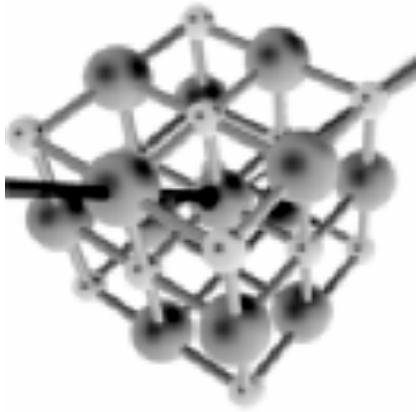


Міністерство освіти і науки України
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»



**Серія монографій
«Проблеми прикладного
і теоретичного
матеріалознавства»**

Випуск дев'ятий

**С. І. Сидоренко
С. М. Волошко
А. К. Орлов**

Метастабільні стани в технологіях металевих наноматеріалів

Монографія

Рекомендовано Вченою радою КПІ ім. Ігоря Сікорського

Київ
КПІ ім. Ігоря Сікорського
2024

УДК 539.219.3:539.216.2

C34

*Гриф надано Вченою радою КІП ім. Ігоря Сікорського
(протокол № 9 від 02.10.2023 р.)*

Рецензенти:

*А. М. Черноус, д-р фіз.-мат. наук, проф.,
Сумський державний університет*

*Т. В. Литвинова, канд. техн. наук, доц.,
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»*

Сидоренко С. І.

C34 Метастабільні стани в технологіях металевих наноматеріалів :
монографія / С. І. Сидоренко, С. М. Волошко, А. К. Орлов. – Київ :
КІП ім. Ігоря Сікорського, Вид-во «Політехніка», 2024. – 256 с. –
(Сер. Проблеми прикладного і теоретичного матеріалознавства /
С. І. Сидоренко, С. М. Волошко, А. К. Орлов ; Вип. 9).
ISBN 978-966-990-109-5

Подано нові ідеї в матеріалознавчих основах перспективних технологій наноматеріалів: за умов екстремальних енергетичних впливів сформувати структури, нетипові для масивного стану (і, отже, термодинамічно нерівноважні) з новими властивостями, зробити їх кінетично стійкими, а властивості – стабільними.

Для науковців, викладачів, аспірантів та студентів закладів вищої освіти.

New ideas in the materials science foundations of promising nanomaterials technologies are presented: under conditions of extreme energy effects, to form structures that are atypical for the bulk state (and, therefore, thermodynamically nonequilibrium) with new properties, to make them kinetically stable, and the properties – stable.

УДК 539.219.3:539.216.2

ISBN 978-966-990-109-5

© С. І. Сидоренко, С. М. Волошко,
А. К. Орлов, 2024
© КІП ім. Ігоря Сікорського, 2024

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

ТА ПОЗНАЧЕНЬ	8
ВІД АВТОРІВ	10
ВСТУП	33

Розділ 1. ТЕНДЕНЦІЇ В СУЧАСНИХ

МАТЕРІАЛОЗНАВЧИХ ТЕХНОЛОГІЯХ..... 37

1.1 Термічна обробка в сучасних технологіях мікроприладобудування	37
1.2 Інтенсифікація процесів виробництва та обробок	42
1.3 Вплив фізико-технологічних параметрів процесів виробництва вакуумно конденсованих металевих матеріалів на їх структуру і властивості	49
1.3.1 Вплив атмосфери обробки.....	50
1.3.2 Роль фактора товщини шарів	57
1.3.3 Додаткові проміжні шари в металевих плівкових композиціях.....	58
1.4 Особливості дифузійного фазоутворення в тонкоплівкових матеріалах для мікроприладобудування	62

Розділ 2. МЕТОДИЧНІ ОСНОВИ

ДОСЛІДЖЕНЬ НАУКОВОЇ ШКОЛИ..... 66

2.1 Матеріали, об'єкти.....	66
2.2 Умови виготовлення об'єктів	72
2.2.1 Багатофункціональний ультрависоковакуумний комбайн.....	72
2.2.2 Електронно-променевий метод.....	78
2.2.3 Магнетронний метод.....	80
2.3 Умови одержання, термічної (температура, тривалість, атмосфера та ін.) та йонної (енергія, флюенс) обробки.....	82

2.4	Особливості методик.....	83
2.4.1	Синхротронний структурно-фазовий аналіз.....	83
2.4.2	Резистометричний аналіз.....	87
2.4.3	Мас-спектрометрія вторинних іонів	88
2.4.4	Трансмісійна електронна мікроскопія	91
2.4.5	<i>In-situ</i> високоенергетична електронна дифракція на просвіт	93
2.4.6	Атомно-силова мікроскопія	97
2.4.7	SQUID магнітометрія.....	99
2.4.8	Плазмонна спектроскопія поверхні.....	100

Розділ 3. МЕТАСТАБІЛЬНІ СТАНИ В ТЕХНОЛОГІЯХ МЕТАЛЕВИХ НАНОМАТЕРІАЛІВ. ЗАКОНОМІРНОСТІ І ОСОБЛИВОСТІ ДИФУЗІЙНОГО СТРУКТУРО- І ФАЗОУТВОРЕННЯ, ВЛАСТИВОСТІ НАНОШАРУВАТИХ МАТЕРІАЛІВ З КОМБІНАЦІЯМИ ШАРІВ ОЦК-, ГЦК- ТА ГЦТ-МЕТАЛІВ.....		105
3.1	СИСТЕМА V-O: тонкоплівковий V у кисневмісній атмосфері термічної обробки та електрофізичні властивості	105
3.1.1	Дифузійне фазоутворення у кисневмісній атмосфері термічної обробки плівок ванадію	105
3.1.2	Роль фактора нанорозмірності в формуванні структур, нетипових для масивного стану.....	114
3.1.3	Особливості структур, нетипових для масивного стану.....	116
3.1.4	Електрофізичні властивості шарів ванадію в процесах термічної обробки	118

3.2 СИСТЕМА V/Ag/SiO ₂ : дифузійне формування структур в композиції V/Ag/SiO ₂ при термічній обробці у атмосферах із різним окиснювальним потенціалом.....	123
3.2.1 Роль фактора нанорозмірності в формуванні структур, нетипових для масивного стану, при відпалі у вакуумі 10 ⁻³ Па.	123
3.2.2 Регулюючий вплив атмосфери термічної обробки на дифузійне фазоутворення при відпалі у вакуумі 10 ⁻⁷ Па.....	127
3.2.3 Роль додаткового шару Ag в процесах формування структури і фазового складу при обробці в вакуумі 10 ⁻³ Па	129
3.2.4 Порівняльний аналіз процесів дифузійних структурно-фазових перетворень у наночаруватих композиціях V і V/Ag	133
3.2.5 Особливості структур, нетипових для масивного стану, в композиції V/Ag/SiO ₂	137
3.2.6 Зміни електрофізичних властивостей в процесах термічної обробки.....	142
3.2.7 Модельні уявлення про процеси дифузійних перетворень у наночаруватих композиціях V та V/Ag	143
3.3 СИСТЕМА Fe/Pt/Au/FePt/SiO ₂ : дифузійне формування структур в наночаруватих композиціях FePt/Au/FePt/SiO ₂ при термічній обробці в атмосферах Ar, Ar+H ₂ та їх магнітні властивості.....	146
3.3.1 Роль фактору нанорозмірності в формуванні структур при термічній обробці в різних середовищах	146

3.3.2	Вплив аргон- та водневмісного середовища термічної обробки на дифузійне формування структур, нетипових для масивного стану	155
3.3.3	Роль додаткових проміжних шарів Au у формуванні структур, нетипових для масивного стану	158
3.3.4	Магнітні властивості композиції FePt/Au/FePt/SiO ₂ для надщільного магнітного запису інформації	161
3.3.5	Модельні уявлення про процеси дифузійних перетворень в різних атмосферах та роль дифузійно-індукованої міграції границь зерен фази <i>L1₀</i> -FePt	164
3.4	СИСТЕМИ Ni/Cu/Cr ТА Ni/Cu/V: особливості структурно-фазових перетворень в приповерхневих шарах в композиціях Ni/Cu/V та Ni/Cu/Cr при йонних впливах	167
3.4.1	Роль фактору нанорозмірності в формуванні структур при йонній обробці наношаруватої композиції Ni/Cu/Cr	167
3.4.2	Формування структур при йонно-стимульованій поверхневій сегрегації атомів із нижніх шарів	168
3.4.3	Особливості мікрорельєфу зовнішньої поверхні в результаті йонного впливу	173
3.4.4	Поверхнева релаксація шару Ni в композиції Ni/Cu/Cr/SiO ₂ як перспективного матеріалу для новітніх каталізаторів на її основі	174

3.4.5	Модельні уявлення щодо механізмів дифузійного фазоутворення в приповерхневих шарах під дією йонної обробки	183
3.4.6	Особливості формування твердих розчинів заміщення у системах із різною дифузійною рухливістю компонентів при обробці в середовищі Ar	185
3.5	Експериментально встановлені матеріалознавчі ефекти, що супроводжують формування структур, нетипових для масивного стану	200
ЗАКЛЮЧЕННЯ		205
ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ		216
РЕФЕРАТ		240
ABSTRACT		242
СКЛАД ради з питань координації і планування видання серії монографій “Проблеми прикладного і теоретичного матеріалознавства”		244
ПРО АВТОРІВ.....		247

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

- РЕМ – растрова електронна мікроскопія;
МСВІ (SIMS) – мас-спектрометрія вторинних іонів;
ГЗ – границі зерен;
ТКЛР – термічний коефіцієнт лінійного розширення;
ОЦК – об'ємоцентрована кубічна ґратка;
 a, b, c – періоди кристалічної ґратки;
 $T_{\text{пл}}$ – температура плавлення;
 T – температура;
 R – шорсткість поверхні;
ВУП – вакуумний універсальний пост;
ТЕМ – трансмісійна електронна мікроскопія;
ШРРКП (GIWAXS) – ширококутове рентгенівське розсіювання ковзаючого пучка;
 $\dot{v}_{\text{н}}$ – швидкість нагріву;
 $\dot{v}_{\text{ох}}$ – швидкість охолодження;
 $\dot{\omega}$ – швидкість осадження;
ГЦК – гранецентрована кубічна ґратка;
НПК – нанорозмірна плівкова композиція;
НКІП (SQUID) – надпровідний квантово інтерференційний пристрій (Superconducting Quantum Interference Device);
АСМ (AFM) – атомно-силова мікроскопія;
ДІГМ (DIGM) – дифузійно-індукована міграція границь зерен;
ОЦТ – об'ємоцентрована тетрагональна ґратка;
ОЦМ – об'ємоцентрована моноклинна ґратка;

- H_c — коерцитивна сила;
- E_s — енергія поверхневих плазмонів;
- E_b — енергія об'ємних плазмонів;
- $\Delta d/d$ — зміна міжплощинної відстані.

ВІД АВТОРІВ

Створення нового покоління металевих наноматеріалів є одним із напрямів науково-технічного розвитку.

Він входить до рамкової програми науки і технологій ЄС "Горизонт Європа" і відноситься до пріоритетів НАТО у співробітництві із країнами Центральної і Східної Європи в сфері матеріалознавства, до пріоритетів програми НАТО «Наука заради миру і безпеки» – напрям «Новітні технології, в тому числі – нанотехнології, оптичні технології, мікросупутники, металургія і розробка платформ безпілотних літальних апаратів (БПЛА)».

Галузь діяльності "Передові матеріали" є складовою кластеру "Цифрові технології, промисловість та космос" Програми ЄС "Горизонт Європа" на 2021-2027 роки (<http://ec.europa.eu/horizon-europe>).

У США створення індустрії наноматеріалів регулюється Законом PL108-153 про дослідження і розвиток нанотехнологій 21 століття (<https://www.congress.gov/bill/108th-congress/senate-bill/189>) та федеральними агентствами в межах Ініціативи NNI (National Nanotechnology Initiative, <https://www.nano.gov/about-nni>).

Аналогічні цілі на національному рівні передбачає стаття 4 (освоєння нових технологій виробництва матеріалів, їх оброблення і з'єднання, створення індустрії наноматеріалів та нанотехнологій) Закону України № 3715-VI "Про пріоритетні напрями інноваційної діяльності в Україні".

Що стосується концептуальних засад, то наукова школа фізики і технології металевих наноматеріалів КПІ ім. Ігоря Сікорського, розвиваючи область феноменології вакуумно конденсованого стану

речовини, формує сьогодні уявлення про вакуумно конденсовані металеві матеріали як уявлення про матеріали з "граничними" ("критичними") станами, з "граничними" ("критичними") параметрами, які виникають за умов екстремальних впливів, граничних значень термодинамічних, кінетичних та ін. факторів і які ще більш істотним чином відхиляються від рівноважних, ніж стани, які можуть бути досягнуті у вихідних масивних матеріалах [1] (лапки вживаються у зв'язку з тим, що термінологія ще не є загально-прийнятною в тонкоплівковому матеріалознавстві).

В цьому плані в рамках наукової школи лише в останні роки захищено ряд кандидатських дисертацій: А.І. Олешкевич "Термічно-індуковані структурно-фазові перетворення в тонкоплівкових системах Cu-Sn-Mn та Pd-Ho", 2015 рік; О.А. Тінькова "Вплив низькотемпературного відпалу на дифузійні зміни структури нанорозмірних плівкових систем Au/M, Ag/M, Pt/M (M – перехідний метал)", 2015 рік; І.А. Владимирський "Термічно індуковане формування структури, фазового складу та магнітні властивості нанорозмірних плівкових композицій на основі FePt", 2014 рік; М.Ю. Вербицька "Фазовий склад, структура і магнітні властивості нанорозмірних плівкових композицій FePt з додатковими шарами Au", 2019 рік; А.К. Орлов "Дифузійне фазоутворення та властивості нанорозмірних плівкових матеріалів V/Ag, Fe/Pt/Au, Ni/Cu/Cr, Ni/Cu/V", 2019 рік; С.І. Конорев "Комп'ютерне моделювання структурно-фазових змін на інтерфейсах нанорозмірних функціональних систем графен/метал/Si", 2021 рік; І.О. Круглов "Вплив комплексної йонної та термічної обробки на структурно-фазові перетворення у функціональних плівкових композиціях із нанорозмірними шарами Ni, Cu, Cr, V", 2023 рік та інші.

В 2015–2017 роках виконувався проект МОН України "Формування градієнтних станів в наночарових металевих плівкових композиціях" № 0115U002319.

Роль енергетичних впливів в формуванні тонкої структури металевих шаруватих матеріалів закріплена свідоцтвом державної реєстрації на об'єкт права інтелектуальної власності "Синхротронний аналіз для in-situ візуалізації тонкої структури поверхневих шарів нанорозмірних металевих композицій при термічній та низькоенергетичній іонній обробці" від 07.02.2017 р. № 70306.

Потреби створення матеріалів з новими властивостями за вимог мініатюризації в VI-VII технологічних укладах обумовлюють перехід від уявлень про наномасштабні процеси в матеріалах до субнано- і пікомасштабних.

Ці сфери фізичного матеріалознавства є актуальними як в науковому, так і в практичному відношенні і потребують систематичної уваги дослідників. У тонких шарах в нано- та субнанометровому діапазоні товщин, отриманих та/або оброблених за умов екстремальних впливів, із загальних міркувань можна очікувати формування структурно-фазових станів (в розумінні, аналогічному розумінню терміна "перехідна ґратка", "передви-ділення", коли границя між цією зоною і оточуючим її матеріалом не є чіткою (Вассермен, Віртс, 1935)), структур, фаз – метастабільних, нетипових для масивних матеріалів, з новими характеристиками. Дослідження таких станів, структур, фаз та їх властивостей є необхідною умовою створення наукових основ новітніх високих технологій.

І якщо буде показано, що такі структури вдається кінетично стабілізувати, то розвинутий підхід буде охарактеризований як такий, що може мати перспективи для нових технологій.

За проблематикою, що стосується дифузійного фазоутворення, структурно-фазової нерівноважності в металевих наноматеріалах працювали і працюють такі відомі вчені як Л.С. Палатник, А.Т. Пугачов, М.Т. Гладких, І.Ю. Проценко, А.М. Чорноус, А.М. Гусак, К.-Н. Ту, D.L. Beke, Y. Gogotsi, J. Gubicza, T. Shiroyama, M. Mozetič та багато інших [3-9].

Є роботи, присвячені дослідженню фактора товщини при переході до нанорозмірного стану, розробка 2D структур – вони визначають в тонкоплівковому стані прояв аномальних ефектів [2, 10, 11].

Окремі роботи присвячені формуванню структурно-фазових станів, нетипових для масивних матеріалів. При осадженні Nb із автоіонним бомбардуванням шару, що конденсується, за умов контрольованого введення азоту в широкому концентраційному інтервалі, що виходить за межі рівноважної концентрації азоту в Nb, варіація "енергетичного" і "кінетичного" факторів приводить до формування фаз Nb, нетипових для масивного стану, які варіюють температуру переходу в надпровідний стан (І.В. Гусєв, 1984).

Йонна імплантація формує просторово-композиційні метастабільні розподіли – з вмістом імплантованого елемента до 5-50 ат.% – всупереч обмеженням діаграми фазової рівноваги (Дж. Поут, К.-Н. Ту, Дж. Мейер, 1982).

"Критичний" тиск (тиск в атмосфері вакуумної камери при конденсації металів, при якому змінюється знак механічних напружень від стискаючих до розтягуючих, а також відбувається зміна оптичної характеристики – втрата відбивної здатності) визначає граничну кількість газових домішок в зростаючому шарі в залежності від атомної маси матеріалу шару (J.A. Thornton, 1989).

Варіацією топологічних параметрів (товщини – для суцільних шарів, радіусу частинок – для острівців) в області їх певних "граничних" значень проявляється фазовий розмірний ефект – зниження температури плавлення, зміщення температур поліморфних перетворень (Н.Т. Гладких, 2004).

В таких об'єктах відбувається утворення і стабілізація фаз, які не спостерігаються в масивних матеріалах: конденсати Nb (10 нм), Ta (9 нм), Mo (4 нм), W (4 нм) і субнанометрові шари Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm (на початкових стадіях конденсації) з ГЦК-структурою.

При розпорошенні (йонним пучком) і конденсації металів з ОЦК-решіткою Ta, Mo, W, Re, Hf, Zr формуються їх поліморфні ГЦК-модифікації (J.A. Thornton, 1979).

Температура плавлення в шаруватій композиції Al/Sn/Al залежить від товщини плівки Sn (М.Т. Гладких, 2003).

Тонкоплівкові феромагнітні матеріали (Ni, Fe, 48%Ni52%Fe) проявляють різке зменшення спонтанної намагніченості і зниження температури Кюрі (до кімнатної і менш) за товщини менше десятка атомних шарів (< 3 нм); при подальшому зменшенні товщини феромагнетизм зникає (К.А. Нейгебауэр, 1967; U. Gradmann, 1968).

Впливу розмірного ефекту на впорядкування нанорозмірних композицій FePt присвячена робота (Т. Miyazaki, 2005): критична товщина шару для впорядкування фази L10 складає $d = 1,5-2$ нм, нижче якої впорядкування не відбувається.

Відомі приклади використання вуглецю в якості проміжного шару в системі Fe/Pt. Чим менша товщина шару вуглецю, тим більшою є величина коерцитивної сили (J.A. Christodoulides, 2000).

Роботи, присвячені особливостям масоперенесення в нанотовщинних шарах металів під дією йонної обробки, також мають

епізодичний характер і спрямовані, як правило, на технологічні аспекти [1]; в цих роботах нано- і субнанометрові шари не досліджувалися.

Запропонований (С. Sanchez, 2011) підхід до "конструювання" гібридних матеріалів (як 2D тонкошарові композиції) з новими властивостями за принципом LEGO (із фулеренів, кластерів, нанопорошків та ін.) відрізняється від технологій пошарової конденсації металевих матеріалів.

Змістовне порівняння робіт останніх років підтверджувало, що дослідження метастабільних структурно-фазових станів, що формуються за екстремальних умов впливу, за умов "критичних" термодинамічних, кінетичних та ін. факторів в шарах нано- і субнанорозмірного діапазону товщин, потребувало подальшого систематичного розгляду.

Цикл виконаних науковою школою робіт базується на такій ідеї: конструювати в наношарових вакуумно конденсованих матеріалах метастабільні, але кінетично стійкі структурно-фазові стани, структури і фази (з новими властивостями) – завдяки роботі в так званих "критичних" областях (спеціальні комбінації складів, екстремальні впливи і обробки різного типу (термічні і йонні), варіювання складу атмосфери обробки, фактор нанорозмірності, керування розподілами механічних напружень по товщині та ін. прийоми).

Підтвердження концепту: шукати матеріали з новими властивостями в областях "граничних" ("критичних") значень термодинамічних, кінетичних, енергетичних і інших факторів впливу на структуру, досліджувати метастабільні структурно-фазові стани, – може бути перспективним для формування наукових основ низькорозмірних виробництв нових матеріалів.

Похідними цієї ідеї виступають ряд гіпотез для експериментальної перевірки.

1. Комбінація металевих компонентів із ОЦК (V, Fe, Cr)-, ГЦК (Ag, Pt, Ni, Cu)- та ГЦТ (FePt)-гратками, фактор нанорозмірності, енергетичні впливи, варіювання складу середовища обробки – є факторами, що визначають в вакуумно конденсованих наночастинках структурах закономірності формування структурно-фазових станів, структур, фаз, нетипових для масивних матеріалів, з рядом перспективних властивостей.

2. Регульована комбінація атмосфери відпалу (кисне-, водне-, аргонвмісна або інша нейтральна, надвисокий вакуум), введення додаткових проміжних шарів, створення між шарами або на підкладинці особливих зон – прошарків із суттєво іншими, ніж у шарів, що межують з ними, кристало-хімічними, фізичними та магнітними характеристиками (типом кристалічної ґратки, ступенем спорідненості до кисню, електричною провідністю, магнітною сприйнятливостю та ін.) чинять регулюючий вплив на розвиток енергетично-активованих процесів формування структурно-фазових станів, структур, фаз, нетипових для масивних матеріалів, і таким чином визначають можливість або блокувати, або уповільнювати, або прискорювати дифузійні процеси, а також – стабілізувати бажану фазу, що формується, з перспективними властивостями.

3. При енергетичних впливах варіації градієнтних структурно-фазових розподілів, контрольовані дифузією, відбуваються за "багатостадійною моделлю", під якою розуміється сукупність процесів за розділених в часі різними домінуючими механізмами дифузії: дифузію границями зерен, вихід атомів компонентів внутрішніх шарів на зовнішню поверхню із утворенням фаз

дифундуючих компонентів, легування границь зерен матриці дифундуючими елементами, дифузійно-індуковану міграцію границь зерен матричного металу.

Щоб набути загального характеру, особливості такої багатостадійної моделі мають корелювати із моделлю процесів, запропонованою науковою школою в попередніх дослідженнях плівкових матеріалів (наприклад, Pd-Ho, Cu-Sn-Mn, Au (Ag, Pt) – перехідний метал).

4. Із загальних міркувань, в металевих матеріалах із ГЦК-граткою набуття метастабільними структурно-фазовими станами кінетичної стійкості відбувається через формування нетипових для масивних матеріалів твердих розчинів домішок в позиціях заміщення (які набувають ознак дефектів, вакансійного типу, стабілізованих домішками).

В металевих матеріалах із ОЦК-граткою стабілізаційний ефект досягається за іншими механізмами.

Роботи, охарактеризовані в монографії, стосуються як розвитку методичних основ експериментальних досліджень в сфері нанорозмірного фізичного матеріалознавства, так і безпосередніх експериментальних досліджень.

В формуванні концепції монографії важливу роль відіграла підготовка в рамках наукової школи з фізики і технологій металевих наноматеріалів КПІ ім. Ігоря Сікорського дисертаційної роботи асп. Орлова А.К. "Дифузійне фазоутворення та властивості нанорозмірних плівкових матеріалів V/Ag, Fe/Pt/Au, Ni/Cu/Cr, Ni/Cu/V". З неї до монографії включена певна частина результатів експериментального дослідження, а до узагальнюючих положень – ряд висновків, що мають характер наукової новизни.

Експериментально-дослідницькі роботи були присвячені встановленню закономірностей дифузійного формування структурно-фазових станів, структур, фаз в нанотовщинних шаруватих плівкових композиціях товщиною 25-75 нм із різноманітними комбінаціями шарів металів з ОЦК (V, Cr, Fe)-, ГЦК (Au, Ni, Cu, Ag, Pt)- та ГЦТ (FePt)- ґратками та інші (наприклад, системи із введенням додаткового (проміжного) шару) – із суттєво різними термодинамічними та кристалохімічними властивостями взаємодіючих компонентів, із інтерметалідами та ефектами впорядкування, широкою областю існування твердих розчинів, а також із необмеженою розчинністю компонентів – при енергетичних впливах в середовищах різного типу.

Серед них – системи із повною нерозчинністю компонентів (V-Ag); широкою областю існування твердих розчинів (V-O), а також з ефектами упорядкування (Fe-Pt); з різним ступенем взаємної розчинності (Ni-Cu-Cr); з суттєво різними термодинамічними і кристалохімічними властивостями взаємодіючих компонентів (V, Fe, Cr, Ag, Au, Ni, Cu).

Саме в комбінаціях матеріалів з різною кристалографічною структурою, температурами плавлення та іншими суттєво різними властивостями мають проявлятися – на фоні загальних закономірностей дифузійного фазоутворення в металевих матеріалах – їх особливості, обумовлені різницею характеристик взаємодіючих складових.

Вивчалась роль фактору нанорозмірності в процесах дифузійного формування структури в шаруватих плівкових композиціях при енергетичних впливах та вплив кисне-, водне- та аргонвмісних середовищ; розвивались модельні уявлення про

механізми дифузійних структурно-фазових перетворень в обра-
них для дослідження тонкоплівкових матеріалах (шаруватих ком-
позиціях); визначалася група технічно перспективних – з точки
зору властивостей – матеріалів.

Підхід до проведення досліджень обумовлювався метою
авторів розвинути нові шляхи пошуку матеріалів з перспектив-
ними властивостями, причому на все більш низьких розмірних
рівнях; створювати нові матеріали (і – відповідно – досягати
нових властивостей) в областях екстремальних ("межевих",
"граничних") значень термодинамічних, кінетичних та ін. пара-
метрів їх виробництва і подальших обробок – "на межі можли-
вого", "на границях існування". Наприклад: на межі втрати
кристалічного стану в високодефектних структурах; коли топо-
графічні параметри переходять в область низькорозмірних
інтервалів; на межі між нанорозмірним та пікорозмірним діапазо-
нами товщин, коли зникає різниця між поняттями "поверхня"
та "об'єм" і поверхня набуває ознак і починає відігравати роль
об'єму; коли ще "працюють" уявлення про тверде тіло
як континуум, але вже починають проявлятися квантові ефекти,
наприклад, "ефект товщини"; загартування високотемпературних
структурно-фазових станів за умов надшвидкого охолодження;
наноструктурування (в якому граничними є структурні елементи
в об'ємі матеріалу, що ще зберігають кристалічну структуру);
за умов обробки надвисоким тиском (граничність проявляється
в наближенні до гранично можливих рівнів стискання); за умов
квазікристалічності (коли граничність кристалографічної струк-
тури проявляється через властивості симетрії) і т.і.

Його реалізація мала досягатися ускладненням хімічних
складів, переходом геометричних розмірів на нано- і субнано-

розмірні рівні, застосуванням інтенсивних режимів виготовлення та високоенергетичних впливів і обробок, формуванням наперед заданих розподілів механічних напруг, цілеспрямованим створенням особливих дефектних структур і т.і.

Багатокомпонентність, багатошаровість і нанорозмірність, наноструктурованість, нанофазність, використання екстремальних впливів в процесах отримання (енергетична активація через термічні впливи та бомбардування зарядженими і нейтральними частками, зовнішні поля, спрямоване введення домішок і легування) і обробки, в тому числі – термічної і йонної, для створення високоградієнтних структурних, концентраційних і фазових неоднорідностей – станів, так само як і створення технологічно «чистих» і квазірівноважних умов отримання високоякісних, бездефектних, близьких до монокристалічних станів, – цей арсенал способів спрямованого формування структури і властивостей тонкоплівкових металевих матеріалів використовується в роботах наукової школи; ряд із них застосований і в даному циклі робіт.

Характеризуючи методику та апаратурні можливості досліджень, треба відзначити створення багатофункціонального високовакуумного комбайну для виготовлення конденсованих нанотовщинних шаруватих модельних металевих структур в полікомпонентних середовищах з регульованим окислювальним потенціалом в зоні конденсації та із можливістю контрольованих енергетичних (термічних і йонних) впливів. Його опис надається у відповідних розділах книги.

Друга особливість методичної частини полягала в тому, що формування особливих структурно-фазових станів в нано- і субнатовщинних шарах досліджувались на обладнанні синхро-

тронного центру Японії SPring-8 (постановка і використання таких методик (щільність потоку фотонів більшою на 12 порядків, з тривалістю експозиції в 150 разів меншою, ніж за традиційними методами рентгеноструктурного аналізу) – це задача для вчених України сьогодні – важлива, але нова і складна технічно).

Переваги використання синхротронного випромінювання (наприклад, при вивченні систем із FePt) полягають у можливості не тільки зафіксувати надструктурні рефлекси впорядкованої фази L10-FePt при відпалі багат шарової системи FePt/Au/FePt, а і з високою точністю провести розрахунки таких структурних параметрів як ступінь впорядкування та тетрагональності, орієнтація зерен та параметри ґратки фаз FePt та Au.

Ці дослідження стали можливими для наукової школи фізики і технології металевих наноматеріалів на підставі Угод між КПІ ім. Ігоря Сікорського та синхротронним центром SPring-8 Національного інституту фізико-хімічних досліджень RIKEN, Японія, що діяли з 2013 року і продовжують діяти; це дозволило встановити ряд тонких структурних ефектів.

Аспіранти КПІ ім. Ігоря Сікорського Орлов А.К. та Круглов І.О. виграли більше десятка індивідуальних грантів на стажування і дослідження на бімлайні BL44B2 в SPring-8 (метод ширококутового рентгенівського розсіювання ковзаючого пучка).

Ряд методик (мас-спектрометрія вторинних нейтральних частинок (МСВЧ) та вторинних йонів (МСБІ), рентгенівська дифрактометрія за геометрією ковзаючого променя, структурний та фазовий аналіз із використанням синхротронного випромінювання за методом GIWAXS, трансмісійна електронна мікроскопія (ТЕМ), атомно-силова мікроскопія (АСМ), in-situ високоенерге-

тична електронна дифракція, чотиризондова резистометрія, SQUID-магнітометрія та ін.) були адаптовані до особливостей поставленого циклу досліджень.

Використання саме комплексу методів експериментальних досліджень дає можливості "розглядати" експериментально кожне фізичне явище з різних точок зору, порівнювати і співставляти результати, отримані різними методами.

Наприклад, якщо дифракційні методи підтверджують, що матеріали в нано- і субнанорозмірному товщинному діапазоні мають кристалічну ґратку, то трактовки експериментальних результатів у відповідності до "Тріади Курнакова" можуть вражатися коректними: склад, всі види обробок і технологічних впливів визначають структуру матеріалів (енергетичну, кристалічну і дефектну), а останні в свою чергу визначають фізичні і експлуатаційні властивості (оптичні, електрофізичні, магнітні, корозійно-електрохімічні та фізико-механічні, тощо).

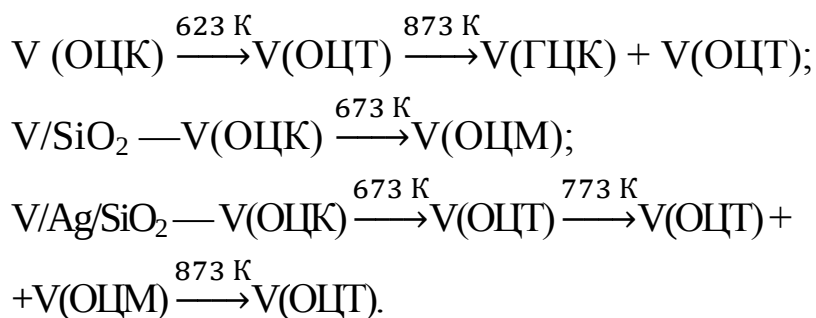
Результатом поставленого циклу робіт стало доведення перспективності запропонованої концепції. Набули підтвердження запропоновані гіпотези. Отримано результати, про які можна сказати "вперше".

Так, на досліджуваних композиціях показано, що під впливом фактору нанорозмірності і енергетичних (термічних – в інтервалі температур 623-923 К і йонних – із дозами випромінювання 10^{16} - 10^{17} йон/см²) впливах формуються структури різного типу, нетипові для масивного стану: тверді розчини заміщення та пересичені тверді розчини проникнення домішок (кисень в ОЦК-ванадії), структурні складові із взаємно нерозчинних у масивному стані елементів (V-Ag, Cu-Cr), трикомпонентні фази

$V_xAg_yO_z$, $Fe_xPt_yAu_z$, $Ni_xCu_yCr_z$, дрібнодисперсні структури в шарах V, FePt, Ni із границями зерен, насиченими Ag, Au, Cu, Cr. Обрані режими термічного та йонного оброблення є типовими для використання в промислових технологіях.

Використання синхротронного випромінювання дозволило встановити, що при відпалі (вакуум 10^{-3} Па) шаруватих композицій V/SrTiO₃(100) при 623 К утворюється особлива структура, нетипова для масивного стану, яка не відповідає ані ОЦК-, ані ГЦК-фазі ванадію. На відміну від аномального положення рефлексів, співвідношення їх інтенсивностей відповідає структурі ОЦК-V. Саме за цього значення температури відпалу спостерігається різке зниження електроопору шару ванадію.

Формування структур V_xO_y з концентрацією кисню меншою за 50 ат. % при термічному обробленні шарів V/SiO₂, V/Ag/SiO₂ завтовшки 25-50 нм у кисневмісній атмосфері в діапазоні температур 423-873 К полягає в трансформаціях кристалічної ґратки ванадію:



Встановлені в тонких шарах ванадію метастабільні структурно-фазові стани, структури, фази охарактеризовані як нетипові для масивних матеріалів тверді розчини домішок в позиціях заміщення (дефекти вакансійного типу, стабілізовані домішками).

Ця нетипова для масивного стану структура – метастабільний твердий розчин заміщення атомів кисню у кристалічній ґратці

ванадію – формується в інтервалі температур 673-773 К. При цьому ступень тетрагональності кристалічної ґратки ванадію збільшується, а перерозподіл інтенсивностей дифракційних рефлексів відповідає характерному для наявності атомів кисню у ґратці ванадію саме в положеннях заміщення.

Оскільки за діаграмою фазової рівноваги для матеріалів в масивному стані в такому інтервалі концентрацій кисню може існувати тільки твердий розчин втілення, то наявність твердого розчину заміщення в вакуумно конденсованих нанотовщинних шарах пов'язується із впливом фактору нанорозмірності.

Регулюючий вплив на розвиток термічно-активованих процесів формування структур, нетипових для масивного стану, чинить атмосфера відпалу (кисне-, водневмісна, нейтральна або надвисокий вакуум), а також введення між металевими шарами або на підкладинці особливих зон – прошарків із суттєво іншими кристало-хімічними, фізичними та магнітними характеристиками (типом кристалічної ґратки, ступенем спорідненості до кисню, електричною провідністю, магнітною сприйнятливістю), ніж характеристики металевих шарів.

Комбінація атмосфери відпалу та додаткових шарів надає можливість:

- блокувати дифузійні процеси у плівкових матеріалах V, V/Ag при відпалі у високому вакуумі 10^{-7} Па порівняно з відпалом у кисневмісних атмосферах;
- уповільнювати дифузійні процеси у кисневмісній атмосфері відпалу при додаванні шару ГЦК-Ag (з низькою спорідненістю до кисню) до шару ОЦК-V (з високою спорідненістю до кисню);

- прискорювати дифузійні процеси та фазоутворення (при додаванні шару парамагнітного металу ГЦК-Au до феромагнітного сплаву
- ГЦТ-FePt інтенсифікується формування упорядкованої фази $L1_0$ -FePt); у водневмістній атмосфері інтенсифікується дифузія Au в фазу $L1_0$;
- стабілізувати бажану фазу з перспективними властивостями та поверхневу шорсткість при додаванні водню до нейтрального середовища (аргон) термічної обробки плівок FePt/Au/FePt – завдяки блокуванню дифузійно-індукованої міграції границь зерен фази $L1_0$ -FePt.

Застосування синхротронного аналізу дозволило одержати і нові експериментальні підтвердження багатостадійної моделі дифузії як сукупності процесів дифузійного масопереносу, що включає в себе розподілені в часі різні домінуючі механізми дифузійного фазоутворення.

На досліджених композиціях встановлено таку сукупність домінуючих механізмів:

- дифузію границями зерен (Ag – в шарі V; Au – в шарі фази $L1_0$ -FePt; Cu, Cr – в шарі Ni);
- вихід атомів компонентів внутрішніх шарів на зовнішню поверхню із утворенням фаз дифундуючих компонентів ($V_xAg_yO_z$, $Fe_xPt_yAu_z$, $Ni_xCu_yCr_z$);
- насичення границь зерен шару V, FePt, Ni дифундуючими елементами Ag, Au, Cu та Cr;
- об'ємну дифузію із границь в об'єм зерен;
- дифузійно-індуковану міграцію границь зерен із формуванням структур в об'ємі, нетипових для масивного стану.

Отже, уявлення про багатостадійну модель дифузії в металевих шарах нано- та субнанотовщинного діапазону включаються до теорії і феноменології вакуумно конденсованого стану речовини як такі, що набувають загального характеру.

Узагальнюючи, можна стверджувати, що факторами, які визначають в вакуумно конденсованих наноматеріалах закономірності формування структур, нетипових для масивного стану, є нанорозмірність, склад середовища термічної обробки, введення додаткових проміжних металевих шарів.

При цьому такі структури мають ряд технічно перспективних властивостей, серед яких:

- високе значення коерцитивної сили – 21 кОе – в системі Fe/Pt/Au за температури 873 К за рахунок використання водневмісної атмосфери відпалу та додавання шару золота;

- наявність підсистеми парамагнітних нанопрошарків Au в границях зерен феромагнітної матриці FePt дозволяє збільшити коерцитивну силу в ~1,5 рази у водневмісному середовищі термічної обробки (за нижчого на 373 К значення температури порівняно з термічною обробкою в нейтральній атмосфері відпалу);

- ряд інших технічно перспективних властивостей.

Результати виконаного циклу робіт можуть виступати в якості наукових основ нових технологій і мати практичну значущість для розробки та виробництва датчиків і пристроїв вимірювання температури, магнітного поля, деформації, тиску, оптичного випромінювання та ін. у різноманітних приладах мікро- та наноприладобудування.

В сукупності виконаний цикл робіт може розглядатися як складова загальної системи знань в галузі теоретичного і експе-

риментального низькорозмірного матеріалознавства, яка демонструє, як саме із використанням новітніх аналітично-дослідницьких можливостей (отримувати дані на нано-, субнано- та пікорівнях) мають конструюватися нові моделі та формуватися нові уявлення щодо дифузійного структуро- і фазоутворення, що неможливо було розвинути в минулому.

Сказане в певному сенсі означає утвердження тенденції переходу досліджень в сфері фізичного наноматеріалознавства і майбутніх технологій на субнано- та пікомасштабні рівні.

В той же час виконані дослідження і аналіз літератури залишають питання, серед яких можна назвати наступні.

Так, треба описати, охарактеризувати метастабільні структурно-фазові стани, запропонувати моделі процесів їх утворення, природу виникнення і трансформацій. На сьогодні поняття "структурно-фазові стани" стосовно будови металевих плівкового матеріалу тонких (в нано- та субнанометрових діапазонах товщин) шарів застосовуються в розумінні, близькому розумінню терміну "перехідна ґратка", "перевиділення", коли границя між цією зоною і оточуючим її матеріалом не є чіткою (Вассерман, Віртс, 1935 рік).

Попереду – експериментальне вивчення особливостей виникнення і характеристик цієї границі і її подальшої варіації в часі.

Як це визначає кінетичну стійкість метастабільних структурно-фазових станів?

Далі. В роботах наукової школи "Фізика і технологія металевих наноматеріалів" КПІ ім. Ігоря Сікорського минулих років розвинуто уявлення про так звану багатостадійну модель дифузії і вплив процесів на зовнішній поверхні металевих шаруватих композицій на дифузійне масоперенесення в об'ємі.

Багатостадійна модель визначає закономірності дифузійного масоперенесення в субмікронних і нанометрових інтервалах товщин, які мають ознаки суперпозиції процесів формування структурно-концентраційних і концентраційно-фазових перерозподілів в результаті неспівпадання за часом домінуючих механізмів дифузійного масопереносу (дифузії по границях зерен, об'ємної дифузії, поверхневої дифузії та ін.) із "спотворенням" – в результаті спільної дії факторів товщини, нанорозмірності, домішок, механічних напруг, складу оточуючого середовища, дефектності кристалічної структури – балансу тих рушійних сил, уявлення про які історично складалися.

При цьому процеси на поверхні функціональних градієнтно-шарових матеріалів субмікронних і нанометрових товщин термодинамічно обумовлюють закономірності дифузійного масоперенесення в об'ємі (і таким чином виступають в якості додаткової – разом з градієнтом концентрацій – рушійної сили масопереносу матеріалів нижніх шарів до зовнішньої поверхні).

Як змінюються ці уявлення при переході до матеріалів, що мають товщини в субнанометрових інтервалах, коли поверхня починає виконувати функції об'єму?

Зрозуміло, що не діють закони Фіка, принципи "Тріади Курнакова". А які діють? Які тут механізми дифузійного масоперенесення і фазоутворення? Яка буде роль зовнішньої поверхні в процесах формування метастабільних структурно-фазових станів і їх кінетичної стійкості?

Які модельні уявлення про ці процеси можуть бути розвинуті?

Це важливо для розуміння механізмів забезпечення кінетичної стійкості і відтак – стабільності технологічних характеристик.

Іще одне питання: в роботах наукової школи встановлено в тонких шарах ванадія метастабільні структурно-фазові стани,

структури, фази, охарактеризовані як нетипові для масивних матеріалів тверді розчини домішок в позиціях заміщення (дефекти вакансійного типу, стабілізовані домішками).

Яка причина того, що ці метастабільні структурно-фазові стани є кінетично стійкими?

Ще одне. Відомо, що механічні напруження в системах «тонкий металевий шар – підкладинка» та на внутрішніх границях розділу між нанорозмірними шарами в шаруватих системах виступають додатковою рушійною силою дифузійного масопереносу.

Однак, як саме рівень та тип (стискання, розтяг) механічних напружень в нанотовщинних шаруватих системах впливають на формування структур, нетипових для масивного стану, – потребує вивчення. Адже релаксаційні процеси, обумовлені механічними напруженнями, які супроводжують ізотермічний відпал, можуть впливати на перебіг твердотільних реакцій за відносно низьких температур ($T \leq 0,3T_{пл}$).

Оскільки експлуатація робочих елементів приладів з шаруватими металевими структурами може супроводжуватися змінами структури поверхні та окисненням, то одним із способів запобігання цим небажаним процесам є проведення додаткової низькоенергетичної йонної обробки. Однак, за якими механізмами досягається пасивація поверхні нанорозмірних металевих шарів та її структурна релаксація, – залишається "відкритим" питанням.

Вплив фактору нанорозмірності на особливості формування структур, нетипових для масивного стану, – встановлено. Подальших досліджень і обговорень потребує визначення граничних максимальних розмірів об'єктів, за яких ще можливе формування нетипових структур з новими властивостями, тобто: в інтервалі яких товщин проявляється дія фактору нанорозмірності?

Отже, вже багато зроблено, але попереду пошук відповідей на нові запитання, які ставить перед нами природа і матеріалознавча наука.

Автори монографії висловлюють вдячність директору синхротронного центру RIKEN SPring-8 Center, Японія, д-ру Тетсуя Ішикава за допомогу та сприяння у проведенні експериментальних досліджень з використанням синхротронного випромінювання в зазначеному центрі.

Автори хотіли б висловити вдячність колегам по кафедрі фізичного матеріалознавства та термічної обробки Інституту матеріалознавства і зварювання ім. Є.О. Патона, які приймали участь в обговоренні концепції і основних положень монографії (проф. Макогон Ю.М., д.ф.-м.н. Владимирський І.А., доктор філософії Круглов І.О., доц. Конорев С.І., доц. Бурмак А.П.), а також тих, хто допомагав в підготовці тексту монографії до видання (Довгопол Є.О., Потешкін С.О., Ковтун С.П.).

Відгуки на монографію прохання направляти доц. Орлову А.К. за адресою: orlovandrii89@gmail.com.

Автори запрошують вчених, які будуть знайомитись з монографією, до подальшого обговорення висловлених в ній ідей і положень, в тому числі – в частині, яка стосується запланованих перспектив досліджень в окремих аспектах нанорозмірного матеріалознавства.

***З повагою –
автори
С. І. Сидоренко
С. М. Волошко
А. К. Орлов***

Література

1. Сидоренко С.И. Предельные состояния в тонких металлических пленках. Неорганическое материаловедение. Энциклопедическое издание / С.И. Сидоренко – К.: Наукова думка. – 2008. – т. 1. – С. 459-481
2. Mozetič, M., et al. (2018). Recent developments in surface science and engineering, thin films, nanoscience, biomaterials, plasma science, and vacuum technology. *Thin Solid Films*, 660, 120-160.
3. Csiszár, G., Kurz, S. J. B., & Mittemeijer, E. J. (2016). Stability of nanosized alloy thin films: Faulting and phase separation in metastable Ni/Cu/Ag-W films. *Acta Materialia*, 110, 324-340.
4. Liu, D., Ji, H., Peng, R., Cheng, H., & Zhang, C. (2018). Infrared chameleon-like behavior from VO₂ (M) thin films prepared by transformation of metastable VO₂ (B) for adaptive camouflage in both thermal atmospheric windows. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 185, 210-217.
5. Mabe, T. L., Ryan, J. G., & Wei, J. (2018). Functional thin films and nanostructures for sensors. In *Fundamentals of Nanoparticles* (pp. 169-213). Elsevier.
6. Bohra, M., & Agarwal, N. (2019). Nanostructured magnetite thin films: An avenue for spintronics. In *Frontiers of Nanoscience* (Vol. 14, pp. 121-140). Elsevier.
7. Gubicza, J. (2017). Defect structure and properties of nanomaterials. Woodhead Publishing.
8. Gogotsi, Y. (2017). *Nanomaterials Handbook*. Second Edition. Advanced Materials and Technologies Series. CRC Press, 679.
9. Ghosh, C., Singh, A., Basu, J., Ramachandran, D., & Mohandas, E. (2017). Microstructural and microchemical studies of

phase stability in VO solid solution. *Materials Characterization*, 124, 129-135.

10. Bi M., Wang X., Lu H., Zhang L., Deng L., & Xie J. (2017). Thickness dependence of magnetization reversal mechanism in perpendicularly magnetized L10 FePt films. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 428, 412-416.

11. Shiroyama, T., Wang, J., Felicia, A., Takahashi, Y. K., & Hono, K. (2017). Improved (0 0 1)-texture of FePt-C for heat-assisted magnetic recording media by insertion of Cr buffer layer. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 432, 129-134.

ВСТУП

В сучасному мікроприладобудуванні одним із розповсюджених способів формування структури і властивостей являється енергетична обробка в різних середовищах: у вакуумі, в атмосфері нейтральних газів, в атмосферах з різним окиснювальним потенціалом і т. д. Енергетичний вплив може бути також здійснений частинками: нейтральними, зарядженими позитивно чи негативно, лазерним опроміненням, хіміко-термічним впливом, механічними та комбінованими обробками.

Термічна обробка та її середовища є типовими складовими технологій мікроприладобудування, в яких широкого використання знаходять металеві шари, що отримані випаровуванням та конденсацією в вакуумі.

Такі обробки і впливи виступають інструментами формування структури вихідних матеріалів таким чином, щоб цілеспрямовано забезпечувати наперед задані бажані властивості.

В цьому напрямі відомі роботи Л.С. Палатника, А.Т. Пугачова, М.Т. Гладких, А.М. Гусака, І.Ю. Проценка, А.М. Чорноуса, Сидоренка С.І., Волошко С.М., Макогона Ю.М., Котенка І.Є., D.L. Beke, R.M. Walser, R.W. Bene, U. Gosele, K. Tu, R.B. Schwarz, W.L. Johnson, C.C. Koch, E.J. Cotts, W.J. Meng, які підтверджують вплив середовища отримання та енергетичного фактору на структуру і властивості вакуумно осаджених матеріалів.

Але сьогодні уявлення про тонкоплівкові металеві матеріали формується концептуально як уявлення про матеріали з граничними структурами та властивостями, що виникають за умов екстремальних впливів і які ще більше відхиляються від структур і властивостей, які можуть бути досягнуті в масивних (близьких до рівноважних) матеріалах.

Це відповідає тенденції сучасних технологій, заснованих на рекомендаціях матеріалознавства: інтенсифікувати (наскільки це можливо) умови отримання і обробки матеріалів (звідки виникає уявлення "про гранічність", "про межеві умови" обробок та станів і властивостей, які вони породжують).

Інтенсифікація обробок може мати наслідком появу нових груп матеріалів (наноматеріалів) із спектром нових властивостей, що важливо для формування наукових основ технологій металевих наноматеріалів.

Цьому і був присвячений цикл робіт, виконаних останніми роками в рамках наукової школи фізики і технології металевих наноматеріалів КПІ ім. Ігоря Сікорського.

В охарактеризованому в книзі циклі робіт розкрито закономірності дифузійного структуро- і фазоутворення в металевих наночастинках матеріалах, вплив додаткового (проміжного) шару, фактору нанорозмірності, середовища енергетичних обробок, в т.ч. – йонних обробок зовнішньої поверхні.

Застосований також ряд нових методичних підходів до структурного аналізу наночастинках металевих матеріалів, зокрема: використання синхротронного випромінювання, плазменної спектроскопії та ін., що дозволило підвищити точність розрахунків кількісних параметрів і встановити нові ефекти, виявити які за допомогою традиційних методик рентгеноструктурного аналізу раніше було неможливо.

В формуванні концепції монографії важливу роль відіграла підготовка в рамках наукової школи з фізики і технологій металевих наноматеріалів КПІ ім. Ігоря Сікорського дисертаційної роботи аспіранта Орлова А.К. «Дифузійне фазоутворення та

властивості нанорозмірних плівкових матеріалів V/Ag, Fe/Pt/Au, Ni/Cu/Cr, Ni/Cu/V» [1]. З неї до монографії включена певна частина результатів експериментального дослідження і узагальнюючих положень.

В монографії представлено ряд результатів досліджень, що виконувалися в рамках науково-дослідних тем, що фінансувалися МОН України: «Структурно-фазові механізми керування комплексом поверхневих властивостей конструкційних і функціональних сплавів комбінованими тепловими, йонними та деформаційними впливами» (2021-2023 рр., номер державної реєстрації 0121U109752); «Низькотемпературне формування нанорозмірних плівкових матеріалів з ефектом пам'яті форми для сучасних мікроелектромеханічних систем» (2021-2023 рр., номер державної реєстрації 0121U110283); «Розумні нанорозмірні матеріали для гнучких сенсорів мобільного неруйнівного моніторингу критичних елементів авіаційних конструкцій» (номер державної реєстрації – № 0124U001266); «Наукові основи ультразвукової ударної та адитивної технологій виготовлення високонавантажених деталей БПЛА з покращеною дальністю» (номер державної реєстрації – № 0124U001001); а також проекту «Ієрархічне нанорозмірне плазмове текстурування кремнієвих пластин для сонячної енергетики майбутнього» (2023 р., номер державної реєстрації 0123U102785), що фінансувався за рахунок зовнішнього інструменту допомоги Європейського Союзу для виконання зобов'язань України у Рамковій програмі Європейського Союзу “Горизонт 2020”.

Матеріал, представлений авторами монографії, визначає і посилює перехід експериментальних досліджень і модельних

уявлень в сфері фізичного наноматеріалознавства на субнано- і пікомасштабні рівні.

Дана монографія є результатом авторського внеску спів-авторів, зокрема:

Сидоренко С.І. – керівник наукової школи фізики і технології металевих наноматеріалів КПІ ім. Ігоря Сікорського, автор концепції створення новітніх наноматеріалів з новими властивостями через інтенсифікацію їх обробок і, як результат, – формування метастабільних, але кінетично стійких структур, нетипових для масивного стану. Є автором концепції та ряду основних наукових положень, представлених в монографії. Підготував до друку розділи монографії: «Відомості про авторів», «Вступ», «Від авторів» «Висновки», «Заключення». Здійснював редагування тексту монографії.

Волошко С.М. – представлені в тексті монографії результати експериментальних досліджень та модельні уявлення отримані за її безпосередньої участі. Підготувала 3-й розділ монографії та виконала редагування тексту.

Орлов А.К. – виконавець оригінальних експериментальних досліджень, зокрема: створив надвисоковакуумний багатофункціональний комбайн для виготовлення експериментальних зразків та термічної і йонної обробок в різноманітних атмосферах, отримав нанотовщинні шаруваті металеві матеріали, провів термічну та йонну обробку, виконав структурні дослідження за допомогою синхротронного випромінювання у синхротронному центрі SPring-8, Японія, тощо. Підготував ілюстративний матеріал та 1-й, 2-й розділи, перелік використаних джерел, здійснив оформлення тексту монографії за вимогами редакції.

Розділ 1 ТЕНДЕНЦІЇ В СУЧАСНИХ МАТЕРІАЛОЗНАВЧИХ ТЕХНОЛОГІЯХ

1.1 Термічна обробка в сучасних технологіях мікроприладобудування

В технологіях мікроприладобудування операції, пов'язані з енергетичними впливами, складають приблизно третину з 150 основних найбільш трудомістких.

Серед цих операцій є такі, котрі ставлять своїм завданням створення певних структурно-фазових станів, що (у відповідності до "тріади Курнакова") обумовлюють ті чи інші фізичні і експлуатаційні властивості – дифузійне насичення поверхні, відпал з метою усунення дефектів кристалічної будови, отримання тонкоплівкових речовин, гомогенізація складу та ін.

Класифікація процесів термічної обробки в технологіях мікроприладобудування представлена в рис. 1.1.

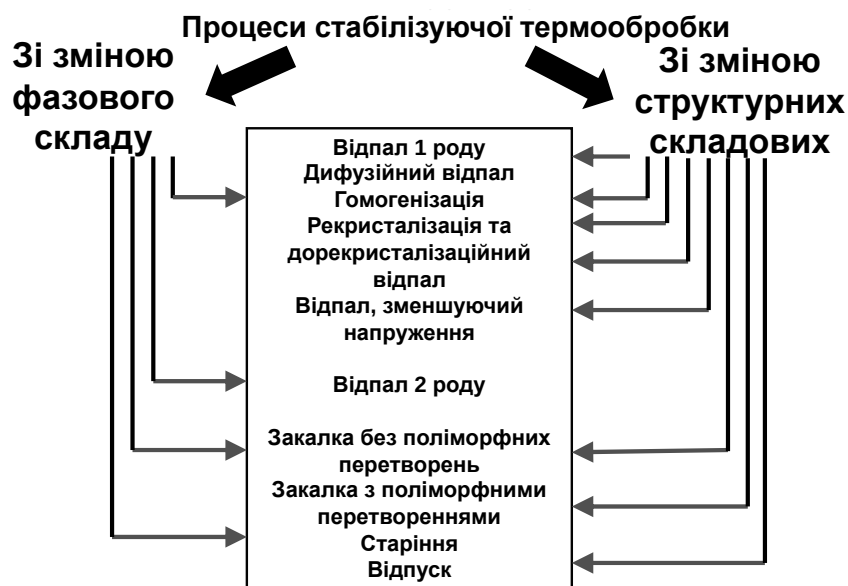


Рисунок 1.1 – Класифікація процесів термічної обробки
в типових технологіях мікроприладобудування

Крім того, існують енергетичні впливи, які можна назвати «супутніми». Вони мають місце при пайці, зварюванні, спіканні, лазерній обробці не самих матеріалів плівкових робочих елементів, а інших функціональних вузлів мікропристроїв. Систематизація технологічних процесів, стимульованих термічними впливами (приблизно вище 373 К), і протікаючих при плавленні або дифузії в твердій фазі, проведена в роботі [2] – рис. 1.2.

ЕНЕРГЕТИЧНІ ВПЛИВИ

Вид технологічного процесу	Вид обробки			
	нанесення	видалення	з'єднання	модифікація
Термічне, термохімічне, електролітичне осадження PVD CVD та інші.	Лудіння	Пропалювання отворів лазерним променем	Паяння	Спікання
	Спікання метала з керамікою	Підгонка резисторів лазерним променем	Зварювання термокомпресійне та контактне	
	Газотермічне напilenня		Зварювання лазерне	
	Впалювання склоемалі			
	Термохімічне нанесення			

Рисунок 1.2 – Класифікація енергетичних впливів та видів технологічного процесу в мікроприладобудуванні [2]

При розробці режимів енергетичної обробки тонкоплівкових матеріалів і для врахування їх негативних супутніх впливів вимагається металознавче розуміння природи процесів, що відбуваються. З цією метою враховується тип діаграми стану взаємодіючих компонентів, їх термодинамічні властивості, тип кристалічної ґратки, величини парціальних коефіцієнтів дифузії і т.д.

За характером взаємодії елементів системи, розробленої М.С. Курнаковим, діаграми станів розділяються на 9 типів, наведених на рис. 1.3.

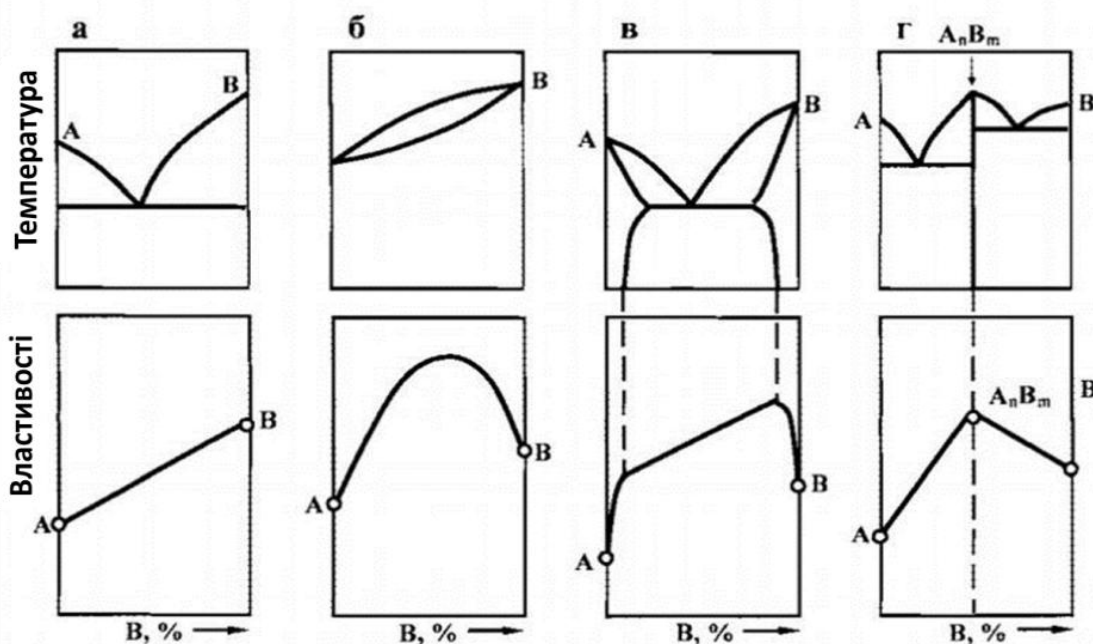


Рисунок 1.3 – Класифікація діаграм фазової рівноваги
"склад – властивості" за Н.С. Курнаковим

Відповідно до [3], можливість використання поєднань матеріалів та вибір режимів їх енергетичної обробки при розробці технологічних процесів в тонкоплівковому мікроприладобудуванні здійснюється на основі діаграм фазової рівноваги для масивного стану.

На прикладі системи евтектичного типу з обмеженою розчинністю компонентів в твердому стані показано [3], що використання діаграм фазової рівноваги в ряді випадків дозволяє оцінити роль дифузійних процесів в досягненні бажаних властивостей і оцінці надійності інтегральних схем. Мається на увазі, що встановлені для масивного стану співвідношення між характеристиками взаємодіючих компонентів і параметрами дифузії правомочні і у випадку тонкоплівкових матеріалів.

Дійсно, за температур, близьких до температури плавлення, спостерігається, як і в масивному стані, переважна дифузія

компонентів з меншою прихованою теплотою випаровування і утворення дифузійної пористості в цьому компоненті (за умови однотипності кристалічних ґраток) [4].

Вплив інших факторів – відношення атомних радіусів компонентів, степінь відмінності фізико-хімічних властивостей, тип твердого розчину, що утворюється, тип кристалічної ґратки на коефіцієнт дифузії в масивному стані [5] – також може проявлятися в тонкоплівкових матеріалах.

Однак, контрольовані дифузією, фазові перетворення в тонкоплівкових об'єктах за низьких температур (до $0,3T_{пл}$) можуть суттєво відрізнятися від передбачуваних діаграмою стану масивних матеріалів, оскільки основну роль в цій температурній області відіграє масоперенос границями зерен і дефектами кристалічної будови. За [5], зміна характеру дифузії з об'ємного на зернограничний чинить суттєвий вплив на енергію активації процесу.

На рис. 1.4 наведені результати, отримані авторами [6] для різних з'єднань матеріалів, які також свідчать, що коефіцієнти зернограничної дифузії на декілька порядків величини перевищують параметри об'ємної дифузії в тонких плівках, які в свою чергу більші значень коефіцієнтів взаємної дифузії для масивного стану.

З іншого боку, коефіцієнт зернограничної дифузії Pd більший за коефіцієнт зернограничної дифузії Cu (рис. 1.4), а для масивного стану [5] – навпаки. Отже, якщо в плівках переважає об'ємний механізм дифузії, то характер дифузійних процесів в плівкових матеріалах аналогічний такому ж в масивних матеріалах.

Однак, оскільки зерногранична поверхня в нанорозмірних плівкових матеріалах є розвиненою (що є типовим для конденсованого стану) і механізм зернограничної дифузії переважає

(з рис. 1.4 видно, що це має місце бути за відносно низьких температур), то за даними щодо дифузії в масивному стані або плівкових матеріалах субмікронної товщини коректно прогнозувати розвиток дифузійних процесів у нанорозмірних плівках не є можливим.

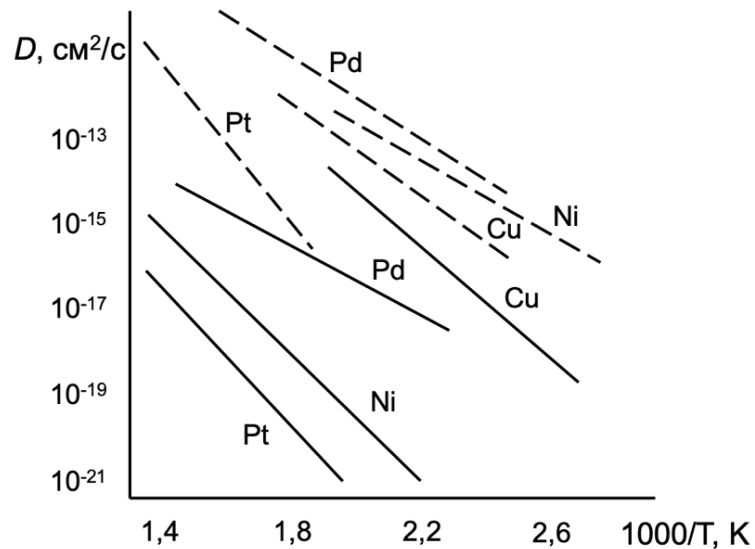


Рисунок 1.4 – Залежність коефіцієнтів зернограничної (—) та об'ємної (—) дифузії від температури [6]

Отже, рекомендації щодо використання тих чи інших з'єднань матеріалів для тонкоплівкових матеріалів в мікроприладобудуванні і вибір режимів термічної обробки не можуть базуватися тільки на даних про масивні матеріали або плівки навіть із товщиною більшою за 100 нм. Необхідні додаткові результати металознавчих досліджень механізмів дифузії в плівкових системах нанорозмірної товщини з діаграмами станів різних типів.

1.2 Інтенсифікація процесів виробництва та обробок

Як зазначалося вище, термічна обробка є одним із основних, традиційних методів модифікації структури матеріалів з бажаними властивостями. Але сучасні тенденції в матеріалознавстві диктують нові вимоги. Технологічний прогрес, застосування пристроїв в більш агресивних середовищах, загальні стратегії енергоефективності, тотальна мініатюризація електронних девайсів, все це за останні роки змушує шукати кардинально нові підходи для створення матеріалів з новим комплексом властивостей.

Однією з тенденцій в сучасному матеріалознавстві є інтенсифікація процесів виробництва та обробок, що дозволяє отримувати матеріали із так званими "граничними" властивостями [6]. Серед таких можна назвати, наприклад, збільшення температури та тривалості термічної обробки, використання комбінованих атмосфер обробок з великою кількістю компонентів, підбір режимів осадження тонкоплівкових композицій зі структурою "на межі кристалічності", перехід до $2D$ структур, в яких виникають ефекти, що не притаманні матеріалу в масивному стані, застосування додаткових проміжних шарів, що виконують роль бар'єрів для дифузійно-фазових перетворень та магнітної взаємодії тощо.

Дослідження нових можливостей щодо зміни комплексу фізико-механічних властивостей металів в заданому напрямку стає вкрай актуальним завданням металознавства при розробці сучасних високих технологій. Вирішення цього завдання вимагає вдосконалення існуючих і створення нових методів обробки металів і має ґрунтуватись на нових підходах, пов'язаних із застосуванням "граничних" параметрів процесів виробництва та обробок матеріалів.

Такими процесами та обробками є:

- швидке твердіння (в якому граничними являються рівень охолодження та швидкість охолодження);
- наноструктурування (в якому граничними являються елементи об'єма матеріалу, що ще зберігає кристалічну структуру);
- поверхня (для конструювання якої необхідні граничні степені розрідження – надвисокий та ультрависокий вакуум);
- перехід в область тонких та надтонких матеріалів (тонкі шари, в яких граничність проявляється хоча б через один з геометричних розмірів – товщину);
- квазікристалічність (в якій граничність кристалічної структури проявляється через властивості симетрії);
- обробки надвисоким тиском (в яких граничність проявляється в наближенні до гранично можливих рівнів стискування).

Багатокомпонентність, багатошаровість і нанорозмірність, наноструктурованість, нанофазність, використання екстримальних впливів в процесах отримання (енергетична активація, зовнішні поля, спрямоване введення домішок і легування) і енергетичних обробок, в тому числі, – термічної, йонної для створення градієнтних структурних, концентраційних і фазових неоднорідностей, так само як і створення технологічно «надчистих» і квазірівноважних умов отримання високоякісних, бездефектних, близьких до монокристалічних станів, – такий сьогодні арсенал способів спрямованого формування структури і властивостей сучасних тонкоплівкових металевих матеріалів для мікро- і наноприладобудування [7].

В літературі описуються випадки наближення до "граничних" параметрів отримання та властивостей тонкоплівкових матеріалів. Так, наприклад, при реактивному термойонному осадженні Nb в умовах контрольованого введення азоту в конденсований шар в широкому концентраційному інтервалі, що виходить за межі рівноважної концентрації азоту в ніобії за діаграмою фазової рівноваги, варіація "енергетичного" і "кінетичного" факторів [8] дає можливість спрямованого отримання конденсованих матеріалів з різним фазовим складом і текстурою. Наприклад, (рис. 1.5) – однофазні шари твердого розчину азоту в ніобії (α -фаза) без переважної кристалографічної орієнтації (область I), α -фазу з переважною орієнтацією в напрямку $\langle 110 \rangle$ (область II), α -фазу і β -фазу, нітрид ніобію Nb_2N з переважною орієнтацією $\langle 110 \rangle$ (область III), – що визначають температуру переходу в надпровідний стан (T_c).

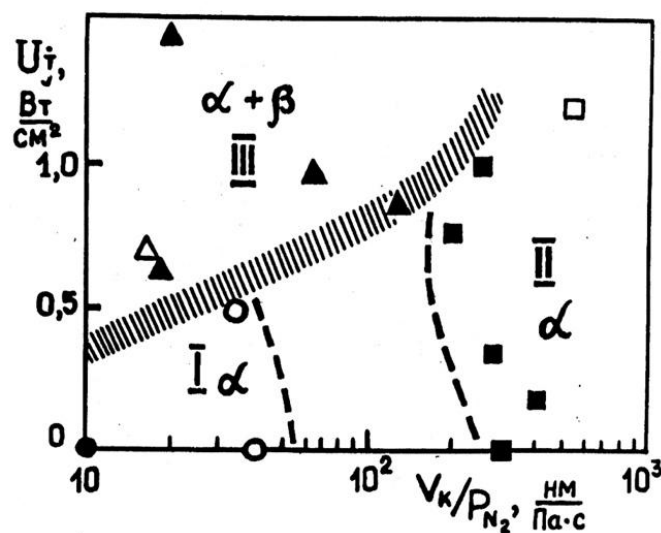


Рисунок 1.5 – Вплив "енергетичного" (U_j) і "кінетичного" (V_k/P_{N_2}) факторів на фазовий склад і текстуру плівок Nb-N [9]

Йонна імплантація також дозволяє формувати граничні просторово-композиційні (метастабільні) стани – з вмістом імпантованого елементу до 5-50 ат.% – всупереч термодинамічним обмеженням областей рівноважних складів.

Однак, існують певні "граничні" значення концентрації газових домішок, які можуть бути акумульовані кристалічною решіткою без втрати характеристик металевого матеріалу (рис. 1.6).

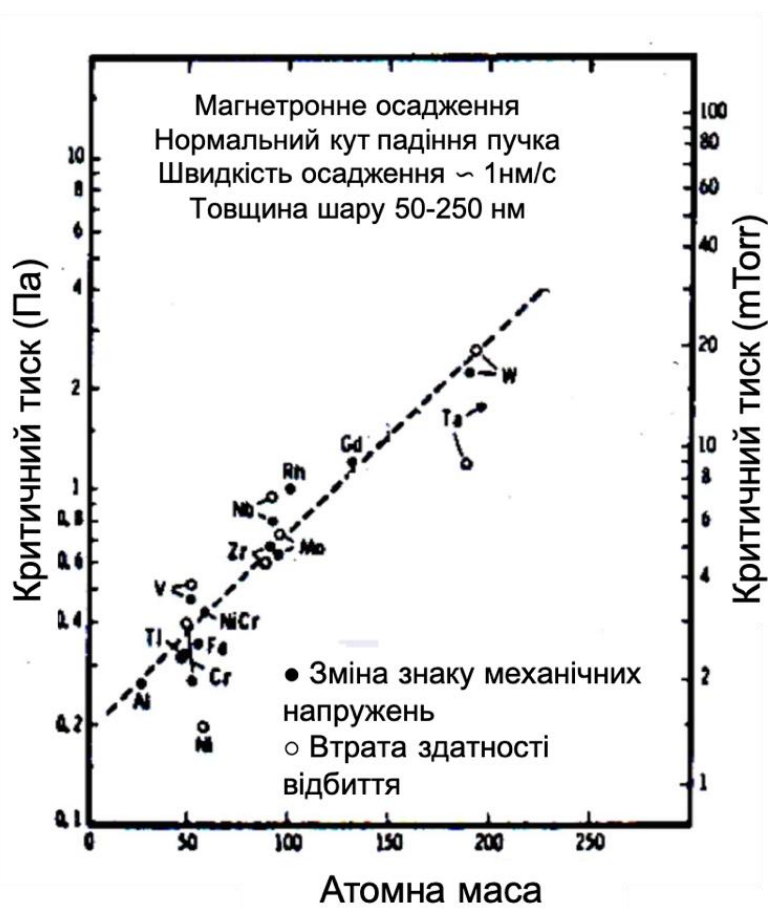


Рисунок 1.6 – Залежність "критичного тиску" (тиску, при якому змінюється знак механічних напружень від стискаючих до розтягуючих і відбувається втрата відбивної здатності), що визначає певну граничну кількість газових домішок в зростаючому металевому шарі, від атомної маси матеріалу шару [7]

Монокристалічні плівкові матеріали Co, Fe, Ni, Cr, Ta, отримані за певних умов випаровування-осадження у вакуумі, катодного розпорошення, хімічного осадження з газової фази (структура, температура підкладки і домішки на її поверхні, розмір зародків на початкових стадіях росту плівки, механічні напруження, які виникають в процесі росту, структурні недосконалості (дислокації, дефекти пакування, прикладене електричне поле), мають кристалічні структури, що відмінні від звичайних стабільних, або які в процесі росту зазнають поліморфного перетворення [7]. У матеріалах з декількома модифікаціями рівноважних структур (таких як Co, Fe і деякі сполуки) виявлена більш сильна тенденція до поліморфізму в стані тонкоплівкового матеріалу в порівнянні з іншими матеріалами (наприклад, Ni і благородні метали) [7].

Якщо $T_{\text{підк}}$ не надто висока (зазвичай – нижче 723 K), плівки, які отримують при розпорошенні йонним пучком металів з ОЦК-граткою Ta, Mo, W, Re, Hf, Zr, мають ГЦК структуру, тобто є поліморфними модифікаціями, а не фазами зі сторонніми домішками [7].

Варіацією топологічних параметрів (товщини – для суцільних плівок і радіусу частинок – для острівців) в області "граничних" значень досягається фазовий розмірний ефект – зміна температур фазових переходів (зниження температури плавлення, зміщення температур поліморфних перетворень). При певних умовах в зазначених об'єктах відбувається утворення і стабілізація фаз, які взагалі не спостерігаються в масивних зразках [7].

Зі зменшенням розміру температура поліморфних перетворень знижується (високотемпературні поліморфні фази утворюються

нижче температури перетворення). Наприклад, ГЦК-фаза в острівцевих плівках кобальту, замість стійкої в масивних зразках, при відповідних температурах ГЦП-фази. При конденсації марганцю спостерігається високотемпературна модифікація β -Mn [7].

Подібні закономірності спостерігаються також для тонких плівок сполук, для яких характерний поліморфізм у відповідних масивних матеріалах.

Роль "граничних" параметрів проявляється не тільки в значеннях концентрації домішок, але і при ефекті зниження температури плавлення [Me в шаруватих системах Al/Me/Al, де Me – In, Sn, Bi, Pb, зі зменшенням їх товщини (рис. 1.7)].

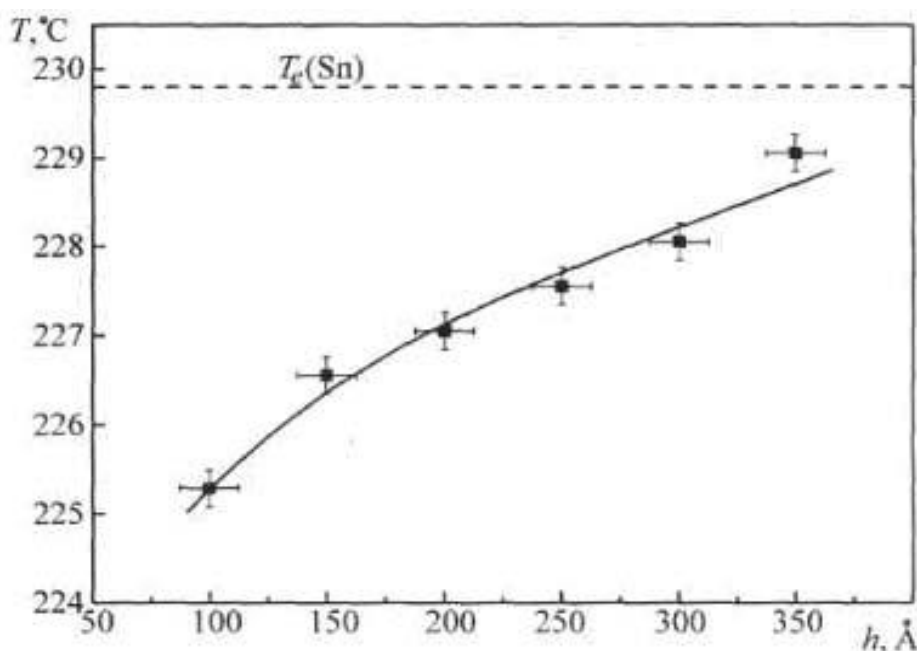


Рисунок 1.7 – Залежність температури плавлення в шаровій системі Al/Sn/Al від товщини плівки олова (T_e – евтектична температура для системи Al-Sn) [10]

Згідно [10], з аналізу фазових діаграм "температура – характерний розмір", що описують утворення і температурну стійкість рідкої і кристалічної фаз, аморфної фази і поліморфних

модифікацій в металевих плівкових матеріалах, які формуються за острівцевого механізму Фольмера – Вебера, впливає, що зі зменшенням розміру острівців величина температурного гистерезиса "плавлення – кристалізація" зменшується і нижче деякого критичного розміру плавлення і кристалізація відбуваються за однієї і тієї ж температури, тобто змінюється характер фазового переходу: з дискретного він стає безперервним.

Іншим прикладом впливу товщини є процес збільшення коерцитивної сили за надмалої товщини тонкоплівкової композиції. При зменшенні товщини, коли відношення кількості поверхневих атомів, спіни яких відчують обмінну взаємодію тільки зі спінами атомів в об'ємі, до кількості атомів в об'ємі збільшується, має місце результуюче ослаблення обмінних сил, що викликають феромагнетизм, зменшення намагніченості насичення і температури Кюрі [7].

Різке зменшення спонтанної намагніченості M_s і зниження температури Кюрі (до кімнатної і менш) відбувається за значення товщини меншого десятка атомних шарів (< 3 нм); при подальшому зменшенні товщини феромагнетизм зникає (рис. 1.8).

В області низьких температур спостерігається перехід від закону Блоха ($\Delta M_s \sim T^{2/3}$), справедливого для товстих феромагнітних плівок, до майже лінійного спаду намагніченості з температурою в надтонких (острівцевих) плівкових матеріалах.

Підсумовуючи, слід зазначити, що на сьогоднішній день властивості металевих матеріалів та їх структура, що формується за зазначених вище "критичних" параметрів вивчено недостатньо, і для тонких плівок у нанорозмірному діапазоні товщин дослідження такого роду представляють значний науковий і практичний інтерес.

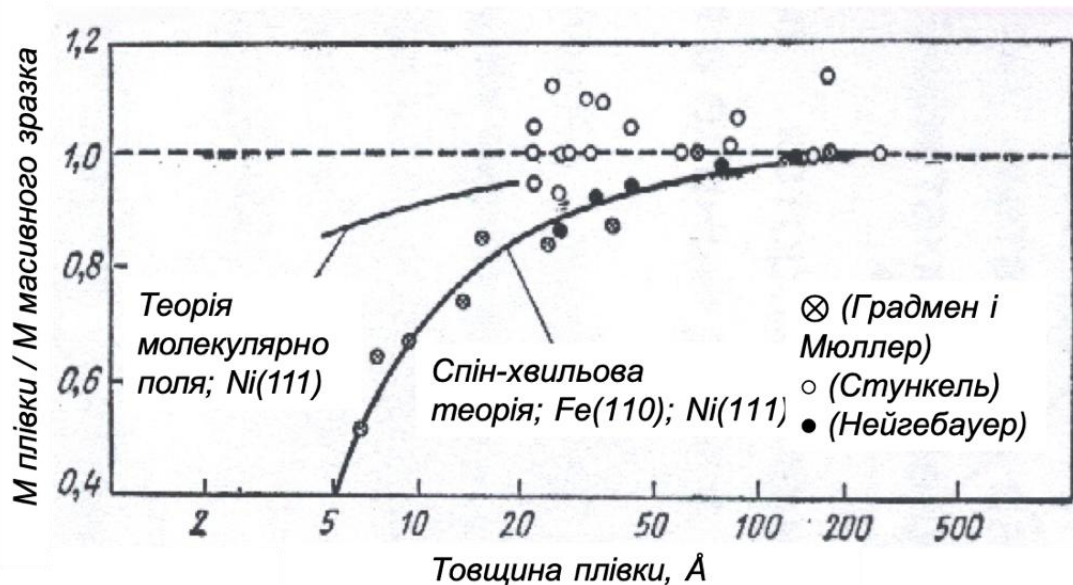


Рисунок 1.8 – Залежність намагніченості M феромагнітних плівок, нормованої до величини намагніченості масивного зразка, від товщини в порівнянні з експериментальними результатами для полікристалічного Ni [11] – $\circ$; полікристалічного Fe [12] – $\bullet$ і епітаксійних плівок сплаву 48% Ni 52% Fe [13] – $\oplus$; теоретичні значення отримані за допомогою спін-хвильової теорії і теорії молекулярного поля

1.3 Вплив фізико-технологічних параметрів процесів виробництва вакуумно конденсованих металевих матеріалів на їх структуру і властивості

В сучасних тонкоплівкових технологіях розробляються фізико-металознавчі підходи до конструювання матеріалів з наперед прогнозованими властивостями, що визначаються їх складом та структурою. Існує багато напрямків досягнення цієї мети, але основним з них є варіювання фізико-технологічних параметрів процесів виробництва вакуумно конденсованих металевих матеріалів.

Перехід до нанорозмірних структур, фактор товщини обумовлює прояв різних аномальних ефектів та властивостей плівкових композицій, що нетипові для матеріалу в масивному стані та згідно з діаграмою фазової рівноваги. Іншим технологічним фактором є вплив атмосфери відпалу або наявність домішок, що суттєвим чином впливає на формування структури та властивостей конденсованих шарів. Прикладом може слугувати перехід від промислового вакууму до високого, надвисокого або ультрависокого. Ще одним розповсюдженим засобом впливу на формування структури та властивостей є введення додаткових проміжних (в шаровій композиції) шарів, тобто створення гетероструктури з великою кількістю інтерфейсів та складнонапружених станів, що змінює закономірності дифузійного фазоутворення в тонкоплівковому матеріалі.

В літературі розглядаються і інші технологічні параметри, такі як температура підкладки, швидкість конденсації, тип підкладки, температура випаровування, ступень і механізм енергетичної активації, фізична природа конденсованого матеріалу, вплив зовнішніх полів і т. д., але в рамках даної роботи більш докладно має бути розглянуто вплив атмосфери відпалу, роль фактору товщини та додаткових проміжних шарів – саме на прикладі досліджуваних систем: V/Ag, Fe/Pt/Au, Ni/Cu/Cr, Ni/Cu/V [6, 14-20].

1.3.1 Вплив атмосфери обробки

Термічна активація у вакуумі є традиційним методом одержання та енергетична обробка для структурних перетворень та варіації електрофізичних властивостей оксидів ванадію [21, 23].

Оскільки оксидам ванадію властива стрибкоподібна зміна питомого електроопору, оптичної прозорості та магнітної сприй-

нятливості [24, 25], то вони є перспективними матеріалами для створення датчиків [26, 27], вимикачів для оптики [28, 29] – таких як «розумне скло» (ефект базується на здатності скла пропускати, або блокувати потік сонячного випромінювання [30, 31]).

Використовуються різноманітні методи одержання таких оксидних шарів, але найбільш прийнятним є метод магнетронного осадження, оскільки процес відбувається за меншої температури ніж в інших випадках, що важливо, оскільки ванадій, як відомо, має високу спорідненість до кисню.

Важливим фактором в процесі термічної обробки і дифузійного фазоутворення є контроль кількості вакансій, в процесах виробництва та обробки плівок ванадію та його оксидів це залежить від складу середовища, що відіграє ключову роль.

В [32] показано, що відпал тонкопліткових оксидів ванадію в атмосфері Ar в порівнянні з відпалом в вакуумі дозволяє отримати структуру з меншим ступенем кристалічності. В подальших дослідженнях [33] встановлено, що відпал плівок VO_2 у захисній атмосфері Ar обумовлює також менший розмір зерен, і підтверджено, що Ar визначає формування вакансій: зі збільшення тиску аргону кількість вакансій збільшується.

Важливо контролювати склад атмосфери не тільки в процесах термічної обробки, але і конденсації досліджуваних композицій. Автори [34] пропонують простий спосіб контролю структури та властивостей плівок VO_2 – шляхом спостереження оптичних переходів (ці дані свідчать про зміну тиску кисню в складі залишкової атмосфери термічної обробки). Контрольована варіація середовища термічної обробки з нейтральної на кисневмісну дозволяє визначити стадії оксидоутворення та термічну стабільність

плівок VO_2 . Автори [35] зафіксували при відпалі на повітрі за температури 573 K перетворення оксиду VO_2 на V_2O_5 .

Атмосфера відпалу впливає також і на електрофізичні властивості плівкового оксиду ванадію. Автори [36] показали залежність між значенням питомого електроопору та складом атмосфери термічної обробки (N_2 , Ar , O_2). Зафіксовано наявність фазового переходу "напівпровідник – метал" при відпалі в атмосфері N_2 і Ar .

Слід зазначити, що кількість робіт присвячених дослідженню впливу атмосфери відпалу на структуру та фазовий склад тонкоплівкового оксиду ванадію обмежена, а процеси дифузійного фазоутворення, що протікають при термічному відпалі, вивчені недостатньо.

Розглянемо більш детально вплив такого фізико-технологічного параметру як атмосфера відпалу на дифузійне фазоутворення, структуру та властивості конденсованих металевих композицій системи FePt.

Тонкоплівкові шари на основі сплаву FePt завдяки унікальним магнітним характеристикам є перспективними матеріалами для використання їх в пристроях надщільного магнітного запису і зберігання інформації [37-40]. Однак, для забезпечення, наприклад, високих значень коерцитивної сили, необхідно невпорядкованої фази $A1\text{-FePt}$ шляхом високотемпературної термічної обробки [41] сформувати впорядковану структуру $L1_0\text{-FePt}$. При цьому можливий ріст зерен і, як наслідок, зменшення потенційно можливої щільності запису.

Збільшення ступеня упорядкування фази $L1_0\text{-FePt}$ за нижчих температур і відповідного збільшення коерцитивної сили можна досягти декількома шляхами.

Перш за все варіюванням складу термічної обробки плівок FePt можна змінювати температурний інтервал та кінетику фазових перетворень, структурні параметри, морфологію поверхні і відповідно впливати на магнітні властивості. Зокрема виявлено, що наявність водню в інертній атмосфері відпалу обумовлює стабілізацію розміру зерен та поверхневої шорсткості нанотовщинних плівок FePt [42].

Вище зазначалося, що під процесом енергетичної активації мається на увазі не тільки термічна обробка в різних середовищах, але і обробка нейтральними частинками. Прикладом такої обробки (а також прикладом зміни середовища обробки, наприклад, з кисневмісного на нейтральне) є йонно-плазмова обробка йонами Ar^+ малих енергій.

На сьогодні досягнення високого технологічного рівня мікро- і наноприладобудування неможливо уявити без методів йонно-променевої та йонно-плазмової модифікації матеріалів, які дозволяють змінювати фізико-хімічні, механічні, електричні та магнітні властивості, тонку структуру поверхні матеріалів, забезпечують можливість проведення практично усіх основних технологічних операцій. З фізичної точки зору об'єднуючим моментом цих двох методів є інтенсифікація перебігу нерівноважних процесів масопереносу, фазових та структурних перетворень на субмікронному та нанометровому рівнях [43].

На теперішній час значна кількість експериментальних і теоретичних результатів присвячена взаємодії сфокусованих йонних пучків (ІП) достатньо високої енергії ($> 10 \text{ keV}$) з поверхнею [44-47]. Вони використовуються для йонного розпорошення матеріалів і осадження, йонного поверхневого легування матеріалів, йонної літографії, створення 3D-структур тощо.

Однак, особливий інтерес представляє діапазон низьких енергій (< 3 keV) йонів у плазмі (тобто за умов імовірного уникнення руйнівних радіаційних пошкоджень в матеріалі). При цьому має забезпечуватися задана середня енергія пучка з мінімальним розкидом, а густина струму ІП для досягнення задовільної повторюваності має бути не нижчою $0.5-1$ мА/см²; але підвищення густини струму до значень вищих за 10 мА/см² обумовлює можливість теплових пошкоджень [48]. У нанорозмірних плівках імплантація йонів інертних газів і деградація властивостей відбувається за енергій ІП $1-5$ keV [49, 50].

Найбільш дослідженим напрямом стосовно плівкових технологій є низькоенергетичне йонне асистування в процесі магнетронного осадження металевих шарів. Виявлено [51], що обробка йонами Ar^+ з енергією 1 keV може змінювати хімічний склад плівкового матеріалу. Наприклад, у сплаві $82\text{Ni}-18\text{Fe}$ концентрація Ni на поверхні зменшується зі збільшенням густини йонного струму, а біля підкладинки утворюється шар, збагачений Fe .

Наявність йонної компоненти суттєво впливає на ріст кристалів в процесі осадження; це обумовлює зменшення розмірів зерен, збільшення рівня мікронапружень, кількості двійникових дефектів та дислокацій, пригнічує формування стовбчастої структури [52, 53].

Варіюванням енергії ІП у низькоенергетичному діапазоні можна кардинально змінювати властивості осаджуємих шарів [54, 55]. Плазмова модифікація поверхні зростаючих металевих шарів дозволяє покращувати їх електрофізичні та фізико-механічні властивості, зменшувати нерівності поверхні та підвищувати їх однорідність і за рахунок цього збільшувати показник

заломлення, зменшувати коефіцієнт розсіювання, збільшувати термін служби покриттів. Плазмова обробка є єдиним видом модифікації, що дозволяє поліпшувати властивості покриттів після їх зберігання без вакуума [54]. Потужні стискаючі напруження, що виникають в конденсованому плівковому матеріалі, сприяють створенню щільного однорідного шару без мікротріщин [56]. Але надмірні напруження можуть призводити до втрати адгезії плівкового шару з підкладкою, і, як наслідок, – до розтріскування і відшарування.

Ще одним напрямом модифікації поверхні плівок мікронної, субмікронної та нанорозмірної товщини є обробка хімічно активними йонами кисню O^+ низьких енергій для формування оксидних шарів. Цей оксидний шар з одного боку дозволяє зашкодити деградації плівок під дією атмосфери, з іншого – може виконувати роль перехідного або ізоляційного шару при виготовленні багаторівневих структур для мікроприладів [57].

Багато робіт присвячено виключно технологічним питанням полірування, згладжування рельєфу зовнішньої поверхні та внутрішніх інтерфейсів тонкоплівкових матеріалів за допомогою низькоенергетичного йонного бомбардування.

Як правило, морфологія інтерфейсів визначається типом застосовуваного йонів благородного газу (Ne^+ , Ar^+ , Kr^+ , Xe^+) [58]. Автори [59] застосували плазму Ar для обробки поверхні тонких шарів Cu (50 нм) для їх подальшого поєднання при температурах нижче 673 К в технологіях 3D-інтеграції. Встановлено, що шорсткість поверхні і електричний опір суттєво залежать від тривалості плазмової обробки, а розмір зерна – від тиску робочого газу та потужності плазмового розряду.

Особливості процесів масоперенесення під дією низькоенергетичної йонної обробки розглядаються у роботах Л.Н. Ларикова, В.Ю. Носенка, А.Л. Пивоварова [60-63]. Зокрема, доведено, що після обробки в плазмі тліючого розряду ($E < 1$ кеВ) полікристалічних тонкоплівкових конденсатів субмікронної товщини суттєво інтенсифікується процес масопереносу крізь границі розділу між шарами (коефіцієнти дифузії значно перевищують значення, отримані за відсутності дії тліючого розряду), причому ефективність цього процесу суттєво залежить від ступеня взаємної розчинності елементів та виду робочого газу плазми [62, 63]. Як наслідок, може спостерігатися утворення твердих розчинів тих елементів, які за діаграмою стану є взаємно нерозчинними. Може спостерігатися і процес взаємодії атомів робочого газу плазми з компонентами плівкового матеріалу, наприклад, в результаті йонно-плазмової обробки в атмосфері азоту може відбуватись дифузійне проникнення азоту по всій товщині шару з утворенням відповідних нітридних сполук.

Однак, роботи в цьому напрямі мають епізодичний характер і спрямовані, як правило, на виключно технологічні аспекти. Систематичні дослідження закономірностей масоперенесення, ефектів структурних змін, варіацій концентраційно-фазових неоднорідностей на інтерфейсах та в приповерхневих шарах багат шарових металевих плівкових композицій під дією йонно-плазмової обробки практично відсутні. Особливо це стосується нанорозмірних композицій, які складаються з компонентів із різним ступенем взаємної розчинності. Тому подальші експериментальні дослідження в цьому напрямі представляють значний науковий практичний інтерес.

1.3.2 Роль фактора товщини шарів

Фактор товщини, перехід до нанорозмірного, нанокристалічного стану, розробка 2D структур – ці фактори визначають в тонкоплівковому стані прояв аномальних ефектів і, як результат, нових властивостей, що є нетиповими для масивного стану.

В системі FePt з додатковим шаром Ag ([64]) товщина шару FePt впливає на напрям орієнтації зерен. Чим менша його товщина, тим у більшій мірі проявляється вплив нижнього шару. В наступних дослідженнях автори продемонстрували позитивний вплив зміни товщини проміжного шару Pt на ступень впорядкування фази $L1_0$ -FePt [65]. В іншому дослідженні [66] показано, що товщина проміжного додаткового шару також безпосередньо впливає на структуру та властивості плівкового матеріалу. Параметр дальнього порядку збільшується зі збільшенням товщини шару Pt до 4 нм. Подальше збільшення товщини шару Pt до 6 нм зменшує цей параметр. Значення коерцитивної сили лінійно збільшується зі збільшенням товщини шару Pt. При конденсації шару Pt товщиною 4 нм кількість дефектів в плівці FePt різко зменшується.

Окреме дослідження присвятив Т. Miyazaki [67] саме впливу розмірного ефекту на впорядкування нанорозмірних композицій FePt. За його даними, критична товщина шару для впорядкування фази $L1_0$ складає $d = 1,5\text{-}2$ нм, після якої впорядкування не відбувається. Параметр впорядкування S різко зменшується, коли товщина шару менша 3 нм, і знижується практично до нуля при товщині менше 2 нм. Ці результати підтверджені і в роботі [68].

Товщина проміжного шару чинить безпосередній вплив на магнітні властивості плівок FePt, змінюючи їх структуру.

Наприклад, коерцитивна сила плівкового матеріалу FePt/Ag не змінюється зі збільшенням товщини нижнього шару Ag. У випадку, коли нижнім шаром є Cu, максимальне значення коерцитивної сили (2831 Oe) досягається за товщини Cu 20 нм і плівка FePt/Cu проявляє м'які магнітні властивості за температури відпалу 823 К, якщо товщина нижнього шару Cu менша за 50 нм [69].

Відомі приклади використання в якості проміжного шару в системі Fe/Pt – вуглецю. Чим менша товщина шару вуглецю, тим більшою є величина коерцитивної сили [70].

Фактор нанорозмірності може проявлятися також і в залежності між розміром зерен та температурним інтервалом фазового переходу "напівпровідник – метал" в тонких плівках VO₂ [71].

Зі збільшенням середнього розміру зерна інтервал фазового переходу збільшується. За іншими даними [72, 73], зменшення товщини шару VO₂ призводить до зменшення температури фазового переходу, що пов'язано з домінуючим впливом підкладинки.

В роботі [74] вивчався ефект впливу товщини легованих та нелегованих шарів оксиду ванадію на їх властивості. Встановлено, що товщина обмежує інтенсивність світла, що проходить крізь шар, та ступень термохроматичного переходу, але при цьому не впливає на ширину гистерезису або температуру цього переходу.

1.3.3 Додаткові проміжні шари в металевих плівкових композиціях

Розглядаючи вплив додаткових проміжних шарів на комплекс властивостей металевих плоскошарових композицій, мова може йти не тільки про тонкі металеві шари, що конденсуються з парової фази, але і про область біля підкладинки, де також формується додатковий інтерфейс з осадженим металевим шаром. Тип під-

кладинки обумовлює структуру та хімічний склад перехідної зони на границі матеріалу підкладки з металом, а також властивості досліджуваних композицій. У повній мірі це стосується плівкових систем V-O, які формуються на різних підкладках і є перспективним матеріалом сенсорної електроніки завдяки наявності фазового переходу "метал-діелектрик". Тому різноманітні аспекти формування та використання оксидів ванадію докладно досліджені [75-77].

Однак, не менший практичний інтерес представляють і тонкі плівки ванадію, які можуть застосовуватися, наприклад, в якості адгезійного підшару, дифузійного бар'єру або захисного покриття чи потенційного матеріалу в термоядерній промисловості – завдяки його особливим механічним властивостям при опроміненні та за підвищених температур [78]. Їх одержують зазвичай або магнетронним осадженням [79], або за допомогою електронно-променевої гармати [80] у надвисокому вакуумі.

Але висока спорідненість ванадію до кисню створює проблему його взаємодії – як з елементами підкладки [81], так і з домішковими атомами кисню залишкової атмосфери [82].

Така взаємодія може істотно вплинути на виготовлення пристрою і погіршити відтворюваність властивостей. Перш за все це стосується електричних [83] та оптичних [84] властивостей, що добре досліджено.

З точки зору магнітних властивостей процеси оксидування у тонких плівках ванадію також важливі. Явище магнетизму на поверхні перехідних металів використовується при створенні магніто-оптичних високошвидкісних носіїв інформації. Парамагнітний ванадій може ставати феромагнетиком у двох моношарах на поверхні Ag(100) и Fe(100) [85], однак магнітний момент надзвичайно чутливий до забруднення киснем [86].

В системі V-O наявні більше 20 сполук [87], більшість з яких мають стехіометричний склад (із вмістом кисню від 60 ат. % і більше) і досить добре вивчені.

Оксиди ванадію, що належать до області діаграми з вмістом кисню менше 60 %, не є стехіометричними сполуками. Області гомогенності таких оксидів постійно уточнюються, а процеси їх формування, особливо у тонких шарах, вивчені недостатньо. Розчинність кисню в масивному ванадії (β – фаза) складає від 4 % (при кімнатних температурах) до 17 % (при температурах 1938 K).

При утворенні твердого розчину атоми кисню розташовуються в октаедричних порах, ОЦК ґратка ванадію спотворюється та трансформується у об'ємоцентровану тетрагональну. Оскільки кут між вісями a та c трохи більший за 90° , пропонується [88] вважати таку ґратку псевдотетрагональною.

Тип підкладинки суттєво впливає на структуру тонкоплівкового ванадію [89] та процеси окиснення при відпалі.

Через сильну взаємодію V з елементами підкладинки зазвичай використовуються додаткові шари, які є дифузійним бар'єром. Наприклад, на підкладинку наноситься шар срібла, для того, щоб запобігти взаємодії ванадію з елементами підкладинки і перш за все з киснем.

При цьому необхідно враховувати таке явище як агломерація [90, 91]. В результаті агломерації плівка Ag втрачає суцільність і це супроводжується погіршенням електричних та оптичних властивостей.

Формування оксидного шару перехідного металу на зовнішній поверхні срібла сповільнює процес його агломерації [92].

За даними [93] збільшення вмісту Ag веде до зниження температури відновлення комплексу оксидів V.

Стабілізуюча роль срібла встановлена при використанні тонкоплівкових оксидів системи V-O у літій-іонних акумуля-

торах [94]. Високі питома ємність і електропровідність катодів на основі $\text{Ag-V}_2\text{O}_5$ здатні суттєво підвищити циклічну стабільність акумуляторів. При цьому суміш атомів металічного Ag та оксиду Ag може вбудовуватися в ґратку V_2O_5 [95].

Дифузійні механізми взаємодії Ag із V з його оксидами у нанокристалічних плівках на даний час не можна вважати остаточно встановленими.

Додаткові шари можуть бути акселераторами або стабілізаторами феромагнітних плівкових систем, де важливим аспектом є міжатомна спінорбітальна взаємодія. Достатньо апробованим напрямом є додавання до плівкових систем FePt шарів немагнітних матеріалів. За рахунок напружень, що виникають в результаті невідповідності параметрів кристалічної ґратки і температурних коефіцієнтів лінійного розширення матеріалів контактуючих шарів, прискорюються процеси упорядкування.

В якості прикладу таких акселераторів можна навести Ag [96, 97], AgCu [98], Cr чи Cu [99], вуглець [100].

Достатньо ефективним виявилось також використання парамагнітних прошарків Au у періодичних структурах, які складаються або з шарів сплаву FePt [101], або з шарів Fe та Pt [102].

Збільшення коерцитивної сили досягається шляхом насичення границь феромагнітних зерен немагнітною компонентою і наступного зменшення обмінної взаємодії між ними [103]. А в роботі [104] показано, що додатковий шар Ag збільшує ступень впорядкування та знижує температуру впорядкування.

Додаткові шари можуть бути не тільки дифузійними бар'єрами і акселераторами дифузійних фазових перетворень, а і стабілізаторами бажаних фаз, розміру зерен та поверхневої шорсткості.

1.4 Особливості дифузійного фазоутворення в тонкоплівкових матеріалах для мікроприладобудування

При створенні тонкоплівкових елементів мікроприладобудування необхідно враховувати особливості дифузійного фазоутворення у використовуваних сполученнях матеріалів за умови відповідних режимів термічної обробки, які визначають механізми масопереносу в різних температурних областях і, відповідно, експлуатаційну надійність конкретних виробів.

Відповідно до класифікації Харрісона [105], для тонко плівкових систем характерні три дифузійних режима – А, В, С (рис. 1.9), що відрізняються коефіцієнтами впливу дифузії кристалічною ґраткою і дифузії вздовж границь зерен (ГЗ).

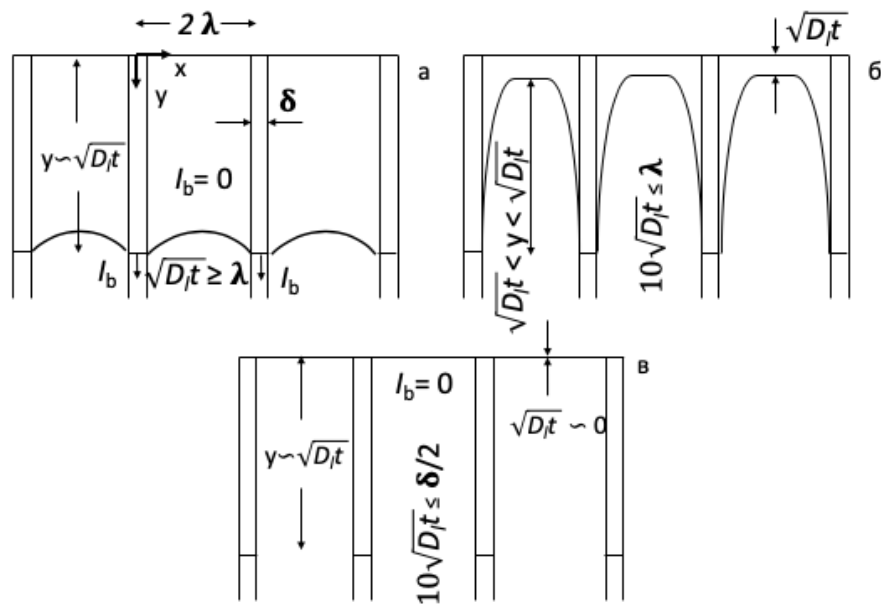


Рисунок 1.9 – Схематичне зображення А - типу (а), В - типу (б) і С - типу (в) кінетики в полікристалічних тонких плівках. Вертикальні лінії визначають границі зерен, криві — ізоконцентраційні контури, дифузійне джерело співпадає з верхньою горизонтальною лінією [105]

Особливою відмінністю кінетики типу А є переважна об'ємна дифузія кристалічною ґраткою, яка обумовлює перекриття дифузійних полів сусідніх зерен.

За кінетикою типу В – кожне зерно вважається ізольованим і дифузія вздовж границь зерен призводить до «витоку» в зерна за рахунок об'ємного механізму дифузії в напрямку «х».

У випадку кінетики типу С – об'ємна дифузія «заморожена» (атомний потік спрямований практично виключно границями зерен).

На рис. 1.10 представлені розміри зерен, час і коефіцієнти зернограничної дифузії ($D = 0,3 \exp(-17T_{пл}/(RT))$) і дифузії по ґратці ($D = 0,5 \exp(34T_{пл}/(RT))$) для відповідних температур і дифузійних режимів (типів кінетики – А, В, С).

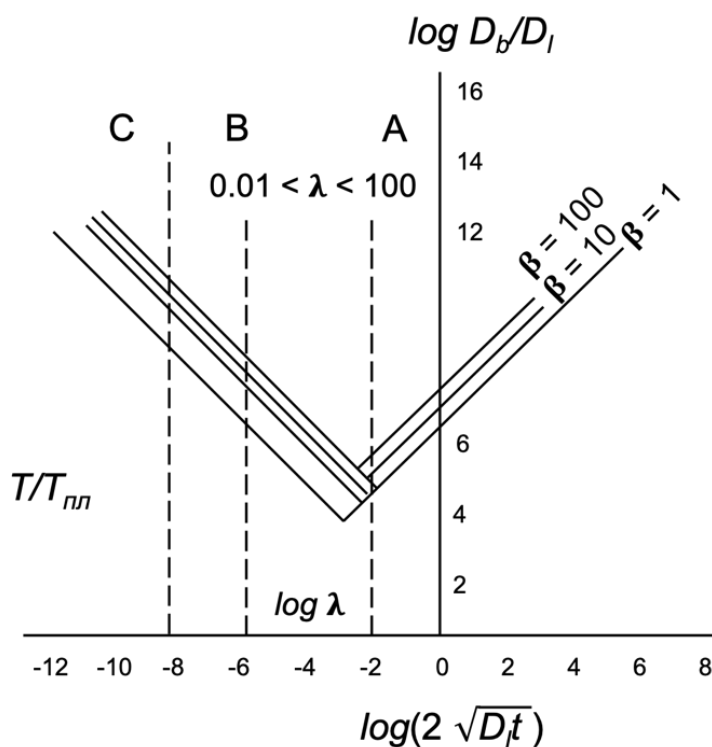


Рисунок 1.10 – Зведена діаграма для дифузійних процесів в металевих тонких шарах, яка показує роль температури і розміру зерен в залежності для різних кінетичних режимів – А, В, С [105]

В роботі [106] значно розширені уявлення щодо масопереносу за об'ємним і зернограничним механізмом і проаналізовано п'ять можливих випадків дифузійної кінетики в тонких шарах металів (рис. 1.11). Класифікація випадків дифузійного процесу охоплює всю область умов, що реалізуються експериментально і відповідають співвідношенням безрозмірних змінних λ , ν :

режим С: $\lambda \geq 1$, $\nu \leq 1$,

режим В₁: $\lambda \sim 1$, $\nu \leq 1$,

режим В₂: $\lambda \leq 1$, $\nu \leq 1$,

режим В₃: $\lambda \leq 1$, $\nu \sim 1$,

режим В₄: $\lambda \geq 1$, $\nu \gg 1$,

де $\lambda = \frac{\delta}{\sqrt{\Delta t}}$, $\nu = \frac{\Delta \sqrt{\Delta t}}{\Delta \delta}$, D – коефіцієнт зернограничної дифузії, а D – ефективний коефіцієнт об'ємної дифузії.

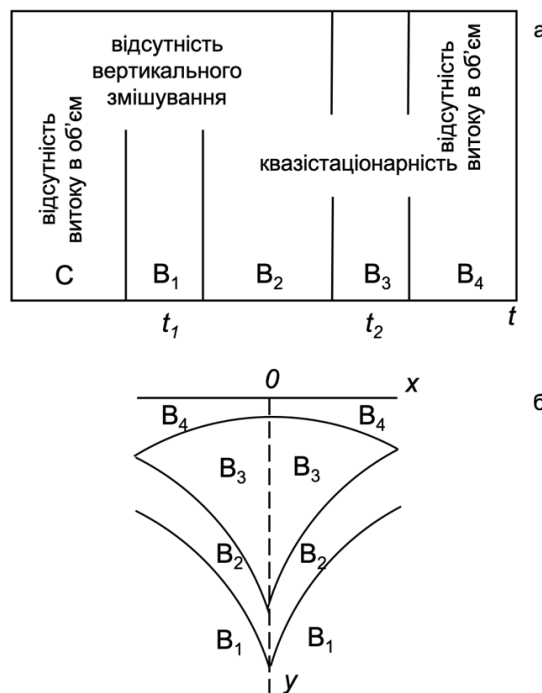


Рисунок 1.11 – Класифікація режимів дифузійного процесу в бікристалі (а) і схема розподілу в просторі зон різноманітних режимів (б) [106]

На основі встановлених закономірностей механізмів та кінетики дифузійного фазоутворення у нанорозмірних плівкових системах "благородний метал/перехідний метал" за умов низькотемпературного відпалу у різних атмосферах реалізується багатостадійна модель масоперенесення, яка враховує наявність «швидких» і «повільних» границь зерен, що ілюструє конкуруючу дію зернограничної та об'ємної дифузії (Тинькова А.А.).

Отже, для кожної конкретної плівкової системи реалізується своя багатостадійна модель дифузії, проявляються конкретні особливості, які і необхідно дослідити.

Розділ 2 МЕТОДИЧНІ ОСНОВИ ДОСЛІДЖЕНЬ НАУКОВОЇ ШКОЛИ

2.1 Матеріали, об'єкти

Досліджувались тонкоплівкові композиції із комбінацією металевих шарів з ОЦК (V, Fe, Cr), ГЦК (Ag, Pt, Ni, Cu) та ГЦТ (FePt) ґратками.

Серед них системи:

- з повною нерозчинністю компонентів (V-Ag) – рис. 2.1;

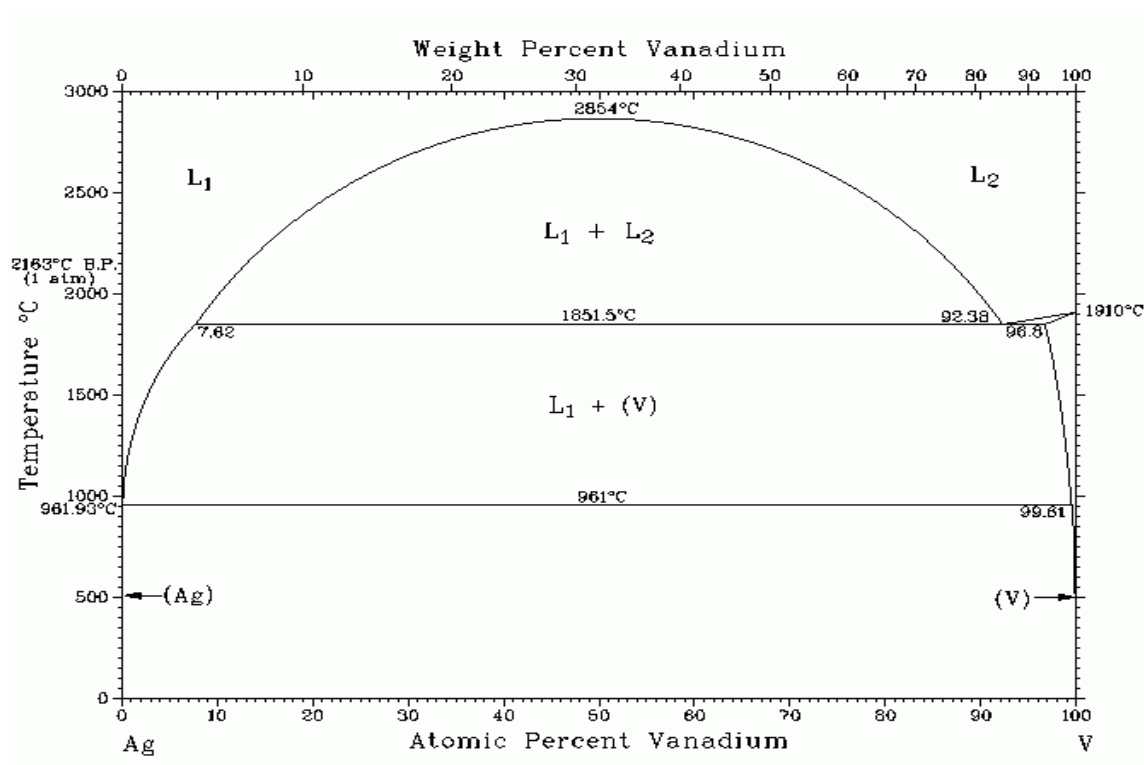


Рисунок 2.1 – Діаграма фазової рівноваги V-Ag

- з широкою областю існування твердих розчинів (V-O) – рис. 2.2, а також з ефектами упорядкування (Fe-Pt) – рис. 2.3;

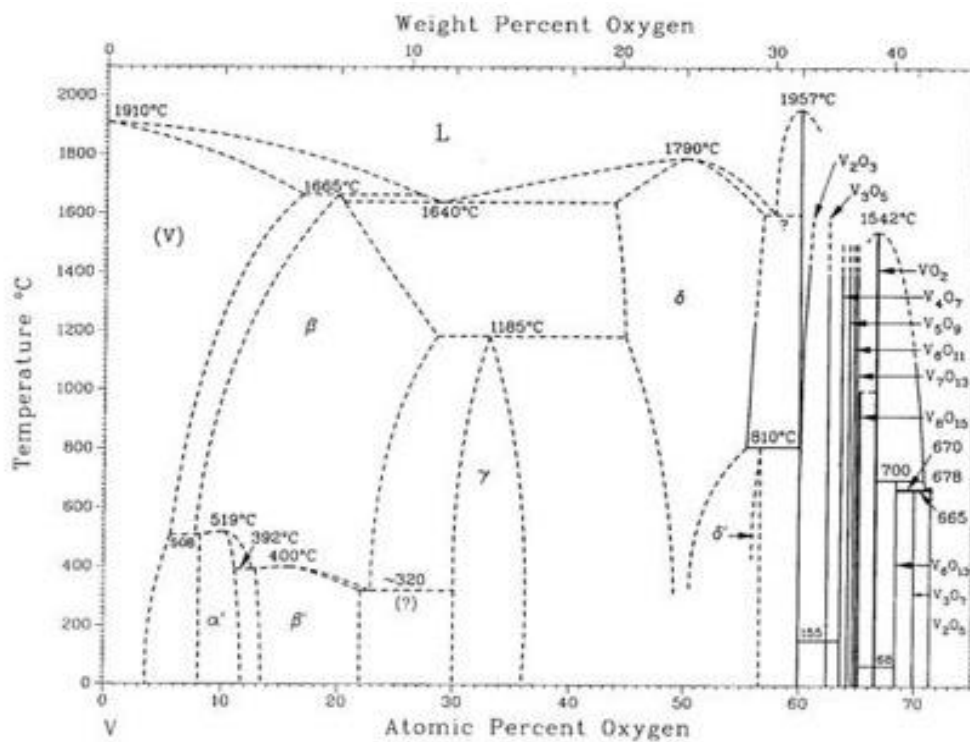


Рисунок 2.2 – Діаграма фазової рівноваги V-O

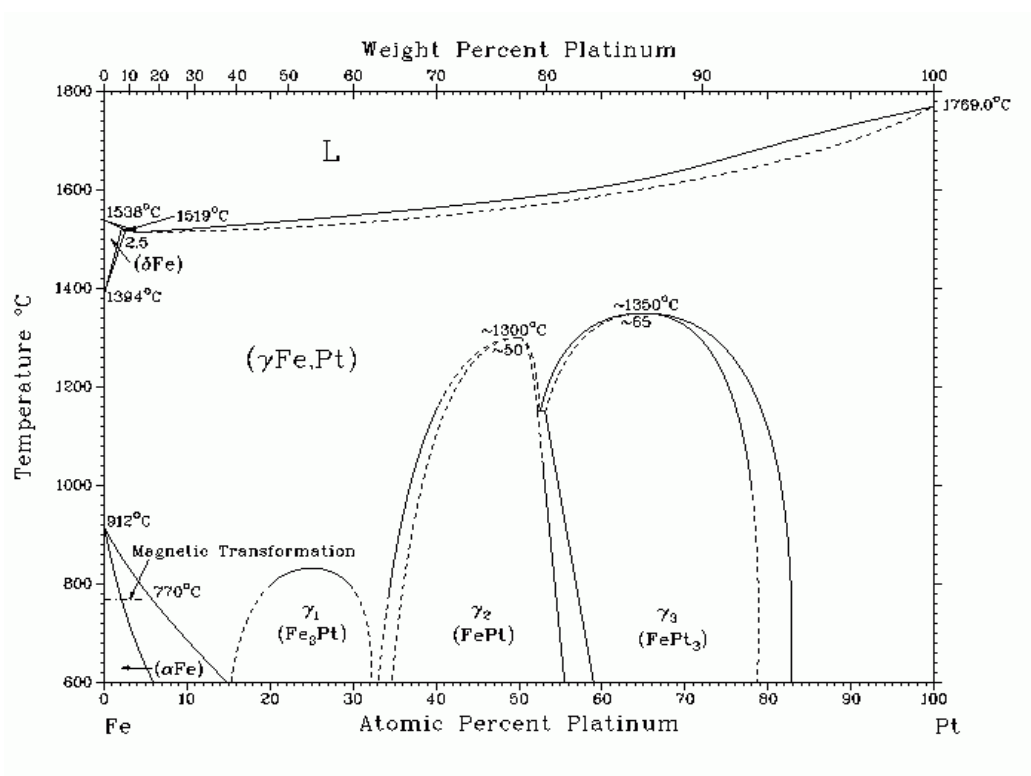


Рисунок 2.3 – Діаграма фазової рівноваги Fe-Pt

- і різним ступенем взаємної розчинності (Ni-Cu-Cr) – рис. 2.4;

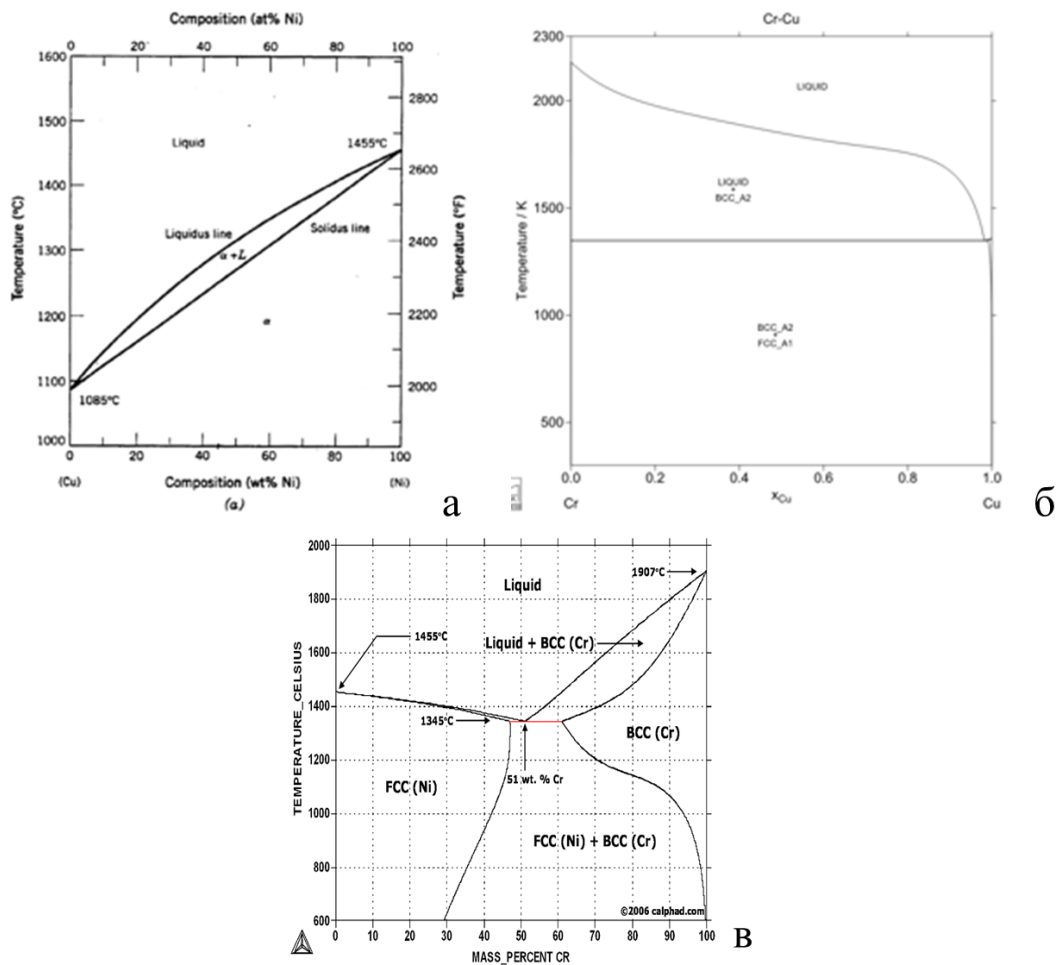


Рисунок 2.4 – Діаграма фазової рівноваги Cu-Ni (а), Cr-Cu (б) та Ni-Cr (в)

- з суттєво різними термодинамічними і кристалохімічними властивостями взаємодіючих компонентів V-Ag, Fe-Au, Ni-Cu, Ni-Cr).

Загальна товщина шарів складала від 25 до 75 нм.

Система V-O

Плівки ванадію широко використовуються у мікроелектроніці при виготовленні термоелектричних пристроїв (рис. 2.5). Але висока спорідненість ванадію до кисню (ентальпія формування

оксидів ванадію ΔH^0 знаходиться в діапазоні від -431,8 до -1552 кДж/моль) істотно впливає на процеси виготовлення та подальшої експлуатації мікроприладу, і створює проблему відтворюваності властивостей.

У даній роботі досліджується область фазової діаграми, що відповідає нестехіометричним оксидам ванадію. Нанокристалічні плівки ванадію були одержані у надвисоковакуумній системі щоб запобігти окисненню в процесі їх напilenня. В подальших дослідженнях, для опису початкових стадій оксидоутворення в системі V-O застосовувався відпал в низькому вакуумі 10^{-3} Па, хоча зазвичай для формування стехіометричних оксидів використовують відпал в атмосфері кисню.

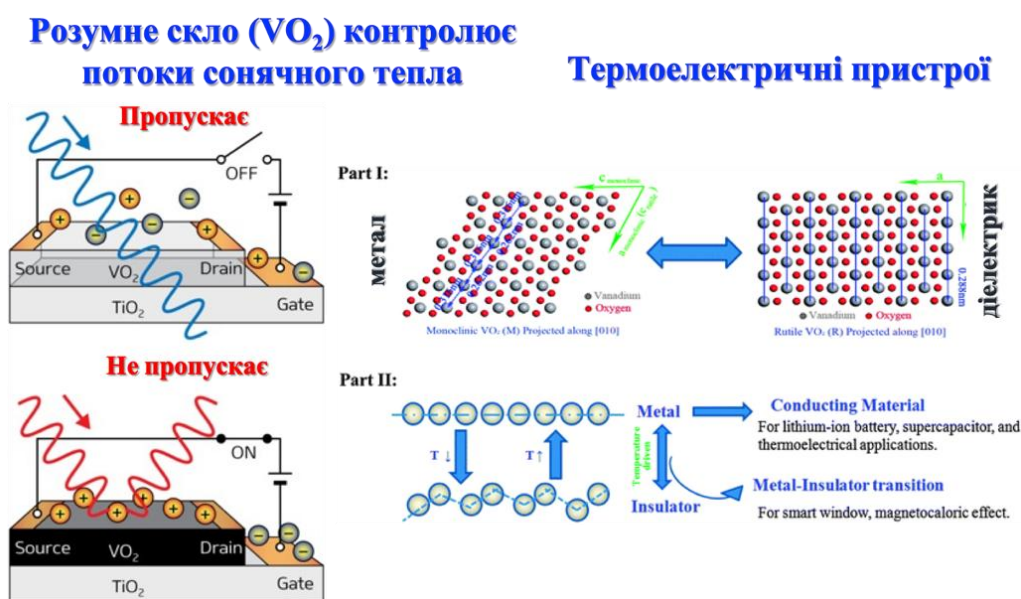


Рисунок 2.5 – Приклади використання системи V-O в мікроелектроніці

Система V-Ag

Двошарові композиції V(25нм)/Ag(25нм) також не містили оксидів ванадію у вихідному стані. Додатковий шар Ag перешкоджав взаємодії ванадію з елементами підкладинки при відпалі та

агломерації срібла, яка зазвичай спостерігається, якщо шар Ag є поверхневим. Передбачалось, що додавання Ag може виявитися позитивним з точки зору регулювання швидкості процесу оксидування та покращення електрофізичних властивостей.

Система Fe-Pt

Плівкові системи на основі сплаву FePt є технічно-актуальними феромагнітними матеріалами з високовпорядкованою кристалічною структурою і унікальним комплексом магнітних властивостей, що забезпечує перспективу їх практичного використання в якості функціональних елементів спінтроники, наноелектроніки або носіїв магнітного запису з надвеликою щільністю зберігання інформації (рис. 2.6). Досліджувалась більш складна композиція $[\text{FePt}(15\text{nm})/\text{Au}(7,5\text{nm})/\text{FePt}(15\text{nm})]_2$ – з чергуванням проміжних шарів Au. Очікувалося, що за такого складу даній системі буде притаманний цілий ряд проміжних структур, нетипових для масивного стану, що дозволить виявити нові ефекти. Товщина шарів обиралася з огляду на наявний досвід та необхідність створення нескінченного дифузійного джерела парамагнітного металу. Враховувався також розподіл механічних напружень.

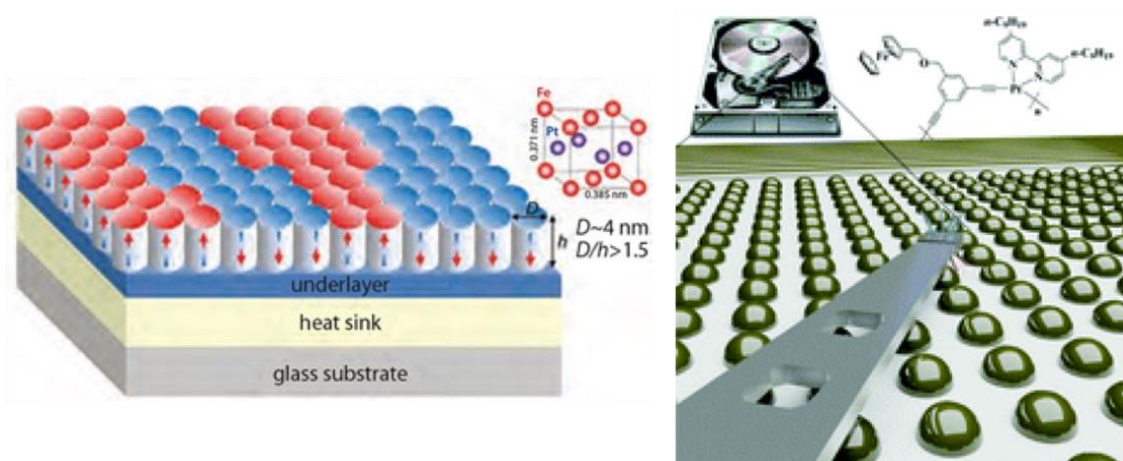


Рисунок 2.6 – Приклади використання системи Fe-Pt в мікроелектроніці, як матеріал для надщільного магнітного запису інформації

Система Ni-Cu-Cr

Зразки Ni/Cu/Cr обрані в якості модельних систем із різним ступенем взаємної розчинності компонентів. Система Au/Ni/Cu/Cr із шарами субмікронної товщини використовується у надвеликих інтегральних схемах та для виготовлення каталізаторів на її основі (рис. 2.7). При цьому Cr (або V) є адгезійним підшаром, Ni – дифузійним бар'єром між провідним шаром Cu та поверхневим шаром Au, який запобігає корозії. Ідея полягала в тому, щоб збільшити корозійну стійкість шляхом йонної обробки поверхні. Таким чином втрачається потреба у використанні благородних металів і дифузійно-бар'єрних шарів. Але з літературних джерел відомо, що Cu схильна до агломерації при йонному впливі, тому шар Ni був збережений. Приймалось до уваги, що режими бомбардування низькоенергетичними йонами доцільніше відпрацьовувати на Ni ніж Cu у зв'язку з суттєвою різницею коефіцієнтів йонного розпилення ($S_{Ni} = 4.2$ мкг/с, $S_{Cu} = 9.2$ мкг/с).

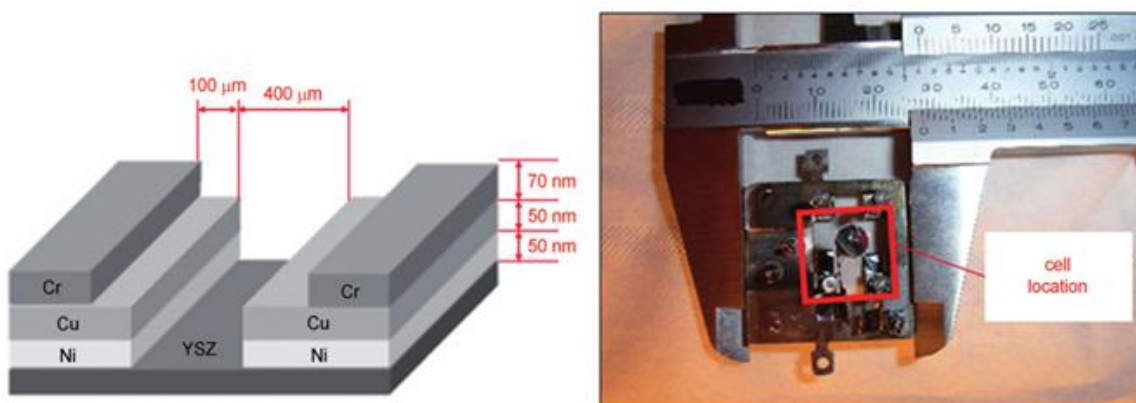


Рисунок 2.7 – Приклади використання системи Ni-Cu-Cr в якості каталізаторів для відновлення, очистки, окиснення та розкладання гідрокарбонатів

2.2 Умови виготовлення об'єктів

2.2.1 Багатофункціональний ультрависоковакуумний комбайн

В рамках даної дисертаційної роботи виготовлення та аналіз багат шарових тонкоплівкових композицій здійснювався впродовж 5-ти наукових стажувань в синхротронному центрі RIKEN - SPring-8, Японія. Для цього був створений багатофункціональний надвисоковакуумний дослідницький комплекс (рис. 2.8). Безперечною перевагою даної установки є можливість встановлення її на бімлайн BL13XU синхротронного центру SPring-8 для *in-situ* дослідження атомної структури поверхні в діапазоні енергій 6,2~50 KeV.

До технічних переваг створеного багатофункціонального комбайну відносяться: можливість отримання ультрависокого вакууму 10^{-8} Па, термічна обробка тонкоплівкових зразків до 1273 К в різних захисних атмосферах (Ar, N₂, O₂), камера обладнана 4-ма випаровувачами, що дозволяє отримувати в одному вакуумному циклі до 4-х осаджених металевих шарів, можливість обробки йонами Ar⁺ в діапазоні енергій 50-2000 eV, а також можливість здійснювати прецизійну зміну положення зразка в 6-ти напрямках.

Модифікація та створення окремих вузлів та агрегатів супроводжувалася побудовою 3D моделей. Таким чином вдалося розрахувувати точні розміри допоміжних конструкцій при встановленні джерела йонного випромінювання в основну камеру (рис. 2.9).

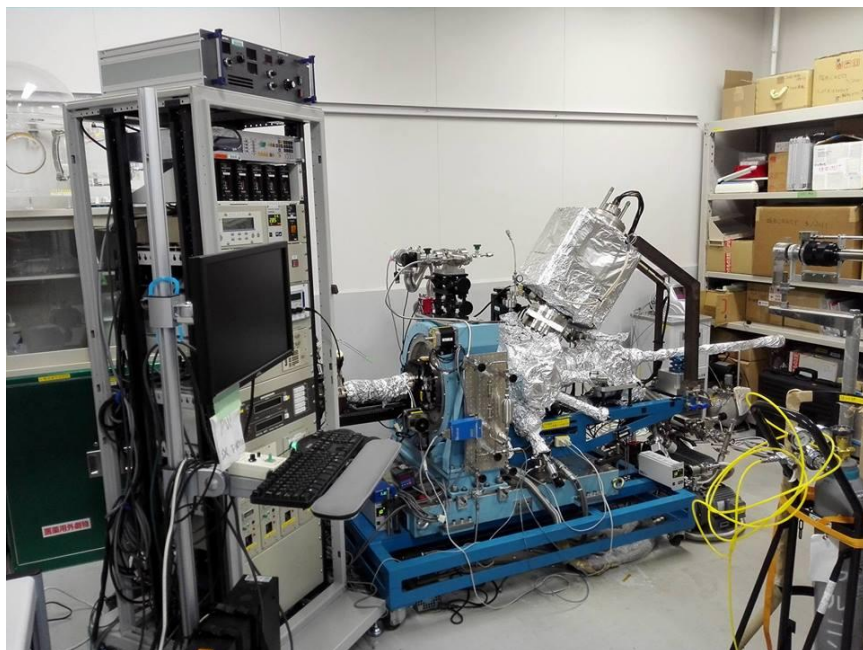


Рисунок 2.8 – Надвисоковакуумний дослідницький комплекс, створений на базі центру синхротронних досліджень RIKEN - SPring-8 Center

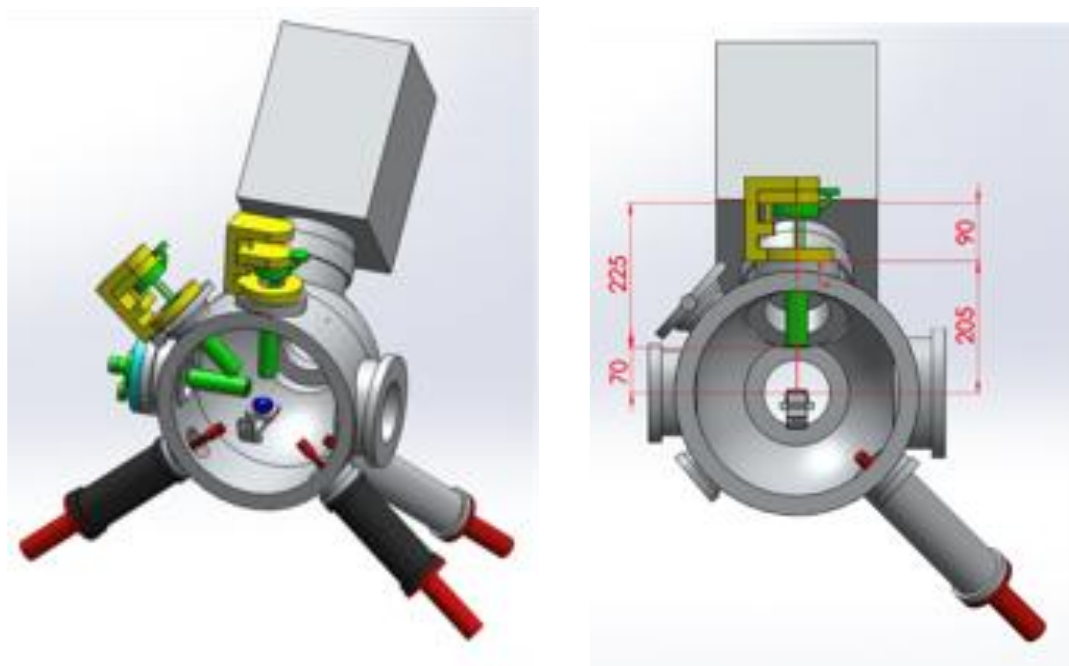


Рисунок 2.9 – 3D моделі основної камери та йонної гармати

Розглянемо більш детально найважливіші компоненти камери для осадження тонких плівок. Модернізація поляга

у додаванні турбомолекулярного насосу, кількох клапанів, електронно-променевого випаровува EGN4, аналізатору залишкових газів та системи охолодження.

Вакуумна система складається з трьох камер УВК; а саме камери для підготовки зразків, експериментальної камери та камери транспортування (шлюзової). Кожна з цих камер відокремлена від інших затворними клапанами UHV. Система створює високий рівень вакууму, використовуючи чотири насоси: прокручувальний насос (для попередньої відкачки), турбомолекулярний насос, йонний насос (IP) та титановий сублімаційний насос (TSP). Поєднання цих насосів разом із серією дегазацій дозволяє досягати максимального вакууму на рівні $1,5 \times 10^{-7}$ Па.

Камера також обладнана кроковим двигуновим пристроєм, який використовується для переміщення зразка всередині камери. Ці крокові двигуни, поряд із двома стрижнями, дозволяють одночасно досліджувати три зразки та задавати їх точне положення в ході експерименту. Крім того, можливі рентгенографічні дослідження, завдяки наявності у камері берилієвої лінзи.

Осадження металевих шарів відбувається безпосередньо в камері в одному вакуумному циклі із застосуванням випаровувача EGN4. Цей випаровувач розпорошує метали як зі стрижня, так і з тигля, щоб можна було осаджувати тонкі плівки. Випарник може працювати від 0 до 200 Вт для випаровування навіть тугоплавких металів за потреби. У камері також є спеціальний порт, який використовується для встановлення йонної гармати. Ця гармата може бути використана для очищення або модифікації поверхні тонкої плівки до нанесення другого шару.

Усі насоси працюють через керуючий корпус контроллерів рис. 2.10.



Рисунок 2.10 – Корпус управління, контроллер

Використовується два типи вимірювальних приладів: датчики гарячого катоду та датчики холодного катоду.

На камері є кілька різних типів клапанів, однак більшість з них є клапанами UHV (рис. 2.11) або полімерними клапанами (рис. 2.12).

Клапанів UHV три, вони встановлені:

- на вході IP / TSP (ручне управління);
- між експериментальною камерою і камерою для підготовки зразків (ручне управління);
- на вході турбомолекулярного насосу (пневматична робота через вимикачі на панелі управління).



Рисунок 2.11 – Клапан UHV, встановлений перед турбомолекулярним насосом



Рисунок 2.12 – Полімерний клапан для низького вакууму

Полімерні клапани експлуатуються вручну, забезпечуючи низький або середній вакуум (рис. 2.13).



Рисунок 2.13 – Клапан "метелик", прикріплений до прокручувального насосу

У цій камері використовуються два типи прокладок/фланців: швидкого знімання та CF або ConFlat (рис. 2.14, 2.15).



Рисунок 2.14 – Фланці швидкого знімання

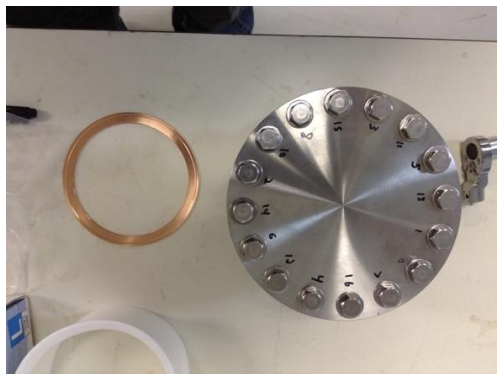


Рисунок 2.15 – Прокладка та фланець CF

Камера містить один внутрішній нагрівач для зразків та кілька зовнішніх нагрівачів, які використовуються для дегазації. Усі обігрівачі працюють за допомогою контролеру, за допомогою якого можна встановити бажану температуру. Температура вимірюється термопарами, розміщеними навколо камери. Використовується кілька типів обігрівачів:

- смужні нагрівачі обгортають зовнішні частини камери для використання під час дегазації;
- пластинчасті нагрівачі використовуються на IP/TSP для підвищення температури при дегазації;

- дротяні обігрівачі спеціального призначення кріпляться безпосередньо до поверхні камери за допомогою декількох зварних з'єднань;
- нагрівач для зразків, розташований всередині камери, використовується для прогрівання підкладки перед осадженням.

2.2.2 Електронно-променевий метод

При електронно променевій дії відбувається перетворення кінетичної енергії в енергію теплову і відбувається це в зоні обробки. Враховуючи що електронно-променевий метод дозволяє використовувати широкий діапазон енергій та сильне фокусування пучка, це дозволяє реалізовувати всі види термічної обробки: від нагріву матеріалу до його випаровування. При використанні висого вакууму вдається виготовити зразки дуже високої чистоти.

Електронно променевий випаровувач складається з трьох основних елементів: це тигль з системою водяного охолодження, фокусуючі та відхиляючі системи і електронна гармата (рис. 2.16). Завдяки цьому відбувається безперервна робота без додавання матеріалу, що випаровується. Іншою перевагою є те, що матеріал в розплавленому стані не контактує з тиглем, що має мідні стінки.

Для формування потоку електронів слугує електронна гармата, що складається з вольфрамового термічного катоду та фокусуючої системи. Електрони, що емітуються на катоді, фокусуються в цій системі при різниці потенціалів до 10 кВ між анодом і катодом та формують електронний промінь. Відхиляючу систему створює магнітне поле, що прикладається перпендикулярно до осі руху електронів, що при виході з електронної гармати фокусуються відповідною системою. Електронний пучок направляється магнітним полем в центр тиглю. Внаслідок бом-

бардування поверхні електронами, в зоні взаємодії з променем утворюється локалізована зона перегріву з послідовним випаровуванням матеріалу з рідкої фази. Пучок розпорошеного матеріалу конденсується на підкладинці тонким шаром, що розташований на відстані приблизно 150 мм від випаровувача. Необхідно використовувати високий вакуум для того, щоб електронний пучок не взаємодівав з домішками залишкової атмосфери (для мінімізації впливу залишкового газу на проходження променя необхідно підтримувати рівень 10^{-4} Па).

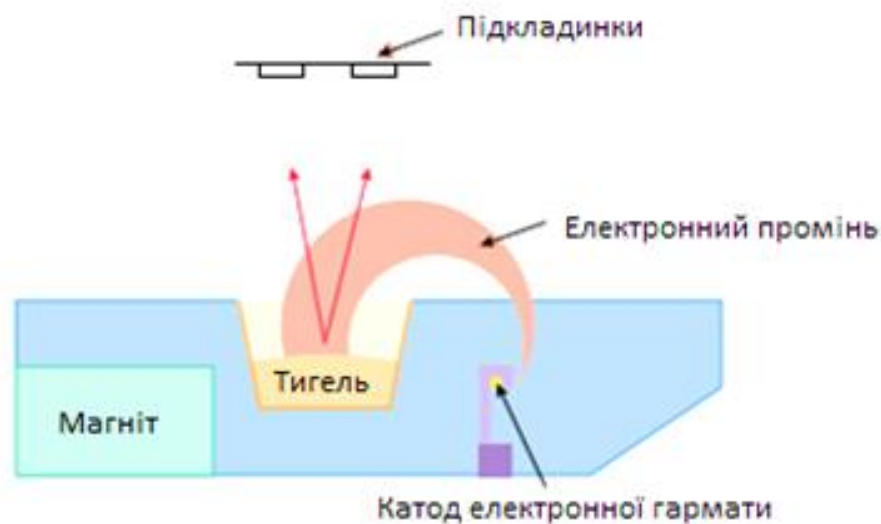


Рисунок 2.16 – Схема електронно-променевого випаровувача [107]

До переваг електронно-променевого випаровування відносять:

- можливість отримання плівок з тугоплавких металів;
- висока швидкість випаровування матеріалу та можливість її регулювання;
- висока чистота та однорідність отриманих плівок.

Проте даний метод має і ряд недоліків:

- виникнення УФ- та рентгенівського випромінювання і, як наслідок, утворення радіаційних дефектів;
- низька продуктивність [107].

У даній роботі плівкові композиції із шарами Ag та V отримувались послідовним електронно-променевим осадженням металевих шарів в одному вакуумному циклі на підкладинку SiO₂(001) за кімнатної температури в ультрависоковакуумному дослідницькому комбайні, створеному на базі синхротронного центру RIKEN - SPring-8, Японія (див. § 2.2.1). Для випаровування Ag використовувався молібденовий тигель, швидкість осадження складала 0,76 нм/хв.; шар V осаджувався із мішені у формі стержня розміром 2 мм × 23 мм зі швидкість 0,3 нм/хв. Відстань від випаровувача до підкладинки становила 170 мм.

2.2.3 Магнетронний метод

Нанорозмірні плівкові композиції [FePt(15 нм)/Au(7,5 нм)/FePt(15 нм)]_{2x} отримано методом послідовного магнетронного осадження шарів сплаву Fe₅₀Pt₅₀ (99,95 %) товщиною 15 нм та Au (99,9 %) товщиною 7,5 нм. Базовий тиск Ar при осадженні складав 0.35 Па.

Магнетронне осадження на сьогоднішній день переважає над іншими методами конденсації, такі як наприклад PVD (резистивне розпорошення). Цей метод має суттєвий вплив на фізичні характеристики тонких плівок і покриттів: оптичні та електричні властивості, зносостійкість покриття, та його адгезію [108].

Принцип роботи магнетрону полягає в бомбардуванні поверхні зразка йонами, що утворюються в плазмі тліючого розряду перед зразком. Далі розпорошений матеріал конденсується на підкладинці, що розташована навпроти [109].

Недоліками даного даного методу є низька швидкість осадження, низький ступень іонізації плазми та нагрів підкладинки в процесі конденсації [110, 111].

Магнетронний метод використовує таку особливість, що магнітне поле розташовується паралельно поверхні зразка та обмежує рух вторинних електронів в цій області. Магніти розташовані таким чином, що збільшується концентрація іонізуючих електронів та атомів мішені в одній області. Такий підхід збільшує швидкість конденсації на підкладинці, що пояснюється утворенням щільної плазми біля поверхні зразка. Збільшення іонізуючої здатності дозволяє використовувати магнетрон при менших значеннях тиску нейтрального газу та при менших значеннях прискорюючої напруги [112].

Основними складовими магнетронної системи є анод (для емітування електронів іонізації), катод (мішень) та магнітна система (для фокусування та відхилення потоку йонів) – рис. 2.17. [114].

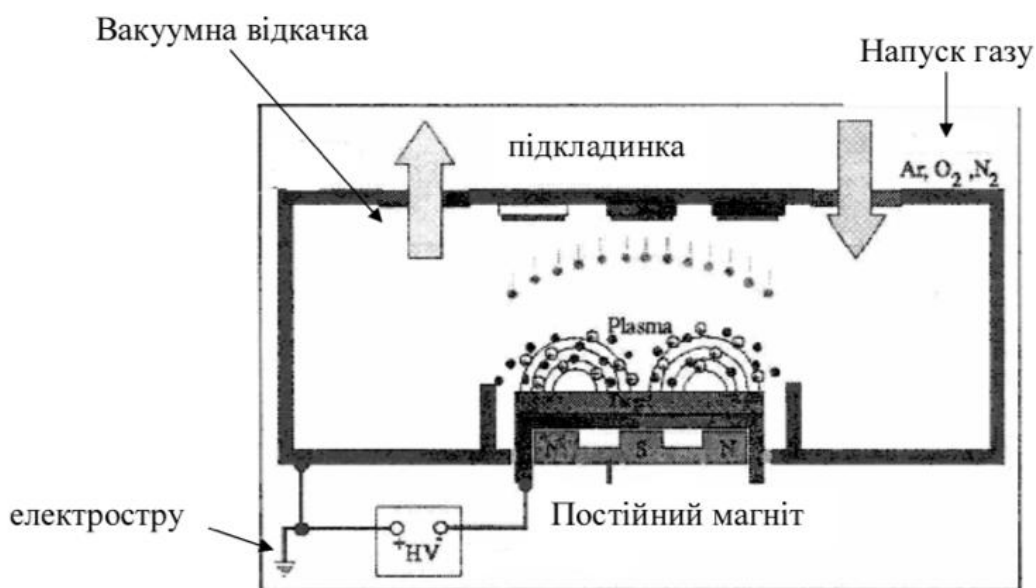


Рисунок 2.17 – Схема магнетронного розпорошення [113]

2.3 Умови одержання, термічної (температура, тривалість, атмосфера та ін.) та йонної (енергія, флюєнс) обробки

Система V-O, V-Ag

Плівки V товщиною 25 нм осаджувалися електронно-променевим методом на різні монокристалічні підкладинки: $\text{SiO}_2(001)$, $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$, $\text{MgO}(100)$ та $\text{SrTiO}_3(100)$ кімнатної температури у вакуумі 10^{-7} Па. Двошарові системи V/Ag/ $\text{SiO}_2(001)$ з товщиною кожного шару 25 нм отримувались за аналогічних умов. Ванадій чистотою 99,7% осаджувався з мішені у формі стержня, срібло (99,99%) – з молібденового тиглю. Відстань від мішені до підкладинки складала 150 мм, час осадження ванадію – 36 хв., срібла – 20 хв. Для досліджень методами електроннографії та ТЕМ шари осаджувались на $\text{NaCl}(100)$.

Зразки V/ SiO_2 і V/Ag/ SiO_2 піддавались термічним відпалам впродовж 900 с у високому (10^{-7} Па) та низькому (10^{-3} Па) вакуумі за температур 673 К, 773 К та 873 К.

При дослідженнях методом *in-situ* електроннографії застосовувався безперервний нагрів до 873 К у вакуумі 10^{-3} Па зі швидкістю 1,2 К/с.

Система Fe-Pt

Зразки $[\text{FePt}(15 \text{ нм})/\text{Au}(7,5 \text{ нм})/\text{FePt}(15 \text{ нм})]_{2x}$ отримувались методом магнетронного осадження на термічно окиснену кремнієву підкладинку $\text{Si}(001)$ за кімнатної температури. Розпорошення здійснювалось з двох окремих мішеней: сплаву FePt (99,95 %) і золота (99,9 %). В процесі осадження шарів тиск Ar складав 0,35 Па. Зразки піддавались відпалу в діапазоні температур 773 – 1073 К в атмосферах Ar і Ar + H_2 (3 об.%)

зі швидкістю подачі газу 0.2 л/хв впродовж 30 с, швидкість нагріву складала 283 К/с.

Система Ni-Cu-Cr

Зразки Ni(25 нм)/Cu(25 нм)/Cr(25 нм) та Ni(25 нм)/Cu(25 нм)/V(25 нм) отримані електронно-променевим методом осадження в одному вакуумному циклі на підкладинку з монокристалічного полірованого SiO₂(001) за кімнатної температури. Підкладинка очищувалась ультразвуком в розчині спирту, а також відпалювалась за температури 873 К. Ванадій чистотою 99,7 % осаджувався з мішені в формі стержня, а Cu та Ni (99,99 %) – з молібденових тиглів. Для розпорошення навіски Cr у вигляді порошку використовувався вуглецевий тигель. Відстань від мішені до підкладинки складала – 150 мм, робочий вакуум в камері – 10^{-7} Па. Йонна обробка проводилась на приладі ВУП-5М в плазмі аргону впродовж 1200 с, 3600 с та 7200 с. Тиск в розрядній камері знаходився в межах 0,5-1 Па, струм розряду становив 0,5-1 мА, напруга – 500-600 В.

Йонна обробка проводилась також у надвисоковакуумній камері (10^{-8} Па) в діапазоні енергій 50-600 еВ з дозами $2\text{-}12\cdot 10^{17}$ іон/см², діаметр пучка Ar⁺ – 4 мм. Експозиція в атмосфері кисню ($P = 2\cdot 10^{-4}$ Па) після йонного опромінення становила 24 години.

2.4 Особливості методик

2.4.1 Синхротронний структурно-фазовий аналіз

Застосування синхротронного випромінювання для структурно-фазового аналізу в порівнянні з традиційним рентгено-структурним аналізом має значні переваги, особливо при дослідженні надтонких нанорозмірних плівкових композицій.

Завдяки складній оптичній системі можна легко і швидко змінювати довжину хвилі синхротронного випромінювання. Однією з найважливіших відмінностей синхротронного випромінювання від традиційного рентгенівського є його "яскравість", що на 12 порядків більша. Це дозволяє зменшити час експозиції в 150 разів. Синхротронному випромінюванню притаманна поляризованість та паралельність пучка з дуже малою площею перетину [115].

Для вирішення поставлених задач використовувався бімлайн BL44B2 на базі високоенергетичної порошкової дифрактометрії. Це дозволило одержати дані з висококутовою роздільною здатністю впродовж декількох хвилин від зразків вагою декілька міліграмів.

Промінь, згенерований стандартним поворотним магнітом прискорювача SPring-8, монохроматизується і фокусується спеціальними оптичними компонентами. За допомогою реалізації на дифрактометрії методу зйомки з геометрією пропускання можливе одночасне отримання цілісної картини дифракції.

Для визначення присутніх в матеріалі фаз використовувалась стандартна методика. Проводилась ідентифікація дифракційних рефлексів для встановлення фазового складу досліджуваного об'єкту і розрахунок міжплощинних відстаней за рівнянням Вульфа-Бреггів.

За допомогою розрахунку відношення параметрів кристалічної ґратки c/a фази $L1_0$ -FePt проведено аналіз ступеню тетрагональності даної фази.

Динаміка формування переважної орієнтації зерен в напрямку [001] оцінювалась за відношенням інтенсивностей дифракційних

рефлексів $I(001)/I(111)$, а ступінь хімічного впорядкування фази $L1_0$ -FePt – за відношенням інтенсивностей рефлексів $I(001)/I(002)$.

Аналіз фазового складу плівок V, що були осаджені на монокристали $\text{SiO}_2(001)$, $\text{MgO}(100)$, $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$, $\text{SrTiO}_3(100)$ за кімнатної температури підкладки та 773 K, проводився за допомогою методу ширококутового рентгенівського розсіювання ковзаючого пучка (GIWAXS). Дослідження проводилось у експериментальній лабораторії BL44B2 на базі центру синхротронних досліджень RIKEN - SPring-8 (Японія) методом Дебая-Шеррера (високоенергетична порошкова дифракція в діапазоні енергій 12,4 ~ 24,8 кеВ). При зйомці зразок не обертався. Експеримент здійснювався в геометрії ковзаючого променя під кутом $0,5^\circ$ до поверхні зразка протягом 5 хвилин. Довжина хвилі випромінювання складала 0.108 нм, розмір пучка по вертикалі становив – 0,1 мм, а по горизонталі – 3,0 мм. Швидкість потоку фотонів складала 10^{11} фотонів за секунду. Дані характеристики досягнуто за допомогою складної оптичної системи, що зображена на рис. 2.18.

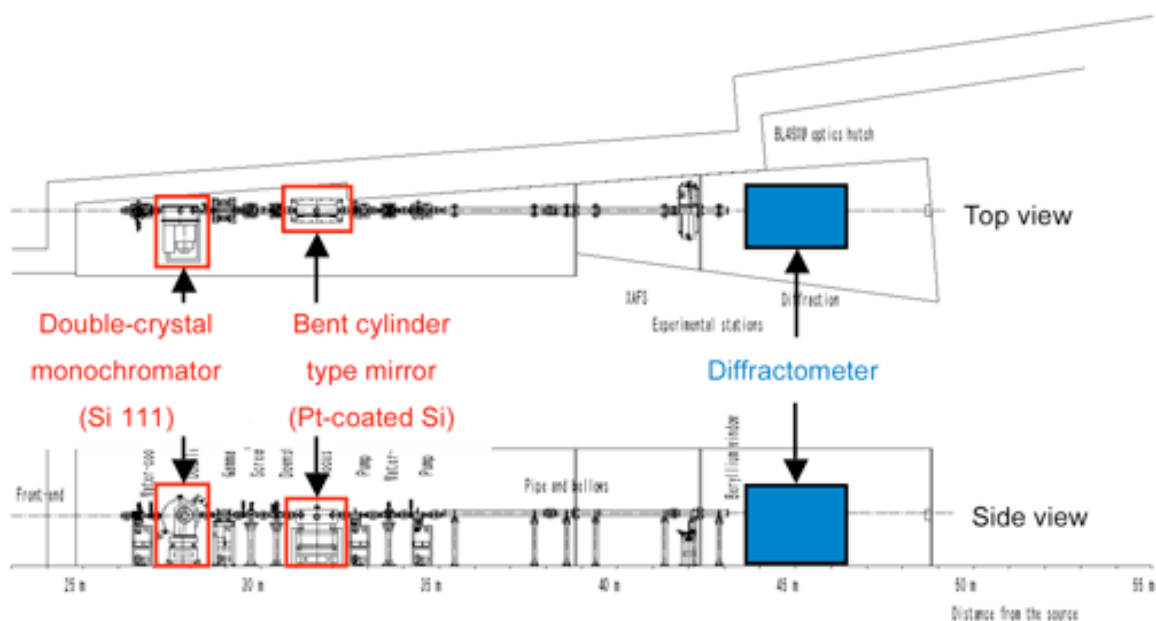


Рисунок 2.18 – Оптична схема BL44B2, RIKEN SPring-8 [116]

В експерименті використовувалась камера Дебая-Шеррера (рис. 2.19) з радіусом 286.48 мм, яка оснащена рентгенівською плівкою, що дозволяє фіксувати дифракцію в діапазоні кутів 2° - 75° з кроком 0.01° . Вона обладнана 2D детектором (рентгенівською плівкою), що дозволяє розділити рефлекси як від полікристалічної плівки, так і від монокристалічної підкладки (рис. 2.20). На одній плівці може фіксуватися двадцять наборів дифракційних даних, за допомогою використання маски шириною 10 мм [116].



Рисунок 2.19 – Фото камери Дебая-Шеррера, BL44B2.

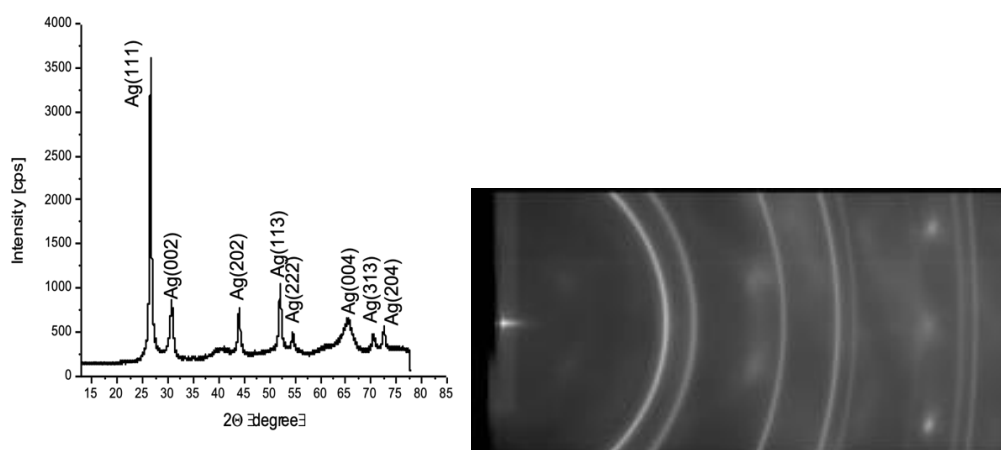


Рисунок 2.20 – Приклад 2D рентгенограми від полікристалічного Ag та відповідна їй дифрактограма, отримані на BL44B2.

2.4.2 Резистометричний аналіз

Найпоширеніша методика, що застосовується для вимірювання електропору тонких плівок є чотиризондовий метод. В цьому методі використовується чотири однакових зонди, що контактують з поверхнею плівки (рис. 2.21).

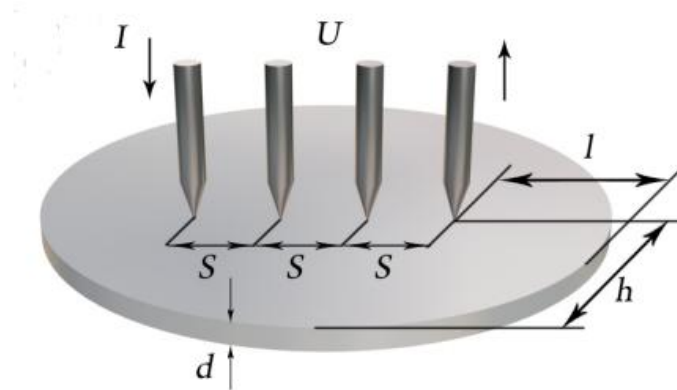


Рисунок 2.21 – Принципова схема вимірювання електропору чотиризондовим методом [117]

Принцип роботи чотиризондового методу полягає в наступному: між зовнішніми двома зондами подається постійний струм, а між внутрішніми двома зондами вимірюється падіння напруги. Опір тонкої плівки розраховується, використовуючи наступне рівняння:

$$R_s = \frac{\pi}{\ln(2)} \frac{\Delta V}{I} = 4.53236 \frac{\Delta V}{I} \quad (2.3)$$

Для проведення *in-situ* експерименту у вакуумі 10^{-2} Па використовувалась установка ВУП-5М (рис. 2.22, а). Фіксувалась зміна напруги на двох внутрішніх зондах при відпалі та температура зовнішньої поверхні плівкової композиції (рис. 2.22, б, в).



а – ВУП-5М; б – вольтметри; в – чотиризондовий пристрій для визначення електроопору.

Рисунок 2.22 – Вакуумна установка ВУП5-М для *in-situ* вимірювання електроопору.

2.4.3 Мас-спектрометрія вторинних іонів

Для проведення досліджень використовувався стандартний прилад МС7201-М. Використовувались статичний та динамічний режими. Визначення концентрацій елементів проводилось за методом еталонів.

Метод ВІМС застосовується для аналізу поверхні твердих тіл. Використовуються йони з енергією 0.5-20 кеВ, це зазвичай O^+ , Cs^+ , Ag^+ для розпорошення поверхні зразка з формуванням вторинних іонів. Потім вибиті йони аналізуються чашою Фарадея або електронним помножувачем, а на основі цих даних будується розподіл вторинних іонів як функція маси йонів по товщині зразка. Зазвичай всі установки ВІМС працюють за принципом прискорення йонів, що рухаються вздовж потенційного градієнта 10кВ [118, 119].

До переваг методу можна віднести наступні:

- для аналізу достатньо дуже малої маси матеріалу, кілька кубічних мікрометрів;
- велика чутливість до матеріалів з малої концентрацією (аморфних, пористих і т. д.);

- цей метод передбачає in-situ дослідження, при цьому немає необхідності в складних приготуваннях зразків;
- дозволяє досліджувати різні ізотопи одного і того ж матеріалу;
- дає можливість отримувати інформацію про хімічний зв'язок речовини в приповерхневій області [120, 121].

Принципова схема геометрії побудови профілю хімічного складу за глибиною зображена на рис. 2.23. При бомбардуванні поверхні зразка йонним пучком утворюється кратер з якого емітують частинки з різним зарядом "+", "-" або нейтральні. Аналізатором вловлюються тільки йони з центральної частини кратеру [122].

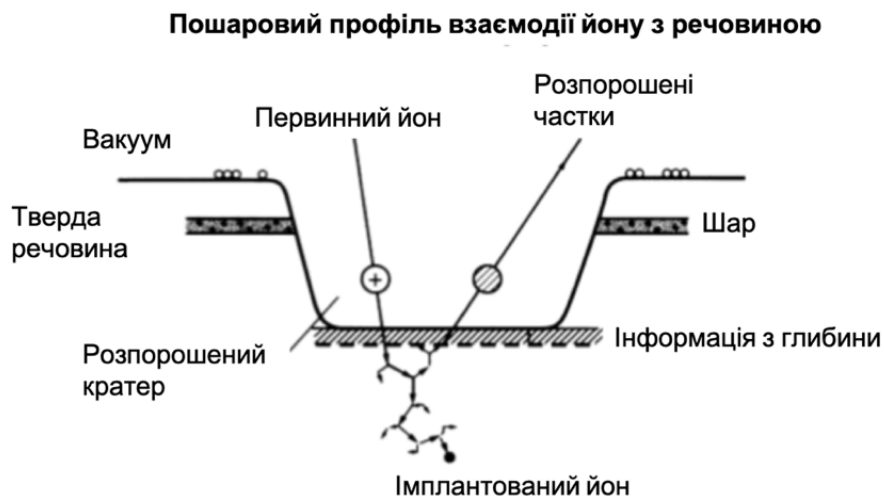


Рисунок 2.23 – Геометрія утворення кратера при бомбардуванні йонним пучком поверхні зразка [122]

Розділяють три типи МСВІ:

- статичний (елементний аналіз поверхні моношарів);
- динамічний (визначення елементного складу декількох шарів за глибиною).

З іншого боку цей метод має і недоліки, до яких можна віднести: руйнування зразків, оскільки з їх поверхні розпорошуються

верхні шари, має проблеми з калібруванням, оскільки вихід певного йону залежить від концентрації інших елементів. Важливим фактором при пошаровому хімічному аналізі є використання еталонів. Це пов'язано з тим, що через малу вірогідність йонізації емітуємих частинок немає можливості розрахувати концентрацію за отриманим сигналом. [123, 124].

Для підвищення точності вимірювань проведено ряд модернізацій (рис. 2.24):

1. сконструйований спеціальний столик-тримач для плоских зразків типу тонких плівок;
2. для фокусування йонного пучка застосовані фольговані маски з діаметром отвору 1 мм;
3. вдосконалена шлюзова камера;
4. додатково встановлений оптичний мікроскоп;
5. встановлено лазерний модуль з блоком живлення для керування позицією йонного пучка;
6. застосовано комп'ютерну обробку даних [125-127].



Рисунок 2.24 – Модифікована установка ВІМС з додатковим устаткуванням: оптичний мікроскоп (а), лазерний модуль (б), оптичний столик із застосуванням лазерно-оптичного прицілювання (в) [127]

2.4.4 Трансмісійна електронна мікроскопія

Теоретично електронний мікроскоп дуже подібний до оптичного, але є суттєві відмінності між електроном і світлом. Світло розповсюджується в повітрі безперешкодно, тоді як електрони не мають жодної проникаючої здатності на повітрі і можуть переміщуватися на певні відстані тільки в технічному вакуумі (з тиском порядку 10^{-2} - 10^{-3} Па). Саме тому трубка в якій рухаються електрони має бути відкачана до певного рівня вакууму. Висуваються вимоги і до товщини досліджуваного об'єкту, вона має бути найменшою, оскільки всі електрони будуть ним поглинатися. Зазвичай прискорююча напруга електронного мікроскопу складає ~ 100 - 200 кВ, а товщина зразка 50 - 100 нм. Для отримання високої розподільної здатності, більше ніж 1 нм, при інтерпретації електронних зображень стає необхідним враховувати питання когерентності, аберацій лінз і дифракції. Що стосується фокусування електронного променя, то найбільш придатним способом виміряти напрямок руху електронів є дія на нього електричним або магнітним полем. Використовуємі в електронних мікроскопах електромагнітні лінзи мають тороїдальну форму з внутрішнім полем циліндричним каналом. [128-130].

Електронний мікроскоп складається з електронної гармати і системи електронних лінз (рис. 2.25). На цій же схемі зображено, шлях пучка в мікроскопі, в конструкції якого є блок, що відповідає за збільшення (об'єктив, проміжна лінза та проектор) та блок конденсорних лінз в освітлювальній системі [131].

Якщо об'єкт має кристалічну ґратку, то він утворює дискретний набір напрямків розсіювання електронів, кожному з яких відповідає одна певна точка в фокальній площині

об'єктивної лінзи. Таким чином, в цій площині формується дифракційна картина об'єкту [132].

Розташована за площиною зображення об'єктивної лінзи проміжна лінза при зміні її фокусної відстані може переносити в предметну площину проекційної лінзи, як дифракційну картину, що формується в фокальній площині об'єктиву, так і зображення об'єкта в «площині зображення» об'єктивної лінзи. Це досягається зміною струму в проміжній лінзі. Далі проекційна лінза переносить на екран або трикратно збільшене зображення об'єкта, або його двократно збільшену дифракційну картину [133, 134].

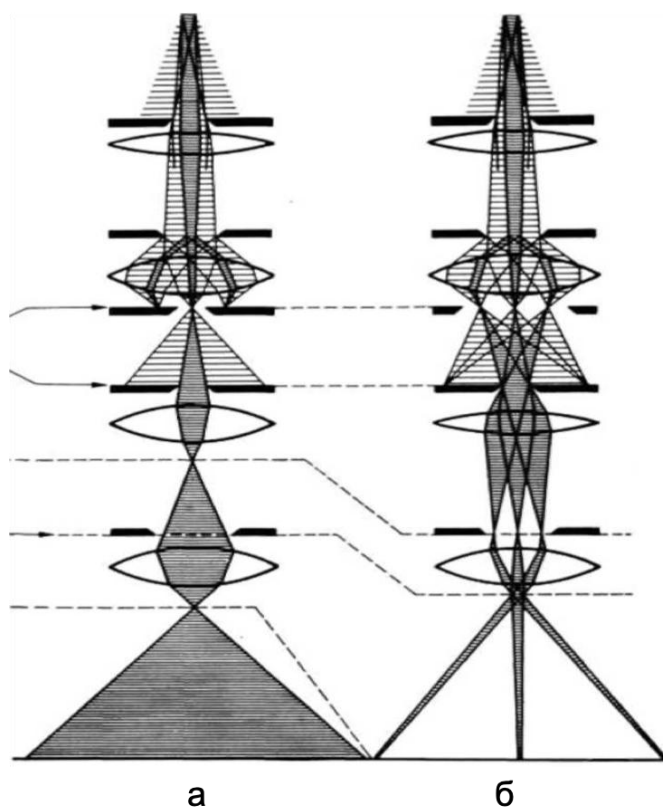


Рисунок 2.25 – Схема будови електронного мікроскопу.

Два режими роботи: зображення (а) та дифракція (б)

Апертурна діафрагма (в фокальній площині об'єктивної лінзи) дозволяє вибрати той пучок, який буде формувати

зображення в «площині зображення» об'єктивної лінзи. Це дозволяє отримувати:

- світлопольні зображення;
- темнопольні зображення;
- зображення високої роздільної здатності.

Роздільна здатність електронного мікроскопу залежить від ряду фізичних явищ, найважливіше з яких – сферична і хроматична аберації електронних лінз, головним чином об'єктива. Крім того, сильний астигматизм виникає через асиметричність манітного поля. Застосування режиму високої роздільної здатності в електронних мікроскопах (що можливо за прискорюючої напруги 200-400 кВ) призвело до можливості отримання зображення від ряду атомів і навіть окремих атомів речовини для дослідження структури об'єкта [135, 136].

Аналіз досліджуваних зразків проводився на приладі ПЕМ-У з прискорюючою напругою 100 кВ. Для цього об'єкти дослідження осаджувались на кристал NaCl, а далі плівка знімалась з підкладинки за рахунок розчинення кристалу в розчині води зі спиртом. Були спроби «відривати» плівки від підкладинки за допомогою желатину, але ванадій має дуже сильну адгезію з обраними підкладинками, тому такий спосіб підготовки зразків не використовувався.

2.4.5 *In-situ* високоенергетична електронна дифракція на просвіт

Явище дифракції електронів дозволяє досліджувати атомно-кристалічний стан речовини. Будучи електрично зарядженими частками і маючи хвильові властивості, електрони взаємодіють з речовиною приблизно в мільйон разів сильніше, ніж рентгенівські промені. Тому зразками для спостереження дифракції

електронів зазвичай служать тонкі плівки металів, сплавів або хімічних сполук завтовшки 10^{-6} - 10^{-5} см, тоді як для спостереження дифракції рентгенівських променів використовують зразки завтовшки близько міліметра [137-139].

У цього методу наступні особливості:

- Локальність – для отримання необхідної структурної інформації досить мати зразок з розмірами близько 1 мкм (і навіть менше), що дозволяє використовувати полікристали (порошки);
- Картина електронної дифракції (електронограма) є майже плоским перерізом оберненої ґратки (ОР) кристалу;
- Із-за сильного розсіяння електронів в речовині на електронограмах зазвичай спостерігаються додаткові дифракційні ефекти (так звані динамічні ефекти), які несуть додаткову інформацію про структуру досліджуваного кристалу; на них сильніше, ніж у разі дифракції рентгенівських променів виражені ефекти форми і розміру кристала, а також ступень дефектності його структури [140];

До недоліків методу можна віднести:

- Менша в порівнянні з рентгеноструктурним методом точність визначення міжплощинних відстаней (відносна точність близько 2-5 %);
- Невисока локальність методу – при отриманні інтегральної інформації про зразок позиціонування пучка електронів в заданій точці на зразку неоднозначно [141].

Електронна гармата формує тонкий пучок електронів, прискорених напругою в декілька десятків кіловольт. Сформований пучок електронів пропускається через тонку плівку досліджуваної

речовини. Взаємодіючи з речовиною, електрони розсіюються і створюють дифракційну картину, яку спостерігають на флуоресціюючому екрані або реєструють на фотопластині рис. 2.26. У сучасних дослідженнях метод електронної дифракції реалізується в електроннографах і в електронних мікроскопах, що просвічують, в яких електронний пучок розганяється до енергій 50 - 200 кеВ. Електрони піддаються фокусуванню за допомогою системи електромагнітних лінз і проходять потім крізь особливо приготований тонкий зразок, на атомах якого вони дифрагують. Дифраговані пучки і ослаблений первинний пучок реєструються на фотопластині. Вид дифракційної картини залежатиме від орієнтації кристалу відносно електронного пучка і кількості кристалів, що потрапили під пучок електронів. Маючи набір проекцій оберненої ґратки кристала і замірявши кути між відповідними її векторами, можна встановити тип кристалічної решітки зразка, що вивчається, і визначити його фазовий склад [142-144].

Свої особливості має зйомка електроннограм від поверхні зразка, а не від його об'єму (зйомка на просвіт). В даному випадку зразок закріплюють в утримувачі так, щоб досліджувана поверхня була звернена до пучка електронів і була майже паралельна йому. При цьому на екрані електроннографу повинна виникнути картина інтерференції дифрагованих на приповерхневих шарах зразка пучків електронів. Вона може бути або аморфним гало, або півкільцями, радіус яких оберненопропорційний міжплощинній відстані тих фаз, від яких отримана дифракція первинного пучка електронів. Методика розрахунку міжплощинних відстаней і фазового аналізу аналогічна тій, яка застосовується при зйомці "на просвіт". В даному випадку при

визначенні постійної приладу застосовують не діаметри кілець, а радіуси напівкілець [145].

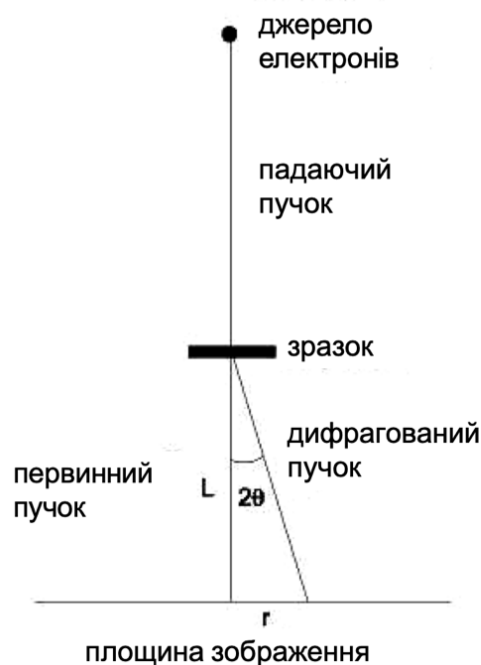


Рисунок 2.26 – Схема геометрії утворення дифракційної картини

В даній дисертаційній роботі використовувався електронограф EMP-100M з прискорюючою напругою 75 кВ [146]. Зйомка проводилась *in-situ* «на просвіт» з одночасним відпалом відокремленої (за допомогою желатину) від підкладки плівки. Це необхідно для встановлення точного температурного інтервалу фазових перетворень. Швидкість нагріву до температури 573 К складала $\dot{\tau}_H = 4.7$ К/с, наступний нагрів проходив зі швидкістю в середньому $\dot{\tau}_H = 0.8$ К/с. Швидкість охолодження складала $\dot{\tau}_{ох} = 0.9$ К/с.

2.4.6 Атомно-силова мікроскопія

Для проведення дослідження та аналізу зміни морфології поверхні плівкових композицій використовувався метод атомно-силової мікроскопії.

Атомно-силовий мікроскоп, схему якого наведено на рис. 2.27, являє собою скануючий зондовий мікроскоп високої роздільної здатності. Принцип його роботи засновано на реєстрації силової взаємодії між досліджуваною поверхнею та зондом мікроскопа. В якості зонду слугує кремнієва голка з дуже малим радіусом кривизни, закріплена на п'єзоелектричному датчику (кантилевер), що рухається вздовж поверхні, над якою він знаходиться на дуже малій відстані. Положення вістря голки корелює із профілем поверхні. Відхилення кантилевера реєструється фотодетектором за зміною положення відбитого від його зворотної поверхні променя лазеру. Переміщення зразка при скануванні відбувається за допомогою прецизійних п'єзодвигунів, які керуються комп'ютером. Після завершення сканування отримують двомірне (тримірне) зображення морфології поверхні зразка.

Існує три варіанти використання атомно-силового мікроскопу: контактний, безконтактний та напівконтактний [147].

При роботі в контактному режимі вістря кантилевера перебуває у безпосередньому контакті з поверхнею зразка і мікроскоп являє собою профілометр. При використанні даного режиму досягається найбільша роздільна здатність та швидкість сканування у порівнянні з іншими методами, але існує велика імовірність пошкодити зразок вістрям кантилевера. При без контактному режимі відсутня дія зонда на досліджувану поверхню. Вістря голки коливається над поверхнею зразка і в результаті

його взаємодії з досліджуваною поверхнею змінюється амплітуда коливань. Але в даному випадку зростає чутливість мікроскопу до сторонніх шумів, суттєво зменшується роздільна здатність та швидкість сканування.

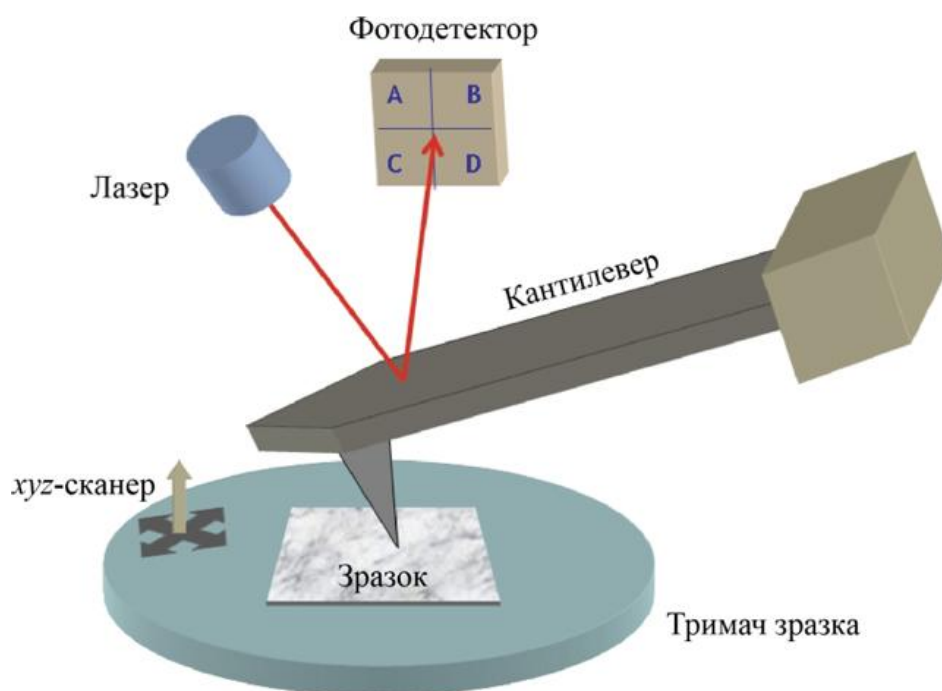


Рисунок 2.27 – Принципова схема роботи атомно-силового мікроскопу

Найбільш універсальним є напівконтактний метод, при якому також збуджуються коливання кантилевера, але їх амплітуда більша, ніж в безконтактному режимі, в результаті чого на короткі проміжки часу відбувається контакт вістря голки з поверхнею зразка. Завдяки цьому роздільна здатність є такою ж високою, як і при контактному режимі, але пошкодження зразка чи голки відсутні.

2.4.7 SQUID магнітометрія

Дослідження магнітних властивостей нанорозмірних плівок проведено за допомогою надпровідного квантового інтерференційного пристрою (Superconducting Quantum Interference Device, скорочено – SQUID) [148], що дозволяє реєструвати навіть дуже слабкі магнітні поля.

Основними елементами SQUID-магнітометра є вимірювальна котушка (або система котушок), SQUID-датчик та схема керування. SQUID-датчик являє собою кільцеподібну структуру із надпровідника з однією чи двома ділянками зі слабкою надпровідністю. Суть явища макроскопічної квантової інтерференції, на якому заснована робота датчика, полягає в тому, що в надпровідному кільці, тісно пов'язаному із вхідною котушкою, виникає електричний струм, що є функцією параметрів контакту Джозефсона, індуктивності кільця та магнітного потоку вхідної котушки. Тобто SQUID-датчик працює як перетворювач струму в напругу. Головну роль при цьому відіграє ефект Джозефсона, при якому електрони провідності проходять через тонкий шар (ділянка із слабкою провідністю), що розділяє два надпровідника (частини контуру), завдяки тунельному ефекту.

В даній роботі використовувався магнітометр MPMS SQUID VSM (рис. 2.28) виробництва Quantum Design, який має чутливість $< 8 \cdot 10^{-8}$ електро-магнітних одиниць при максимальному прикладеному полі ~ 70 кЕ. Магнітні дослідження можуть проводитися при температурах від 1,8 К до 400 К при стандартному налаштуванні і до 1000 К при наявності додаткової високотемпературної приставки. Всі вимірювання проведено за температури 293 К.

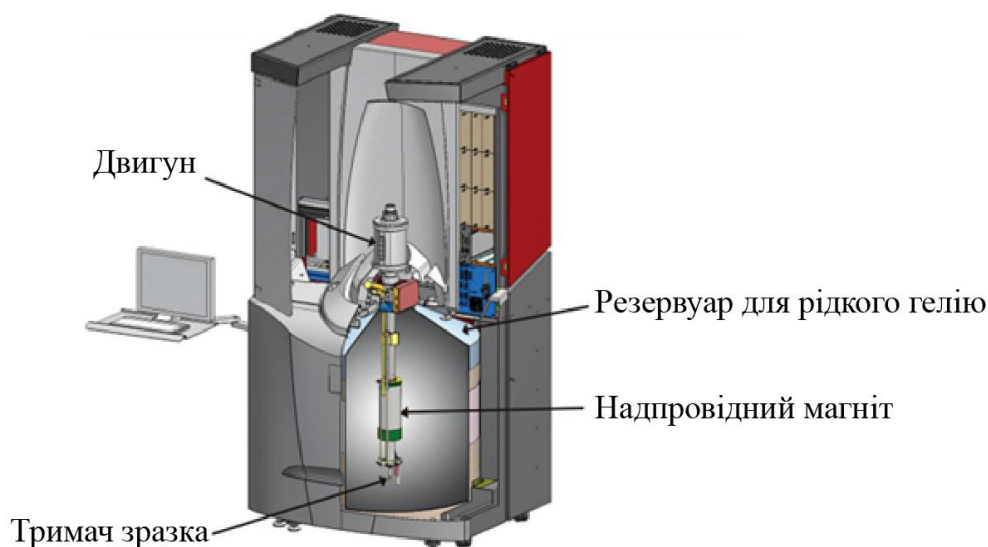


Рисунок 2.28 – Зовнішній вигляд приладу MPMS SQUID VSM.

Магнітні сигнали, що реєструються SQUID магнітометром, зазвичай складаються з внесків від магнітного шару, підкладинки і тримача зразків. Оскільки внески від підкладинки і тримача зазвичай мають лінійну залежність від прикладеного поля, то їх значення визначались і віднімалися за допомогою виміру магнітних кривих при полях, вищих за поле насичення магнітного шару.

2.4.8 Плазмонна спектроскопія поверхні

Плазмонна спектроскопія (ПС) є окремим випадком спектроскопії характеристичних втрат енергії відбитих електронів (ХВЕВЕ), заснованої на явищі вторинно-електронної емісії, що виникає при взаємодії електронів малих енергій з поверхнею матеріалу [149-151]. Локальність даної спектроскопії по глибині обумовлена малою довжиною вільного пробігу емітованих електронів відносно процесів непружної взаємодії електронів. Остання визначається їх кінетичною енергією і знаходиться в межах 0,2-0,5 нм в залежності від природи матеріалу.

Зазвичай використання методу ПС пояснюється можливістю вирішення такого завдання, як визначення концентрації електронів

провідності, що беруть участь в плазмових коливаннях. Відомо, що об'ємні і поверхневі характеристичні втрати енергії ($\Delta E_b = \hbar\omega_b$, $\Delta E_s = \hbar\omega_s$ відповідно) зв'язані з колективними коливаннями валентних електронів і визначаються їх концентрацією [152, 153].

Типовий енергетичний спектр вторинно-електронної емісії $N(E_0)$ має вигляд, зображений на рис. 2.29 [154]. Можна виділити декілька характерних енергетичних областей розподілу вторинних електронів $N(E_0)$ в залежності від основних типів взаємодії первинного електронного пучка з поверхнею твердого тіла (області 1-4 на рис. 2.29). Емісія вторинних електронів виникає в результаті процесів пружного і непружного розсіювання первинних електронів, а також емісії власних електронів матеріалу.

Безпосередньо до пружного піку примикає група спектральних піків, обумовлених розсіюванням електронів, які зазнали втрати енергії на збудження в матеріалі міжзонних переходів, електронних коливань плазмового типу і йонізацію внутрішніх електронних оболонок (область 3). Крім зазначених особливостей, в області 3 спектра $N(E_0)$ присутня тонка структура збудження оже-електронів твердого тіла. Широкий максимум в низькоенергетичній області спектра $N(E_0)$ (область 4) пов'язаний з емісією істинно вторинних електронів матеріалу [155, 156].

На рис. 2.30 зображено низькоенергетичний електронний спектрометр, що використовувався для аналізу поверхні. Даний комплекс дозволяє проводити дослідження: поверхневої релаксації, хімічного складу, атомної структури та поверхневої сегрегації.

Можливості, які забезпечуються:

- низький тиск в вакуумній камері;
- нагрів зразка в температурному діапазоні 295 - 1400 К;

- автоматична реєстрація сигналу з сіток-аналізаторів аналітичної камери спектрометра;
- кількісна обробка одержаних результатів шляхом їх числового інтегрування або диференціювання;
- варіювання методів вимірювання для порівняння отриманих даних.

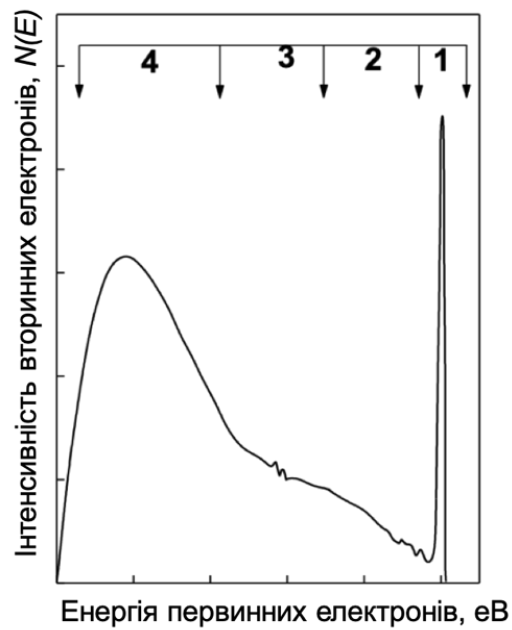


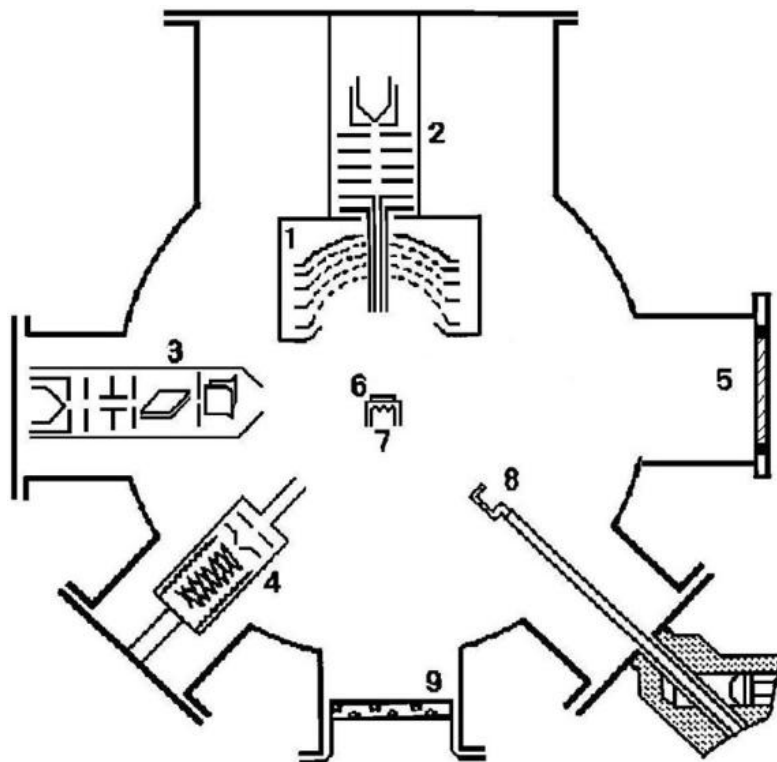
Рисунок 2.29 – Типовий енергетичний спектр вторинних електронів, $N(E_0)$



Рисунок 2.30 – Низькоенергетичний електронний спектрометр

Застосовувалась йонна гармата з іонізацією робочого газу електронним ударом, зразки опромінювались по нормалі до поверхні пучком йонів Ag^+ діаметром 4 мм з щільністю струму 5 мкА/см² і енергією 600 еВ при дозах: $D_1 = 2-12 \cdot 10^{17}$ йон/см².

На рис. 2.31 зображена схема вакуумної камери спектрометру.



- 1 – кватисферичний чотирьохсітковий енергоаналізатор;
 2 – електронна гармата нормального падіння; 3 – електронна гармата похилого падіння; 4 – іонна гармата; 5 – вікно з люмінофором; 6 – тримач зразків;
 7 – спіраль прогріву; 8 – шток шлюзового пристрою; 9 – вікно

Рисунок 2.31 – Блок-схема вакуумної камери спектрометру

Дана методика дозволила більш детального проаналізувати приповерхневу область нанорозмірних плівкових матеріалів та визначити рушійні сили масоперенесення.

Висновки до розділу 2

З метою вивчення особливостей процесів дифузійного фазоутворення у обраних тонкоплівкових системах застосовано комплекс сучасних фізичних методів дослідження – мас-спектрометрію вторинних нейтральних частинок та вторинних йонів, рентгенівську дифрактометрію з геометрією ковзаючого променя, структурний та фазовий аналіз за методом GIWAXS, трансмісійну електронну мікроскопію, атомно-силову мікроскопію, *in-situ* високо-енергетичну електронну дифракцію, плазмонну спектроскопію, чотиризондову резистометрію, SQUID-магнітометрію. Така комбінація методів дозволяє вирішити поставлені завдання. Детально описано створення багатофункціонального ультрависоковакуумного комбайну в синхротронному центрі SPring-8, що дозволив отримати тонкоплівкові зразки в надвисокому вакуумі та встановити його вплив на дифузійне формування фаз при термічному відпалі. Описано використані параметри експериментального обладнання досліджуваних композицій як: температура, тривалість та склад середовища відпалу, що забезпечили отримання максимально можливої інформації про структуру та фазовий склад. Обґрунтована доцільність використання таких методик структурного та фазового аналізу як синхротронний аналіз та плазмонна спектроскопія, що дозволили виявити такі ефекти, які за допомогою традиційних методів рентгенівських досліджень встановити не вдавалось.

**Розділ 3 МЕТАСТАБІЛЬНІ СТАНИ
В ТЕХНОЛОГІЯХ МЕТАЛЕВИХ
НАНОМАТЕРІАЛІВ. ЗАКОНОМІРНОСТІ
І ОСОБЛИВОСТІ ДИФУЗІЙНОГО СТРУКТУРО-
І ФАЗОУТВОРЕННЯ, ВЛАСТИВОСТІ
НАНОШАРУВАТИХ МАТЕРІАЛІВ
З КОМБІНАЦІЯМИ ШАРІВ
ОЦК-, ГЦК- ТА ГЦТ-МЕТАЛІВ**

Матеріали розділу 2 структуровано у відповідності до узагальнення результатів досліджень систем V-O, V/Ag/SiO₂, Fe/Pt/Au/FePt/SiO₂, Ni/Cr/Cu та Ni/Cu/V та ін.

**3.1 СИСТЕМА V-O: тонкоплівковий V
у кисневмісній атмосфері термічної обробки
та електрофізичні властивості**

**3.1.1 Дифузійне фазоутворення у кисневмісній атмосфері
термічної обробки плівок ванадію [171], [172].**

Результати структурно-фазового аналізу плівкового V товщиною 25 нм у вихідному стані (рис. 3.1), отримані методом GIWAXS з використанням синхротронного випромінювання, свідчать про те, що матеріал має ОЦК-гратку і знаходяться в полікристалічному стані, оксидні фази ванадію відсутні.

На відміну від плівкового V на підкладках SiO₂(001), MgO(100), Al₂O₃(0001), матеріал, що осаджувався на SrTiO₃(100) (рис. 3.1, г), має яскраво виражену переважну орієнтацію зерен [110]. Наближення структури ванадію саме на підкладці SrTiO₃(100) до структури з більшою переважною орієнтацією –

зрозуміло з огляду на те, що періоди кристалічних ґраток V і $\text{SrTiO}_3(100)$ мають найменший (22.5 %) ступень невідповідності (табл. 3.1).

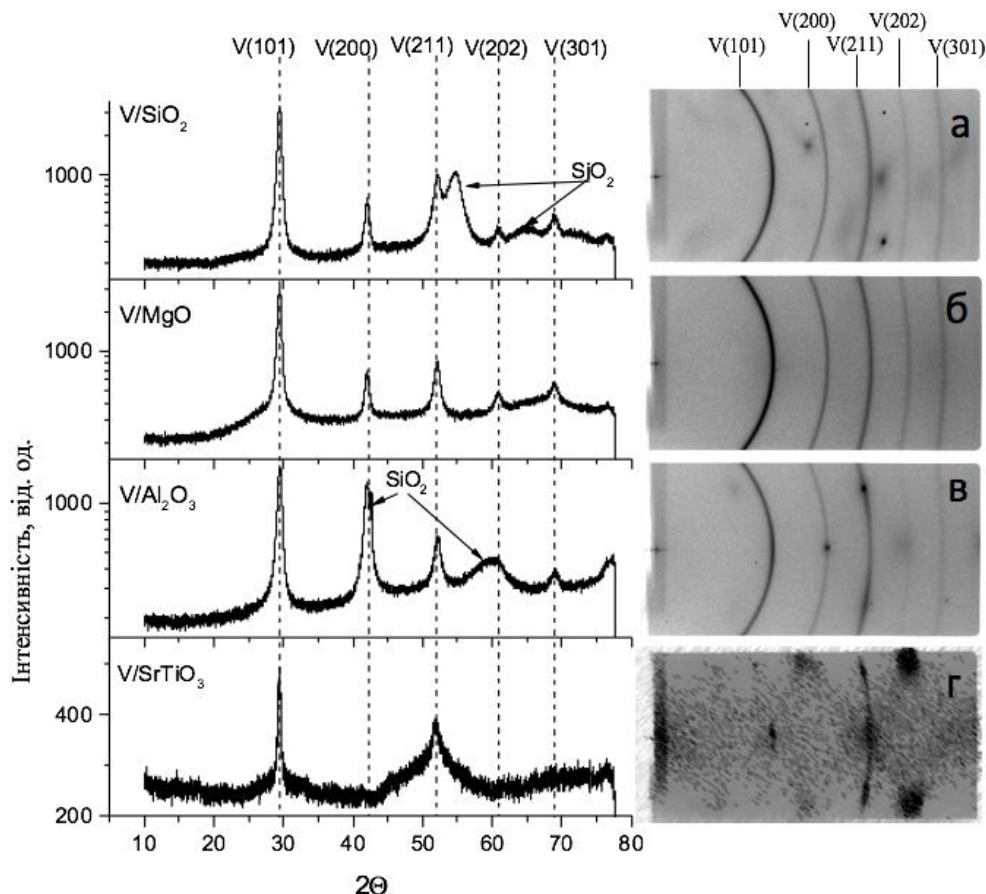


Рисунок 3.1 – Дифрактограми та 2D - зображення, одержані за допомогою синхротронного випромінювання, для плівкового V на підкладах $\text{SiO}_2(001)$ - (а), $\text{MgO}(100)$ - (б), $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ - (в) і $\text{SrTiO}_3(100)$ - (г)

Параметр невідповідності сполучених кристалічних ґраток f визначався через модулі базисних векторів кубічних елементарних комірок плівкового матеріалу і підкладки a_{ep} і a_s , як $f = (a_{\text{ep}} - a_s)/a_s$ [157].

Параметр ґратки V (ОЦК) на підкладках Al_2O_3 та SiO_2 , що мають інший тип кристалічної ґратки (ГЦК), не відповідає значенню, характерному для масивного стану (3.024 Å (табл. 3.1)).

Таблиця 3.1

**Параметри кристалічної ґратки V, його оксидів
та матеріалу підкладки, а також ступень невідповідності між ними**

Підкладка	Ступень невідповідності ґраток, %					
	SiO ₂		MgO	Al ₂ O ₃		SrTiO ₃
Параметри	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>a</i>
	4.914	5.405	4.216	4.758	12.992	3.905
V (<i>a</i> = 0.3024)	38.5	—	28.3	36.5	—	22.5
VO (<i>a</i> = 0.4063)	17.3	—	3.6	14.6	—	3.9
VO ₂ (<i>a</i> = 0.489, <i>c</i> = 0.293)	0.49	45.8	13.8	2.7	77.5	20.2
V ₂ O ₃ (<i>a</i> = 0.4952, <i>c</i> = 1.4002)	0.77	61.4	14.9	3.9	7.2	21.2
V ₂ O ₅ (<i>a</i> = 1.1519, <i>c</i> = 0.4373)	57.4	19.1	63.4	58.7	66.3	66.1

V, осаджений на підкладки MgO та SrTiO₃ (ОЦК), має період ґратки, що близький до періода ґратки в масивному стані (табл. 3.2).

Таблиця 3.2

Параметр кристалічної ґратки V на різних підкладках

Підкладка	<i>a</i> , нм масивний V	<i>a</i> , нм плівки V (автори)	<i>a</i> , нм плівки V (літературні дані)
Al ₂ O ₃ (0001)	0.3024[159]	0.3014	0.3022 [160]
SiO ₂ (001)		0.3017	-
MgO(100)		0.3022	0.303 [160]
SrTiO ₃ (100)		0.3024	-

Величину областей когерентного розсіювання (ОКР) для плівок V після осадження на різні підкладки розраховано за

значенням напівширини рефлексу (111) методом Шеррера [158]. Розрахунки показали, що розмір ОКР знаходиться в діапазоні 9 – 11 нм і найбільше значення спостерігається для плівки на підкладинці $\text{SrTiO}_3(100)$.

Хімічний склад вакуумних конденсатів ванадію на різних підкладинках досліджено за допомогою методу ВІМС (аналізувалися розподіли інтенсивності вторинних іонів $^{51}\text{V}^+$, $^{16}\text{O}^+$, $^{12}\text{C}^+$ та комплексного іону $^{67}\text{VO}^+$).

На рис. 3.2 представлені результати ВІМС, де вісь x – це час іонного розпорошення шару V до підкладинки у хвилинах, який є пропорційним товщині, вісь y – інтенсивність струму вторинних іонів $^{51}\text{V}^+$ та комплексного іону $^{67}\text{VO}^+$. Розподіл $^{16}\text{O}^+$ практично аналогічний розподілу $^{67}\text{VO}^+$, тому він не наведений на рис. 3.2. Значної кількості вуглецю у плівках не виявлено, тому розподіл $^{12}\text{C}^+$ також не представлений на рис. 3.2.

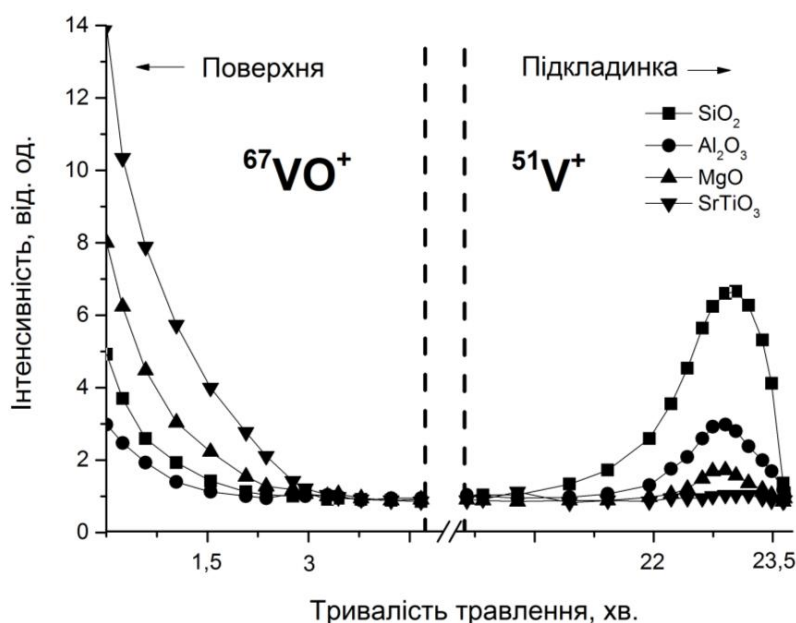


Рисунок 3.2 – Залежність інтенсивності струму вторинних йонів $^{51}\text{V}^+$ та $^{67}\text{VO}^+$ від часу іонного травлення шарів V на підкладках: $\text{SiO}_2(001)$, $\text{MgO}(100)$, $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ і $\text{SrTiO}_3(100)$

Для наочності в лівій частині рис. 3.2 представлений розподіл $^{67}\text{VO}^+$ у приповерхневій області, що характеризує ступень окиснення ванадію за рахунок взаємодії з оточуючим середовищем. У правій частині рис. 3.2 представлений розподіл вторинних іонів $^{51}\text{V}^+$, за яким можна проаналізувати особливості формування перехідного шару на межі поділу підкладинка/зростаючий при конденсації шар V.

Відомо, що особливістю методу ВІМС є висока чутливість до хімічного зв'язку [161]. Саме тому при утворенні оксидної фази певного елемента інтенсивність його вторинно-іонної емісії (ВІЕ) помітно збільшується. Однак у нашому випадку конденсація шарів V здійснювалася у високому вакуумі, тому пояснити збільшення інтенсивності $^{51}\text{V}^+$ біля підкладинки за рахунок оксидоутворення неможливо.

Іншим чинником збільшення інтенсивності ВІЕ є зміна енергії міжатомного зв'язку [162]. Згідно до [163] інтенсивність струму вторинних іонів перехідних металів у аморфних сплавах є значно більшою, ніж в полікристалічних. Величина коефіцієнту підсилення ВІЕ залежить як від інтегрального складу сплаву, так і від компоненту. Аналогічні дані наводяться в [164, 165]. Тому можна припустити, що у випадку різного типу кристалічних ґраток V і підкладинки ($\text{SiO}_2(001)$, $\text{Al}_2\text{O}_3(001)$), ступень невідповідності яких є значним, – в процесі осадження на межі поділу підкладика/конденсований шар формується перехідний аморфний прошарок і, як наслідок, інтенсивність ВІЕ збільшується пропорційно ступеню невідповідності цих ґраток (табл. 3.2). Формування такого аморфного прошарку є можливим, оскільки швидкість осадження була досить – 0.01 нм/с. За таких умов не можна виключати прогрів перехідної області підкладинка/плівка. Тому різницю ТКЛР плівки

та підкладинки також слід приймати до уваги. Ця різниця (табл. 3.1) є найменшою для $\text{SrTiO}_3(100)$ та $\text{MgO}(100)$, а найбільшою – для $\text{SiO}_2(001)$ та $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$.

Спостерігається наступна закономірність: інтенсивність струму вторинних іонів $^{51}\text{V}^+$ (рис. 3.2) в області біля підкладинки збільшується в ряду $\text{SrTiO}_3(100) - \text{MgO}(100) - \text{Al}_2\text{O}_3(0001) - \text{SiO}_2(001)$.

Якщо проаналізувати дані ВІМС щодо розподілу комплексного йону $^{67}\text{VO}^+$ у приповерхневій області, то спостерігається зовсім інша закономірність – найбільший ступень окиснення характерний для шарів на підкладинках $\text{SrTiO}_3(100)$ та $\text{MgO}(100)$ і найменший – для двох інших підкладок – $\text{SiO}_2(001)$ та $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$.

Взагалі інтенсивне окиснення поверхні притаманне ванадію в силу його дуже сильних абсорбуючих властивостей [166].

У випадку коли шар V і підкладинка мають однаковий тип кристалічної ґратки з близькими параметрами (в нашому випадку – це SrTiO_3), реалізуються умови формування текстурованого шару (рис. 3.1). Висока дефектність такого шару набута в результаті довготривалого осадження (36 хвилин) на підкладинку. Одразу два ці фактори чинять вплив на ступень окиснення шару ванадію. По-перше, точкові дефекти грають роль додаткових центрів абсорбції, що призводить до збільшення окиснювальної здатності поверхні шару ванадію. По-друге, переорієнтація зерен ванадію в напрямку [110], перпендикулярному до поверхні плівки, сприяє формуванню повздовжніх каналів з границь зерен та потрійних стиків границь зерен [167], які в свою чергу стають домінуючими шляхами прискореної дифузії кисню в об'єм.

Відомо, що коли реалізуються умови гетероепітаксiального росту шару, це супроводжується утворенням дислокацій невідповідності (ДН) на міжфазній границі з підкладинкою [168].

Якщо товщина плівки більша за критичну (згідно моделі Метьюза $h_c \sim 1/f$), можуть формуватися не тільки дислокації невідповідності, які компенсують невідповідність параметрів ґраток, а і проростаючі крізь товщу шару дислокації, які виходять на поверхню. Такі «пророщені» дислокації повинні сприяти окисненню текстурованих шарів у більшій мірі, ніж шарів, які формуються на аморфному матеріалі (який відомо взагалі не містить дислокацій). Однак, оскільки у нашому випадку розмір зерен приблизно дорівнює 10 нм, навряд чи дислокаційний фактор слід приймати до уваги.

В тонких шарах перехідних металів, зокрема, – V, можливим є виникнення деяких аномальних фаз, хімічний склад яких і механізм стабілізації остаточно не встановлені [169]. До числа цих фаз відносять метастабільні аморфні фази, що утворюються внаслідок низької дифузійної рухливості атомів конденсованої речовини на підкладинці; високотемпературні модифікації в масивних зразках, які стабілізуються в тонких шарах при відносно низьких температурах; фази, утворювані при взаємодії молекул ярного пучка з атомами залишкової атмосфери камери тощо.

При одержанні та відпалі плівок у технологічному вакуумі [170] можуть відбуватися настільки суттєві викривлення кристалічної ґратки за рахунок взаємодії атомів осаджуваного металу із залишковими газами, що ґратку неможливо трактувати як ГЦК або ОЦК (зсув ліній на електронограмах не підпорядковується відомій схемі Патерсона).

Оскільки електроопір є структурно-чутливою характеристикою, при формуванні аномальних фаз та викривленнях ґратки при підвищених температурах проявляються незвичні електрофізичні ефекти.

Дослідження проводились також на монокристалічній підкладинці $\text{SiO}_2(001)$, матеріал якої найбільш розповсюджений в мікроприладобудуванні.

Для дослідження впливу температури підкладки при осадженні тонкоплівкової композиції $\text{V/SiO}_2(001)$ шар V осаджувався за температури 773 К. Дані синхротронного аналізу свідчать про утворення текстури в напрямку $[101]$ та $[211]$ (рис. 3.3).

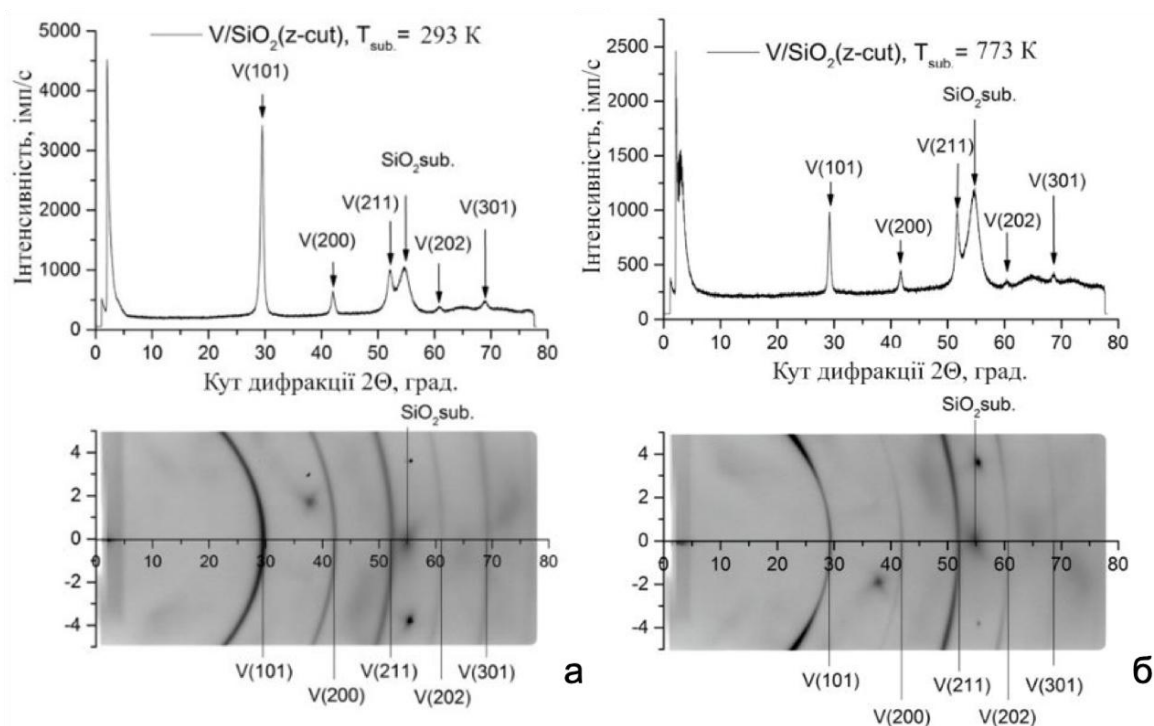


Рисунок 3.3 – Дифрактограми та відповідні рентгенограми від тонкоплівкової композиції $\text{V/SiO}_2(001)$ після осадження за температур 293 К (а) та 773 К (б)

Фазові перетворення при відпалі плівок ванадію вивчалися із використанням електронографії «на провіт». Для цього шар V осаджувалась на підкладку NaCl за кімнатної температури, відокремлювалась від неї і далі досліджувалась *in-situ* в процесі нагріву за тих же вакуумних умов і з тією самою швидкістю (3.4 К/с), що і при вимірюванні електроопору. Дослідження

проведені для плівки V без шару Ag (рис. 3.4). У цьому випадку спостерігаються характерні рефлекси ОЦК-фази ванадію: (011), (002), (112), (022), (013) та (222) (рис. 3.4, а). При досягненні температури відпалу 673 К (рис. 3.4, б) відбувається розмиття рефлексу (011), що свідчить про початок викривлення ґратки та утворення дублету (011) + (110). Спостерігається також утворення дублетів (002) + (200) та (112) + (211) від ванадію. Подальше підвищення температури до 873 К (рис. 3.4, в, г) призводить до зникнення рефлексів (200) та (211), але при цьому утворюється дублет (011) + (110), де рефлекс (011) зміщується в сторону менших кутів, що свідчить про збільшення ступеня тетрагональності утвореної ґратки.

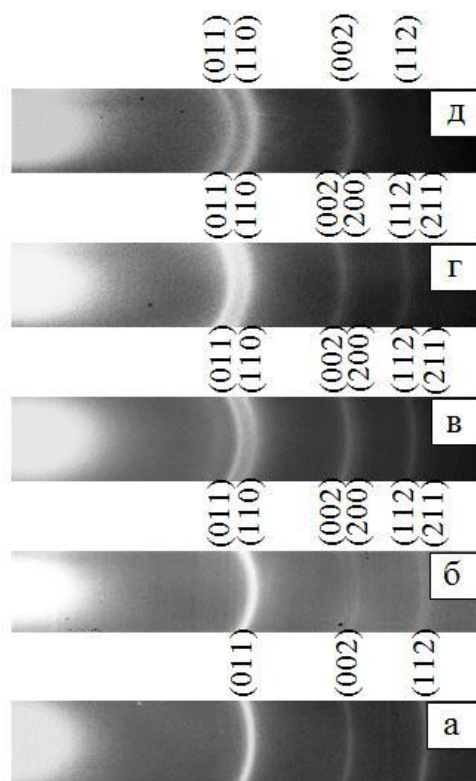


Рисунок 3.4 – Електронограми від плівки ванадію: у вихідному стані (а) та в процесі відпалу до температур 673 К (б), 723 К (в), 823 К (г) і 873 К (д)

Таким чином, за певною порогового значення температури формується твердий розчин проникнення кисню у кристалічній ґратці ванадію з моноклінною ґраткою, що є нетиповим для масивного стану.

У нанокристалічних плівках V на підкладинках MgO(100), SiO₂(001), Al₂O₃(0001) цей твердий розчин є неупорядкованим і поступово із збільшенням температури і концентрації кисню трансформується у монооксид VO.

3.1.2 Роль фактора нанорозмірності в формуванні структур, нетипових для масивного стану [171].

Використання синхротронного аналізу дозволило деталізувати картини дифракції та визначити роль фактору нанорозмірності в формуванні структур, нетипових для масивного стану (рис. 3.5). Результати моделювання та розрахунку дифракційних даних демонструють, що при температурі 673 К (рис. 3.5, б) утворюються триплети (011) + (101) + (110), (002) + (020) + (200) та (112) + (121) + (211), що відповідає випадку, коли параметри кристалічної ґратки ванадію не рівні між собою і приймають значення 0.300 нм, 0.313 нм та 0.328 нм (Табл. 3.3).

Раніше, такої дифракційної картини не спостерігалось ні для масивного, ні для тонкоплівкового стану.

Таким чином можна стверджувати, що вже при 673 К ванадій має моноклінну кристалічну ґратку. При подальшому збільшенні температури одна зі сторін комірки збільшується до 0.358 нм, а дві інші зменшуються до 0.280 нм та 0.292 нм. Зміни при температурах 773 К та 873 К (рис. 3.5, в, г) також супроводжуються утворенням текстури в напрямку, що відповідає орієнтації підкладинки (001) (про це свідчить поява текстурних максимумів на дебаєвських кільцях (002) та (112)).

Таблиця 3.3

Параметри кристалічної ґратки V
за різних температур відпалу у вакуумі 10^{-3} Па

Система	Температура відпалу, К	Параметри ґратки			Тип ґратки	с/а
		а, нм	б, нм	с, нм		
V/SiO ₂	Вих. стан	0.301	0.301	0.301	ОЦК	1
	673 К	0.300	0.313	0.328	ОЦМ	-
	773 К	0.280	0.292	0.358	ОЦМ	-
	873 К	0.280	0.292	0.358	ОЦМ	-
V/Ag/SiO ₂	Вих. стан	0.301	0.301	0.301	ОЦК	1
	673 К	0.310	0.310	0.301	ОЦТ	0,97
	773 К	0.312	0.312	0.300	ОЦТ	0,96
	873 К	0.332	0.300	0.300	ОЦТ	0,90

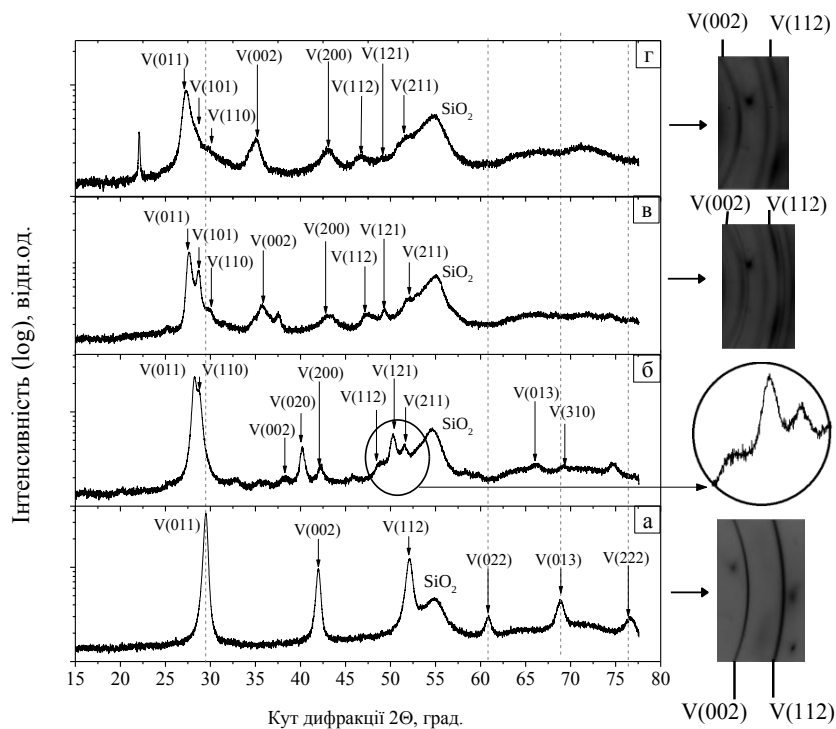


Рисунок 3.5 – Дифрактограми та рентгенівські зображення, одержані за допомогою 2D-детектору, для плівок V у вихідному стані (а) та після відпалу за температур 673 К (б), 773 К (в) і 873 К (г) у вакуумі 10^{-3} Па впродовж 900 с

В результаті після 900 с відпалу при 873 К утворюється моноклінна ОЦК гратка ванадію з параметрами: 0.358 нм, 0.292 нм та 0.280 нм. Загальний об'єм елементарної комірки зменшується зі збільшенням температури. Зменшення об'єму елементарної комірки пояснюється заміщенням киснем атомів ванадію.

На відміну від двошарової системи V/Ag, відпал плівки V на підкладинці $\text{SiO}_2(001)$ у низькому вакуумі (10^{-3} Па) супроводжується суттєвим збільшенням дефектності кристалічної гратки ванадію, про що свідчить розмиття та поява рефлексів зі слабкою інтенсивністю.

3.1.3 Особливості структур, нетипових для масивного стану [172].

Про те, що в нестехіометричних оксидах ванадію і в β -фазі (твердому розчині) атоми кисню і структурні вакансії утворюють твердий розчин заміщення згадується в [173]. При цьому наявність високої концентрації дефектів в плівці V на підкладинці SrTiO_3 є передумовою можливого атомно-вакансійного впорядкування. Вважається, що впорядкування твердого розчину кисню у ванадії (β -фази, за складом близької до V_2O ($\text{VO}_{0.5}$)) є цілком можливим. Автори [174] також показали, що дефектність кристалічної гратки є ключовим фактором, який визначає стехіометрію субоксидів V_xO_y і впливає на температурний коефіцієнт електроопору.

Припускається, що підвищена дефектність шару V, осадженого на підкладинку SrTiO_3 , стає передумовою процесу впорядкування твердого розчину заміщення з моноклінною граткою при відпалі до 623 К. Підтвердження того, що процеси впорядкування в оксидах металів супроводжуються аномаліями провідних властивостей, наведені у [175, 176]: заміна атому металу атомами кисню супроводжується перерозподілом d – електронів по орбіталях. Таким чином, можливе утворення структури, не типової для

масивного стану, у вигляді впорядкованого твердого розчину атомів кисню в ґратці V.

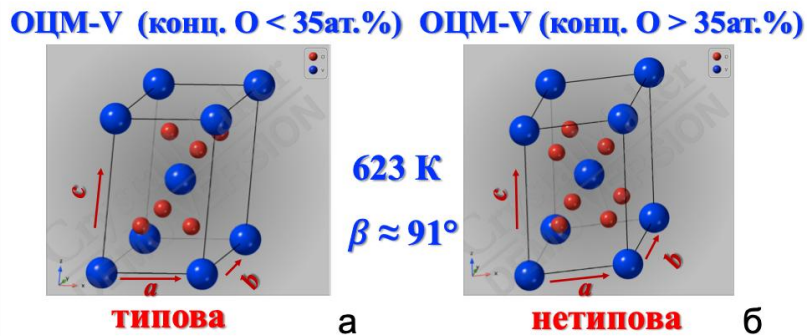


Рисунок 3.6 – Пересичений ОЦМ твердий розчин втілення домішок кисню в шарі ОЦК ванадію в композиції V/SiO₂; типова структура – (а), нетипова – (б)

В іншому випадку, при осадженні та наступному відпалі шару V на підкладинці SiO₂ в вакуумі 10⁻³ Па за температури 873 К утворюється твердий розчин втілення атомів кисню в шарі V з ОЦМ ґраткою. Завдяки структурним дослідженням з використанням синхротронного випромінювання та обробки даних в програмі CrystalDiffract вдалося встановити, що цей твердий розчин втілення є пересиченим, оскільки відповідно до діаграми фазової рівноваги V-O масивного стану він існує в діапазоні концентрації кисню < 30 ат. %, а в тонкоплівковому – при концентрації кисню > 35 ат. % (рис. 3.6).

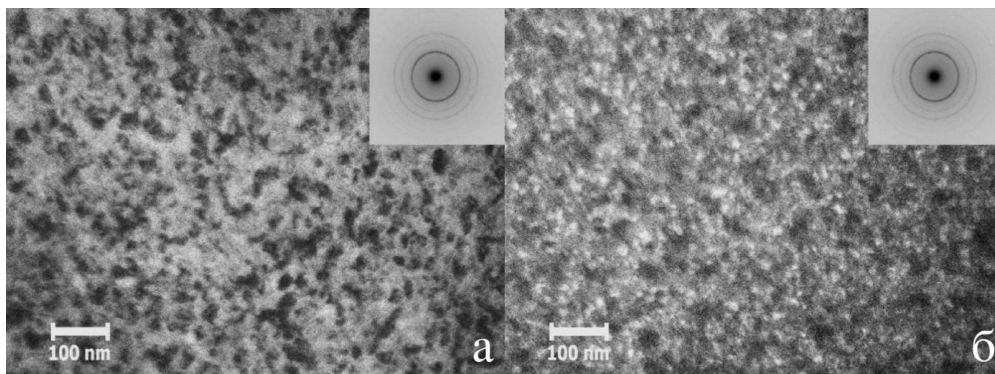


Рисунок 3.7 – Мікроструктура плівки V у вихідному стані - (а) та після відпалу до 873 К - (б) та відповідні електронограми

3.1.4 Електрофізичні властивості шарів ванадію в процесах термічної обробки [172].

Застосування відпалу шарів ванадію у низькому вакуумі 10^{-3} Па із одночасним вимірюванням електроопору дозволяє детально дослідити початкові стадії оксидоутворення. Зазвичай зміна електроопору в процесі нагріву є результатом двох конкуруючих процесів: рекристалізації та хімічної абсорбції [177]. У нашому випадку рекристалізація не має місця. Мікроструктура шару ванадію, відокремленого від підкладинки NaCl (рис. 3.7), практично не змінюється після відпалу до 873 К. Розмір зерна 10 нм (за даними електронної мікроскопії) добре узгоджується з розміром ОКР, визначеним з використанням синхротронного випромінювання. Тому можна вважати, що збільшення електроопору в процесі нагріву обумовлене поглинанням кисню із залишкової атмосфери вакуумної камери (рис. 3.8, а).

Виявилося, що швидкість окиснення нанокристалічних шарів ванадію на підкладинках MgO(100), SiO₂(001), Al₂O₃(0001) практично однакова, а текстурованої плівки на підкладинці SrTiO₃(100) – значно більша. Кут нахилу прямолінійної залежності відносного електроопору від температури до осі x на початкових стадіях окиснення в області температур 423-623 К значно більший для композиції V/SrTiO₃(100), ніж для інших. Літературні дані (рис. 3.8, б) щодо значень питомого електроопору шарів VO_x із різною структурою (епітаксійною, нанокристалічною, аморфною) добре узгоджуються із одержаними авторами результатами.

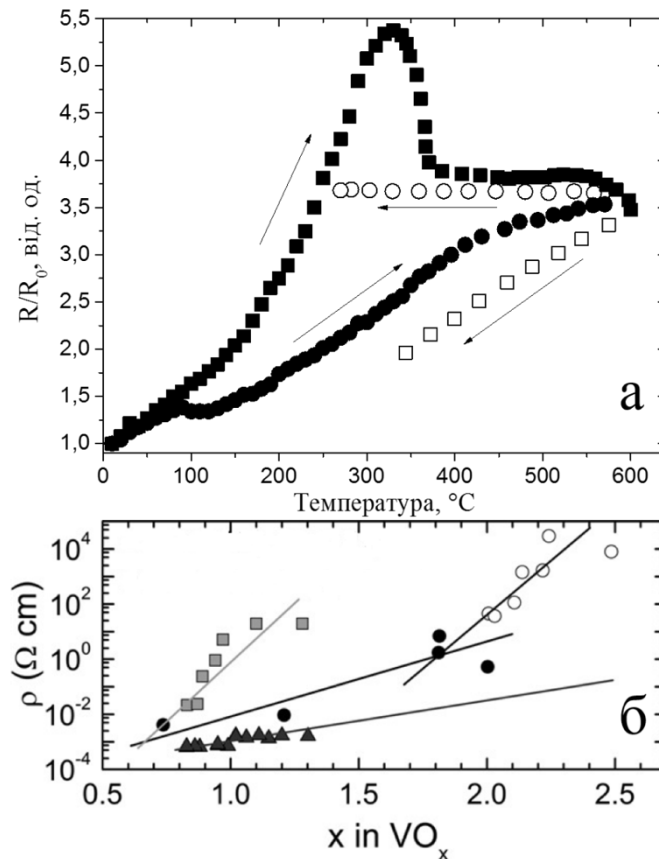


Рисунок 3.8 – (а) - зміна відносного електричного опору із температурою: нанокристалічні шари V на підкладках SiO_2 , MgO , Al_2O_3 (-●- нагрів, -○- охолодження) і текстурований шар V на підкладці SrTiO_3 (-■- нагрів, -□- охолодження); (б) - літературні дані щодо питомого електроопору шарів оксидів VO_x із різною структурою: -■- епітаксійною [178], -●- нанокристалічною [179], і -○- аморфною [180]; -▲- масивний стан [181]

Після порогового значення температури відпалу 623 K спостерігається деяке зменшення кута нахилу досліджуваної залежності для нанокристалічних шарів і різке падіння електроопору для шару $\text{V/SrTiO}_3(100)$ до деякого значення, яке надалі залишається практично постійним. В процесі охолодження зразків від температури 873 K до кімнатної спостерігаються значні відмінності: електропір нанокристалічних шарів ванадію

на підкладинках $\text{MgO}(100)$, $\text{SiO}_2(001)$, $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ залишається незмінним, в той час як електроопір композиції $\text{V/SrTiO}_3(100)$ зменшується. В першому випадку утворюється твердий розчин заміщення атомів кисню у гратці ванадію, а в другому – монооксид VO , електроопір якого є постійним в широкому інтервалі температур [182, 183].

Результати вимірювання електроопору при нагріві шарів ванадію до 823 К (рис. 3.8, а) свідчать, що ступень їх окиснення суттєво залежить від типу підкладинки. У випадку коли матеріал шару і підкладинка мають однаковий тип кристалічної ґратки з близькими параметрами (V/SrTiO_3), реалізуються – як це впливає з результатів структурного аналізу (рис. 3.9) – умови формування текстурованого матеріалу з підвищеною дефектністю. Два цих фактори чинять вплив на ступень окиснення шару ванадію в процесі подальшого відпалу. По-перше, точкові дефекти є додатковими центрами абсорбції, що збільшує окиснювальну здатність матеріалу шару ванадію. По-друге, переорієнтація зерен ванадію в напрямку $[110]$, що перпендикулярний до поверхні шару, сприяє формуванню повздовжніх каналів з границь зерен та потрійних стиків границь зерен, які в свою чергу стають домінуючими шляхами прискореної дифузії кисню в об'єм. Кут нахилу прямолінійної залежності відносного електроопору від температури до осі x як на початкових стадіях окиснення, так і в області температур 423-623 К значно більший для $\text{V/SrTiO}_3(100)$, ніж для інших композицій.

Використання синхротронного випромінювання дозволило встановити, що при відпалі композицій $\text{V/SrTiO}_3(100)$ до температури 623 К (рис. 3.9) утворюється особлива структура, нетипова

для масивного стану, яка не відповідає ані ОЦК, ані ГЦК-фазі ванадію. Рефлекс (011) не виявляється, а інші рефлекси, окрім (002) та (112), зміщуються назустріч один одному. Це пов'язано з утворенням або текстури, або надлишкової кількості вакансій в неметалевій підґратці. На відміну від такого аномального положення рефлексів, співвідношення їх інтенсивностей відповідає структурі ОЦК-V.

Зміни електроопору в процесі відпалу свідчить, що процеси окиснення у шарах ванадію на різних підкладках мають відмінний характер. Цей ефект потребує окремого обговорення.

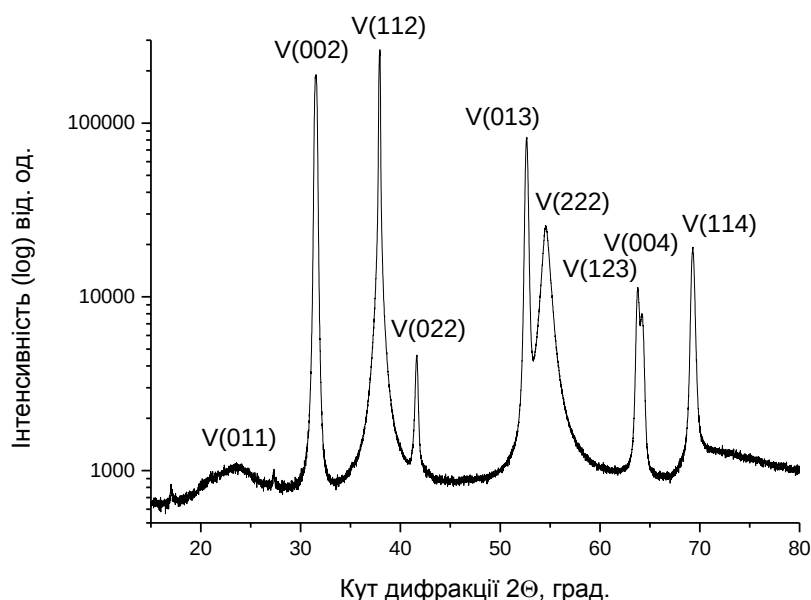


Рисунок 3.9 – Дифрактограма одержана із використанням синхротронного випромінювання ($\lambda = 0.08$ нм), після відпалу плівки V/SrTiO₃ до температури 623 K та охолодження

Дослідження зміни відносного електроопору шарів V, осаджених на підкладки SiO₂(001), MgO(100), Al₂O₃(0001) і SrTiO₃(100) за температури 773 K, показало, що на всіх підкладках окрім SrTiO₃(100) відпал призводить до збільшення

електроопору (йде утворення більшої кількості точкових дефектів та твердого розчину втілення атомів кисню в шарі ОЦК ванадію (рис. 3.10)). На нагрітій при осадженні до 773 К підкладинці $\text{SrTiO}_3(100)$ електроопір навпаки в 2 рази менший, що пов'язано зі зміною структури та відсутністю переважної орієнтації зерен, яка спостерігається при осадженні V за кімнатної температури.

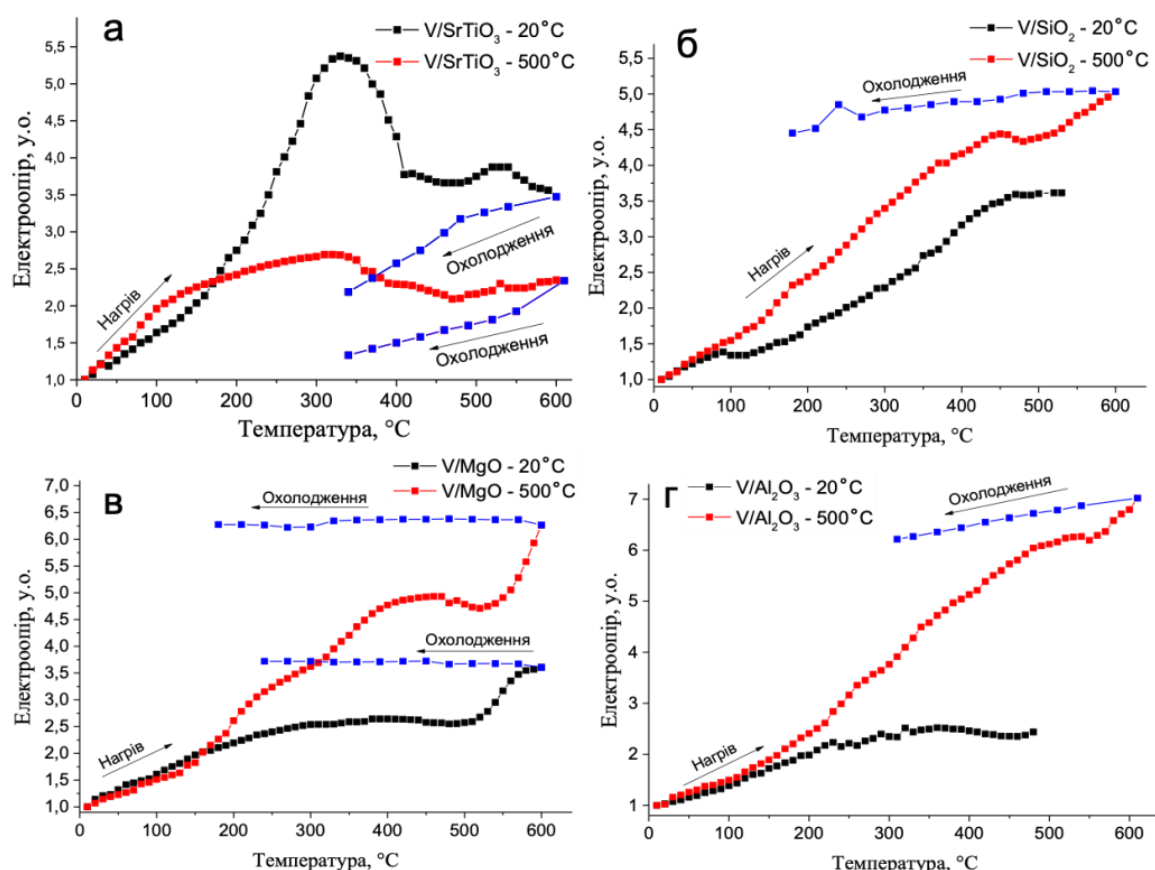


Рисунок 3.10 – Зміна відносного електричного опору шару V, осадженого за кімнатної температури та 773 К на підкладинки: $\text{SrTiO}_3(100)$ (а), $\text{SiO}_2(001)$ (б), $\text{MgO}(100)$ (в) і $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ (г)

3.2 СИСТЕМА V/Ag/SiO₂: дифузійне формування структур в композиції V/Ag/SiO₂ при термічній обробці у атмосферах із різним окиснювальним потенціалом

3.2.1 Роль фактора нанорозмірності в формуванні структур, нетипових для масивного стану, при відпалі у вакуумі 10⁻³ Па [171].

Визначення температурних інтервалів фазових перетворень у досліджуваних шаруватих системах із шарами V та Ag проведено методом *in-situ* електронोगрафії на просвіт під час відпалу у вакуумі 10⁻³ Па до температури 873 К.

На електронogramі двошарової системи V/Ag у вихідному стані присутні рефлекси виключно від Ag і V, оксидних фаз не виявлено (рис. 3.11, а). При температурі 673 К в системі починають відбуватися зміни в кристалічній ґратці шару V, про що свідчить розмиття кільцевих рефлексів (011) і (002) та їх зміщення в сторону менших кутів (рис. 3.11, б). Розмиття рефлексу (011) – це утворення дублету (011) + (110) від ОЦК ґратки, яка перебудовується в об'ємоцентровану тетрагональну (формується твердий розчин втілення атомів кисню в шар V).

Зміни в ОЦК фазі ванадію швидкоплинні, оскільки впродовж часу зростання температури зразка до 823 К рефлекс (110) від V практично повністю зникає (рис. 3.11, в). Подальший нагрів до 873 К супроводжується зникненням також і рефлексу (011) (рис. 3.11, д). Після охолодження положення рефлексів практично не змінюється. Оксид ванадію VO, також як і срібло, має ГЦК ґратку, період якої складає 0.406 нм. Оскільки різниця в кутовому положенні рефлексів (111) від VO і Ag складає менше 0.002 нм, розділити їх практично не можливо.

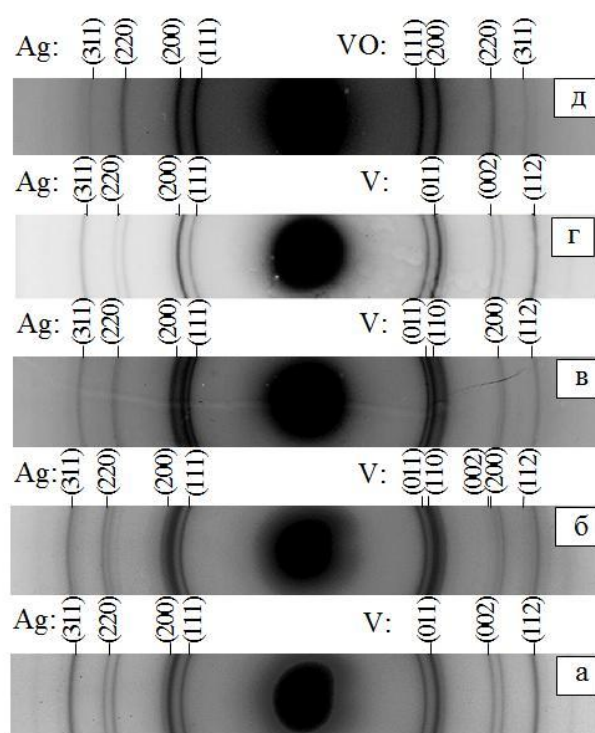


Рисунок 3.11 – Елетронограми «на просвіт» від тонкоплівкової композиції V/Ag: у вихідному стані (а) та в процесі відпалу за температур 673 К (б), 723 К (в), 823 К (г) і 873 К (д)

З аналізу електронографічних даних визначено температурний інтервал (673-873 К), в якому відбуваються фазові перетворення у шарах V та V/Ag. Нанесення шару Ag чинить суттєвий вплив на перетворення, які відбуваються у кристалічній ґратці V при відпалі у вакуумі 10^{-3} Па.

Результати мас-спектрометрії вторинних іонів для системи V/Ag у вихідному стані та після відпалу за температури 873 К представлені на рис. 3.12. Аналізувалась інтенсивність струму вторинних іонів основних елементів – $^{51}\text{I}_\text{V}^+$, $^{107}\text{I}_\text{Ag}^+$, підкладинки – $^{28}\text{I}_\text{Si}^+$, а також комплексного вторинного іону монооксиду ванадію – $^{67}\text{I}_\text{VO}^+$. У зв'язку із малим ступенем іонізації розпилюваних атомів Ag у порівнянні із V, при обробці результатів для наочності сигнал $^{107}\text{I}_\text{Ag}^+$ збільшено у 10 разів.

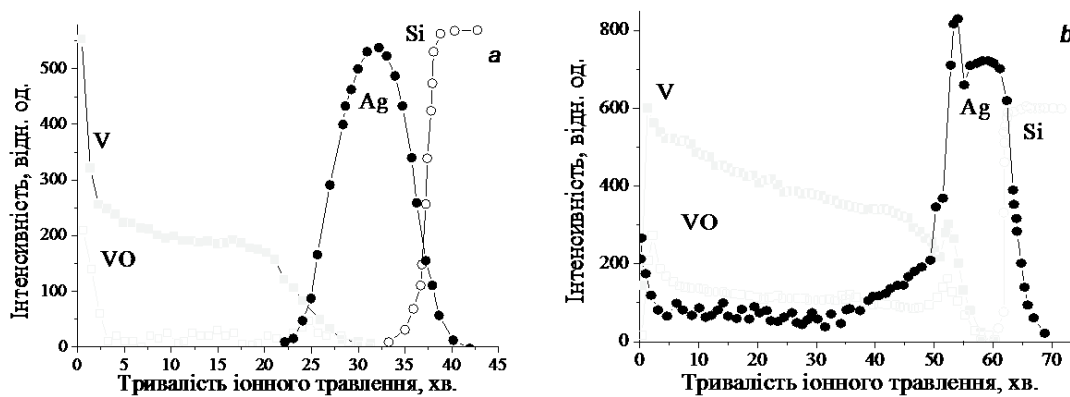


Рисунок 3.12 – Пошаровий розподіл хімічних елементів за товщиною для тонкоплівкової системи V/Ag у вихідному стані (а) та після відпалу за температури 873 К у вакуумі 10^{-3} Па (б). (Сигнал $^{107}\text{I}_{\text{Ag}}^{+}$ збільшений у 10 разів).

У вихідному стані взаємна дифузія компонентів не відбувається (рис. 3.12, а) (нахил кривих на інтерфейсі обумовлений пошаровою роздільною здатністю при використаній методиці). Різке синхронне збільшення значень $^{51}\text{I}_{\text{V}}^{+}$ та $^{67}\text{I}_{\text{VO}}^{+}$ на поверхні свідчить про окиснення поверхневого шару. Початкові «сплески» інтенсивності, пов'язані з оксидуванням на поверхні, є особливістю методики ВІМС і добре відомі [184].

Після відпалу за температури 673 К суттєвих змін не спостерігається, а після відпалу за температури 773 К починається дифузія Ag у шар V. Атоми Ag проникають по всій товщині шару V і виходять на зовнішню поверхню тільки після відпалу за температури 873 К (рис 3.12, б). При цьому дифузії V у шар Ag практично не спостерігається, тобто основним дифузантом є Ag. Це пов'язано в першу чергу із різною температурою плавлення Ag та V та різною дифузійною рухливістю цих елементів. Середня інтенсивність струму вторинних іонів $^{107}\text{I}_{\text{Ag}}^{+}$ дещо зростає у порівнянні із вихідним станом, що обумовлено відпалом дефектів.

Інтенсивність сигналів $^{51}\text{I}_\text{V}^+$ та $^{67}\text{I}_{\text{VO}}^+$ значно зростає по товщині шару V (рис. 3.12, б), що свідчить про інтенсивний процес окиснення. Зміна структурно-фазового стану матеріалу шару порівняно із вихідним станом впливає на інтенсивність емісії відповідних вторинних іонів. Суттєво зростає тривалість іонного травлення шару ванадію, що також свідчить про його окиснення.

Наявність синхронних сплесків $^{51}\text{I}_\text{V}^+$, $^{107}\text{I}_{\text{Ag}}^+$ на границі розділу V/Ag може свідчити про посилення міжатомного зв'язку [185] за рахунок утворення тонкого прошарку нової фази, можливо, – евтектичної суміші (відомо, що явище вторинно-йонної емісії може використовуватися для оцінки сил міжатомної взаємодії).

Оскільки рентгенівські дані характеризують об'ємну дифузію, а метод МСВІ дає усереднений за площею хімічний склад [186], то з викладених вище експериментальних результатів випливає, що в процесі відпалу відбувається масоперенос атомів Ag за зернограничним механізмом. Об'ємна дифузія обмежується низькою взаємною розчинністю ванадію та срібла (за діаграмою стану).

Уповільнення процесу окиснення шару ванадію в системі V/Ag порівняно із шаром V без шару Ag, виявлене за допомогою рентгеноструктурного аналізу, обумовлено блокуванням атомами Ag границь зерен V та (частково) зовнішньої поверхні. Крім того шар срібла перешкоджає дифузійному проникненню кисню із підкладки у шар V.

В тонкоплівковому стані формується структура, нетипова для масивного стану: твердий розчин втілення атомів кисню в шар V з ОЦТ-граткою. В цьому проявляється роль фактору нанорозмірності.

3.2.2 Регулюючий вплив атмосфери термічної обробки на дифузійне фазоутворення при відпалі у вакуумі 10^{-7} Па [171].

Для виключення впливу кисню та дослідження дифузії компонентів в системі V/Ag проведено серію відпалів у надвисокому (10^{-7} Па) вакуумі в аналогічному температурному інтервалі 673-873 К. Після осадження та подальшого нагріву до температури 673 К, 773 К, 873 К (рис. 3.13) спостерігається ряд дифракційних рефлексів від V – (011), (002), (112), (022), (013), (222) та Ag – (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (420). Період ґратки V у вихідному стані становить 0.302 нм, а період ґратки Ag – 0.408 нм. Розщеплення рефлексів на дублети або триплети не спостерігається. Це свідчить, що зафіксована у низькому вакуумі перебудова ґратки здійснюється завдяки дифузії саме кисню, а не срібла. Збільшення інтенсивності всіх рефлексів від ванадію та поява піку (112) при 773 К та 873 К свідчить про зменшення дефектності структури матеріалу шару V у процесі відпалу.

При температурі 873 К (рис. 3.13, г) спостерігається зміщення дифракційних рефлексів від ОЦК-V ванадію в бік менших кутів на $2\Theta = 0.2^\circ$, в той час як положення рефлексів від Ag не змінюється. Якщо це зміщення обумовлене утворенням твердого розчину Ag в V за об'ємним механізмом дифузії, то концентрація Ag – за оцінками – не перевищує 0,76 %.

Навколо рефлексу (111) від Ag (рис. 3.13, 3.14) присутні рефлекси з малою інтенсивністю; це пов'язано з утворенням двійникової структури полікристалічного шару Ag, що підтверджується даними електронної мікроскопії (рис. 3.14).

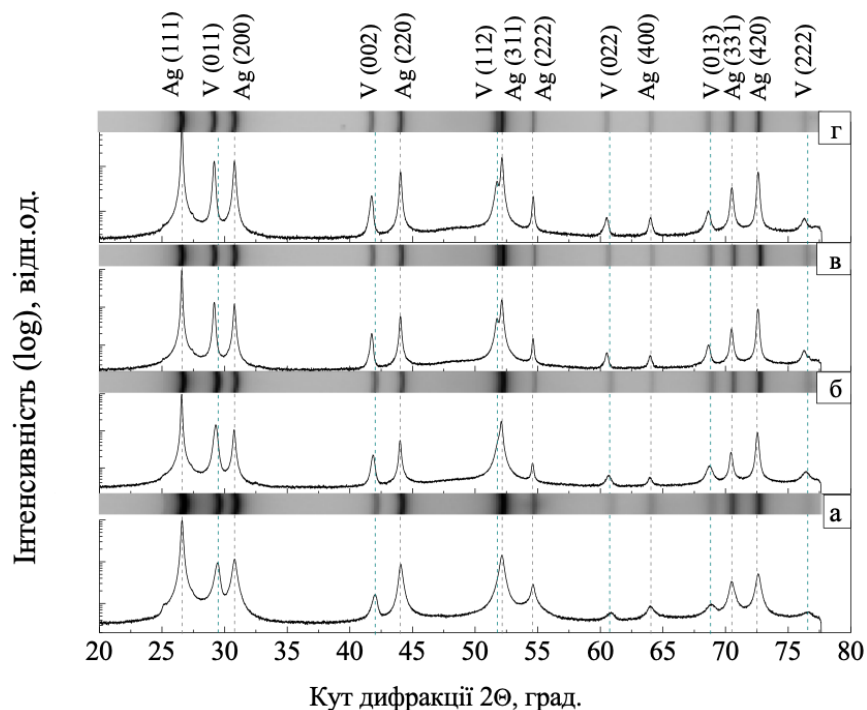


Рисунок 3.13 – Дифрактограми та рентгенівські зображення, одержані за допомогою 2D детектору, для тонкоплівкової системи V/Ag у вихідному стані (а) та після відпалу за температур 673 К (б), 773 К (в) і 873 К (г) у вакуумі 10^{-7} Па впродовж 900 с

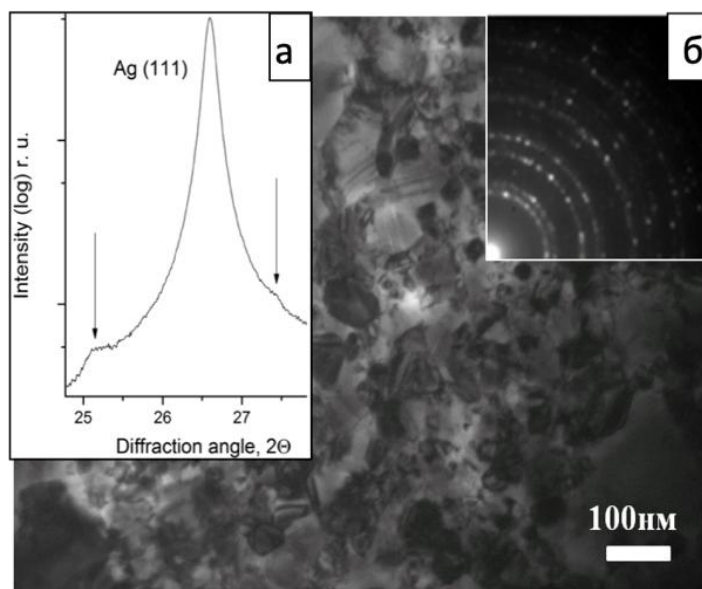


Рисунок 3.14 – (а) – пік Ag(111) з дифрактограми, представленої на рис. 3.11, а для тонкоплівкової системи V/Ag, (б) – мікроструктура та електронна мікродифракція від плівки Ag у вихідному стані

Відпал шарів V та V/Ag в низькому вакуумі (10^{-3} Па) обумовлює проникнення атомів кисню з залишкової атмосфери в плівку ванадію та розчинення в ній.

А термічна обробка двошарової системи V/Ag у вакуумі 10^{-7} Па, на відміну від обробки у вакуумі 10^{-3} Па, не спричинює фазових перетворень та структурних змін.

3.2.3 Роль додаткового шару Ag в процесах формування структури і фазового складу при обробці в вакуумі 10^{-3} Па.

Для дослідження структурних перетворень в матеріалі шару V на початкових етапах окиснення і визначення впливу додаткового шару Ag на перебіг цього процесу проведено структурно-фазовий аналіз із використанням синхротронного випромінювання нанорозмірних композицій V(25нм)/Ag(25нм)/SiO₂(001), відпалених в температурному інтервалі 673-873 К у високому (10^{-7} Па) та низькому (10^{-3} Па) вакуумі.

Результати рентгеноструктурного фазового аналізу композицій V/Ag/SiO₂(001) та Ag/V/SiO₂(001) у вихідному стані засвідчили наявність окремих фаз Ag, V та VO. Метали знаходяться у кристалічному стані з ГЦК, ОЦК та ГЦК-гратками відповідно. Зведені дифрактограми до та після відпалу композицій V/Ag/SiO₂(001) та Ag/V/SiO₂(001) представлені на рис. 3.15 та рис. 3.16.

Дифрактограми системи Ag/V/SiO₂(001) до та після відпалу за фазовим складом не відрізняються. При інверсії шарів ванадію і срібла, тобто для системи V/Ag/SiO₂(001), після відпалу до температури 770 К на дифрактограмі V/Ag/SiO₂(001) з'являються рефлекси, які імовірно відносяться до потрійного оксиду β -AgVO₃. При цьому рефлекси від V зникають.

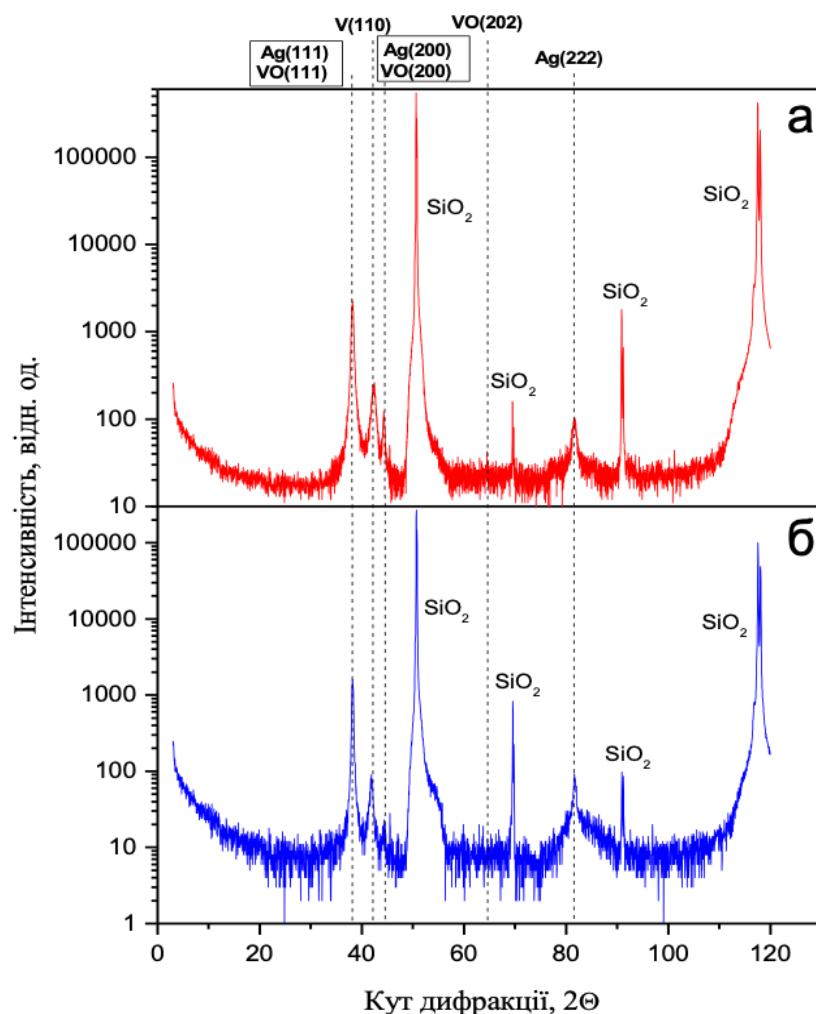


Рисунок 3.15 – Дифрактограма системи Ag/V/SiO₂(001) у вихідному стані (а) та після відпалу 770 К (б)

Процес окиснення у системі V/Ag/SiO₂(001) розвивається більш інтенсивно, ніж у системі Ag/V/SiO₂(001). У системі Ag/V/SiO₂(001) окрім V і Ag утворюється деяка кількість оксиду VO, тоді як у системі V/Ag/SiO₂(001) весь ванадій окиснюється із формуванням оксидів VO та β -AgVO₃.

Визначення температурних інтервалів фазових перетворень у досліджуваних шаруватих системах із V та Ag проведено за допомогою *in-situ* електронोगрафії "на просвіт" під час відпалу у вакуумі 10⁻³ Па до температури 873 К.

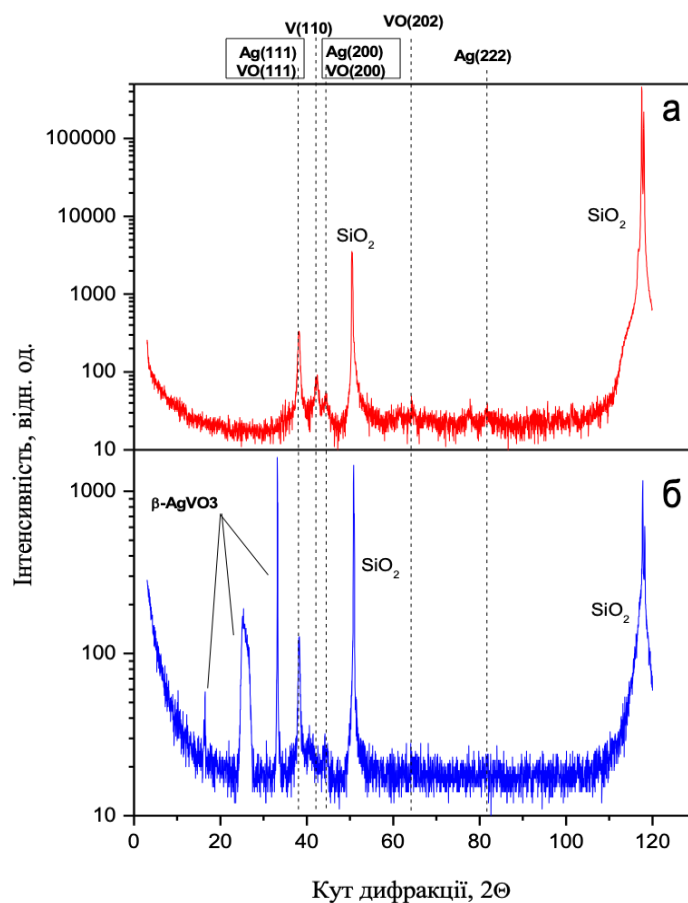


Рисунок 3.16 – Дифрактограма системи V/Ag/SiO₂(001) у вихідному стані (а) та після відпалу 770 К (б)

При конденсації Ag на поверхню V за даними МСВІ для системи Ag/V/SiO₂ інтенсивність сигналу від V біля підкладки суттєво перевищує інтенсивність сигналу при нанесенні Ag на підкладку, що свідчить про більш інтенсивне окиснення (рис. 3.17). Крім того, висота піку від V та оксиду VO у системі Ag/V/SiO₂ збільшується біля підкладки, що пов'язано з утворенням оксидів ванадію.

Відпал плівок приводить до розмиття профілю Ag в області границі розділу між металічним шарами через дифузію Ag у шар V. Після відпалу системи Ag/V/SiO₂ (рис. 3.17) не спостерігається потрійних оксидів.

Для композиції Ag/V/SiO₂ спостерігається задовільна адгезія V до підкладинки, тому при відокремленні композиції від підкладинки при підготовці зразка для просвічуючої електронної мікроскопії частина ванадію залишається на підкладинці. Мікροструктура та дифракційні картини відпаленої системи Ag/V представлено на рис. 3.18. На відміну від V/Ag, в композиції з інверсією шарів – Ag/V – після відпалу проявляється інтенсивна агломерація срібла.

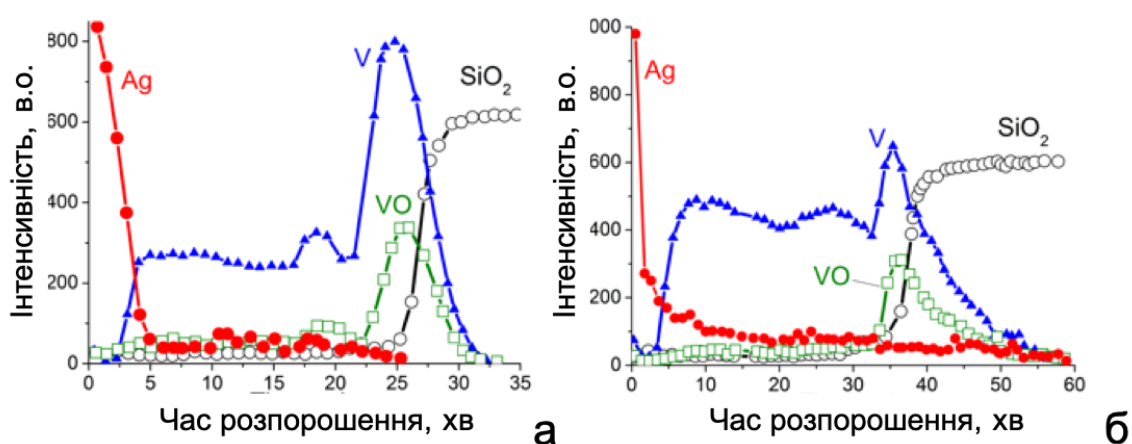


Рисунок 3.17 – Результати мас-спектрометрії вторинних іонів для системи Ag/V/SiO₂ у вихідному стані (а) після відпалу при 770 К (б); сигнал від срібла збільшений у 10 разів; після відпалу сигнал від ванадію зменшений у 3 рази

У випадку відпалу системи Ag/V процес агломерації срібла має більш виражений характер, утворюються агрегати складної форми, які складаються із зрісшихся різноорієнтованих зерен (рис. 3.18, б). Відпал композиції з мінімальним вмістом V призводить до більш інтенсивних агломераційних процесів у шарі Ag, ніж у випадку, коли кількість V співрозмірна з кількістю Ag.

Процес агломерації шару Ag під час відпалу до температури 953 К супроводжується збільшенням розміру зерен до 80 нм (673 К), 95 нм (873 К) та 110 нм (953 К).

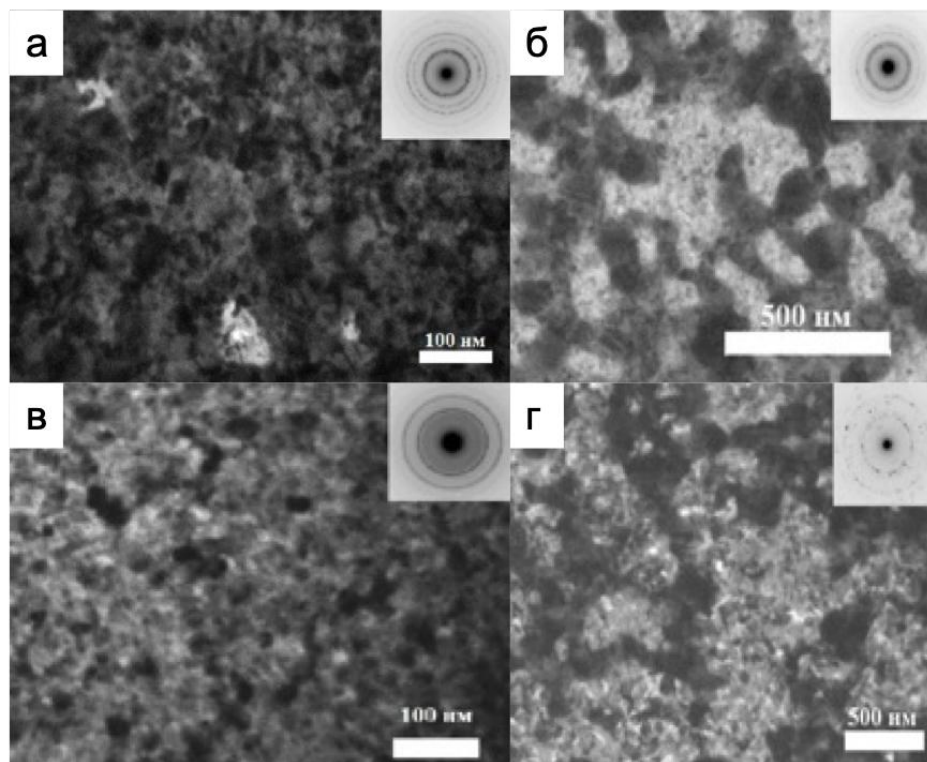


Рисунок 3.18 – Мікроструктура та електронна мікродифракція тонкоплівкової композиції Ag/V у вихідному стані (а), після відпалу за температур 673 К (б), 873 К (в), 953 (г)

3.2.4 Порівняльний аналіз процесів дифузійних структурно-фазових перетворень у нан шаруватих композиціях V і V/Ag.

Більш детальні дослідження структурно-фазових перетворень проведено з використанням синхротронного випромінювання (рис. 3.19).

На рис. 3.19 наведено дифрактограми для системи V/Ag після осадження та відпалів в температурному інтервалі 673-873 К впродовж 900 с у вакуумі 10^{-3} Па. Термічна обробка за температури 673 К приводить до того, що ряд дифракційних рефлексів від ванадію розщеплюється на відповідні дублети – (011): (011) + (110), (002): (002) +(200), (112): (112) + (211), (022):

(022) + (220) та (013): (013) + (310), що трактується, як утворення тетрагональної фази (рис. 3.19, б). Підвищення температури відпалу до 773 К приводить до більш наочного розщеплення даних рефлексів (рис. 3.19, в).

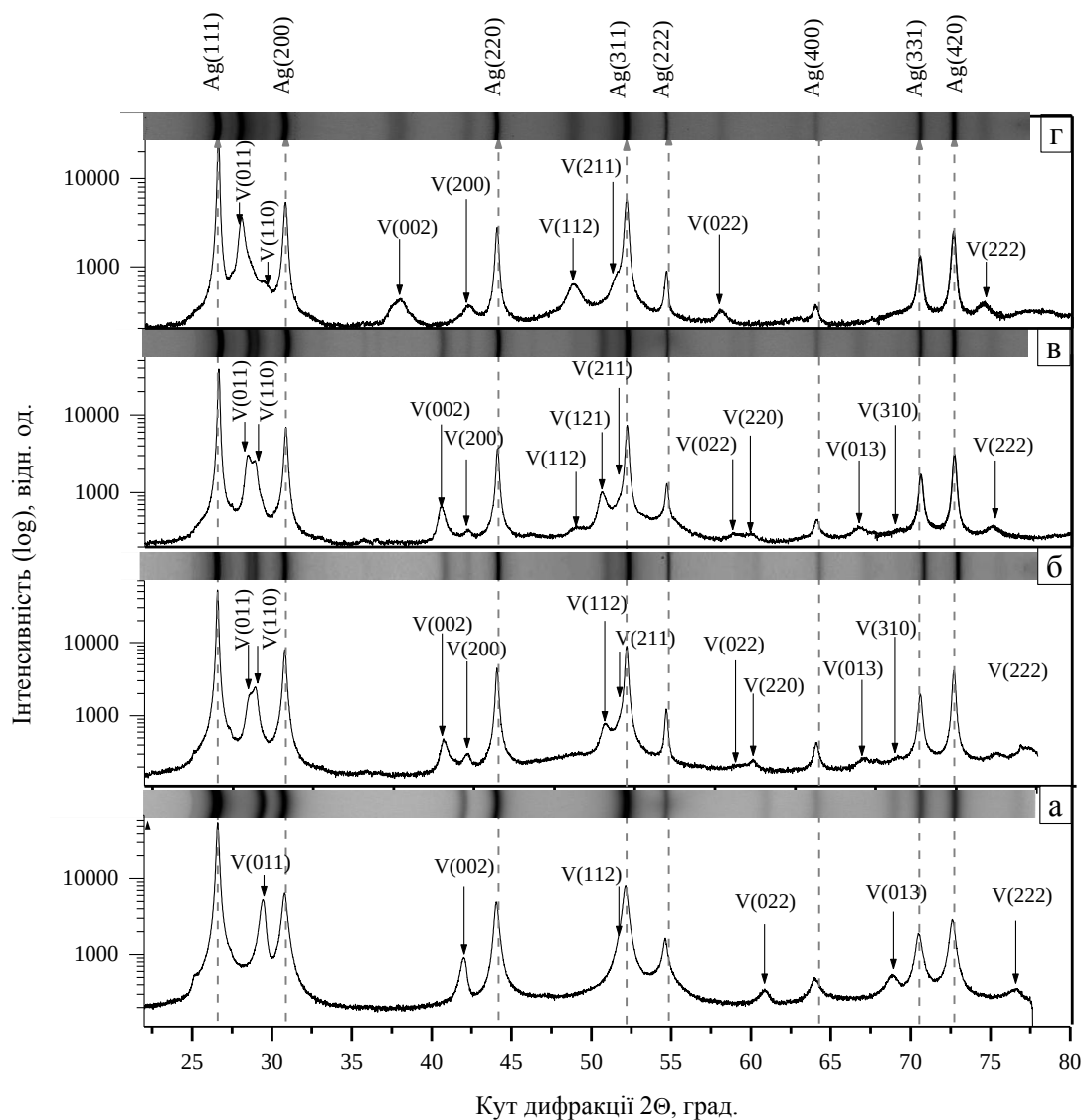


Рисунок 3.19 – Дифрактограми, одержані за допомогою 2D-детектору, від тонкоплівкової композиції V/Ag у вихідному стані (а) та після відпалу за температур 673 К (б), 773 К (в) і 873 К (г) у вакуумі 10^{-3} Па впродовж 900 с

За допомогою спеціалізованого програмного забезпечення (CrystalDiffract), що дозволяє розраховувати положення дифракційних рефлексів в залежності від параметрів елементарної комірки, проведено моделювання дифракційних картин та співставлення їх з експериментально отриманими за допомогою синхротронного випромінювання. При 673 К теоретична та експериментальна дифракційні картини задовільно узгоджуються для випадку, коли два параметри кристалічної ґратки ванадію збільшуються від значення 0.301 нм у вихідному стані до 0.310 нм, а третій параметр залишається незмінним (Таблиця 3.3). Відповідно до даних моделювання, при обробці при температурі 773 К два параметри елементарної комірки продовжують збільшуватись від 0.310 нм до 0.312 нм, а третій параметр, починає зменшуватися до 0.300 нм. З підвищенням температури обробки від 673 К до 773 К на цифрактограмах спостерігається зміна співвідношення інтенсивностей рефлексів дублету (011) + (110).

Перерозподіл інтенсивностей (рис. 3.19, б, в) пов'язується з тим, що кисень у ґратці ванадію призводить до зменшення інтенсивності відбиття від тих площин, де його кількість являється домінуючою – (002), (011) та (013) (рис. 3.20).

При температурі 773 К спостерігається утворення триплету (112) + (121) + (211). Це свідчить про утворення об'ємоцентрованої тетрагональної ґратки ванадію, нетипової для масивного стану. Подальше збільшення температури відпалу до 873 К призводить до того, що два параметри набувають однакового значення 0.300 нм, а третій параметр збільшується від 0.312 нм до 0.332 нм; проміжний триплет зникає. Формується об'ємноцентрована псевдотетрагональна кристалічна ґратка ванадію із ступенем тетрагональності 0,9.

Послідовність фазових перетворень в системі V/Ag/SiO₂ можна схематично представити наступним чином: $V(\text{ОЦК}) \xrightarrow{673 \text{ K}} V(\text{ОЦТ}) \xrightarrow{773 \text{ K}} V(\text{ОЦТ}) + V(\text{ОЦМ}) \xrightarrow{873 \text{ K}} V(\text{ОЦТ})$.

Відпал шару V на підкладинці SiO₂(001) у низькому вакуумі (10⁻³ Па) супроводжується збільшенням дефектності кристалічної ґратки ванадію, про що свідчить розмиття та поява рефлексів зі слабкою інтенсивністю.

Наявність шару срібла уповільнює процес викривлення ґратки ванадію з формуванням оксидної фази з моноклінною ґраткою. При цьому триплетні рефлекси характерні тільки для перехідної стадії перетворення.

Осадження шару V на шар Ag та наступний відпал зменшує ступінь кристалографічної дефектності ванадію. У випадку системи V/Ag (рис. 3.19) спостерігаються більш чіткі та інтенсивні рефлекси від шару ванадію, ніж рефлекси від V в одношаровій композиції V (рис. 3.4).

При перетворенні $V(\text{ОЦК}) \xrightarrow{673 \text{ K}} V(\text{ОЦМ})$ в одношарових композиціях V/SiO₂ формується твердий розчин втілення атомів кисню у кристалічній ґратці ванадію з моноклінною ґраткою – структура, нетипова для масивного стану. Цей твердий розчин є неупорядкованим і поступово із збільшенням температури і концентрації кисню трансформується у монооксид VO.

Порівняльний аналіз систем V/Ag/SiO₂(001) та V/SiO₂(001) свідчить, що додавання шару Ag суттєво зменшує дефектність кристалічної ґратки ванадію при відпалі у вакуумі (10⁻³ Па) і уповільнює процеси насичення киснем. Як результат, ОЦК ґратка V/SiO₂(001) за температури 673 К трансформується

в ОЦМ ґратку, в той час як в двошаровій системі V/Ag/SiO₂(001) навіть за температури 873 К фіксується ОЦТ структура (ступень тетрагональності 0.9).

Той факт, що ступень окиснення ванадію у системі з додатковим шаром срібла значно менший, – підтверджується даними резистометрії.

Кількісний аналіз методом МСВІ з використанням еталону Ag (99,9%) дозволив визначити, що кількість Ag у плівці V після відпалу за температури 873 К становить ~ 10 ат. % із деяким збільшенням його концентрації до 18-32 ат. % на зовнішній поверхні та на інтерфейсі V/Ag (рис. 3.12, б).

Оскільки рентгенівські дані характеризують дифузію по об'єму, а метод МСВІ дає усереднений за площею хімічний склад, то із порівняння викладених вище експериментальних результатів зроблено висновок, що в процесі відпалу відбувається масоперенос атомів Ag до зовнішньої поверхні шару V за зернограничним механізмом. В той же час дифузія по об'єму обмежується низькою взаємною розчинністю V та Ag (за діаграмою стану).

3.2.5 Особливості структур, нетипових для масивного стану, в композиції V/Ag/SiO₂.

При відпалі двошарової композиції V/Ag/SiO₂ за температури 673-773 К спостерігається перерозподіл інтенсивностей рефлексів (рис. 3.19, б, в), що обумовлено перерозподілом кисню у ґратці ванадію: інтенсивність відбиття від тих кристалографічних площин, в яких кількість кисню стає домінуючою, – зменшується: (002), (011) та (013) (рис. 3.20).

При такому перерозподілі атоми кисню в кристалічній ґратці V займають вузли атомів V, формується твердий розчин

заміщення атомів кисню в ОЦТ кристалічній ґратці V (рис. 3.21), хоча відповідно до діаграми фазової рівноваги V-O може формуватися тільки твердий розчин втілення.

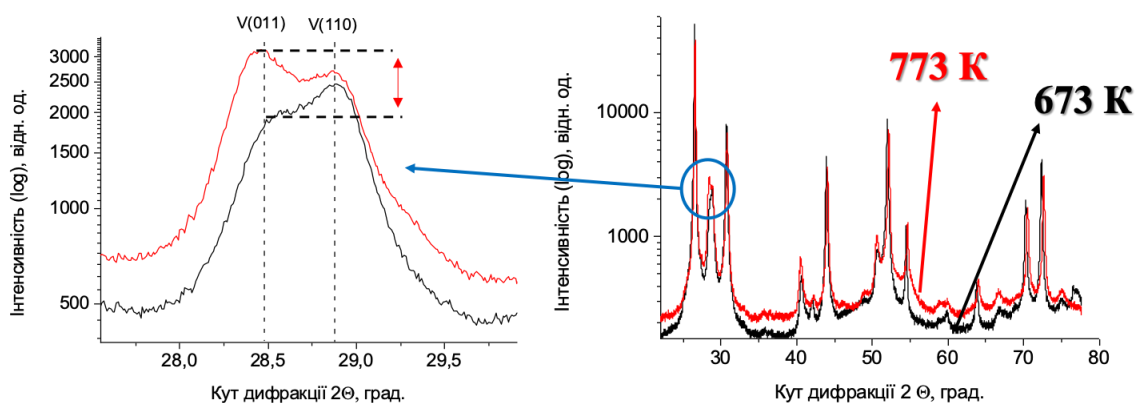


Рисунок 3.20 – Перерозподіл дифракційних рефлексів (011) та (110) від системи V/Ag/SiO₂ за температур 673-773K

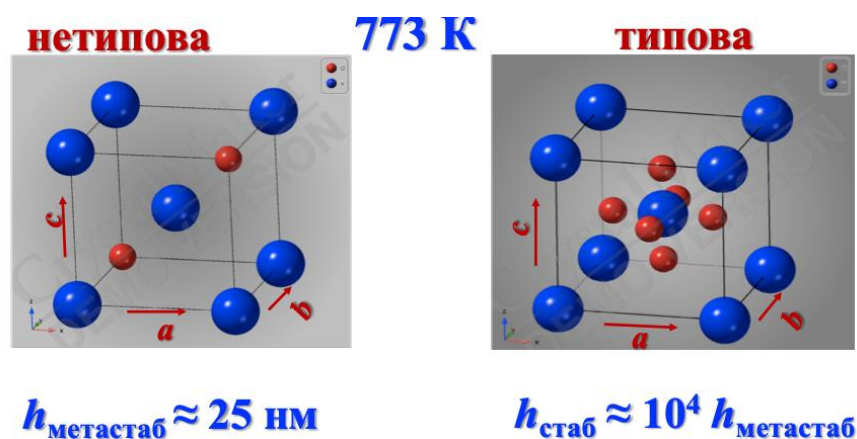


Рисунок 3.21 – Твердий розчин заміщення атомів кисню в шарі ОЦК ванадію в композиції V/AgSiO₂

Причиною такого ефекту є вплив фактору нанорозмірності.

За температури 673 K формується і інша структура, нетипова для масивного стану: пересичений твердий розчин втілення атомів кисню в шарі V з кристалічною ґраткою ОЦТ (рис. 3.22). Даний пересичений твердий розчин є нетиповим, оскільки відповідно до діаграми фазової рівноваги V-O такий твердий розчин існує

в діапазоні концентрації кисню < 20 ат.%, в той же час як у випадку, що аналізується, концентрація кисню > 20 ат. %.

ОЦТ-V (конц. О < 20 ат.%) ОЦТ-V (конц. О > 20 ат.%)

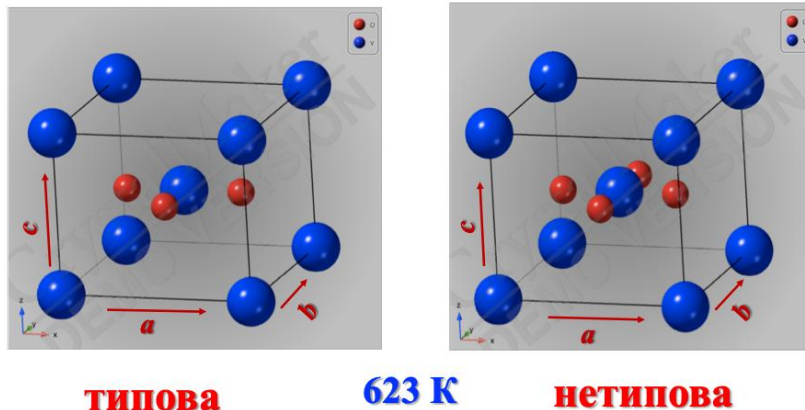


Рисунок 3.22 – Пересичений твердий розчин втілення атомів кисню в шарі ОЦК ванадію в композиції V/Ag/SiO₂

Електронно-мікроскопічні зображення (у світлопольному та темнопольному режимах) та відповідні дані електронної дифракції в тонкоплівковій композиції V/Ag у вихідному стані наведено на рис. 3.23. Після осадження фіксуються дві фази – ОЦК ($a = 0.303$ нм) та ГЦК ($a = 0.408$ нм), які відповідають ванадію та сріблу. Середній розмір зерен ванадію при цьому складає приблизно 33,8 нм, а срібла – 57 нм.

Після відпалу за температури 673 К (рис. 3.24, а) середній розмір зерен ванадію та срібла збільшується в порівнянні з вихідним станом і становить 46,4 нм та 70 нм відповідно. Із збільшенням температури обробки до 873 К середній розмір зерен ванадію (рис. 3.24, б) зменшується до 10-15 нм, а розмір зерен срібла продовжує збільшуватися і досягає 80 нм. Слід зазначити, що в масивному стані така дрібнодисперсна структура не утворюється.

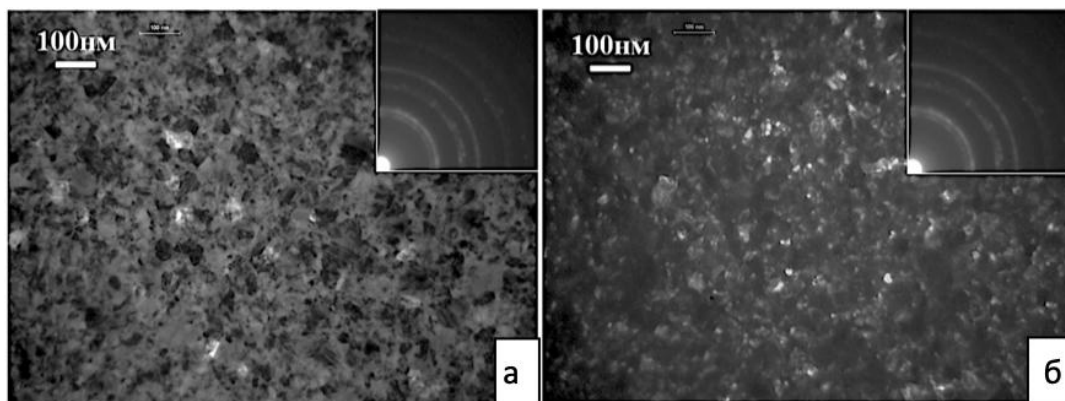


Рисунок 3.23 – Мікроструктура та електронна мікродифракція в тонкоплівковій композиції V/Ag у вихідному стані (світлопольний (а) та темнопольний (б) режими)

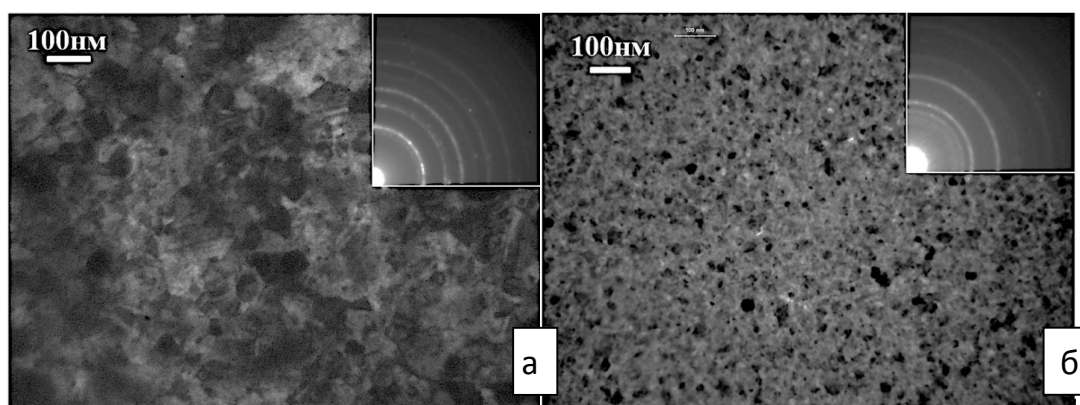


Рисунок 3.24 – Мікроструктура та електронна мікродифракція від тонкоплівкової композиції V/Ag після відпалів за температур 673 К (а) та 873 К (б)

Для шару ванадію (коли без шару Ag) зменшення розміру зерен після відпалу не спостерігається (рис. 3.25). У вихідному стані (рис. 3.25, а) фіксується фаза ОЦК ванадію ($a = 0.303$ нм) із середнім розміром зерен 20.8 нм. Після відпалу за температури 873 К (рис. 3.25, б) середній розмір зерна дещо збільшується – до 33 нм.

Окиснення шару ванадію гальмує процеси рекристалізації.

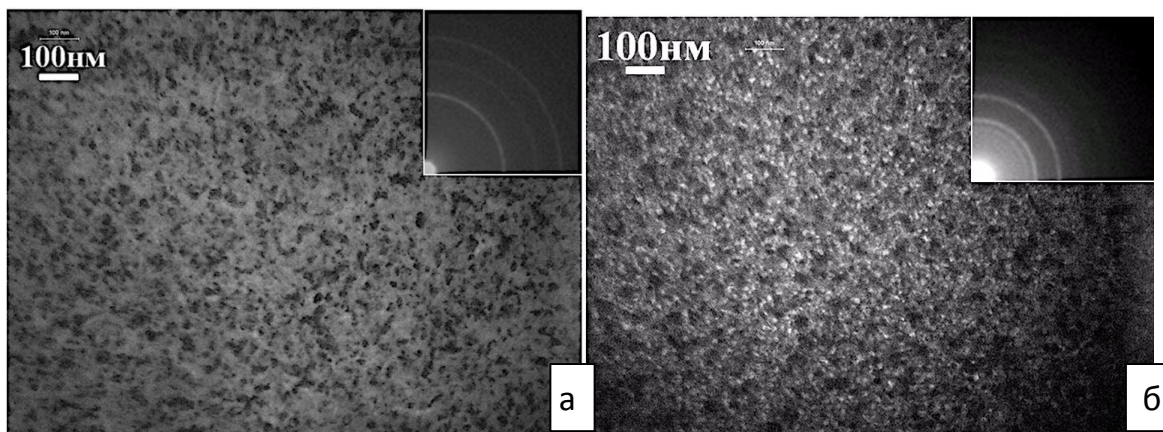


Рисунок 3.25 – Мікроструктура та дані електронної мікродифракції від шарів V у вихідному стані (а) та після відпалу за температури 873 К (б)

Одержані результати узгоджуються із розрахованим за методикою Дебая-Шеррера розміром областей когерентного розсіювання. Наприклад, для композиції V/Ag після відпалу у вакуумі 10^{-3} Па одержані наступні значення ОКР: у вихідному стані – 21,2 нм, після відпалів за температури 673 К, 773 К, 873 К – 83,4 нм, 78,7 нм, 4,8 нм відповідно.

Після відпалу V/Ag у вакуумі 10^{-7} Па розмір ОКР знаходиться на рівні 36,2 нм – 55,5 нм, не зменшується із підвищенням температури відпалу.

Зменшення розміру зерна ванадію у композиціях V/Ag/SiO₂ порівняно із розміром зерен в шарах V в композиції V/SiO₂ пов'язане із дифузією атомів срібла в шар ванадію при відпалі. Оскільки дифузія відбувається за зернограничним механізмом, то має місце і дифузійно-індукована міграція границь зерен (diffusion-induced grain boundary motion DIGM) [187]. У процесі такої міграції границі зерен у шарі ванадію, збагачені атомами срібла, починають рухатися, залишаючи за собою леговану зону [188], і розмір зерна зменшується [189].

Як результат: формується дрібнодисперсна структура, нетипова для масивного стану.

3.2.6 Зміни електрофізичних властивостей в процесах термічної обробки.

Результати вимірювання електроопору при нагріві шару V з шаром срібла до 823 К (рис. 3.26) свідчать, що ступень їх окиснення залежить від типу підкладки та наявності додаткового прошарку ГЦК металу. Додавання шару срібла зменшує електроопір шару ванадію в 2 рази, що обумовлено формуванням твердого розчину заміщення.

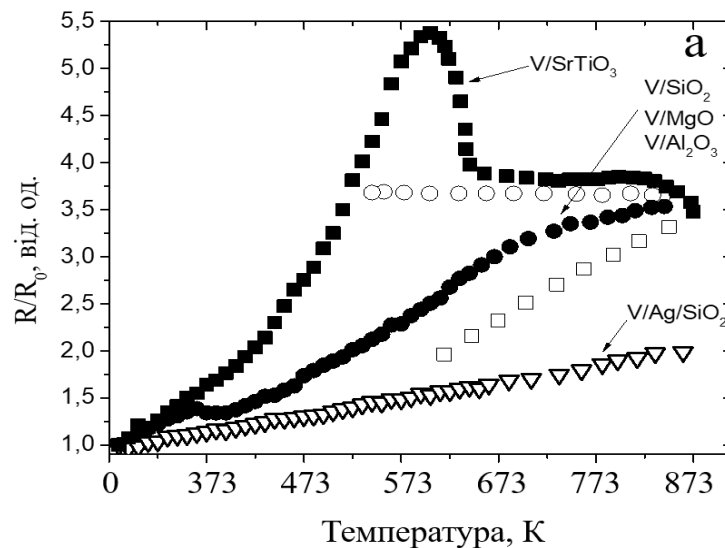


Рисунок 3.26 – Зміна відносного електричного опору: V на підкладках SiO_2 , MgO , Al_2O_3 (-●- нагрів, -○- охолодження), текстурована плівка V на підкладці SrTiO_3 (-■- нагрів, -□- охолодження), двошарова композиція V/Ag/ SiO_2 (-▽-)

Зміни відносного електроопору були досліджені також після інверсії шарів V та Ag. Нанесення шару Ag на плівку V з послідуєчим відпалом до температури 773 К обумовлює різке збільшення електроопору (рис. 3.27), що може бути пов'язаним з агломерацією Ag.

Таким чином, інверсією шарів можна зменшити електроопір в 5 разів.

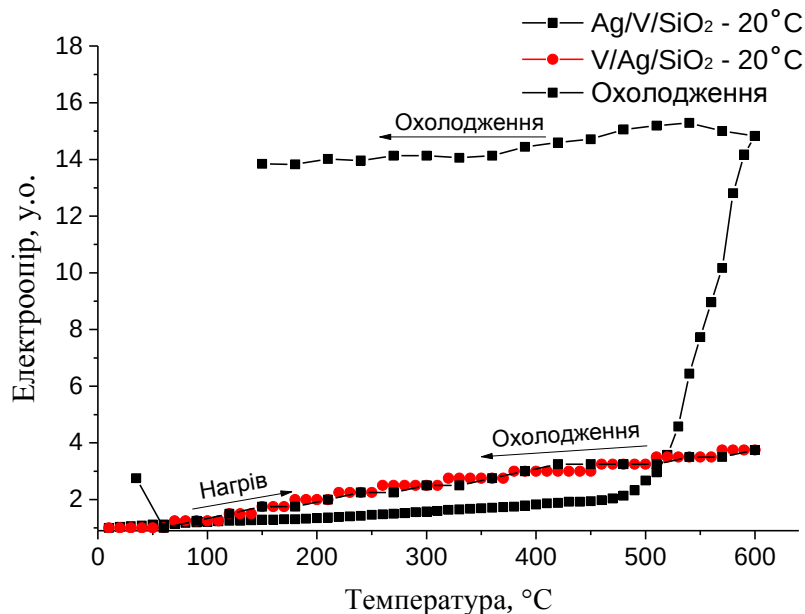


Рисунок 3.27 – Зміна відносного електричного опору V/Ag/ SiO₂ в процесі нагріву до 873 К (-●-) та охолодження (-■-)

3.2.7 Модельні уявлення про процеси дифузійних перетворень у наночаруватих композиціях V та V/Ag.

При дослідженні плоскошарових нанотовщинних плівкових систем V/Ag підтверджено багатостадійну модель дифузії як сукупність процесів дифузійного масопереносу, що включає в себе розподілені в часі різні домінуючі механізми дифузійного фазоутворення (рис. 3.28).

При цьому вперше на досліджених композиціях встановлено таку сукупність домінуючих механізмів:

- дифузію границями зерен (Ag – в шарі V);
- вихід атомів компонентів внутрішніх шарів на зовнішню поверхню із утворенням фаз дифундуючих компонентів ($V_xAg_yO_z$);
- насичення границь зерен шару V дифундуючим елементом Ag;

- об'ємну дифузію із границь в об'єм зерен;
- дифузійно-індуковану міграцію границь зерен (DIGM) із формуванням в об'ємі структур, нетипових для масивного стану.

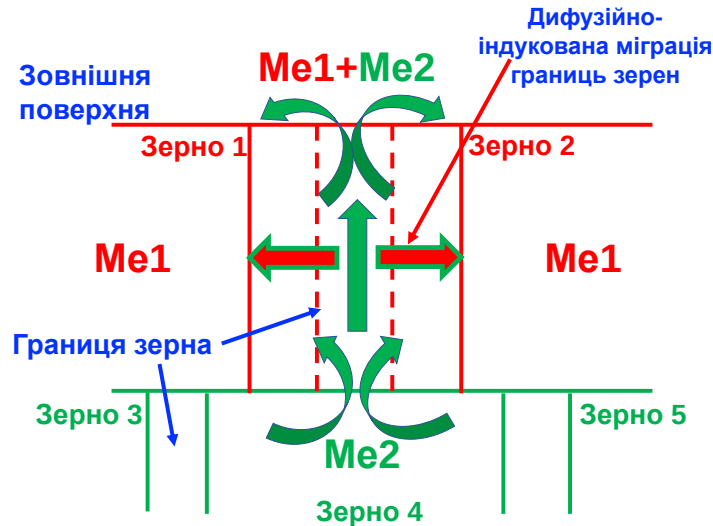


Рисунок 3.28 – Схематичне представлення багатостадійної моделі дифузії

Процеси окиснення та зернограничної дифузії Ag, які супроводжують явища DIGM в тонкоплівковій композиції V/Ag/SiO₂, представлені на рис. 3.29.

Важливим чинником у реалізації явища DIGM є нерівність дифузійних потоків атомів розчиненого матеріалу (Ag) та розчинника (V), що є характерним для системи V-Ag.

Склад легованої зони за рухомою границею зерна у виконаних експериментах однозначно встановити не вдається. За даними мікродифракції після відпалу за температури 873 К на малих кутах з'являється полоса інтенсивності. Такий дифракційний ефект може бути пов'язаним із утворенням нової міжзеренної фази з великим періодом (Ag_{2.95}V₄O₁₂ або AgV₇O₁₈). Але за результатами синхротронних досліджень, нова кристалічна фаза не утворюється (легована зона є рентгеноаморфною).

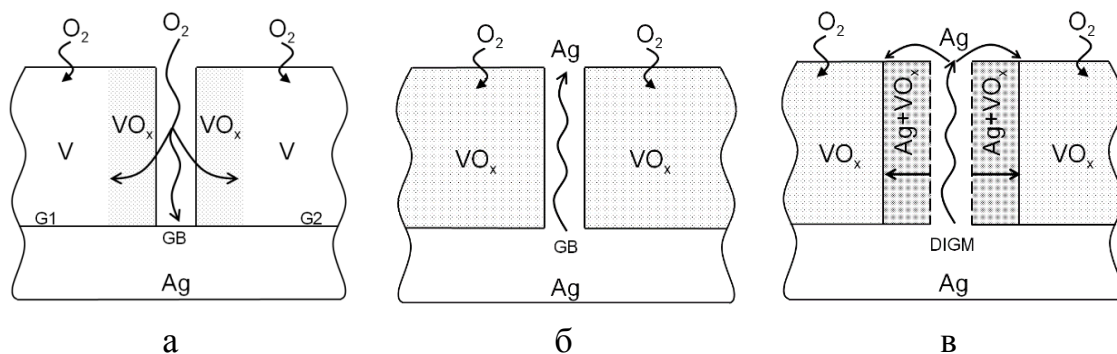


Рисунок 3.29 – Процеси окиснення шару ванадію (а), зернограничної дифузії Ag (б) та дифузійно-індуковану міграцію границь зерен (DIGM) – diffusion-induced grain boundary motion (в), які відбуваються у процесі відпалу тонкоплівкової системи V/Ag в інтервалі температур 673 К-873 К у вакуумі 10^{-3} Па (GB – границя зерен, G1 – зерно 1, G2 – зерно 2).

Фактором утворення таких потрібних сполук можна вважати напруження, які виникають при викривленні ґратки ванадію.

Уповільнення процесу окиснення шару ванадію в системі V/Ag порівняно із плівкою ванадію (коли без шару срібла) пов'язується із блокуванням атомами Ag границь зерен V та дифузійно-індукованою міграцією границь зерен. Крім того додатковий шар срібла перешкоджає дифузійному проникненню кисню із підкладки у шар ванадію в процесі відпалу.

3.3 СИСТЕМА Fe/Pt/Au/FePt/SiO₂: дифузійне формування структур в нан шаруватих композиціях FePt/Au/FePt/SiO₂ при термічній обробці в атмосферах Ar, Ar+H₂ та їх магнітні властивості

3.3.1 Роль фактору нанорозмірності в формуванні структур при термічній обробці в різних середовищах.

Рентгенограми нанорозмірних плівкових композицій (НПК) [FePt(15 нм)/Au(7,5 нм)/FePt(15 нм)]_{2x} після відпалів в інтервалі температур 773-1173 К протягом 30 с в обох досліджуваних атмосферах (Ar, Ar+H₂) представлено на рис. 3.30.

Аналіз даних, отриманих методом ширококутового рентгенівського розсіювання ковауючого променю, виявив наявність рефлексів від хімічно впорядкованої фази $L1_0$ -FePt з тетрагональною ґраткою на рентгенограмах плівкових композицій після їх термічної обробки в обох досліджуваних атмосферах за температури 773 К. Температура 773 К є достатньою для активації перетворення $A1$ -FePt $\rightarrow$ $L1_0$ -FePt; наявність водню в атмосфері термічної обробки не змінює температуру початку утворення впорядкованої фази $L1_0$ -FePt в порівнянні з температурою початку утворення впорядкованої фази $L1_0$ -FePt в атмосфері Ar.

Інтенсивність всіх рефлексів від фази $L1_0$ -FePt рівномірно розподілена за дифракційними кільцями, що свідчить про випадкову орієнтацію її зерен. Рефлекс (111) від фази $L1_0$ -FePt після відпалу за температури 773 К в обох досліджуваних атмосферах інтенсивніший за рефлекс (001). Подальше збільшення температури обробки приводить до зменшення інтенсивності рефлексу

(111) і збільшення інтенсивності рефлексу (001), що вказує на збільшення кількості зерен з орієнтацією [001].

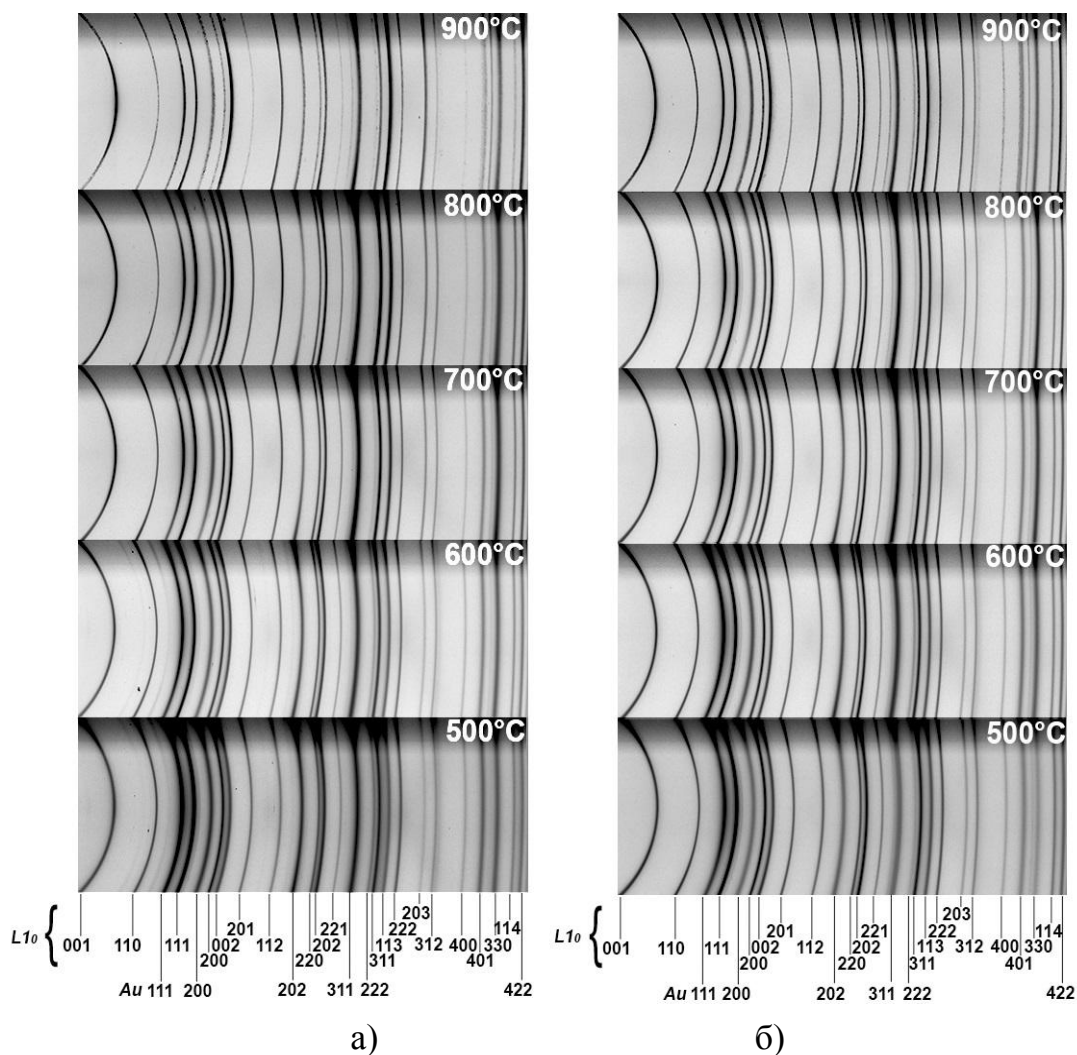


Рисунок 3.30 – Рентгенограми від нанотовщинних плівкових композицій $[\text{FePt}(15 \text{ нм})/\text{Au}(7,5 \text{ нм})/\text{FePt}(15 \text{ нм})]_{2x}$ після відпалів за температур 773-1173 К в атмосферах Ar (а) та Ar + H₂ (3 об. %) (б)

Інтенсивність рефлексів від Au на рентгенограмах із збільшенням температури термічної обробки зменшується.

Результати рентгеноструктурного фазового аналізу із використанням синхротронного випромінювання у вигляді дифрактограм представлені на рис. 3.31 та 3.32. Аналіз даних, отриманих за методом GIWAXS, засвідчив наявність надструктурного рефлексу

(001) від фази $L1_0$ -FePt на всіх дифракційних картинах від досліджуваних шарів після відпалів в різних атмосферах.

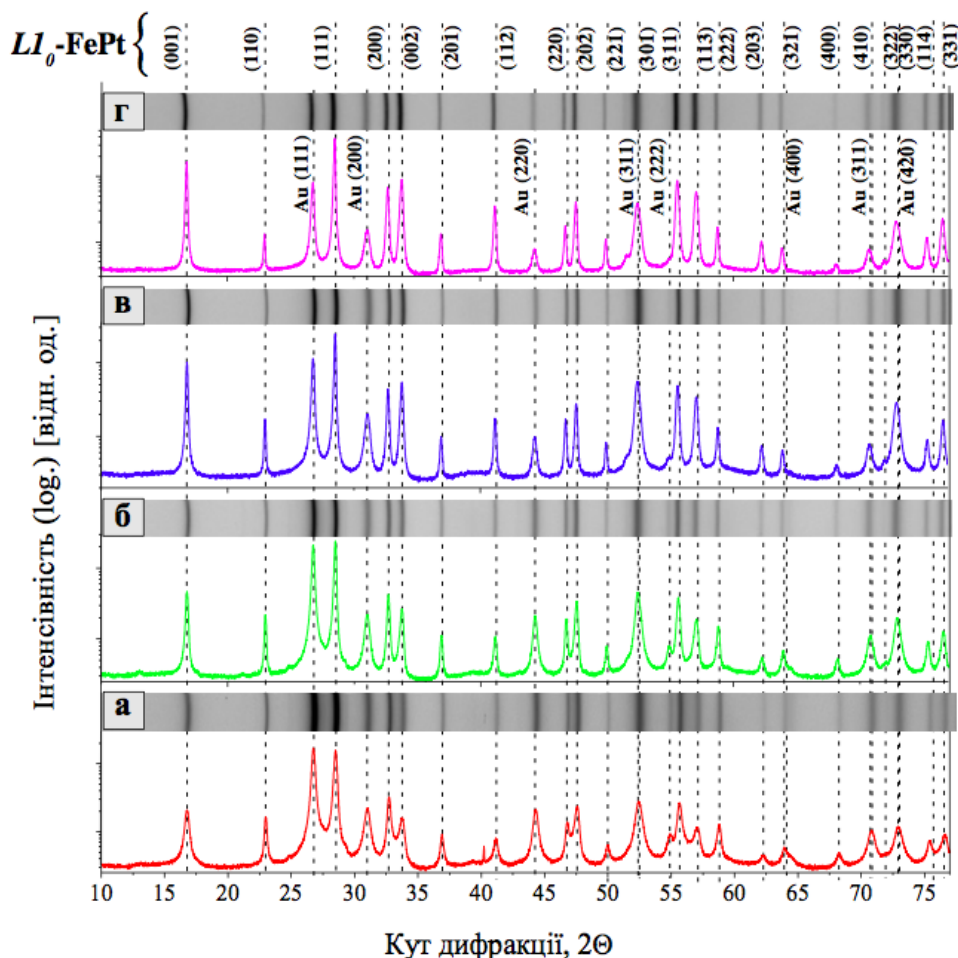


Рисунок 3.31 – Дифрактограмми та рентгенограми від композицій $[\text{FePt}(15 \text{ нм})/\text{Au}(7,5 \text{ нм})/\text{FePt}(15 \text{ нм})]_{2x}$ після видпалу в чистому Ar за температур 773 К (а), 873 К (б), 973 К (в), 1073 К (г)

Другий порядок відбиття надструктурного рефлексу (001) – (002) від фази $L1_0$ -FePt також присутній на дифракційних зображеннях.

Наявність додаткових шарів Au не змінює температурний інтервал упорядкування. Температура 773 К є достатньою для формування упорядкованої фази, як і у випадку плівок FePt без додаткових шарів [190].

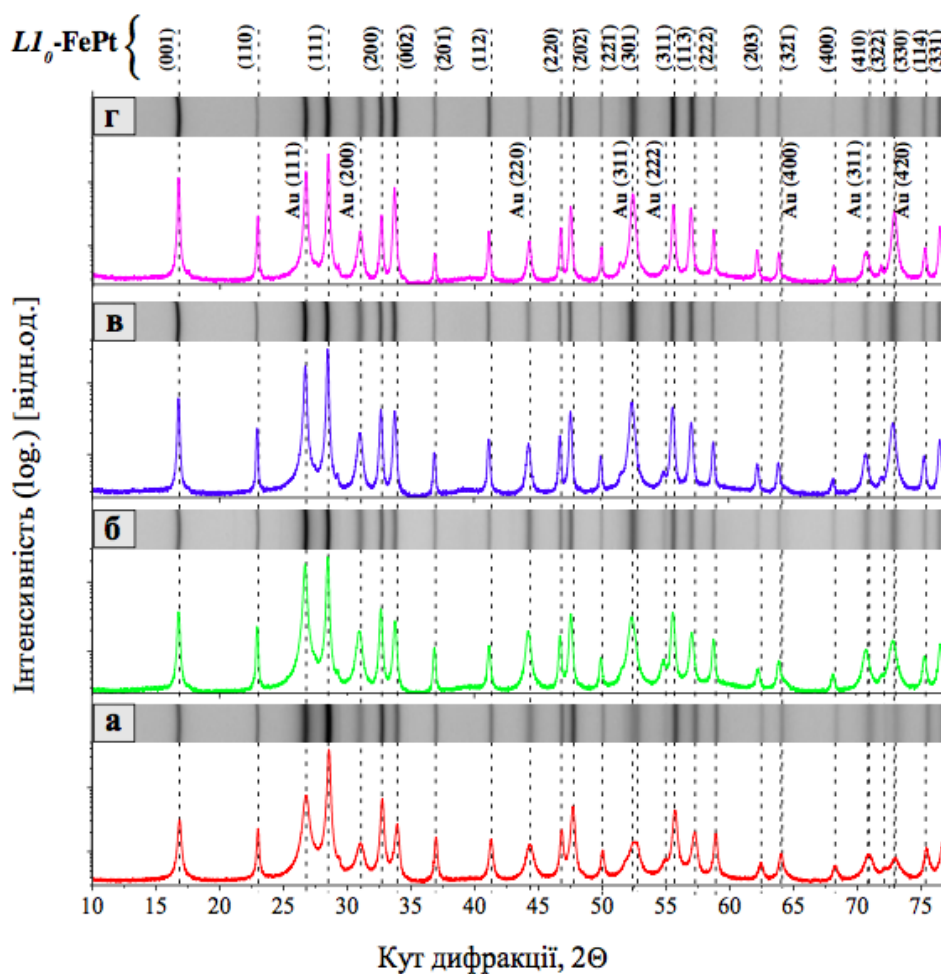


Рисунок 3.32 – Дифрактограми та рентгенограми від композицій $[\text{FePt}(15 \text{ нм})/\text{Au}(7,5 \text{ нм})/\text{FePt}(15 \text{ нм})]_{2x}$ після відпалу в чистому $\text{Ar}+\text{H}_2$ за температур 773 К (а), 873 К (б), 973 К (в), 1073 К (г)

Інтенсивність всіх дифракційних рефлексів від фази $L1_0$ -FePt рівномірно розподілена за дифракційними кільцями, що свідчить про довільну орієнтацію зерен. Рефлекс (111) від фази $L1_0$ -FePt після відпалу за температури 773 К в обох досліджуваних атмосферах є більш інтенсивним в порівнянні з надструктурним рефлексом (001).

Співвідношення інтенсивностей рефлексів (111) і (200) від Au після відпалу за температури 873 К (рис. 3.33) є більшими при

використанні в якості атмосфери відпалу Ar в порівнянні із випадком термічної обробки в суміші $\text{Ar}+\text{H}_2$. Із подальшим збільшенням температури відпалу співвідношення інтенсивностей рефлексів від Au зменшується, при тому більш суттєво – при обробці в атмосфері Ar . Виявлений перерозподіл інтенсивностей дифракційних рефлексів від Au пов'язаний з дифузією атомів Au за зернограничним механізмом у фазу $L1_0\text{-FePt}$. В такому випадку при температурі 873 К більш інтенсивно дифузія розвивається при відпалах в атмосфері $\text{Ar}+\text{H}_2$, а при збільшенні температури – дифузія атомів Au прискорюється в атмосфері Ar .

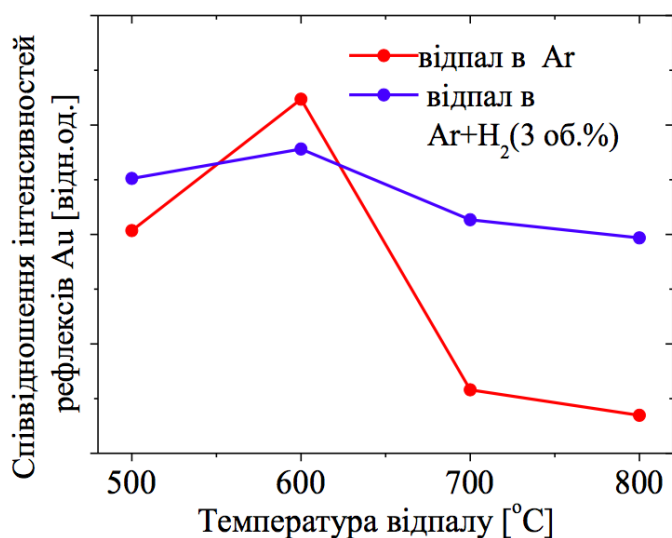


Рисунок 3.33 – Залежність співвідношення інтегральної інтенсивності рефлексів Au (111) та (200) від температури відпалу в різних атмосферах

Параметр a кристалічної решітки фази $L1_0\text{-FePt}$ при відпалах в діапазоні температур 773-973 К в атмосфері Ar залишається практично незмінним і складає 0.385 нм. Відпал за температури 1073 К в атмосфері Ar призводить до зменшення a до значення 0.384 нм. Після відпалу досліджуваних плівкових композицій за температури 773 К в атмосфері, що містить водень, величина

параметру a фази $L1_0$ -FePt складає 0.384 нм. Збільшення температури відпалу до 973 К обумовлює збільшення зазначеного параметру до 0.385 нм з наступним його зменшенням до вихідного значення при подальшому підвищенні температури відпалу, що обумовлено дифузійним насиченням фази $L1_0$ -FePt воднем під час відпалу; наступне зменшення пов'язано із відпалом дефектів, що характерно для зазначеної температури.

Виявлено незмінність параметру c ґратки фази $L1_0$ -FePt, у всьому температурному інтервалі відпалів в атмосфері Ar його значення становить 0.373 нм. Після відпалів композицій $[\text{FePt}(15 \text{ нм})/\text{Au}(7,5 \text{ нм})/\text{FePt}(15 \text{ нм})]_{2x}$ в атмосфері, що містить водень, при температурах 773 К і 873 К значення параметра c ґратки фази $L1_0$ -FePt становить 0.371 нм і 0.373 нм, відповідно. Подальше підвищення температури термічної обробки не змінює параметр c .

Ступень тетрагональності фази $L1_0$ -FePt після відпалів в двох досліджуваних атмосферах (рис. 3.34) відрізняється тільки для температури 773 К – після відпалу в атмосфері Ar спостерігається менший ступень тетрагональності в порівнянні з термічною обробкою в суміші $\text{Ar}+\text{H}_2$. Даний результат є відмінним від того, що був отриманий в роботі [190], автори якої досліджували тонкоплівковий матеріал FePt без додаткових шарів після термічної обробки за аналогічних (з роботами авторів монографії) фізико-технологічних параметрів.

Ступень тетрагональності фази $L1_0$ -FePt визначається не тільки параметром її впорядкування, але і її насиченням воднем при відпалах в атмосфері $\text{Ar}+\text{H}_2$. Проникнення водню в кристалічну ґратку впорядкованої фази $L1_0$ -FePt обумовлює її розтяг в напрямку осі c і зменшує ступень тетрагональності. Саме тому ступень

впорядкування після відпалу за температури 773 К в атмосфері, що містить водень, менший, ніж після відпалів в чистому Ar. Після відпалу при температурі 873 К в обох досліджуваних атмосферах ступені тетрагональності стають близькими і надалі практично не змінюються при підвищенні температури термічної обробки.

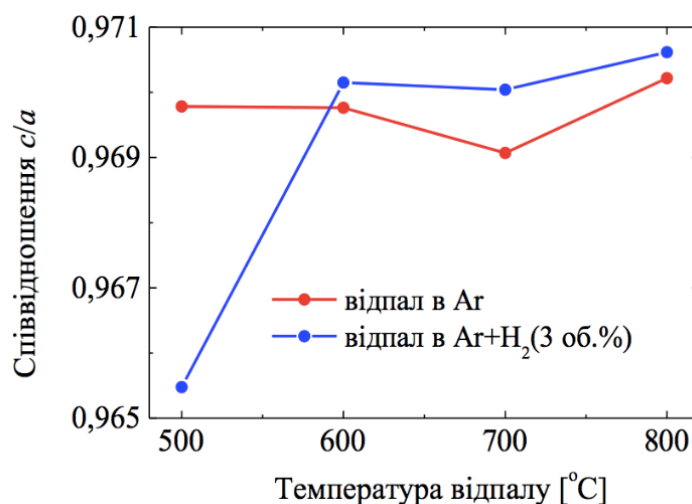


Рисунок 3.34 – Залежність ступеню тетрагональності впорядкованої фази $L1_0$ -FePt від температури відпалу в різних атмосферах

Залежність параметру ґратки Au від температури відпалу в досліджуваних атмосферах представлено на рис. 3.35. Спостерігається збільшення структурного параметру a зі збільшенням температури обробки в атмосфері Ar до 1073 К.

Оскільки в атмосфері Ar завжди присутній залишковий кисень, за температури 1073 К відбувається окиснення заліза в плівках FePt, як доведено авторами [190]. Збільшення параметру a ґратки Au при відпалі в атмосфері Ar+H₂ за температури 873 К пов'язане із впливом водню. І саме за цієї температури спостерігається розбіжність в значеннях коерцитивної сили при відпалах в атмосферах Ar і Ar+H₂.

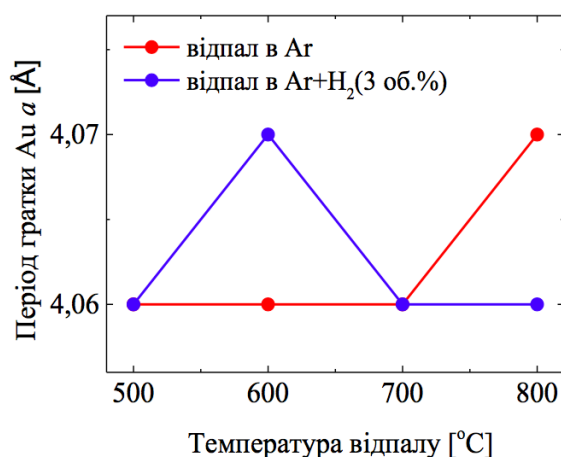


Рисунок 3.35 – Залежність параметру a ґратки Au від температури відпалу

Ступень впорядкування фази $L1_0$ -FePt (рис. 3.36, а) розраховувався за співвідношенням експериментально визначених інтенсивностей надструктурних рефлексів (001) та (002) та теоретичних значень (за методикою [191]).

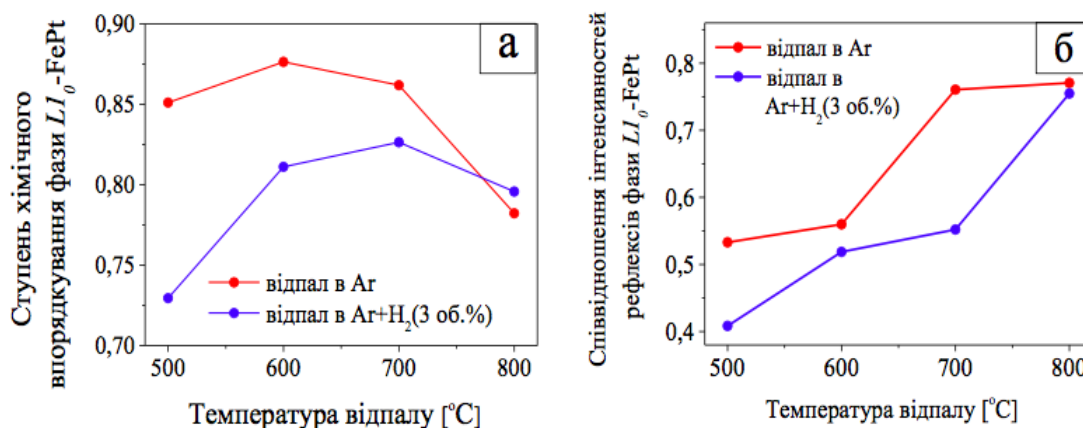


Рисунок 3.36 – (а) Температурна залежність хімічного впорядкування фази $L1_0$ -FePt. (б) Залежність співвідношення інтегральної інтенсивності рефлексів (001) та (111) від температури відпалу в різних атмосферах.

При відпалі в атмосфері $\text{Ar}+\text{H}_2$ за температури 873 К спостерігається менший ступень хімічного впорядкування фази $L1_0$ -FePt в порівнянні з відпалом в атмосфері чистого Ar.

Прискорення процесів хімічного впорядкування при відпалі в кисневмісній атмосфері спостерігалось також у [192]. Водень обумовлює відновлення залишкового кисню в атмосфері відпалу і, як наслідок, гальмування процесу впорядкування.

Для забезпечення високих значень коерцитивної сили фактор хімічного впорядкування не є вирішальним. Зменшення ступеня впорядкування після високотемпературних відпалів пов'язано з дифузією золота у фазу $L1_0$ -FePt.

На рис. 3.36, б представлено температурну залежність співвідношення інтенсивностей дифракційних рефлексів (001) та (111) від впорядкованої фази $L1_0$ -FePt після відпалів в двох досліджуваних атмосферах. Відомо, що дане співвідношення є опосередкованою мірою кількості зерен з орієнтацією в напрямку, перпендикулярному до підкладинки. Можна бачити, що дане співвідношення збільшується із ростом температури відпалу – незалежно від досліджуваної атмосфери, що свідчить про збільшення кількості зерен з переважною орієнтацією [001].

Але за температури 873 К різниця в значеннях $I(001)/I(111)$ для різних атмосфер відпалу не є суттєвою. Отже, різницю у значеннях коерцитивної сили за цієї температури не можна пов'язати з формуванням тексттури феромагнітних зерен в плівковому матеріалі.

Роль фактору нанорозмірності при відпалі системи FePt/Au проявляється в тому, що на відміну від масивного стану в тонкоплівковій композиції процеси хімічного впорядкування та орієнтації зерен відбуваються за меншої температури.

3.3.2 Вплив аргон- та водневмісного середовища термічної обробки на дифузійне формування структур, нетипових для масивного стану.

Вплив складу атмосфери термічної обробки проявляється в варіаціях розміру зерен та формуванні при цьому структури, нетипової для масивного стану.

Температурна залежність розміру зерен, розрахованого за стандартною методикою із використанням рівняння Шеррера, представлена на рис. 3.37. Розмір зерен фази $L1_0$ -FePt збільшується від 18 нм до 28 нм зі збільшенням температури відпалу в атмосфері $Ar+H_2$ до 1073 К, що пов'язано з процесами рекристалізації. Це також підтверджується даними атомно-силової мікроскопії (рис. 3.38). При використанні в якості атмосфери відпалу Ar , середній розмір зерен фази $L1_0$ -FePt спочатку збільшується до значення 22 нм, а потім починає зменшуватись. Також розраховано розмір зерен після відпалу за температури 1173 К. Показано, що розмір зерен зменшується і досягає значення 15 нм. Отже, температура 973 К є деяким пороговим значенням, за якого ініціалізується процес дифузійно індукованої міграції границь зерен фази $L1_0$ -FePt (DIGM), який обумовлює зменшення розміру зерен [194, 195].

В результаті формується дрібнодисперсна структура, нетипова для масивного стану.

При відпалі за аналогічних умов плівкового матеріалу FePt без додаткових шарів Au розмір зерен збільшується зі збільшенням температури в обох атмосферах [190]. Тобто ефект зменшення розміру зерен та формування дрібнодисперсної структури пов'язаний із наявністю шарів Au.

Після відпалу за температури 873 К в обох досліджуваних атмосферах розмір зерен впорядкованої фази є майже однаковим. Таким чином, розмір зерен також не є вирішальним фактором різкого збільшення коерцитивної сили при відпалі в атмосфері $\text{Ar}+\text{H}_2$ за температури 873 К.

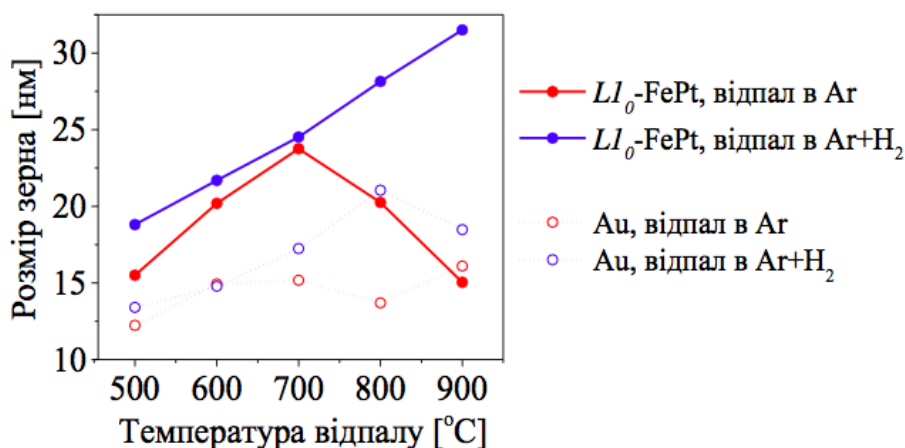


Рисунок 3.37 – Залежність розміру зерен впорядкованої фази $L1_0\text{-FePt}$ від температури відпалу в різних атмосферах

Зображення топології поверхні плівкових матеріалів $[\text{FePt}(15 \text{ нм})/\text{Au}(7,5 \text{ нм})/\text{FePt}(15 \text{ нм})]_{2x}$ після відпалів в атмосферах Ar та $\text{Ar}+\text{H}_2$ в температурному інтервалі 773-1073 К, отримані методом атомно-силової мікроскопії, наведено на рис. 3.38.

Додавання водню до атмосфери термічної обробки сприяє стабілізації шорсткості поверхні досліджених плівкових матеріалів, яка залишається практично незмінною у всьому температурному інтервалі термічної обробки (рис. 3.39).

Шорсткість поверхні складає $\sim 16 \text{ нм}$ та $\sim 2,5 \text{ нм}$ після термічної обробки за температури відпалу 773 К в атмосферах Ar та $\text{Ar}+\text{H}_2$, відповідно. Менше значення поверхневої шорсткості після відпалів в атмосфері $\text{Ar}+\text{H}_2$ пов'язане з проникненням

водню в кристалічну ґратку фази з утворенням твердих розчинів. Твердий розчин має більш високу температуру рекристалізації в порівнянні з чистими металами, що забезпечує стабілізацію розміру зерен фази $L1_0$ -FePt і, як наслідок, шорсткість поверхні. Термічна обробка в атмосфері Ar за температури 1073 К призводить до збільшення шорсткості до ~ 18 нм, що обумовлено окисненням поверхневого шару.

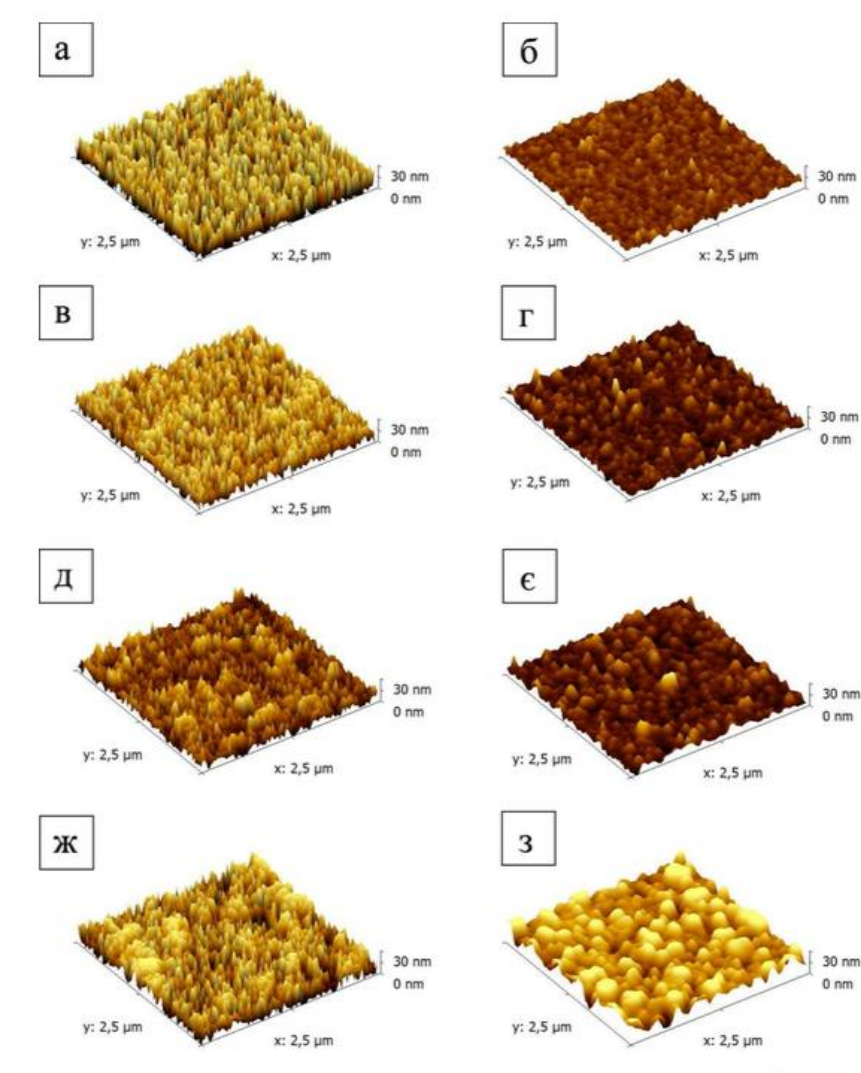


Рисунок 3.38 – Морфологія поверхні нанорозмірної композиції $[\text{FePt}(15 \text{ nm})/\text{Au}(7.5 \text{ nm})/\text{FePt}(15 \text{ nm})]_{2x}$ після відпалу в атмосфері Ar: за температур 773 К (а), 873 К (в), 973 К (д), 1073 К (ж); після відпалу в атмосфері Ar+H₂ за температур 773 К (б), 873 К (г), 973 К (е), 1073 К (з)

Для шарів FePt без додаткових шарів Au спостерігається збільшення поверхневої шорсткості при зростанні температури термічної обробки як в Ar, так і в Ar+H₂ [190]. Можливо, саме наявність золота в границях зерен фази L1₀-FePt додатково впливає на стабілізацію розміру зерен та запобігає збільшенню шорсткості. Як вже зазначалося, шорсткість поверхні плівок при відпалах в атмосфері Ar+H₂ в діапазоні температур 773-973 К залишається незмінною і не перевищує 5 нм, тому цей фактор також можна не враховувати для пояснення значень коерцитивної сили.

Результати розділу (3.3.2) опубліковані в роботі [193].

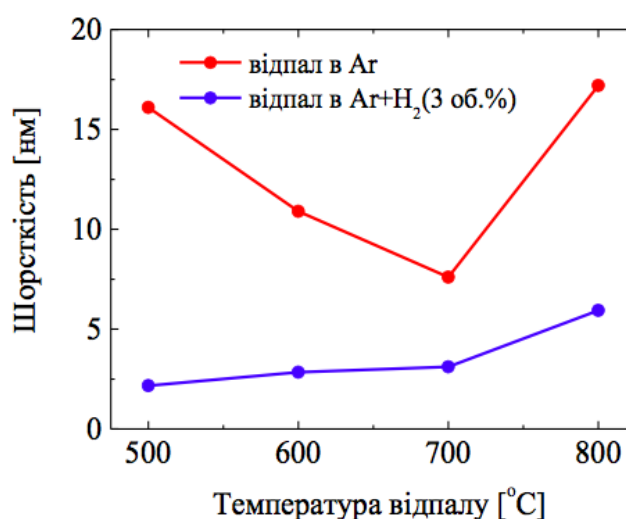


Рисунок 3.39 – Зміна шорсткості поверхні нанорозмірної композиції [FePt(15 нм)/Au(7,5 нм)/FePt(15 нм)]_{2x} з температурою відпалу

3.3.3 Роль додаткових проміжних шарів Au у формуванні структур, нетипових для масивного стану.

Подальші дослідження із визначення впливу додаткового шару ГЦК-металу на формування структурно-фазових неоднорідностей в нан шаруватих композиціях на основі Fe/Pt при відпалі у різних атмосферах проведено для [FePt(15 нм)/Au(7,5 нм)/FePt(15 нм)]_{2x}.

Викладений вище аналіз характеристик структури досліджуваних плівкових матеріалів не пояснює відмінності у значеннях коерцитивної сили після відпалу за температури 873 К у різних атмосферах.

Ані ступень впорядкування, ані орієнтація зерен та їх розмір, ані стан поверхні не мають домінуючого впливу на виявлений ефект відмінності у значеннях коерцитивної сили. Головною причиною суттєво відмінних значень коерцитивної сили може бути саме кількість парамагнітної складової в границях зерен фази $L1_0$ -FePt. Кількість парамагнітної складової буде визначати рівень обмінної взаємодії між феромагнітними зернами фази $L1_0$ -FePt і, як наслідок, коерцитивну силу плівкового матеріалу.

Результати рентгеноструктурного фазового аналізу та розрахунку періодів кристалічної ґратки виявили, що саме після відпалу за температури 873 К спостерігається збільшення параметру ґратки Au. Проникнення водню в кристалічну ґратку Au сприяє утворенню точкових дефектів.

Але, зважаючи на коливальну рухливість атомів водню у ґратці Au, яка є найнижчою серед рухливості атомів водню у ґратці усіх перехідних металів, та значення ентальпії розчинення водню у Fe, Pt, Au (Табл. 3.4), можна очікувати, що водень буде у більшій кількості накопичуватися у фазі $L1_0$ -FePt, ніж в шарі Au.

Оскільки водень сегрегує у найбільш дефектних областях, і перш за все – в границях зерен [197], це приводить до зниження когезії та створення значних напружених станів [198]. Зерногранична дифузія Au у такому полі напружень має розвиватися більш інтенсивно. Як результат, за температури 773 К формується структура, нетипова для масивного стану, з легованими Au границями зерен фази $L1_0$ -FePt.

Таблиця 3.4

Розчинність водню в перехідних металах [196]

Елемент		ΔH° (kcal/mol H)*	$^{**}\Delta S^\circ$ (cal deg ⁻¹ /mole ⁻¹)
Fe- γ	гцк	+5.4	
Pt	гцк	+4.5	
Cu	гцк	+13.1	-8.9
Ag	гцк	+13.6	-12.7
Au	гцк	+6.6	-20.5

* ΔH° – це властивість металу адсорбувати в собі водень;

** ΔS° – коливальна властивість атому водню в ґратці відповідного металу.

Для підтвердження гіпотези щодо особливостей дифузії Au проведений пошаровий елементний аналіз методом мас-спектрометрії вторинних іонів. На рис. 3.40 наведені одержані результати для температури відпалу 1073 К, за якої спостерігається однаковий ступень упорядкування фази $L1_0$ -FePt у різних атмосферах та достатньо інтенсивна дифузія атомів Au для виявлення методом SIMS. Відбувається поверхнева сегрегація атомів золота та їх проникнення у шари FePt. За рахунок поверхневої сегрегації атомів внутрішніх шарів до зовнішньої поверхні формується трикомпонентна рентгеноаморфна фаза $Fe_xPt_yAu_z$, нетипова для масивного стану.

За рахунок створення між шарами феромагнітного сплаву особливих зон – прошарків із суттєво іншими кристало-хімічними та магнітними характеристиками можна:

- при додаванні водню до аргонвмісного середовища в композиціях FePt/Au/FePt можна блокувати механізм дифузійно-індукованої міграції границь зерен фази $L1_0$ -FePt;

- прискорювати дифузійне фазоутворення: при додаванні шару парамагнітного металу ГЦК-Au до феромагнітного сплаву ГЦТ-FePt інтенсифікується формування упорядкованої фази $L1_0$ -FePt; у водневмісній атмосфері інтенсифікується дифузія Au в шар фази $L1_0$;
- утворювати (і стабілізувати) бажану фазу $L1_0$ -FePt та зменшувати її поверхневу шорсткість.

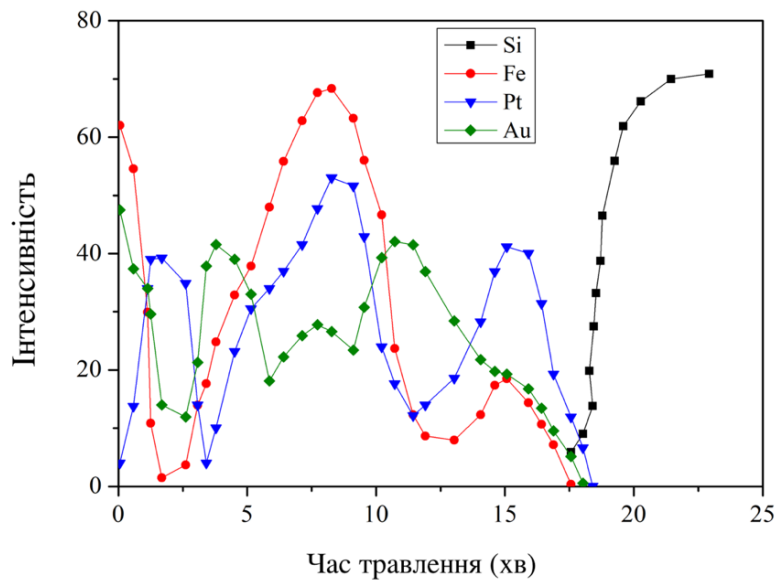


Рисунок 3.40 – Пошаровий розподіл хімічних елементів за товщиною плівкової композиції $[\text{FePt}(15 \text{ нм})/\text{Au}(7,5 \text{ нм})/\text{FePt}(15 \text{ нм})]_{2x}$ після відпалу за температури 1073 К. Інтенсивність сигналів від Au та Pt збільшено у 10 разів.

3.3.4 Магнітні властивості композиції FePt/Au/FePt/SiO₂ для надщільного магнітного запису інформації.

Петлі магнітного гістерезису, побудовані в координатах "напруженість прикладеного магнітного поля – нормований магнітний момент", для плівкових композицій $[\text{FePt}(15\text{нм})/\text{Au}(7,5\text{нм})/\text{FePt}(15\text{нм})]_{2x}$ після відпалів в атмосферах Ar і Ar+H₂ за різних температур представлені на рис. 3.41. Після відпалу за температури

773 К в атмосфері $\text{Ar}+\text{H}_2$ коерцитивна сила досліджуваної плівкової композиції складає 15 кОе, а після відпалу в атмосфері Ar – 11 кОе (рис. 3.41, а).

При збільшенні температури відпалу до 873 К різниця в значеннях коерцитивної сили стає ще більш суттєвою (рис. 3.41, б). Після відпалу в атмосфері Ar коерцитивна сила збільшується до 11,7 кЕ, а після відпалу в суміші $\text{Ar}+\text{H}_2$ – до 21 кОе. Збільшення коерцитивної сили плівок FePt без додаткових парамагнітних шарів зі збільшенням температури термічної обробки пов'язано зі збільшенням кількості та ступеню впорядкування фази $L1_0\text{-FePt}$. Тобто, можливо припустити, що більша коерцитивна сила плівок після відпалу в суміші $\text{Ar}+\text{H}_2$ обумовлена впливом водню на ступень впорядкування фази $L1_0\text{-FePt}$. В той же час, досягнуте значення коерцитивної сили – 21 кОе – опосередковано свідчить про вплив не тільки водню, а і введення додаткових шарів Au .

(Слід зазначити, що за температури відпалу 873 К в атмосфері аргону значення коерцитивної сили порядку 15 кОе одержані [199] для епітаксійних композицій $[\text{FePt} (15 \text{ нм})/\text{Au} (0\text{-}2 \text{ нм})]_{10}$).

Після відпалу в атмосфері Ar за температури 973 К значення коерцитивної сили різко збільшується до 21 кОе, тоді як після термічної обробки за цієї ж температури в атмосфері $\text{Ar}+\text{H}_2$ воно становить 23 кОе. Таким чином, найбільша відмінність в значеннях коерцитивної сили при використанні двох досліджуваних атмосфер (рис. 3.41, г) спостерігається після відпалу при температурі 873 К.

Коерцитивна сила досліджених плівкових матеріалів залежить не тільки від ступеня хімічного впорядкування фази $L1_0\text{-FePt}$, але і від ряду інших факторів, серед яких – розмір зерен, кількість парамагнітної складової в границях зерен, яка визначається

швидкістю розвитку дифузійних процесів, та впливом на них атмосфери відпалу [200].

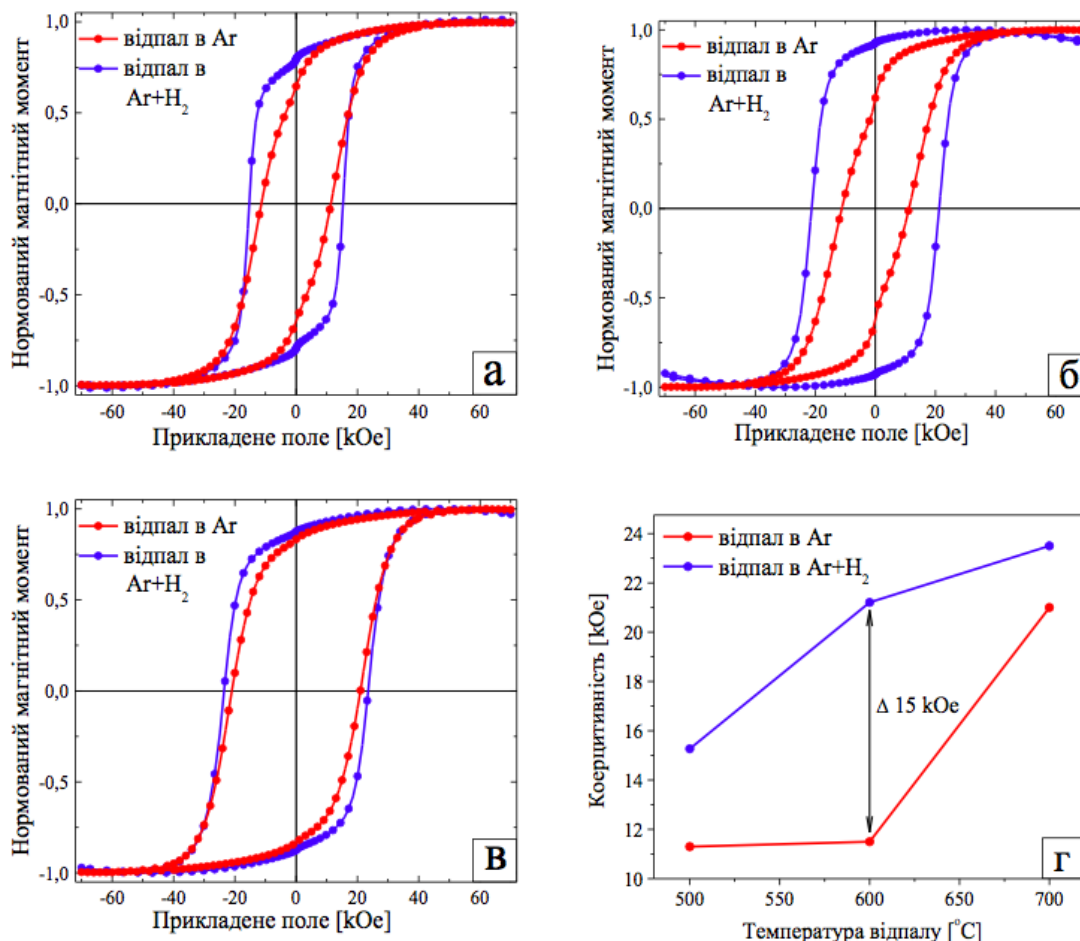


Рисунок 3.41 – Криві намагнічування нанорозмірної композиції $[\text{FePt}(15 \text{ nm})/\text{Au}(7,5 \text{ nm})/\text{FePt}(15 \text{ nm})]_{2x}$ після відпалу в різних атмосферах за температур 773 К (а), 873 К (б), 973 К (в); температурна залежність коерцитивної сили (г)

Так, коерцитивна сила H_c суттєво збільшується при додаванні водню до нейтральної атмосфери термічної обробки плівкових матеріалів на основі феромагнітного сплаву FePt в інтервалі температур 773-973 К. Найбільше значення $H_c = 21 \text{ kOe}$ досягається при обробці в суміші Ar+H₂ за температури 873 К.

3.3.5 Модельні уявлення про процеси дифузійних перетворень в різних атмосферах та роль дифузійно-індукованої міграції границь зерен фази $L1_0$ -FePt.

Схематично процеси насичення границь зерен фази $L1_0$ -FePt атомами Au, що сприяють утворенню парамагнітної зерно границьної сітки у феромагнітній матриці та збільшенню коерцитивної сили, представлено на рис. 3.42. В схемі враховано явище дифузійно-індукованої міграції зерен (для випадку термічної обробки в атмосфері Ar).

Процес дифузії Au при відпалах в обох досліджуваних атмосферах умовно поділено на 2 стадії: I – відпал за температури 873 К (рис. 3.42, а, б) та II – за температур вищих 973 К (рис. 3.42, в, г).

При відпалі в атмосфері $\text{Ar}+\text{H}_2$ за температури 873 К спостерігається абсорбція водню фазами $L1_0$ -FePt та Au (рис. 3.42, б). Водень створює механічні напруження, що пришвидшує перебіг процесу зернограницьної дифузії Au та сприяє частковому насиченню міжзеренного простору фази $L1_0$ -FePt атомами Au.

При відпалі в атмосфері Ar (рис. 3.42, а) аналогічний ефект не спостерігається.

При підвищенні температури відпалу в атмосфері $\text{Ar}+\text{H}_2$ до 973 К і вище (рис. 3.42, г) процес зернограницьної дифузії Au інтенсифікується, і атоми Au більшою мірою заповнюють міжзеренний простір фази $L1_0$ -FePt, коерцитивна сила зростає до 21 kOe.

При відпалі в атмосфері Ar за температур 973 К і вище (рис. 3.42, в) зернограницьна дифузія Au прискорюється за

рахунок впливу температурного фактору і, як результат, міжзеренний простір фази $L1_0$ -FePt заповнюється в однаковій мірі при термічній обробці в обох досліджуваних атмосферах (значення коерцитивної сили в двох випадках – зближуються). За температури вище 973 К в атмосфері Ar спостерігається явище дифузійно-індукованої міграції зерен.

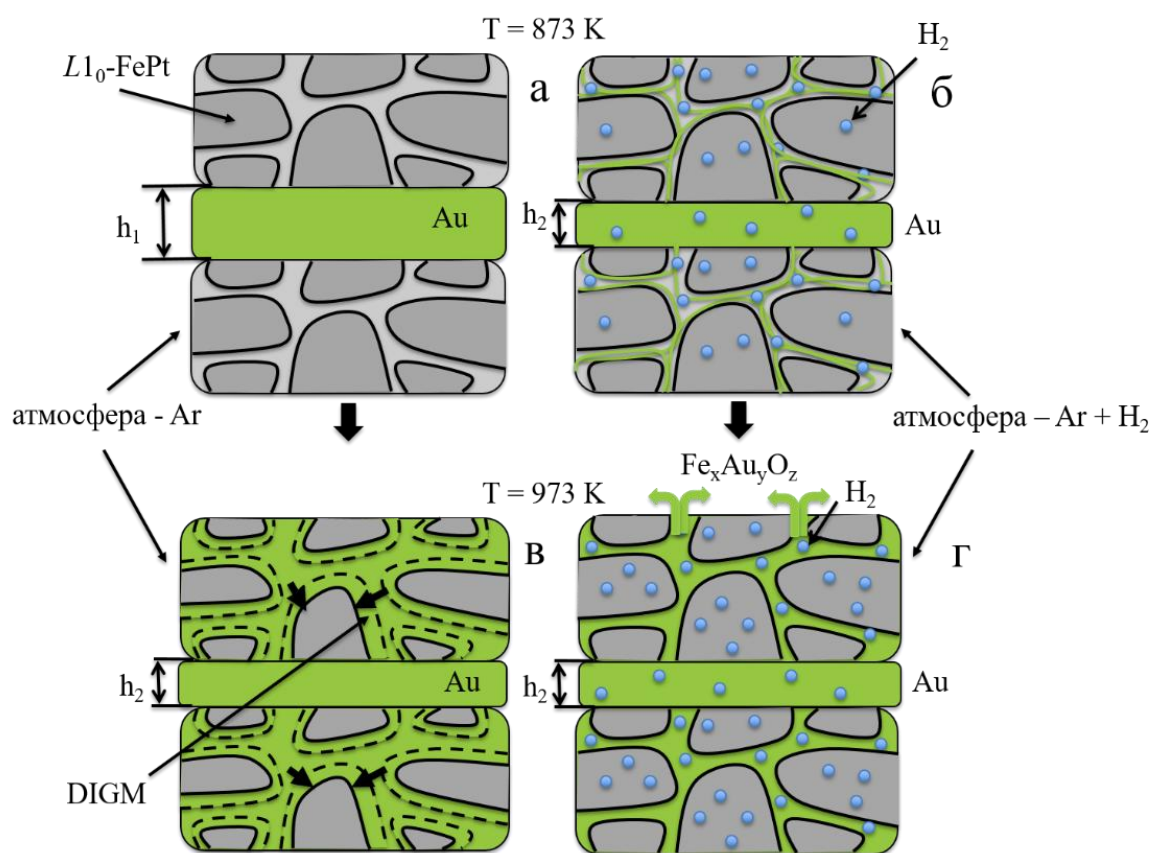


Рисунок 3.42 – Багатостадійна модель дифузії в системі $[FePt(15 \text{ nm})/Au(7.5 \text{ nm})/FePt(15 \text{ nm})]_{2x}$. Для наочності показано один шар Au, товщина якого до відпалу – h_1 , після відпалу – h_2

Таким чином, додавання водню до атмосфери термічної обробки дозволяє досягти високого значення коерцитивної сили порядку 21 kOe за температури 873 К, що на 373 К нижче, ніж при відпалі в чистому Ar. Виявлений ефект пов'язується із дифузією

атомів Au за зернограничним механізмом у феромагнітну фазу $L1_0$ -FePt і формуванням парамагнітної міжзеренної сітки.

Інтенсифікація дифузійних процесів при обробці в атмосфері, що містить водень, обумовлена додатковим впливом механічних напружень. В атмосфері Ar відбувається дифузійно-індукована міграція границь зерен фази $L1_0$ -FePt, насичених Au, із наступним зменшенням розміру зерен цієї фази і – як результат – формуванням дрібнодисперсної структури. Додавання водню перешкоджає руху границь зерен, розмір зерен збільшується з температурою.

При цьому вперше на досліджених композиціях встановлено таку сукупність домінуючих механізмів дифузії:

- дифузію границями зерен (Au – в шарі фази $L1_0$ -FePt);
- вихід атомів компонентів внутрішніх шарів на зовнішню поверхню із утворенням фаз дифундуючих компонентів ($Fe_xPt_yAu_z$);
- насичення границь зерен шару FePt дифундуючими елементом Au;
- об'ємну дифузію із границь в об'єм зерен;
- дифузійно-індуковану міграцію границь зерен із формуванням структур в об'ємі, нетипових для масивного стану.

3.4 СИСТЕМИ Ni/Cu/Cr ТА Ni/Cu/V: особливості структурно-фазових перетворень в приповерхневих шарах в композиціях Ni/Cu/V та Ni/Cu/Cr при йонних впливах

3.4.1 Роль фактору нанорозмірності в формуванні структур при йонній обробці нан шаруватості композиції Ni/Cu/Cr.

За даними синхротронних досліджень системи Ni/Cu/Cr(V) (рис. 3.43, а, б): зміни періоду кристалічної ґратки Ni та фазового складу не спостерігається, фіксується тільки зменшення розміру ОКР (це проявляється в розширенні дифракційних рефлексів після йонної обробки). Тобто, так, як і для термічного впливу, у даному разі дифузія Cu та Cr до зовнішньої поверхні відбувається границями зерен шару Ni.

Формування в приповерхневих шарах рентгеноаморфних трикомпонентних фаз $Ni_xCu_yCr_z$ складної стехіометрії є нетиповим для масивного стану.

Роль фактору нанорозмірності проявляється у дифузійно-індукованій міграції границь зерен (DIGM) (електронно-мікроскопічними дослідженнями підтверджується атипова зміна розміру зерен в плівкових матеріалах – компонентах Ni/Cu/Cr під впливом йонно-плазмової обробки). В результаті міграції границь зерен за таких впливів та зменшення розміру зерен утворюється дрібно-дисперсна структура, нетипова для масивного стану. У вихідному стані середній розмір зерен Ni складає приблизно 50-80 нм, а після йонної обробки – менше 40 нм (рис. 3.44). Одержані результати добре узгоджуються із розрахованими значеннями ОКР.

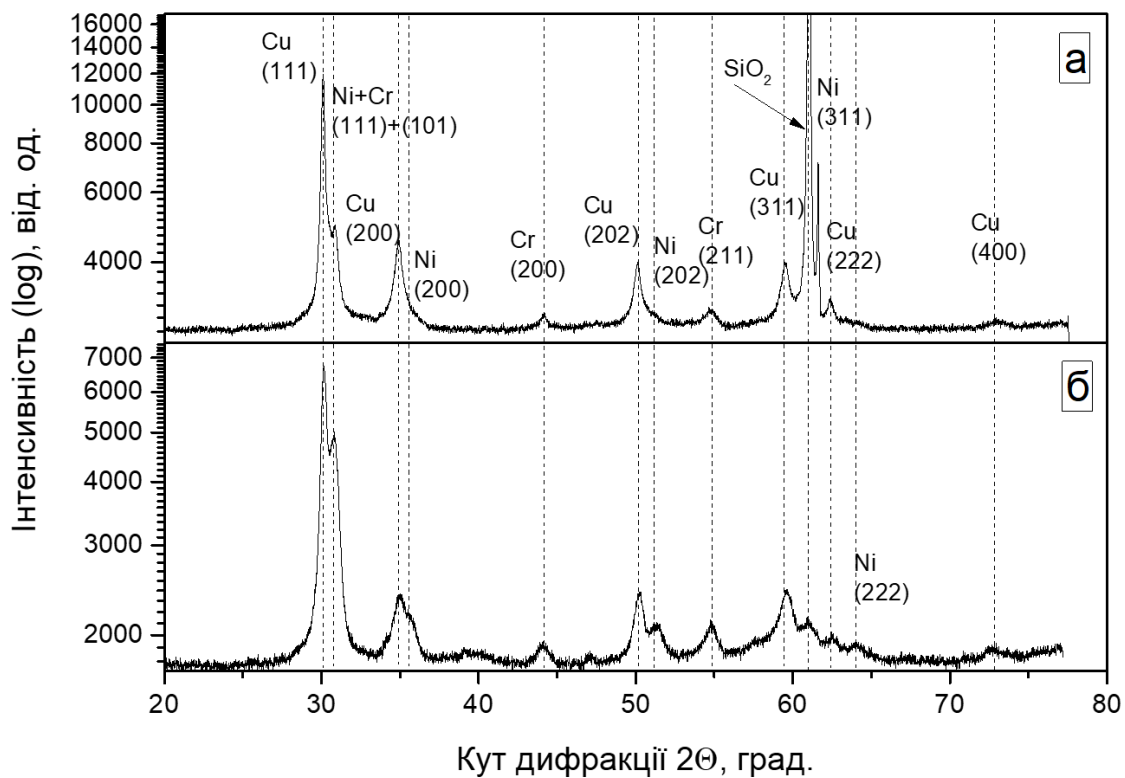


Рисунок 3.43 – Дифрактограми, одержані за допомогою 2D-детектору, для системи Ni/Cu/Cr у вихідному стані (а) та після йонно-плазмової обробки (б)

3.4.2 Формування структур при йонно-стимульованій поверхневій сегрегації атомів нижніх шарів.

На рис. 3.44 представлені результати мас-спектрометрії вторинних йонів плівкових матеріалів системи Cu/Ni/Cr до та після йонно-плазмової обробки різної тривалості. Вісь x – це час йонного розпорошення зразка до підкладинки у хвилинах, який є пропорційним товщині. Вісь y – інтенсивність струму вторинних йонів основних елементів (міді, хрому, нікелю, домішок – вуглецю та кисню).

Серед методичних особливостей даного метода послойного хімічного аналізу слід назвати наступні. Характер розподілу атомів кисню за товщиною зразка дозволяє аналізувати процеси окиснення, оскільки особливістю методу МСВІ є висока чутливість до

хімічного зв'язку [202]. Саме тому при утворенні оксидної фази певного елементу інтенсивність його вторинно-йонної емісії (ВІЕ) стрімко збільшується. Наприклад, оскільки ситал (що використовувався авторами монографії в багатьох експериментальних дослідженнях) є сумішшю оксидів кремнію, титану та алюмінію і містить значну кількість кисню, це суттєво підвищує вірогідність йонізації розпилених атомів хрому. Тому як у вихідному стані, так і після усіх обробок спостерігається синхронне збільшення інтенсивностей сигналу для хрому та кисню біля підкладинки. Якщо мідь і нікель досягають підкладинки, то інтенсивність ВІЕ від цих елементів також збільшується у цій області. Аналогічні сплески інтенсивності спостерігаються у приповерхневих шарах для міді та нікелю у вихідному стані композиції (рис. 3.44, а).

Слід відмітити, що досліджувана система є квазітришаровою (в процесі осадження металевих шарів має місце конденсаційно-стимульована дифузія). Атоми міді дифундують у плівку нікелю та накопичуються на зовнішній поверхні із подальшим окисненням. Атоми нікелю також дифундують у плівку міді, взаємна дифузія міді та хрому відбувається в області границі розділу шарів.

Плазмова обробка в атмосфері Ar^+ впродовж 1200 с призводить до йонно-стимульованого синтезу на зовнішній поверхні додаткового шару за рахунок полімеризації вуглецьвміщуючих фрагментів. Утворення пасивуючих полімерних плівок є добре відомим для випадку опромінення металевих поверхонь йонами високих енергій (наприклад, подібний ефект виявлений [203] в шарах міді товщиною до 12 мкм при опроміненні йонами Ar^+ з енергією $E = 40\text{-}135 \text{ кеВ}$).

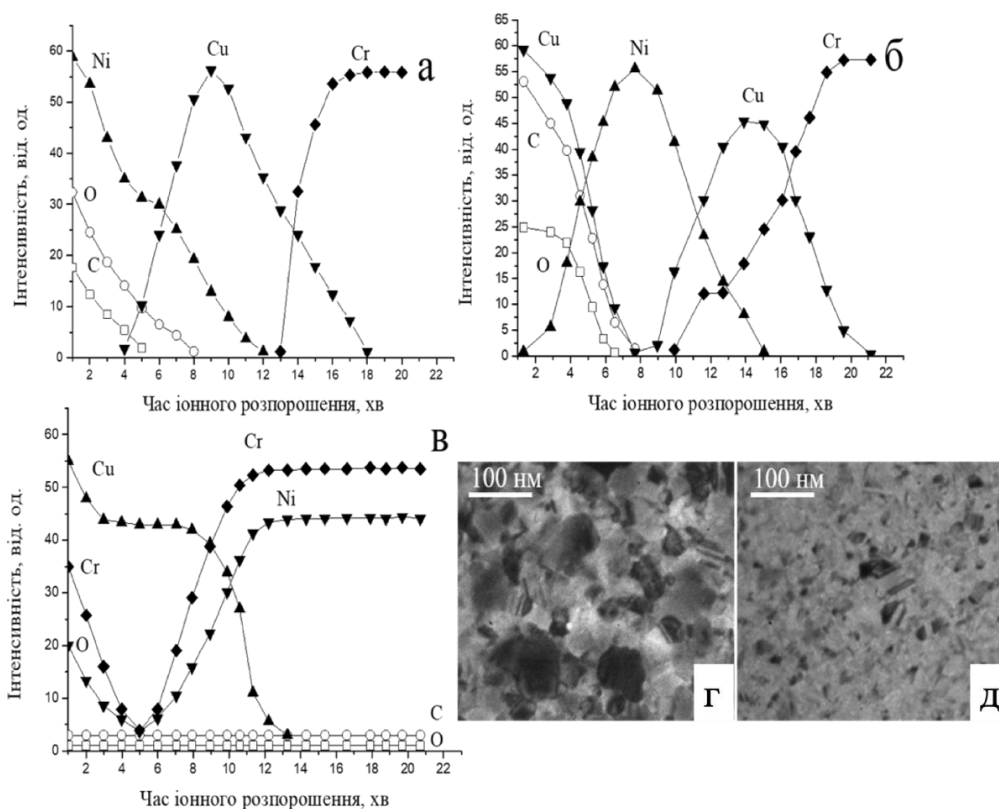


Рисунок 3.44 – Розподіл компонентів по товщині системи Ni/Cu/Cr у початковому стані (а), після йонно-плазмової обробки впродовж 3600 с (б) та 7200 с (в): Cu (-▼-), Ni (-▲-), C (-■-), Cr (-◆-), O (-●-); мікроструктура до (г) та після йонно-плазмової обробки плівкової композиції Ni/Cu/Cr (д)

Дослідження елементного складу приповерхневих шарів свідчать про збільшення в них вмісту вуглецю у 6 разів та кисню у 3 рази порівняно із вихідним станом. Відбувається також насичення киснем плівкового матеріалу по всій товщині. Має місце інтенсивна взаємна дифузія атомів міді та нікелю з формуванням шару твердого розчину Ni-Cu та накопичення атомів Cr на границі розділу з цим шаром твердого розчину.

При плазмових методах обробки суттєву роль відіграє також ефект реосадження розпиленних атомів, який може призвести до

зменшення від 2 до 10 разів ефективної швидкості розпорошення поверхні мішені. Коефіцієнт реосадження визначається як відношення розпилених атомів, які повернулися на поверхню, до їх загальної кількості. Тому наявність атомів міді та нікелю у нарощеному шарі обумовлюється також проявом ефекту реосадження.

При збільшенні часу обробки до 3600 с (рис. 3.44, б) коефіцієнт реосадження розпиленних атомів зменшується і, як наслідок, ефективна швидкість розпилення плівки стає більш високою. У цьому випадку інтенсифікується процес поверхневої сегрегації атомів Cu.

Відомо, що йонно-плазмова обробка масивних металевих матеріалів призводить до перерозподілу початкових концентрацій матричних елементів в приповерхневих шарах [204].

Вважається, що цей ефект пов'язаний з виникненням потоків дефектів, які виникають в приповерхневій області матеріала за рахунок взаємодії з енергетичними частинками плазми, і у подальшому дифундують в об'єм. Наявність направленого в глибину матеріалу потоку дефектів спричиняє зустрічний потік атомів глибинних шарів (у даному випадку – Cu) до зовнішньої поверхні. Такий механізм перерозподілу компонентів за умов радіаційної дії – це зворотній ефект Кіркендала [205].

За таким механізмом на поверхні системи Ni-Cu-Cr формується тонкий шар міді, яка знаходиться в окисненому стані. За оцінками, товщина цього шару складає близько 5 нм. Наступним є прошарок збагачений нікелем, після якого спостерігається область твердого розчину мідь-нікель. Для цього випадку більш помітною стає дифузія атомів міді та нікелю у шар хрому – в напрямку до підкладки у приповерхневому шарі спостерігається наявність значної кількості домішкових атомів кисню та вуглецю.

Найбільш цікавий результат, одержаний після обробки плівкового матеріалу впродовж 7200 с (рис. 3.44, в). На поверхні накопичуються атомів міді і відбувається сегрегація атомів хрому. При цьому у приповерхневій області формується прошарок міді, за яким (в глибину, аж до підкладинки) спостерігається область повної гомогенізації усіх трьох компонентів. Підтверджена результатами синхротронних досліджень зерногранична дифузія призводить до формування нетипової для масивного стану структури – границь зерен верхнього шару, легованих атомами матеріалів нижніх шарів.

Ще один ефект, на який слід звернути увагу, – це незначна кількість кисню та вуглецю по товщині плівки після йонно-плазмової обробки впродовж 7200 с (рис. 3.45, в). Інтенсивність сигналу ВІЕ від кисню та вуглецю на поверхні приблизно дорівнює інтенсивності сигналу цих домішок в об'ємі матеріалу. Подібний ефект зазначається у роботі [206]. За допомогою методу рентгенівської фотоелектронної спектроскопії автори встановили зміни у відносній концентрації атомів кисню та значне збіднення вуглецем після витримки у плазмі шарів діелектричних матеріалів.

Таким чином, сплески інтенсивності струму вторинних йонів основних компонентів на зовнішній поверхні плівкової композиції зумовлені саме їх сегрегацією, а не окисненням. Формування такої хімічно пасивної структури обумовлене змінами стану при поверхневих шарів йонно-опромінених металів, в результаті чого змінюються умови взаємодії кисню з поверхневими атомами. Імплантація йонів аргону запобігає сорбції інших домішок з залишкової атмосфери вакуумної камери в процесі обробки та забезпечує гальмування реакції окиснення [207, 208].

Послідовна сегрегація атомів Cu та Cr на зовнішній поверхні системи Ni-Cu-Cr спостерігається при термічній обробці [209], а також при лазерному опроміненні [210].

3.4.3 Особливості мікрорельєфу зовнішньої поверхні в результаті йонного впливу.

Результати дослідження морфології поверхні йонно-опроміненних зразків методом растрової електронної мікроскопії наведено на рис. 3.45.

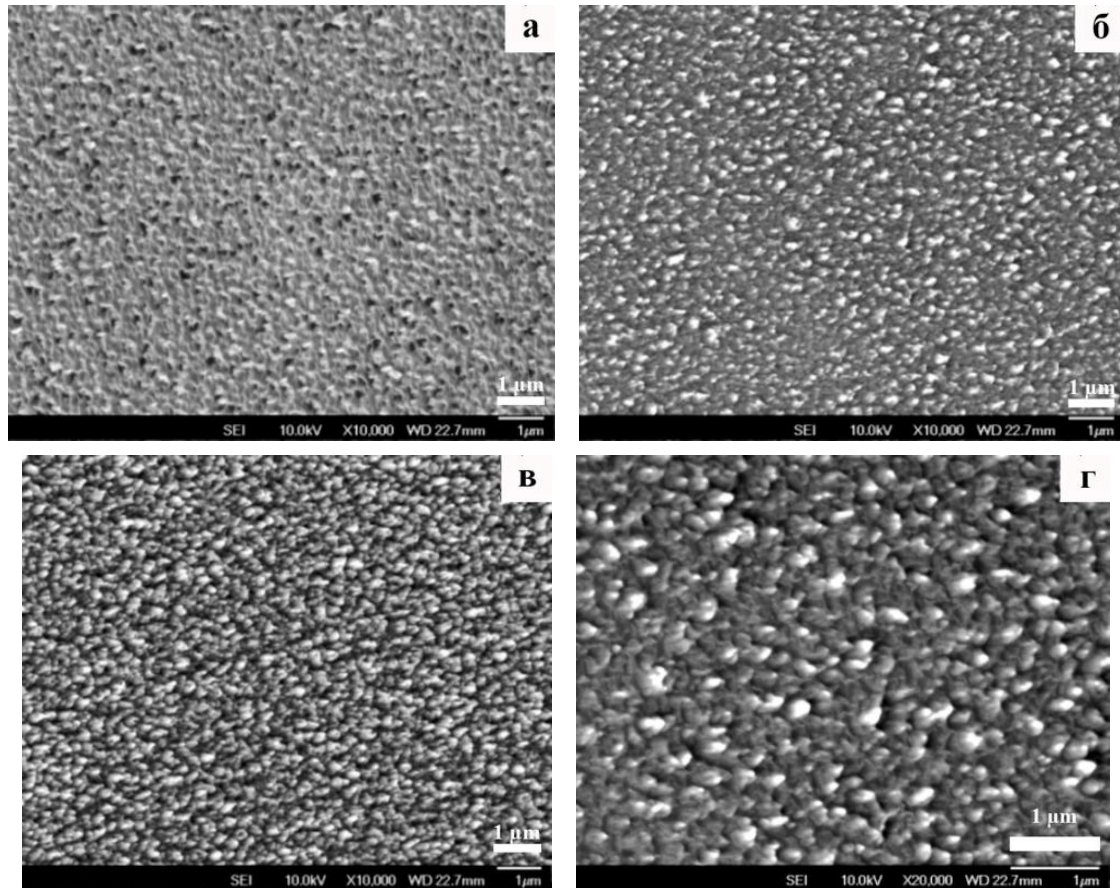


Рисунок 3.45 – Мікроструктура поверхні системи Ni-Cu-Cr після йонно-плазмової обробки впродовж 1200 с (а), 3600 с (б) та 7200 с (в, г)

Відомо, що бомбардування поверхні твердого тіла йонними пучками призводить до суттєвих змін: до утворення на поверхні конусів, пірамід, ям, терас, сходинок, та інших елементів мікрорельєфу [211]. Це – результат залежності параметрів йонного бомбардування матеріалу від напрямку кристалографічної орієнтації

його приповерхневих зерен, від наявності включень або домішкових атомів, областей з концентраційною неоднорідністю, що затруднено розпилюються. В результаті неоднорідного розпилення на зовнішній поверхні формуються виступи (рис. 3.45, а), які в подальшому трансформуються у конуси та клиновидні хребти (рис. 3.45, б). На формування особливостей мікрорельєфу впливають генерація та накопичення радіаційних дефектів, при щільність таких структурних недосконалостей зростає із збільшенням часу обробки (рис. 3.45, в, г).

За дослідженнями такого роду йдуть розробки нових способів йонно-плазмового керування хімічною активністю поверхні металевих шарів із наперед заданою шорсткістю, що використовуються для мікро- і нанoeлектронних пристроїв, а також для захисту їх від корозії.

3.4.4 Поверхнева релаксація шару Ni в композиції Ni/Cu/Cr/SiO₂ як перспективного матеріалу для новітніх каталізаторів на її основі.

Для більш детального аналізу приповерхневої області нанорозмірних плівкових матеріалів та визначення рушійних сил масоперенесення застосовано плазмонну спектроскопію.

З'ясовано, що за умов йонного опромінення відбувається структурна релаксація кристалічної ґратки Ni типу "розширення" ($\Delta d/d = +0,17 \div 0,47$) та висхідна дифузія атомів Cu та Cr у полі механічних напружень (> 100 ГПа).

Характеристичні втрати електронів вимірювалися в інтервалі енергій пучка первинних електронів E_0 від 50 еВ до 600 еВ. Спектри характеристичних втрат склалися з піків, які інтерпретувалися як відповідні поверхневим і об'ємним плазмонам,

міжзонним переходам і йонізаційним втратам. Відповідно до мети досліджень авторів монографії були виміряні енергії поверхневих E_s і об'ємних E_b плазмонів в залежності від енергії первинних електронів E_0 ([213, 214]).

Схема типового спектру плазмових втрат приведена на рис. 3.46. У табл. 3.5 наведені усереднені по енергіях значення E_s і E_b , як для вихідного стану, так і після експозиції досліджуваного матеріалу в кисні, йонного бомбардування з різними дозами і експозиціями в кисні після йонної обробки з дозою D2. За умов використаного діапазону енергій первинних електронів товщина досліджуваного шару складала 1,0-1,5 нм [215].

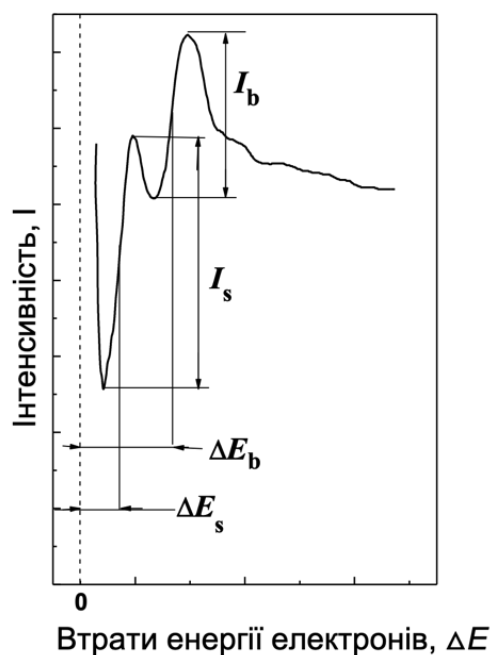


Рисунок 3.46 – Схема вимірювання енергії та інтенсивності поверхневих (E_s) і об'ємних (E_b) плазмонів.

В рамках моделі газу вільних електронів енергія поверхневого плазмона E_s пов'язана з енергією об'ємного плазмона E_b наступним співвідношенням [216]:

$$E_s = E_b / \sqrt{1 + \varepsilon}, \quad (3.1)$$

де ε – діелектрична постійна. Для системи «метал-вакуум» приймається, що $\varepsilon = 1$. Тоді зазначене співвідношення (1) набуває такого вигляду:

$$E_s = E_b / \sqrt{2} \text{ або } E_b/E_s = 1,4. \quad (3.2)$$

У табл. 3.6 приведені експериментальні значення відношення E_b/E_s для різних станів досліджених матеріалів.

Таблиця 3.5

**Усереднені значення енергії поверхневих (E_s)
і об'ємних (E_b) плазмонів.**

Наношаруваті плівкові матеріали	Тип плазмонів	Вплив і енергія плазмонів, eV				
		Вихідний стан	O ₂	Ar ⁺ (D1)	Ar ⁺ (D2)	Ar ⁺ (D2)+O ₂
Ni/Cu/Cr	E_s	9,0	9,0	8,0	7,5	9,0
	E_b	24,0	22,5	22,0	22,0	22,5
Ni/Cu/V	E_s	8,9	9,0	9,0	8,0	9,0
	E_b	22,9	22,5	20,5	17,5	22,0
V	E_s	11,1	8,5	12,0	10,0	10,5
	E_b	22,3	21,5	21,5	19,0	22,5

Як видно, отримані більш високі значення E_b/E_s в порівнянні з теоретичною величиною – як для вихідного стану, так і після різних впливів. З даної таблиці випливає також, що найбільш близькі до теорії значення E_b/E_s спостерігаються для плівкового матеріалу V після опромінення йонами Ar⁺ з дозами D1 і D2 – 1,8 і 1,9, відповідно.

Скоріш за все, йонна обробка в даному випадку істотно покращує фізико-хімічний стан поверхні зразка, що в свою чергу, збільшує енергію поверхневих плазмонів із зростанням енергії об'ємних плазмонів (табл. 3.5).

Таблиця 3.6

Відношення між енергіями поверхневих (E_s) і об'ємних (E_b) плазмонів

Наноструктуровані плівкові матеріали	E_b/E_s , eV				
	Вихідний стан	O ₂	Ar ⁺ (D1)	Ar ⁺ (D2)	Ar ⁺ (D2)+O ₂
Ni/Cu/Cr	2,7	2,5	2,7	2,9	2,5
Ni/Cu/V	2,6	2,5	2,3	2,2	2,4
V	2,0	2,5	1,8	1,9	2,1

Відмінність експериментальних даних від теорії вільного електронного газу, що неодноразово спостерігалася для великої кількості масивних зразків перехідних металів, може бути викликана декількома причинами: участю не всіх валентних електронів в колективних коливаннях; впливом на енергію плазмонів міжзонних переходів; особливостями локальної межі області розділу метал-вакуум, реальним фізико-хімічним станом поверхні металевих плівкових матеріалів [217, 218].

Із даних про енергію плазмових коливань можна визначити концентрацію валентних електронів, що реально беруть участь у колективних коливаннях. В рамках моделі однорідної, ізотропної і нескінченної плазми енергія об'ємних плазмонів визначається співвідношенням [216]:

$$E_b = \hbar \omega_b = \hbar \sqrt{\frac{e^2 n}{m \epsilon_0}}, \quad (3.3)$$

де $\hbar$ – постійна Планка; e – заряд електрона; m – маса електрона; ϵ_0 – електрична постійна; n – концентрація електронів провідності в 1 см³.

За допомогою даного рівняння можна розрахувати і концентрацію валентних електронів n на атом (ел./ат.). Результати таких розрахунків наведені в табл. 3.7.

Якщо припустити, що в плазмових коливаннях беруть участь всі електрони валентної зони чистого Ni (електронна конфігурація $[\text{Ar}] - 3d^8 4s^2$), то згідно з рівнянням (3) – $E_b = 35,5$ еВ. Відповідно до електронної конфігурації атома ванадію $[\text{Ar}] 3d^3 4s^2 - E_b = 22,1$ еВ. Ця величина практично збігається з експериментальним значенням (табл. 3.5). Отже, у випадку з ванадієм в колективних коливаннях бере участь максимальна кількість валентних електронів. Як видно з табл. 3.5, піки об'ємних плазмонів, які спостерігаються в спектрі Ni, локалізовані за менших значень енергії втрат, ніж це випливає з моделі однорідної, ізотропної плазми сукупності *s*- і *d*-електронів.

Таблиця 3.7

Теоретичні значення концентрації електронів провідності

Наношаруваті плівкові матеріали	Тип плазмонів	Концентрація електронів, ел./ат.				
		Вихідний стан	O ₂	Ar ⁺ (D1)	Ar ⁺ (D2)	Ar ⁺ (D2)+O ₂
Ni/Cu/Cr	E_s	0,6	0,6	0,5	0,4	0,6
	E_b	4,5	4,0	3,8	3,8	4,0
Ni/Cu/V	E_s	0,6	0,6	0,6	0,5	0,6
	E_b	4,2	3,8	3,3	2,4	4,0
V	E_s	1,2	0,7	1,4	1,0	1,1
	E_b	4,9	4,6	4,6	3,6	5,0

Зсув експериментального значення енергії об'ємного плазмона в сторону менших енергій в порівнянні з розрахунковою величиною можна пояснити особливостями взаємодії колективізованих електронів, яка здійснюється за рахунок міжзонних переходів. Відповідно, концентрація валентних електронів, що беруть участь в колективних коливаннях, істотно менша в порівнянні з максимальною концентрацією для Ni, що дорівнює 10-ти електронам (табл. 3.7).

Найбільш суттєво концентрація таких електронів зменшується для поверхні, що може бути пов'язано з особливостями поверхневої реконструкції та релаксації, а також присутністю дефектів структури і залишкових оксидів. Після йонного бомбардування концентрація електронів помітно зменшується (табл. 3.8), ймовірно, через формування радіаційних дефектів вакансійного типу і релаксації кристалічної ґратки (див. нижче). Після експозиції в кисні концентрація електронів не зазнає істотних змін. Можливо, за даного тиску кисню не відбуваються зміни фізико-хімічного стану поверхні досліджених плівок в порівнянні з вихідною поверхнею.

У разі йонного бомбардування, найбільш ймовірно, що спостережувана в експерименті зміна щільності електронів провідності, пов'язана зі зменшенням енергії плазмонів, що в свою чергу обумовлюється статичною релаксацією міжплощинних відстаней.

Як відомо, за умов йонного впливу в приповерхневій області виникають точкові дефекти різних типів: вакансії, міжвузельні атоми та впроваджені атоми аргону рис. 3.47. Зазначені дефекти можуть призводити до релаксації міжплощинних відстаней в опромінену матеріалі до 10 атомних шарів [219, 220]. Мірою такої релаксації може слугувати величина відносної зміни міжплощинних відстаней $\Delta d/d$.

Грунтуючись на принципах, викладених в [221], можна представити зміну міжплощинної відстані $\Delta d/d$ як:

$$\frac{\Delta d}{d} = 2 \frac{\Delta E}{E_b}, \quad (3.4)$$

де ΔE – зсув енергії плазмонів в результаті йонного впливу; E_b – усереднена енергія об'ємного плазмона.

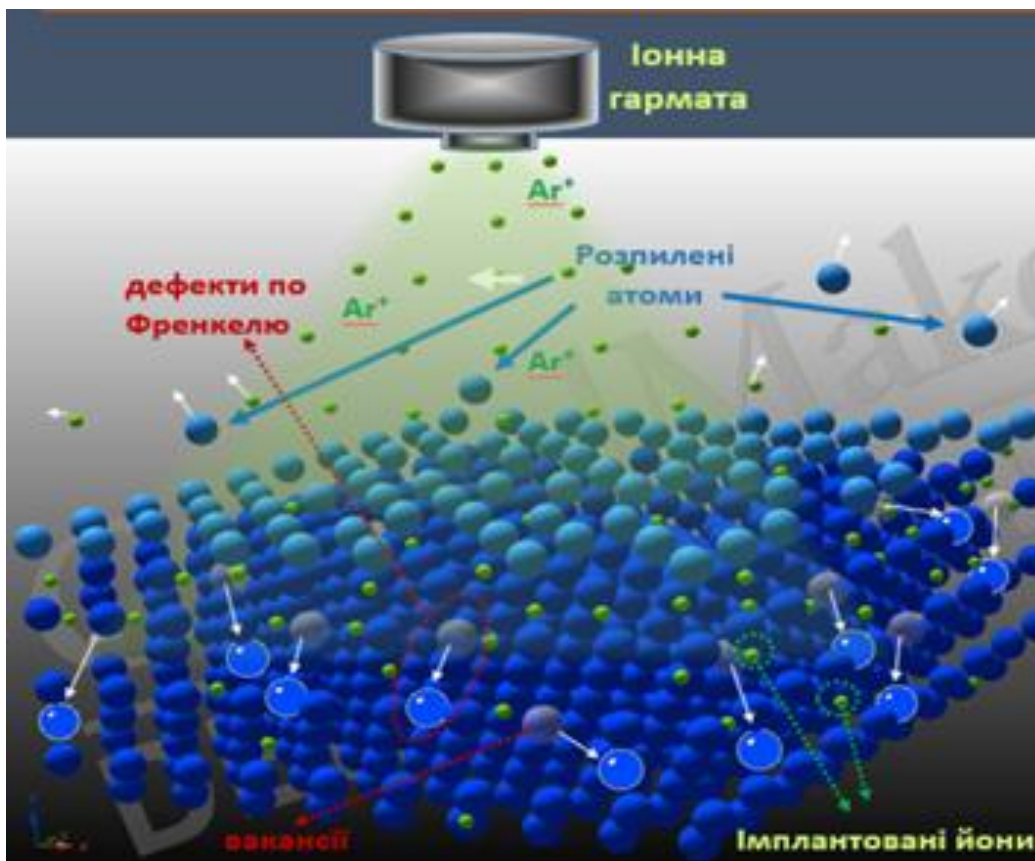


Рисунок 3.47 – Формування точкових дефектів в приповерхневій області тонкоплівкового матеріалу Ni/Cu/Cr

Результати розрахунку $\Delta d/d$ за формулою (6) наведені в табл. 3.8. Як видно з даної таблиці, у всіх випадках, крім ванадію, спостерігається статична релаксація типу «розширення». Таким чином, при йонному впливі внаслідок розширення йонного остову щільність електронів провідності зменшується, що і призводить до зменшення енергії плазмона.

Таким чином, зі збільшенням дози опромінення значення $\Delta d/d$ не змінюється в системі [Ni/Cu/Cr], збільшується у ~ 2 рази в системі [Ni/Cu/V] і в ~ 4 рази – у плівках [V]. Витримка в кисні до та після йонного бомбардування зменшує прояв ефекту поверхневої релаксації, зокрема, – в системі [Ni/Cu/V] значення $\Delta d/d$ зменшується у ~ 6 разів.

Заміна нижнього шару хрому в шаруватій плівковій композиції Ni/Cu/Cr шаром ванадію чинить вплив на результати кількісного аналізу спектрів плазмонів верхнього шару нікелю. Це обумовлює необхідність врахування дальнодіючих впливів шарів перехідних металів, які наносяться на підкладинку, наприклад, – для покращення адгезії (зазвичай це Cr або V), при інтерпретації результатів плазмонної спектроскопії поверхні нанорозмірних плівок.

Таблиця 3.8

Розраховані значення відносної зміни міжплощинної відстані

Нан шаруваті плівкові матеріали	Вихідний стан		Ar ⁺ (D1)		Ar ⁺ (D2)	
	E_b , eV	$\Delta d/d$	E_b , eV	$\Delta d/d$	E_b , eV	$\Delta d/d$
[Ni/Cu/Cr]	24,0	0	22,0	+0,17	22,0	+0,17
[Ni/Cu/V]	22,9	0	20,5	+0,21	17,5	+0,47
[V]	22,3	0	21,5	+0,07	19,0	+0,30
[Ni/Cu/Cr]	22,5	+0,13	22,5	+0,13	[Ni/Cu/Cr]	22,5
[Ni/Cu/V]	22,0	+0,08	22,0	+0,08	[Ni/Cu/V]	22,0
[V]	21,5	-0,07	22,5	-0,02	[V]	21,5

Таким чином, проведено аналіз спектрів плазмонних втрат енергії первинних електронів в діапазоні 50-600 eV для поверхні моно- та нан шаруватих плівкових матеріалів із шарами перехідних металів – Ni(25 нм)/Cu(25 нм)/Cr(25 нм); Ni(25 нм)/Cu(25 нм)/V(25 нм) та V(25 нм), підданих бомбардуванню низькоенергетичними йонами Ar⁺ з подальшою витримкою в атмосфері атомарно чистого кисню.

Спостережувані в спектрі Ni піки поверхневих і об'ємних плазмонів локалізовані за менших значень енергій втрат, ніж це

впливає з моделі однорідної, ізотропної плазми сукупності s - і d -електронів згідно до класичної теорії колективних збуджень в твердому тілі. Концентрація електронів провідності при цьому істотно знижується. У разі V в колективних коливаннях бере участь максимальна кількість валентних електронів. Найбільш суттєво концентрація таких електронів зменшується для поверхні, що може бути пов'язано з особливостями будови поверхневих шарів.

Після витримки в кисні вихідного матеріалу значення E_s для нікелю в системах [Ni/Cu/Cr] та [Ni/Cu/V] не змінюється, а для [V] – зменшується в 1,7 разів, при цьому E_b для всіх плівок зменшується несуттєво.

Після йонного бомбардування концентрація електронів провідності помітно зменшується, ймовірно, через формування радіаційних дефектів і релаксації кристалічної решітки типу «розширення» у випадку Ni, а для V – типу «стиснення». Найбільш суттєво зменшується значення E_b у системі [Ni/Cu/V] – в 1,75 разів.

Витримка в кисні після йонного бомбардування нівелює зазначені зміни концентрації електронів провідності, розраховані значення практично дорівнюють тим, що характерні для вихідного стану. Таким чином за рахунок високої спорідненості V до окиснення, використання його як проміжного шару дозволяє відновити електропровідні властивості плівкової композиції до значень у вихідному стані.

3.4.5 Модельні уявлення щодо механізмів дифузійного фазоутворення в приповерхневих шарах під дією йонної обробки [201].

Сплески інтенсивності струму вторинних йонів основних компонентів на поверхні зумовлені саме їх сегрегацією, а не окисненням. Формування такої хімічно пасивної структури може бути обумовлене змінами стану приповерхневих шарів йонно-опромінених металевих шарів, в результаті чого змінюються умови взаємодії кисню з поверхневими атомами. Найбільш ймовірно, що імплантація йонів аргону запобігає сорбції інших домішок з залишкової атмосфери вакуумної камери в процесі обробки та забезпечує гальмування реакції окиснення [222-225].

Схематично процеси масопереносу та дефектоутворення під дією йонно-плазмової обробки представлені на рис. 3.48.

Таким чином, досліджено зміни концентраційних неоднорідностей по товщині нан шаруватого плівкового матеріалу Ni-Cu-Cr та ін. під дією йонно-плазмової обробки впродовж 1200 с – 7200 с. Така обробка інтенсифікує процес масо перенесення атомів Cu та Cr із глибинних шарів до зовнішньої поверхні з наступною їх сегрегацією. Ефект інтенсифікації обумовлений генерацією радіаційних дефектів у приповерхневій області під дією йонного бомбардування та реалізацією зворотнього ефекту Кіркендала. Формується хімічно пасивна структура при поверхневих шарів внаслідок імплантації йонів аргону, що запобігає сорбції домішкових атомів з залишкової атмосфери вакуумної камери в процесі обробки та забезпечує гальмування реакції окиснення.

Таким чином, при низькоенергетичних йонних впливах реалізується багатостадійна модель дифузії та інтенсифікуються

процеси масоперенесення рухомими границями зерен, які включають: дифузію границями зерен (Cu , $\text{Cr(V)} \rightarrow \text{Ni}$), вихід атомів компонентів внутрішніх шарів на зовнішню поверхню із утворенням проміжної фази $\text{Ni}_x\text{Cu}_y\text{Cr}_z(\text{V})$, формування в об'ємі метастабільної структури – самостійної фази дифузанта (Cu та Cr(V)) в границях зерен матриці (Ni), дифузійно-індуковану міграцію границь зерен перпендикулярно до їх вихідного положення.

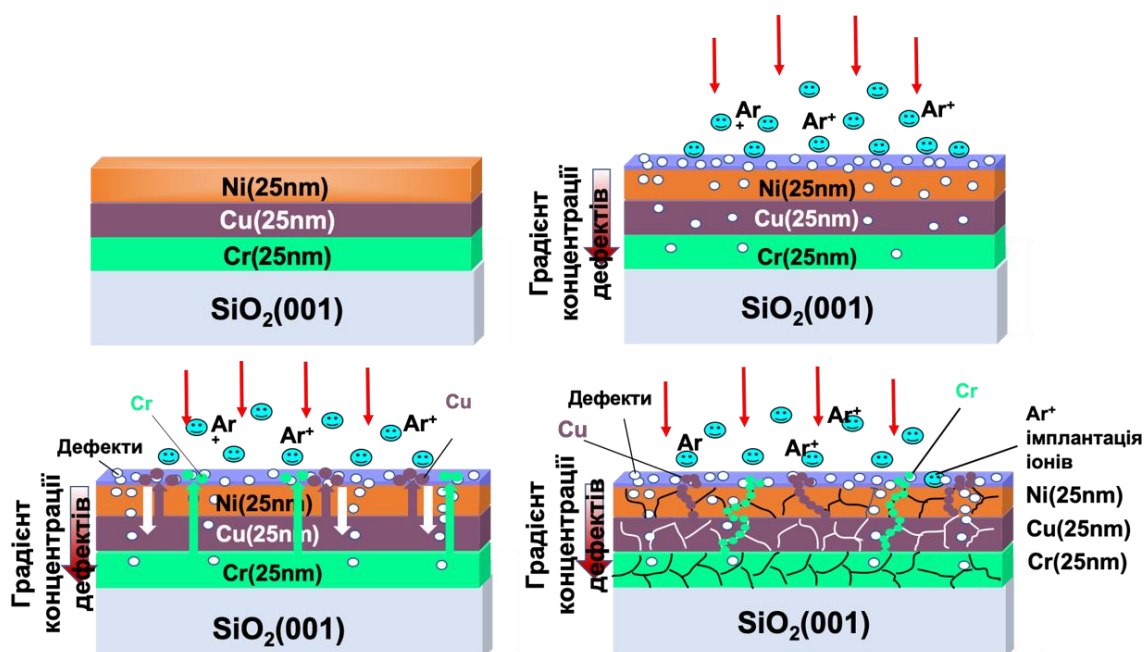


Рисунок 3.48 – Модельні уявлення щодо перерозподілу компонентів за умов йонного впливу: (а) – вихідний стан наночаруватого плівкового матеріалу Ni/Cu/Cr, (б) – генерація дефектів, (в) – висхідна дифузія Cu, (г) – висхідна дифузія атомів Cu і Cr границями зерен у полі напружень з формуванням фаз $\text{Cu}_x\text{Cr}_y\text{Ni}_z$ та Cu_xCr_y

3.4.6 Особливості формування твердих розчинів заміщення у системах із різною дифузійною рухливістю компонентів при обробці в середовищі Ar.

На рис. 3.49 наведено результати рентгеноструктурних досліджень плівкових композицій Ni/Cu/V після осадження і термічної обробки у вакуумі (а) та атмосфері аргону (б). Рефлекси від V не реєструються, що є ознакою його рентгеноаморфного стану. Завищене значення періоду кристалічної ґратки ГЦК-фази міді у вихідному стані слід пов'язувати із формуванням у вакуумних конденсатах розтягуючих напружень, котрі релаксують в процесі подальшого відпалу. Із збільшенням температури відпалу у вакуумі спостерігається поступове зміщення дифракційного рефлексу Cu (111) в бік більших кутів і відповідне зменшення періоду кристалічної ґратки Cu. Водночас, положення дифракційних рефлексів Ni залишається незмінним у всьому температурному інтервалі відпалу. Така дифракційна картина є типовою для процесу формування твердого розчину Ni-Cu на основі Cu і раніше спостерігалась для плівок субмікронної товщини. У даному випадку зміна періоду ґратки Cu (рис. 3.49, а) з 0,3596 нм у вихідному стані до 0,3585 нм фіксується в інтервалі температур 350-500 °С.

Все це свідчить про об'ємну дифузію Ni в Cu в досліджуваному діапазоні температур, однак, повної гомогенізації хімічного складу з утворенням однорідного твердого розчину при цьому не відбувається. Тонкі ефекти в ході формування твердих розчинів рентгеноструктурний аналіз не діагностує.

Щоб виявити ці ефекти, застосовано метод *in-situ* електронографії під час нагріву в аналогічному температурному інтервалі у вакуумі.

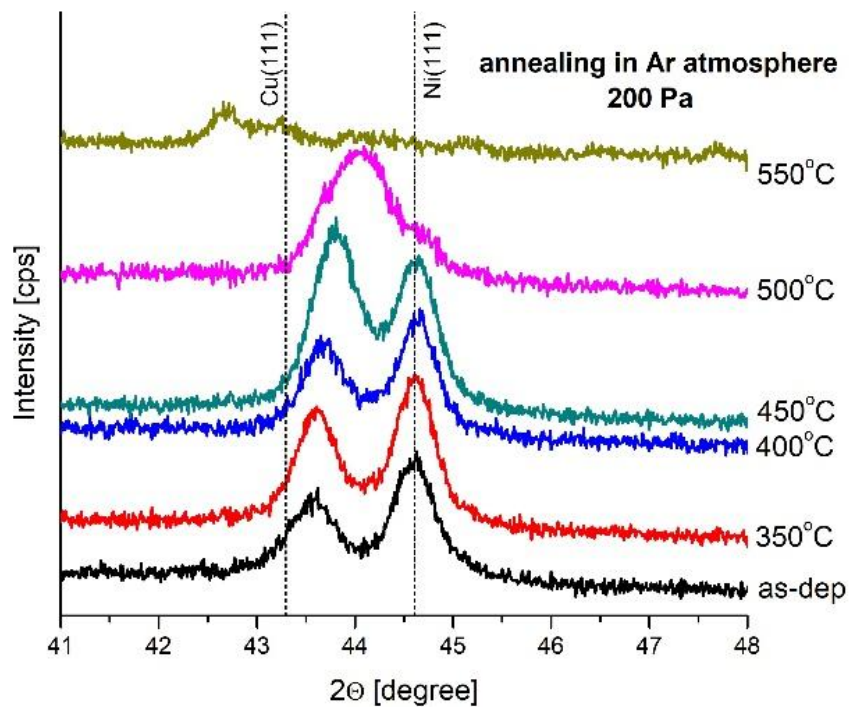
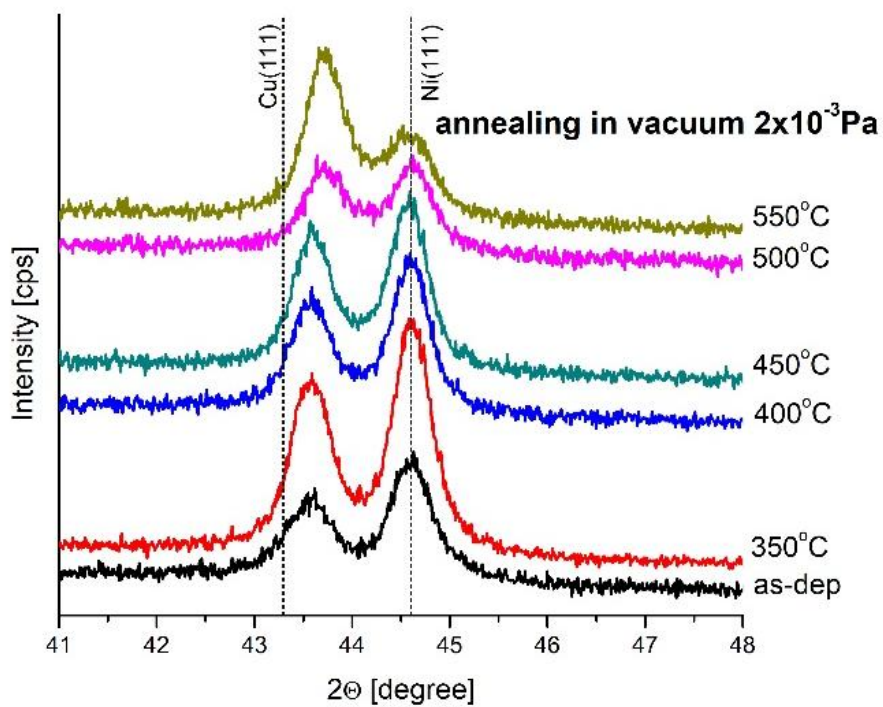


Рисунок 3.49 – Дифрактограми (довжина хвилі 1,54 Å)
тонкоплівкової системи Ni(25 нм)/Cu(25 нм)/V(25 нм)
у вихідному стані та після відпалу у вакуумі (а) та в атмосфері аргоні (б)
за температур 350°C, 400°C, 450°C, 500°C, 550°C

Зразки були відокремлені від підкладки і досліджувались у режимі "на просвіт". Хоча загальні закономірності фазоутворення відповідають результатам рентгеноструктурного аналізу, вдалося підтвердити факт розщеплення дифракційних ліній від ГЦК-фази на основі Cu після відпалу до температури 450 °C (на рис. 3.50 представлений приклад скан-профілю інтенсивності дифракційної лінії Cu (220)). Це свідчить, що під час відпалу формується не ряд твердих розчинів Cu-Ni змінної концентрації, як це мало б відбуватися у системі з необмеженою розчинністю компонентів, а два твердих розчини з фіксованими значеннями концентрацій компонентів. Періоди кристалічної ґратки цих двох твердих розчинів складає 0,361 нм і 0,356 нм. Для випадку субмікронної товщини шарів Ni/Cu ці значення для подвійного твердого розчину складали 0,360 нм і 0,359 нм відповідно. Різка і симетрична форма ліній свідчить про те, що взаємна дифузія Cu і Ni не відповідає закону Фіка, а формування твердих розчинів відбувається шляхом поглинання зерен одного компоненту зернами іншого, тобто за механізмом дифузійно-індукованої міграції границь зерен [226].

Таким чином особливістю формування фазового складу в нанорозмірній системі Cu/Ni під час вакуумного відпалу є розшарування твердого розчину на основі Cu. Ймовірно біля початкової границі розділу компонентів формується твердий розчин на основі Cu з більшою концентрацією Ni, а на відстані від неї – розчин на основі Cu з меншою концентрацією Ni.

Більш докладно процеси фазоутворення досліджувались для випадку відпалу в середовищі аргону.

Дифракційні дані для плівкової системи Ni(25 нм)/Cu(25 нм)/V(25 нм) у вихідному стані та після відпалу у середо-

вищі Ag в інтервалі температур 350–550 °С представлені на рис. 3.49, б. Так само, як і у випадку термічної обробки у вакуумі спостерігається зміщення рефлексу від Cu у бік більших кутів, але помітно цей ефект фіксується за меншої температури – 400 °С, а не за температури 500 °С. Рефлекс від Ni не змінює свого положення. Суттєвою відмінністю від випадку вакуумного відпалу є те, що за температури 550 °С дифракційна картина зникає.

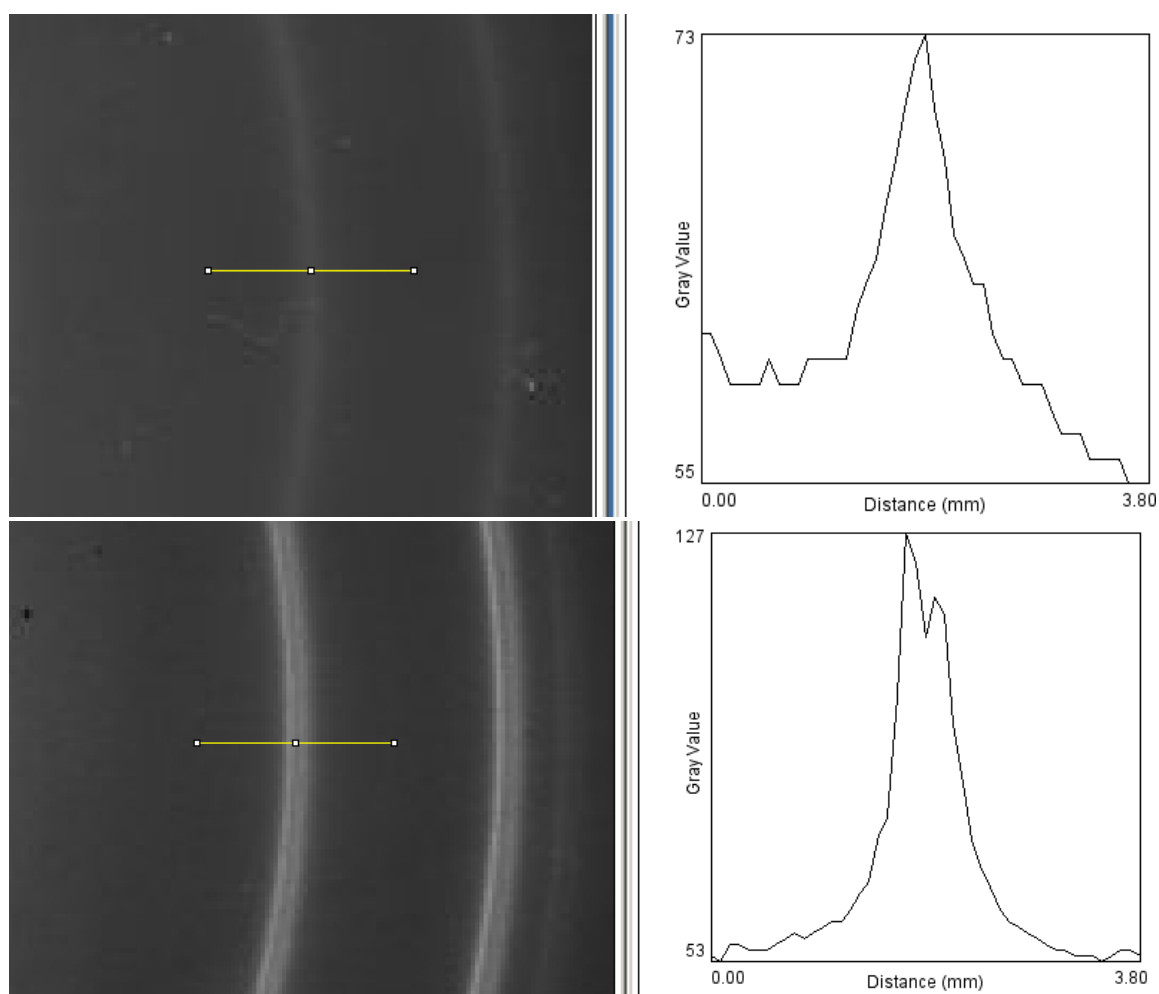


Рисунок 3.50 – Електронограма (зліва) та відповідний 2D-скан (справа) лінії Cu (200) для вихідного стану системи Cu/Ni (а) та після відпалу у вакуумі 10^{-3} Па за температури 450 °С (б)

На рис. 3.51 показано як змінюється параметр ґратки Cu в процесі дифузії атомів Ni та утворення твердих розчинів на основі Cu в різних атмосферах відпалу. Максимальна відмінність параметрів ґратки спостерігається за температури відпалу 450 °C: в атмосфері аргону $a = 0,3577$ нм, в вакуумі $a = 0,3594$ нм. Розрахована за правилом Вегарда (рис. 3.53) концентрація Ni у твердому розчині для цієї температури становить 5 ат. % (при обробці у вакуумі) та 25 ат. % (при обробці у аргоні).

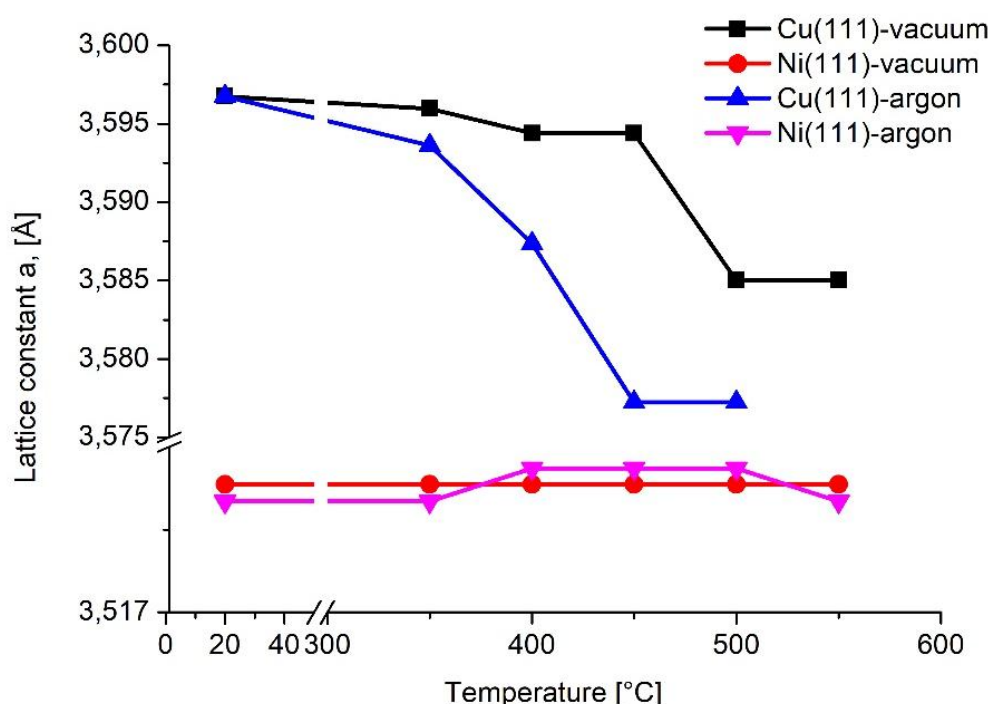


Рисунок 3.51 – Параметри ґратки Ni та Cu після термічної обробки тонкошарової системи Ni(25 нм)/Cu(25 нм)/V(25 нм) за різних температур відпалу у вакуумі 10^{-3} Па та у атмосфері аргону впродовж 15 хвилин

Більш докладний структурно-фазовий аналіз із деталізацією картин дифракції проведено із використанням синхротронного випромінювання, переваги якого для дослідження нанорозмірних багатошарових композицій продемонстровані

в [227]. На рис. 3.52 наведено 2D-дифрактограми для системи Ni(25 нм)/Cu(25 нм)/V(25 нм) після термічної обробки в атмосфері аргону (200 Па) в інтервалі температур 200-500 °С впродовж 15 хвилин, одержані за допомогою детектору «image plate» (довжина хвилі 1,08 Å).

Отримання дифракційних даних у вигляді дебаєвських кілець дозволило виключити ймовірність формування переважної орієнтації зерен, яка може бути зумовлена різним типом кристалічних ґраток ОЦК-V та ГЦК-Cu. Про це свідчить рівномірний розподіл інтенсивності за кожним кільцевим дифракційним рефлексом. Для уточнення структурних параметрів використано залежності інтенсивності дифракційних рефлексів від кута 2θ (рис. 3.52).

Якщо традиційний рентгеноструктурний аналіз дозволяє зафіксувати тільки рефлекси (111) від Ni та Cu, то використання синхротронного випромінювання дає можливість визначити відображення 2-го та 3-го порядку відбиття і тим самим більш точно розрахувати параметри ґратки за рефlekсами на дальніх кутах.

У вихідному стані наявні виключно рефлекси ГЦК-Ni та ГЦК-Cu, рефлекси від ОЦК-V відсутні, що підтверджує його аморфізований (або дрібнокристалічний) стан, обумовлений надто повільним процесом осадження.

Температура початку дифузійно-індукованого формування твердих розчинів Ni – Cu за цими даними становить 400 °С. З подальшим підвищенням температури відпалу, за температури 500 °С відбувається гомогенізація складу з формуванням практично однорідного твердого розчину Ni_xCu_y , про що свідчить наявність інтенсивного дифракційного рефлексу тільки від однієї ГЦК фази.

Розраховані за формулою Дебая-Шеррера значення періодів кристалічної ґратки та ОКР наведено на рис. 3.51. У вихідному

стані період ґратки Cu складає 0,361 нм, а параметр ґратки Ni – 0,352 нм. Утворення твердого розчину Ni-Cu супроводжується зменшенням періоду ґратки Cu до 0.359 нм за температури 500 °C, в той час як період ґратки Ni залишається практично незмінним аж до формування гомогенного твердого розчину. Розміри ОКР Ni в інтервалі від кімнатної температури до 400 °C складають 29-35 нм. Середні значення ОКР Cu для зазначеного температурного інтервалу складають 10-16 нм.

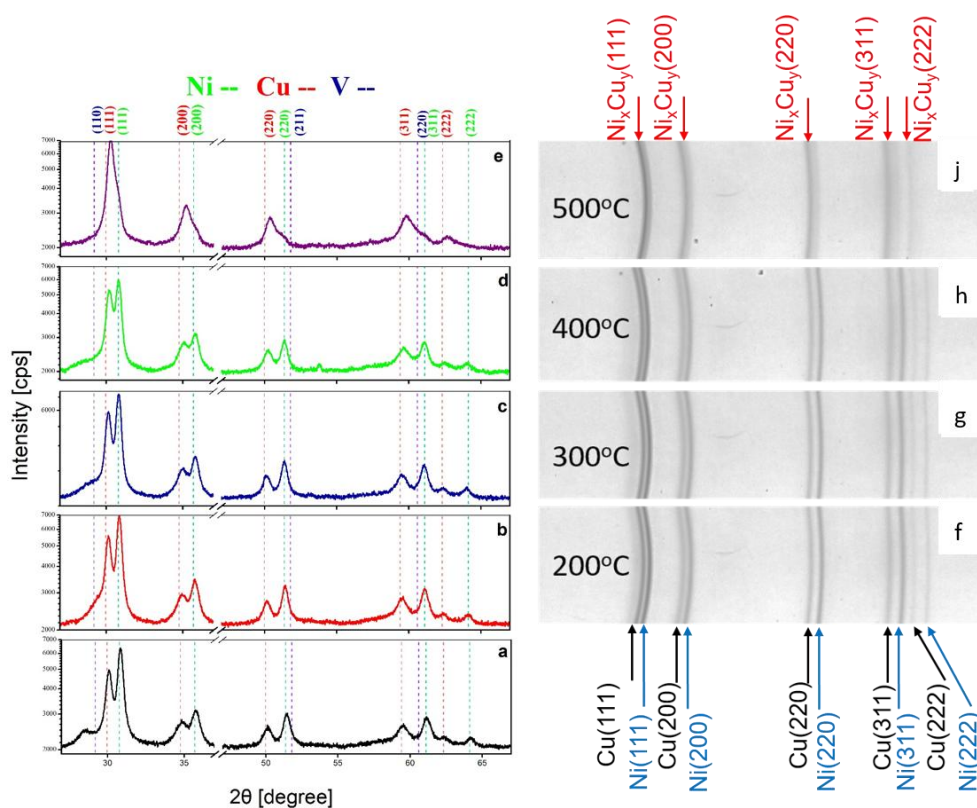


Рисунок 3.52 – Дифрактограми системи Ni(25 нм)/Cu(25 нм)/V(25 нм) після осадження (а) та термічної обробки в аргоні за температур 200 °C (б), 300 °C (с), 400 °C (д), 500 °C (е); синхротронне випромінювання (довжина хвилі 1,08 Å); відповідні 2D-дифракційні зображення – f, g, h, j

Відповідно до правила Вегарда (рис. 3.53), за температури відпалу в аргоні 500 °C формується твердий розчин складу $\text{Cu}_{77}\text{Ni}_{23}$.

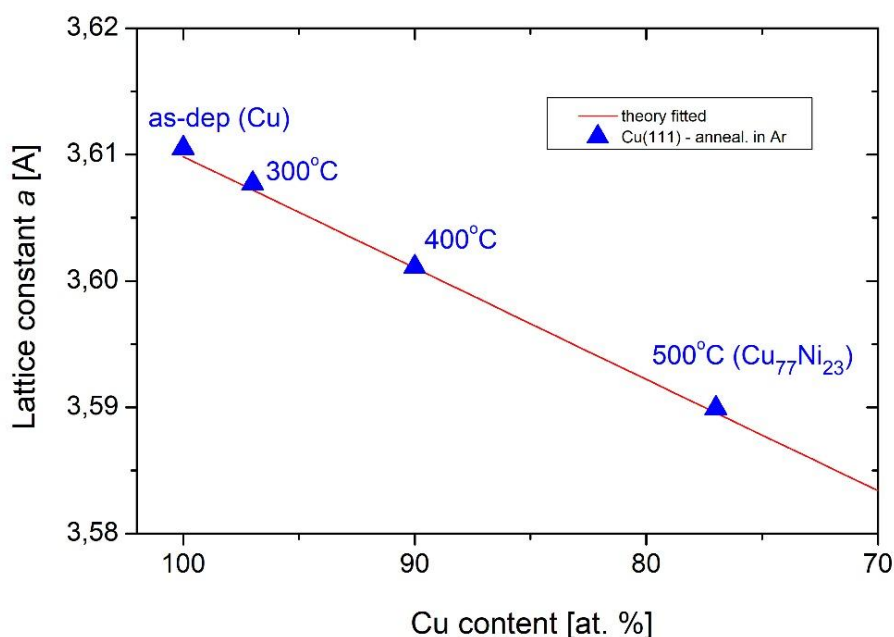


Рисунок 3.53 – Залежність періоду ґратки від атомної концентрації Cu в Ni

Результати розрахунку ОКР добре узгоджуються з даними АСМ, за якими утворення твердого розчину Ni – Cu супроводжується поступовим збільшенням шорсткості поверхні. У вихідному стані це значення складає 0,5 нм, після обробки за температури 500 °С – збільшується до 3,3 нм (рис. 3.54).

Застосування синхротронного випромінювання не дозволило виявити розшарування твердого розчину Cu-Ni під час термічної обробки в аргоні.

Тому був проведений ще пошаровий хімічний аналіз нанорозмірних систем Ni/Cu/V у вихідному стані та після відпалу в інтервалі температур 300 °С – 550 °С (метод ВІМС з використанням первинних йонів O⁺ (рис. 3.55)). Аналізувався розподіл інтенсивності вторинних йонів основних компонентів – Ni⁺, Cu⁺, V⁺ та вторинних комплексних йонів – NiCu⁺, CuV⁺ та NiV⁺.

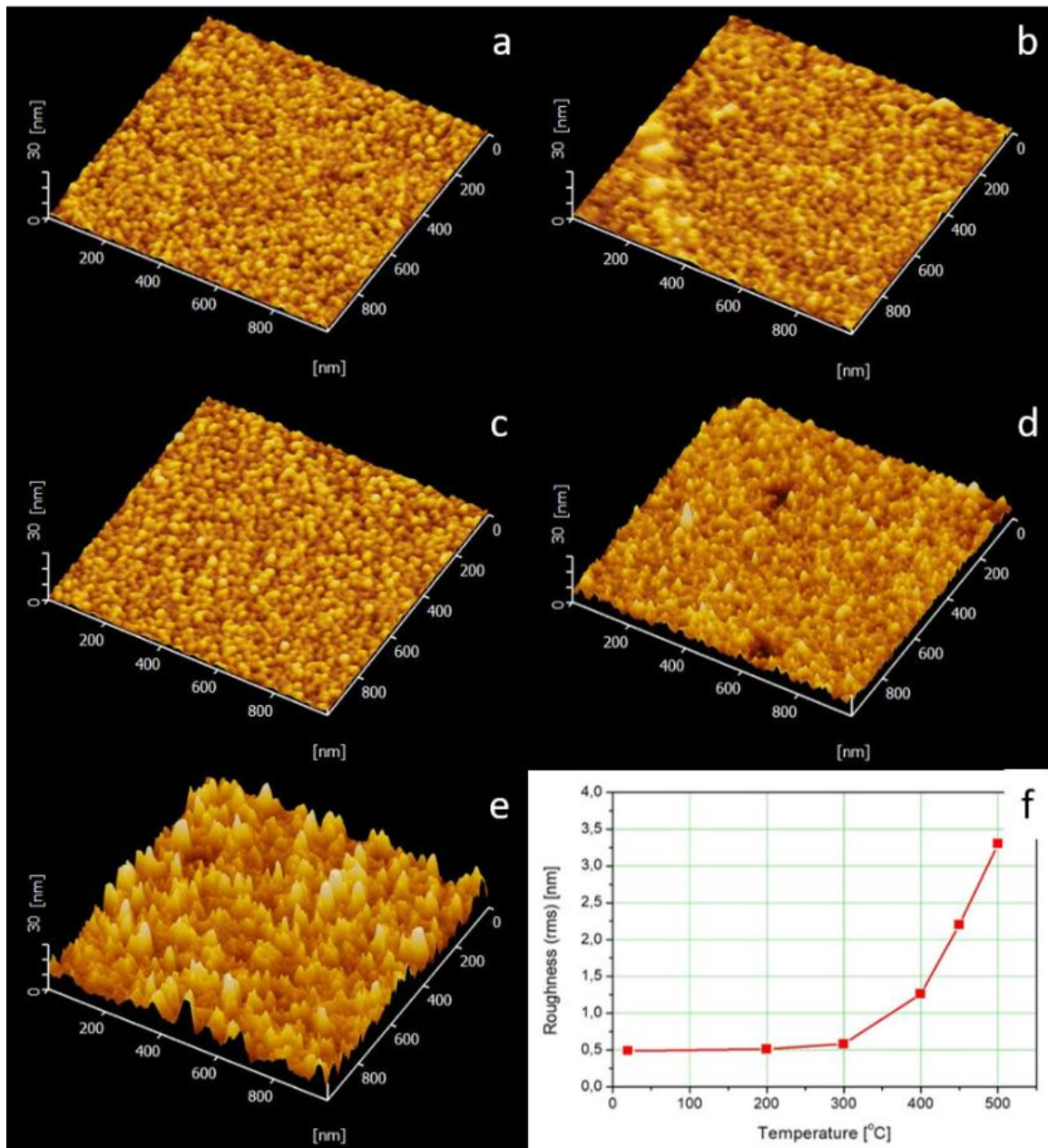


Рисунок 3.54 – Морфологія поверхні системи Ni/Cu/V у вихідному стані (а) та після відпалу в аргоні за температур 200°C (b), 300°C (c), 400°C (d), 500°C (e); а також температурна залежність шорсткості поверхні – f

У вихідному стані взаємної дифузії компонентів не відбувається. Сплески інтенсивності для областей поверхні обумовлені процесами оксидоутворення. Слід також зазначити, що товщина металевих шарів у вихідному зразку дорівнює 25 нм,

але час їх травлення (вісь x) є різним, особливо це стосується шару V – через те, що для V має найменший коефіцієнт розпорощення $V = 85 \text{ Å/с}$, $Ni = 190 \text{ Å/с}$, $Cu = 320 \text{ Å/с}$.

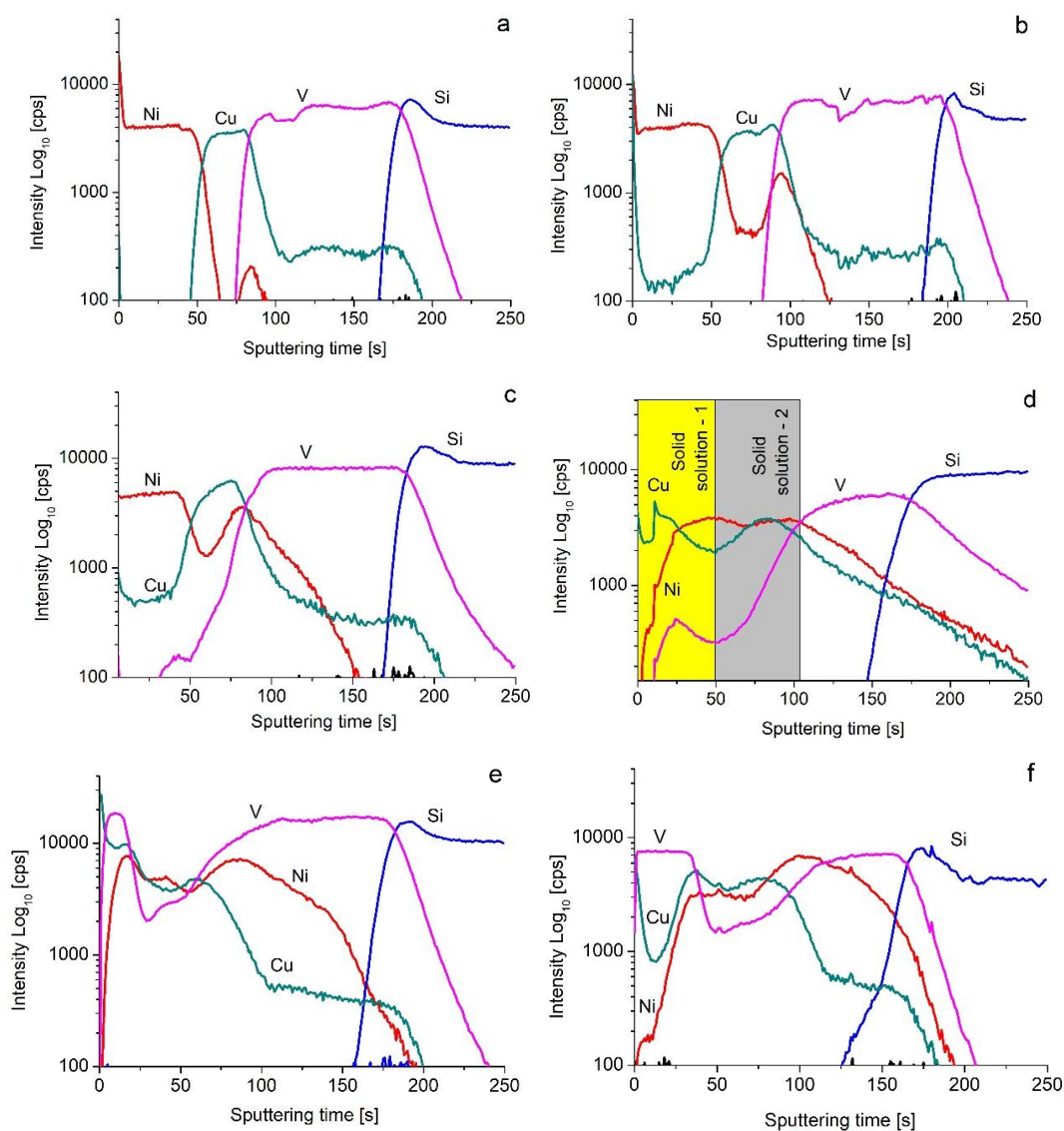


Рисунок 3.55 – Залежності інтенсивності струму вторинних йонів Ni^+ , Cu^+ , V^+ та Si^+ від часу іонного травлення плівок Ni/Cu/V/Si у вихідному стані (a) та після відпалу в атмосфері Ar за температур 300 °C (b), 400 °C (c), 450 °C (d), 500 °C (e), 550 °C (f)

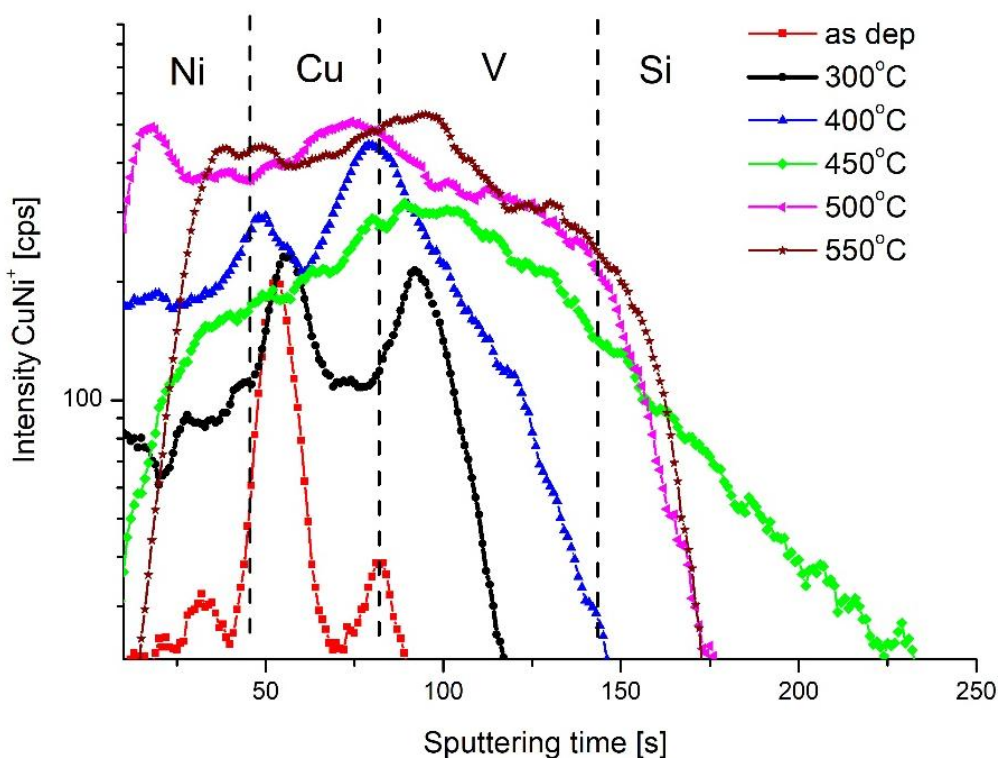


Рисунок 3.56 – Залежність інтенсивності струму комплексного йону CuNi^+ від часу йонного травлення плівок Ni/Cu/V/Si за температур 300-550 °C

Із збільшенням температури відпалу до 300 °C спостерігається взаємна дифузія Cu та Ni, але атоми Ni більш інтенсивно дифундують до шару Cu, ніж атоми Cu до шару Ni, та сегрегують в області границі розділу Cu/V. Інтенсивність комплексного йону NiCu^+ у цій області теж збільшується.

Оскільки кутові положення відповідних дифракційних рефлексів Ni та Cu залишаються сталими, співставлення даних ВІМС та даних рентгеноструктурного аналізу дозволяє стверджувати, що дифузійна взаємодія за температури 300 °C відбувається за зернограничним механізмом. Атоми Cu виходять на зовнішню поверхню та окиснюються, що створює додаткову рушійну силу дифузії, що діє в об'ємі плівкової композиції. Одночасно розпочинається дифузія Cu до шару V.

За температури 400 °C продовжується взаємна дифузія Ni та Cu та зростає загальна інтенсивність комплексного йону NiCu^+ , все ще чітко спостерігаються дві області дифузійної взаємодії на інтерфейсах Cu/Ni та Cu/V. Як видно з рис. 3.56, більш інтенсивно відбувається дифузія саме атомів Ni до шару Cu (що підтверджується результатами синхротронного аналізу) і – як результат – формується твердий розчин заміщення Ni-Cu на базі мідної матриці.

За температури 450 °C хоча концентрація Ni в шарі Cu вирівнюється, але відбувається і формування двох твердих розчинів, про що свідчить характер розподілу інтенсивності комплексного йону NiCu^+ . Найбільш суттєва дифузійна взаємодія спостерігається саме в об'ємі (в шарі Cu), де і відбувається розшарування твердого розчину заміщення.

В інтервалі температур 300-400 °C атоми Ni дифундують крізь шар Cu та накопичуються на інтерфейсі між Cu та V, при цьому V відіграє роль дифузійного бар'єру між шаром Cu-Ni та підкладкою. Із збільшенням температури відпалу за певного значення концентрації Ni на границі з шаром V профілі концентрації Cu та V на цій границі розмиваються. Положення інтерфейсу Cu/V зміщується в напрямку до підкладинки. Накопичення Ni на границі з V обумовлюється формуванням інтерметаліду NiV_3 .

За температури 450 °C спостерігається не тільки розшарування твердого розчину, а і розпочинається дифузія V в напрямку вільної поверхні з його поступовим накопиченням у приповерхневій області. Значна інтенсифікація дифузійної активності ванадію спостерігається із наближенням до температур ($\sim 0.3-0.35 T_{\text{пл}}$), що відповідає процесом дифузії за об'ємним механізмом ($T_{\text{пл}} = 1910$ °C). За температур 500-550 °C у приповерхневій області формується прошарок V із незначним вмістом Cu.

Безпосередньо на зовнішній поверхні у всьому температурному інтервалі фіксується Cu. Це пов'язано з тим, що Cu має меншу поверхневу енергію – $1,825 \text{ J/m}^2$, ніж V – $2,55 \text{ J/m}^2$ [228]. Таким чином шар V ефективно виконує роль дифузійного бар'єру з підкладинкою в інтервалі температур від кімнатної до 450°C , в той час як подальше підвищення температури обробки обумовлює його інтенсивну дифузію в напрямку вільної поверхні і відповідний вплив на формування твердих розчинів Cu-Ni.

Відомо, що відпал в аргоні є достатньо розповсюдженим засобом захисту від окиснення плівкових функціональних елементів у технологіях мікроприладобудування.

Відпал в аргоні може змінювати швидкість дифузійних процесів порівняно із відпалом у вакуумі, що відповідає і літературним даним [229].

Більшість плівкових матеріалів містять в своєму складі домішки залишкової атмосфери, що частково знаходяться в своєму молекулярному стані, які або фізично, або хімічно адсорбовані в процесі конденсації чи термічної обробки. Домішки відіграють значну роль і можуть прискорювати дифузію. Під час термічного відпалу в вакуумі дегазація домішок відбувається значно швидше, ніж в атмосфері аргону. Це пов'язано з тим, що в середовищі аргону парціальний тиск насиченої пари домішок в матеріалі значно нижче, аніж у вакуумі, що суттєво зменшує імовірність їх випаровування, натомість летючі хімічні сполуки мають більш високу тенденцію до розкладання саме в вакуумі.

Відпал дефектів та домішок у вакуумі, в порівнянні з відпалом в середовищі аргону, уповільнює зародкоутворення або формування нових кристалічних фаз і внаслідок відпалу летючих

хімічних сполук відбувається деяке відхилення від вихідного складу композиції, і така неоднорідність хімічного складу чинить суттєвий вплив на гетерогенне зародкоутворення. Крім того, атмосфера аргону характеризується вищою теплопровідністю ніж вакуумне середовище, що сприяє встановленню температурної рівноваги за площею всього тонкоплівкового матеріалу за менший час. Можна припустити, що напруження, які виникають у матеріалі внаслідок наявності вищезгаданих факторів, є додатковою рушійною силою для прискорення дифузійних процесів між компонентами нанорозмірної плівкової системи під час відпалу в атмосфері аргону порівняно із вакуумним відпалом.

Ці дифузійні процеси розвиваються за різними механізмами, про що свідчать зміни співвідношення інтенсивностей дифракційних рефлексів Cu та Ni з підвищенням температури. Найкраще ще проявляється для інтервала температур відпалу в атмосфері аргону від 400 °C до 450 °C (рис. 3.49, б).

Зважаючи на значення функцій міжатомного розсіяння за температур до 400 °C, інтенсивність дифракційного рефлексу для Cu(111) має бути вищою, ніж для Ni(111) [230]. Але оскільки шар Ni є приповерхневим, у вихідному стані він послаблює інтенсивність дифрагованих променів Cu, в результаті $I_{Ni} > I_{Cu}$ для усіх порядків відображення. Із збільшенням температури відпалу відбувається зміна співвідношення інтенсивності рефлексів, при цьому інтенсивність рефлексу Cu(111) стає більшою, а Ni(111) – пропорційно меншою. Це не може бути пов'язано виключно зі зменшенням товщини шару Ni внаслідок дифузії його атомів до шару Cu, оскільки за даними ВІМС (рис. 3.55) обидва компоненти задіяні у дифузійному процесі. Враховуючи факт форму-

вання твердого розчину заміщення Ni-Cu на основі Cu (змінюється період кристалічної ґратки виключно Cu), а не навпаки, такий перерозподіл інтенсивностей дифракційних рефлексів може бути пов'язаний з різним механізмом дифузії атомів Ni та Cu. Оскільки за даними ВІМС швидкість дифузії атомів Ni в Cu вища, ніж атомів Cu в Ni, що є відомим фактом [231], то саме через це, у досліджуваному температурному інтервалі спостерігається і зерногранична, і об'ємна дифузія Ni до шару Cu, а Cu дифундує до шару Ni тільки границями зерен Cu. Рентгеноструктурний аналіз характеризує об'ємну дифузію, а метод ВІМС – і об'ємну, і зернограничну дифузію (усереднені за товщиною розподіли хімічних складів компонентів). Тому, якщо за даними ВІМС спостерігається дифузія Cu в шар Ni, а параметр кристалічної ґратки Ni не змінюється, це означає, що реалізується зернограничний механізм дифузії Cu. У зв'язку з ефектом Кіркендала у шарі Ni повинні утворюватися надлишкові вакансії.

Слід зважати також на те, що Ni та Cu мають різну енергію активації міграції точкових дефектів.

Таким чином зміна співвідношення інтенсивностей дифракційних рефлексів пов'язана з наступними факторами: 1) різними механізмами дифузії Cu та Ni; 2) формуванням дефектів у шарі Ni у зв'язку з більшим коефіцієнтом його дифузії в Cu ніж навпаки; 3) формуванням твердого розчину заміщення на основі Cu (в шарі Cu) інтегральна інтенсивність дифракційних рефлексів від якого більша, аніж від шару Ni з легованими міддю границями зерен.

Загальні закономірності та механізми дифузії Cu та Ni в різних атмосферах є однаковими. Але в атмосфері Ar прискорюється об'ємна дифузія атомів Ni до кристалічної ґратки Cu

порівняно із відпалом у вакуумі. В результаті концентрація Ni в твердому розчині на основі Cu в 5 разів вища, наприклад, за температури 450 °C, саме в атмосфері Ar.

Встановлено, що у температурному інтервалі 300-500 °C атоми Cu на початкових етапах відпалу дифундують границями зерен Ni, а атоми Ni – в об'єм зерен Cu, що обумовлює формування двох твердих розчинів на основі Cu з різною концентрацією Ni – незалежно від атмосфери відпалу.

Зміна вакуумного середовища відпалу на аргонвмісну атмосферу обумовлює зменшення на 100 °C температуру формування твердого розчину заміщення Ni в Cu та збільшує концентрацію Ni у цьому розчині до 5 разів.

Адгезійний шар V перешкоджає дифузії атомів Cu та Ni до підкладинки та запобігає формуванню силіцидів Ni, але за температур більших за 400 °C атоми V дифундують до зовнішньої поверхні та накопичуються у приповерхневому шарі. Результати розділу 3.4.5 опубліковані в роботі [7].

3.5 Експериментально встановлені матеріалознавчі ефекти, що супроводжують формування структур, нетипових для масивного стану

Для покращення властивостей та експлуатаційних характеристик функціональних тонкоплівкових композицій в рамках даного циклу робіт автори здійснювали пошук, формування та дослідження особливостей структур, нетипових для масивного стану, з новими властивостями.

Враховуючи сучасну тенденцію використання для цього граничних параметрів в технологіях отримання та подальшої

обробки плівкових матеріалів (склад атмосфери відпалу, умови енергетичних (термічних і йонних) впливів), перехід до нанорозмірного масштабу розмірів робочих плівкових елементів із досліджуваних металевих матеріалів, використання додаткових та/або проміжних шарів з граничними значеннями різниці періодів кристалічних ґраток (та інших термодинамічних і кристалохімічних параметрів) додаткових, проміжних та основних шарів, – було встановлено ряд матеріалознавчих ефектів, що супроводжують формування структур, нетипових для масивного стану. Ці ефекти зведено в (Табл. 3.9).

Таблиця 3.9

**Матеріалознавчі ефекти, що супроводжують
формування структур, нетипових для масивного стану**

Нетипова структура	Матеріалознавчий ефект	Властивості
ОЦМ пересичений твердий розчин втілення домішок кисню в ОЦК ванадію в композиції V/SiO_2	Кінетична стійкість аномальної концентрації домішок кисню	Аномальне зменшення електроопору в 2 рази плівкового матеріалу на підкладинці $SrTiO_3$ (всупереч очікуваному збільшенню електроопору)
ОЦТ твердий розчин заміщення домішок кисню в шарі ОЦК ванадію в композиції $V/Ag/SiO_2$	(стабілізація домішками кисню дефектів вакансійного типу)	Зменшення агломерації Ag; уповільнення окиснення; зменшення електроопору в 2 рази

Закінчення табл. 3.9

Нетипова структура	Матеріалознавчий ефект	Властивості
ОЦТ пересичений твердий розчин втілення домішок кисню в шарі ОЦК ванадію в композиції $V/Ag/SiO_2$	Кінетична стійкість аномальної концентрації домішок кисню	Зменшення агломерації Ag; уповільнення окиснення; зменшення електропору в 2 рази (всупереч очікуваному збільшенню електроопору)
Дрібнодисперсна структура із насиченими Ag, Au, Cu/Cr границями зерен в матриці V, FePt, Ni в інтервалі температур рекристалізації	Дифузійно- індукована міграція границь зерен (DIGM)	Гальмування рекристалізації; збільшення коерцитивної сили
Трикомпонентна дифракційно-аморфна фаза $V_xAg_yO_z$, $Fe_xPt_yAu_z$, $Ni_xCu_yCr_z$ на зовнішній поверхні	Зворотній ефект Кіркендалла	Підвищення корозійної стійкості поверхні; збільшення адгезії плівкового матеріалу з підкладкою
Матеріали на основі розчинів із взаємно нерозчинними у масивному стані компонентами (V-Ag, FePt-Au, Cu-Cr)	Суттєве відхилення від уявлень на основі діаграм фазової рівноваги для пасивних матеріалів, зміна механізму дифузії	Зменшення мікросегрегації домішок, збільшення коерцитивної сили

Вони визначаються наступними ознаками:

- пересичені тверді розчини різного типу;
- аморфні фази складного складу;
- особливі структурно-концентраційні і концентраційно-фазові розподіли;
- підвищений вміст компонентів, домішок в границях зерен;
- особливі структурні складові із суттєво високою дисперсністю;
- дефектні структури особливого типу.

Як фізико-технологічні параметри при конструюванні функціональних плоскошарових металевих плівкових композицій та при їх подальшій енергетичній обробці обумовлюють структуру і властивості, – схематично представлено на рис. 3.57.

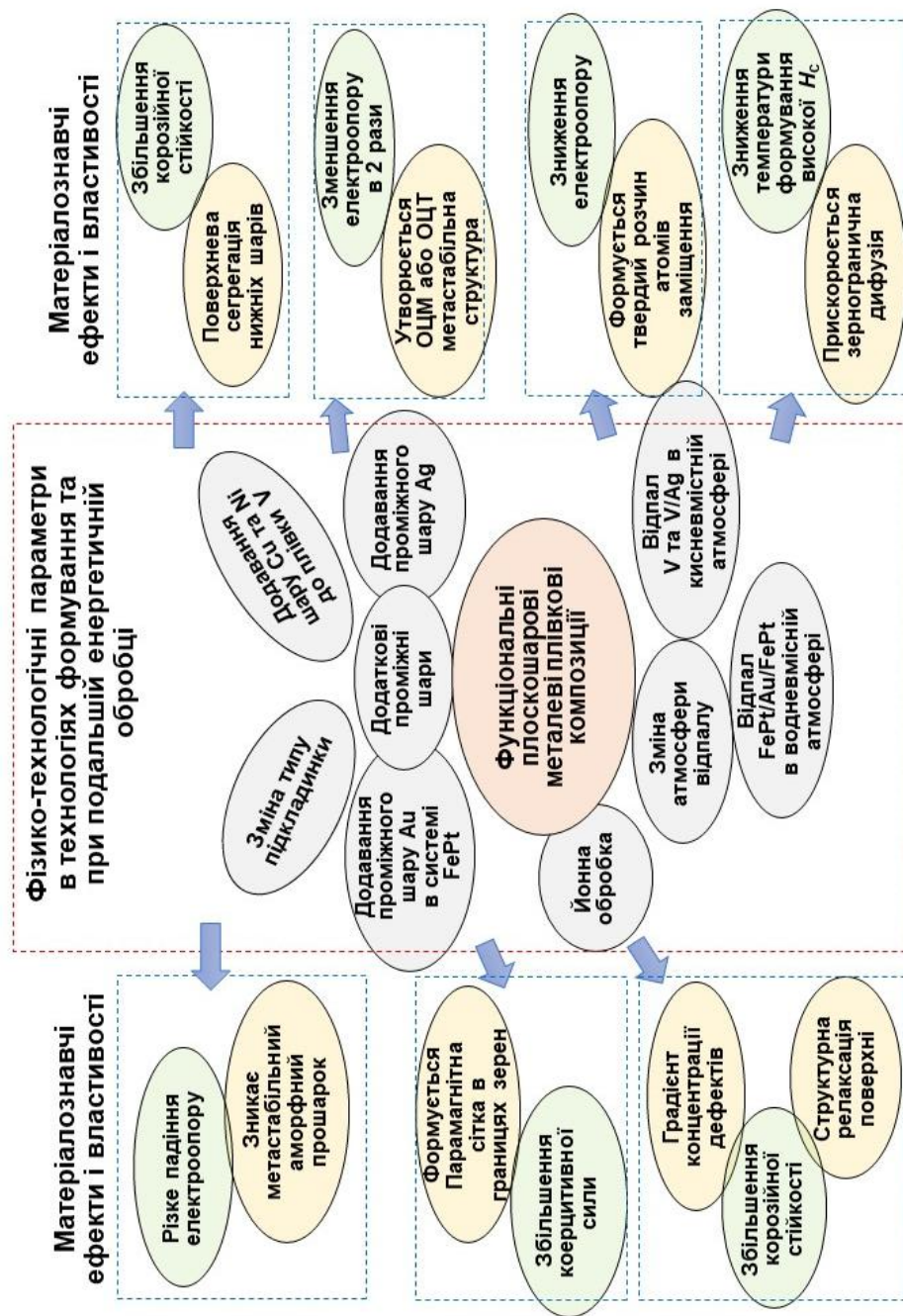


Рисунок 3.57 – Схематичне представлення фізико-технологічних характеристик при формуванні функціональних плоскошарових металевих наноматеріалів і при їх подальшій енергетичній обробці – в поєднанні із обумовленими ними матеріалознавчими ефектами і властивостями

ЗАКЛЮЧЕННЯ.

В циклі робіт, виконаних в рамках наукової школи фізики і технології металевих наноматеріалів КПІ ім. Ігоря Сікорського, представлено результати і узагальнено закономірності структурно-фазових перетворень в комбінаціях нанотовщих шарів металевих матеріалів із ОЦК-, ГЦК- та ГЦТ-кристалічними структурами (V/Ag, Fe/Pt/Au, Ni/Cu/Cr, Ni/Cu/V та ін.).

Охарактеризований в монографії цикл досліджень спрямований на вирішення важливої наукової проблеми – створення матеріалів з новими перспективними властивостями для низькорозмірних виробництв майбутнього, обумовлених потребами VI-VII технологічних укладів.

Ключова ідея дослідження: варіюванням складів вакуумно конденсованих плоскошарових нанотовщинних металевих матеріалів, застосуванням швидкодіючих енергетичних впливів і екстремальних обробок можна забезпечити формування метастабільних (нетипових для масивних матеріалів), але кінетично стійких структурно-фазових станів, структур, фаз із рядом нових перспективних властивостей.

Представлено закономірності дифузійного формування метастабільних, але кінетично стійких структурно-фазових станів, структур, фаз, нетипових для масивних матеріалів, в нан шаруватих вакуумно конденсованих металевих композиціях за умов енергетичних впливів різної природи, їх перспективні електрофізичні, магнітні та інші властивості.

Вплив фактору нанорозмірності в процесах дифузійного формування структурно-фазових станів, структур, фаз, нетипових для металевих матеріалів, в плівкових композиціях із комбіна-

цією металевих шарів з ОЦК (V, Fe, Cr)-, ГЦК (Ag, Pt, Ni, Cu)- та ГЦТ (FePt)-гратками при енергетичних впливах в кисне-, водне- та аргонвмісних середовищах.

Описані метастабільні структурно-фазові стани, охарактеризована природа виникнення, закономірності їх дифузійного формування і набуття кінетичної стійкості в нанотовщинних плівкових композиціях з шарами металів із ОЦК (V, Fe, Cr)-, ГЦК (Ag, Pt, Ni, Cu)- та ГЦТ (FePt)-гратками при енергетичних впливах.

Результати стануть внеском в розвиток фундаментальних знань в рамках зазначеної наукової проблеми, забезпечать відкриття нових закономірностей в цій сфері, стануть вихідними положеннями для формування нових концепцій, принципів і методів одержання наукових знань в області фізичного матеріалознавства, спрямованих на створення новітніх функціонально-градієнтних металевих матеріалів.

1. Ключова гіпотеза, перевірку якої було здійснено і підтверджено в даному циклі робіт, полягає в наступному.

Пошук металевих наноматеріалів, що отримуються випаровуванням – конденсацією в вакуумі, з новими властивостями, може бути перспективним, якщо він відбувається за умов (в певних інтервалах) граничних (критичних) параметрів – термодинамічних і кристалохімічних властивостей матеріалів – компонентів досліджуваних систем.

При цьому – за гіпотезою – вирогідним є те, що за таких умов (інтервали яких треба визначити і технологічно забезпечити) можуть формуватися нові не вивчені ще структури, нетипові для масивного стану, з новими технічно перспективними властивостями.

Ці структури, нетипові для масивного стану, є термодинамічно нерівноважними, і – за умов високого термодинамічного напору –

мають переходити до термодинамічно більш рівноважних структур; при цьому мають змінюватися досягнуті перспективні властивості (в технічних термінах: має відбуватися "деградація властивостей"), що визначає рівень термо-часової стабільності (точніше, – її варіацію), що є небажаним з точки зору сталості експлуатаційних характеристик.

Але якби термодинамічно нерівноважним структурам, нетиповим для масивного стану, можна було надати кінетичну стійкість (в технологічному сенсі – забезпечити сталість експлуатаційних характеристик), то гіпотеза про перспективність шляхів пошуку матеріалів з новими властивостями в інтервалах граничних (критичних) параметрів підтвердила б свою перспективність.

Отже, завдання полягало в тому, щоб, по-перше, винайти такі структури з новими технічно перспективними властивостями, а, по-друге, – показати, якими фізико-хімічними впливами, технологічними прийомами можна стабілізувати термодинамічно нерівноважні фази, нетипові для масивного стану, що мають нові властивості.

І на цій основі – запропонувати підтверджену гіпотезу як наукову основу нових перспективних високих технологій.

Результати, узагальнені в монографії, підтверджують висунуту гіпотезу.

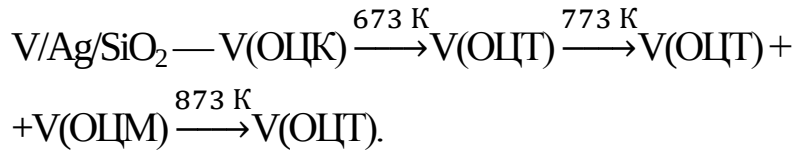
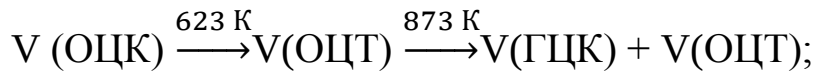
Щодо самих результатів, то можна вважати, що **нанорозмірність, варіювання складу середовища енергетичної (термічної і йонної) обробки, введення додаткових проміжних шарів – є факторами, які визначають в нан шаруватих металевих матеріалах закономірності формування структур, нетипових для масивного стану, з рядом характеристик, що є перспективними для технологій мікро- і наноприладобудування.**

2. В монографії представлено ряд оригінальних результатів.

- На досліджених плівкових композиціях товщиною 25-75 нм з комбінаціями шарів з ОЦК (V, Cr, Fe), ГЦК (Au, Ni, Cu, Ag, Pt) та ГЦТ (FePt) ґратками вперше показано, що при термічних (в інтервалі температур 623-923 К) і йонних (із дозами опромінення 10^{16} - 10^{17} йон/см²) впливах формуються структурно-концентраційні та концентраційно-фазові розподіли за товщиною і об'ємом плівкового матеріалу, структури різного типу, нетипові для масивного стану: тверді розчини заміщення та пересичені тверді розчини втілення домішок (кисень в ОЦК-ванадії), структурні складові із взаємно нерозчинних у масивному стані елементів (V-Ag, Cu-Cr), трикомпонентні фази $V_xAg_yO_z$, $Fe_xPt_yAu_z$, $Ni_xCu_yCr_z$, дрібнодисперсні структури в шарах V, FePt, Ni із границями зерен, насиченими Ag, Au, Cu, Cr;

в цьому проявляється роль фактора нанорозмірності.

- Роль фактору нанорозмірності полягає в тому, що при термічних (в інтервалі температур 623-923 К) і йонних (із дозами опромінення 10^{16} - 10^{17} йон/см²) впливах в обра-них для дослідження системах товщиною 25-75 нм можна сформувати нетипові для масивного стану структури, властивості яких зберігаються впродовж тривалого часу за умов експлуатації.
- Формування структур V_xO_y з концентрацією кисню меншою за 50 ат.% при термічному обробленні шарів V, V/Ag завтовшки 25-50 нм у кисневмісній атмосфері (вакуум 10^{-3} Па) в діапазоні температур 423-873 К полягає в трансформаціях кристалічної ґратки ванадію:



- У досліджених нанотовщинних (25-75 нм) плівкових композиціях V/Ag, Fe/Pt/Au, Ni/Cu/Cr, Ni/Cu/V вперше показано, що атмосфера відпалу чинить такий регулюючий вплив на розвиток процесів, що контролюються дифузією:
 - блокує процеси дифузійного фазоутворення в плівкових матеріалах V/O, V/Ag (при відпалі у надвисокому вакуумі 10^{-7} Па порівняно з відпалом у кисневмісних атмосферах);
 - при додаванні водню до аргонвмісного середовища в композиціях FePt/Au/FePt відбувається блокування механізму дифузійно-індукованої міграції границь зерен фази $L1_0$ -FePt;
 - уповільнює дифузійні процеси у кисневмісній атмосфері відпалу при додаванні шару ГЦК-Ag (з низькою спорідненістю до кисню) між шаром ОЦК-V (з високою спорідненістю до кисню) та підкладинкою SiO_2 ;
 - прискорює дифузійне фазоутворення: при додаванні шару парамагнітного металу ГЦК-Au до феромагнітного сплаву ГЦТ-FePt інтенсифікується формування упорядкованої фази $L1_0$ -FePt; у водневмісній атмосфері інтенсифікується дифузія Au в шар фази $L1_0$;
 - утворює (і стабілізує) бажану фазу $L1_0$ -FePt та зменшує її поверхневу шорсткість.

- Регулюючий вплив на розвиток термічно-активованих процесів формування структур, нетипових для масивного стану, у досліджених нанорозмірних плівкових композиціях чинить атмосфера відпалу (кисне-, водневмісна, нейтральна або надвисокий вакуум), а також створення між металевими шарами або на підкладинці особливих зон – прошарків із суттєво іншими кристало-хімічними, фізичними та магнітними характеристиками (типом кристалічної ґратки, ступенем спорідненості до кисню, електричною провідністю, магнітною сприйнятливістю); комбінація атмосфери відпалу та додаткових шарів надає можливість:
 - **блокувати** дифузійні процеси у плівкових матеріалах V, V/Ag при відпалі у високому вакуумі 10^{-7} Па порівняно з відпалом у кисневмісних атмосферах;
 - **уповільнювати** дифузійні процеси у кисневмісній атмосфері відпалу при додаванні шару ГЦК-Ag (з низькою спорідненістю до кисню) до плівки ОЦК-V (з високою спорідненістю до кисню);
 - **прискорювати** дифузійні процеси та фазоутворення (при додаванні шару парамагнітного металу ГЦК-Au до феромагнітного сплаву ГЦТ-FePt інтенсифікується формування упорядкованої фази $L1_0$ -FePt); у водневмісній атмосфері інтенсифікується дифузія Au в фазу $L1_0$;
 - **стабілізувати** бажану фазу з перспективними властивостями та поверхневу шорсткість при додаванні водню до нейтрального середовища (аргон)

термічної обробки плівок FePt/Au/FePt, завдяки блокуванню дифузійно-індукованої міграції границь зерен фази $L1_0$ -FePt.

- При дослідженні плоскошарових нанотовщинних плівкових систем V/Ag, Fe/Pt/Au, Ni/Cu/Cr, Ni/Cu/V підтверджено запропоновану науковою школою авторів в попередні роки багатостадійну модель дифузії як сукупність процесів дифузійного масо-переносу при термічних і йонних впливах, що включає в себе розподілені в часі різні домінуючі механізми дифузійного фазоутворення;

при цьому вперше на досліджених композиціях встановлено таку сукупність домінуючих механізмів:

- дифузіїю границями зерен (Ag – в шарі V; Au – в шарі фази $L1_0$ -FePt; Cu, Cr – в шарі Ni);
 - вихід атомів компонентів внутрішніх шарів на зовнішню поверхню із утворенням фаз дикундуючих компонентів ($V_xAg_yO_z$, $Fe_xPt_yAu_z$, $Ni_xCu_yCr_z$);
 - насичення границь зерен шару V, FePt, Ni дифундуючими елементами Ag, Au, Cu та Cr;
 - об'ємну дифузіїю із границь в об'єм зерен;
 - дифузійно-індуковану міграціїю границь зерен із формуванням структур в об'ємі, нетипових для масивного стану.
- Фізико-хімічні процеси на зовнішній поверхні нанорозмірних плівкових матеріалів V/Ag, FePt/Au, Ni/Cu/Cr, які розвиваються при термічному

обробленні в різних атмосферах термодинамічно визначають закономірності дифузійного фазоутворення в об'ємі; на цій основі розроблено модельні уявлення щодо процесів формування структур різного типу, нетипових для масивного стану.

Показано, що дійсно пропонується новий підхід і передбачається визначення особливої ролі процесів на зовнішній поверхні в розвитку дифузійного формування структури в об'ємі наношаруватих матеріалів за умов активації поверхні іонами малої енергії (до 3 KeV) та впливу високоградієнтних складнонапружених станів.

3. Встановлені закономірності формування винайдених структур відкривають **можливість досягнення нових, промислово-перспективних характеристик** – таких, що не можуть бути досягнуті у масивному стані із відповідним фазовим складом.

- Нові рівні абсорбційної здатності та корозійної стійкості металевих шарів будуть забезпечуватися обробкою зовнішньої поверхні іонами малих (до 3 KeV) енергій (відпрацьовані режими низькоенергетичної йонної обробки для збільшення корозійної стійкості поверхні металевих наноматеріалів), що зменшить витрати благородних металів:
 - для матеріалів охолоджуючих нанопристроїв як невід'ємних супроводжуючих блоків елементів пам'яті – буде досягнута висока тепловіддача;
 - в комбінації із корозійною стійкістю елементи пам'яті в нанопристроях комп'ютерної техніки будуть мати високу коерцитивну силу (порядка 20 кОе в системі Fe/Pt/Au навіть за температури ~ 870 K), нові оптичні властивості, тощо.

- Ряд властивостей є перспективними для високих технологій, що розробляються в компанії ТОВ «Мікросенсор», Київ; НВО «Мелта»; холдингу «Квазар-Мікро. Компоненти та системи» (Дизайн-центр КМ211 – компанії-лідера в області дизайну наносистем); «МОТОР СІЧ ИНЭТС» та ін.:
 - датчиків і пристроїв вимірювання температури, магнітного поля, деформації, тиску, оптичного випромінювання у різноманітних напівпровідникових приладах;
 - голок з неіржавіючої сталі для зменшення травмування при хірургічних операціях;
 - розумного скла, створення термоелектричних пристроїв на основі фазового переходу «метал-діелектрик» (V, V/Ag);
 - пристроїв для надщільного магнітного запису інформації (FePt/Au/FePt);
 - каталізаторів для відновлення, очистки, окиснення та розкладання газів (Ni/Cu/Cr, Ni/Cu/V).

Серед таких властивостей, зокрема, – високе значення коерцитивної сили – 21 кОе – в системі Fe/Pt/Au за температури 873 К за рахунок використання водневмісної атмосфери відпалу та додавання шару золота.

- Результати мають практичну значущість для розробки та виробництва датчиків і пристроїв вимірювання температури, магнітного поля, деформації, тиску, оптичного випромінювання у різноманітних напівпровідникових приладах.
- Практичний інтерес представляють також визначені

і інтервали термічної стабільності та режими покращення електрофізичних властивостей нанорозмірних композицій у водне-, аргон- та кисневмісній атмосферах у вакуумі 10^{-3} - 10^{-8} Па, що – будучи вбудованим у відповідні технологічні процеси як технологічні операції – дасть змогу підвищити стабільність роботи датчиків температури на основі плівкових елементів.

Практичний інтерес становить застосування додаткових проміжних шарів (Ag, Au, Cu) як чинників регулюючого впливу на електрофізичні (досягається зменшення електроопору в 2 рази) і магнітні (коерцитивна сила збільшується до 21 кОе за нижчого на 373 К значення температури) властивості.

Це – приклади можливого використання результатів при розробці технологій виробництва плівкових датчиків контролю температури з істотно підвищеною температурно-часовою стабільністю і відповідно експлуатаційною надійністю.

- Фахівці вищої кваліфікації, підготовлені в ході виконання циклу робіт авторів монографії, є внеском у формування в Україні кадрового підґрунтя науково-педагогічних шкіл в сфері наноматеріалів майбутнього (дисертаційні роботи в цей період захистили І.А. Владимирський, А.К. Орлов, І.О. Круглов, А.Е. Гафаров, більше 20 виконаних в цей час магістерських дисертацій).
- Одержані результати використовуються також у навчальному процесі при викладанні дисциплін «Матеріалознавство низьковимірних структур»,

«Термодинаміка та кінетика дифузії», «Теорія тепло- та масопереносу в матеріалах», «Міждисциплінарні проблеми технологій матеріалів майбутнього» магістерських і PhD освітніх програм в КПІ ім. Ігоря Сікорського.

- Підтвердження концепту авторів проекту: шукати матеріали з новими властивостями в областях "граничних" ("критичних") значень термодинамічних, кінетичних, енергетичних і інших факторів впливу на структуру, де є вирогідність виникнення метастабільних, але кінетично стійких структурно-фазових станів, структур, фаз, – може мати проривний характер для формування наукових основ високих технологій низькорозмірних виробництв майбутнього в частині новітніх матеріалів і їх властивостей.
- Результати мають перспективу практичного використання на міждисциплінарних перетинах фундаментальних наук із фізичним матеріалознавством, у міждисциплінарних галузях – медичному матеріалознавстві, теоретичній та біомедичній інженерії, виробництві елементної бази комп'ютерної техніки, прикладній фізиці та хімії твердого тіла, гетерогенному каталізі, мікро- і наноприладобудуванні (мікро-, опто-, кріо-, магніто- і наноелектроніці) та для інших потреб низькорозмірних виробництв майбутнього.
- Виконаний авторами цикл робіт визначає і посилює перехід експериментальних досліджень в галузі фізичного матеріалознавства на субнано- та пікомасштабні рівні.

ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Орлов А. К. Дифузійне фазоутворення та властивості нанорозмірних плівкових матеріалів V/Ag, Fe/Pt/Au, Ni/Cu/Cr, Ni/Cu/V: дисертація кандидата технічних наук: 05.16.01 / Орлов Андрій Костянтинович; НТУУ КПІ ім. Ігоря Сікорського – Київ, 2019.
2. Иванов-Есипович Н.К. Физико-химические основы производства радиоэлектронной аппаратуры / Н.К. Иванов-Есипович // М.: Высш. шк. – 1979. – С. 205.
3. Достанко А.П. Технология интегральных схем / А.П. Достанко // Минск: Высш. шк. – 1982. – С. 408.
4. Пинес Б.Я. Очерки по металлофизике / Б.Я. Пинес // Харьков: Изд-во Харьковского гос. Университета. – 1961. – С. 316.
5. Бокштейн С.З. Строение и свойства металлических сплавов / С.З. Бокштейн // М.: Металлургия. – 1971. – С. 496.
6. Сидоренко С. І. Актуальні проблеми тонкоплівкового металознавства 2-ге вид. / С.І. Сидоренко, С.М. Волошко, Ю.М. Макого // К.: Наук. Думка. – 2009.
7. Сидоренко С.И. Предельные состояния в тонких металлических пленках. Неорганическое материаловедение. Энциклопедическое издание / С.И. Сидоренко – К.: Наукова думка. – 2008. – т. 1. – С. 459-481.
8. Сидоренко С.И. Тонкие металлические пленки. Неорганическое материаловедение. Энциклопедическое издание. / С.И. Сидоренко // К.: Наукова думка. – 2008. – т. 2, книга 2. – С. 469-492.
9. Гусев И.В. Фазообразование, структура и преимущественные ориентации в пленках системы Nb-N, полученных реактивным ионным осаждением / И.В. Гусев, С. И. Сидоренко // ФХОБІ. – 1984. – С. 76-81.
10. Gladkikh N.T. Melting point lowering of thin metal films (Me= In, Sn, Bi, Pb) in Al/Me/Al film system / N.T. Gladkikh, S.I. Bogatyrenko, A.P. Kryshthal, R. Anton // Applied surface scienc. – 2003. – Vol. 219(3-4). – P. 338-346.

11. Нейгебауэр К.А. Явления структурного разупорядочения в тонких металлических пленках / К.А. Нейгебауэр // Физика тонких плено/ – 1967.
12. Stünkel D. Die Magnetisierung sehr dünner Eisenschichten. / D. Stünkel // Zeitschrift für Physik. – 1963. – Vol. 176(3). – P. 207-220.
13. Gradmann U. Flat ferromagnetic, epitaxial 48Ni/52Fe (111) films of few atomic layers / U. Gradmann, J. Müller // Physica status solidi. – 1968. – Vol. 27(1). – P. 313-324.
14. Слуцкая В.В. Тонкие пленки в технике сверхвысоких частот / В.В. Слуцкая // М.: Сов.Радио. – 1967.
15. Точицкий Э.И. Кристаллизация и термообработка тонких пленок / Э.И. Точицкий // М.: Наука и техника. – 1976.
16. Cahn R.W. The coming of materials science / R.W. Cahn // New York: Phys. Earth. Planet. Inter. – 2001. – Vol. 125. – P. 167-168.
17. Tu K.N. Solder joint technology / Tu K.N. // New York: Springer. – 2007. – Vol. 11. – P. 327.
18. Smallman R.E. Physical metallurgy and advanced materials / R.E. Smallman, A.H.W. Ngan // Elsevier. – 2011.
19. Callister W.D. Materials science and engineering: an introduction / W.D. Callister, D.G. Rethwisch // New York: John wiley & sons. – 2007. – Vol. 7. – P. 665-715.
20. Ashby M. Materials: engineering, science, processing and design / M.F. Ashby, H. Shercliff, D. Cebon // London: Butterworth-Heinemann. – 2018.
21. Blanquart T. Atomic layer deposition and characterization of vanadium oxide thin films / T. Blanquart, J. Niinistö, M. Gavagnin et. al. // RSC Advances. – 2013. – Vol. 3(4). – P. 1179-1185.
22. Li H. High-surface vanadium oxides with large capacities for lithium-ion batteries: from hydrated aerogel to nanocrystalline VO₂(B), V₆O₁₃ and V₂O₅ / H. Li, P. He, Y. Wang, E. Hosono, H. Zhou // Journal of Materials Chemistry. – 2011. – Vol. 21(29). – P. 10999-11009.

23. Wang H. Low temperature fabrication of vanadium oxide films for uncooled bolometric detectors. *Infrared Physics & Technology*. – 2006. – Vol. 47(3). – P. 273-277.
24. Cavalleri A. Evidence for a structurally-driven insulator-to-metal transition in VO₂: A view from the ultrafast timescale / A. Cavalleri, T. Dekorsy, H.H.W. Chong et.al. // *Phys. Rev. B*. – 2004. – Vol. 7. – P. 161102(R).
25. Li W. Effects of Annealing Parameters on Optical Properties of Thermo-chromic VO₂ Films Prepared in Aqueous Solution / W. Li, J.J. Zhu, J.R. Liang et. al. // *J. Phys. Chem. C*. – 2011. – Vol. 15. – P. 23558-23563.
26. Wu J. Strain-induced self organization of metal-insulator domains in single-crystalline VO₂ nanobeams / J. Wu, Q. Gu, B.S. Guiton et. al. // *Nano Lett.* – 2006. – Vol. 6. – P. 2313-2317.
27. Li Z. Highly sensitive and stable humidity nanosensors based on LiCl doped TiO₂ electrospun nanofibers / Z. Li, H. Zhang, W. Zheng et. al. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – Vol. 130. – P. 5036-5037.
28. Huang W.X. Synchrotron radiation study of VO₂ crystal film epitaxial growth on sapphire substrate with intrinsic multi-domains / W.X. Huang, X.G. Yin, C.P. Huang et. al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2010. – Vol. 96. – P. 261908.
29. Chen C. Flexible vanadium oxide film for broadband transparent photodetector / C. Chen, Z. Zhou // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – Vol. 91. – P. 011107.
30. Granqvist C.G. Electrochromics and thermochromics for energy efficient fenestration: Functionalities based on nanoparticles of In₂O₃: Sn and VO₂ / C.G. Granqvist, B. Pehlivan, Y.X. Ji, et. al. // *Thin Solid Film*. – 2014. – Vol. 559. – P. 2-8.
31. Granqvist C.G. Transparent Conductors as Solar Energy / C. G. Granqvist // *Materials Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. – 2007. – Vol. 91. – P. 1529-1598.

32. Liu D.W. V_2O_5 xerogel electrodes with much enhanced lithium-ion intercalation properties with N_2 annealing / D.W. Liu, Y. Y. Liu, B. B. Garcia et. al. // *J. Mater. Chem.* – 2009. – Vol. 19. – P. 8789-8795.
33. Xu H.Y. Effects of annealing ambient on oxygen vacancies and phase transition temperature of VO_2 thin films Huang / H.Y. Xu, Y.H. Liu, S. Xu et. al. // *RSC Advances*. – 2016. – Vol. 6(83). – P. 79383-79388.
34. Liu X. Tuning phase transition temperature of VO_2 thin films by annealing atmosphere / X. Liu, S.W. Wang, F. Che et. al. // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2015. – Vol. 48(26). – P. 265104.
35. Fu G.A. Annealing effects on VO_2 thin films deposited by reactive sputtering. Polity / G.A. Fu, N. Volbers, B.K. Meyer // *Thin Solid Films*. – 2006. – Vol. 515(4). – P. 2519-2522.
36. Li J. Annealing characteristics of the vanadium oxide films prepared by modified ion beam enhanced deposition / J. Li, N. Yuan, J. Xie, // *Applied surface science*. – 2005. – Vol. 243(1-4). – P. 437-442.
37. Dalavi S.B. Observation of high coercive fields in chemically synthesized coated Fe-Pt nanostructures / B.S. Dalavi, N.R. Panda // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2017. – Vol. 428. – P. 306–312.
38. Adelani P.O. Role of magnetic concentration in modulating the magnetic properties of ultra-small FePt nanoparticles / P.O. Adelani, A.N. Duke, B.H. Zhou, J.D. Rinehart // *Inorganica Chimica Acta*. – 2017. – Vol. 460. – P. 114–118.
39. Sepehri-Amin H. Microstructure and in-plane component of $L1_0$ -FePt films deposited on MgO and $MgAl_2O_4$ substrates / H. Sepehri-Amin, H. Iwama, T. Ohkubo et. al. // *Scripta Materialia*. – 2017. – Vol. 130. – P. 247–251.
40. Mei Bi. Thickness dependence of magnetization reversal mechanism in perpendicularly magnetized $L1_0$ -FePt films / Mei Bi, Xin Wang, Haipeng Lu, et. al. // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2017. – Vol. 42. – P. 412–416.

41. Wittig J.E. In situ investigation of ordering phase transformations in FePt magnetic nanoparticles / J.E. Wittig, J. Bentley, L.F. Allard // *Ultramicroscopy*. – 2017. – Vol. 176. – P. 218–232.
42. Vladymyrskiy I.A. Influence of the annealing atmosphere on the structural properties of FePt thin films / I.A. Vladymyrskiy, M.V. Karpets, F. Ganss et. al. // *Journal of Applied Physics*. – 2013. – Vol. 114. – P. 164314.
43. Кадыржанов К.К. Ионно-лучевая и ионно-плазменная модификация материалов / К.К. Кадыржанов, Ф.Ф. Комаров, А.Д. Погребняк и др. // М.: МГУ. – 2005.
44. I. Utke Nanofabrication Using Focused Ion and Electron Beams: Principles and Applications / I. Utke, S. Moshkalev, P. Russell // Oxford: Oxford University Press. – 2012.
45. Jun K. Focused ion beam-assisted bending of silicon nanowires for complex three dimensional structures / K. Jun, J. Joo, J.M. Jacobson // *J. Vac. Sci. Technol., B: Nanotechnol. Microelectron.: Mater., Process., Meas., Phenom.* – 2009. – Vol. 27. – P. 3043.
46. Sanford C.A. Beam induced deposition of platinum using a helium ion microscope / C.A. Sanford, L. Stern, L. Barriss et. al. // *J. Vac. Sci. Technol., B: Nanotechnol. Microelectron.: Mater., Process., Meas., Phenom.* – 2009. – Vol. 27. – P. 2660.
47. Roshchupkina O.D. Focused ion beam induced structural modifications in thin magnetic films / O.D. Roshchupkina, J. Grenzer, T. Strache, et. al. // *J. Appl. Phys.* – 2012. – Vol. 112. – P. 033901.
48. Фареник В.И. Физическая инженерия поверхности / В.И. Фареник // – 2005. – Т. 3 № 1-2. – С. 4–29.
49. Zuccon S. Effects of helium ion bombardment on metallic gold and iridium thin films / S. Zuccon, E. Napolitani, E. Tassarolo et. al. // *Optical Materials Express*. – 2015. – Vol. 5(6). – P. 176.
50. Steinberger R. XPS study of the effects of long-term Ar^+ ion and Ar cluster sputtering on the chemical degradation of hydrozincite

and iron oxide / R. Steinberger, J. Walter, T. Greunz et. al. // Corros. Sci. – 2015. – Vol. 99. – 66 –75.

51. Nagai Y. Primary Ar⁺ ion bombardment effect on Ni–Fe film composition formed by ion beam sputtering Y. Nagai, C. Nishimura, and T. Toshima, J. Vac. Sci. Technol. – 1985. – Vol.3(6). – P. 2147.

52. Windischmann H. An intrinsic stress scaling law for polycrystalline thin films prepared by ion beam sputtering / H. Windischmann // J. Appl. Phys. – 1987. – Vol. 62(5). – P. 1800.

53. Zhang K. Reactive magnetron sputtering deposition and characterization of niobium carbide films / K. Zhang, M. Wen, G. Cheng, et. al. // Vacuum. – 2014. – Vol. 99. – P. 233.

54. Абдуллин И.Ш. Модификация нанослоев в высоко-частотной плазме пониженного давления (Modification of Nanolayers in High-Frequency Low Pressure Plasma) / И.Ш. Абдуллин, В.С. Желтухин, И.Р. Сагбиев, М.Ф. Шаехов // Казань: Казан. гос. технол. ун-т. – 2007.

55. Goohpattader P.S. Probing the role of C⁺ ion energy, thickness and graded structure on the functional and microstructural characteristics of ultrathin carbon films (< 2 nm) / P.S. Goohpattader, N. Dwivedi, E. Rismani-Yazdi et. al. // Tribology International. – 2015. – Vol. 81. – P. 73.

56. Калиниченко. А.И. Вопросы атомной науки и техники / А.И. Калиниченко, С.С. Перепелкин, В.Е. Стрельницкий. – 2007. – Т. 6 № 101. – С. 116.

57. Стогний А.И. Низкотемпературное окисление пленок CoCu длительным облучением пучком ионов кислорода / А.И. Стогний, С.В. Корякин, В.А. Вирченко // Журнал технической физики. –2001. – №71. – С. 87.

58. A.J.R. van den Boogaard. Influence of noble gas ion polishing species on extreme ultraviolet mirrors / A.J.R. van den Boogaard, E. Zoethout, I.A. Makhotkin, E. Louis and F. Bijkerk // J. Appl. Phys. – 2012. – Vol. 112(12). – P. 123502.

59. Park M. Argon plasma treatment on Cu surface for Cu bonding in 3D integration and their characteristics / M. Park, S. Baek, S. Kim, and S.E. Kim // Appl. Surf. Sci. – 2015. – Vol. 324. – P. 168.

60. Лариков Л.Н. Ускорение диффузии в твердом теле при взаимодействии с плазмой / Л.Н. Лариков, Н.В. Дубовицкая, С.М. Захаров, С.П. Ченакин // Минск: МРТИ. – 1978.

61. Пивоваров А.Л. К вопросу о модели ускоренного массопереноса в условиях ионно-плазменного насыщения твердых тел / А.Л. Пивоваров, С.П. Ченакин, В.Т. Черепин // Донецк: Донец. физ.-техн. ин-т. – 1991.

62. Носенко В.Ю. Численное решение уравнения массопереноса в условиях ионно-плазменного насыщения твердых тел / В.Ю. Носенко, А.Л. Пивоваров, С.П. Ченакин, В.Т. Черепин // Металлофизика. – 1992. – Т. 14 № 2. – С. 86–90.

63. Носенко В.Ю. Поверхность. Физика, химия, механика / В.Ю. Носенко, А.Л. Пивоваров, С.П. Ченакин // Металлофизика. – 1992. – № 11. – С. 83.

64. Hsu Y.N. Effects of Ag underlayers on the microstructure and magnetic properties of epitaxial FePt thin films / Y.N. Hsu, S. Jeong, D.E. Laughlin, D.N. Lambeth // J. Appl. Phys. – 2001. – Vol. 89(11). – P. 7068-7070.

65. Hsu Y.N. The effects of Ag underlayer and Pt intermediate layers on the microstructure and magnetic properties of epitaxial FePt thin films / Y.N. Hsu, S. Jeong, D.E. Laughlin, D.N. Lambeth // J. Magn. Mater. – 2003. – Vol. 260(1-2). – P. 282-294.

66. Chen J.S. Effect of Pt buffer layer on structural and magnetic properties of FePt thin films / J.S. Chen, Y. Xu, J.P. Wang // J. Appl. Phys. – 2003. – Vol. 93(3). – P. 1661-1665.

67. Miyazaki T. Size effect on the ordering of $L1_0$ -FePt nanoparticles / T. Miyazaki, O. Kitakami, S. Okamoto et. al. // Physical Review B. – 2005. – Vol. 72(14). – P. 144419.

68. Pergament A. Metal-insulator transition in thin films of vanadium dioxide: The problem of dimensional effects / A. Pergament, A. Velichko // Thin Solid Films. – 2010. – Vol. 518(6). – P. 1760-1762.

69. Xu C. The effect of Ag and Cu underlayer on the $L1_0$ ordering FePt thin films / C. Xu, X. H., H.S. Wu, F. Wang, X.L. Li // Applied surface science. – 2004. – Vol. 233(1-4). – P. 1-4.

70. Christodoulides J.A. CoPt and FePt thin films for high density recording media / J.A. Christodoulides, Y. Huang, Y. Zhang et. al. // J. Appl. Phys. – 2000. – Vol. 87(9). – P. 6938-6940.

71. Brassard D. Grain size effect on the semiconductor-metal phase transition characteristics of magnetron-sputtered VO_2 thin films / D. Brassard, S. Fourmaux, M. Jean-Jacques et. al. // Appl. Phys. Lett. – 2005. – Vol. 87(5). – P. 051910.

72. Xu G. Thickness dependence of optical properties of VO_2 thin films epitaxially grown on sapphire (0001) / G. Xu, P. Jin, M. Tazawa, K. Yoshimura // Applied Surface Science. – 2005. – Vol. 244(1-4). – P. 449–452.

73. Koo H. Effect of lattice misfit on the transition temperature of VO_2 thin film / H. Koo, S. Yoon, O.J. Kwon, et. al. // J. Mater. – 2012. – Vol. 47(17). – P. 6397-6401.

74. Binions R. Doped and un-doped vanadium dioxide thin films prepared by atmospheric pressure chemical vapour deposition from vanadyl acetylacetonate and tungsten hexachloride: the effects of thickness and crystallographic orientation on thermochromic properties / R. Binions, G. Hyett, C. Piccirillo, I.P. Parkin // Journal of Materials Chemistry. – 2007. – Vol. 17(44). – P. 4652–4660.

75. Lamsa C. Spectroscopic Techniques for Security / C. Lamsa N.M. Ravindra // Forensic and Environmental Applications. – 2014. – P. 195.

76. K. Takanezawa, K. Tajima, K. Hashimoto, Applied Physics Letters, 93: 297 (2008).

77. Li J. Stoichiometry of Nanocrystalline VO_x Thin Films Determined by Electron Energy Loss Spectroscopy / J. Li, B.D. Gauntt, J. Kulik, E.C. Dickey // *Microscopy and Microanalysis*. – 2009. – Vol. 15. – P. 1004.
78. Ghosh C. Microstructural and microchemical studies of phase stability in VO solid solution / C. Ghosh, A. Singh, J. Basu et. al. // *Materials Characterization*. – 2017. – Vol. 124. – P. 129.
79. Chunwei L. Study on vanadium films deposited on concave object by conventional direct current and high power pulsed magnetron sputtering / L. Chunwei, T. Xiubo, L. Tianwei et. al. // *Rare Metal Materials and Engineering*. – 2013. – Vol. 42. – P. 2437.
80. Gutsche M. Growth and characterization of epitaxial vanadium films / M. Gutsche, H. Kraus, J. Jochum et. al. // *Thin Solid Films*. – 1994. – Vol. 248. – P. 18.
81. J.R. Chen, C.P. Sung, F.S. Yeh, Y.C. Liu, C.C. Wang, *Journal of Vacuum Science and Technology*. – 1982. – Vol. 20. – P. 804.
82. Salomonsen G. Kinetics and mechanism of oxide formation on titanium, vanadium and chromium thin-films / G. Salomonsen, N. Norman, O. Lønsjø, T.G. Finstad // *J. Less Common Met.* – 1990. – Vol. 158. – P. 251.
83. Borodziuk-Kulpa A. Electrical properties of vanadium films / A. Borodziuk-Kulpa, B. Stolecki, C. Wesołowska // *Thin Solid Films*. – 1980. – Vol. 67. – P. 21.
84. Fouad S.S. Optical properties of vanadium thin films / S.S. Fouad, M.H. El-Fazary, A.A. El-Shazly, F. Sharaf, K.M. Nassr // *Journal of Materials Science*. – 1991. – Vol. 21. – P. 5843.
85. Finazzi M. X-ray magnetic circular dichroism of vanadium thin films grown on Ag(100) and Fe(100) / M. Finazzi, F. Yubero, P. Bencok et. al. // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1997. – Vol. 165. – P. 78.
86. Binns C. Appearance of surface magnetic moments on vanadium thin films and sensitivity to contamination / C. Binns,

H.S. Derbyshire, S.C. Bayliss, C. Norris // *Physical Review B*. – 1992. – Vol. 45. – P. 460.

87. Massalski T.B. *Binary Alloy Phase Diagrams* / T.B. Massalski // Ohio: ASM Int., Materials Park. – 1990.

88. Gusev A.I. *Disorder and order in strongly nonstoichiometric compounds: transition metal carbides, nitrides and oxides* / A.I. Gusev, A.A. Rempel, A.J. Magerl // Springer Science & Business Media. – 2013.

89. Gutsche M. *Growth and characterization of epitaxial vanadium films* / M. Gutsche, H. Kraus, J. Jochum, B. Kemmather, G. Gutekunst // *Thin Solid Films*. – 1994. – Vol. 248. – P. 18.

90. Son J.H. *Effects of Ni cladding layers on suppression of Ag agglomeration in Ag-based Ohmic contacts on p-GaN* / J.H. Son, Y.H. Song, H.K. Yu, J.L. Lee // *Appl. Phys. Lett.* – 2009. – Vol. 95. – P. 062108-062112.

91. Sugawara K. *Comparison of the agglomeration behavior of Ag(Al) films and Ag(Au) films* / K. Sugawara, M. Kawamura, Y. Abe, K. Sasaki. // *Microelectronic Engineering*. – 2007. – Vol. 84. – P. 2476-2480.

92. Kato K. *Optimum structure of metal oxide under-layer used in Ag-based multilayer* / K. Kato, H. Omoto, A. Takamatsu // *Vacuum*. – 2008. – Vol. 83. – P. 606-609.

93. Xu D. *Preparation and Characterization of Mesoporous Ag/VO_x-TiO₂ Employed for Catalytic Hydroxylation of Benzene* / D. Xu, L. Liu, Z. Zhao et. al. // *J. Nanosci.* – 2014. – Vol. 14. – P. 4692–4699.

94. Kittaka S. *Interaction of Ag ions with a vanadium pentoxide hydrate-formation of silver vanadate at low temperature* / S. Kittaka, Y. Yata, K. Matsuno // *Journal of Materials Science*. – 2000. – Vol. 35. – P. 2185–2192.

95. Yan-Qiu Chuand. *Fabrication and Characterization of Silver-V₂O₅ Composite Thin Films as Lithium-Ion Insertion Materials* / Yan-Qiu Chuand, Qi-Zong Qin // *Chem. Mater.* – 2002. – Vol. 14. – P. 3152–3157.

96. Pavlova O.P. Structural and magnetic properties of annealed FePt/Ag/FePt thin films / O.P. Pavlova, T.I. Verbitska, I.A. Vladymyrskyi et. al. // *Applied Surface Science*. – 2013. – Vol. 266. – P. 100–104.
97. Vladymyrskyi I.A. Influence of intermediate Ag layer on the structure and magnetic properties of Pt/Ag/Fe thin films / I.A. Vladymyrskyi, O.P. Pavlova, T.I. Verbitska // *Vacuum*. – 2014. – Vol. 101. – P. 33–37.
98. Yu Y.S. Low-temperature ordering of $L1_0$ FePt phase in FePt thin film with AgCu underlayer / Y.S. Yu, H.-B. Li, W.L. Li et.al. / *J. Magn. Magn. Mater.* – 2008. – Vol. 320. – P. 125–128.
99. Zhang W.Y. Enhancement in ordering of $Fe_{50}Pt_{50}$ film caused by Cr and Cu additives / W.Y. Zhang, H. Shima, F. Takano et.al. // *J. Appl. Phys.* – 2009. – Vol. 106. – P. 033907.
100. Shiroyama T. Improved (001)-texture of FePt-C for heat-assisted magnetic recording media by insertion of Cr buffer layer / T. Shiroyama, J. Wang, A. Felicia et. al. // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2017. – Vol. 432. – P. 129–134.
101. Feng C. Magnetic properties and microstructure of FePt/Au multilayers with high perpendicular magnetocrystalline anisotropy / C. Feng, Q. Zhan, B. Li et. al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – Vol. 93. – P. 152513.
102. Yu Y.S. Structure and magnetic properties of magnetron-sputtered $[(Fe/Pt/Fe)/Au]_n$ multilayer films / Y.S. Yu, H.-B. Li, W.L. Li, et. al. // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2010. – Vol. 322. – P. 1770–1774.
103. Varaprasad B.S.D.Ch.S. Mechanism of coercivity enhancement by Ag addition in FePt-C granular films for heat assisted magnetic recording media / B.S.D.Ch.S. Varaprasad, Y.K. Takahashi, J. Wang et. al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2014. – Vol. 104. – P. 222403.
104. Hsu Y.N. Effects of Ag underlayers on the microstructure and magnetic properties of epitaxial FePt thin films / Y.N. Hsu, S. Jeong, D.E. Laughlin, D.N. Lambeth // *Journal of Applied Physics*. – 2001. – Vol. 89(11). – P. 7068–7070.

105. Harrison L.G. Influence of dislocations on diffusion kinetics in solids with particular reference to the alkali halides / L.G. Harrison // Transactions of the Faraday Society. – 1961. – Vol. 57. – P. 1191-1199.

106. Иевлев В. М. Структура и свойства внутренних поверхностей раздела в металлах / В.М. Иевлев, Б.С. Бокштейн, Л.С. Швиндлерман, Ч.В. Копецкий // Воронеж: ВПИ. – 1988.

107. Иванов А. Электронно-лучевое напыление: технология и оборудование / А. Иванов, Б. Смирнов // Наноиндустрия. – 2012. – Вып. 6.

108. Rossnagel S.M. Opportunities for Innovation: Advanced Surface Engineering / S.M. Rossnagel, W.D. Sproul, K.O. Legg // Switzerland: Technomic Publishing Co. – 1995.

109. Rossnagel SM. Sputter Deposition. In: Sproul WD, Legg KO, editors. Opportunities for Innovation: Advanced Surface Engineering. Switzerland: Technomic Publishing Co. – 1995.

110. Behrisch R. Sputtering by particle bombardment / R. Behrisch // Berlin: Springer, Applied Physics. – 1981. – Vol. 47.

111. Townsend P.D. Ion Implantation, Sputtering and their Applications / P.D. Townsend, J.C. Kelly, N.E.W. Hartley // London: Academic Press. – 1976.

112. Kelly P. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications / P. Kelly, R. Arnell // Vacuum. – 2000. – Vol. 56(3). – P. 159-172.

113. Черепин В.Т. Методы и приборы для анализа поверхности материалов / В.Т. Черепин, М.А. Васильев // К.: Наукова думка. – 1982. – С. 342.

114. Kay E. Magnetic field effects on an abnormal truncated glow discharge and their relation to sputtered thin film growth. / E. Kay // J.Appl.Phys. – 1963. – Vol. 34(4) – P. 760-768.

115. Зубавичус Я.В. Рентгеновское синхротронное излучение

в физико-химических исследованиях / Я.В. Зубавичус, Ю.Л. Словохотов // Успехи химии, – 2001. – №70.

116. BL44B2 OUTLINE – SPring-8 Web Site. – Режим доступа: http://www.spring8.or.jp/wkg/BL44B2/instrument/lang-en/INS-0000000381/instrument_summary_view. – Дата доступа: 02.10.2019

117. Котов Д.А. Методы контроля и анализа в технологии изготовления интегральных микросхем / Д.А. Котов, А.Г. Черных // Минск: БГУИР. – 2010. – с. 48.

118. Vickerman J.C. Secondary Ion Mass Spectroscopy: Principles and Applications(Retroactive Coverage) / J.C. Vickerman, N.M. Reed, A. Brown // Oxford University Press. – 1989. – P. 341.

119. De Laeter. Mass spectrometry (including SIMS, ICP-MS, Accelerator MS, TIMS) Applications of inorganic mass spectrometry / De Laeter, R. John // New York: John Wiley & Sons. – 2001. – P. 474.

120. Benninghoven A. Secondary ion mass spectrometry / A. Benninghoven, F.G. Rüdenauer, H.W. Werner, F. Adams // New York: Chemical analysis. – 1987. – Vol. 86.

121. Briggs D. New developments in polymer surface analysis / D. Briggs // Polymer 1984. – Vol. 25. – P. 1379–91.

122. Schwarz S.A. Secondary Ion Mass Spectroscopy / S.A. Schwarz // Encyclopedia of Materials: Science and Technology. – 2001. – P. 8283–8290.

123. Брандон Д. Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля / Д. Брандон, В. Каплан // М.: Техносфера. – 2006. – С. 384.

124. Herbert C.G. Mass spectrometry basics / C.G. Herbert, R.A.W. Johnstone // CRC Press. – 2003. – P. 474.

125. Carter G. Ion Bombardment of Solids / G. Carter, J. Colligon // American Elsevier Pub. Co. – 1968. – P. 200.

126. Броудай И. Физические основы микротехнологии / И. Броудай // М.: Мир. – 1985. – С. 496.

127. Черепин В.Т. Ионный микрозондовый анализ / В.Т. Черепин // Киев: Наукова думка. – 1992. – С. 344.
128. Бекеша С. Методи мінерологічних досліджень / С. Бекеша, Є. Сливко, Н. Білик // Львів: ЛНУ імені Івана Франка. – 2013. – С. 192.
129. Перекрестов В.І. Практичні методи електронної мікроскопії / В.І. Перекрестов // Суми: Сумський державний університет. – 2014. – С. 241.
130. Томас Г. Просвечивающая электронная микроскопия материалов / Г. Томас, М. Гориндж // М.: Наука. – 1983. – С. 316.
131. Хирш П. Электронная микроскопия тонких кристаллов / П. Хирш, А. Хови, Р. Николсон и др. // М.: Мир. – 1968. – С. 574.
132. Пилянкевич А.Н. Просвечивающая электронная микроскопия / А.Н. Пилянкевич, А.М. Климовицкий // К.: Техніка. – 1975. – С. 218.
133. Пилянкевич А.Н. Электронные микроскопы / А.Н. Пилянкевич, А.М. Климовицкий // К.: Техніка. – 1976. – С. 163.
134. Шиммель Г. Методика электронной микроскопии / Г. Шиммель // М.: Мир. – 1972. – С. 300.
135. Хейденрайх Р. Основы просвечивающей электронной микроскопии / Р. Хейденрайх. // М.: Мир. – 1966. – С. 472.
136. Reimer L. Transmission electron microscopy: physics of image formation and microanalysis / L. Reimer // Springer. – 2013. – P. 36.
137. Fultz B. Transmission electron microscopy and diffractometry of materials / B. Fultz, J.M. Howe // Springer Science & Business Media. – 2012.
138. Flegler S.L. Scanning & Transmission Electron Microscopy / S.L. Flegler, S.L. Flegler // Oxford University Press. – 1997.
139. Хирш П. Електронна мікроскопія тонких кристалів / П. Хирш, А. Хови та ін. // М.: "Світ". – 1968. – С. 574.
140. Venables J.A. HREM, STEM, REM, SEM and STM / J.A. Venables, D.J. Smith, J.M. Cowley // Surface Science. – 1987. – Vol. 181(1-2). – P. 235–249.

141. Venables J. A., Smith D. J., Cowley J. M. HREM, STEM, REM, SEM—and STM // Surface Science. – 1987. – Т. 181. – №. 1-2. – С. 235-249.

142. Schwartz A.J. Electron backscatter diffraction in materials science / A.J. Schwartz, M. Kumar, B.L. Adams et al. // New York: Kluwer Academic. – 2000. – P. 231–246.

143. Larsen P.K. Reflection high-energy electron diffraction and reflection electron imaging of surfaces / P.K. Larsen, P.J. Dobson // Springer Science & Business Media. – 2012. – P. 188.

144. Горелик С.С. Рентгенографічний і електроннооптичний аналіз / С.С. Горелик, Ю.А. Скаков, Л.Ш. Расторгуев // М.: МИСиС. – 1994. – С. 328.

145. Бойко Б.Т. Обробка електронограм від монокристалічних плівок. / Б.Т. Бойко, В.І. Шкалето, А.В. Меріуц // Учебные пособия: Методические указания, НТУ "ХПИ". – 2005.

146. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии / В.Л. Миронов // М.: Техносфера. – 2005. – С. 144.

147. Черепин В.Т. Методы и приборы для анализа поверхности материалов: Spravochnik / В.Т. Черепин, М.А. Васильев // Киев: Наукова думка. – 1982. – С. 399.

148. Edelstein A. Advances in magnetometry / A. Edelstein // J. of Physics. – 2007. – Vol. 19. – P. 165217.

149. Шпак А.П. Характеристические потери энергии при рассеянии медленных электронов от поверхности сплава $Pt_{80}Co_{20}(111)$ / А.П. Шпак, М.А. Васильев, В.А. Тиньков // Металлофизика и новейшие технологии. – 2004. – Vol. 26(6). – P. 765-782.

150. Vasylyev M.A. Electron energy loss spectroscopy study of the effect of low-energy Ar^{+} - ion bombardment on the surface structure and composition of $Pt_{80}Co_{20}$ (111) alloy / M.A. Vasylyev, S.P. Chenakin, V.A. Tinkov / Vacuum. – 2005. – 78. – P. 19.

151. Raether H. Excitation of plasmons and interband transition by electrons. / H. Raether // SpringerVerlag. – 1980.
152. Wu Y. Probing Nanoparticle Plasmons with Electron Energy Loss Spectroscopy/ Y. Wu, G. Li, J.P. Camden // Chemical Reviews. – 2017. – Vol. 118(6) – P. 2994-3031.
153. Черепин В.Т. Методы и приборы для анализа поверхности материалов: Справочник / В.Т. Черепин, М.А. Васильев // Київ: Наукова думка. – 1982.
154. Pines D. Elementary Excitation in Solids / D. Pines// New York: Benjamin Press. –1963.
155. Mulvaney P. Surface plasmon spectroscopy of nanosized metal particles / Mulvaney P. // Langmuir. – 1996. – Т. 12. – №. 3. – С. 788-800.
156. Eberlein T. Plasmon spectroscopy of free-standing graphene films / Eberlein T., Bangert U., Nair R., Jones R., Gass M., Bleloch A.L., Briddon P.R. // Physical Review B. – 2008. – Т. 77. – №. 23. – С. 233406.
157. Труханов Е.М. Свойства дислокаций несоответствия и псевдодислокаций, не типичные для дефектов однородных кристаллов / Е.М. Труханов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – № 1. – С. 43–51.
158. Holzwarth U. The Scherrer equation versus the 'Debye-Scherrer equation' / U. Holzwarth, N. Gibson // Nature nanotechnology. – 2011. – Vol. 6. – P. 534.
159. Wyckoff R.W.G. Crystal structures / R.W.G. Wyckoff// Reinhold publishing corp. – 1963. – Vol. 1. – P. 85.
160. M. Gutsche Growth and characterization of epitaxial vanadium films / M. Gutsche, H. Kraus, J. Jochum, B. Kemmather, G. Gutekunst // Thin Solid Films. – 1994. – Vol. 248. – P. 18-27.
161. A. Benninghoven Developments in secondary ion mass spectroscopy and applications to surface studies / A. Benninghoven // Surface Science. – 1975. – Vol. 53. – P. 596-625.

162. S.A. Firstov Secondary Ion Emission of High-Entropy $\text{Cr}_{14.3}\text{Mn}_{14.3}\text{Fe}_{14.3}\text{Ni}_{28.6}\text{Co}_{14.3}\text{Cu}_{14.3}$ Alloy / S.A. Firstov, N.A. Krapivka, M.A. Vasiliev, S.I. Sidorenko, S.M. Voloshko // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. –2016. – Vol. 55. – P. 458-463.
163. S.P. Chenakin Secondary Ion Emission from Amorphous Metallic Alloys / S.P. Chenakin, V.T. Cherepin, A.L. Pivovarov, M.A. Vasilev //Physica Status Solidi. – 1986. – Vol. 96. – K21-K26.
164. Banus M.D. Electrical and Magnetic Properties of TiO and VO / M.D. Banus, T.B. Reed, A.J. Strauss // Physical Review B. – 1972. – Vol. 5. – P. 2775.
165. Düsterhöft H. Energy distribution of secondary ions emitted from pure elements and amorphous alloys / H. Düsterhöft, M. Riedel // Vacuum. – 1987. – Vol. 37. – P. 157.
166. J.R. Chen SAM studies on high- temperature annealing of vanadium thin films on oxidized silicon wafers / J.R. Chen, C.P. Sung, F.S. Yeh, et al. // J. Vac. Sci. Technol. – 1982. – Vol. 20. – P. 804.
167. Stender P. Triple line diffusion in nanocrystalline Fe/Cr and its impact on thermal stability / P. Stender, Z. Balogh, G. Schmitz // Ultramicroscopy. – 2011. – Vol. 111. – P. 524-529.
168. Овидько И.А. Дислокации несоответствия в тонких пленках на пластически деформированных подложках / И.А. Овидько, А.Г. Шейнерман // Физика твердого тела. – 2002. – № 44. – С. 1243
169. Гричановська Т. М. Розмірні домішкові ефекти в кристалічній структурі тонких плівок ванадію і титану / Т. М. Гричановська, І. Ю. Проценко // Вісник Сумського державного університету. Серія Фізика, математика, механіка. – 2004. – № 10. – С. 41-51.
170. Л.В. Одиногорец Размерные примесные эффекты в кристаллической структуре тонких металлических пленок / Л.В. Одиногорец, Н.И. Шумакова, Е.П. Ткач, И.Е. Проценко // Журнал наноэлектронной физики. –2009. – № 1. – С. 29-41.

171. A.K. Orlov Synchrotron analysis of structure transformations in V and V/Ag thin films / A.K. Orlov, I.O. Kruhlov, O.V. Shamis, I.A. Vladymyrskyi et al. // Vacuum. – 2018. – Vol. 150. – P.186-195.
172. Орлов А.К. Структура та особливості термічного окиснення плівок ванадію на підкладках SiO₂(001), MgO(100), Al₂O₃(0001), SrTiO₃(100) / А.К. Орлов, І.О. Круглов, С.М. Волошко та ін.. // Металлофізика и новейшие технологии. — 2018. — № 6. — С. 777-794.
173. Гусев А.И. Моноклинная сверхструктура V₁₄O₆ тетрагонального твердого раствора кислорода в ванадии / А.И. Гусев, Д.А. Давыдов // Письма в ЖЭТФ. – 2007. – № 86. – С. 746–751.
174. J. Li Stoichiometry of Nanocrystalline VO_x Thin Films Determined by Electron Energy Loss Spectroscopy / J. Li, B.D. Gauntt, J. Kulik, E.C. Dickey // Microsc. Microanal. – 2009. – Vol. 15. – P. 1004-1005.
175. К.Р. Жданов Аномалии теплового расширения и электросопротивления слоистых кобальтатов YBaCo₂O_{5+x}: роль цепочечного упорядочения кислорода / К.Р. Жданов, М.Ю. Каменева, Л.П. Козеева, А.Н. Лавров // Физика твердого тела. – 2016. –Т. 58. – С. 1522-1529.
176. Bruce D.W. Structure from Diffraction Methods: Inorganic Materials Series / D.W. Bruce, D. O'Hare, R.I. Walton // John Wiley & Sons. – 2014.
177. Borodziuk-Kulpa A. Electrical properties of vanadium films / A. Borodziuk-Kulpa, B. Stolecki, C. Wesolowska // Thin Solid Films. – 1980. – Vol. 67. – P. 21-28.
178. A.D. Rata Growth and properties of strained VO_x thin films with controlled stoichiometry. / A.D. Rata, A.R. Chezan, M.W. Haverkort, H.H. Hsieh, H.J. Lin, C.T. Chen, T. Hibma // Phys. Rev. B. – 2004. – Vol. 69. – P. 075404.
179. Gauntt B.D. Stoichiometry and microstructural effects on electrical conduction in pulsed dc sputtered vanadium oxide thin films / B.D. Gauntt, E.C. Dickey, M.W. Horn // J. Mater. Res. – 2009. – Vol. 24. – P. 1590-1599.

180. Banus M.D. Electrical and Magnetic Properties of TiO and VO / M.D. Banus, T.B. Reed, A.J. Strauss // Phys. Rev. B. – 1972. – Vol. 5. – P. 2775.
181. Steckel G.L. Solubility and thermodynamic properties of vanadium-oxygen solid solutions / G.L. Steckel, C.J. Altstetter // Acta Metall. – 1976. – Vol. 24. – P. 1131-1136.
182. Kachi S. Electrical Conductivity of Vanadium Oxides / S. Kachi, T. Takada, K. Kosuge // J. Phys. Soc. Jpn. – 1963. – Vol. 18. – P. 1839-1840.
183. Cherepin V. Secondary Ion Mass Spectroscopy of Solid Surfaces / V. Cherepin // The Netherlands, Utrecht, VNW Science Press. – 1987.
184. S.A. Firstov Secondary Ion Emission of High-Entropy $\text{Cr}_{14.3}\text{Mn}_{14.3}\text{Fe}_{14.3}\text{Ni}_{28.6}\text{Co}_{14.3}\text{Cu}_{14.3}$ Alloy / S.A. Firstov, N.A. Krapivka, M.A. Vasiliev, S.I. Sidorenko, S.M. Voloshko // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2016. – Vol. 55. – P. 458-463.
185. A. Tynkova Interdiffusion in Au(120 nm)/Ni(70 nm) thin films at the low-temperature annealing in the different atmospheres / A. Tynkova, S. Sidorenko, S. Voloshko, A.R. Rennie, M.A. Vasylyev // Vacuum. – 2013. – № 87. – P. 69-74.
186. G.L. Katona Grain boundary diffusion induced reaction layer formation in Fe/Pt thin films / G.L. Katona, I.A. Vladymyrskyi, I.M. Makogon, S.I. Sidorenko et al. // Appl. Phys. A. – 2014. – Vol. 115, Iss. 1. – P. 203-211.
187. D.L. Beke Kinetic pathways of diffusion and solid-state reactions in nanostructured thin films / D.L. Beke, G.A. Langer, G. Molnár, et. al. // Philos. Mag. – 2013. – Vol. 93. – P. 1960-1970.
188. Grovenor C.R.M. Diffusion induced grain boundary migration in thin gold/copper films / Grovenor C.R.M. // Acta Metallurgica. – 1985. – T. 33. – №. 4. – C. 579-586.
189. A. Tynkova Formation of $\text{Cu}_x\text{Au}_{1-x}$ phases by cold homogenization of Au/Cu nanocrystalline thin films / A. Tynkova,

G.L. Katona, G.A. Langer, et al. // Beilstein Journal of Nanotechnology. – 2014. – Vol. 5. – P. 1491-1500.

190. I.A. Vladymyrskyi Influence of the annealing atmosphere on the structural properties of FePt thin films / I.A. Vladymyrskyi, M.V. Karpets, F. Ganss, G.L. Katona, D.L. Beke, et al. // J. Appl. Phys. – 2013. – Vol. 114. – P. 164314.

191. Yang E. Correction of Order Parameter Calculations for FePt Perpendicular Thin Films / E. Yang, D.E. Laughlin, J.G. Zhu // IEEE transactions on magnetics. – 2012. – Vol. 48. – P. 7-12.

192. A. Tynkova Formation of $\text{Cu}_x\text{Au}_{1-x}$ phases by cold homogenization of Au/Cu nanocrystalline thin films / A. Tynkova, G.L. Katona, G.A. Langer, S.I. Sidorenko, S.M. Voloshko, D.L. Beke // Beilstein Journal of Nanotechnology. – 2014. – № 5. – P. 1491-1500.

193. Orlov A. Diffusion of Au and its influence on the coercivity of $[\text{FePt}/\text{Au}/\text{FePt}]_{2x}$ thin films during annealing in different atmospheres / A. Orlov, O. Zhabynska, I. Vladymyrskyi et. al. // Thin Solid Films. – 2018. – Vol. 658. – P. 12-21.

194. G.L. Katona Grain boundary diffusion induced reaction layer formation in Fe/Pt thin films / G.L. Katona, I.A. Vladymyrskyi, I.M. Makogon, S.I. Sidorenko, et. al. // Appl. Phys. A. – 2014. – Vol. 115. – P. 203.

195. Takahashi Y.K. Ordering process and size effect of FePt magnetic thin films / Takahashi Y.K., Hono K. // 2005 IEEE International Magnetism Conference (INTERMAG). – IEEE, 2005. – C. 1921-1922.

196. Lee H.M. The solubility of hydrogen in transition metals / H.M. Lee // Physical Chemistry. – 1976 – Vol. 7. – P. 431-433.

197. A. Oudriss Grain size and grain-boundary effects on diffusion and trapping of hydrogen in pure nickel / A. Oudriss, J. Creus, J. Bouhattate, E. Conforto, C. Berziou, C. Savall, X. Feaugas // Acta Materialia. – 2012. – Vol. 60. – P. 6814-6828.

198. K. Ebihara Evaluation of Stress and Hydrogen Concentration at Grain Boundary of Steels Using Three-Dimensional Polycrystalline Model / K. Ebihara, M. Itakura, M. Yamaguchi, H. Kaburaki, T. Suzudo // Progress In Nuclear Science And Technology. – 2011. – Vol. 2. – P. 38-43.
199. C. Feng Magnetic properties and microstructure of FePt/Au multilayers with high perpendicular magnetocrystalline anisotropy / C. Feng, Q. Zhan, B. Li, J. Teng, M. Li, Y. Jiang, G. Yu // Appl. Phys. Lett. – 2008. – Vol. 93. – P. 152513.
200. A. Tynkova Interdiffusion in Au(120 nm)/Ni(70 nm) thin films at the low-temperature annealing in the different atmospheres / A. Tynkova, S. Sidorenko, S. Voloshko, A.R. Rennie, M.A. Vasylyev // Vacuum. – 2013. – № 87. – P. 69-74.
201. Васильєв М.О. Плазмонна спектроскопія поверхні металів після низькоенергетичного йонного впливу / М.О. Васильєв, В.М. Колесник, С.І. Сидоренко та інші // Металлофізика и новейшие технологии. — 2018. – № 7. – С. 919-930.
202. Черепин В.Т. Ионный микрозондовый анализ / В.Т. Черепин // Киев: Наукова думка. – 1992.
203. I.V. Perinskaya Ion-beam passivation of copper / I.V. Perinskaya, V.V. Perinskiy // Technology of metals. – 2008.– Vol. 11. – P. 31-34.
204. V.Yu. Nosenko, A.L. Pivovarov, and S.P. Chenakin, Poverkhnost'. Fizika, khimiya, mekhanika, – 1992. – 11(83) (in Russian).
205. Marwick A.D. Segregation in irradiated alloys: The inverse Kirkendall effect and the effect of constitution on void swelling / A.D. Marwick // J. Phys. F. – 1978. – Vol. 8. – P. 1849.
206. M.T. Nichols The effects of plasma exposure and vacuum ultraviolet irradiation on photopatternable low-k dielectric materials / M.T. Nichols, K. Mavrakakis, Q. Lin, J.L. Shohet // J. Appl. Phys. – 2013. – Vol. 114. – P. 104107.

207. V.T. Cherepin, M.A. Vasil'ev, and Yu.N. Ivashchenko, DAN SSSR. – 1973. – 4(821) (in Russian).

208. М.А. Васильев Адсорбционная способность поверхности металлов после ионной бомбардировки / М.А. Васильев, А.Б. Гончаренко, С.П. Ченакин, В.Т. Черепин // Металлофизика. – 1980. – Т. 2, No. 5. – С. 113-119.

209. Сидоренко С.І. Дифузія в металевих плівках з мікрота нанорозмірною структурою / С.І. Сидоренко, М.О. Василь'єв, С.М. Волошко // Київ: Наук. думка. – 2011.

210. M. Vasylyev Solid-Phase Diffusion Interaction in Multilayer Thin-Film System Cr/Cu/Ni at Pulse Laser Heating/ M. Vasylyev, M.M. Nishenko, S. Sidorenko, S. Voloshko // Defect and Diffusion Forum. – 2007. – Vol. 272. – P. 31.

211. V.Yu. Nosenko Numerical solution of the equation of mass transfer in ionplasma saturation of solid bodies / V.Yu. Nosenko, A.L. Pivovarov, S.P. Chenakin, V.T. Cherepin, // Metallofizika. – 1992. – Vol. 14. – P. 86-90.

212. Орлов А.К. Масоперенесення у нанорозмірних шарах перехідних металів під дією йонно-плазмового оброблення / А.К. Орлов, І.О. Круглов, І.Є. Котенко, С.І. Сидоренко, С.М. Волошко // Металлофизика и новейшие технологии. — 2017. – № 3. – С. 349-361.

213. В.А. Тиньков Длина свободного пробега медленных электронов в твердом теле в зависимости от их энергии / В.А. Тиньков // Успехи физ. мет. – 2006. – Т. 7. – С. 117-134.

214. Vasylyev M.A. Low energy electron induced plasmon excitations in the ordering Pt₈₀Co₂₀(111) alloy surface / M.A. Vasylyev, V.A. Tinkov // Surf. Rev. Lett. – 2008. – Vol. 15. – P. 635-640.

215. В.Е. Корсуков, А.С. Лукьяненко, В.Н.Светлов, Поверхность. Физика, химия, механика. – 1983. – №11(28).

216. C. Colliex Electron Energy Loss Spectroscopy imaging of surface plasmons at the nanometer scale / C. Colliex, M. Kociak, O. Stéphan // Ultramicroscopy. – 2016. – Vol. 162. – P. A1-A24.

217. Fujiyoshi Y. Studying substrate effects on localized surface plasmons in an individual silver nanoparticle using electron energy-loss spectroscopy / Y. Fujiyoshi, T. Nemoto, H. Kurata // *Ultramicroscopy*. – 2017. – Vol.175. – P. 116.

218. Шпак А.П. Характеристические потери энергии при рассеянии медленных электронов от поверхности сплава $Pt_{80}Co_{20}(111)$ / А.П. Шпак, М.А. Васильев, В.А. Тиньков // *Металлофиз. новейшие технол.* – 2004. – №26. – С. 765–782.

219. Vasylyev M.A. Electron energy loss spectroscopy study of the effect of low-energy Ar^+ -ion bombardment on the surface structure and composition of $Pt_{80}Co_{20}(1\ 1\ 1)$ alloy / M.A. Vasylyev, S.P. Chenakin, V.A. Tinkov // *Vacuum*. – 2005. – Vol. 78. – P. 19.

220. Корсуков В.Е. Электронная плотность и термическое расширение поверхности алюминия, измеренные методом 32 характеристических потерь энергий электронов / В.Е. Корсуков, А.С. Лукьяненко, В.Н. Светлов // *Поверхность*. – 1983. – №11. – С. 28–37.

221. Черепин В.Т. О влиянии ионной бомбардировки на коррозионную стойкость железоуглеродистых сплавов / В.Т. Черепин, М.А. Васильев, Ю.Н. Иващенко // *ДАН СССР*. – 1973. – Т. 210, № 4. – С. 821.

222. М.А. Васильев, А.Б. Гончаренко, С.П. Ченакин, В.Т. Черепин, *Металлофизика*. – 1980. – № 5. – С. 114.

223. Williams J.S. Ion implantation and beam processing / Williams J. S., Poate J. M. // *Academic Press*, – 2014.

224. Conrad J.R. Plasma source ion- implantation technique for surface modification of materials / Conrad J.R., Radtke J.L., Dodd R.A., Worzala F.J., Tran N.C. // *Journal of Applied Physics*. – 1987. – Т. 62. – №. 11. – С. 4591-4596.

225. Brown I.G. Novel metal ion surface modification technique / Brown I.G., Godechot X., Yu K.M. // *Applied physics letters*. – 1991. – Т. 58. – №. 13. – С. 1392-1394.

226. Balluffi R. W., Cahn J. W. Mechanism for diffusion induced grain boundary migration //Acta metallurgica. – 1981. – T. 29. – №. 3. – C. 493-500.

227. Orlov A. K. et al. Synchrotron analysis of structure transformations in V and V/Ag thin films //Vacuum. – 2018. – T. 150. – C. 186-195.

228. Guisbiers G., José-Yacaman M. Use of chemical functionalities to control stability of nanoparticles //Encyclopedia of Interfacial Chemistry: Surface Science and Electrochemistry. – Elsevier, 2018. – C. 875-885.

229. Sakamoto A. Study of furnace atmosphere for vacuum-inert gas partial-pressure brazing //Welding journal. – 1991. – T. 11. – C. 311.

230. Sheng J., Welzel U., Mittemeijer E. J. Interdiffusion and stress development in Ni-Cu thin film diffusion couples //Eleventh European Powder Diffraction Conference: Warsaw, September 19-22, 2008. – Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 2015. – T. 30. – C. 247-252.

231. Johnson B. C., Bauer C. L., Jordan A. G. Mechanisms of interdiffusion in copper/nickel thin- film couples //Journal of applied physics. – 1986. – T. 59. – №. 4. – C. 1147-1155.

232. Orlov A. K. et al. Effect of Ar Annealing on Diffusion and Thermal Stability of Transition Metal Thin-Film Systems //Metallofiz. Noveishie Tekhnol. – 2022. – T. 44. – №. 6. – C. 735-749.

РЕФЕРАТ

Узагальнено роботи останніх років наукової школи фізики і технології металевих наноматеріалів КПІ ім. Ігоря Сікорського, присвячені концептуальним уявленням про тонкоплівкові металеві матеріали як про матеріали з "граничними" структурами та властивостями, які виникають за умов екстремальних впливів і які ще більше відрізняються від структур і властивостей, що можуть бути досягнуті в масивних (близьких до рівноважних) матеріалах.

Це відповідає тенденції сучасних технологій, заснованих на рекомендаціях матеріалознавства: інтенсифікувати (наскільки це можливо) умови отримання і обробок матеріалів (звідси термінологічно і концептуально виникають уявлення "про межеві умови" обробок, "про граничність" структур, станів і властивостей, які породжуються такою інтенсифікацією).

Показано, що саме в "граничних" зонах може очікуватись формування структур, станів з новими, технічно перспективними властивостями. Це особливо важливо для тонких шарів в нанометровому і менше (субнанометровому) діапазонах товщин, оскільки з найбільшою вірогідністю можна очікувати, що при інтенсивних обробках і саме за таких інтервалів товщин металевих шарів їх варіація може породжувати створення структур, станів з новими, раніше невідомими властивостями.

Нова ідея в матеріалознавчих основах новітніх перспективних технологій полягає не тільки в тому, щоб знайти такі

структури (вірогідно – нетипові для масивного стану і, отже, – термодинамічно нерівноважні) і такі нові властивості, але і щоб "втримати" їх: зробити кінетично стійкими, а властивості – не підвласними деградаційним змінам, стабільними.

В представлених в книзі результатах циклу робіт наукової школи розкрито закономірності дифузійного фазоутворення в тонких металевих шарах, що отримуються процесами "випаровування-конденсації" в вакуумі, та формування структур, нетипових для масивного стану, вплив додаткового (проміжного) шару, фактору нанорозмірності, середовища відпалу, йонної обробки зовнішньої поверхні.

Застосований також ряд нових методичних підходів до структурного аналізу наношаруватих металевих матеріалів, зокрема: використання синхротронного випромінювання, плазмонної спектроскопії та ін., що дозволило підвищити точність розрахунків кількісних параметрів і встановити нові ефекти, виявити які за допомогою традиційних методик структурного аналізу неможливо.

ABSTRACT

The works of recent years within the scientific school of physics and technologies of metallic nanomaterials of Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute, devoted to conceptual ideas about thin-film metallic materials as materials with "limit" structures and properties that arise under conditions of extreme influences, and which deviate even more from the structures and properties that can be achieved in massive (close to equilibrium) materials.

This corresponds to the trend of modern technologies based on the recommendations of materials science: to intensify (as far as possible) the conditions of obtaining and processing materials (hence the idea of "limitation", "boundary conditions" of processing and the states and properties they generate).

It is shown that it is in the "border zones" that the formation of structures with new, technically promising properties can be expected. This is especially important for thin layers in the nanometer and smaller (subnanometer) ranges of thicknesses, since it is most likely to be expected that it is in such intervals of thicknesses of metal layers that their variation can manifest the creation of structures with new, previously unknown properties.

A new idea in the materials science foundations of the latest promising technologies is not only to find such structures (probably atypical for the massive state and, therefore, thermodynamically unbalanced) and such new properties, but also to "hold" them: to make

them kinetically stable, and the properties are stable, not subject to inherent degradation changes.

The cycle of works presented in the book reveals the laws of diffusion phase formation in thin metal layers and the formation of structures atypical for the massive state, the influence of an additional (intermediate) layer, the nanoscale factor, the annealing medium, and ion treatment of the outer surface.

A number of new methodological approaches to the structural analysis of nanolayered metallic materials were also applied, in particular: the use of synchrotron radiation, plasmon spectroscopy, etc., which made it possible to increase the accuracy of quantitative parameter calculations and establish new effects that were previously impossible to detect using traditional X-ray structural analysis methods.

СКЛАД
ради з питань координації і планування
видання серії монографій
“Проблеми прикладного і теоретичного
матеріалознавства”

Сидоренко С.І., член-кореспондент НАН України, д.ф.- м.н., проф., науковий керівник кафедри фізичного матеріалознавства та термічної обробки КПП ім. Ігоря Сікорського, – голова ради;

Волошко С.М., д.ф.- м.н., професорка кафедри фізичного матеріалознавства та термічної обробки КПП ім. Ігоря Сікорського, – заступник голови ради.

Члени ради:

Брехаря Г.П., д.ф.- м.н., проф., провідний науковий співробітник Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України;

Гусак А.М., д.ф.- м.н., проф., завідувач кафедри фізики Черкаського національного університету імені Богдана Хмельницького;

Дурягіна З.А., д.т.н., проф., завідувачка кафедри прикладного матеріалознавства та обробки матеріалів Національного університету «Львівська політехніка»;

Кузнєцов В.Д., д.т.н., професор кафедри зварювального виробництва КПП ім. Ігоря Сікорського;

Макогон Ю.М., д.т.н., професор кафедри фізичного матеріалознавства та термічної обробки КПП ім. Ігоря Сікорського;

Фірстов С.О., академік НАН України, д.ф.- м.н., проф., заступник директора, завідувач відділу фізики міцності і пластичності тугоплавких матеріалів Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України;

Ющенко К.А., академік НАН України, д.т.н., проф., завідувач відділу металургії та технології зварювання високолегованих сталей і сплавів Інституту електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України;

Васильєв М.О., д.ф.-м.н., проф., керівник відділу атомної структури і динаміки поверхні Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України;

Шматко О.А., д.ф.-м.н., проф. головний науковий співробітник відділу фізики та радіометрії нерівноважних транспортних явищ Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України;

Панарін В.Є., д.т.н., старший науковий співробітник, завідувач лабораторією Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України;

Конорев С.І., к.т.н., доцент кафедри фізичного матеріалознавства та термічної обробки КПП ім. Ігоря Сікорського, – вчений секретар ради.

Рада здійснює координацію і планування видання серії монографій "Проблеми прикладного і теоретичного матеріалознавства" за проблематикою "Дифузійне формування структури і властивості промислово перспективних металевих покриттів і тонких шарів, технології нанофазних матеріалів".

Жоден з фрагментів даного видання не може бути розповсюджений, збережений за допомогою систем відновлення або передавання інформації у будь-якій формі або будь-яким іншим шляхом, електронним або механічним, у тому числі шляхом фотокопіювання, мікрофільмування або запису без попередньої письмової згоди авторів: С.І. Сидоренка, С.М. Волошко, А.К. Орлова.

Для отримання дозволу на копіювання від авторів звертайтеся за адресою: 03056, Україна, м. Київ-56, пр. Перемоги, 37, Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського", Інститут матеріалознавства та зварювання ім. Є.О. Патона, кафедра фізичного матеріалознавства та термічної обробки.

Телефон: +(380)44 2049199,
email: sidorenko@kpi.ua.

* * * * *

No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system or transmitted in any form or by any means, electronic or mechanical, including photocopying, microfilming or recording, without the prior written permission of the authors S.I. Sidorenko, S.M. Voloshko, A.K. Orlov.

To obtain a permission for copying from the authors contact with National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Y.O. Paton Institute of Materials Science and Welding, Department of Physical Materials Science and Heat Treatment, 37, prospekt Peremogy, Kyev-56, 03056, Ukraine.

Phone: +(380)44 2049199,
email: sidorenko@kpi.ua.

ВІДОМОСТІ ПРО АВТОРІВ

СИДОРЕНКО Сергій Іванович – керівник наукової школи фізики і технології металевих наноматеріалів КПІ ім. Ігоря Сікорського.



В 1971 році закінчив з відзнакою Інститут сталі і сплавів, кваліфікація – інженер-металург за спеціальністю "Фізика металів". За розподілом з 1971 р. працював у відділі дифузійних процесів Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України під керівництвом проф. Л.Н. Ларікова. Після закінчення аспірантури і дострокового захисту кандидатської дисертації (1974 р.), працює в Національному технічному університеті України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського". Доктор фізико-математичних наук (1987 р.), професор, завідувач кафедри фізики металів (з 1991 р.), в.о. декана фізико-технічного факультету подвійного (Міністерства освіти і Національної академії наук України) підпорядкування (1995 р.), начальник Головного управління науки Міністерства освіти України, член колегії (1995-1999 рр.), з травня 1999 р. – проректор КПІ ім. Ігоря Сікорського, науковий керівник кафедри фізичного матеріалознавства та термічної обробки. Заслужений діяч науки і техніки України (1998 р.), член-кореспондент НАН України по Відділенню фізико-технічних проблем матеріалознавства (2006 р.).

У 1984 році пройшов наукове стажування в Імперіал-коледжі Лондонського університету, в 1998 році – в Технічному університеті м. Хемнітц (ФРН) як стипендіат DAAD, в 2010 році – в Національному інституті матеріалознавства (NIMS) в Японії.

Сфера наукових інтересів – фізичне металознавство. Автор більше 700 публікацій (наукових статей, матеріалів доповідей на конференціях, патентів, авторських свідоцтв), в тому числі – 19-ти монографій: "Матеріалознавство високотемпературних надпровідників" ("Вища школа", 1995 р.), "Дифузійні процеси та твердофазні перетворення в металах і сплавах" ("Плай", 1999 р.), "Diffusion and Surface Segregation" (Міністерство освіти України, 1999 р.), "Матеріалознавство тонкоплівкових наноструктур" ("Наукова думка", 2000 р.), "Матеріалознавчі основи інженерії поверхні" ("Наукова думка", 2002 р.), "Material Science of Nanostructures" ("Наукова думка", 2002 р.), "Актуальні проблеми тонкоплівкового металознавства" ("Наукова думка", 2009 р.), "Тонкоплівкові силіциди. Фактор нанорозмірності" ("Наукова думка", 2011 р.), "Дифузія в металевих плівках з мікро- та нанорозмірною структурою" ("Наукова думка", 2012 р.), "Комбінована обробка поверхні сплавів заліза в реакційних насичувальних середовищах" (Наукова думка, 2013 р.), "Diffusion and interfaces stability in thin film metallic contacts" (Наукова думка, 2014 р.), "Дифузійне формування нанорозмірних магнітних матеріалів на основі FePt" (Наукова думка, 2017 р.), "Модифікація металевих поверхонь йонним опроміненням: Структура та фізико-хімічні властивості" (Riga: "LAP Lambert Academic Publishing", 2019 рік), "Наноразмерные термоэлектрические пленки на основе скуттерудита CoSb_3 " (Riga: "LAP Lambert Academic Publishing", 2019 рік), "Modern Magnetic and Spintronic Materials" ("NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics: Springer", 2020 рік), "Nanoscale thermoelectric films

based on skutterudite CoSb_3 " (Republic of Moldova Europe: edd. Scientia Scripts. Our Knowledge Publishing, 2022 p.).

Під його керівництвом і за його безпосередньої участі як керівника наукової школи підготовлено чотирьох докторів наук, 24-х кандидатів наук.

Основна традиція наукової школи, яку очолює проф. С.І. Сидоренко, відповідно до науково-педагогічної концепції академіка В.Н. Гріднева – засновника в КПІ спеціальності "Фізика металів", на базі якої розвивалася наукова школа, – утвердження визначальної ролі наукових досліджень для організації навчального процесу і для кадрового зростання як викладачів кафедри, так і студентів: наука є невід'ємною складовою навчального процесу.

У педагогічній діяльності проф. С.І. Сидоренко – прихильник фізико-технічної моделі підготовки фахівців, в основі якої лежить поєднання сильної природничо-наукової і фундаментальної підготовки із загальноінженерною і прикладною, завдяки чому забезпечується надання професійно-практичних навичок діяльності як в науковій сфері, так і в промисловості.

ВОЛОШКО Світлана Михайлівна – професорка кафедри фізичного матеріалознавства та термічної обробки КПІ ім. Ігоря Сікорського.



В 1983 році закінчила з відзнакою Київський політехнічний інститут. Пройшла шлях від інженера до професора (2000 р.). У 1989 р. захистила кандидатську дисертацію «Низькотемпературна дифузія і підвищення стабільності шаруватих тонкоплівкових структур» (спеціальність 05.16.01 –

металознавство та термічна обробка металів), у 1999 р. – докторську дисертацію «Термоіндукований масоперенос у поверхневих шарах та на границях розділу плоскошарових систем на основі перехідних металів» (спеціальність 01.04.18 – фізика і хімія поверхні).

Доктор фізико-математичних наук (1999 рік), професор (2005 рік), у 2020-2021 роках – завідувачка кафедри фізики металів.

Проф. Волошко С.М. є визнаним професіоналом вищої технічної школи України, відомою в міжнародних наукових колах фахівчиною в галузі фізичного матеріалознавства. За результати проведених досліджень запропонувала нові режими поверхневої обробки широкого класу металевих матеріалів V-VI-го технологічних укладів, що визначають прогрес у розробці високих технологій виробництва гетерогенних каталізаторів, захисних покриттів, елементної бази мікро- та наноелектроніки.

Опублікувала більше 300 наукових праць, 11 монографій, 12 навчальних посібників і підручників, має 28 авторських свідоцтв і патентів.

Роботи С.М. Волошко представлені в наукометричних базах даних завдяки публікаціям у авторитетних міжнародних виданнях: J. Alloys and Compounds (імпакт-фактор – 3,133), Materials Science & Engineering A (1,768), Surface and Coatings Technology (1,347), Beilstein J. Nanotechnol (1,094), Vacuum (1,53), Applied Surface Science (1,236) та ін. Індекс Гірша становить 10 за базою Scopus (272 цитування) та 11 за базою Google Scholar (412 цитувань).

Ряд принципів розробок у різні роки було впроваджено у виробництво в мікроелектронній та приладобудівній промисловості, авіакосмічному комплексі, біомедичній інженерії: на АТ "Родон" (м. Івано-Франківськ), ВО "Гамма" (м. Запоріжжя),

ВО "Жовтень" (м. Вінниця), НДІ "Оріон", ВО "Кристал", ТОВ «Мікросенсор» (м. Київ) та апробовано у ТОВ «Науково-виробнича фірма "Пульс"», ТОВ «Квазар-Мікро. Компоненти і системи» (м. Київ), ПрАТ «Українське Дунайське пароплавство» (м. Ізмаїл). Технології створення наноструктурованих зносостійких покриттів апробовані для легких конструкційних сплавів на підприємствах «Укроборонпрома»: ДП «Завод 410 цивільної авіації» (м. Київ) та «Запорізьке машинобудівне конструкторське бюро "Прогрес" ім. академіка А.Г. Івченка», – для потреб військової техніки.

Робота «Фізичні основи та інноваційні технології ультразвукового оброблення матеріалів», членом авторського колективу якої є проф. С.М. Волошко, здобула Державну премію України в галузі науки і техніки 2021 року.

Проф. С.М. Волошко вела і веде значний обсяг громадської і організаційної роботи: членкиня Державної цільової науково-технічної та соціальної програми «Наука в університетах» МОН України, учений секретар та експерт секції «Наукові проблеми матеріалознавства» Наукової ради МОН України, член Вченої ради КПІ ім. Ігоря Сікорського, учений секретар та член Наглядової ради Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України та ін.

За безпосередньої участі проф. С.М. Волошко створені і діють спільні структури КПІ ім. Ігоря Сікорського з установами НАН України: Фізико-технічний інститут подвійного (МОН України та НАН України) підпорядкування (1995 р.), студенти якого прославили Україну на всесвітніх олімпіадах з математики, програмування, фізики; філія кафедри фізики металів в Інституті металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАНУ (1992 р.); навчально-наукова лабораторія дифузії в тонких шарах подвійного

(КПІ ім. Ігоря Сікорського та Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАНУ) підпорядкування, – а також новітні експериментальні лабораторії в КПІ ім. Ігоря Сікорського (Оже-електронної спектроскопії, вторинно-іонної мас-спектрометрії та ін.) для навчального процесу та наукової роботи, якими керує проф. С.М. Волошко.

Проф. С.М. Волошко – науковий керівник 14-ти успішно виконаних фундаментальних та прикладних проєктів МОН України та Державного фонду фундаментальних досліджень України, а також 11-ти міжнародних науково-технічних проєктів із Францією, США, Швецією, Японією, Китаєм, зокрема, – проєктів Фонду цивільних досліджень та розвитку США (CRDF Global) та МОН України в сфері фізичного матеріалознавства для відновлюваної енергетики.

Під керівництвом проф. С.М. Волошко та за її безпосередньої участі підготовлено та захищено 11 кандидатських дисертацій, більше 50 магістерських та дипломних робіт.

Серед відзнак наукової діяльності студентів і школярів під її керівництвом – дві перші премії конкурсу «На здобуття премій НАН України для студентів вищих навчальних закладів за кращу наукову роботу», три перші премії Міжнародних студентських олімпіад магістерських дисертацій країн СНД, премії Всеукраїнських студентських олімпіад, Всеукраїнського конкурсу-захисту науково-дослідних робіт учнів-членів МАН України.

Має нагороди: медаль АН України (1983 р.), Подяка (2008 р.) та Почесна грамота (2009 р.) МОН України, Диплом (2002 р.), Подяка (2007 р.) та Почесна грамота (2010 р.) КПІ ім. Ігоря Сікорського, Грамоти Президії НАН України та Президії

МАН України (2008 р.), Подяка Київської МАН «Дослідник» (2012 р.), Почесна грамота Вченої ради КПІ ім. Ігоря Сікорського (2017 р.), дипломи лауреата рейтингу КПІ ім. Ігоря Сікорського в номінації «Викладач-дослідник» (2006, 2008, 2009, 2011, 2012, 2014, 2016 рр.).

Проф. Волошко С.М. здобула високий авторитет в системі вищої технічної школи України, в системі НАН України як відомий вчений і педагог, талановитий організатор вітчизняної освіти і науки.

ОРЛОВ Андрій Костянтинович — к.т.н. (2019 рік), доцент кафедри фізичного матеріалознавства та термічної обробки КПІ ім. Ігоря Сікорського. У 2013 році закінчив з відзнакою Національний технічний університет України КПІ ім. Ігоря Сікорського за спеціальністю «Фізичне матеріалознавство», здобув кваліфікацію інженера матеріалознавця.



Талановитий експериментатор, в якому поєднується критичне і креативне мислення. В 2015-2022 роках А.К. Орлов сформувався як самостійний фізик-дослідник-металознавець з глибокими знаннями і схильністю до візуалізації процесів на атомному рівні через модельні уявлення.

Досягненням А.К. Орлова як наукової особистості вважається те, що А.К. Орлов був першим в Україні аспірантом, який для молодих вчених України "прорубав вікно" до відомого в світі синхротронного центру Японії SPring-8.

Завдяки виграю на конкурсній основі 6-ти грантам на 3-х місячні стажування в SPring-8 А.К. Орловим в ході роботи

в SPring-8 отримано величезний масив експериментальних даних і досвід фізико-матеріалознавчих досліджень процесів в нано-, субнано- і пікотовщинних діапазонах металевих наноматеріалів.

Створений ним ультрависоковакуумний багатофункціональний комбайн не має аналогів в Україні.

Результатом визнання кваліфікації А.К. Орлова як експериментатора-дослідника і з метою продовження спільних досліджень з науковою школою фізики і технології металевих наноматеріалів КПІ ім. Ігоря Сікорського, яку представляє А.К. Орлов, стало те, що синхротронний центр SPring-8 в 2021 році передав безкоштовно до КПІ ім. Ігоря Сікорського цей створений А.К. Орловим дослідницький комбайн вартістю 1,3 млн.грн., який зараз використовується в навчальному процесі в дослідженнях на кафедрі фізичного матеріалознавства та термічної обробки Інституту матеріалознавства та зварювання ім. Є.О. Патона КПІ ім. Ігоря Сікорського.

Область наукових інтересів: тонкоплівкове матеріалознавство, фізика поверхні, фізика конденсованого стану, 2D-матеріали, структурно-фазові перетворення, дифузійний масоперенос, йонна модифікація поверхні.

Наукове видання

**Сидоренко Сергій Іванович
Волошко Світлана Михайлівна
Орлов Андрій Костянтинович**

*Серія монографій
«Проблеми прикладного і теоретичного матеріалознавства»
Випуск дев'ятий*

Метастабільні стани в технологіях металевих наноматеріалів

Монографія

Комп'ютерене верстання *А. М. Мушницького*

В авторській редакції

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
Свідоцтво про державну реєстрацію: серія ДК № 5354 від 25.05.2017 р.
просп. Берестейський, 37,
м. Київ, 03056

Підп. до друку 22.03.2024. Формат 60×84¹/₁₆. Папір офс. Гарнітура Times.
Спосіб друку – електрографічний. Ум. друк. арк. 14,93. Обл.-вид. арк. 10,41. Наклад 50 пр.
Поз. 24-3-1-004. Зам. № 24-023.

Видавництво «Політехніка» КПІ ім. Ігоря Сікорського
вул. Політехнічна, 14, корп. 15
03056, м. Київ
тел. (044) 204-81-78