвої пластини, частина якої витравляється до утворення пружної мембрани 1. Методом іонної імплантації [18] формується інтегральна тензочутлива схема 2 з між'єднаннями на мембрані. При тисненні мембрана прогинається і відбувається зміна електроопорів елементів, як наслідок досягається тензочутливість вимірювального моста [18].

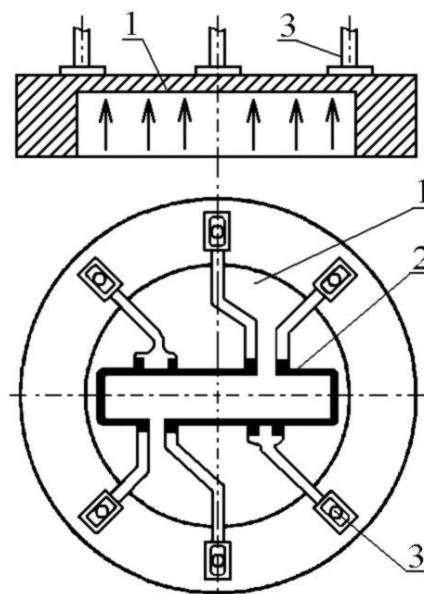


Рис.1.2. Схема тензорезистивного перетворювача тиску типу мембрана [18]:
1 – мембрана; 2 – тензочутлива інтегральна схема; 3 – контакти

Гранична відносна деформація тензорезисторів залежить від геометрії та обробки поверхні твердого тіла. При відносно невеликому поперечному перерізі ($0,3 \text{ мм}^2$) вказана деформація чутливих елементів може становити близько 10^{-3} , перевищення якої призведе до руйнування тензорезистора. Геометрія мембрани визначається областю тиснення.

Вимірювальна схема сенсору тиску, являє собою міст Уінстона із чотирьох резисторів одного типу (рис.1.3а) [19]. Резистори R_1 - R_4 відповідно з'єднуються таким чином, що при деформації мембрани (чутливого елемента) величини R_1 і R_3 зростають, а R_2 і R_4 – зменшуються. Це обумовлює високу чутливість вимірювального моста. Значення вихідної напруги U_B обчислюється як:

$$U_B = U_0 \frac{R_1 R_3 - R_2 R_4}{(R_1 + R_2)(R_3 + R_4)}$$

Залежність U_B від тиску P має характер лінійної залежності, тангенс кута нахилу якої визначається зовнішньою температурою (рис. 1.3б). Для підсилення досить слабкого вихідного сигналу ($\sim 10^{-1} \text{ В}$) застосовується операційний підсилювач (ОП), що дає можливість отримати $U_B \sim 1 \text{ В}$.

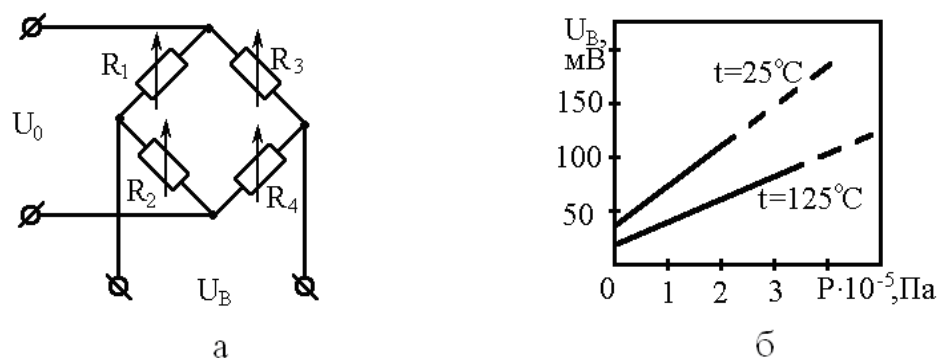


Рис. 1.3. Вимірювальний міст, які складають сенсор тиску (а) та його робочі характеристики (б) [19]

Високоточні вимірювання здійснюють із додатковою компенсацією температурної похибки сенсорів. Використовуються такі методи термокомпенсації [19]: пасивна - за допомогою резистора і датчика температури

(датчик температури - паралельно мосту), та активна - за допомогою ОП, яка виключає температурну похибку повністю.

Електрофізичні властивості тонких плівок та масивів суттєво відрізняються. Це, головним чином, пов'язано з зовнішніми та внутрішніми розмірними ефектами, тобто залежністю від товщини та кристалічної будови. Також електричні параметри чутливі до зміни концентрації дефектів і температури. Фізика пьезоефекту пов'язана із процесами, які відбуваються на мікроскопічному рівні в середині кристалітів та на макро- та мікроскопічному рівні на межі плівки та кристалітів (зміна наступних параметрів: розсіювання електронів на зовнішніх та внутрішніх поверхнях плівок; концентрації дефектів різного типу; видовження або зменшення розмірів кристалітів; виникнення локалізованих енергетичних рівнів

Тензоефект кількісно характеризується КТ, який визначається як відношення відносної зміни електроопору R до відносної поздовжньої деформації, відповідно для поздовжньої тензочутливості (γ_l) або ширини плівки відповідно для поперечної тензочутливості (γ_t) [21]:

$$\gamma_l = \frac{\Delta R / R_n}{\Delta l / l_n}, \text{ та } \gamma_t = \frac{\Delta R / R_n}{\Delta a / a_n}, \quad (1.1)$$

де $\Delta l / l_n = \varepsilon_l$; $\Delta a / a_n = \varepsilon_t$ (l_n, a_n – початкові довжина і ширина).

У першому випадку напрямок протікання електричного струму повинен бути колінеарним до напрямку деформації, а у другому - перпендикулярним. Відомо, що зазвичай $\gamma_l > \gamma_t$ [21].

Співвідношення (1.1) можна перетворити до вигляду [21]:

$$\gamma_l = \left[\frac{1}{\rho_{\Pi}} \left(\frac{\partial \rho}{\partial \varepsilon_l} \right) \right]_{\text{T}} + (2\mu_f + 1) \text{ та } \gamma_t = \left[\frac{1}{\rho_{\Pi}} \left(\frac{\partial \rho}{\partial \varepsilon_t} \right) \right]_{\text{T}} - 1 \quad (1.2)$$

де ρ , $\rho_{\text{п}}$ – відповідно поточний та початковий питомий опір плівки; $\mu_f = -(\Delta a / a_{\text{п}}) / (\Delta l / l_{\text{п}})$ – коефіцієнт Пуассона плівки; ε_l , ε_t – відповідно повздовжня та поперечна деформації.

Аналогічно розрахунок термічного коефіцієнту опору β здійснюється за співвідношеннями [21]:

$$\beta = \frac{1}{R} \frac{\Delta R}{\Delta T} \quad \text{або} \quad \beta = \frac{1}{\rho} \frac{\Delta \rho}{\Delta T}, \quad (1.3)$$

де ΔT – інтервал температур.

У випадку металевих плівок величина коефіцієнтів повздовжньої та поперечної тензочутливості значно менша у порівнянні з напівпровідниковими, але останні мають недоліки, які пов'язані з їх крихкістю, низькою температурною стабільністю, хімічною активністю, підвищеними вимогами до матеріалів контакту та методів його формування. Таким чином у відповідних випадках металеві плівкові тензодатчики можуть виявитися більш ефективними ніж напівпровідникові. Це стимулює пошук можливостей збільшення КТ у металевих плівкових сплавах та ін.

Не дивлячись на розвинуту сучасною промисловістю практику виготовлення тензодатчиків, актуальним залишається їх застосування при підвищених температурах. У зв'язку з цим в полі зору дослідників постійно знаходиться тензочутливість плівок тугоплавких металів як компонент багат шарових структур, або їх оксидів, карбідів, нітридів та інших сполук. Претендентами на виготовлення високотемпературних тензорезисторів розглядаються товсті плівки на основі Pt-W [22], Pd_{0,87}Cr_{0,13} [23], In, RuO₂ і WO₃-RuO₂ [24], RuO₂, рутенитів (Pb₂Ru₂O_{6,5}, Bi₂Ru₂O₇) та їх сполуки [25], TaSi₂, WSi₂, TiB₂ та ін. [26].

Поряд з цим, широкого застосування знайшли термічно стійкі металеві сплави [27-32]. Авторами роботи [27] були встановлені температурні залежності КТ (рис. 1.4а), отриманого при згинанні зразка, та температурного коефіцієнту

опору ТКО (рис.1.4б) для плівок Ni_xAg_{1-x} товщиною близько 200 нм в температурному інтервалі $T=295-573K$ при концентраціях атомів Ag 50%, 55% та 65%.

Підвищення концентрації атомів Ag від 50% до 65% обумовлює зростання величини КТ від 1,9 до 2,1, а ТКО зменшується від $0,22 \cdot 10^{-3} K^{-1}$ до $0,13 \cdot 10^{-3} K^{-1}$ при температурі 295 К. Величина КТ для кожного зразка збільшується на 15% зі збільшенням температури до $T=513 K$ внаслідок структуризації плівки, а потім зменшується на 3% або 6% при подальшому відпалюванні до $T=573 K$ за рахунок активації рекристалізаційних процесів.

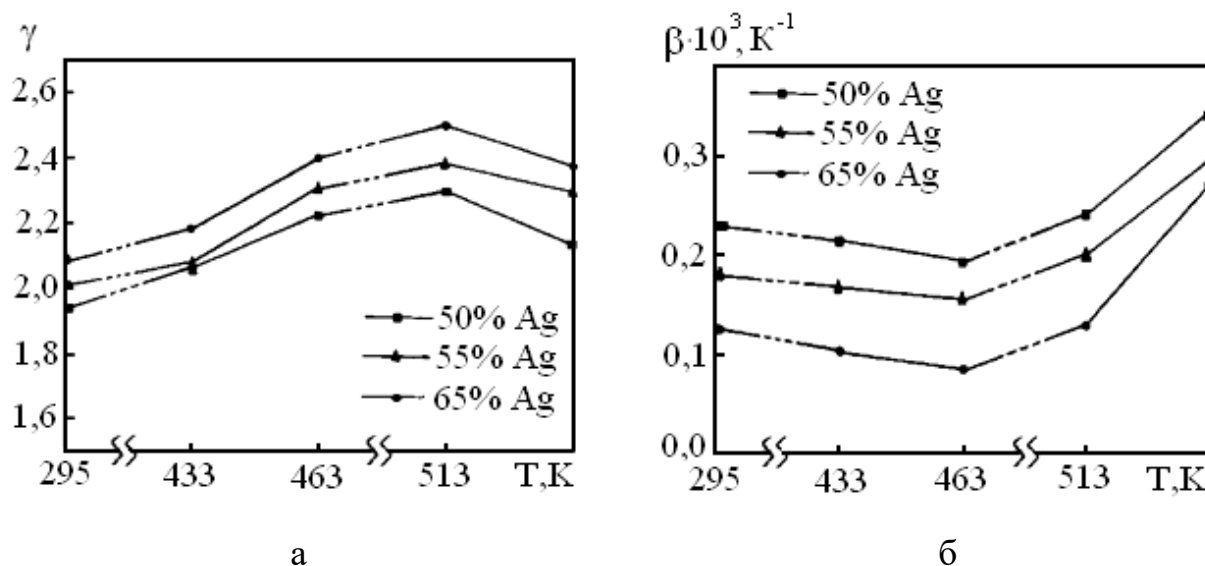


Рис.1.4. Температурні залежності КТ (а) та ТКО (б) при різних концентраціях атомів Ag для плівок Ni_xAg_{1-x} [27]

Згідно з висновками авторів [28-30], плівкові чутливі елементи на основі ніхрому $Ni_{0,8}Cr_{0,2}$ також можуть розглядатися як кандидати для застосування у тензорезисторах при підвищених температурах. На рис. 1.5, взятому з роботи [28], наведено розмірні залежності відповідно КТ та ТКО плівкових зразків після конденсації, а також тих, що пройшли попереднє термічне відпалювання при температурі $T=498 K$ або $T=573 K$ протягом трьох стабілізаційних днів. Величина КТ для кожного зразка при зміні товщини від 10 нм до 20 нм наближається до 2,5 одиниць та, практично, не змінюється при подальшому її

збільшенні, хоча в їх попередній роботі [29] було отримано величину КТ близьку до 1,2 одиниць при товщині $d=160$ нм.

Авторами [31] повідомляється, що тонкі плівки інвару мають стабільну величину КТ, яка досягає 5,5 одиниць при товщині близько 10 нм, до температур $T=773$ К. Проте за вказаної температури спостерігалось розкид значень КТ, який пов'язані зі зменшенням термостійкості підкладок [31].

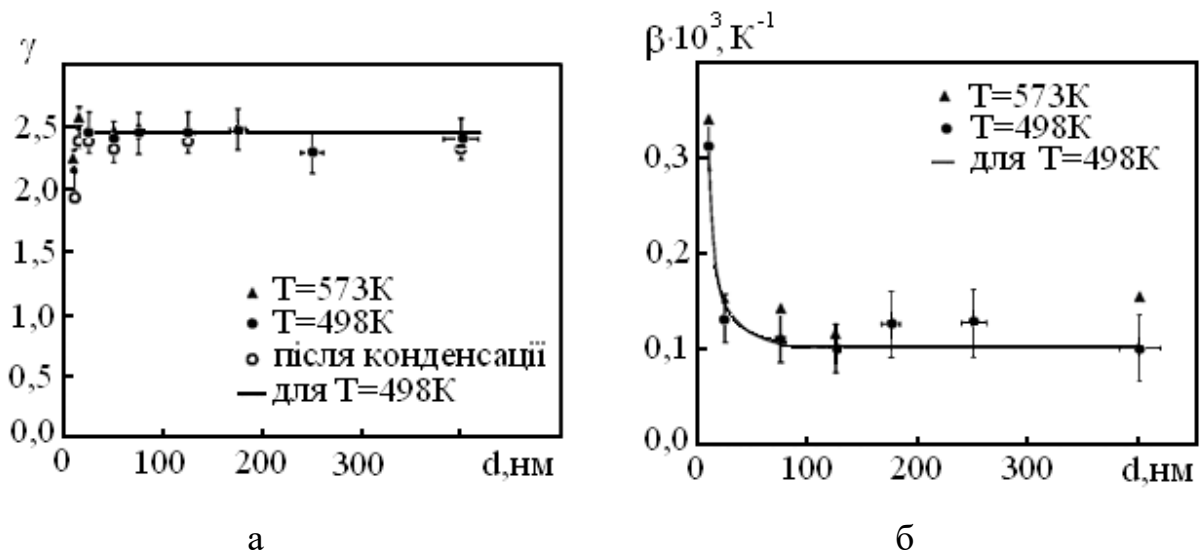


Рис. 1.5. Розмірні залежності КТ (а) і ТКО (б) для плівок $Ni_{80}Cr_{20}$ [28]

Метод одержання надмалих величин ТКО запропоновано в роботі [32], зокрема в такому випадку може бути одержана величина $\beta \sim 10^{-6} K^{-1}$. Він покладений в основу теоретичної моделі електропровідності двофазних сплавів. Остання базується на ефекті розмірного незбігання періодів кристалічних ґраток, зокрема при термообробці сплавів Ni-Mo та Ni-Cr, легованих Al, V, Ge, Cu, при 770 К, в умовах коли фіксується утворення впорядкованих фази Ni_3Mo , Ni_3Al та Ni_3V , або умов коли відповідні сплави є пересиченими твердими розчинами при 1270 - 1370 К.

Прикладом пошуку нових матеріалів з покращеними тензо- та терморезистивними властивостями є дослідження тензоефекту у ВНТ з металевою ($\gamma_1 > 0$) або напівпровідниковою провідністю ($\gamma_1 \cong 600-1000$) [33].

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА ТА ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТА

2.1. Прилади і методи отримання плівкових сплавів

Плівкових сплави Fe_xMo_{1-x} були отримані методом сумісної термовакuumної конденсації при електронно-променевому (Mo) та резистивному (Fe) випаруванню в робочому об'ємі (рис.2.1а) вакуумної установки ВУП-5М [3].

Тиск залишкового газу у вакуумній камері був постійним ($\sim 10^{-3}$ - 10^{-4} Па). Основними технологічними параметрами були: середня швидкість конденсації ($\dot{\omega}$), температура підкладки ($T_{\text{п}}$) та температура відпалювання ($T_{\text{в}}$). Варіювання швидкості осадження дозволяло змінювати концентрацію (c) компонентів плівкових сплавів, $\dot{\omega}(\text{Fe}) = 1,0$ нм/с та $\dot{\omega}(\text{Mo}) = 0,3$ - $0,4$ нм/с. У той час температури підкладки ($T_{\text{п}} = 300$ К) та відпалювання ($T_{\text{в}} = 750$ К) були постійними та визначали формування мікроструктури плівок. Час відпалювання становив $t = 15$ хв [3].

Все потрібне улаштування для проведення експериментів спеціально розміщується на металевих штативах, зокрема випаровувачі розташовувалися на відстані близько 60-80 мм над підкладками (П). Під ними поміщали пристрої для деформування та відпалювання плівкових сплавів, монокристали NaCl, датчик товщини, термопара та інші. Для запобігання забруднення на початкових стадіях конденсації її закривали механічною заслінкою [3].

В автоматичному режимі за допомогою цифрових мультиметрів UT70D та UT70B та (персонального комп'ютера) ПК фіксувались експериментальні дані про електроопір плівок та температуру відпалювання знімались. Постійно контролювалися електричний опір плівок (точність $\pm 0,05\%$) та температура підкладки (точність ± 1 К).

Контроль товщини плівкових матеріалів здійснювався методом кварцового резонатора, який дає достовірні результати (точність 25 % в робочому інтервалі температур 250-350 К, коли маса плівки не перевищує 1% від маси пластини резонатора [3]). Для цього методу використовували кварцевий резонатор типу РГ-08 з робочою частотою 10 МГц, частотомір ЧЗ-34, генератор коливань та ін.

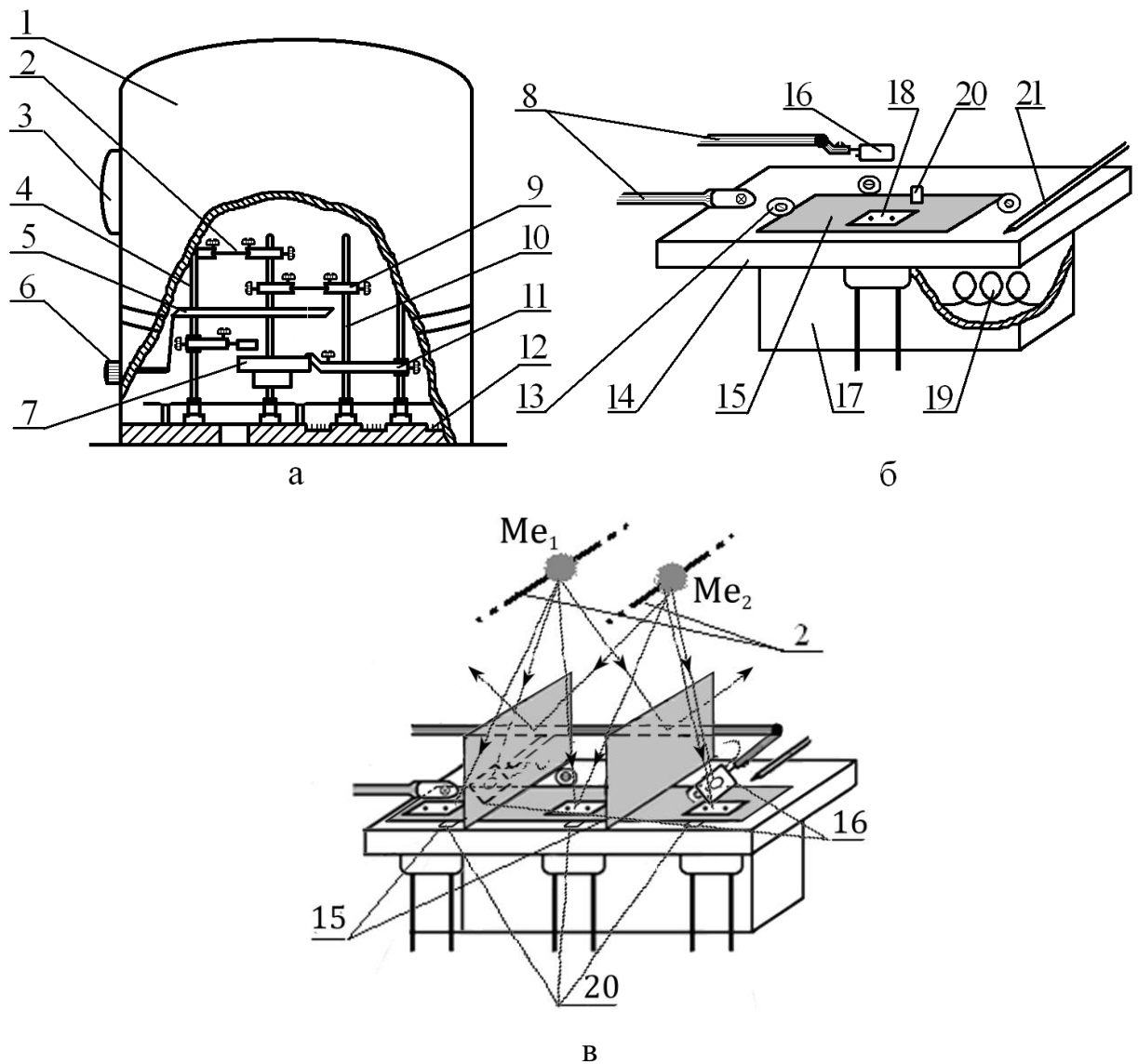


Рис.2.1. Робочий об'єм ВУП-5М (а), мідний термостолік для відпалювання зразків (б) та схема розміщення улаштування для сумісної конденсації (в) [3]: 1 – корпус вакуумної камери; 2 – резистивні випаровувачі; 3 – віконце; 4, 10 – стійки; 5 – заслінка; 6 – приводна ручка заслінки; 7 – термостолік для відпалювання зразків; 8, 9, 11 – металеві тримачі; 12 – роз'єм для електроконтактів; 13 – гвинти для утримання маски; 14 – корпус мідного столика; 15 – маска; 16 – датчик контролю товщини; 17 – електронагрівач; 18 – термостійка скляна підкладка з молибденовими електродами; 19 – вольфрамовий дріт; 20 – NaCl із вуглецевим покриттям; 21 – датчик температури

Термобробку плівок в інтервалі температур від 300 до 850 К проводили за допомогою мідного термостолика, схематичний вигляд якого наведений на рис. 2.16 [3].

При температурі відпалу до 750 К як підкладки використовували спеціальні відполіровані термостійкі скляні підкладки. Відстань між контактами у підкладці приймали за довжину плівки, а ширина регулювалася маскою. На основі цих даних та даних про електроопір плівок визначали їх питомий опір.

Схему розташування випарників, предметного столика та датчиків товщини (кварцові резонатори) при сумісній конденсації двох металів приведено на рис.2.1в.

Для випарування Fe використовувалися терморезистивні випаровувачі, які були виготовлені із дротин W діаметром близько 0,8 мм.

За рахунок варіювання швидкості конденсації, при регулюванні сили струму в нагрівачі вдавалося змінювати її величину від 0,3 нм/с до 2,0 нм/с, було реалізовано можливість змінювати концентрацію компонентів.

Для біметалевого плівкового сплаву концентрації можуть визначатися згідно даної формули [3]:

$$c_1 = \frac{D_1 d_1 M_1^{-1}}{D_1 d_1 M_1^{-1} + D_2 d_2 M_2^{-1}} \quad \text{та} \quad c_2 = \frac{D_2 d_2 M_2^{-1}}{D_1 d_1 M_1^{-1} + D_2 d_2 M_2^{-1}}, \quad (2.1)$$

де M і D – молярна і густина маса.

Для отримання плівок Mo застосовували електронно-променевої гармати (ЕПГ). Слід відмітити, що найбільш просту, але одночасно і універсальну конструкцію має ЕПГ діодного типу (рис.2.2). Швидкість конденсації плівок Mo знаходилась в межах від 0,2 до 0,4 нм/с.

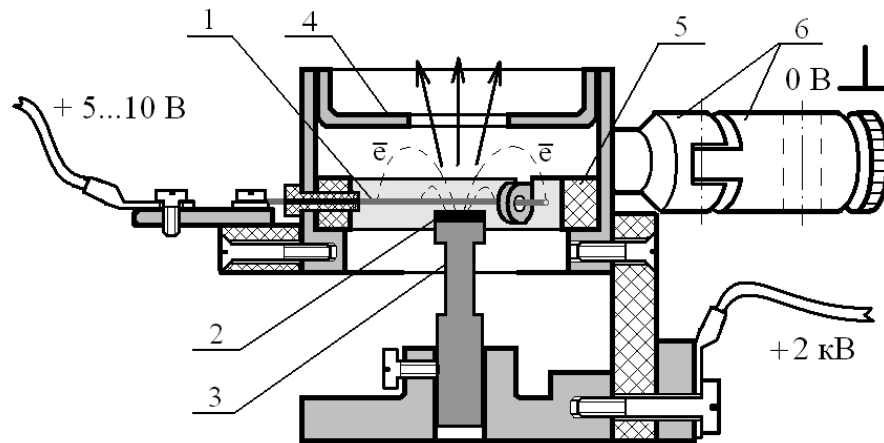


Рис.2.2. Схема ЕПГ: 1 – вольфрамовий катод; 2 – наважка; 3 – анод; 4 – фокусуєчий електрод; 5 – діелектричне кільце; 6 – кронштейн для кріплення

2.2. Електронно-мікроскопічні методи дослідження

З метою вивчення структурно-фазового складу плівкових сплавів проводились електроннографічні (ЕГ) та електронно-мікроскопічні (ЕМ) дослідження за допомогою просвічуючого електронного мікроскопу ПЕМ-125К. Відомі т.зв. квадратичні формули для зерен кубічної та гексагональної сингонії мають наступний вигляд [34-35]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a_{hkl}^2}, \quad a_{hkl} = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}, \quad (2.2)$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + k^2 + kh}{a_{hkl}^2} + \frac{l^2}{c_{hkl}^2}, \quad a_{hk0} = \frac{2}{\sqrt{3}} d_{hk0} \sqrt{h^2 + kh + k^2}, \quad c_{00l} = l d_{00l}, \quad (2.3)$$

В співвідношеннях (2.2) та (2.3) використані такі позначення: d_{hkl} – міжплощинна відстань; h, k, l – індекси Міллера; a_{hkl} і c_{hkl} – параметри ґраток у межах відповідних сингоній.

Як еталон для визначення константи приладу [34] використовували відпалену плівку Al товщиною $d=30-40$ нм, що забезпечувало точність вимірювання міжплощинних відстаней $\Delta d_{hkl} = \pm 0,002$ нм та відповідних параметрів ґраток $\Delta a_{hkl} = \pm 0,001$ нм і $\Delta c_{hkl} = \pm 0,001$ нм [34].

Середній розмір кристалітів (L_c) визначався за електронно-мікроскопічними знімками, шляхом побудови гістограм (залежність концентрації кристалітів від їх розміру $N=f(L)$).

Середній розмір зерна у площині плівки визначається співвідношенням [34]:

$$L_c = \left(\frac{\sum_{i=1}^n N_i L_i}{\sum_{i=1}^n N_i} \right),$$

де N_i - кількість кристалітів у i -тому гістограмному інтервалі;

L_i - середнє значення розміру кристаліту в гістограмному інтервалі.

2.3. ІЧ-спектроскопічні методи дослідження

ІЧ-спектри поглинання з Фур'є перетворенням (метод FTIR [3-10]) від свіжо-сконденсованих (осаджених, невідпалених) та термооброблених (відпалених) при 750 К плівкових сплавах Fe-Mo на ситалових підкладках були отримані за допомогою спектрометра Agilent Cary 630, який працював в режимі повного відбиття Diamand ATR Appliance. Діапазон частот (хвильових чисел) ІЧ-спектру поглинання становив від 400 до 4000 см^{-1} .

Відомо, що коливальна спектроскопія являє собою окремий розділ молекулярної спектроскопії. Остання вивчає спектри поглинання і відбивання, обумовлені квантовими переходами між коливальними рівнями енергії молекул. Діапазон частот коливальних переходів знаходиться в інтервалі від 3×10^{11} Гц до 10^{14} Гц, або довжини хвиль від 0,750 мкм до 1000 мкм, або хвильові числа від 10 см^{-1} до 40000 см^{-1} [2].

Такі ІЧ-спектри можуть бути отримані в результаті безпосереднього поглинання молекулами ІЧ-випромінювання, також при поглинанні видимого та ультрафіолетового випромінювання, коли одна частка цієї енергії витрачається на збудження, а інша частка реєструється. При взаємодії ІЧ-випромінювання з речовиною відбувається його поглинання на частотах, що збігаються з власними частотами коливань кристалічної решітки або з коливальними і оберतालними частотами молекул. Як наслідок інтенсивність ІЧ-випромінювання на цих частотах падає – і ІЧ-спектри фіксуються смуги поглинання [3-5].

Розрізняють спектроскопії комбінаційного розсіювання (КР) та інфрачервону (ІЧ) [7], які складають основу молекулярної спектроскопії разом з мас- та ЯМР-спектроскопією. Відповідні спектри пов'язані з переходами між коливальними енергетичними рівнями молекули, або коливаннями атомних ядер відносно рівноважних положень у класичній інтерпретації. Положення смуг і число у спектрі залежать від потенціального поля внутрішньомолекулярних сил, сорту та кількості атомів у молекулі, симетрії, тощо [7-10]. На рис.2.3. приведено можливі типи коливань атомів в молекулах, які фіксуються експериментально.

ІЧ-діапазон електромагнітного випромінювання поділяють на близький, середній та дальній ІЧ-діапазони. У середньому ІЧ-діапазоні ($200 - 4000\text{см}^{-1}$), який ми і використовуємо, розташовані довжини хвиль більшості нормальних коливань, групові частоти і т.зв. «відбитки пальців». У ближньому ІЧ-діапазоні ($4000-13000\text{см}^{-1}$) розташовані обертони нормальних коливань. У дальньому ІЧ-діапазоні ($10-200\text{см}^{-1}$) розташовані частоти, які відповідають нормальним коливанням слабких зв'язків і зв'язків з важкими атомами та коливанням кристалічної ґратки (раманівська спектроскопія) [4].

Частоти коливальних спектрів використовуються для розрахунку силових полей молекул, тобто, для визначення різного типу сил взаємодії атомів у молекулі. Так звані силові константи для значного числа груп атомів мають властивість перенесення, тобто, вони постійні в рядах подібних за будовою молекул.

Відомо, що ІЧ-спектроскопія є методом кількісного і неструктивного аналізу, при цьому працюють з концентрацією в 0,1%-100%, визначають мікрокількості речовин ; методом якісного аналізу, зокрема дозволяє одержати інформацію про функціональні групи молекул (їх типи, взаємодії і орієнтації); селективна по відношенню до ізомерів завдяки області « відбитків пальців». Загалом, ІЧ-спектроскопія базується на законі Бугера-Ламберта-Бера з використанням методу базової лінії або методу калібрувального графіка.

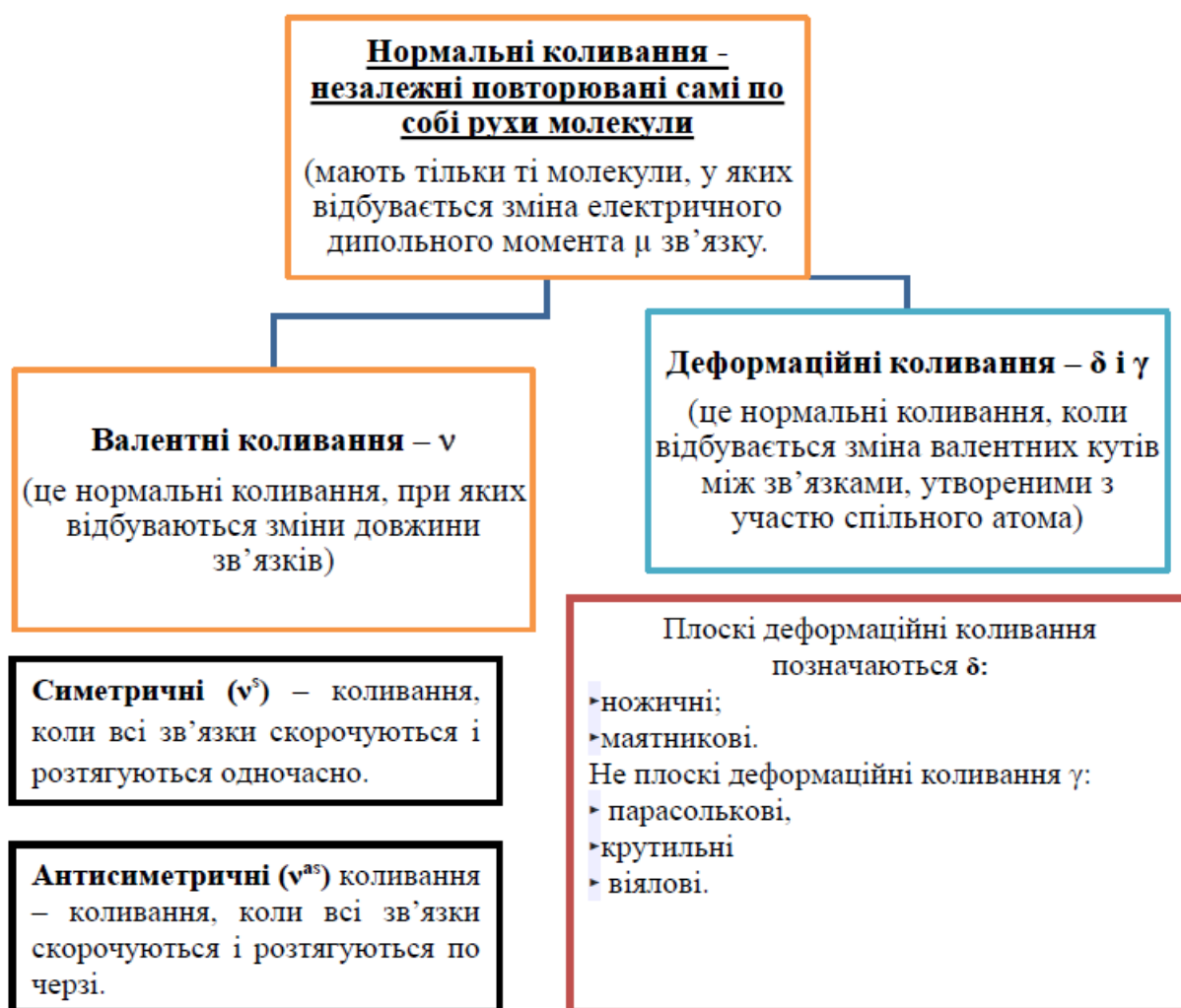


Рис.2.3. Класифікація коливань ІЧ спектрів [4]

Як приклад ІЧ-спектри та їх осаджених та відпалених плівок MoO_x приведені на рис. 2.4, розшифрування у табл.2.1. У діапазоні хвильових чисел $\nu = 600-800 \text{ см}^{-1}$ фіксуються піки поглинання відповідають коливанням атомів в решітці MoO_6 . У діапазоні хвиль чисел $\nu = 800-1000 \text{ см}^{-1}$ представлені піки

поглинання, які відповідають коливанням атомів у ґратці MoO_3 . У випадку вирощеної плівки спостерігається пік поглинання при $\nu = 1050 \text{ cm}^{-1}$, що відповідає зсуву коливального піку решітки MoO_3 . Цей зсув може бути спричинений появою мікронапружень між плівкою та підкладкою (керамічним склом), які обумовлені по-перше, різними значеннями коефіцієнтів лінійного розширення, по-друге невідповідністю ґрат плівки та підкладки.

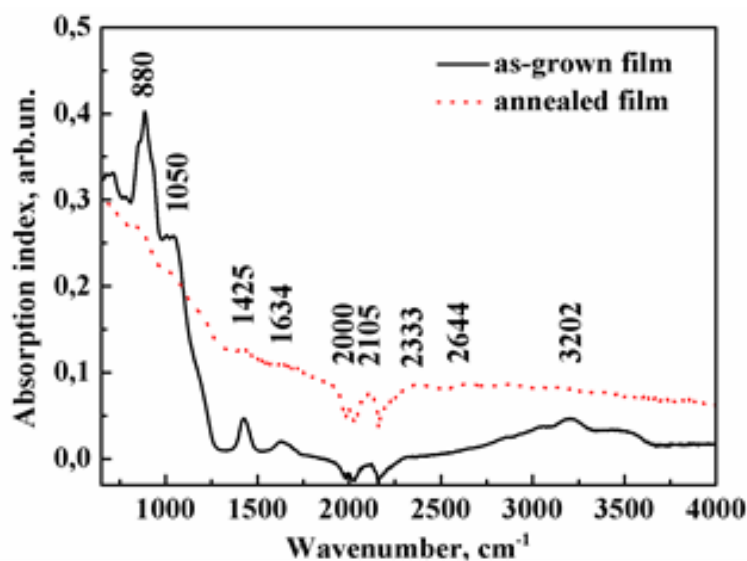


Рис.2.4. ІЧ-спектри свіжоконденсованих та відпалених плівок MoO_x

Слід відмітити, що у спектрах існують характеристичні і нехарактеристичні смуги. Відомо, що характеристичні відповідають валентним коливанням певних груп атомів та їх зв'язків. Останні майже не залежать від впливу всієї молекули. Отже, кожна група атомів має строго визначену індивідуальну частоту поглинання. До характеристичних смуг відносять коливань наступних груп атомів [10]: $=\text{N}-\text{H}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}-\text{H}$, $\text{O}-\text{H}$, $-\text{C}\equiv\text{N}-$, тощо .

Смуги валентних і деформаційних коливань, що не можуть бути віднесені до конкретних груп атомів або зв'язків, називають нехарактеристичними. До останніх належать смуги коливання зв'язків $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}-\text{N}$ усієї молекули, а не її окремих фрагментів. Несуттєві зміни в структурі молекули приводять до істотних змін у вигляді спектра. Як зазначалось вище, таку ділянку спектра ще називають ділянкою «відбитків пальців» (використовується для ідентифікації речовини) [3-

10]. Як відомо, це набір смуг в інтервалі 600-1500 cm^{-1} [8-10], який важко інтерпретується і містить характерні максимуми для даної молекули речовини.

Таблиця 2.1

Розшифрування ІЧ-спектрів свіжоконденсованих та відпалених плівок MoO_x

Хвильове число, cm^{-1}		Інтерпретація
Свіжоконденсована плівка MoO_x	Відпалена плівка MoO_x	
676	-	MoO_6 деформаційні коливання
712	-	
772	775	
-	833	MoO_3 валентні коливання
880	881	
1016	1012	
1051	-	MoO_3 валентні коливання
1425	1422	O–H деформаційні коливання
-	1565	COO^- валентні коливання
1634	-	H–O–H деформаційні коливання
2000	2002	C–O деформаційні коливання
2105	2109	C–N деформаційні коливання
2331	2333	P–H валентні коливання
2644	2646	C–H валентні коливання
2862	-	C–O валентні коливання
3202	-	C–H деформаційні коливання
3498	-	C–N валентні коливання

2.3. Методи дослідження електрофізичних властивостей плівок

Терморезистивні властивості плівок досліджували на відполірованих скляних пластинах з вплавленими молібденовими електродами. З метою стабілізації терморезистивних властивостей та рекристалізаційних процесів плівкові зразки проходили термообробку за схемою «нагрівання↔охолодження» з постійною швидкістю 3-5 К/хв в інтервалі температур 300 - 750 К. Розрахунок величини β здійснювався на основі експериментальних залежностей опору від температури $R(T)$ за співвідношенням $\beta = \frac{1}{R} \frac{\Delta R}{\Delta T}$, де інтервал $\Delta T = 10K$.

Тензорезистивні властивості плівкових матеріалів досліджували на відполірованих тефлонових (фторопласт Ф4) підкладках за допомогою спеціально сконструйованого на базі мікрометра деформаційного пристрою [40]. Деформацію типу поздовжній розтяг в інтервалі до 1 % з кроком 0,05% проводили за схемою «навантаження↔зняття навантаження». Експериментальні залежності опору R від повздовжньої деформації ε_ℓ давали змогу визначати повздовжній коефіцієнт тензочутливості (КТ) $\gamma_\ell = \frac{1}{R_n} \cdot \frac{\Delta R}{\varepsilon_\ell}$ за тангенсом кута нахилу деформаційних залежностей $\frac{\Delta R}{R_n}(\varepsilon_\ell)$.

Слід відмітити, що усі вимірювання були проведені при пружно- або пластичнодеформованій плівці та пружнодеформованій підкладці. Межа переходу пружна пластична деформація $\varepsilon_{l_{пер}}$ визначалася на I деформаційному циклі [36] за зміною кута нахилу деформаційних залежностей,.

РОЗДІЛ 3

РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

3.1 Структурно-фазовий склад плівкових сплавів Fe-Mo

Авторами [3] отримані типові експериментальні результати для плівкового сплаву $Fe_{65}Mo_{35}$. Результати ЕГ та ПЕМ досліджень до та після відпалювання приведено на рис. 3.1, товщина плівки 30 нм. За допомогою ЕГ чітко спостерігаються максимуми дифракції від кристалографічних площин ОЦК-Fe (110), (200) та (211) з відповідними міжплощинними відстанями 0,202 нм, 0,143 нм та 0,117 нм та гало від α -Mo (рис.3.1а, розшифрування у табл.3.1). Також це спостерігається і в двошарових плівках Fe/ α -Mo, осаджених методом пошарової конденсації [36]. Після відпалювання до температури 750 К та охолодження до температури 300 К на електронограмі поряд з лініями від кристалографічних площин ОЦК-фази Fe (рис.3.1в) з'являються нові, які відповідають кристалографічним площинам метастабільної ОЦК-фазі Fe_2Mo (200) та (222) з відповідними міжплощинними відстанями 0,148 нм та 0,124 нм, оксиду Fe_3O_4 (311), (422) та (533) з відповідними міжплощинними відстанями 0,254 нм, 0,172 нм та 0,128 нм та ОЦК-Mo (110) – 0,224 нм. Суттєва взаємодія атомів Fe з киснем в інтервалі проміжних температурах відпалювання у технологічному вакуумі [1-16] призводить до утворення таких типових оксидів Fe_3O_4 та Fe_2O_3 .

Плівкові сплави $Fe_{65}Mo_{35}$ у невідпаленому стані [3] мають дрібнодисперсну мікроструктуру з величиною L_c близько 10 нм, які мають світлий (оксиди) та темний контрасти (див. рис.3.1б). Відпалювання призводить до зростання останніх, що може бути пов'язано з активацією процесів фазоутворення на поверхні (рис.3.1в). Величина L_c становить близько 30 нм.

Згідно [3] утворення метастабільного Fe_2Mo в інтервалі досліджуваних концентрацій та температур узгоджується з діаграмою стану для біметалевого сплаву Fe-Mo та з відомою теорією [25] про фазовий розмірний ефект.

Типове утворення домішкових фаз Fe_3O_4 та Fe_2O_3 , $Mo(C,N)_x$ пов'язано з

суттєвою взаємодією з атомами залишкових газів у технологічному вакуумі. У двокомпонентних плівкових системах Fe/a-Mo отриманих авторами [41] спостерігалось збереження певної індивідуальності шарів при відпалюванні до температури 800 К.

Автори [16] наводять дані ПЕМ досліджень та комп'ютерного моделювання, які свідчать про те, що витримування сплаву $Fe_{80}Mo_{20}$ протягом 20 годин при температурі відпалювання 773 К викликає процеси певної самоорганізації, зокрема утворення наноланцюжків Fe збагачених атомами Mo.

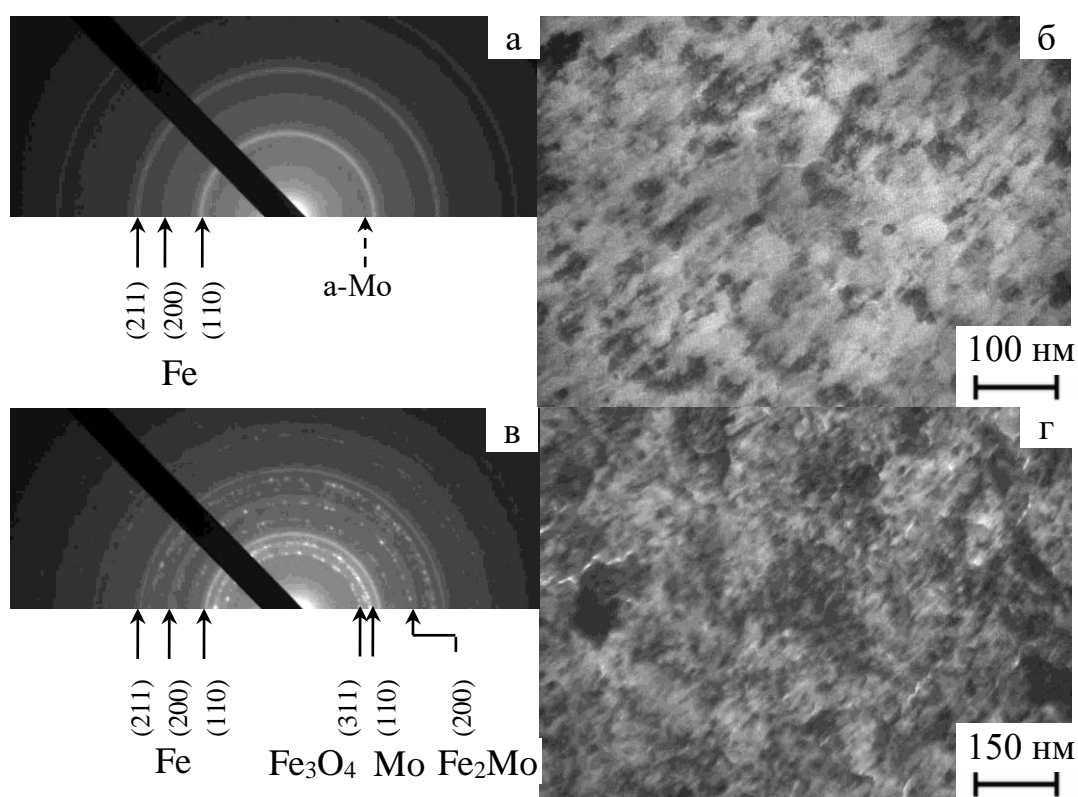


Рис.3.1. Типові електронограми та мікроснімки поверхні невідпаленого (а,б) та відпаленого при температурі 750 К (в,г) плівкового сплаву $Fe_{65}Mo_{35}$ [3]

Таблиця 3.1

Розшифрування електронограм плівкового сплаву Fe₆₅Mo₃₅ [3]

№	I, в.о.	d_{hkl} , нм	hkl	a , нм	Фаза	Фазовий склад, ср. параметр кр. ґратки \bar{a} , нм
невідпалена плівка						
1	гало	0,234	-	-	α-Mo	ОЦК-Fe + α-Mo, $\bar{a}(\text{Fe}) = 0,286 \pm 0,001$ нм,
2	Д.С	0,203	110	0,287	ОЦК-Fe	
3	сл.	0,142	200	0,285	ОЦК-Fe	
4	ср.	0,117	211	0,287	ОЦК-Fe	
відпалена плівка						
1	ср.	0,252	311	0,840	Fe ₃ O ₄	ОЦК-Fe+ОЦК-Mo +Fe ₃ O ₄ + + ОЦК-Fe ₂ Mo, $\bar{a}(\text{Fe}) = 0,286 \pm 0,002$ нм, $\bar{a}(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 0,841 \pm 0,002$ нм, $\bar{a}(\text{Fe}_2\text{Mo}) = 0,296 \pm 0,001$ нм, $a_0(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 0,839$ нм
2	Д.С.	0,224	110	0,317	ОЦК-Mo	
3	Д.С.	0,202	110	0,286	ОЦК-Fe	
4	сл.	0,171	422	0,842	Fe ₃ O ₄	
5	ср.	0,148	200	0,296	ОЦК-Fe ₂ Mo	
6	сл.	0,143	200	0,286	ОЦК-Fe	
7	сл.	0,129	533	0,841	Fe ₃ O ₄	
8	сл.	0,124	222	0,296	ОЦК-Fe ₂ Mo	

Д.С. – дуже сильна, ср. – середня, сл. - слабка

ІЧ-спектри невідпалених та відпалених плівок Fe₆₅Mo₃₅ представлені на рис.3.2. Аналіз спектрів (табл. 3.2) показав, що в обох спостерігаються піки які відповідають режимам вібрації металооксидів (діапазон частот $\nu = 400-1000$ см⁻¹).

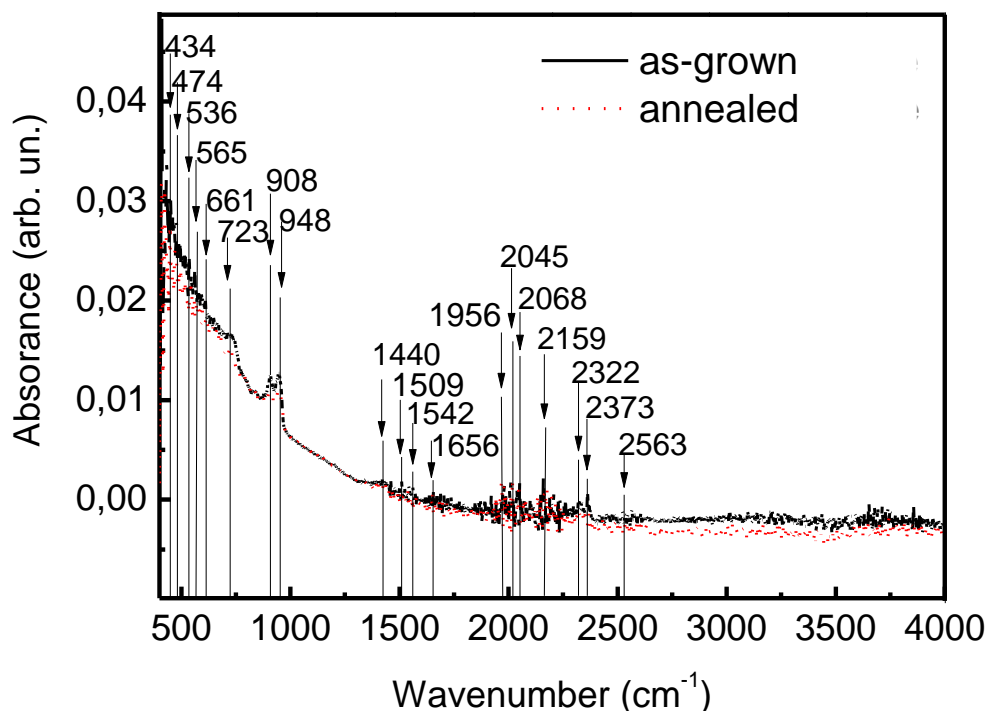


Рис.3.2. ІЧ спектри невідпалених та відпалених при 750 К плівок $\text{Fe}_{65}\text{Mo}_{35}$

Піки 434 cm^{-1} та 536 cm^{-1} або 428 cm^{-1} та 540 cm^{-1} утворені валентними коливанням Fe–O, що фіксуються для невідпалених та відпалених плівок. Окремо для невідпалених або відпалених плівкових сплавів відповідно фіксуються пікі 565 cm^{-1} або 600 cm^{-1} , які можуть утворені за рахунок валентних коливань Fe–O у оксиді Fe_3O_4 . Поряд з цим пік 661 cm^{-1} може бути інтерпретований як такий, що утворений валентним коливанням Fe–O так і валентним коливанням $\text{Mo}_2\text{–O}$, пік 565 cm^{-1} утворений валентним коливанням $\text{Mo}_3\text{–O}$ фіксується тільки для невідпалених плівок. Піки 474 cm^{-1} , 908 cm^{-1} та 948 cm^{-1} або 500 cm^{-1} , 902 cm^{-1} та 946 cm^{-1} утворені валентними коливаннями Mo=O у оксидах MoO_x [7-10], що фіксуються для невідпалених та відпалених плівкових сплавів.

Таблиця 3.2

Розшифрування ІЧ-спектрів плівкового сплаву Fe₆₅Mo₃₅

Хвильове число, см ⁻¹		Інтерпретація	[Літ.]
Невідпалений	Відпалений		
434	428	Fe–O	[2,5,6]
474	500	Mo=O	[8]
536	540	Fe–O	[2]
565	-	Mo ₃ –O	[10]
		Fe–O	[7]
-	600	Mo=O	[7]
		Fe–O	[6]
616	-	Fe–O	[2]
			[4]
-	661	Mo ₂ –O	[10]
		Fe–O	[6]
723	-	Mo ₂ –O	[10]
		Fe–OH	[2]
908	902	Mo=O	[7-10]
948	946	Mo=O	[7-10]
1440	1438	C=O	[7]
1509	1507	C=C	[7]
1542	1540	C=O	[4]
1656	1652	C=N	[3]
1956	1958	C≡O	[7]
2045	2046	C≡O	
2068	2066	C≡O	
2159	2160	C–O	
2322	2320	C≡N	
2373	2370	C≡N	
2563	2561	C–H	

3.2. Тензо- та терморезистивні властивості плівкових сплавів Fe–Mo

Авторами роботи [3] були результати досліджень електрофізичних властивостей плівкового сплаву Fe₆₅Mo₃₅. Як приклад на рис. 3.3а наведені типові деформаційні залежності відносної зміни електроопору для цих плівок товщиною близько до 30 нм. На відміну від одно- та багатошарових

(мультишарових) плівок плівкові сплави на всьому деформаційному інтервалі (до 1%) залишалися квазіупружними [40]. Величина КТ становила 4,5 одиниць. Поряд з цим величина чутливості питомого опору [3] до деформації становить 10^{-6} - 10^{-5} Ом·м/%.

На рис. 3.3б відповідно приведені типові температурні залежності питомого опору та ТКО для $\text{Fe}_{65}\text{Mo}_{35}$, виміряні для III термостабілізаційного циклу при охолодженні. У даному випадку величина ТКО в декілька разів вища аналогічної величини для гетерогенних плівок [40] або приймає близькі значення до шаруватих плівкових систем [41]. Виходячи з наведених даних можна бачити, що при зростанні температури характерне збільшення питомого опору та зменшення величини ТКО. Поблизу т.зв. критичних температур (θ_{OD} , θ_{OC}) фіксуються певні відхилення від монотонності на кривих рис.3.3. Слід відмітити, що температура Кюрі для Fe знаходилась за межами інтервалу досліджень.

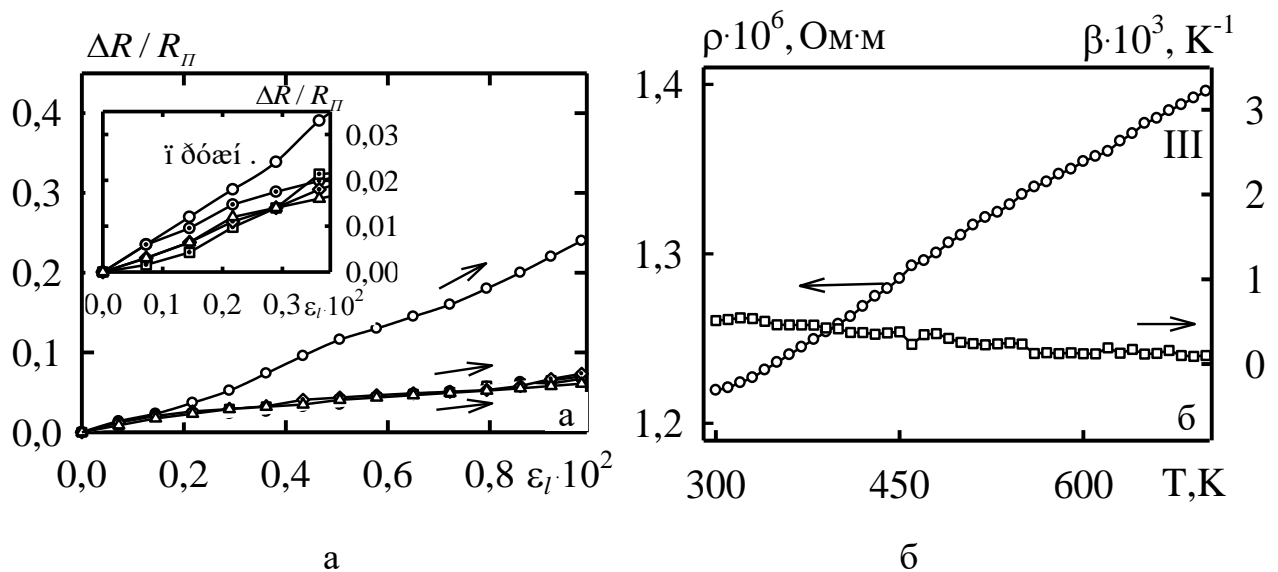


Рис.3.3. Типові деформаційні залежності (а) та температурні залежності (б) для плівкового сплаву $\text{Fe}_{65}\text{Mo}_{35}$ [3]

Розрахункове співвідношення для поздовжньої чутливості питомого опору біметалевого плівкового сплаву до деформації ($S_\ell^\rho = \frac{\partial \rho}{\partial \epsilon_\ell}$), отримане у рамках макроскопічного підходу [10], може бути записане у спрощеному вигляді:

$$S_{\ell}^{\rho} \cong c_1 S_{\ell 1}^{\rho} + c_2 S_{\ell 2}^{\rho}. \quad (3.1)$$

Тензорезистивні властивості плівкових сплавів (табл.3.3) мають більш високу подібність до гетерогенних плівок [40], ніж для плівкових систем. В обох випадках спостерігається у декілька разів більша чутливість питомого опору до деформації порівнянно з шаруватими плівковими системами.

Таблиця 3.4

Порівняння експериментальних (S_{ℓ}^{ρ}) та розрахункових ($S_{\ell_{роз}}^{\rho}$) даних для чутливості питомого опору плівкових матеріалів до деформації

Плівковий сплав	Концентрація, ат. %		$S_{\ell}^{\rho} \cdot 10^6$ Ом·м /%	$S_{\ell_{роз}}^{\rho} \cdot 10^6$, Ом·м /%	$(S^{\rho} - S_{\ell_{роз}}^{\rho}) / S^{\rho}, \%$
	$c(Me_1)$	$c(Me_2)$			
Fe ₆₅ Mo ₃₀	65	35	3,6	2,7	+ 23
Fe ₈₀ Mo ₂₀	80	20	-	2,4	-

Слід відміти, що у випадку однокомпонентних плівкових матеріалів при переході від пружної або квазіпружної до пластичної деформації фіксується збільшення чутливості питомого опору до деформації близько до 2-3 разів. Дані таблиці 3.4 ілюструють цю особливість на прикладі плівок Мо та Fe. Відзначимо, що величина чутливостей питомого опору до деформації була розрахована в точках, симетричних щодо межі переходу від пружної до пластичної деформації. Для всіх тензорезистивних величин спостерігаються розмірні залежності. Слід відмітити, що величина ε_{lne} монотонно зменшується при зростанні загальної товщини плівки. Для плівок Мо та Fe нескінченної товщини її величина наближається до 0,05 %.

Таблиця 3.4

Порівняння чутливостей питомого опору плівок Fe та Mo до деформації при пружній та пластичній деформації (в інтервалі $\Delta\varepsilon_l \cong 0-1\%$)

Плівка (товщина, нм)	$\varepsilon_{l_{пер}}$, %	$S^p \cdot 10^7$, Ом·м/%	
		пружна деформація	пластична деформація
Mo(20)	0,22	33,8	60,8
Mo(60)	0,15	21,2	27,6
Mo(100)	0,08	7,8	16,4
Fe(20)	0,29	11,4	15,9
Fe(60)	0,30	3,5	6,7

Отже, порівняння розрахункових та експериментальних даних для величин КТ та ТКО, отриманих на основі макроскопічної моделі плівкового сплаву та біпластини [25], показало більш високу відповідність для першого випадку. Для величин КТ плівкових сплавів $Fe_{65}Mo_{35}$ (при $d \cong 20$ нм) точність становить близько до 23 %, для біпластини – 46%. Розрахункові та експериментальні величини ТКО у першому випадку мають характерне більш низьке розходження 13 %, ніж у другому 29%. Такі дані наочно ілюструють адекватність вибору теоретичних моделей до структурно-фазового складу плівок [40]. Також у всіх випадках суттєво проявляється типова для тонких плівок залежність від товщини (зовнішній розмірний ефект).

ВИСНОВКИ

1. Унікальні структурні, фізико-механічні, електрофізичні та ін. властивості двокомпонентних плівкових сплавів Fe-Mo дають можливість їх застосування у приладобудуванні та сенсоричі, для створення прецизійних резистивних матеріалів, елементів тензо- та термодатчиків.

2. У роботі наведено результати досліджень структурного та фазового складу, електрофізичних властивостей плівкового сплаву Fe-Mo, які були осаджені методом сумісної термовакuumної конденсації. У невідпаленому стані зразки залишаються двофазними. Після термообробки при 750 K у вакуумі фіксується формування метастабільної фази ОЦК-Fe₂Mo у плівковому сплаві Fe₆₅Mo₃₅ з параметром кристалічної ґратки 0,296 нм.

3. Результати досліджень терморезистивних характеристик плівок показали, що домішки, дисперсність структури і твердофазні реакції суттєво впливають на поведінку температурних залежностей для величин питомого опору і ТКО.

4. Порівняння розрахункових та експериментальних даних для величини КТ, отриманих на основі феноменологічних моделей для плівкового сплаву та біпластини, показало більш краще узгодження в першому випадку; для КТ плівкових сплавів Fe₆₅Mo₃₅ (при $d \cong 30$ нм) точність становить близько до 23 %, тоді як для біпластини – 46 %. В плівкових сплавах діапазон пружної деформації залишається більшим у декілька разів ніж для одношарових плівок металів, у той час як чутливість питомого опору до поздовжньої деформації приймає більш високі значення.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Schiff base complex of Mo supported on iron oxide magnetic nanoparticles (Fe_3O_4) as recoverable nanocatalyst for the selective oxidation of sulfides / M. Aghajani, N. Monadi // *J. Iran. Chem. Soc.* – 2017. – V.14. – P. e963-1 – e963-13.
2. Preparation and characterization of nanocrystalline $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ thin films grown by successive ionic layer adsorption and reaction method /M.R. Belkhedkar, A.U. Ubale// *Internat. J. Mater.Chem.* –2014. – 4(5). – P. 109-116.
3. Structure and electrophysical properties of double-component film alloys based on molybdenum and iron or nickel / I.P. Buryk, T.M. Hrychanovs'ka, D.V. Poduremne et al.]// *J. Nano- Electron. Phys.* – 2018. – V. 10, No 5. – P. 05026-05026-4.
4. Excellent alkene epoxidation catalytic activity of macrocyclic-based complex of dioxo-Mo(VI) on supermagnetic separable nanocatalyst / F.Payami, A. Bezaatpour. H. Eskandari // *Appl. Organometal Chem.* – 2018. – V. 32. – P. e3986-1 – e3986-10.
5. Novel ionic liquid supported on Fe_3O_4 nanoparticles as an efficient catalyst for the synthesis of new chromenes / J.Safaei-Ghomi, F. Eshteghal, H. Shahbazi-Alavi// *Appl. Organometal Chem.* – 2018. –V. 32. – P. e3987-1 –e3987-8.
6. Iron oxide thin films prepared by ion beam induced chemical vapor deposition: Structural characterization by infrared spectroscopy / F. Yubero, M. Ocana, A. Justo, et al. // *J. Vac. Sci. Technol.* – 2000. –A 18. –P.2244 2248.
7. Organometallic Mo complex anchored to magnetic iron oxide nanoparticles as highly recyclable epoxidation catalyst / C. I. Fernandes, M. D. Carvalho, L. P. Ferreira et al.// *J. Organomet. Chem.* 760, 2 (2014).
8. Preparation and characterization of iron–molybdate thin films / J.J. Uhlrich, J. Sainio, Y. Lei et al. // *Surf. Sci.* – 2011. – V. 605. – P. 1550-1555.
9. Synthesis and characterization of thin molybdenum oxide films prepared from molybdenum dioxo tropolonate precursors by photochemical metal-organic deposition (PMOD) and its evaluation as ammoniac gas sensors / G.E. Buono-Core, A.H. Klahn, C. Castillo et al.// *J. Non-Cryst. Solids.* – 2014. – V.387. – P. 21-27.
10. Vapor-deposited hydrogenated and oxygen-deficient molybdenum oxide

thin films for application in organic optoelectronics / M. Vasilopoulou, I. Kostis, A. M. Douvas et al. // *Surf. Coat. Tech.* – 2013. –V. 230. – P. 202-207.

11. Formation of a highly oriented FeO thin film by phase transition of Fe₃O₄ and Fe nanocrystallines / K. J. Kim, D. W. Moon, S. K. Lee, K.-H. Jung // *Thin Solid Films.* – 2000. – V. 360. – P. 118-121.

12. In situ FT-IR spectroscopic studies of CO adsorption on fresh Mo₂C/Al₂O₃ catalyst / W. Wu, Z. Wu, Ch.Liang et al. // *J. Phys. Chem. B.* – 2013. –V. 107 (29). –P. 7088-7094.

13. Preparation and characterization of ultra-thin iron oxide films on a Mo(100) surface / J. S. Corneille, J.-W. He, D. W. Goodman // *Surf. Sci.* – 1995. –V. 338. –P. 211-224.

14. Structural and magnetic characterization of self-assembled iron oxide nanoparticle arrays / M.J. Benitez, D. Mishra et al. // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2011. – V.23. – P. 126003-1-12003-12.

15. Preparation and evaluation of molybdenum modified Fe/MgO catalysts for the production of single-walled carbon nanotubes and hydrogen-rich gas by ethanol decomposition / G. Wang, J. Wang, H.Wang et al. // *J. Environ. Chem. Eng.* – 2014. – V. 2. – N. 3. – P. 1588–1595.

16. New technique of synthesizing single-walled carbon nanotubes from ethanol using fluidized-bed over Fe-Mo/MgO catalyst / Q.X. Liu, Y. Fang // *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* – 2006. – V. 64. – N. 2. – P. 296–300.

17. Controllable synthesis of carbon nanotubes by changing the Mo content in bimetallic Fe–Mo / X. Xu, S. Huang, Z. Yang et al. /MgO catalyst // *Mater. Chem. Phys.* – 2011. – V. 127. – N. 1–2. – P. 379–384.

18. Influence of Mo or Cu doping in Fe/MgO catalyst for synthesis of single-walled carbon nanotubes by catalytic chemical vapor deposition of methane/ A.E. Awadallah, A.A. Aboul-Enein, M.A. Azab et al. // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures* – 2017. – V. 25.– N. 4. – P. 256–264.

19. Synthesis of thin-multiwalled carbon nanotubes by Fe-Mo/MgO catalyst using sol-gel method / P. Dubey, S.-K. Choi, B. Kim et al. // *Carbon Lett.* – 2012. – V.

13. – N. 2. – P. 99–108.

20. Atomic-scale study of second-phase formation involving large coherency strains in Fe – 20 at.% Mo / D. Ishiem, O. C. Hellman, D. N. Seidman et al.// *Scripta mater.* – 2000. – V. 42. – P. 645–651.

21. Диаграммы состояния двойных металлических систем / [Лякишев Н. П., Банных О. А., Рохлин Л. Л. и др.]; под ред. Н. П. Лякишева. – М. : Машиностроение, 1997. – Т. 2. – С. 249–251.

22. Датчики давления с использованием тензо- и пьезоэффектов / Зубцов В.И., Васюков А.В. // *Приборы и системы управления.* – 1999. – № 12. – С. 31-33.

23. Интегральные датчики и сенсоры давления / Танюхин А.Н. // *Датчики и системы.* – 2001. – № 1. – С. 67-69.

24. Клокова Н.П. Тензорезисторы / Н.П. Клокова. – М.: Машиностроение, 1990. – 222 с.

25. Проценко І. Ю. Тонкі металеві плівки (технологія та властивості)/ І. Ю. Проценко, В. А. Саєнко. – Суми : Вид-во СумДУ, 2002. – 187 с.

26. Thin-film strain gauge sensors for ion thrust measurement / R.J.Stephen, K.Rajanna, V.Dhar et al. // *IEEE Sens. Journal.* – 2004. – V.4, №3. – P.373 – 377.

27. Thin film sensors for surface measurements / L.S. Martin, L.C. Wrbanek, G.C. Fralick // – Cleveland, Ohio, 2001. – P. 1 – 7.

28. New thick-film strain gauge / O.Abe, Y.Taketa, M.Haradome et al. // *Rev. Sci. Instrum.* – 1988. – V.59, №8. – P.1394 – 1398.

29. Characterization of thick resistor series for strain sensors / M. Hrovat, D. Belavic, Z. Samardzija // *J.Europ. Ceram. Soc.* – 2001. – V.21. – P.2001 – 2004.

30. Strain sensitivity of TiB₂, TiSi₂, TaSi₂ and WSi₂ thin films as possible candidates for high temperature strain gauges / G.Schultes, M. Schmitt, D.Goettel et al.// *Sens. Actuat. A.* – 2006. – V. 126. – P. 287 – 291.

31. Ni-Ag thin films as strain-sensitive materials for piezoresistive sensors / H.Chiriac, M.Urse, F.Rusu et al.// *Sens. Actuat. A.* – 1999. – V.76. – P.376 – 380.

32. Charactericterization of sputtered nichrome (80/20 wt.%) films for strain guage applications / I.H. Kazi, P.M. Wild, T.N. Moore // *Thin Solid Films.* – 2006. – V.

515. – P. 2602 - 2606.

33. The electromechanical behavior of nichrome (80/20 wt.%) film / I.H. Kazi, P.M. Wild, T.N. Moore // *Thin Solid Films.*– 2003. – V. 433. – P. 337 - 343.

34. Longitudinal and transverse strain sensitivity of nichrome films/ M.A. Angadi, R. Whiting // *Mater. Sci. Engin. B.* – 1990. – V.7. – P. L1-L4.

35. Strain sensitivity and temperature behavior of invar alloy films / K. Rajanna, M.M. Nayak // *Mat. Sci. Eng. B.* – 2000. – V.B77. – P.288 – 292.

36. High-temperature thin-film strain gauges / P. Kayser, J.C. Godefroy, L. Leca // *Sens. Actuat. A.* – 1993. – V. 37 – 38. – P. 328 – 332.

37. Проценко І.Ю., Шумакова Н.І. Технологія одержання і застосування плівкових матеріалів. – Суми: Вид-во СумДУ, 2008.– 198 с.

38. Прилади та методи дослідження плівкових матеріалів / [І.Ю. Проценко, А.М. Черноус, С.І. Проценко]. под ред. І. Ю. Проценка. – Суми: Вид-во СумДУ, 2007. – 263 с.

39. Горелик С.С. Рентгенографический и электронно–оптический анализ. Приложение/ С.С. Горелик, Л.И. Расторгуев, Ю.А.Скаков.– М.: Металлургия, 1970.– 107с.

40. Strain deformation properties of heterogeneous film materials based on refractory metals/ I.P. Buryk, L.V. Odnodvoretz // *J. Nano- Electron. Phys.* – 2009. – V.1 No 3. – P.24-29.

41. Фазовий склад плівкових структур Fe/Pd і Fe/Мо : матеріали 9-ї Міжнар. конф. [“ Фізичні явища в твердих тілах”], (Харків, 1-4 груд. 2009 р.) / І . П. Бурик, О. П. Ткач, Л. В. Однодворець. – Х. : ХНУ ім. В. Н. Каразіна, 2009. – С. 20.

ДОДАТОК А