

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

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

НА ПРАВАХ РУКОПISУ

ОРЛОВ АНДРІЙ КОСТЯНТИНОВИЧ

УДК 539.219.3:539.216.2

**ДИФУЗІЙНЕ ФАЗОУТВОРЕННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ
НАНОРОЗМІРНИХ ПЛІВКОВИХ МАТЕРІАЛІВ V/Ag, Fe/Pt/Au,
Ni/Cu/Cr, Ni/Cu/V**

Спеціальність 05.16.01 – Металознавство та термічна обробка металів

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук
Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ А.К. Орлов

Науковий керівник
член-кореспондент НАН України,
професор
Сидоренко Сергій Іванович

Київ – 2019

АНОТАЦІЯ

Орлов А.К. Дифузійне фазоутворення та властивості нанорозмірних плівкових матеріалів V/Ag, Fe/Pt/Au, Ni/Cu/Cr, Ni/Cu/V. – Наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.16.01 – металознавство та термічна обробка металів. – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», МОН України, Київ, 2019.

Дисертаційна робота присвячена встановленню закономірностей дифузійного фазоутворення при термічній та йонній обробках нанотовщинних шаруватих плівкових композицій з ОЦК (V, Fe, Cr), ГЦК (Ag, Pt, Ni, Cu) та ГЦТ (FePt) ґратками, серед яких системи із: повною нерозчинністю компонентів (V-Ag); широкою областю існування твердих розчинів (V-O), а також з ефектами упорядкування (Fe-Pt); різним ступенем взаємної розчинності (Ni-Cu-Cr); суттєво різними термодинамічними і кристалохімічними властивостями взаємодіючих компонентів (V-Ag, Fe-Au, Ni-Cu, Ni-Cr).

На систематичному рівні досліджено закономірності дифузійного фазоутворення та формування структур, нетипових для масивного стану, а також вплив додаткового (проміжного) шару, фактору нанорозмірності, середовища відпалу, йонної обробки поверхні. Для цього використано комплекс експериментальних 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* високоенергетичну електронну дифракцію, плазмонну спектроскопію, чотиризондову резистометрію, SQUID-магнітометрію.

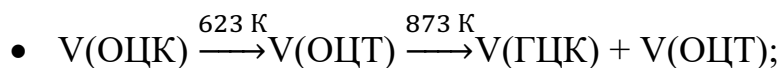
Нові методичні підходи до структурного аналізу нанорозмірних матеріалів із використанням синхротронного випромінювання (із щільність

поток фотонів більшою на 12 порядків, а тривалістю експозиції в 150 разів меншою ніж за традиційними методами рентгеноструктурного аналізу) дозволили встановити цілий ряд нових ефектів. Ці дослідження проводились на базі синхротронного центру SPring-8 Національного інституту фізико-хімічних досліджень RIKEN, Японія.

Вперше на досліджуваних композиціях показано, що під впливом фактору нанорозмірності при термічних (в інтервалі температур 623-923 K) і йонних (із дозами опромінення 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 промислових технологій.

Наприклад, використання синхротронного випромінювання дозволило з'ясувати, що після відпалу (вакуум 10^{-3} Па) плівок V/SrTiO₃(100) до температури 623 K 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. На відміну від аномального положення рефлексів, співвідношення їх інтенсивностей відповідає структурі ОЦК-V. Саме за цього значення температури відпалу спостерігається різке зниження електроопору плівки 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 K полягає в наступних трансформаціях кристалічної ґратки ванадію:



- $V/SiO_2 \rightarrow V(OЦК) \xrightarrow{673\text{ K}} V(OЦМ);$
- $V/Ag/SiO_2 \rightarrow V(OЦК) \xrightarrow{673\text{ K}} V(OЦТ) \xrightarrow{773\text{ K}} V(OЦТ) + V(OЦМ) \xrightarrow{873\text{ K}} V(OЦТ).$

При викривленнях кристалічної ґратки V з ОЦК в ОЦМ за рахунок насичення киснем фіксується утворення дифракційних триплетів (011)+(101)+(110), (002)+(020)+(200) і (112)+(121)+(211). Таку дифракційну картину вдалося зафіксувати вперше, раніше вона не спостерігалася ані в масивному, ані в тонкоплівковому стані навіть за умов використання геометрії ковзаючого променя.

Нетипова для масивного стану структура, яка є твердим розчином заміщення атомів кисню у кристалічній ґратці ванадію, формується в інтервалі температур 673-773 К. Спостерігається збільшення ступеня тетрагональності кристалічної ґратки ванадію, а експериментальний перерозподіл інтенсивностей дифракційних рефлексів відповідає тому, що є характерним для наявності атомів кисню у ґратці ванадію саме в положеннях заміщення (інтенсивності відбиття від тих площин, де кількість кисню є домінуючою – зменшується). Формування твердого розчину заміщення домішок саме і обумовлюється впливом фактору нанорозмірності, оскільки за діаграмою фазової рівноваги в такому інтервалі концентрації кисню може існувати тільки твердий розчин втілення.

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.

Переваги використання синхротронного випромінювання полягають, зокрема, у можливості не тільки зафіксувати надструктурні рефлекси впорядкованої фази $L1_0$ -FePt при відпалі багат шарової системи FePt/Au/FePt, а і з високою точністю провести розрахунки таких структурних параметрів, як ступень впорядкування та тетрагональності, орієнтація зерен та параметри ґратки фаз FePt та Au.

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

Основний висновок по дисертаційній роботі полягає у наступному: фактор нанорозмірності, склад середовища термічної обробки, введення додаткових проміжних металевих шарів – є факторами, що визначають в плівкових матеріалах закономірності формування структур, нетипових для масивного стану, з рядом властивостей, перспективних для сучасних технологій мікро- і наноприладобудування.

Серед таких властивостей: 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. Формування в границях зерен феромагнітної матриці FePt підсистеми з парамагнітних нанопрошарків Au дозволяє збільшити коерцитивну силу в $\sim 1,5$ рази у водневмісному середовищі термічної обробки за нижчого на 373 К значення температури порівняно з нейтральною атмосферою відпалу завдяки підвищенню дефектності структури та прискоренню дифузії атомів Au в упорядковану фазу $L1_0$ -FePt границями зерен.

Результати дисертаційної роботи апробовані в компанії ТОВ «Мікросенсор» (Київ, Україна) та підтверджено їх практичну значимість для розробки та виробництва датчиків і пристроїв вимірювання температури, магнітного поля, деформації, тиску, оптичного випромінювання у різноманітних напівпровідникових приладах.

Ключові слова: фактор нанорозмірності, плівкові матеріали, дифузія, структура, кристалічна ґратка, фазоутворення, синхротронне випромінювання, термічна обробка, йонна обробка, міграція границь зерен.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. **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 (входить до міжнародних наукометричних баз даних Scopus).
2. **Orlov A.** Synchrotron analysis of structure transformations in V and V/Ag thin films / **A. Orlov**, I. Kruhlov, O. Naumenko, I. Vladymyrskyi, I. Kotenko, S. Voloshko, S. Sidorenko, T. Ebisu, K. Kato, H. Tajiri, O. Sakata, T. Ishikawa // *Vacuum*. – 2018. – № 150. – P. 186-195 (іноземне видання).
3. **Orlov A.** Diffusion of Au and its influence on the coercivity of [FePt/Au/FePt]_{2x} thin films during annealing in different atmospheres / **A. Orlov**, O. Zhabynska, I. Vladymyrskyi, S. Voloshko, S. Sidorenko, K. Kato, T. Ishikawa // *Thin Solid Films*. – 2018. – № 658. P. 12-21 (іноземне видання).
4. **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, І.Є. Котенко, С.І. Сидоренко, Т. Ішикава // *Металлофизика и новейшие технологии*. – 2018. – № 6. – С. 777-794 (входить до міжнародних наукометричних баз даних Scopus).
5. Васильєв М.О. Плазмонна спектроскопія поверхні металів після низькоенергетичного йонного впливу / М.О. Васильєв, В.М. Колесник, С.І. Сидоренко, С.М. Волошко, В.В. Янчук, **А.К. Орлов** // *Металлофизика и новейшие технологии*. – 2018. – № 7. – С. 919-930 (входить до міжнародних наукометричних баз даних Scopus).
6. Bagautdinov B. X-ray study of the anomalous thermal hysteresis of the modulation wavevectors in Cs₂HgCl₄ / B. Bagautdinov, Z. Shaw, **A. Orlov**, M.A. Aliev // *Phase Transitions*. – 2015. – № 89. – P. 1-9 (іноземне видання).
7. S.I. Sidorenko, Y.M. Makogon, S.M. Voloshko, I.A. Vladymyrskyi, **A.К. Orlov**. Improvement of magnetic properties of the annealed FePt/Ag/FePt thin

films // XI International Scientific Conference “Electronics and applied physics”, Kyiv, Ukraine, October 21-24, 2015. – P. 54.

8. **A.K. Orlov**, O.O. Zhabynska, I.A. Vladymyrskyi, S.M. Voloshko. Influence of the heat treatment atmosphere on structural-phase transformations in $[\text{FePt}/\text{Au}/\text{FePt}]_{2x}$ thin film compositions // 9th International Students, Postgraduates and Young Scientists Conference “Perspective technologies on the base of advanced physical materials science research and computer materials design”, Kyiv, Ukraine, April 14–15, 2016. – P. 12.

9. **A.K. Orlov**, M.O. Pervakov, S.M. Voloshko. Features of applications and experimental research nanoscale vanadium films // 9th International Students, Postgraduates and Young Scientists Conference “Perspective technologies on the base of advanced physical materials science research and computer materials design”, Kyiv, Ukraine, April 14–15, 2016. – P. 53.

10. S.I. Sidorenko, S.M. Voloshko, A.I. Oleshkevych, **A.K. Orlov**. Influence of physical and chemical processes at a free surface of metallic layers on mass transfer in the bulk // 9th International Students, Postgraduates and Young Scientists Conference “Perspective technologies on the base of advanced physical materials science research and computer materials design”, Kyiv, Ukraine, April 14–15, 2016. – P. 26.

11. **A. Orlov**, Ye. Sanina, I. Kotenko, S. Voloshko, S. Sidorenko. Thermally induced structure and phase transformation in nanoscale film systems Ag/V and V/Ag // 9th International Students, Postgraduates and Young Scientists Conference “Perspective technologies on the base of advanced physical materials science research and computer materials design”, Kyiv, Ukraine, April 14–15, 2016. – P. 28.

12. S.I. Sidorenko, S.M. Voloshko, A.I. Oleshkevych, **A.K. Orlov**. Influence of physical and chemical processes at a free surface of metallic thin films on phase formation in the bulk // E-MRS 2016 Fall Meeting, Warsaw, Poland, September 19-21, 2016. – P. 27.

13. **A.K. Orlov**, I.O. Kruhlov, I.A. Vladymyrskyi, I.E. Kotenko, S.M. Voloshko, S.I. Sidorenko, K. Kato, T. Ishikawa. Visualization of structure and phase composition formation in V and V/Ag nanothickness thin films // E-MRS 2017 Spring Meeting, Strasbourg, France, May 22-26, 2017. – OWUI5.

14. **A.K. Orlov**, O.O. Zhabynska, I.A. Vladymyrskyi, S.M. Voloshko, S.I. Sidorenko, K. Kato, T. Ishikawa. Synchrotron analysis for visualization of transformations in [FePt/Au/FePt]₂ multilayer nanocomposites // E-MRS 2017 Spring Meeting, Strasbourg, France, May 22-26, 2017. – WUI5M.

15. **A.K. Orlov**, I.O. Kruhlov, I.A. Vladymyrskyi, I.E. Kotenko, S.M. Voloshko, S.I. Sidorenko, K. Kato, T. Ishikawa. Tetragonal phase in V and V/Ag Nanoscale Thin Films // E-MRS 2017 Fall Meeting, Warsaw, Poland, September 18-22, 2017. – P. 1433.

16. **A.K. Orlov**, O.V. Shamis, I.O. Kryhlov, I.A. Vladymyrskyi, I.E. Kotenko, S.M. Voloshko, S.I. Sidorenko. Synchrotron analysis for structure and phase transformations in V and V/Ag thin films // 10th International Students, Postgraduates and Young Scientists Conference “Perspective technologies on the base of advanced physical materials science research and computer materials design”, Kyiv, Ukraine, April 20–21, 2017. – P. 295 c.

17. S. Sidorenko, I. Kruhlov, **A. Orlov**, I. Vladymyrskyi, S. Voloshko, T. Ebisu, K. Kato, H. Tajiri, O. Sakata, T. Ishikawa. Formation of metastable states in V and V/Ag thin films // ACSIN-14&ICSPM26, Sendai, Japan, October 21-25, 2018. – P. 78.

18. I. Kruhlov, **A. Orlov**, I. Vladymyrskyi, S. Voloshko, S. Sidorenko, K. Kato, T. Ishikawa. The effect of low-energy Ar ion bombardment on the diffusion and oxidation of Ni/Cu/Cr and Ni/Cu/V thin films // ACSIN-14&ICSPM26, Sendai, Japan, October 21-25, 2018. – P.203.

19. S.I. Sidorenko; S.M. Voloshko; **A.K. Orlov**; I.A. Vladymyrskyi; K. Kato; T. Ishikawa. Influence of the heat treatment atmosphere on coercivity of [FePt/Au/FePt]_{2x} thin films // International Conference "2018-Sustainable Industrial Processing Summit", Mamalis International Symposium on Advanced

Manufacturing of Advanced Materials and Structures with Sustainable Industrial Applications, Rio De Janeiro, Brazil, 4-7 November, 2018. – sips2018179.

20. M.A. Vasylyev, V.N. Kolesnik, S.I. Sidorenko, S.M. Voloshko, V.V. Yanchuk, **A.K. Orlov**. Plasmon spectroscopy of the transition metal films surface after low-energy ion treatment // VI International conference structural relaxation in solids, Vinnytsia, Ukraine, May 22-24, 2018. – P. 73-74.

21. **A.K. Orlov**, O.O. Zhabynska, I.A. Vladymyrskyi, S.M. Voloshko, S.I. Sidorenko, K. Kato, T. Ishikawa. Influence of the heat treatment atmosphere on coercivity of $[\text{FePt}/\text{Au}/\text{FePt}]_{2x}$ thin films // Abstracts of the E-MRS 2018 Fall Meeting,. Warsaw, Poland, September, 2018. – F. 5.3.

22. S.I. Sidorenko; S.M. Voloshko; **A.K. Orlov**. Thermally and ion-induced metastable structures in nanoscale film materials V/Ag, FePt/Au, Ni/Cu/Cr(V) // 12th International Students, Postgraduates and Young Scientists Conference “Perspective technologies on the base of advanced physical materials science research and computer materials design”, Kyiv, Ukraine, April 18-19. 2019. – P. 109-110.

SUMMARY

Orlov A.K. Diffusion phase formation and properties of nanoscale film V/Ag, Fe/Pt/Au, Ni/Cu/Cr, Ni/Cu/V materials. - On the rights of the manuscript.

Thesis for a Candidate Degree in Engineering in the specialty 05.16.01 - Metal science and heat treatment of metals. - NTUU «Igor Sikorsky Kyiv polytechnic institute», Kyiv, 2019.

The dissertation is devoted to the establishment of the laws of diffusion phase formation during thermal and ionic processing of nanoscale layered film compositions with BCC (V, Fe, Cr), FCC (Ag, Pt, Ni, Cu) and FCT (FePt) lattices, among which systems with: complete components (V-Ag); a wide range of solid solutions (V-O) and ordering effects (Fe-Pt); varying degrees of mutual solubility (Ni-Cu-Cr); significantly different thermodynamic and crystal-chemical properties of the interacting components (V-Ag, Fe-Au, Ni-Cu, Ni-Cr).

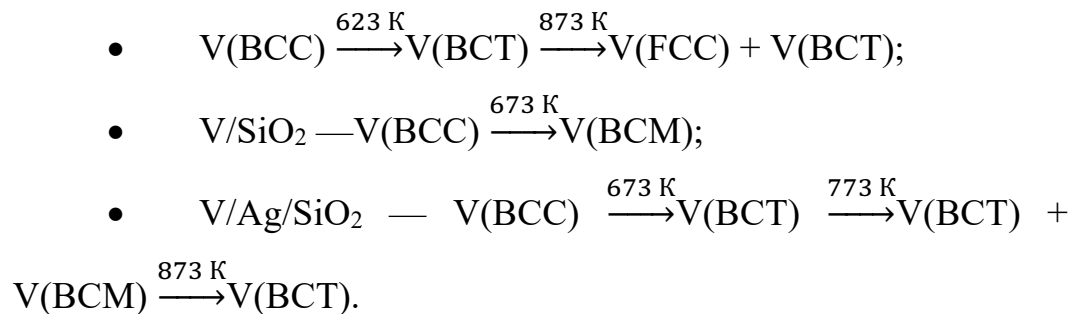
At the systematic level, the laws of diffusion phase formation and formation of structures that are atypical for a massive state are investigated, as well as the influence of an additional (intermediate) layer, nanoscale factor, annealing atmosphere, and ionic surface treatment. For this purpose, a complex of experimental research methods was used: mass spectrometry of secondary neutral particles and secondary ions, X-ray diffractometry with grazing incidence beam geometry, structural and phase analysis by GIWAXS method, transmission electron microscopy, atomic force microscopy, *in-situ* high energy electron diffraction, four-probe resistometry, SQUID magnetometry.

New methodological approaches to structural analysis of nanoscale materials using synchrotron radiation (with a photon flux density greater by 12 orders of magnitude and an exposure duration 150 times shorter than traditional X-ray diffraction methods) have made it possible to establish a number of new effects. These studies were performed at the SPring-8 synchrotron center of the National Institute of Physico-Chemical Research RIKEN, Japan.

For the first time on the investigated compositions it is shown that under the influence of the nanoscale factor at thermal (in the temperature range 623-923 K) and ionic (with doses of irradiation 10^{16} - 10^{17} ion / cm²), structures of different type are formed, atypical for a massive state: solid solutions of substitution and supersaturated solid solutions of impurity penetration (oxygen in BCC-vanadium), structural constituents of mutually insoluble in the mass state of elements (V-Ag, Cu-Cr), three-component phases $V_xAg_yO_z$, $Fe_xPt_yAu_z$, $Ni_xCu_yCr_z$, finely dispersed structures, Fe grain boundaries saturated with Ag, A in, Cu, Cr. The selected heat and ion treatment modes are typical of industrial technologies.

For example, the use of synchrotron radiation revealed that after annealing (10^{-3} Pa vacuum) of V/SrTiO₃ (100) films to a temperature of 623 K, a special structure is formed that is atypical for a massive state that does not correspond to either BCC or FCC phase of the vanadium. Reflex (011) is not detected, and other reflexes except (002) and (112) are shifted towards each other. Unlike the anomalous position of the reflexes, the ratio of their intensities corresponds to the structure of BCC-V. It is for this value of annealing temperature that a sharp decrease in the electrical resistance of the vanadium film is observed.

Formation of V_xO_y structures with oxygen concentration less than 50 at. % during thermal treatment of V/SiO₂, V/Ag/SiO₂ layers 25-50 nm thick in an oxygen atmosphere in the temperature range 423-873 K consists in the following transformations of the crystalline vanadium lattice:



When the crystal lattice V is distorted by the BCC in the BCM by oxygen saturation, the formation of diffraction triplets (011) + (101) + (110), (002) + (020) + (200), and (112) + (121) + (211) is recorded. Such a diffraction pattern was

captured for the first time; previously, it was neither observed in a massive or a thin film state, even when the geometry of the incidence beam was used.

Atypical for a massive state structure, which is a solid solution of substitution of oxygen atoms in the crystalline vanadium lattice, is formed in the temperature range 673-773 K. An increase in the degree of tetragonality of the crystal lattice of vanadium is observed, and the experimental redistribution of intensities of diffraction, the oxygen in the vanadium lattice is in the position of substitution (the intensity of reflection from those planes where the amount of oxygen is dominant - decreases). The formation of a solid solution of impurity substitution is precisely due to the influence of the nanoscale factor, since according to the phase equilibrium diagram, only a solid solution of embodiment can exist in such an oxygen concentration range.

An annealing atmosphere (oxygen-, hydrogen-containing, neutral or ultra-high vacuum) has a regulatory influence on the development of thermally activated processes of forming atypical structures atypical in the investigated nanoscale compositions, as well as the creation of special or interlayer layers between metal layers or on a substrate. Substantially other crystal-chemical, physical and magnetic characteristics (type of crystal lattice, degree of affinity for oxygen, electrical conductivity, magnetic susceptibility); the combination of annealing atmosphere and additional layers allows:

- to block diffusion processes in V, V/Ag film materials under annealing in high vacuum 10^{-7} Pa compared to annealing in oxygen-containing atmospheres;
- to slow down diffusion processes in an oxygen-containing annealing atmosphere by adding a layer of FCC-Ag (low affinity to oxygen) to the BCC-V film (high affinity to oxygen);
- to accelerate the diffusion processes and phase formation (formation of the ordered $L1_0$ -FePt phase intensifies by adding a layer of FCC-Au paramagnetic metal to the FCT-FePt ferromagnetic alloy); in a hydrogen-containing atmosphere, the diffusion of Au into the $L1_0$ -FePt phase intensifies;

- to stabilize the desired phase with promising properties and surface roughness when hydrogen is added to the neutral atmosphere (argon) of the FePt/Au/FePt heat treatment by blocking the diffusion-induced grain boundaries migration of the $L1_0$ -FePt phase.

Advantages of using synchrotron radiation are, in particular, the ability not only to fix the superstructural reflexes of the ordered phase $L1_0$ -FePt when annealing the multilayer FePt/Au/FePt system, but also to calculate such structural parameters, as well as the degree of refinement, with high accuracy and lattice parameters of FePt and Au phases.

The use of synchrotron analysis made it possible to obtain experimental confirmations of a multistage diffusion model as a set of diffusion mass transfer processes, which includes different dominant diffusion phase formation mechanisms distributed over time. At the same time for the first time on the studied compositions the following set of dominant mechanisms is established:

- diffusion by grain boundaries (Ag - in layer V; Au - in layer $L1_0$ -FePt; Cu, Cr - in layer Ni);
- output of the atoms of the components of the inner layers to the outer surface with the formation of the phases of the diffusing components ($V_xAg_yO_z$, $Fe_xPt_yAu_z$, $Ni_xCu_yCr_z$);
- saturation of grain boundaries of layer V, FePt, Ni by diffusing elements Ag, Au, Cu and Cr;
 - bulk diffusion from boundaries to volume of grains;
- diffusion-induced grain boundaries migration with the formation of bulk structures atypical of the massive state.

The main conclusion of the dissertation is the following: nanoscale factor, composition of the heat treatment atmosphere, introduction of additional intermediate metal layers - are factors that determine the regularities of formation of structures, atypical for a massive state, with a number of properties promising for modern technologies in film materials and nanoscale.

Among these properties are the high value of coercive force - 21 kOe - in the Fe/Pt/Au system at 873 K due to the use of a hydrogen annealing atmosphere and the addition of a gold layer. The formation of the FePt ferromagnetic matrix in the grain's boundaries of the subsystem of paramagnetic Au nanowires allows to increase the coercive force by 1.5 times in the hydrogen-containing heat treatment atmosphere at a lower temperature of 373 K compared to the neutral annealing atmosphere due to the increase defects and diffusion of Au atoms in the $L1_0$ -FePt ordered phase by grain boundaries.

The results of the dissertation were tested at «Microsensor» company (Kiev, Ukraine) and their practical importance for the development and production of sensors and devices for temperature measuring, magnetic field, deformation, pressure, optical radiation in various semiconductor devices was confirmed.

Keywords: nanoscale factor, film materials, diffusion, structure, crystalline lattice, phase formation, synchrotron radiation, heat treatment, ion processing, grain boundary migration.

List of publications:

1. Orlov A.K. Mass transfer in nanoscale layers of transition metals under the action of ion-plasma treatment / A.K. Orlov, I.O. Kruglov, I.E. Kotenko, S.I. Sidorenko, S.M. Voloshko // *Metallophysics and the latest technologies*. - 2017. - № 3. - P. 349-361.

2. Orlov A. Synchrotron analysis of structure transformations in V and V/Ag thin films / A. Orlov, I. Kruhlov, O. Naumenko, I. Vladymyrskyi, I. Kotenko, S. Voloshko, S. Sidorenko, T. Ebisu, K. Kato, H. Tajiri, O. Sakata, T. Ishikawa // *Vacuum*. - 2018. - No. 150. - P. 186-195.

3. Orlov A. Diffusion of Au and its influence on the coercivity of [FePt/Au/FePt]_{2x} thin films during annealing in different atmospheres / A. Orlov, O. Zhabynska, I. Vladymyrskyi, S. Voloshko, S. Sidorenko, K. Kato, T. Ishikawa // *Thin Solid Films*. 2018. № 658. P. 12-21.

4. Orlov A.K. Structure and features of thermal oxidation of vanadium films on SiO₂(001), MgO(100), Al₂O₃(0001), SrTiO₃(100) substrates / A.K. Orlov, I.O.

Kruglov, SM Voloshko, I.E. Kotenko, S.I. Sidorenko, T. Ishikawa // Metallophysics and the latest technologies. - 2018. - № 6. - P. 777-794.

5. Vasilyev M.O. Plasma spectroscopy of metal surfaces after low-energy ionic impact / M.O. Vasilyev, V.M. Kolesnyk, S.I. Sidorenko, S.M. Voloshko, V.V. Yanchuk, A.K. Orlov // Metallophysics and the latest technologies. - 2018. - № 7. - P. 919-930. /

6. Bagautdinov B. X-ray study of anomalous thermal hysteresis of the modulation wavevectors in $\text{Cs}_2\text{HgC}_{14}$ / B. Bagautdinov, Z. Shaw, A. Orlov, M.A. Aliev // Phase Transitions. - 2015. - № 89. - P. 1-9.

7. S.I. Sidorenko, Y.M. Makogon, S.M. Voloshko, I.A. Vladymyrskiy, **A.K. Orlov**. Improvement of magnetic properties of the annealed FePt/Ag/FepPt thin films // XI International Scientific Conference “Electronics and applied physics”, Kyiv, Ukraine, October 21-24, 2015. – P. 54.

8. **A.K. Orlov**, O.O. Zhabynska, I.A. Vladymyrskiy, S.M. Voloshko. Influence of the heat treatment atmosphere on structural-phase transformations in $[\text{FePt}/\text{Au}/\text{FePt}]_{2x}$ thin film compositions // 9th International Students, Postgraduates and Young Scientists Conference “Perspective technologies on the base of advanced physical materials science research and computer materials design”, Kyiv, Ukraine, April 14–15, 2016. – P. 12.

9. **A.K. Orlov**, M.O. Pervakov, S.M. Voloshko. Features of applications and experimental research nanoscale vanadium films // 9th International Students, Postgraduates and Young Scientists Conference “Perspective technologies on the base of advanced physical materials science research and computer materials design”, Kyiv, Ukraine, April 14–15, 2016. – P. 53.

10. S.I. Sidorenko, S.M. Voloshko, A.I. Oleshkevych, **A.K. Orlov**. Influence of physical and chemical processes at a free surface of metallic layers on mass transfer in the bulk // 9th International Students, Postgraduates and Young Scientists Conference “Perspective technologies on the base of advanced physical materials science research and computer materials design”, Kyiv, Ukraine, April 14–15, 2016. – P. 26.

11. **A. Orlov**, Ye. Sanina, I. Kotenko, S. Voloshko, S. Sidorenko. Thermally induced structure and phase transformation in nanoscale film systems Ag/V and V/Ag // 9th International Students, Postgraduates and Young Scientists Conference “Perspective technologies on the base of advanced physical materials science research and computer materials design”, Kyiv, Ukraine, April 14–15, 2016. – P. 28.

12. S.I. Sidorenko, S.M. Voloshko, A.I. Oleshkevych, **A.K. Orlov**. Influence of physical and chemical processes at a free surface of metallic thin films on phase formation in the bulk // E-MRS 2016 Fall Meeting, Warsaw, Poland, September 19-21, 2016. – P. 27.

13. **A.K. Orlov**, I.O. Kruhlov, I.A. Vladymyrskyi, I.E. Kotenko, S.M. Voloshko, S.I. Sidorenko, K. Kato, T. Ishikawa. Visualization of structure and phase composition formation in V and V/Ag nanoscale thin films // E-MRS 2017 Spring Meeting, Strasbourg, France, May 22-26, 2017. – OWUI5.

14. **A.K. Orlov**, O.O. Zhabynska, I.A. Vladymyrskyi, S.M. Voloshko, S.I. Sidorenko, K. Kato, T. Ishikawa. Synchrotron analysis for visualization of transformations in [FePt/Au/FePt]₂ multilayer nanocomposites // E-MRS 2017 Spring Meeting, Strasbourg, France, May 22-26, 2017. – WUI5M.

15. **A.K. Orlov**, I.O. Kruhlov, I.A. Vladymyrskyi, I.E. Kotenko, S.M. Voloshko, S.I. Sidorenko, K. Kato, T. Ishikawa. Tetragonal phase in V and V/Ag Nanoscale Thin Films // E-MRS 2017 Fall Meeting, Warsaw, Poland, September 18-22, 2017. – P. 1433.

16. **A.K. Orlov**, O.V. Shamis, I.O. Kryhlov, I.A. Vladymyrskyi, I.E. Kotenko, S.M. Voloshko, S.I. Sidorenko. Synchrotron analysis for structure and phase transformations in V and V/Ag thin films // 10th International Students, Postgraduates and Young Scientists Conference “Perspective technologies on the base of advanced physical materials science research and computer materials design”, Kyiv, Ukraine, April 20–21, 2017. – P. 295 c.

17. S. Sidorenko, I. Kruhlov, **A. Orlov**, I. Vladymyrskyi, S. Voloshko, T. Ebisu, K. Kato, H. Tajiri, O. Sakata, T. Ishikawa. Formation of metastable states in

V and V/Ag thin films // ACSIN-14&ICSPM26, Sendai, Japan, October 21-25, 2018. – P. 78.

18. I. Kruhlov, **A. Orlov**, I. Vladymyrskyi, S. Voloshko, S. Sidorenko, K. Kato, T. Ishikawa. The effect of low-energy Ar ion bombardment on the diffusion and oxidation of Ni/Cu/Cr and Ni/Cu/V thin films // ACSIN-14&ICSPM26, Sendai, Japan, October 21-25, 2018. – P.203.

19. S.I. Sidorenko; S.M. Voloshko; **A.K. Orlov**; I.A. Vladymyrskyi; K. Kato; T. Ishikawa. Influence of the heat treatment atmosphere on coercivity of [FePt/Au/FePt]_{2x} thin films // International Conference "2018-Sustainable Industrial Processing Summit", Mamalis International Symposium on Advanced Manufacturing of Advanced Materials and Structures with Sustainable Industrial Applications, Rio De Janeiro, Brazil, 4-7 November, 2018. – sips2018179.

20. M.A. Vasylyev, V.N. Kolesnik, S.I. Sidorenko, S.M. Voloshko, V.V. Yanchuk, **A.K. Orlov**. Plasmon spectroscopy of the transition metal films surface after low-energy ion treatment // VI International conference structural relaxation in solids, Vinnytsia, Ukraine, May 22-24, 2018. – P. 73-74.

21. **A.K. Orlov**, O.O. Zhabynska, I.A. Vladymyrskyi, S.M. Voloshko, S.I. Sidorenko, K. Kato, T. Ishikawa. Influence of the heat treatment atmosphere on coercivity of [FePt/Au/FePt]_{2x} thin films // Abstracts of the E-MRS 2018 Fall Meeting,. Warsaw, Poland, September, 2018. – F. 5.3.

22. S.I. Sidorenko; S.M. Voloshko; **A.K. Orlov**. Thermally and ion-induced metastable structures in nanoscale film materials V/Ag, FePt/Au, Ni/Cu/Cr(V) // 12th International Students, Postgraduates and Young Scientists Conference “Perspective technologies on the base of advanced physical materials science research and computer materials design”, Kyiv, Ukraine, April 18-19. 2019. – P. 109-110.

ЗМІСТ

	стор.
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ ТА ПОЗНАЧЕНЬ	23
ВСТУП	24
РОЗДІЛ 1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД	32
1.1 Термічна обробка в сучасних технологіях мікроприладобудування	32
1.2 Інтенсифікація процесів виробництва та обробок – тенденція сучасних матеріалознавчих високих технологій	36
1.3 Вплив фізико-технологічних параметрів процесів виробництва вакуумно конденсованих металевих матеріалів на їх структуру і властивості	42
1.3.1 Вплив атмосфери обробки	43
1.3.2 Роль фактора товщини шарів	49
1.3.3 Додаткові проміжні шари в металевих плівкових композиціях	50
1.4 Особливості дифузійного фазоутворення в тонкоплівкових матеріалах для мікроприладобудування	53
Висновки до розділу 1	56
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИЧНА ЧАСТИНА	58
2.1 Вибір матеріалів та об'єктів дослідження	58
2.2 Умови виготовлення об'єктів для дослідження	63
2.2.1 Створення багатофункціонального ультрависоковакуумного комбайну для приготування об'єктів дослідження	63
2.2.2 Електронно-променевий метод	68
2.2.3 Магнетронний метод	70
2.3 Умови одержання, термічної (температура, тривалість, атмосфера та ін.) та йонної (енергія, флюенс) обробки зразків	72

2.4	Методики дослідження	73
2.4.1	Синхротронний структурно-фазовий аналіз	73
2.4.2	Резистометричний аналіз	76
2.4.3	Мас-спектрометрія вторинних іонів	77
2.4.4	Трансмісійна електронна мікроскопія	80
2.4.5	<i>In-situ</i> високоенергетична електронна дифракція на просвіт	82
2.4.6	Атомно-силова мікроскопія	85
2.4.7	SQUID магнітометрія	86
2.4.8	Плазмонна спектроскопія поверхні	88
	Висновки до розділу 2	91
	РОЗДІЛ 3 ДИФУЗІЙНЕ ФАЗОУТВОРЕННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ НАНОТОВЩИННИХ ПЛОСКОШАРОВИХ ПЛІВКОВИХ КОМПОЗИЦІЙ З ОЦК (V, Fe, Cr), ГЦК (Ag, Pt, Ni, Cu) та ГЦТ (FePt) ГРАТКАМИ ПРИ ТЕРМІЧНИХ І ЙОННИХ ВПЛИВАХ	92
3.1	СИСТЕМА V-O: тонкоплівковий V у кисневмісній атмосфері термічної обробки та електрофізичні властивості	92
3.1.1	Дифузійне фазоутворення у кисневмісній атмосфері термічної обробки плівок ванадію	92
3.1.2	Роль фактора нанорозмірності в формуванні структур, нетипових для масивного стану	100
3.1.3	Особливості структур, нетипових для масивного стану	102
3.1.4	Зміни електрофізичних властивостей плівок ванадію в процесі термічної обробки	103
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	108
3.2.1	Роль фактора нанорозмірності в формуванні структур, нетипових для масивного стану, при відпалі у вакуумі	108

	10^{-7} Па.	
3.2.2	Регулюючий вплив атмосфери термічної обробки на дифузійне фазоутворення при відпалі у вакуумі 10^{-7} Па.	112
3.2.3	Роль додаткового шару Ag в процесах формування структури і фазового складу при обробці в вакуумі 10^{-3} Па	114
3.2.4	Порівняльний аналіз процесів дифузійних структурно-фазових перетворень у тонкоплівкових композиціях V і V/Ag	118
3.2.5	Особливості структур, нетипових для масивного стану, в композиції V/Ag/SiO ₂	122
3.2.6	Зміни електрофізичних властивостей в процесі термічної обробки	126
3.2.7	Модельні уявлення про процеси дифузійних перетворень у нанорозмірних плівкових композиціях V та V/Ag	128
3.3	СИСТЕМА Fe/Pt/Au/FePt/SiO ₂ : дифузійне формування структур в плоскошарових композиціях FePt/Au/FePt/SiO ₂ при термічній обробці в атмосферах Ar, Ar+H ₂ та їх магнітні властивості	130
3.3.1	Роль фактору нанорозмірності в формуванні структур при термічній обробці в різних середовищах	130
3.3.2	Вплив аргон- та водневмісного середовища термічної обробки на дифузійне формування структур, не типових для масивного стану	138
3.3.3	Роль додаткових проміжних шарів Au у формуванні структур, нетипових для масивного стану	141
3.3.4	Магнітні властивості композиції FePt/Au/FePt/SiO ₂ для надщільного магнітного запису інформації	144
3.3.5	Модельні уявлення про процеси дифузійних перетворень в різних атмосферах та роль дифузійно-	146

індукованої міграції границь зерен фази Ll_0 -FePt

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	148
3.4.1	Роль фактору нанорозмірності в формуванні структур при йонній обробці плоскошарової композиції Ni/Cu/Cr	148
3.4.2	Формування структур при йонно-стимульованій поверхневій сегрегації атомів нижніх шарів	150
3.4.3	Особливості мікрорельєфу зовнішньої поверхні після йонного впливу	154
3.4.4	Поверхнева релаксація шару Ni в композиції Ni/Cu/Cr/SiO ₂ як перспективного матеріалу для новітніх каталізаторів на її основі	155
3.4.5	Модельні уявлення щодо механізмів дифузійного фазоутворення в приповерхневих шарах під дією йонної обробки	163
3.5	Експериментально встановлені матеріалознавчі ефекти, що супроводжують формування структур, нетипових для масивного стану	165
	ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ	168
	ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	171
	ДОДАТКИ	194

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ ТА ПОЗНАЧЕНЬ

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

$T_{пл}$ – температура плавлення

T – температура

R – шорсткість поверхні

ВУП – вакуумний універсальний пост

ТЕМ – трансмісійна електронна мікроскопія

ШРРКП (GIWAXS) – ширококутове рентгенівське розсіювання ковзаючого пучка;

$\dot{\nu}_н$ – швидкість нагріву;

$\dot{\nu}_{ох}$ – швидкість охолодження;

$\dot{\omega}$ – швидкість осадження.

ГЦК – ґранецентрована 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

ВСТУП

Актуальність теми.

В сучасному мікроприладобудуванні одним із розповсюджених способів формування структури і властивостей являється енергетична обробка в різних середовищах: у вакуумі, в атмосфері нейтральних газів (аргону, азоту, водню), в атмосферах з різним окиснювальним потенціалом і т. д. Енергетичний вплив може бути також здійснений частинками: нейтральними, зарядженими, бомбардуванням позитивними та від'ємними йонами, лазерним опроміненням, хіміко-термічним впливом, механічними та комбінованими обробками.

Термічна обробка та середовища обробки 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. 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 притаманних масивним (близьким до рівноважних) матеріалам.

Однією з тенденцій сучасного тонкоплівкового металознавства і технологій є інтенсифікація обробок, наприклад:

- швидке твердіння (в якому граничними являються ступень переохолодження та швидкість охолодження);
- наноструктурування (в якому граничними являються елементи об'єма матеріалу, що ще зберігає кристалічну структуру);
- інженерне конструювання поверхні (для якого необхідні граничні степені розрідження – надвисокий та ультрависокий вакуум);

- перехід в область тонких та надтонких матеріалів (нанорозмірні прошарки, в яких проявлення граничності відбувається хоча б через один з геометричних розмірів – товщину);
- квазікристалічність (в якій граничність кристалічної структури проявляється через властивості симетрії);
- обробки надвисоким тиском (проявлення граничності відбувається при наближенні до гранично ймовірних величин стискання) тощо.

Саме в «граничних зонах» може очікуватись формування структур, нетипових для масивного стану, – з новими технічно-перспективними властивостями. Це особливо важливо для тонких шарів в нанометровому і менше діапазоні товщини оскільки із загальних міркувань можна очікувати, що за такої товщини металевих шарів, їх зміна може сприяти створенню структур, нетипових для масивного стану, з новими, раніше невідомими властивостями.

Таким чином інтенсифікація обробок має наслідком появу нових груп структур, нетипових для масивного стану, що розширює спектр нових властивостей плівкових матеріалів. І якби вдалося розробити наукові основи отримання таких структур, визначити їх властивості, які не змінюються за умов експлуатації, то такий підхід можна було б вважати перспективним для створення наукових основ новітніх високих технологій. Цьому і присвячена дана робота.

В цьому напрямку відомі роботи таких вчених як: Л.С. Палатник, А.Т. Пугачов, М.Т. Гладких, І.Ю. Проценко, А.М. Чорноус, а також 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.

Роботи виконані і вченими кафедри фізики металів: Сидоренко С.І., Волошко С.М., Макогоном Ю.М., Котенком І.Є., які підтверджують вплив середовища отримання та енергетичного фактору на властивості плівкових матеріалів.

Особливістю даної дисертаційної роботи є те, що на відміну від згаданих робіт, в дисертації на систематичному рівні досліджено закономірності дифузійного фазоутворення в тонких шарах та формування структур, нетипових для масивного стану, а також вплив додаткового (проміжного) шару, фактору нанорозмірності, середовища відпалу, йонної обробки поверхні.

Застосований також ряд нових методичних підходів до структурного аналізу нанорозмірних плівкових матеріалів, зокрема, використання синхротронного випромінювання, плазмонної спектроскопії дозволило підвищити точність розрахунків кількісних параметрів і встановити нові ефекти, виявити які за допомогою традиційних методик рентгеноструктурного аналізу не можливо.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота виконувалась на кафедрі фізики металів КПІ ім. Ігоря Сікорського в рамках науково-дослідних тем: «Формування градієнтних станів в наночарових металевих плівкових композиціях через процеси на зовнішній поверхні» (0115U002319), «Вплив йонного опромінення на структуру, абсорбційну здатність та корозійні властивості нанорозмірних металевих композицій» (0118U000221) відповідно до науково-дослідної програми Міністерства освіти і науки України; проекту «Вплив процесів на зовнішній поверхні тонких металевих шарів на фазоутворення в об'ємі» за підтримки Державного фонду фундаментальних досліджень (0113U007173); індивідуального гранту «Синхротронний аналіз для in-situ візуалізації тонкої структури поверхневих шарів нанорозмірних металевих композицій при термічній та низькоенергетичній йонній обробці» за програмою «RIKEN's Internship Program» синхротронного центру SPring-8 Національного інституту фізико-хімічних досліджень RIKEN, Японія (2014 - 2016 pp.).

Мета і задачі дослідження. Метою дисертаційної роботи є встановлення закономірностей дифузійного фазоутворення в нанотовщинних

шаруватих плівкових композиціях з ОЦК (V, Fe, Cr), ГЦК (Ag, Pt, Ni, Cu) та ГЦТ (FePt) ґратками при термічній і йонній обробках.

Для досягнення цієї мети поставлено наступні завдання дослідження:

1. Встановити роль фактору нанорозмірності в процесах дифузійного формування структури в плівкових композиціях із комбінацією металевих шарів з ОЦК (V, Fe, Cr), ГЦК (Ag, Pt, Ni, Cu) та ГЦТ (FePt) ґратками при енергетичних впливах.

2. Встановити вплив кисне-, водне- та аргонвмісних середовищ на формування структури в досліджуваних плівкових композиціях 25-75 нм завтовшки при 623-923 К.

3. Розвинути модельні уявлення про механізми дифузійних фазових перетворень в обраних для дослідження тонкоплівкових матеріалах (шарових композиціях).

4. Визначити групу технічно перспективних – з точки зору властивостей – плівкових матеріалів із ряду досліджених в роботі.

Об’єкт дослідження – особливості формування структур, нетипових для масивного стану, в об’ємі нанорозмірних плівкових матеріалів V, V/Ag, FePt/Au, Ni/Cu/Cr, Ni/Cu/V.

Предмет дослідження – закономірності та механізми дифузії, формування фаз, нетипових для масивного стану та дефектних структур, змін електрофізичних і магнітних властивостей у шаруватих нанорозмірних системах за умов енергетичних впливів різної природи.

Методи дослідження. У відповідності з поставленими завданнями, застосовувалися наступні сучасні фізичні методики дослідження: мас-спектрометрія вторинних нейтральних частинок (МСВН) та вторинних йонів (МСВІ), рентгенівська дифрактометрія з геометрією ковзаючого променя, структурний та фазовий аналіз із використанням синхротронного випромінювання за методом GIWAXS, трансмісійна електронна мікроскопія (ТЕМ), атомно-силова мікроскопія (АСМ), in-situ високоенергетична електронна дифракція, чотиризондова резистометрія, SQUID - магнітометрія.

Наукова новизна одержаних результатів.

1. На досліджених в дисертації 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.

2. 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 SiO₂;

- 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.

3. При дослідженні плоскошарових нанотовщинних плівкових систем V/Ag, Fe/Pt/Au, Ni/Cu/Cr, Ni/Cu/V підтверджено багатостадійну модель дифузії як сукупність процесів дифузійного масопереносу 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:

- 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.

Практичне значення одержаних результатів.

Результати, що отримані в даній дисертаційній роботі, відкривають можливість цілеспрямованого формування в нанорозмірних шаруватих плівкових матеріалах структур, нетипових для масивного стану, з рядом властивостей, що є перспективним для високих технологій виробництва:

- 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 дисертаційної роботи апробовані в компанії ТОВ «Мікросенсор» Київ, Україна та підтверджено їх практичну значимість для розробки та виробництва датчиків і пристроїв вимірювання температури, магнітного поля, деформації, тиску, оптичного випромінювання у різноманітних напівпровідникових приладах. Одержані результати використовуються також у навчальному процесі при викладанні дисциплін «Матеріалознавство низьковимірних структур», «Термодинаміка та кінетика дифузії», «Теорія тепло- та масопереносу в матеріалах» у КПІ ім. Ігоря Сікорського.

Особистий внесок здобувача.

Особистий внесок дисертанта полягає у плануванні, підготовці, самостійному виконанні та обробці результатів експериментальних досліджень, узагальненні та інтерпретації отриманих даних, особистому представленні їх на міжнародних конференціях та наукових семінарах RIKEN і NIMS (Японія). Зокрема, за безпосередньої участі дисертанта створено багатофункціональний надвисоковакуумний (10^{-7} - 10^{-8} Па) комбайн для осадження нанорозмірних багатошарових композицій з можливістю їх наступної йонної ($E = 50$ -2000 eV) та термічної обробки (до 1273 К) у різних атмосферах, а також проведено структурні дослідження у синхротронному центрі SPring-8 на бімлайні BL44B2 впродовж шести наукових стажувань.

Апробація результатів дисертації.

Основні результати дисертаційної роботи обговорювалися і доповідалися на 7 міжнародних конференціях: XI International Scientific Conference «Electronics and applied physics» (Україна, Київ – 2015), International Students, Postgraduates and Young Scientists Conference «Perspective technologies on the base of advanced physical materials science research and computer materials design» (Україна, Київ – 2016, 2017, 2019), «E-

MRS 2016 Fall Meeting» (Польща, Варшава – 2016, 2017, 2018), «E-MRS Spring Meeting» (Франція, Стразбург – 2017), International Meeting Called ACSIN-14 (Японія, Sendai 2018).

Публікації. За темою дисертаційної роботи опубліковано 22 роботи: 6 статей в провідних фахових виданнях, з яких 3 – в іноземних виданнях та 3 – у виданнях України, що входять до міжнародних наукометричних баз даних Scopus; 16 тез доповідей у матеріалах міжнародних наукових конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, трьох розділів, висновків по розділах та загальних висновків. Загальний обсяг роботи становить 197 с. Робота містить 9 таблиць, 90 рисунків та список використаних джерел із 225 найменувань.

РОЗДІЛ 1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1 Термічна обробка в сучасних технологіях мікроприладобудування

В технології мікроприладобудування операції, пов'язані з термічним впливом, складають приблизно 30% з 150 основних найбільш трудомістких. Серед цих операцій є такі, котрі ставлять своїм завданням створення певних структурно-фазових станів, що обумовлюють ті чи інші фізичні і експлуатаційні властивості – дифузійне насичення поверхні, відпал з метою усунення дефектів кристалічної будови, отримання тонкоплівкових силіцидів, гомогенізація складу та ін. Класифікація процесів термічної обробки в технологіях мікроприладобудування представлена в рис. 1.1 [1].

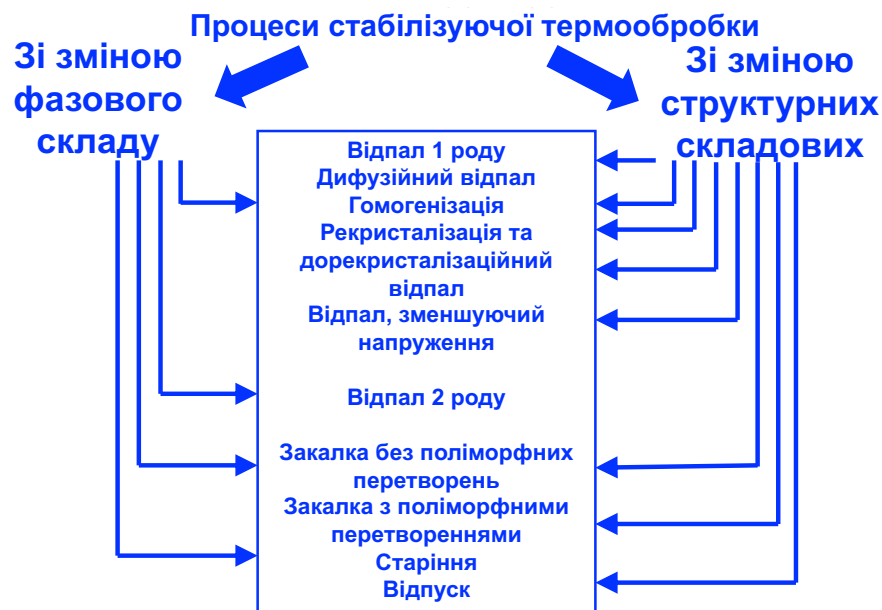


Рисунок 1.1 - Класифікація процесів термічної обробки в типових технологіях мікроприладобудування [1]

Крім того, існують термічні впливи, які можна назвати «супутніми», що мають місце при пайці, зварюванні, спіканні, лазерній обробці не самих плівкових елементів, а інших функціональних вузлів мікропристроїв. Систематизація технологічних процесів, стимульованих нагрівом (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	Спикання
	Спикання метала з керамікою	Підгонка резисторів лазерним променем	Зварювання термокомпресійне та контактне	
	Газотермічне напилення		Зварювання лазерне	
	Впалювання склоемалі			
	Термохімічне нанесення			

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

При розробці режимів термічної обробки тонких плівок і для врахування негативного впливу «супутніх» термічних 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. Відповідно до результатів роботи [3] можливість використання різних поєднань матеріалів та вибір режимів їх термічної обробки для створення 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 [3] показано, 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 систем.

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, ступінь відмінності фізико-хімічних властивостей, тип твердого розчину, що утворюється, тип кристалічної ґратки на коефіцієнт дифузії в масивному стані [5] також може зберігатися в тонких плівках.

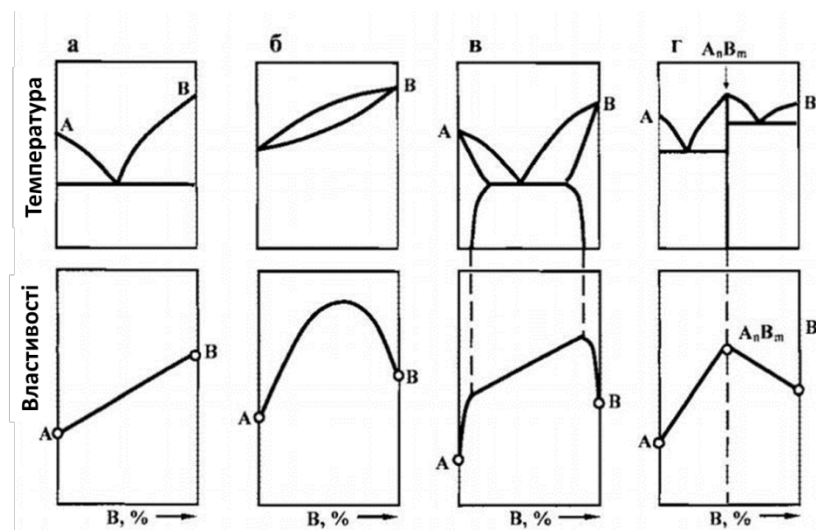


Рисунок 1.3 – Класифікація діаграм фазової рівноваги склад – властивості за Н.С. Курнаковим

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 даними роботи [5] зміна характеру дифузії з об'ємного на зернограничний чинить суттєвий вплив на значення енергії активації процесу.

На рис. 1.4 наведені результати, отримані авторами [6] для різних з'єднань матеріалів, які також свідчать про те, 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.

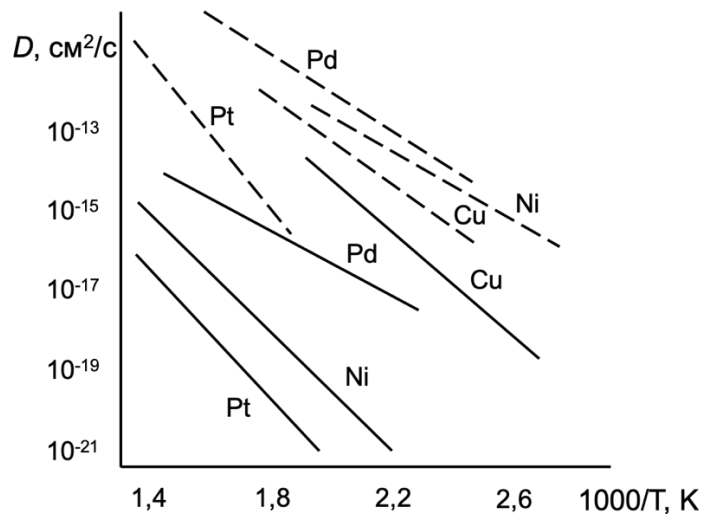


Рисунок 1.4 – Залежність коефіцієнтів зернограничної (- -) та об'ємної (—) дифузії від температури [6]

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 плівках аналогічний такому ж для масивного стану. Однак, оскільки зерногранична поверхня в нанорозмірних плівках являється розвинутою (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 плівках субмікронної товщини прогнозувати розвиток дифузійних процесів у нанорозмірних плівках некоректно.

Отже, рекомендації щодо використання тих чи інших з'єднань

матеріалів для тонкоплівкових елементів 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 і необхідно отримання додаткових результатів металознавчих досліджень механізмів дифузії в плівкових системах нанорозмірної товщини з діаграмами станів різних типів.

1.2 Інтенсифікація процесів виробництва та обробок – тенденція сучасних матеріалознавчих високих технологій

Як зазначалося вище термічна обробка є одним з основних методів модифікації та формування структури матеріалів з бажаними властивостями. Але сучасні тенденції в матеріалознавстві диктують свої 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 унікальним комплексом властивостей.

Однією з визначальних тенденцій в сучасному матеріалознавстві є інтенсифікація процесів виробництва та обробок, що дозволяє отримувати матеріали з граничними властивостями [6]. Серед яких 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 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 прикладами 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 стискання).

Багатокомпонентність, багатошаровість і нанорозмірність, наноструктурованість, нанофазність, використання екстремальних впливів в процесах отримання (енергетична активація, зовнішні поля, спрямоване введення домішок і легування) і обробки, в тому числі – термічної, для створення термодинамічно нерівноважних, але кінетично стійких високоградієнтних 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 описується багато випадків наближення до граничних параметрів отримання та властивостей тонких плівок. 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 Nb₂N з переважною орієнтацією $\langle 110 \rangle$ (область III), – що визначають температуру переходу в надпровідний стан (T_c).

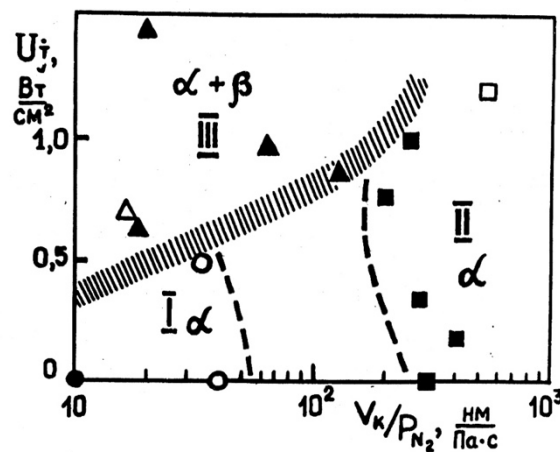


Рисунок 1.5 – Вплив "енергетичного" (U_j) і "кінетичного" (V_k/P_{N_2}) факторів на фазовий склад і текстуру плівок Nb-N [9]

Йонна імплантація також дозволяє формувати граничні просторово-композиційні (метастабільні) стани – з вмістом імплантованого 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 металевому матеріалу (рис. 1.6).

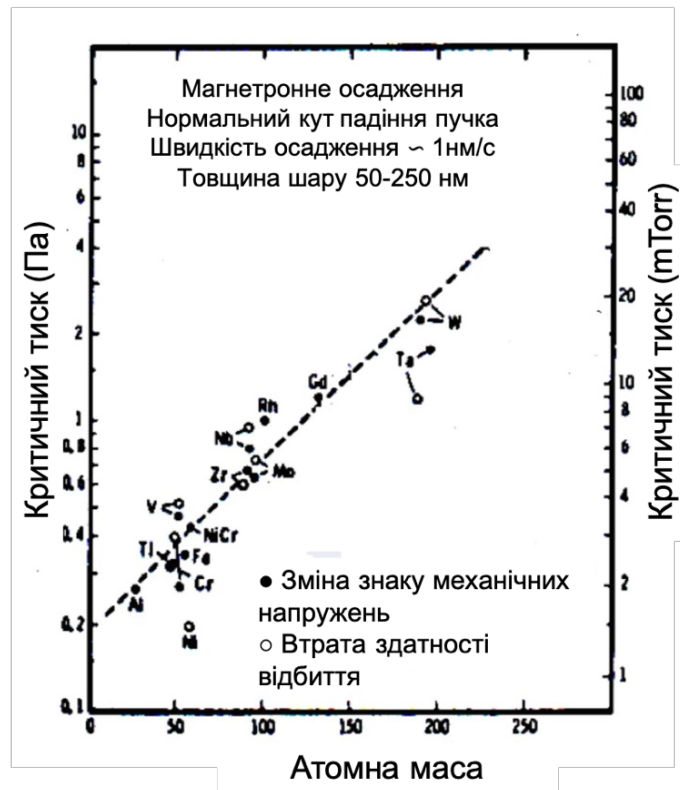


Рисунок 1.6 – Залежність "критичного тиску" (тиску, при якому змінюється знак механічних напружень від стискаючих до розтягуючих і відбувається втрата відбивної здатності), що визначає певну граничну кількість газових домішок в зростаючому металевому шарі, від атомної маси матеріалу шару [7]

Монокристалічні плівки Co, Fe, Ni, Cr, Ta, отримані за певних умов випаровування 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, відмінні від звичайних стабільних, або 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 тонких плівках 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-решіткою 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 поліморфізмом в масивних зразках.

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).

Згідно з роботою [10], з аналізу фазових діаграм "температура – характерний розмір", що описують утворення і температурну стійкість рідкої і кристалічної фаз, аморфної фази і поліморфних модифікацій в тонких металевих плівках, 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, а саме з дискретного він стає безперервним.

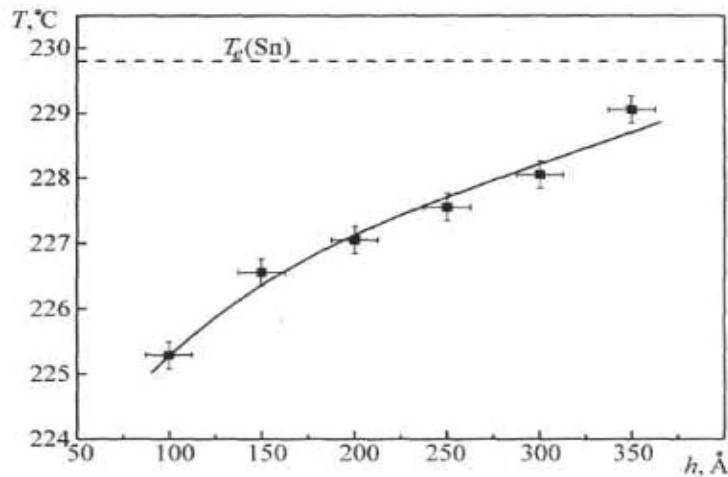


Рисунок 1.7 – Залежність температури плавлення в шаровій системі Al/Sn/Al від товщини плівки олова (T_e – евтектична температура для системи Al-Sn) [10]

Іншим прикладом впливу товщини є процес збільшення коерцитивної сили за надмалої товщини тонкоплівкової композиції. При зменшенні товщини, коли відношення кількості поверхневих атомів, спіни яких відчувають 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) плівках.



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

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

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 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 конденсація додаткових проміжних шарів, тобто створення складної гетероструктури з великою кількістю інтерфейсів та складно напружених станів, що змінює закономірності дифузійного фазоутворення тонкоплівкового матеріалу. 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 ми більш докладно розглянемо 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 обробка у вакуумі є традиційним методом одержання та енергетичної активації структурних перетворень та змін електрофізичних властивостей оксидів ванадію [21, 23].

Оскільки оксидам ванадію властива стрибкоподібна зміна питомого електроопору, оптичної прозорості та магнітної сприйнятливості [24, 25], то

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

Використовуються найрізноманітніші методи одержання таких оксидних шарів, але найбільш прийнятний метод магнетронного осадження, оскільки процес відбувається за меншої температури ніж в інших випадках, що важливо, оскільки ванадій, як відомо, має дуже високу спорідненість до кисню. Дуже важливим фактором, в процесі термічної обробки є контроль кількості вакансій та дифузійного фазоутворення, тому в процесах виробництва та обробки плівок ванадію та його оксидів склад середовища відіграє ключову роль.

В роботі [32] показано, що відпал плівок оксидів V в захисній 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, а Ar визначає процес формування вакансій. Спостерігається наступна закономірність: 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 і як результат – контролю оптичного переходу, що полягає в зміні тиску кисню в складі залишкової атмосфери термічної обробки. Кардинальна зміна середовища термічної обробки з нейтрального на кисневмісне дозволяє дослідити стадії оксидоутворення та термічну стабільність плівок VO_2 . Автори зафіксували при відпалі на повітрі за температури 573 K перетворення оксиду VO_2 на V_2O_5 [35].

Атмосфера відпалу впливає також і на електрофізичні властивості плівок оксиду ванадію. Автори [36] показали чітку 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 тонкоплівкових шарів оксиду ванадію досить обмежена, а процеси дифузійного фазоутворення, що протікають при термічному відпалі вивчені не достатньо.

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

Тонкі плівки на основі сплаву FePt завдяки унікальним магнітним характеристикам є перспективним матеріалом для використання їх як матеріалів для надщільного магнітного запису інформації [37-40]. Однак, для забезпечення, наприклад високих значень коерцитивної сили, необхідно сформувати впорядковану структуру $L1_0$ -FePt з неупорядкованої фази $A1$ -FePt при високотемпературній термічній обробці [41]. При цьому можливий ріст зерен і, як наслідок, зменшення потенційно можливої щільності запису. Збільшення ступеня упорядкування фази $L1_0$ -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 в інертній атмосфері відпалу водню обумовлює термічну стабілізацію розміру зерен та поверхневої шорсткості нанорозмірних плівок FePt [42].

Раніше, в даному літературному огляді, зазначалося, що під процесом енергетичної активації мається на увазі не тільки термічна обробка в різних середовищах, але і обробка нейтральними частинками. Прикладом такої

обробки і зміни її 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 з поверхнею сфокусованих йонних пучків (ІП) достатньо високої енергії (> 10 кеВ) [44-47]. Вони використовуються для йонного розпорошення матеріалів, осадження плівок, йонного поверхневого легування матеріалів, йонної літографії, створення 3D-структур тощо.

Однак для запобігання радіаційних пошкоджень в матеріалі, особливий інтерес представляє діапазон низьких енергій (< 3 кеВ) йонів у плазмі. При цьому має забезпечуватися задана середня енергія пучка з мінімальним розкидом; густина струму ІП для досягнення задовільної повторюваності має бути не нижчою $0.5\text{-}1$ mA/cm^2 , тоді як підвищення густини струму до значень вищих за 10 mA/cm^2 обумовлює можливість теплових пошкоджень [48]. У нанорозмірних плівках імплантація йонів інертних газів і деградація властивостей відбувається за енергій ІП $1\text{-}5$ кеВ [49, 50].

Найбільш дослідженим напрямком стосовно плівкових технологій є низькоенергетичне йонне асистування в процесі магнетронного осадження металевих шарів. Виявлено, що обробка йонами Ar^+ з енергією 1 кеВ може змінювати хімічний склад плівок, 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 [51].

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

Варіюванням енергії ІІ у низькоенергетичному діапазоні можна кардинально змінювати властивості осаджуємих шарів [54, 55]. Плазмова модифікація поверхні металевих плівок дозволяє покращувати їх електрофізичні та фізико-механічні властивості, а також 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 матеріалу без мікротріщин [56]. Але слід враховувати, що надмірні напруження можуть призводити до втрати адгезії плівки з підкладкою, і, як наслідок, – до розтріскування і відшарування.

Ще одним напрямком 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 тонкопліткових матеріалів за допомогою низькоенергетичного йонного бомбардування. Як правило, морфологія інтерфейсів визначається типом застосовуємого йону благородного газу (Ne^+ , Ar^+ , Kr^+ , Xe^+) [58]. Автори [59] застосували плазму Ar для обробки поверхні тонких плівок 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 зразка, наприклад, в результаті йонно-плазмової обробки в атмосфері азоту може відбуватись дифузійне проникнення азоту по всій товщині плівки з утворенням відповідних нітридних сполук.

Однак роботи в цьому напрямку 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 багатошарових 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 напрямку представляють значний практичний інтерес.

1.3.2 Роль фактора товщини шарів

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

В системі FePt з додатковим шаром Ag, як доведено в роботі [64], товщина шару FePt впливає на напрямок 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 плівки. Параметр дальнього порядку збільшується зі збільшенням товщини шару Pt від 0 до 4 нм. Подальше збільшення товщини шару Pt до 6 нм зменшує параметр впорядкування. 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. Доведено, що 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 плівок FePt/Ag не змінюється зі збільшенням товщини нижнього шару Ag. У випадку, коли нижнім шаром є Cu, максимальне значення коерцитивної сили (2831 Ое) 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 і чим менша товщина шару C, 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 плівок оксиду ванадію на їх властивості. Встановлено, що товщина плівки обмежує інтенсивність світла, що проходить крізь плівку 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 плівкових 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 підкладинки обумовлює структуру та хімічний склад перехідної зони на границі з металом, а також властивості досліджуваних композицій. У повній мірі це стосується плівкових систем V-O, які формуються на різних підкладинках, і є перспективним матеріалом сенсорної електроніки завдяки наявності фазового переходу «метал-діелектрик». Тому різні аспекти формування та використання оксидів ванадію досліджені досить докладно [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, які досить добре досліджені. 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 досить добре вивчені.

Оксиди ванадію, що належать до області діаграми з вмістом кисню $< 60\%$, не є стехіометричними сполуками. Області гомогенності даних оксидів постійно уточнюються, а процеси їх формування, особливо у тонких плівках, вивчені недостатньо. Розчинність кисню в масивному ванадії (β – фаза) складає від 4 % ($T_{\text{кімн}}$) до 17 % (1938 К). 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° , тому пропонується вважати її псевдотетрагональною [88].

Тип підкладинки суттєво впливає на структуру тонких плівок 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 попередити взаємодію 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 акумуляторах [94]. Виявилося, що високі питома ємність і електропровідність катодів на основі $Ag-V_2O_5$ 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 та 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 спіноворбітальна взаємодія. Достатньо апробованим напрямком 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 дифузійно 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 речовини в різних температурних областях і, відповідно, експлуатаційну надійність конкретних виробів.

Відповідно до класифікації Харрісона [105] для тонкоплівкових систем характерні три дифузійних режима – *A*, *B*, *C* (рис. 1.9), що відрізняються ступенем впливу дифузії кристалічною ґраткою на рух речовини вздовж границь зерен (ГЗ).

Особливою відмінністю кінетики типу *A* є переважна об'ємна дифузія кристалічною ґраткою, яка обумовлює перекриття дифузійних полів сусідніх зерен. За кінетикою типу – *B* кожне зерно вважається ізольованим і дифузія вздовж границь зерен призводить до «витоку» в зерна за рахунок об'ємного механізму дифузії в напрямку «*x*». У випадку кінетики типу *C* об'ємна дифузія «заморожена» і не враховується, за виключенням ширини границь зерен δ , тобто атомний потік спрямований виключно границями зерен.

На рис. 1.10 представлені розмір зерен α , час (*C*) 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.

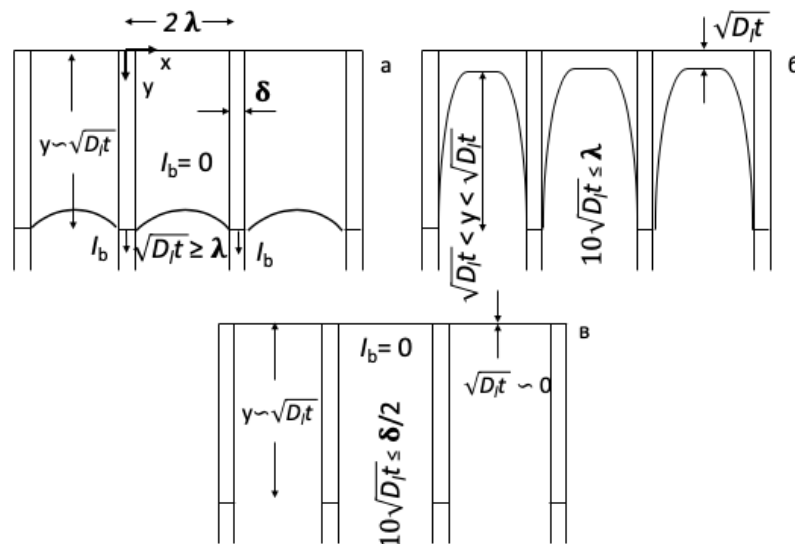


Рисунок 1.9 – Схематичне зображення *A* - типу (а), *B* - типу (б) і *C* - типу (в) кінетики в полікристалічних тонких плівках. Вертикальні лінії визначають границі зерен, криві – ізоконцентраційні контури, дифузійне джерело співпадає з верхньою горизонтальною лінією [105]

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

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.

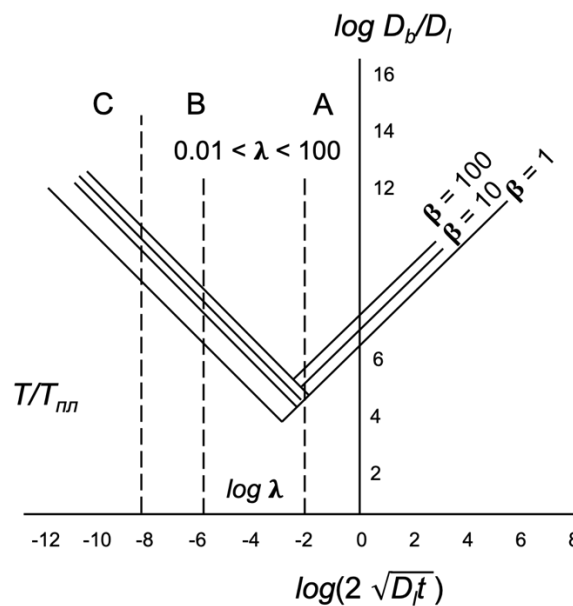


Рисунок 1.10 – Зведена діаграма для дифузійних процесів в металевих тонких плівках, що показує роль температури, розміру зерен в залежності від різних кінетичних режимів [105]

Конкуруюча дія зернограничної та об'ємної дифузії розглядалася також в дисертаційній роботі Тинькової А.А., де 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.

Враховуючи вище викладене можна зробити висновок, що для кожної конкретної системи реалізується своя багатостадійна модель дифузії, проявляються конкретні особливості, які і необхідно встановити.

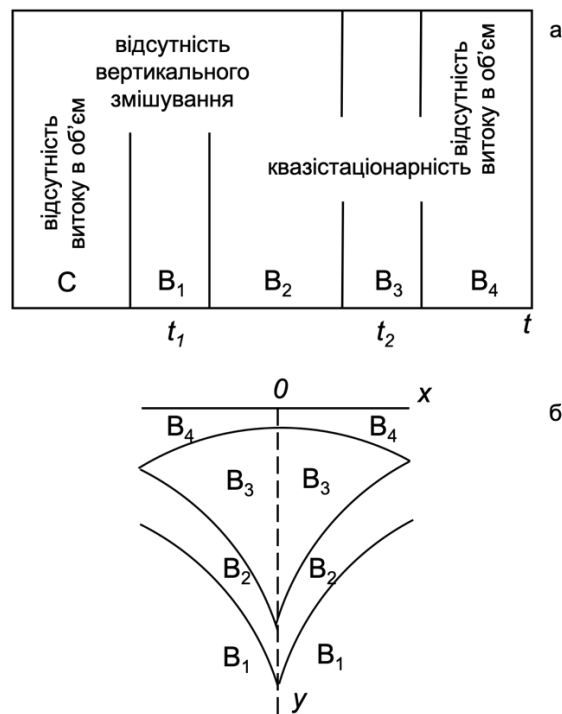


Рисунок 1.11 – Класифікація режимів дифузійного процесу в бікрystalі (а) і схема розподілу в просторі зон різноманітних режимів (б) [106]

Висновки до розділу 1

Проаналізовано наукові джерела присвячені характеристиці інтенсифікації процесів виробництва та обробок, як важливу тенденцію сучасних матеріалознавчих високих технологій.

Детально проаналізовано вплив фізико-технологічних параметрів виробництва вакуумного конденсованих металевих матеріалів на їх структуру і властивості.

Окрему увагу присвячено аналізу особливостей дифузійного фазоутворення в тонкоплівкових металевих матеріалах, перспективних для мікроприладобудування.

Однак, вплив фактору нанорозмірності на дифузійне фазоутворення,

складу атмосфери термічної обробки, закономірностей процесів масоперенесення не можна вважати дослідженими в повній мірі.

Таким чином дослідження особливостей формування структур, нетипових для масивного стану, в об'ємі нанорозмірних плівкових матеріалів V, V/Ag, FePt/Au, Ni/Cu/Cr, Ni/Cu/V, які мають перспективу безпосереднього практичного застосування, є актуальним завданням металознавства як в науковому, так і в практичному відношенні.

РОЗДІЛ 2 МЕТОДИЧНА ЧАСТИНА

2.1 Вибір матеріалів та об'єктів дослідження

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;
- з широкою областю існування твердих розчинів (V-O) – рис. 2.2, а також з ефектами упорядкування (Fe-Pt) – рис. 2.3;
- і різним ступенем взаємної розчинності (Ni-Cu-Cr) – рис. 2.4;
- 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.

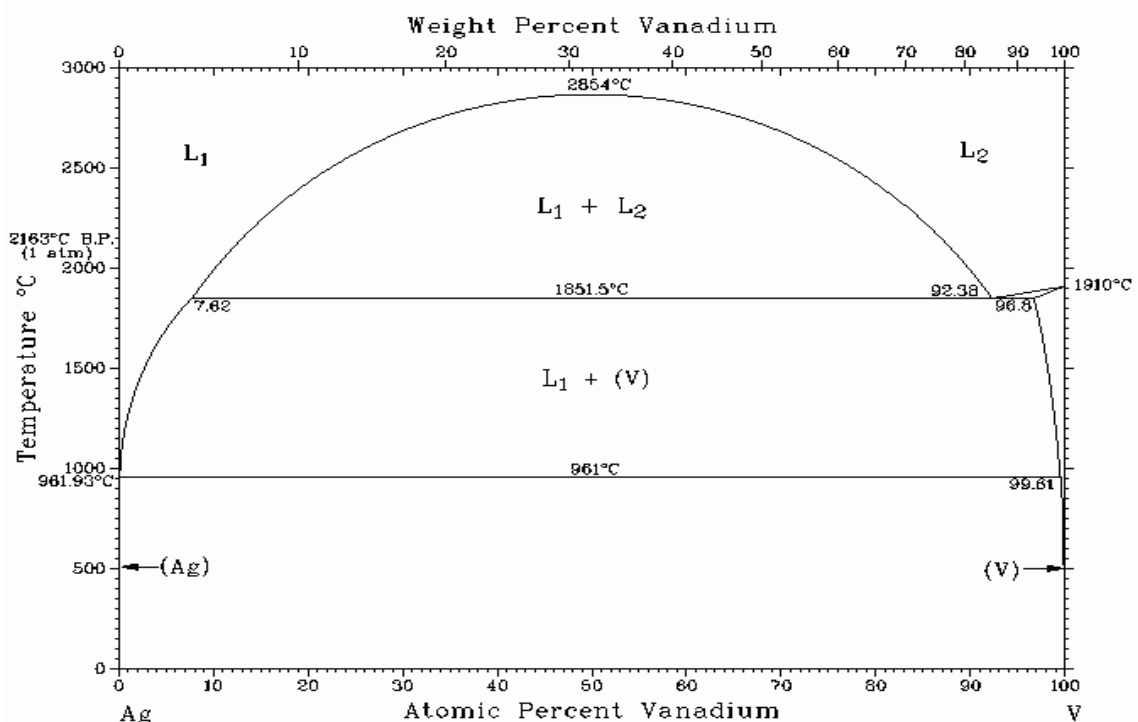


Рисунок 2.1 – Діаграма фазової рівноваги V-Ag

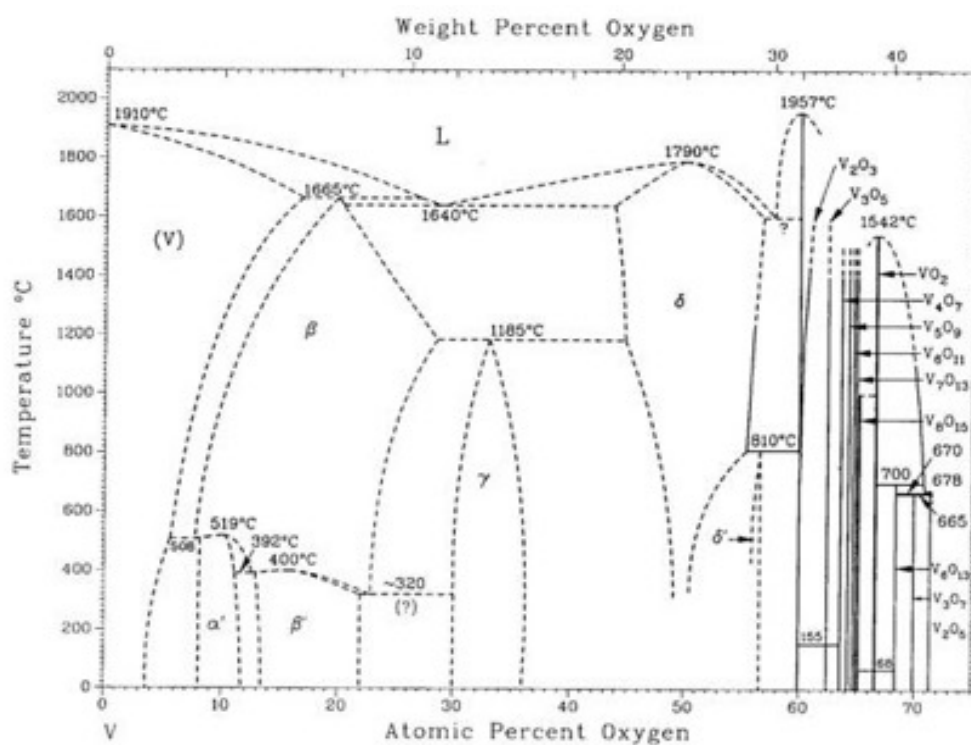


Рисунок 2.2 – Діаграма фазової рівноваги V-O

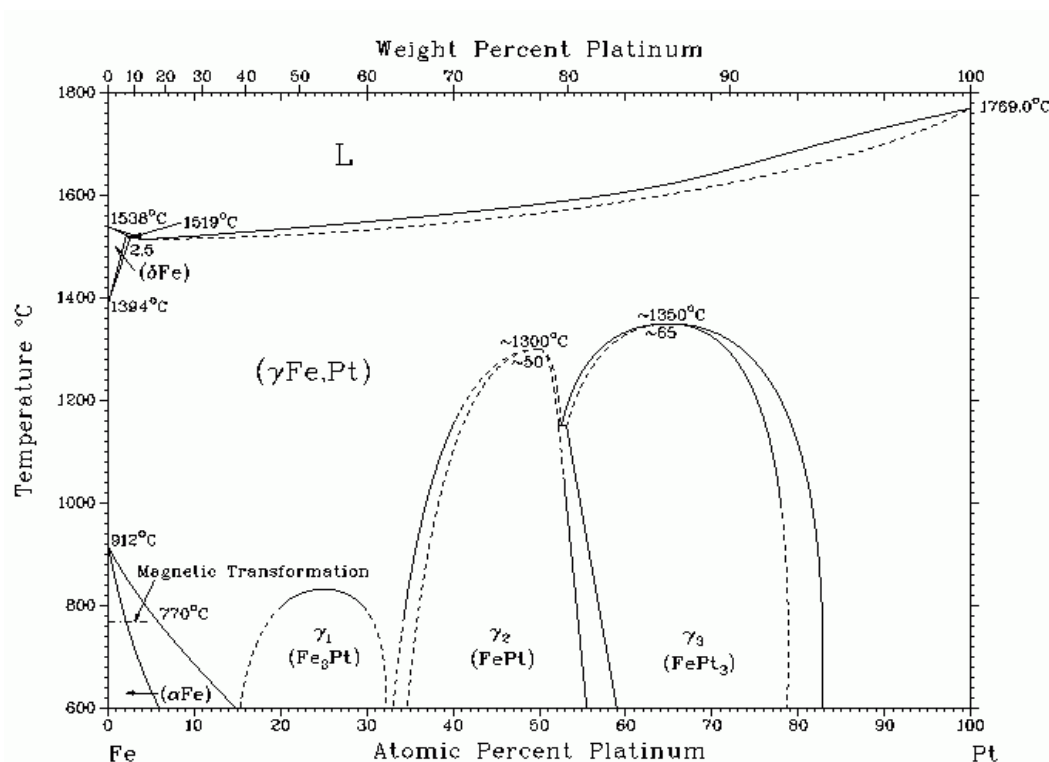


Рисунок 2.3 – Діаграма фазової рівноваги Fe-Pt

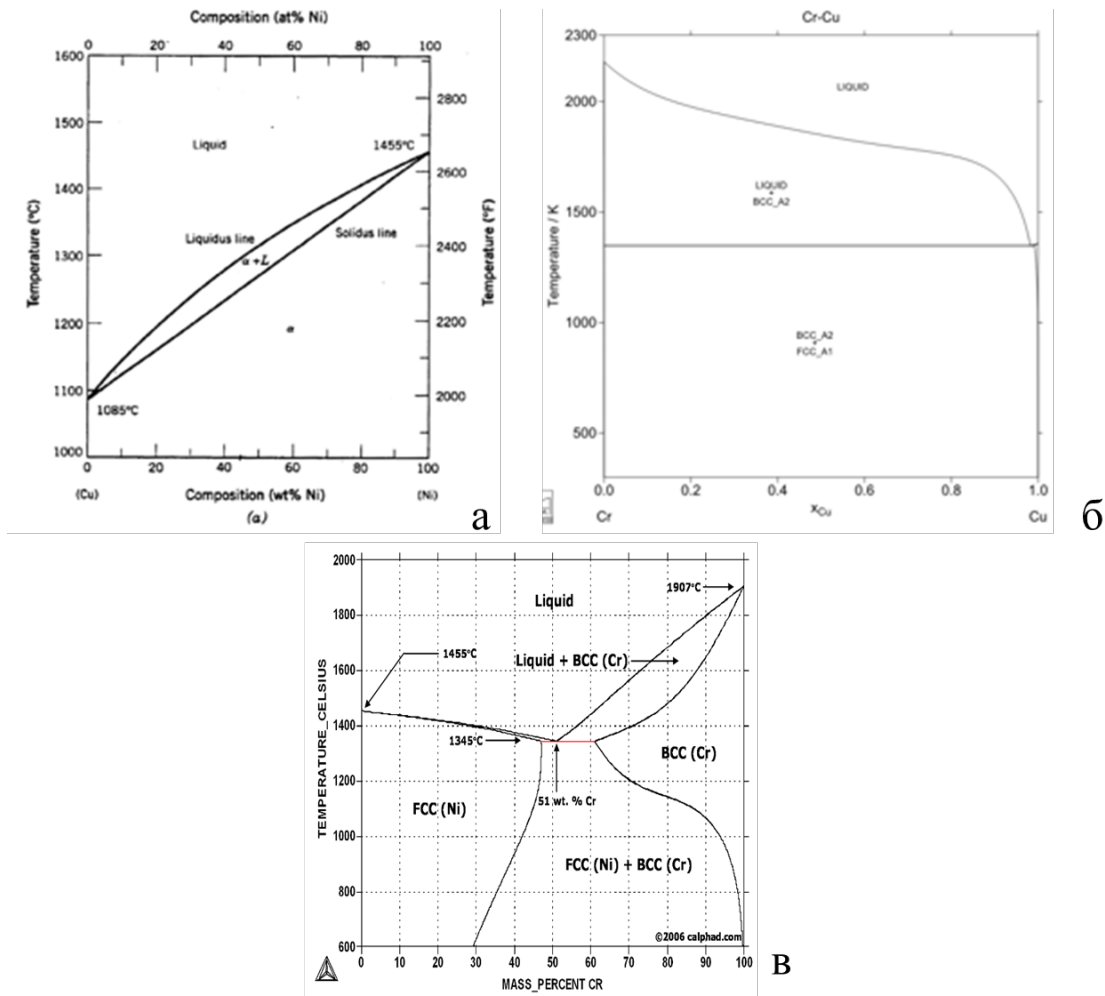


Рисунок 2.4 – Діаграма фазової рівноваги Cu-Ni (а), Cr-Cu (б) та Ni-Cr (в)

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

оксидування в системі V-O застосовувався відпал в низькому вакуумі 10^{-3} Па, хоча зазвичай для формування стехіометричних оксидів використовують відпал в атмосфері кисню.

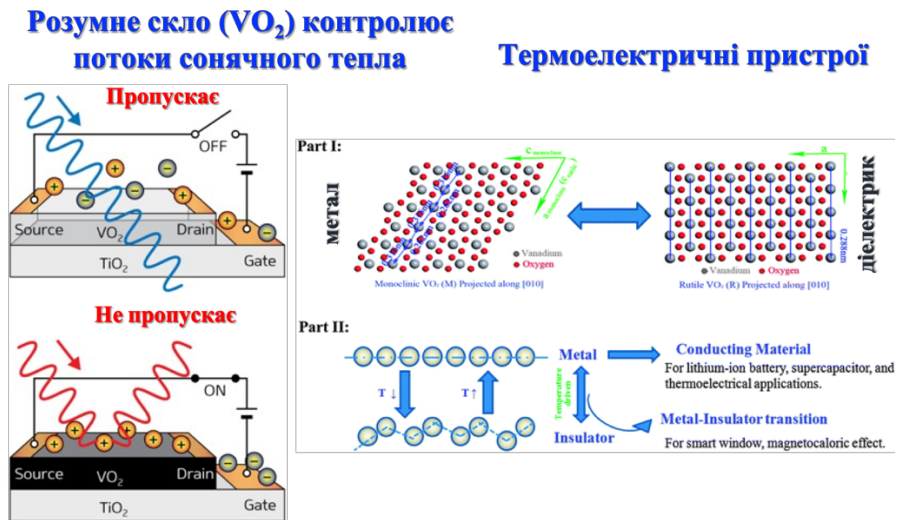


Рисунок 2.5 – Приклади використання системи V-O в мікроелектроніці

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 $[\text{FePt}(15\text{нм})/\text{Au}(7,5\text{нм})/\text{FePt}(15\text{нм})]_2$ – 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.

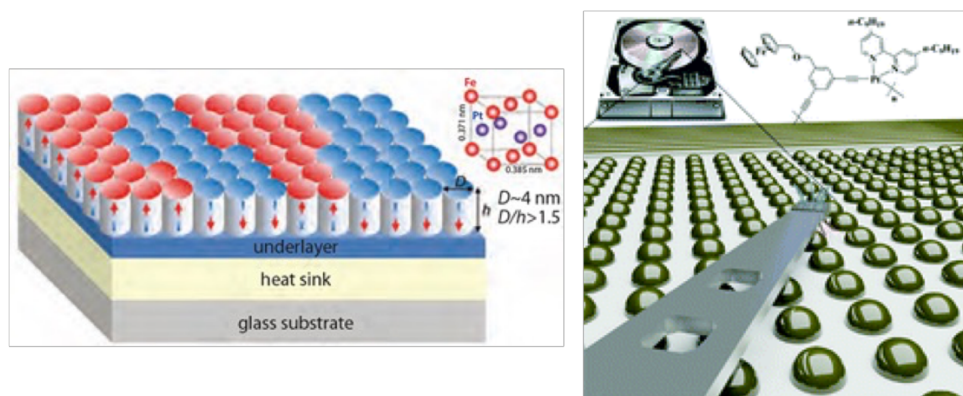


Рисунок 2.6 – Приклади використання системи Fe-Pt в мікроелектроніці, як матеріал для надщільного магнітного запису інформації

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).

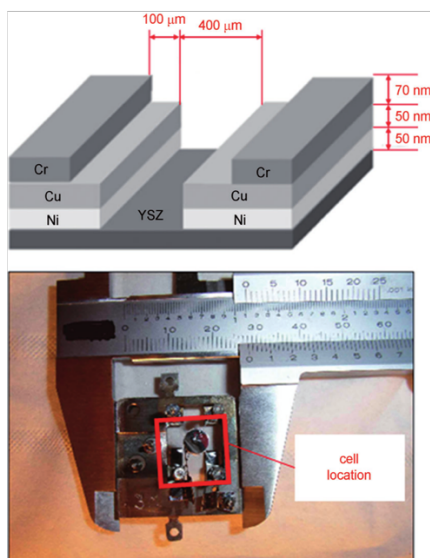


Рисунок 2.7 – Приклади використання системи Ni-Cu-Cr в якості каталізаторів для відновлення, очистки, окиснення та розкладання гідрокарбонатів

2.2 Умови виготовлення об'єктів для дослідження

2.2.1 Створення багатофункціонального ультрависоковакуумного комбайну для приготування об'єктів дослідження

В рамках даної дисертаційної роботи виготовлення та аналіз багатошарових 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 еВ, 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).

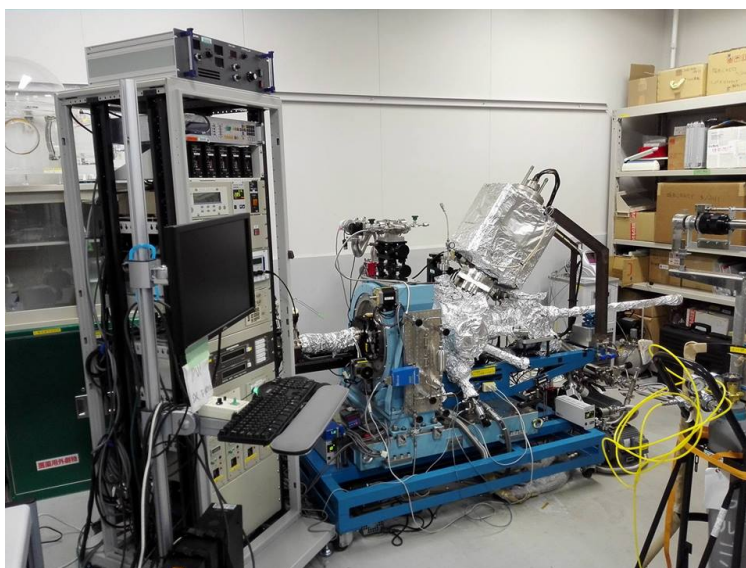


Рисунок 2.8 – Надвисоковакуумний дослідницький комплекс, створений на базі центру синхротронних досліджень RIKEN - SPring-8 Center

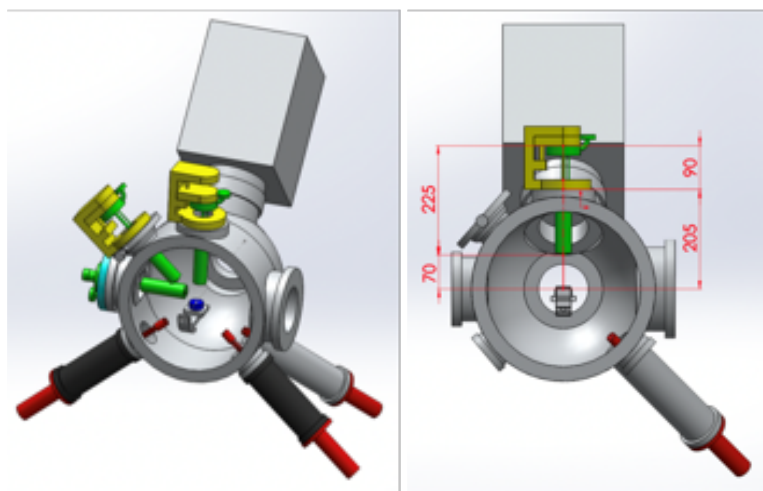


Рисунок 2.9 – 3D моделі основної камери та йонної гармати

Розглянемо більш детально найважливіші компоненти камери для осадження тонких плівок. Модернізація полягає 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 протреби. 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).

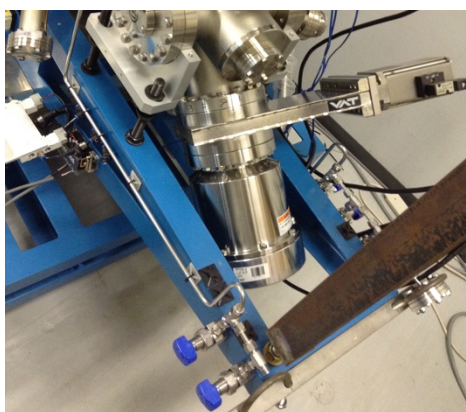


Рисунок 2.11 – Клапан UHV, встановлений перед турбомолекулярним насосом

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 2.12 – 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

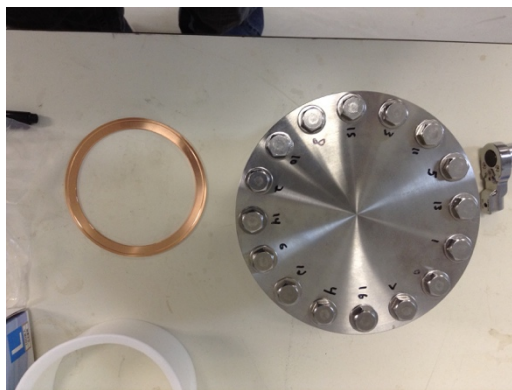


Рисунок 2.15 – Прокладка та фланець CF

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;
- дрютяні 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 виского вакууму вдається виготовити зразки дуже високої чистоти.

Електронно променевий випаровувач складається з трьох основних елементів: це тигель 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.

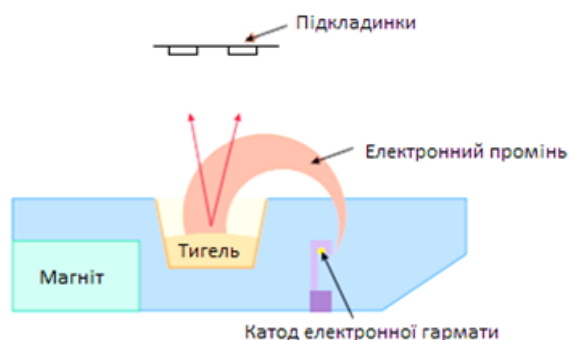


Рисунок 2.16 – Схема електронно-променевого випаровувача [107]

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 бомбардування поверхні електронами, в зоні взаємодії з променем утворюється локалізована зона перегріву з послідовним випаровуванням матеріалу з рідкої фази. Пучок розпорошеного матеріалу конденсується на підкладці 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).

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 $\text{SiO}_2(001)$ за кімнатної температури в ультрависоковакуумному дослідницькому комбайні, створеному на базі синхротронного центру RIKEN - SPring-8, Японія (див. § 2.2.1). Для випаровування Ag використовувався молібдєновий 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 $[\text{FePt}(15 \text{ нм})/\text{Au}(7,5 \text{ нм})/\text{FePt}(15 \text{ нм})]_{2x}$ отримано методом послідовного магнетронного осадження шарів сплаву $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ (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 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].

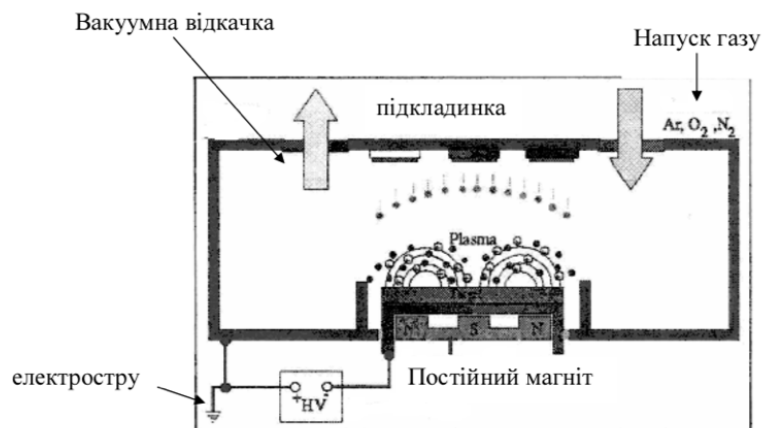


Рисунок 2.17 – Схема магнетронного розпорошення [113]

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

Система V-O, V-Ag

Плівки V товщиною 25 нм осаджувалися електронно-променевим методом на різні монокристалічні підкладки: $\text{SiO}_2(001)$, $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$, $\text{MgO}(100)$ 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 підкладки складала 150 мм, час осадження ванадію – 36 хв., срібла – 20 хв. Для досліджень методами електронографії 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* електронографії 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 підкладку $\text{Si}(001)$ 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 $\text{Ni}(25 \text{ нм})/\text{Cu}(25 \text{ нм})/\text{Cr}(25 \text{ нм})$ та $\text{Ni}(25 \text{ нм})/\text{Cu}(25 \text{ нм})/\text{V}(25 \text{ нм})$ отримані електронно-променевим методом осадження в одному вакуумному

циклі на підкладинку з монокристалічного полірованого $\text{SiO}_2(001)$ 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 $2-12 \cdot 10^{17}$ 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 Методики дослідження

2.4.1 Синхротронний структурно-фазовий аналіз

Застосування синхротронного випромінювання для структурно-фазового аналізу в порівнянні з традиційним рентгеноструктурним 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 підкладинки 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.

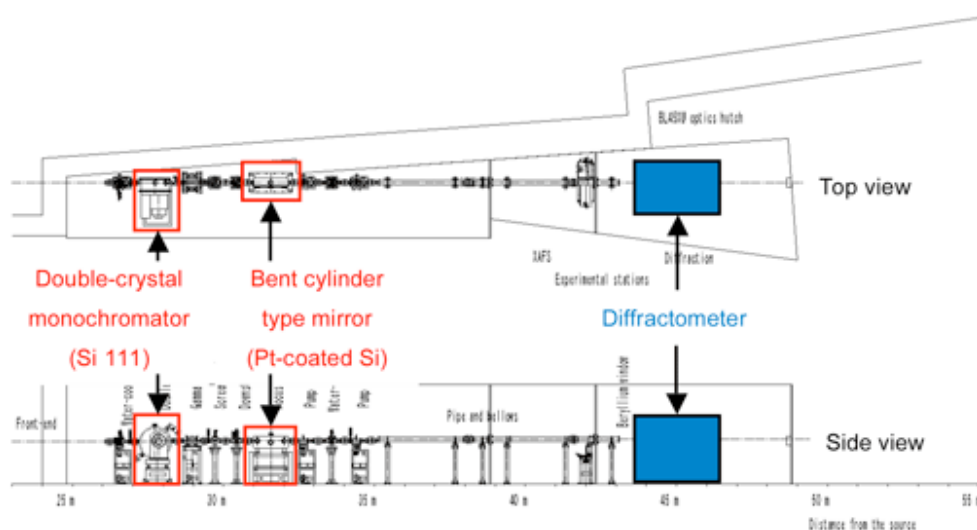


Рисунок 2.18 – Оптична схема BL44B2, RIKEN SPring-8 [116]

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.

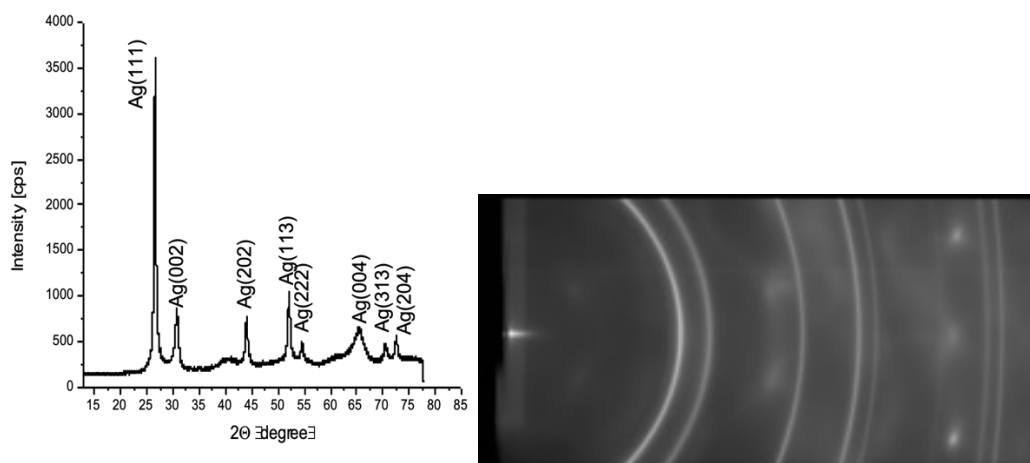


Рисунок 2.20 – Приклад 2D рентгенограми полікристалічного Ag та відповідна їй дифрактограма, отримані на BL44B2.

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).

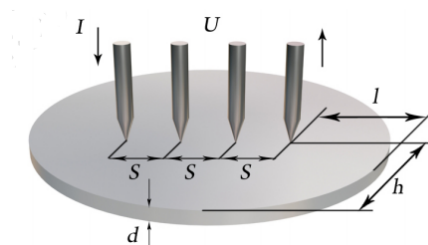


Рисунок 2.21 – Принципова схема вимірювання електропору чотиризондовим методом [117]

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 MS7201-M. 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^+ , Ar^+ для розпорошення поверхні зразка з формуванням вторинних йонів. Потім вибиті йони аналізуються чашою Фарадея або електронним помножувачем, а на основі цих даних будується розподіл вторинних йонів 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].

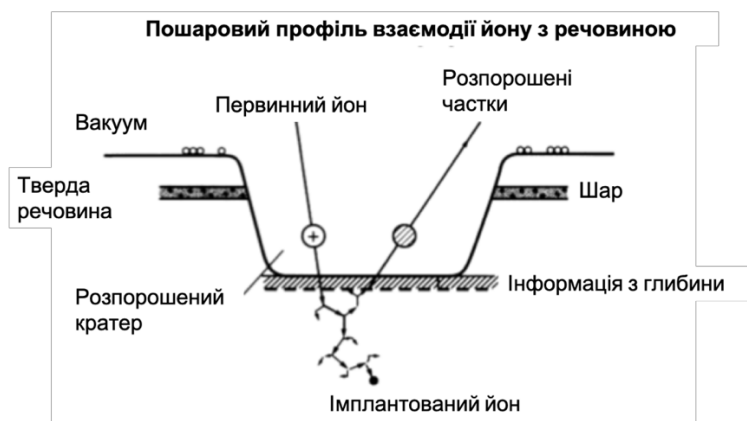


Рисунок 2.23 – Геометрія утворення кратера при бомбардуванні йонним пучком поверхні зразка [122]

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. Використовуюмі в електронних мікроскопах електромагнітні лінзи мають тороїдальну форму з внутрішнім полім 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].

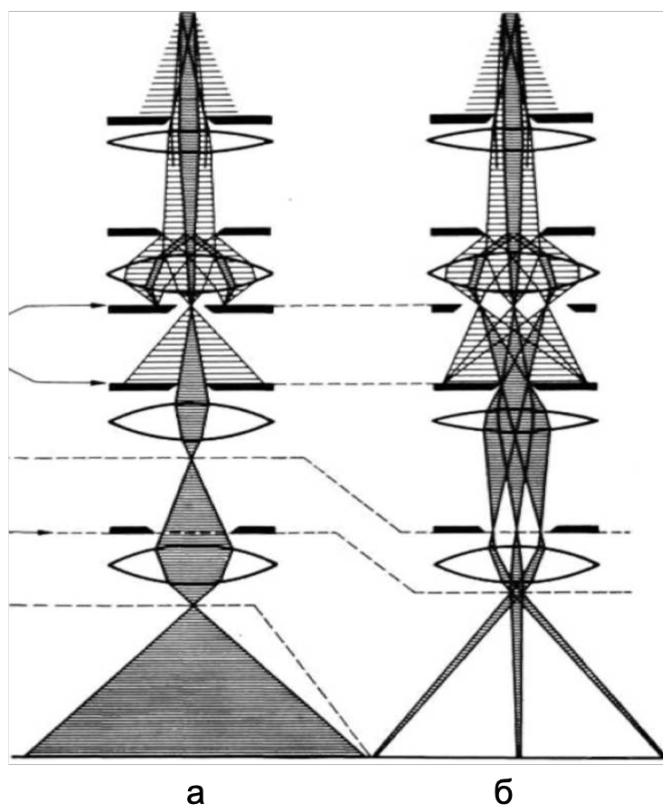


Рисунок 2.25 – Схема будови електронного мікроскопу. Два режими роботи: зображення (а) та дифракція (б)

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].

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 підкладки за рахунок розчинення кристалу в розчині води зі спиртом. Були спроби «відривати» плівки від підкладки за допомогою желатину, але ванадій має дуже сильну адгезію з обраними підкладками, 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 електронографах 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].

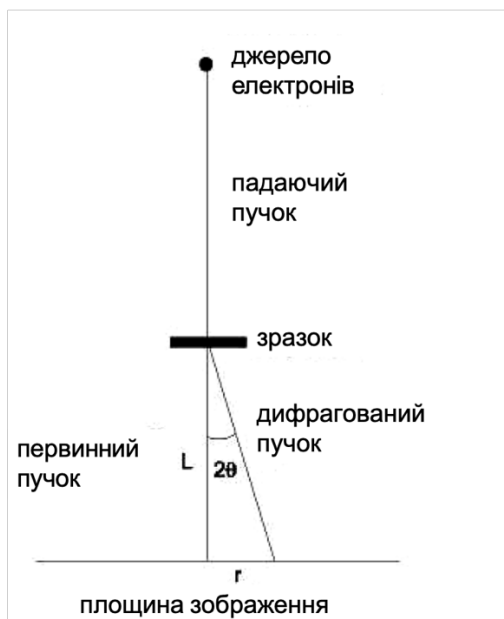


Рисунок 2.26 – Схема геометрії утворення дифракційної картини

Свої особливості має зйомка електронограм 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 електронографу 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].

В даній дисертаційній роботі використовувався електронограф ЕМР-100М 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 $\dot{\nu}_n = 4.7 \text{ K/s}$, наступний нагрів проходив зі швидкістю в середньому $\dot{\nu}_n = 0.8 \text{ K/s}$. Швидкість охолодження складала $\dot{\nu}_{ox} = 0.9 \text{ K/s}$.

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 лазера. 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 безконтактному 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.

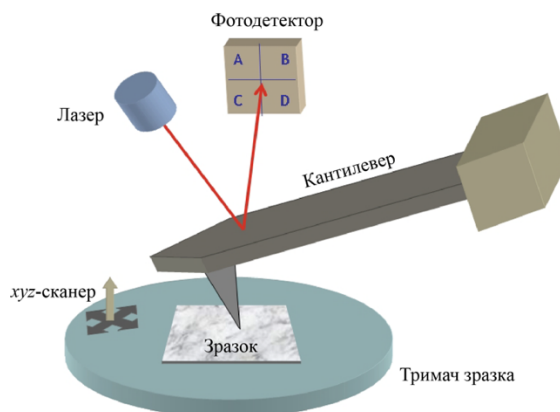


Рисунок 2.27 – Принципова схема роботи атомно-силового мікроскопу

Найбільш універсальним є напівконтактний метод, при якому також збуджуються коливання кантілевера, 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.

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.

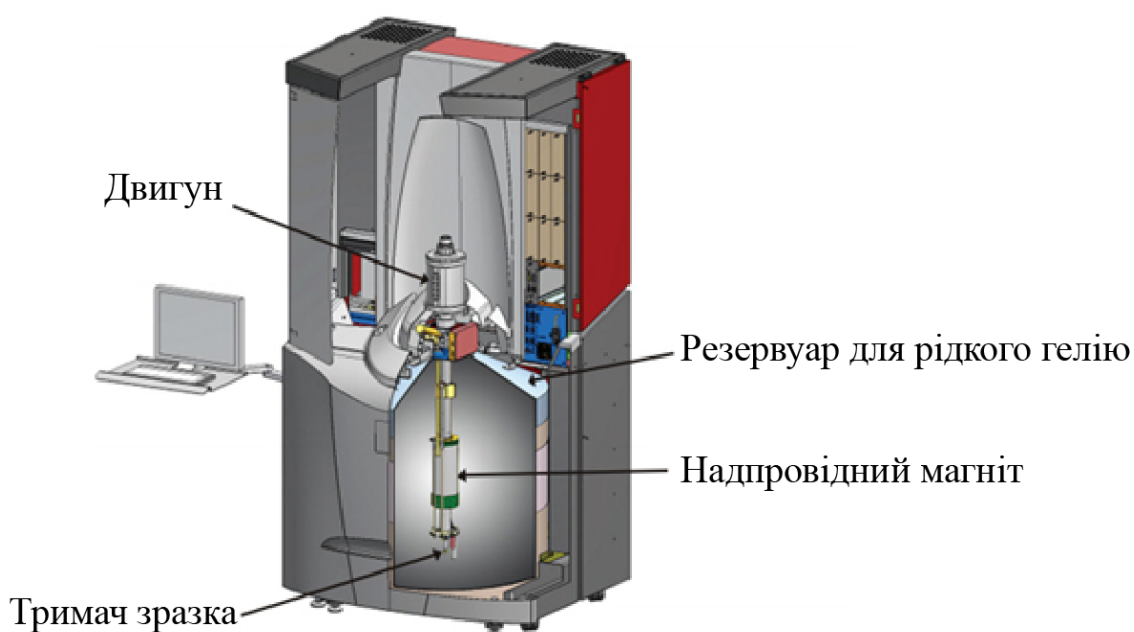


Рисунок 2.28 – Зовнішній вигляд приладу MPMS SQUID VSM.

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].

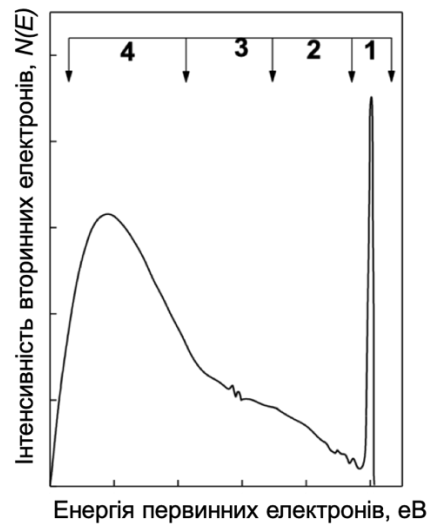


Рисунок 2.29 – Типовий енергетичний спектр вторинних електронів, $N(E_0)$

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.

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

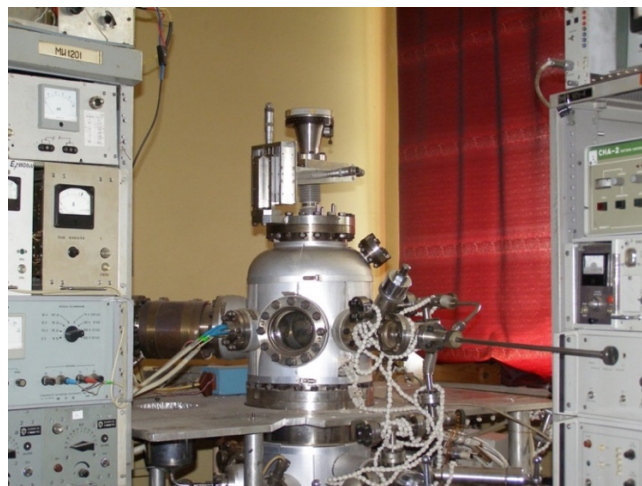
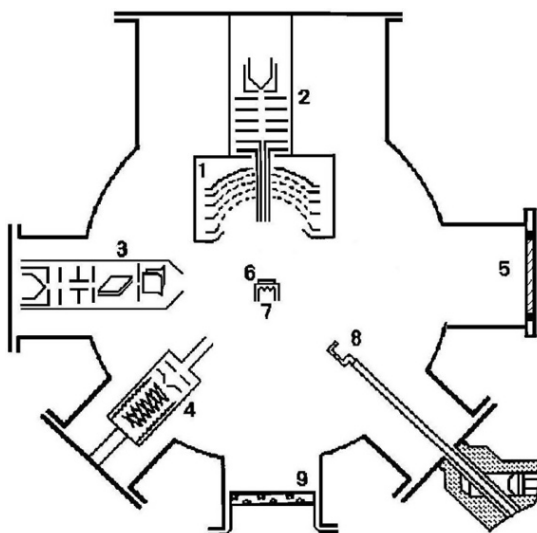


Рисунок 2.30 – Низькоенергетичний електронний спектрометр

На рис. 2.31 зображена схема вакуумної камери спектрометра.



1 – квазісферичний 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 спектрометра

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* високоенергетичну 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 ДИФУЗІЙНЕ ФАЗОУТВОРЕННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ НАНОТОВЩИННИХ ПЛОСКОШАРОВИХ ПЛІВКОВИХ КОМПОЗИЦІЙ З ОЦК (V, Fe, Cr), ГЦК (Ag, Pt, Ni, Cu) та ГЦТ (FePt) ГРАТКАМИ ПРИ ТЕРМІЧНИХ І ЙОННИХ ВПЛИВАХ

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

Результати структурно-фазового аналізу плівок V товщиною 25 нм у вихідному стані (рис. 3.1), отримані методом GIWAXS з використанням синхротронного випромінювання, свідчать про те, що плівки з ОЦК-граткою знаходяться в полікристалічному стані, оксидні фази ванадію відсутні. На відміну від плівок ванадію на підкладинках $\text{SiO}_2(001)$, $\text{MgO}(100)$, $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$, плівка, що осаджувалась на $\text{SrTiO}_3(100)$ (рис. 3.1, г), має яскраво виражену переважну орієнтацію зерен $[110]$ – рефлекси (200) , (202) та (301) відсутні. Наближення структури ванадію саме на підкладинці $\text{SrTiO}_3(100)$ до більш орієнтованої зрозуміло з огляду на те, що періоди кристалічних ґраток V і $\text{SrTiO}_3(100)$ мають найменший ступень (22.5 %) невідповідності (табл. 1).

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

Параметр ґратки V (ОЦК) на підкладинках Al_2O_3 та SiO_2 із іншим типом кристалічної ґратки (ГЦК) не відповідає значенню, характерному для масивного стану, що дорівнює 3.024 \AA (табл. 3.1). Плівки V, осаджені на підкладинки MgO та SrTiO_3 (ОЦК), мають період ґратки, який фактично відповідає масивному стану (табл. 3.1).

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 підкладці $\text{SrTiO}_3(100)$.

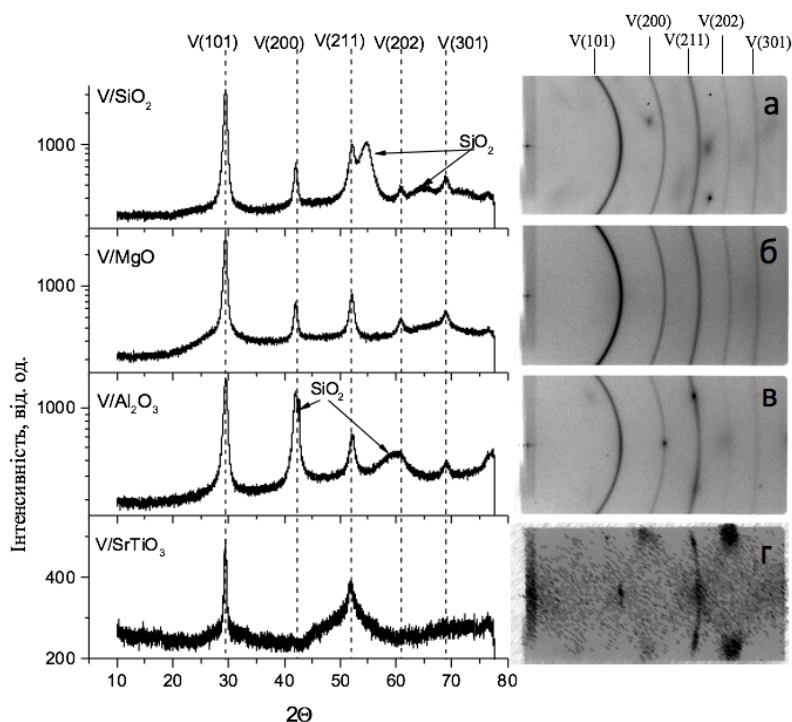


Рисунок 3.1 – Дифрактограми та 2D - зображення, одержані за допомогою синхротронного випромінювання, для плівок V на підкладках $\text{SiO}_2(001)$ - (а), $\text{MgO}(100)$ - (б), $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ - (в) і $\text{SrTiO}_3(100)$ - (г)

Таблиця 3.1 – Параметри кристалічної ґратки ванадію, його оксидів та матеріалу підкладки, а також ступень їх невідповідності

Підкладка	Ступень невідповідності ґраток, %				
	SiO_2		MgO	Al_2O_3	
Параметри	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>c</i>
	4.914	5.405	4.216	4.758	12.99
V ($a = 0.3024$)	38.5	—	28.3	36.5	—
VO ($a = 0.4063$)	17.3	—	3.6	14.6	—

VO_2 ($a = 0.489$, $c = 0.293$)	0.49	45.8	13.8	2.7	77.5	20.2
V_2O_3 ($a = 0.4952$, $c = 1.4002$)	0.77	61.4	14.9	3.9	7.2	21.2
V_2O_5 ($a = 1.1519$, $c = 0.4373$)	57.4	19.1	63.4	58.7	66.3	66.1

Таблиця 3.2 – Параметр кристалічної ґратки ванадію на різних підкладах

Підкладка	a , нм масивний V	a , нм плівки V дана робота	a , нм плівки V літературні дані
$\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$	0.3024[159]	0.3014	0.3022 [160]
$\text{SiO}_2(001)$		0.3017	-
$\text{MgO}(100)$		0.3022	0.303 [160]
$\text{SrTiO}_3(100)$		0.3024	-

Хімічний склад вакуумних конденсатів ванадію на різних підкладах досліджено за допомогою методу ВІМС. Аналізувався розподіл інтенсивності вторинних іонів $^{51}\text{V}^+$, $^{16}\text{O}^+$, $^{12}\text{C}^+$, а також комплексного іону $^{67}\text{VO}^+$.

На рис. 3.2 представлені результати ВІМС, де ось x – це час іонного розпорошення шару V до підкладки у хвилинах, який є пропорційним його товщині, ось y – інтенсивність струму вторинних іонів $^{51}\text{V}^+$ та комплексного іону $^{67}\text{VO}^+$.

Оскільки розподіл $^{16}\text{O}^+$ практично аналогічний розподілу $^{67}\text{VO}^+$, він не наведений на рис. 3.2. Значної кількості вуглецю у плівках не виявлено, тому розподіл $^{12}\text{C}^+$ також не представляє інтересу.

Для наочності на 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/плівка в процесі осадження шару V.

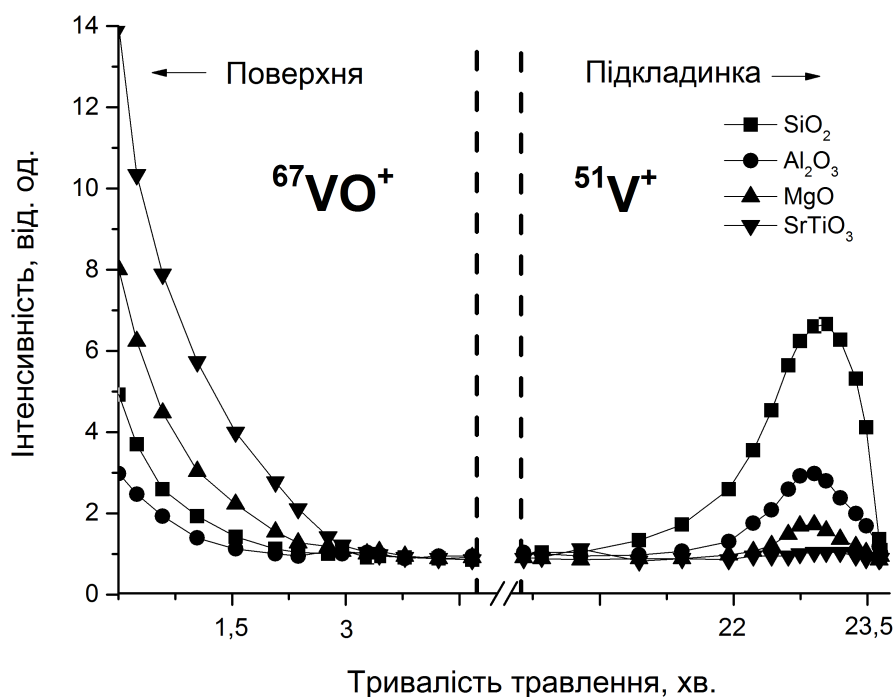


Рисунок 3.2 – Залежність інтенсивності струму вторинних йонів $^{51}\text{V}^+$ та $^{67}\text{VO}^+$ від часу іонного травлення плівок ванадію на підкладинках: $\text{SiO}_2(001)$, $\text{MgO}(100)$, $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ і $\text{SrTiO}_3(100)$

Відомо, що особливістю методу ВІМС є висока чутливість до хімічного зв'язку [161]. Саме тому при утворенні оксидної фази певного елементу, інтенсивність його вторинно-іонної емісії (ВІЕ) стрімко збільшується. Однак у нашому випадку напилення плівок здійснювалося 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 виявилася значно більшою, ніж в полікристалічних. Величина коефіцієнту підсилення

ВІЕ залежить як від складу сплаву, так і від природи компоненту. Аналогічні дані наводяться в [164, 165].

Можна зробити припущення, що у випадку різного типу кристалічних ґраток V і підкладинки ($\text{SiO}_2(001)$, $\text{Al}_2\text{O}_3(001)$), ступень невідповідності цих ґраток настільки значний, що в процесі осадження на межі поділу підкладинка/плівка формується перехідний аморфний прошарок. Як наслідок, відбувається збільшення інтенсивності ВІЕ пропорційно ступеню невідповідності цих ґраток (табл. 3.2). Формування такого аморфного прошарку є можливим у зв'язку з тим, що час осадження ванадію складав 36 хвилин і таким чином швидкість осадження була досить повільною – 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 плівок на підкладах $\text{SrTiO}_3(100)$ 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 плівка і підкладинка мають однаковий тип кристалічної ґратки з близькими параметрами, в нашому випадку – це SrTiO_3 , реалізуються умови формування, як випливає з результатів структурного аналізу (рис. 3.1), текстурованої плівки. Звертає на себе увагу висока дефектність такої плівки, що набула в результаті довготривалого осадження (36 хвилин) на підкладинку. Одразу два цих фактори чинять

ключовий вплив на ступень окиснення плівки ванадію. По-перше, точкові дефекти грають роль додаткових центрів абсорбції, що призводить до збільшення окиснювальної здатності поверхні плівки ванадію. По-друге, переорієнтація зерен ванадію в напрямку $[110]$, що перпендикулярний до поверхні плівки, сприяє формуванню повздовжніх каналів з границь зерен та потрібних стиків границь зерен [167], які в свою чергу стають домінуючими шляхами прискореної дифузії кисню в об'єм плівки.

Відомо, що коли реалізуються умови гетероепітаксialного росту плівки, це супроводжується утворенням дислокацій невідповідності (ДН) на міжфазній границі з підкладкою [168]. Якщо товщина плівки більша за критичну (згідно моделі Метьюза $h_c \sim 1/f$), можуть формуватися не тільки дислокації невідповідності, які компенсують розбіжність параметрів ґраток, а і проростаючі крізь товщу плівки дислокації, які виходять на поверхню. Такі «пророщені» дислокації повинні сприяти окисненню текстурованих плівок у більшій мірі, ніж плівок, які формуються на аморфному матеріалі, який, як відомо взагалі не містить дислокацій. Однак, оскільки у нашому випадку розмір зерен приблизно дорівнює 10 нм, навряд чи дислокаційний фактор слід приймати до уваги.

Відомо, що в тонких шарах перехідних металів, зокрема V, можливим є виникнення деяких аномальних фаз, хімічний склад яких і механізм стабілізації досі остаточно не відомі [169]. До числа цих фаз відносять метастабільні аморфні фази, що утворюються внаслідок низької дифузійної рухливості атомів конденсованої речовини на підкладці; високотемпературні модифікації в масивних зразках, які стабілізуються в тонких плівках при відносно низьких температурах; домішкові фази, утворювані при взаємодії молекулярного пучка з атомами залишкової атмосфери тощо. У [170] зазначається, що при одержанні та відпалі плівок у технологічному вакуумі можуть відбуватися настільки суттєві викривлення кристалічної ґратки за рахунок взаємодії атомів осаджуваного металу із залишковими газами, що ґратку неможливо трактувати як ГЦК або ОЦК,

оскільки 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 можуть проявлятися незвичні електрофізичні ефекти.

Подальші дослідження проводились на монокристалічній підкладинці $\text{SiO}_2(001)$ оскільки ця підкладка найбільш розповсюджена в мікроприладобудуванні.

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

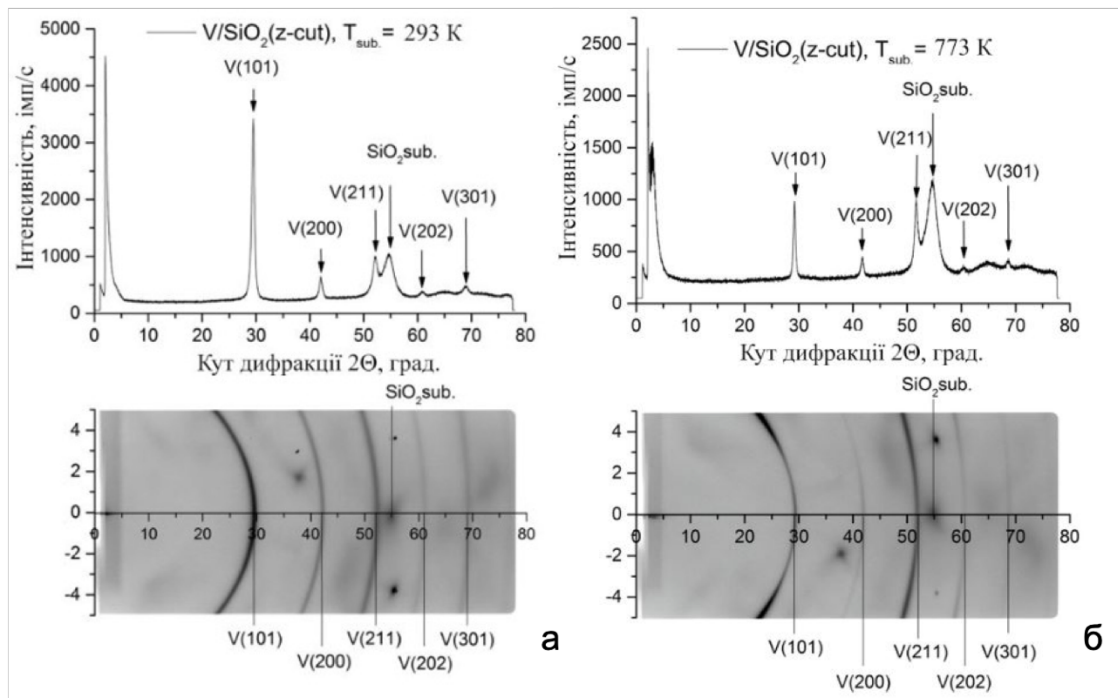


Рисунок 3.3 – Дифрактограми та відповідні рентгенограми від тонкоплівкової композиції $\text{V/SiO}_2(001)$ після осадження за температури 293 K (a) та 773 K (б)

Для того, щоб з'ясувати, які фазові перетворення відбуваються при відпалі плівок ванадію, використано електронографію «на просвіт». Для цього плівка V осаджувалась на підкладинку 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.

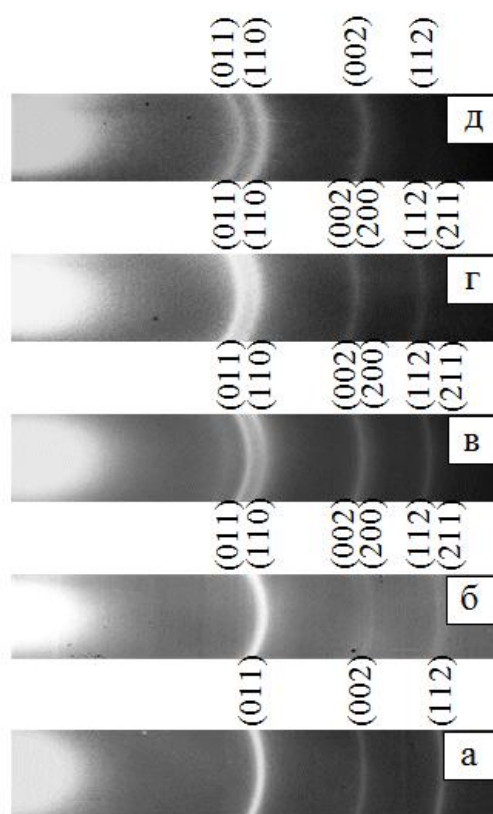


Рисунок 3.4 – Електронограми плівки ванадію: у вихідному стані (а) та в процесі відпалу до температур 673 К (б), 723 К (в), 823 К (г) і 873 К (д)

Таким чином, за порогового значення температури формується твердий розчин проникнення кисню у кристалічній ґратці ванадію з моноклінною

граткою, що є нетиповим для масивного стану. У нанокристалічних плівках ванадію на підкладках $\text{MgO}(100)$, $\text{SiO}_2(001)$, $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ цей твердий розчин є неупорядкованим і поступово із збільшенням температури і концентрації кисню трансформується у монооксид VO.

Результати розділу (3.1.1) опубліковані в роботах [171] та [172].

3.1.2 Роль фактора нанорозмірності в формуванні структур, нетипових для масивного стану

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 K (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.

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	-

Продовження таблиці 3.3

$V/Ag/SiO_2$	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

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 інших 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 підкладки (001), про що свідчить поява текстурних максимумів на дебаєвських кільцях (002) та (112).

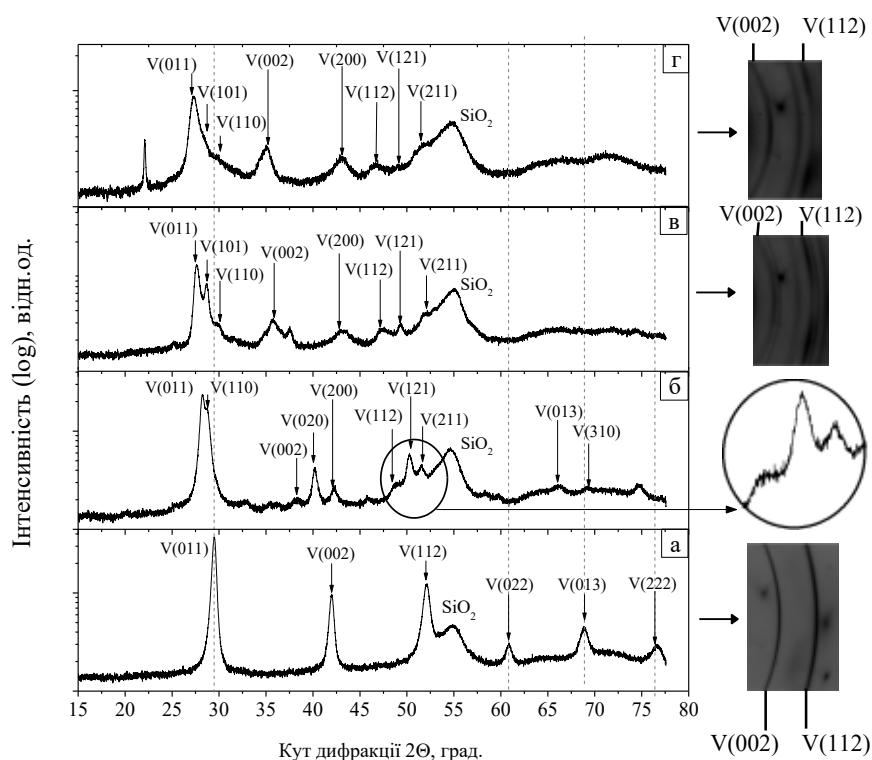


Рисунок 3.5 – Дифрактограми та рентгенівські зображення, одержані за допомогою 2D-детектору, для плівок V у вихідному стані (а) та після відпалу за температур 673 К (б), 773 К (в) і 873 К (г) у вакуумі 10^{-3} Па впродовж 900 с

В результаті після 900 с відпалу при 873 К утворюється моноклінна об'ємноцентрована кристалічна ґратка 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 ґратки ванадію, про що свідчить розмиття та поява рефлексів зі слабкою інтенсивністю.

Результати розділу (3.1.2) опубліковані в роботі [171].

3.1.3 Особливості структур, нетипових для масивного стану

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, тобто β -фази, за складом близької до V_2O ($\text{VO}_{0.5}$) є цілком можливим. Автори [174] також показали, що дефектність кристалічної ґратки є ключовим фактором, який визначає стехіометрію субоксидів V_xO_y і впливає на температурний коефіцієнт опору.

Зважаючи на вищезгадане, можна припустити, що підвищена дефектність плівки V, осадженої на підкладинку SrTiO_3 , стає передумовою процесу впорядкування твердого розчину заміщення з моноклінною ґраткою при відпалі до 623 К. Підтвердження того факту, що процеси впорядкування в оксидах металів супроводжуються аномаліями провідних властивостей наведені у [175, 176], в яких показано, що 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.

В іншому випадку, при осадженні та послідовному відпалі плівки V на підкладинці SiO_2 в вакуумі 10^{-3} Па за температури 873 К утворюється твердий розчин втілення атомів кисню в шар 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, в масивному стані, він існує в діапазоні концентрації кисню < 30 ат. %, а в тонкоплівковому – при концентрації кисню > 35 ат. % (рис. 3.6).

Результати розділу (3.1.3) опубліковані в роботі [172].

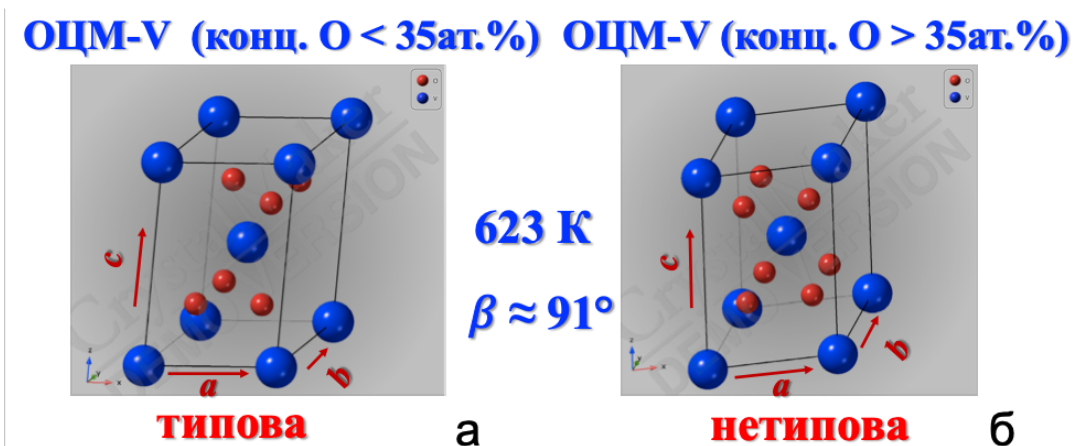


Рисунок 3.6 – Пересичений ОЦМ твердий розчин втілення домішок кисню в шарі ОЦК ванадію композиції V/SiO₂, типова структура (а) та нетипова (б)

3.1.4 Зміни електрофізичних властивостей плівок ванадію в процесі термічної обробки

Застосування відпалу плівок 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, а саме рекристалізації та

хімічної абсорбції [177]. У нашому випадку рекристалізація не має місця. Мікроструктура плівки ванадію, відокремленої від підкладки 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).

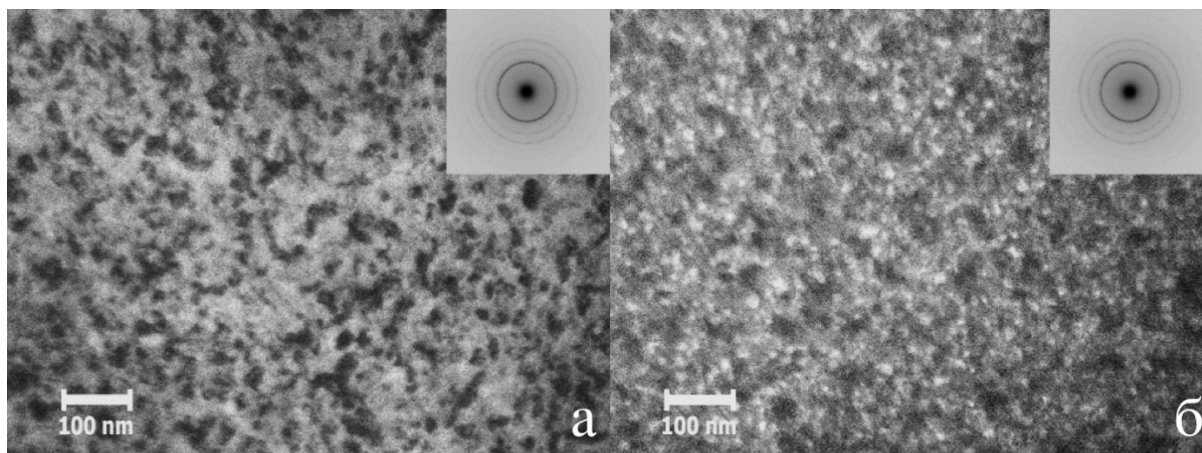


Рисунок 3.7 – Мікроструктура плівки V у вихідному стані - (а) та після відпалу до 873 К - (б), а також відповідні електронограми

Виявилося, що швидкість окиснення нанокристалічних плівок ванадію на підкладках $\text{MgO}(100)$, $\text{SiO}_2(001)$, $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ практично однакова, а текстурованої плівки на підкладинці $\text{SrTiO}_3(100)$ 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 плівки $\text{V}/\text{SrTiO}_3(100)$, ніж для інших зразків. Літературні дані (рис. 3.8, б) щодо значень питомого електроопору плівок VO_x із різною структурою (епітаксійною, нанокристалічною, аморфною) добре узгоджуються із одержаними нами результатами.

Після порогового значення температури відпалу 623 К спостерігається деяке зменшення кута нахилу досліджуваної залежності для нанокристалічних плівок і різке падіння електроопору для плівки

V/SrTiO₃(100) до деякого значення, яке надалі залишається практично постійним. В процесі охолодження зразків від температури 873 К до кімнатної спостерігаються значні відмінності: електроопір нанокристалічних плівок ванадію на підкладках MgO(100), SiO₂(001), Al₂O₃(0001) залишається незмінним, в той час як електроопір плівки V/SrTiO₃(100) зменшується. Можна припустити, що в першому випадку утворюється твердий розчин заміщення атомів кисню у ґратці ванадію, а в другому – монооксид VO, електроопір якого є постійним в широкому інтервалі температур [182, 183].

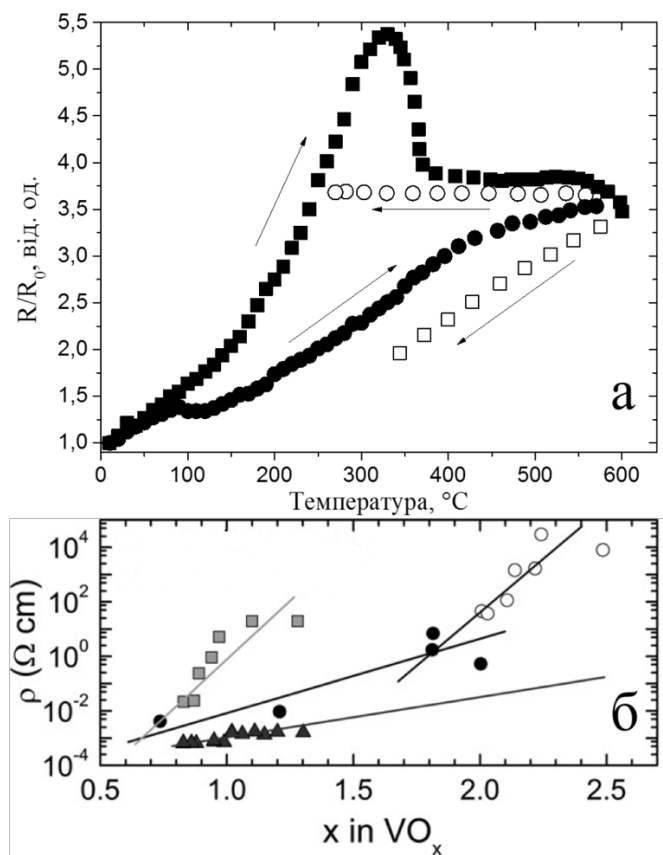


Рисунок 3.8 – (а) - Зміна відносного електричного опору із температурою: нанокристалічні плівки V на підкладках SiO₂, MgO, Al₂O₃ (-●- нагрів, -○- охолодження) і текстурована плівка V на підкладці SrTiO₃ (-■- нагрів, -□- охолодження); (б) - літературні дані щодо питомого електроопору плівок оксидів VO_x із різною структурою: -■- епітаксійною [178], -●- нанокристалічною [179], і -○- аморфною [180]; -▲- масивний стан [181]

Результати вимірювання електроопору при нагріві плівок ванадію до 823 К (рис. 3.8, а) свідчать, що ступень їх окиснення суттєво залежить від типу підкладки. У випадку коли плівка і підкладка мають однаковий тип кристалічної ґратки з близькими параметрами ($V/SrTiO_3$), реалізуються умови формування, як випливає з результатів структурного аналізу (рис. 3.9), текстурованої плівки. Звертає також на себе увагу підвищена дефектність такої плівки. Одразу два цих фактори чинять ключовий вплив на ступень окиснення плівки ванадію в процесі подальшого відпалу. По-перше, точкові дефекти є додатковими центрами абсорбції, що збільшує окиснювальну здатність плівки ванадію. По-друге, переорієнтація зерен ванадію в напрямку $[110]$, що перпендикулярний до поверхні плівки, 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 плівки.

В результаті 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 $V/SrTiO_3(100)$, ніж для інших зразків.

Використання синхротронного випромінювання дозволило з'ясувати, що після відпалу плівок $V/SrTiO_3(100)$ 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 може бути пов'язане з утворенням або текстури, або надлишкової кількості вакансій в неметалевій підґратці. На відміну від аномального положення рефлексів, співвідношення їх інтенсивностей відповідає структурі ОЦК-V.

Таким чином, за змінами електроопору в процесі відпалу можна зробити висновок, що процеси окиснення у плівках ванадію на різних

підкладинках мають відмінний характер. Цей ефект потребує окремого обговорення.

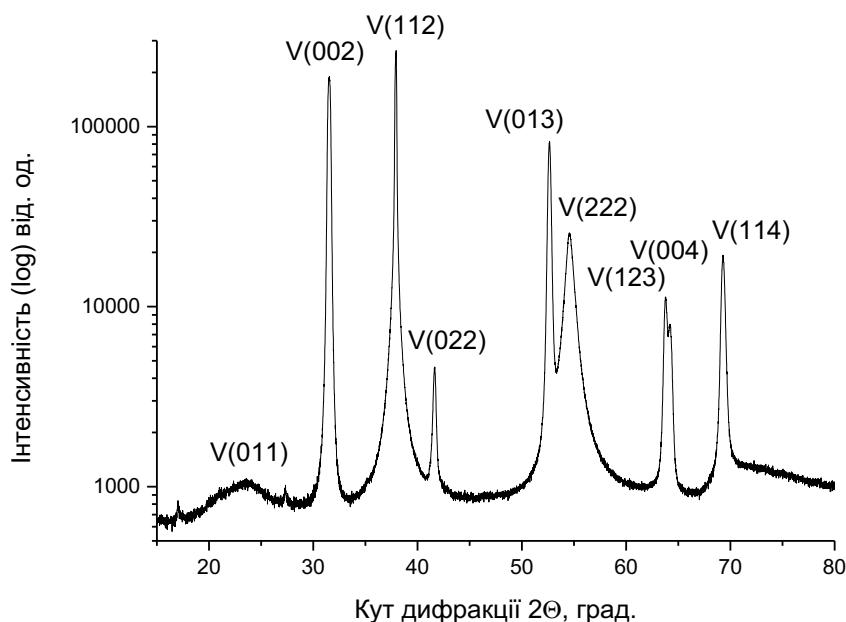


Рисунок 3.9 – Дифрактограма одержана із використанням синхротронного випромінювання ($\lambda = 0.08$ нм), після відпалу плівки V/SrTiO₃ до температури 623 К та охолодження

Дослідження зміни відносного електроопору плівок V осаджених на підкладинки SiO₂(001), MgO(100), Al₂O₃(0001) і SrTiO₃(100) за температури 773 К показало, що на всіх підкладинках окрім SrTiO₃(100), відпал призводить до збільшення електроопору, що пояснюється утворенням 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 SrTiO₃(100) електроопір навпаки в 2 рази менший, що пов'язано зі зміною структури та відсутністю переважної орієнтації зерен, яку ми спостерігали при осадженні V за кімнатної температури.

Результати розділу (3.1.4) опубліковані в роботі [172].

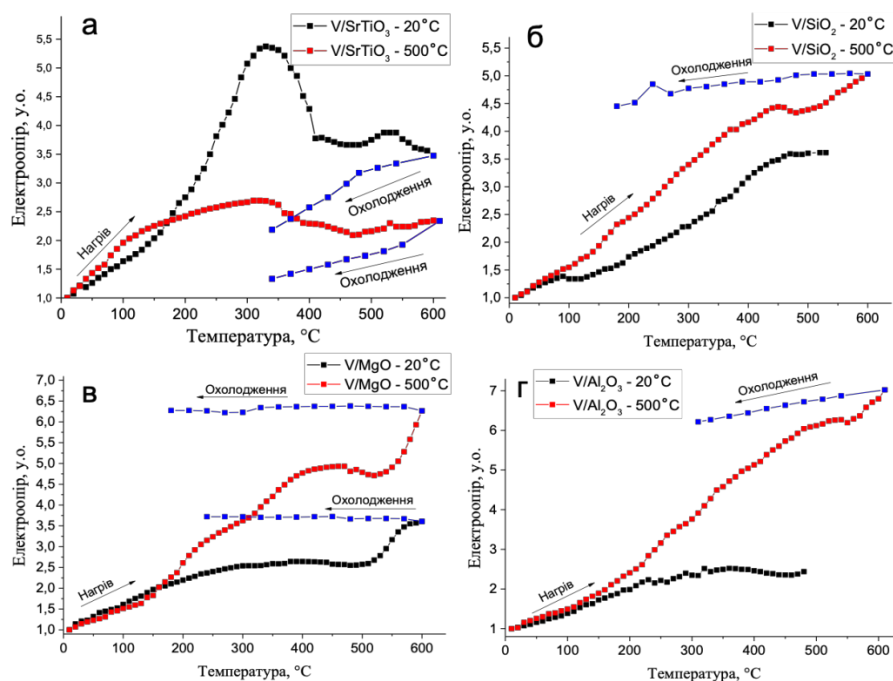


Рисунок 3.10 – Зміна відносного електричного опору шару V, осадженого за кімнатної температури та 773 К на підкладинки: SrTiO₃(100) (а), SiO₂(001) (б), MgO(100) (в) і Al₂O₃(0001) (г)

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

Первинне визначення температурних інтервалів фазових перетворень у досліджуваних плівкових системах із шарами ванадію та срібла проведено за допомогою *in-situ* електронографії – на просвіт під час відпалу у вакуумі 10⁻³ Па до температури 873 К.

На електронограмі двошарової тонкоплівкової 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). Ми припускаємо, що розмиття рефлексу (011) не що інше як утворення дублету (011) + (110) від ОЦК ґратки, яка перебудовується в об'ємоцентровану тетрагональну, що є ніщо інше як 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 ванадію 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. Як вже зазначалося, 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.

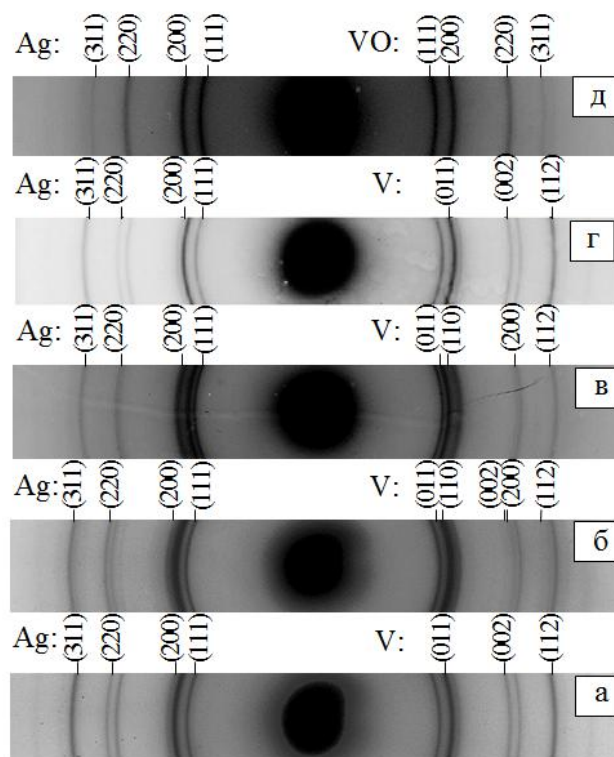


Рисунок 3.11 – Електронограми «на просвіт» тонкоплівкової композиції V/Ag: у вихідному стані (а) та в процесі відпалу за температур 673 К (б), 723 К (в), 823 К (г) і 873 К (д)

З аналізу електронографічних даних визначено температурний інтервал (673-873 К), в якому відбуваються фазові перетворення у плівках V та V/Ag.

Порівняння результатів свідчить, що нанесення шару срібла чинить суттєвий вплив на перетворення, які відбуваються у кристалічній ґратці ванадію 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 – $^{51}\text{V}^+$, $^{107}\text{Ag}^+$, підкладки – $^{28}\text{Si}^+$, а також комплексного вторинного іону монооксиду ванадію – $^{67}\text{VO}^+$. У зв'язку із малим ступенем іонізації розпилюваних атомів Ag у порівнянні із V, при обробці результатів для наочності сигнал $^{107}\text{Ag}^+$ збільшено у 10 разів.

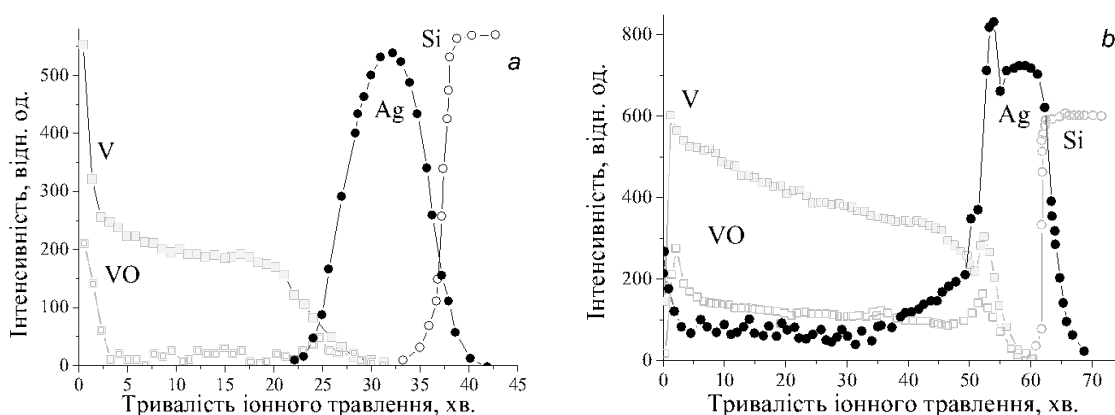


Рисунок 3.12 – Пошаровий розподіл хімічних елементів за товщиною для тонкоплівкової системи V/Ag у вихідному стані (а) та після відпалу за температури 873 К у вакуумі 10^{-3} Па (б). (Сигнал $^{107}\text{Ag}^+$ збільшений у 10 разів).

У вихідному стані взаємної дифузії компонентів не відбувається (рис. 3.12, а), нахил кривих на інтерфейсі обумовлений пошаровою роздільною здатністю використаної методики. Звертає на себе увагу факт різкого синхронного збільшення значень $^{51}\text{V}^+$ та $^{67}\text{VO}^+$ на поверхні, що свідчить про окиснення поверхневого шару. Початкові «сплески» інтенсивності, пов'язані з оксидоутворенням 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 плівки ванадію і виходять на зовнішню поверхню зразка тільки після відпалу за температури 873 К (рис 3.12, б). При цьому дифузії V у плівку 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 плівки ванадію (рис. 3.12, б), що свідчить про інтенсивний процес окиснення. Зміна структурно-фазового стану матеріалу плівки 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. 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 слідує, що в процесі відпалу відбувається масоперенос атомів Ag за зернограничним механізмом. Об'ємна дифузія обмежується низькою взаємною розчинністю ванадію та срібла за діаграмою стану.

Таким чином уповільнення процесу окиснення шару ванадію в системі V/Ag порівняно із плівкою ванадію без шару срібла, виявлене за допомогою рентгеноструктурного аналізу, пов'язане із блокуванням атомами Ag границь зерен V та частково зовнішньої поверхні. Крім того слід враховувати, що шар

срібла перешкоджає дифузійному проникненню кисню із підкладки у плівку ванадію.

При переході від масивного стану до тонкоплівкового формується структура, нетипова для масивного стану, у вигляді твердого розчину втілення атомів кисню в шар V з ОЦТ ґраткою, в цьому і проявляється роль фактору нанорозмірності.

Результати розділу (3.2.1) опубліковані в роботі [171].

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

Для виключення впливу кисню та дослідження дифузії компонентів в тонкоплівковій 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 плівки ванадію у процесі відпалу.

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

Рефлекси з малою інтенсивністю, що присутні навколо рефлексу (111) від срібла (рис. 3.13, 3.14), пов'язані з утворенням двійникової структури полікристалічного шару срібла, що підтверджується даними електронної мікроскопії (рис. 3.14).

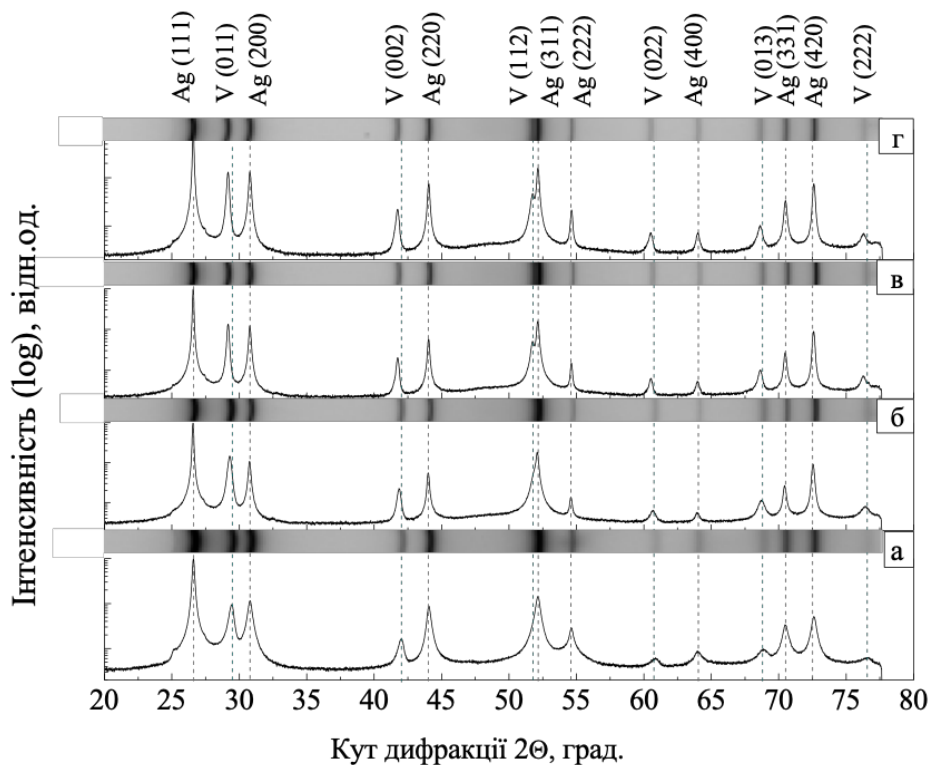


Рисунок 3.13 – Дифрактограми та рентгенівські зображення, одержані за допомогою 2D детектору, для тонкоплівкової системи V/Ag у вихідному стані (а) та після відпалу за температур 673 К (б), 773 К (в) і 873 К (г) у вакуумі 10^{-7} Па впродовж 900 с

Таким чином термічна обробка двошарової тонкоплівкової системи у вакуумі 10^{-7} Па, на відміну від обробки у вакуумі 10^{-3} Па, не спричинює значних фазових перетворень та структурних змін. У той час, як відпал плівок V та V/Ag в низькому вакуумі (10^{-3} Па) обумовлює проникнення атомів кисню з залишкової атмосфери в плівку ванадію та розчинення в ній.

Результати розділу (3.2.2) опубліковані в роботі [171].

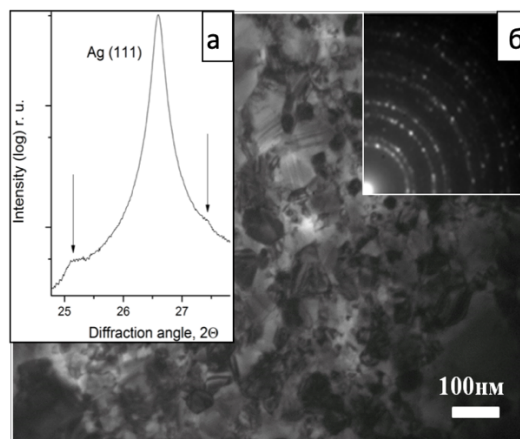


Рисунок 3.14 – (а) – пік Ag(111) з дифрактограми, представленій на рис. 3.11, а для тонкоплівкової системи V/Ag, (б) – мікроструктура та електронна мікродифракція плівки Ag у вихідному стані

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 ванадію на початкових етапах окиснення і визначення впливу додаткового шару срібла 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 плівок V/Ag/SiO₂(001) та Ag/V/SiO₂(001) у вихідному стані засвідчили, що в структурі плівок наявні окремі фази Ag, V та VO. Метали знаходяться у кристалічному стані з ГЦК, ОЦК та ГЦК ґратками відповідно. Зведені дифрактограми до та після відпалу зразків 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 $\beta\text{-AgVO}_3$. При цьому рефлекси від ванадію зникають.

Процес окиснення у системі $\text{V/Ag/SiO}_2(001)$ розвивається більш інтенсивно ніж у системі $\text{Ag/V/SiO}_2(001)$. У системі $\text{Ag/V/SiO}_2(001)$ окрім ванадію і срібла, можливо, утворюється деяка кількість оксиду VO , тоді як у системі $\text{V/Ag/SiO}_2(001)$ весь ванадій окиснюється із формуванням оксидів VO та $\beta\text{-AgVO}_3$.

Первинне визначення температурних інтервалів фазових перетворень у досліджуваних плівкових системах із шарами ванадію та срібла проведено за допомогою *in-situ* електронографії – на просвіт під час відпалу у вакуумі 10^{-3} Па до температури 873 К.

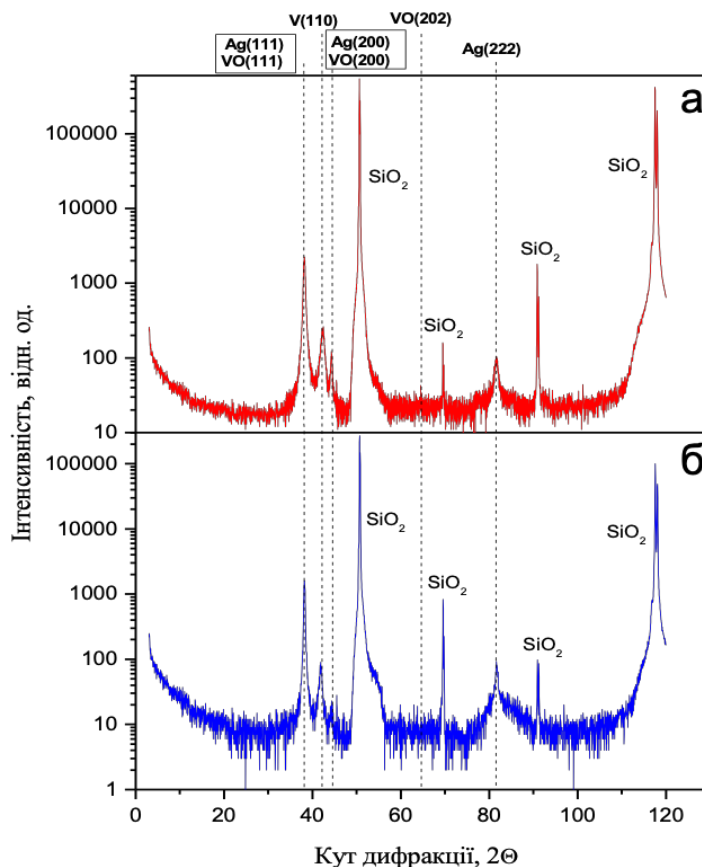


Рисунок 3.15 – Дифрактограма системи $\text{Ag/V/SiO}_2(001)$ у вихідному стані (а) та після відпалу 770 К (б)

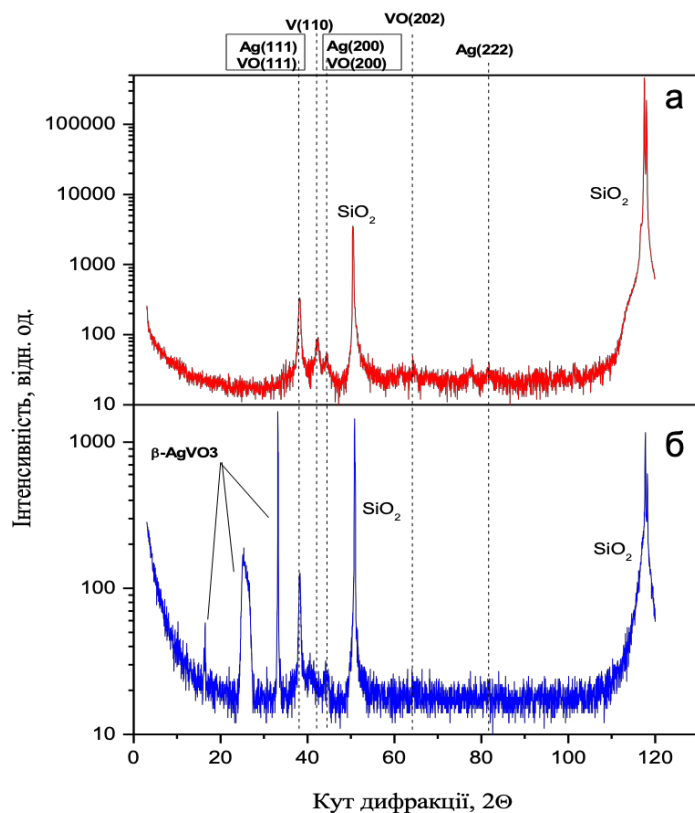


Рисунок 3.16 – Дифрактограма системи V/Ag/SiO₂(001) у вихідному стані (а) та після відпалу 770 К (б)

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, пік від V та оксиду VO у системі Ag/V/SiO₂ подвоюється біля підкладки, що може бути пов'язано з утворенням двох різних оксидів ванадію.

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

Результати розділу (3.2.3) опубліковані в роботі [171].

Для плівки Ag/V/SiO₂ спостерігається задовільна адгезія V до підкладки, тому при відокремленні плівки, при підготовці зразка для просвічуючої електронної мікроскопії, значна частина ванадію залишається на підкладці. Мікроструктура та дифракційні картини відпаленої системи

Ag/V представлено на рис. 3.18. На відміну від V/Ag, в плівці з інверсією шарів – Ag/V, після відпалу агломерація срібла проявляється більш інтенсивно. В обох випадках плівка була відокремлена від підкладки перед відпалом, тому пояснити цей ефект взаємодією різних контактуючих шарів з підкладкою неможливо.

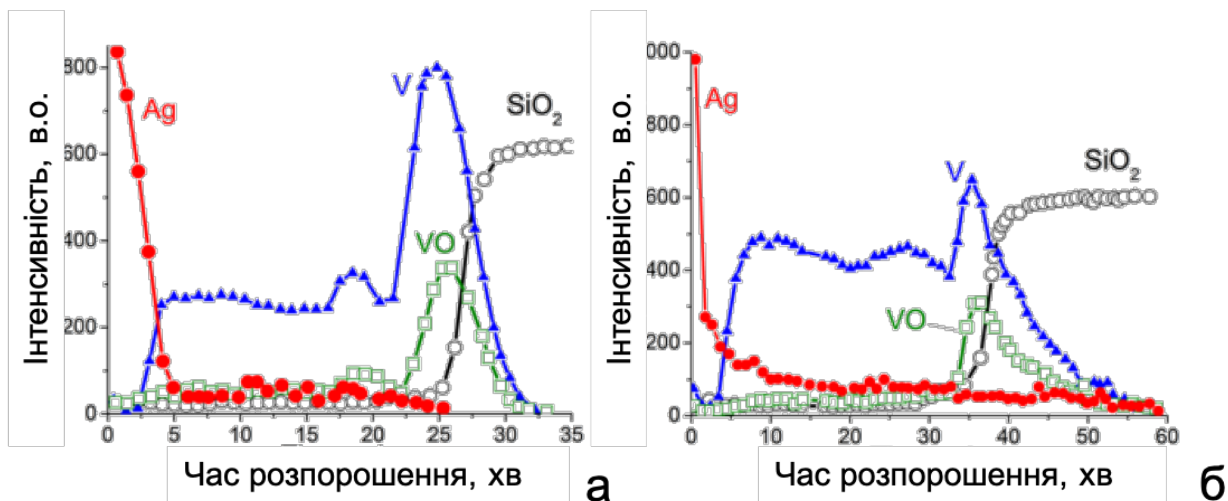


Рисунок 3.17 – Результати мас-спектрометрії вторинних іонів для системи Ag/V/SiO₂ у вихідному стані (а) після відпалу при 770 К (б)

Сигнал від срібла збільшений у 10 разів, після відпалу сигнал від ванадію зменшений у 3 рази

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

Процес рекристалізації 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).

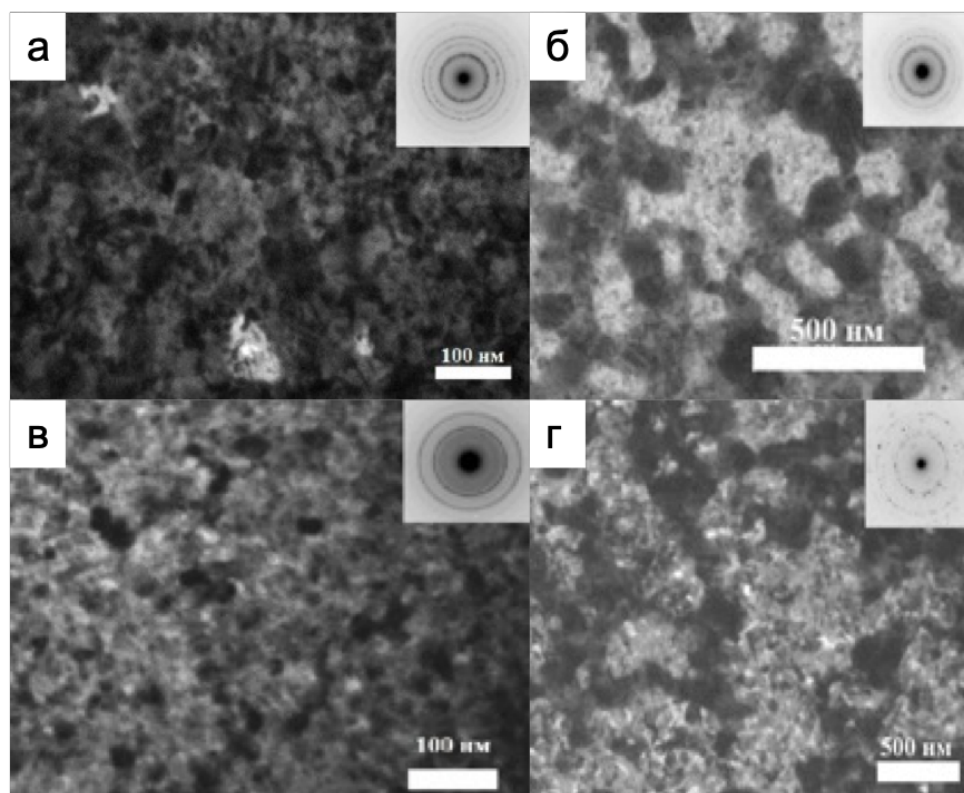


Рисунок 3.18 – Мікроструктура та електронна мікродифракція тонкоплівкової системи Ag/V у вихідному стані (а), після відпалу за температур 673 К (б), 873 К (в), 953 (г)

3.2.4 Порівняльний аналіз процесів дифузійних структурно-фазових перетворень у тонкоплівкових композиціях V і V/Ag

Більш детальні дослідження структурно-фазових проведень 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. Можна бачити, що 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 можна трактувати, як утворення тетрагональної фази (рис. 3.19, б).

Підвищення температури відпалу до 773 К приводить до більш яскравого розщеплення даних рефлексів (рис. 3.19, в).

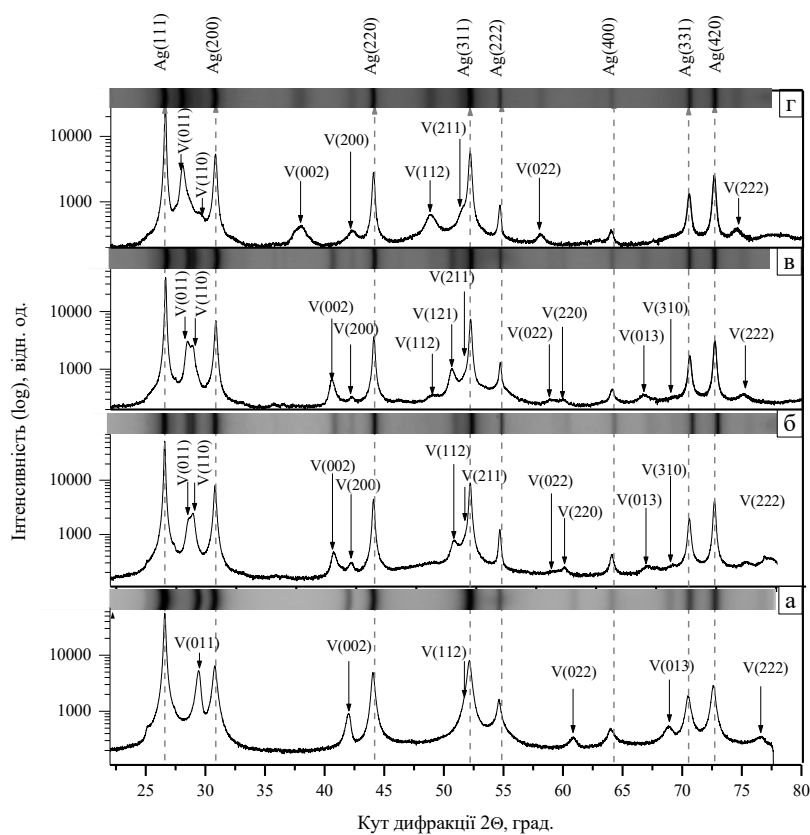


Рисунок 3.19 – Дифрактограми та рентгенівські зображення, одержані за допомогою 2D-детектору, тонкоплівкової композиції V/Ag у вихідному стані (а) та після відпалу за температур 673 К (б), 773 К (в) і 873 К (г) у вакуумі 10^{-3} Па впродовж 900 с

За допомогою спеціалізованого програмного забезпечення (CrystalDiffra^{ct}), що дозволяє розраховувати положення дифракційних рефлексів в залежності від заданих параметрів елементарної комірки, проведене моделювання дифракційних картин та співставлення їх з 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, що і підтверджується зміщенням

відповідних рефлексів убік менших кутів (Таблиця 3.3). При температурі 773 К, відповідно до даних моделювання, два параметри елементарної комірки продовжують збільшуватись від 0.310 нм до 0.312 нм, а третій період, що залишався незмінним, починає зменшуватися до 0.300 нм. З підвищенням температури від 673 К до 773 К відбувається зміна співвідношення інтенсивностей рефлексів дублету (011) + (110).

Спостерігаємий експериментально перерозподіл інтенсивностей (рис. 3.19, б, в) логічно пов'язати з припущенням, що наявність кисню у ґратці ванадію призводить до зменшення інтенсивності відбиття від тих площин, де його кількість являється домінуючою, а саме (002), (011) та (013) (рис. 3.20).

При температурі 773 К спостерігається утворення триплету (112) + (121) + (211). Це свідчить про те, що утворюється ґратка ванадію, нетипова для масивного стану і є об'ємоцентрованою тетрагональною. 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. Таким чином при відпалі до 873 К проміжний триплет зникає і формується об'ємноцентрована псевдотетрагональна кристалічна ґратка ванадію із ступенем тетрагональності 0,9.

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

На відміну від двошарової системи V/Ag, відпал плівки V на підкладинці SiO₂(001) у низькому вакуумі (10⁻³ Па) супроводжується суттєвим збільшенням дефектності кристалічної ґратки ванадію, про що свідчить розмиття та поява рефлексів зі слабкою інтенсивністю.

Таким чином наявність шару срібла уповільнює процес викривлення ґратки ванадію з формуванням оксидної фази з моноклінною ґраткою. При

цьому триплетні рефлексі характерні тільки для перехідної стадії перетворення.

Осадження тонкої плівки V на шар Ag та наступний відпал позитивно впливає на ступінь кристалографічної дефектності ванадію, що можна асоціювати з орієнтуючою дією металевого шару на керамічній підкладинці. У випадку системи V/Ag (рис. 3.19) спостерігаються більш чіткі та інтенсивні рефлексі від ванадію, ніж для плівок V (рис. 3.4).

Таким чином, при перетворенні $V(\text{ОЦК}) \xrightarrow{673\text{ K}} V(\text{ОЦМ})$ у плівках V/SiO₂ формується структура, нетипова для масивного стану – твердий розчин втілення атомів кисню у кристалічній ґратці ванадію з моноклінною ґраткою. 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 низькому вакуумі (10⁻³ Па) і уповільнює процеси насичення киснем. Як результат, ОЦК ґратка V/SiO₂(001) за температури 673 К вже трансформується в ОЦМ, 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 також 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 інтерфейс V/Ag (рис. 3.12, б).

Оскільки рентгенівські дані характеризують об'ємну дифузію, а метод МСВІ дає усереднений за площею хімічний склад, то з викладених вище експериментальних результатів зроблено висновок, що в процесі відпалу відбувається масоперенос атомів Ag до зовнішньої поверхні шару V за

зернограничним механізмом. Об'ємна дифузія обмежується низькою взаємною розчинністю V та Ag за діаграмою стану.

Результати розділу (3.2.4) опубліковані в роботі [171].

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

При відпалі системи V/Ag/SiO₂ за температури 673-773 К спостерігається перерозподіл інтенсивностей (рис. 3.19, б, в), це логічно пов'язати з припущенням, що наявність кисню у гратці ванадію призводить до зменшення інтенсивності відбиття від тих площин, де його кількість являється домінуючою, а саме (002), (011) та (013) (рис. 3.20).

В результаті такого перерозподілу атоми кисню в кристалічній гратці V займають вузли атомів V, що і призводить до зменшення інтенсивності відбиття рентгенівського випромінювання. Як результат, формується твердий розчин заміщення атомів кисню в шарі V з ОЦТ кристалічною граткою, що представлено на рис. 3.21. Відповідно до діаграми фазової рівноваги V-O в масивному стані може формуватися тільки типовий твердий розчин втілення. Причиною такого ефекту є вплив фактору нанорозмірності.

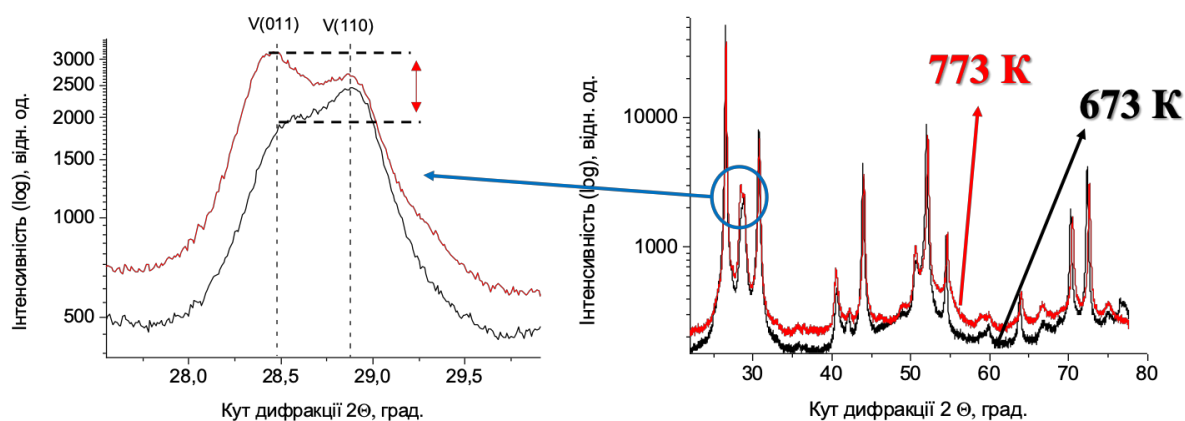


Рисунок 3.20 – Перерозподіл дифракційних рефлексів (011) та (110) системи V/Ag/SiO₂ за температури 673-773K

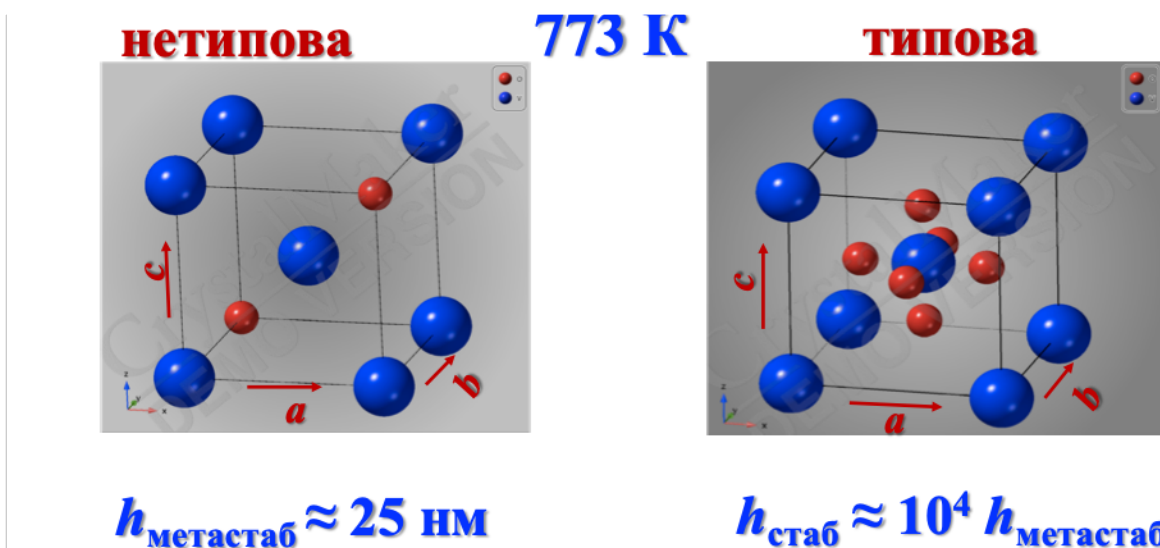
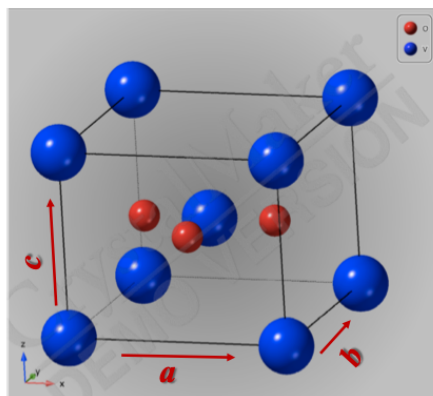


Рисунок 3.21 – Твердий розчин заміщення домішок кисню в шарі оцк ванадію композиції V/AgSiO₂

За температури 673 K формується і інша структура, нетипова для масивного стану, а саме пересичений твердий розчин втілення атомів кисню в шарі V з кристалічною ґраткою ОЦТ (рис. 3.22). Як і у випадку з плівкою V без додаткового шару Ag дана пересичений твердий розчин є нетиповим, оскільки відповідно до діаграми фазової рівноваги V-O такий твердий розчин існує в діапазоні концентрації кисню < 20 ат.%, а в нашому випадку кількість атомів кисню > 20 ат. %. Як зазначалося вище, при наявності додаткового шару Ag відбувається менше викривлення кристалічної ґратки не в моноклінну, а в тетрагональну, що пояснюється наявністю Ag в границях зерен шару V, що виступає в ролі дифузійного бар'єру.

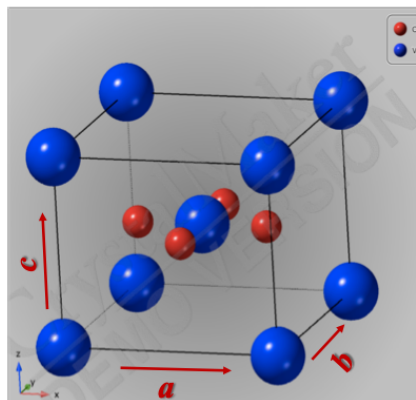
Електронно-мікроскопічні зображення (у світлопольному та темнопольному режимах) та відповідні дані електронної дифракції для тонкоплівкової системи V/Ag у вихідному стані наведено на рис. 3.23. Після осадження фіксуються дві фази – ОЦК ($a = 0.303 \text{ нм}$) та ГЦК ($a = 0.408 \text{ нм}$), які відповідають ванадію та сріблу, що співпадає з результатами рентгеноструктурного аналізу. Середній розмір зерен ванадію при цьому складає приблизно 33,8 нм, а срібла – 57 нм.

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



ТИПОВА

623 К



НЕТИПОВА

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

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 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.

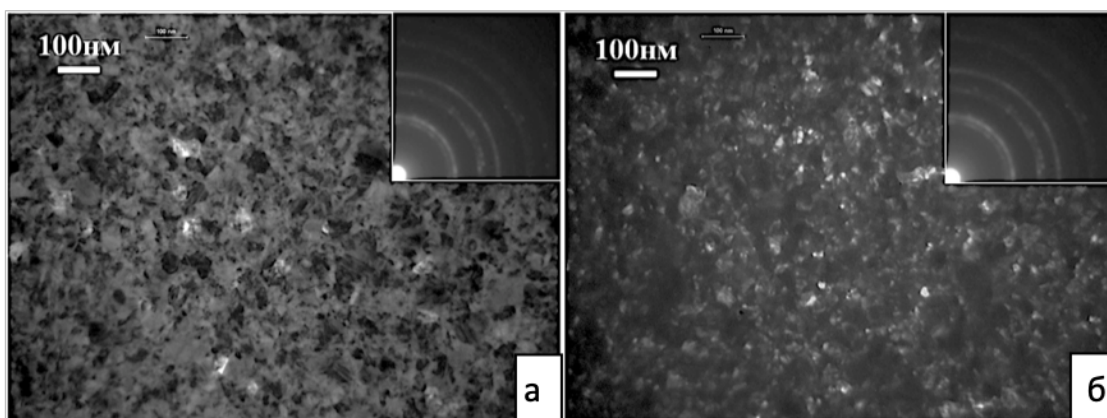


Рисунок 3.23 – Мікроструктура та електронна мікродифракція для тонкоплівкової системи V/Ag у вихідному стані (світлопольний (а) та темнопольний (б) режими)

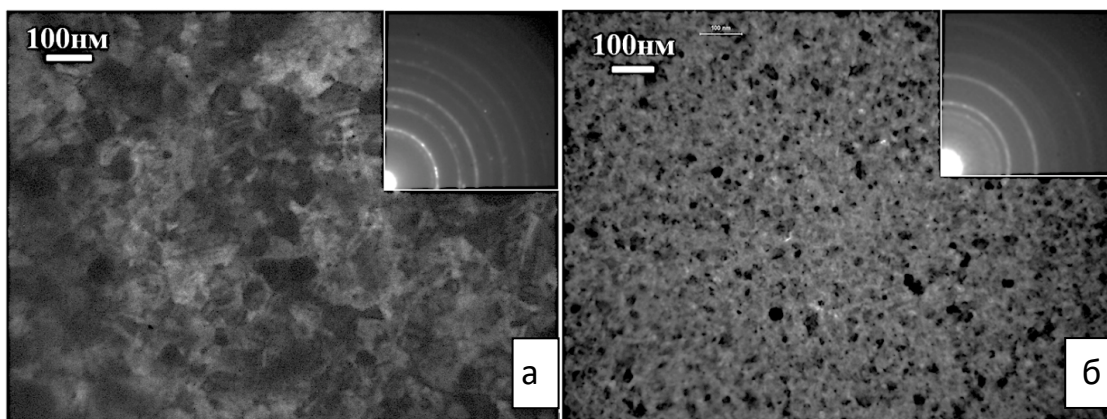


Рисунок 3.24 – Мікроструктура та електронна мікродифракція тонкоплівкової системи V/Ag після відпалу за температур 673 К (а) та 873 К (б)

Для плівки ванадію без шару Ag явища 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. Таким чином окиснення шару ванадію гальмує процеси рекристалізації.

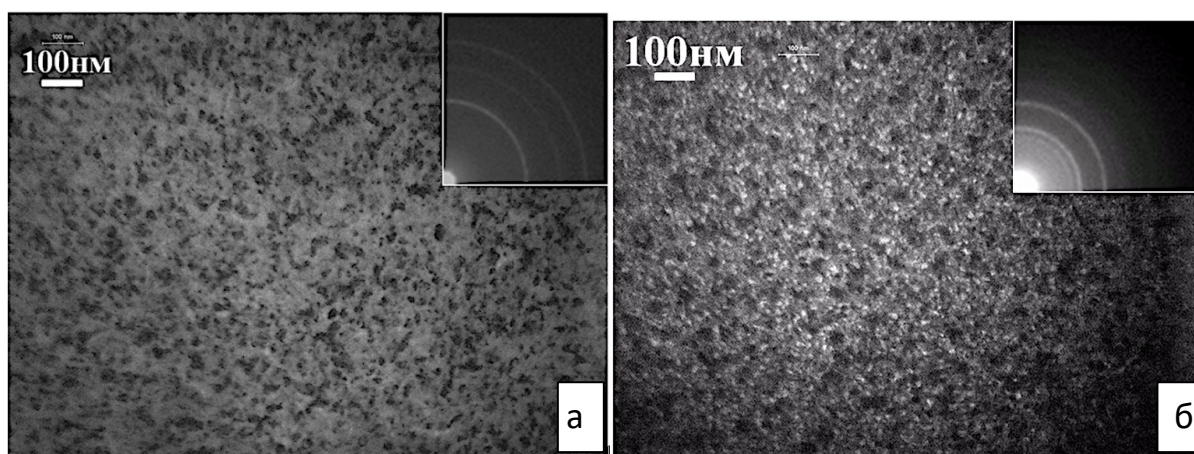


Рисунок 3.25 – Мікроструктура та дані електронної мікродифракції плівок V у вихідному стані (а), після відпалу за температури 873 К (б)

Одержані результати добре узгоджуються із розрахованим за стандартною методикою Дебая-Шеррера розміром областей когерентного

розсіювання. Наприклад, для системи V/Ag після відпалу у вакуумі 10^{-3} Па одержані наступні значення ОКР: у вихідному стані – 21,2 нм, а після відпалу за температури 673 К, 773 К, 873 К – 83,4 нм, 78,7 нм, 4,8 нм відповідно.

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

Таким чином, зменшення розміру зерна ванадію у плівках V/Ag/SiO₂ порівняно із V/SiO₂ пов'язане із дифузією атомів срібла в шар ванадію при відпалі. Оскільки дифузія відбувається за зернограничним механізмом, цілком ймовірною є дифузійно-індукована міграція границь зерен (diffusion-induced grain boundary motion DIGM) [187]. У процесі такої міграції границі зерен у шарі ванадію, заповнені атомами срібла, починають рухатися в напрямку, перпендикулярному до їх вихідного положення, залишаючи за собою леговану зону [188]. Саме у такому випадку розмір зерна може зменшуватися [189]. Як результат, формується дрібнодисперсна структура, нетипова для масивного стану.

Результати розділу (3.2.5) опубліковані в роботі [171].

3.2.6 Зміни електрофізичних властивостей в процесі термічної обробки

Результати вимірювання електроопору при нагріві плівки V з прошарком срібла до 823 К (рис. 3.26) свідчать, що ступень їх окиснення суттєво залежить від типу підкладки та наявності додаткового прошарку ГЦК металу. Додавання шару срібла зменшує загальну величину електроопору плівки ванадію в 2 рази в порівнянні з плівкою ванадію з шаром срібла, що обумовлено формуванням твердого розчину заміщення. Це також підтверджує ефект блокування атомами Ag границь зерен V та частково зовнішньої поверхні і уповільнює процес адсорбції кисню плівкою ванадію, що і проявляється в зменшенні електроопору.

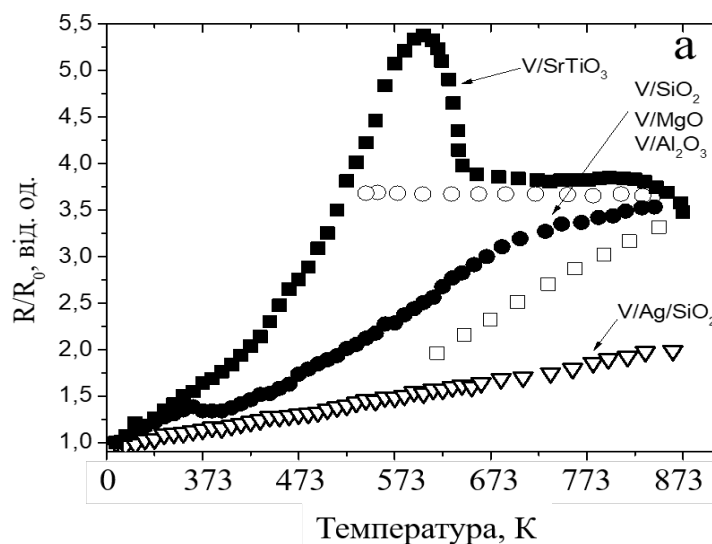


Рисунок 3.26 – Зміна відносного електричного опору із температурою плівок V на підкладках SiO₂, MgO, Al₂O₃ (-●- нагрів, -○- охолодження), текстурована плівка V на підкладці SrTiO₃ (-■- нагрів, -□- охолодження) та двошарова композиція V/Ag/ SiO₂ (-▽-)

При дослідженні зміни відносного електроопору враховувалась також інверсія шарів V та Ag. Нанесення шару Ag на плівку V з послідуємим відпалом до температури 773 К призводить до різкого збільшення електроопору, що може бути пов'язаним з агломерацією Ag рис. 3.27.

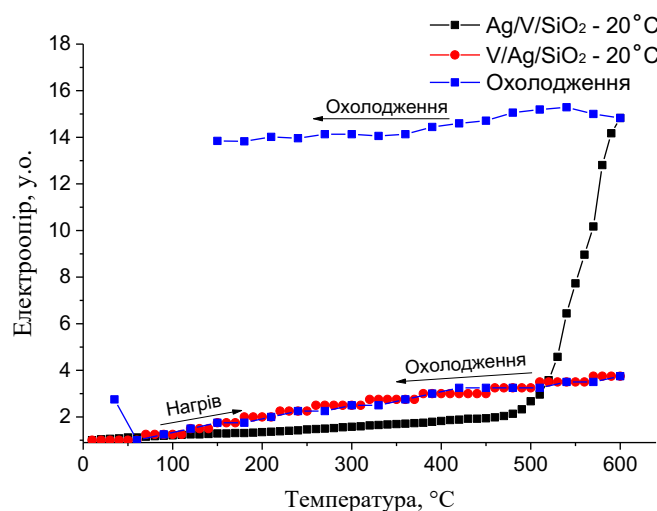


Рисунок 3.27 – Зміна відносного електричного опору із температурою V/Ag/ SiO₂ в процесі нагріву до 873 К (-●-) та охолодження (-■-)

Таким чином, зміною послдовності нанесення шарів Ag можна зменшити електроопір в 5 разів.

3.2.7 Модельні уявлення про процеси дифузійних перетворень у нанорозмірних плівкових композиціях V та V/Ag

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

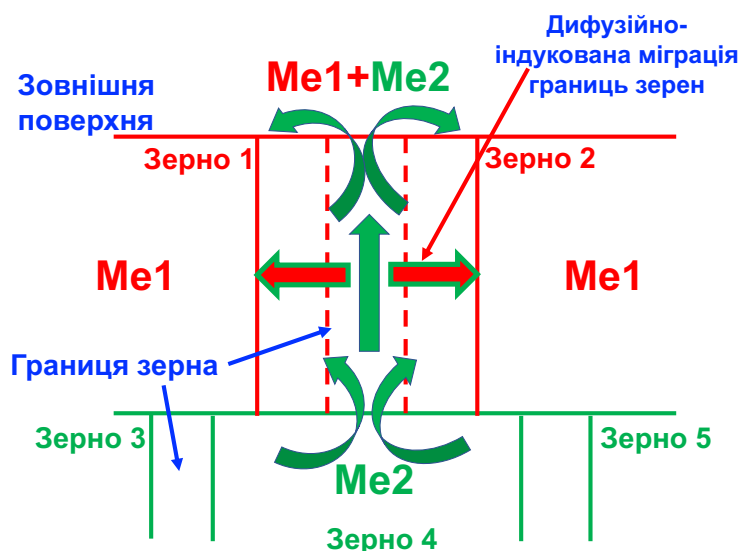


Рисунок 3.28 – Схематичне представлення багатостадійної моделі дифузії

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 дифундуючими елементами Ag;
- об'ємну дифузію із границь в об'єм зерен;

- дифузійно-індуковану міграцію границь зерен із формуванням структур в об'ємі, нетипових для масивного стану.

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

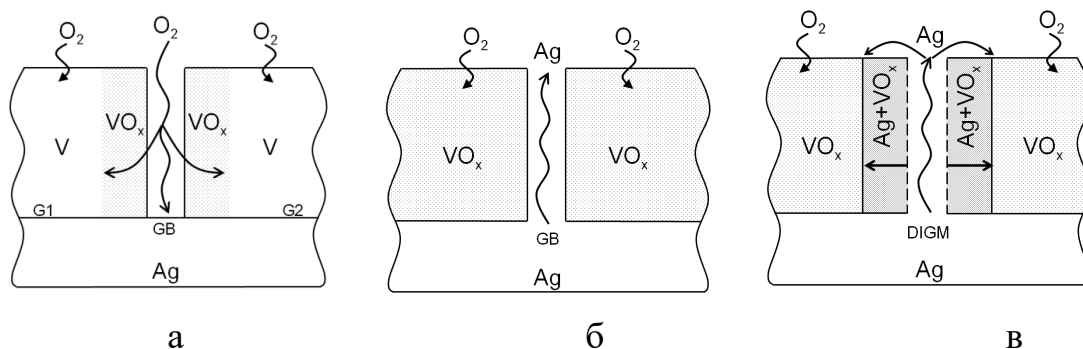


Рисунок 3.29 – Процеси окиснення шару ванадію (а), зернограничної дифузії Ag (б) та diffusion-induced grain boundary motion (в), які відбуваються у процесі відпалу тонкоплівкової системи V/Ag в інтервалі температур 673 К-873 К у вакуумі 10⁻³ Па (GB – границя зерен, G1,G2 – зерна 1 і 2).

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

Склад легованої зони за рухомою границею зерна остаточно встановити не вдалося. За даними мікродифракції після відпалу за температури 873 К на малих кутах з'являється полоса інтенсивності. Ми припускаємо, що такий дифракційний ефект може бути пов'язаним із утворенням нової міжзеренної фази з великим періодом, можливо, Ag_{2.95}V₄O₁₂ або AgV₇O₁₈. З іншого боку, спираючись на результати синхротронних досліджень, нової кристалічної фази не утворюється, тому ми припускаємо, що легована зона є рентгеноаморфною. Додатковою рушійною силою для утворення таких потрібних сполук можна вважати напруження, які виникають в процесі викривлення ґратки ванадію.

Отже, уповільнення процесу окиснення шару ванадію в системі V/Ag

порівняно із плівкою ванадію 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 плівку ванадію в процесі відпалу.

Результати розділу (3.2.7) опубліковані в роботі [150].

3.3 СИСТЕМА Fe/Pt/Au/FePt/SiO₂: дифузійне формування структур в плоскошарових 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 представлено на рис. 3.30. Аналіз даних, отриманих методом ширококутового рентгенівського розсіювання ковауючого променя, виявив наявність рефлексів від хімічно впорядкованої фази $L1_0$ -FePt з тетрагональною ґраткою на рентгенограмах плівкових композицій після їх термічної обробки вже за температури 773 К в обох досліджуваних атмосферах. Таким чином, температура 773 К є достатньою для активації процесів впорядкування і протікання фазового перетворення $A1$ -FePt \rightarrow $L1_0$ -FePt, а наявність водню в атмосфері термічної обробки не змінює температуру початку утворення впорядкованої фази $L1_0$ -FePt.

Інтенсивність всіх рефлексів від фази $L1_0$ -FePt рівномірно розподілена за дифракційними кільцями, що свідчить про випадкову орієнтацію її зерен. При цьому варто зазначити, що рефлекс (111) від фази $L1_0$ -FePt після відпалу за температури 773 К в обох досліджуваних атмосферах інтенсивніший за рефлекс (001). Проте подальше збільшення температури термічної обробки

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

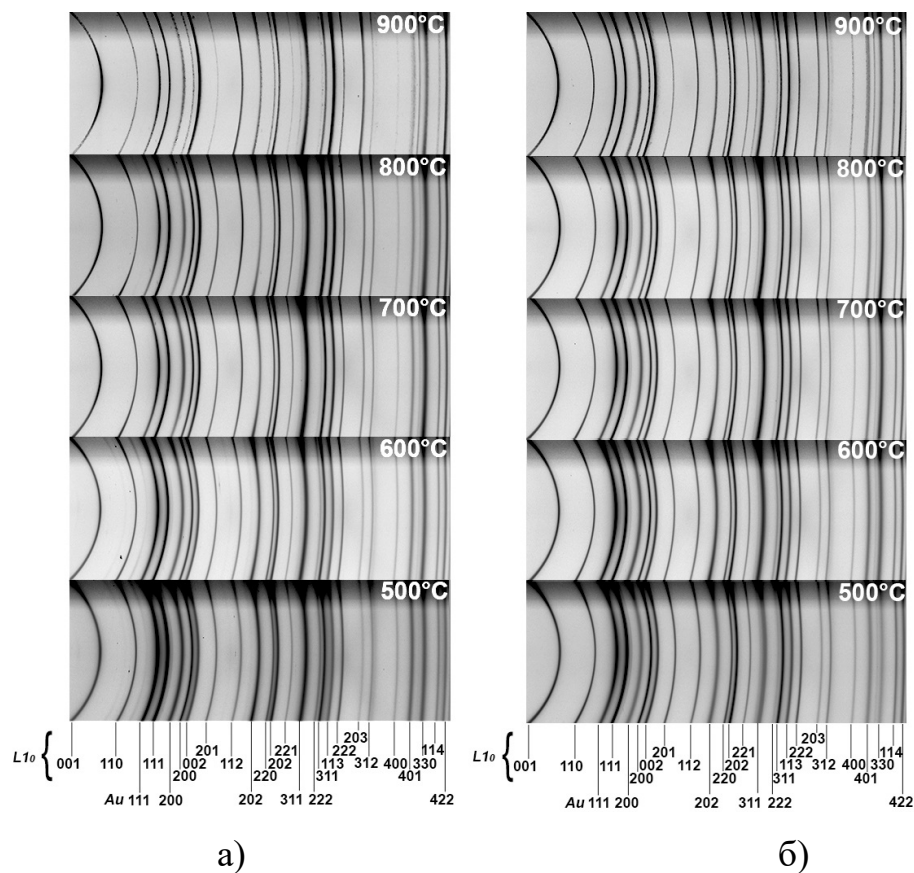


Рисунок 3.30 – Рентгенограми нанорозмірних плівкових композицій $[\text{FePt}(15 \text{ нм})/\text{Au}(7,5 \text{ нм})/\text{FePt}(15 \text{ нм})]_{2x}$ після відпалів за температур 773-1173 К в атмосферах Ar (а) та Ar + H₂ (3 об. %) (б)

Інтенсивність рефлексів від Au, наявних 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 плівок після відпалів в різних атмосферах.

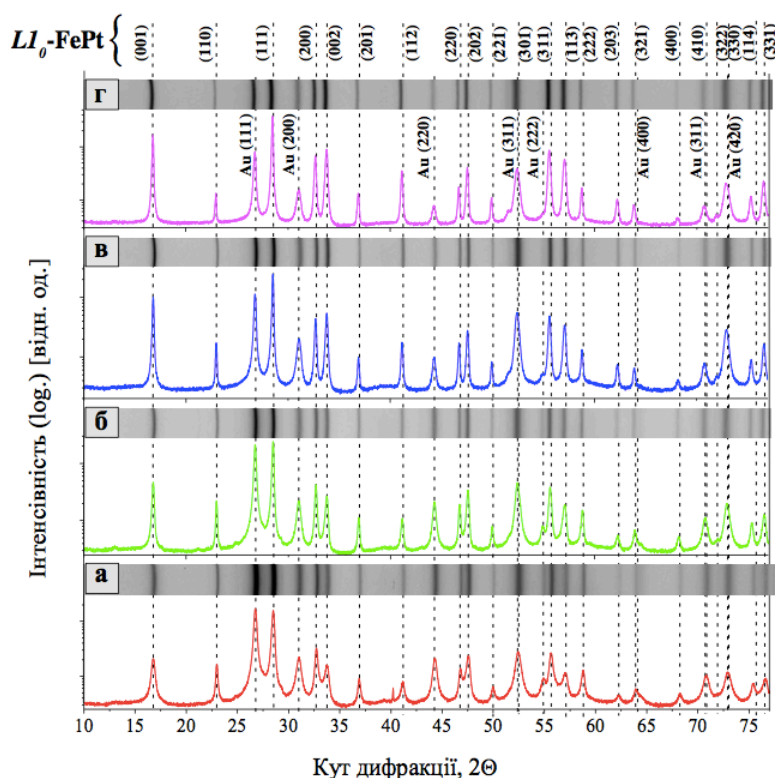


Рисунок 3.31 – Дифрактограмми та рентгенограми тонких плівок $[\text{FePt}(15 \text{ нм})/\text{Au}(7,5 \text{ нм})/\text{FePt}(15 \text{ нм})]_{2x}$ після видпалу в чистому Ar за температур: 773 К (а), 873 К (б), 973 К (в), 1073 К (г)

Другий порядок відбиття надструктурного рефлексу (001) – (002) – від фази $L1_0\text{-FePt}$ також присутній на дифракційних зображеннях. Можливо зробити висновок, що 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].

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

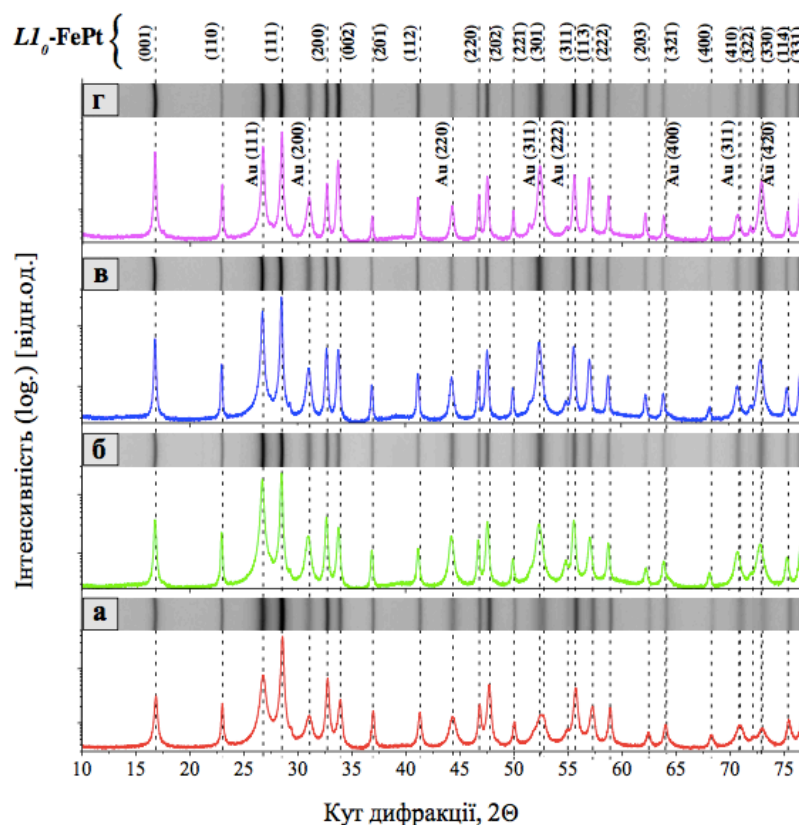


Рисунок 3.32 – Дифрактограмми та рентгенограми тонких пливок $[\text{FePt}(15 \text{ нм})/\text{Au}(7,5 \text{ нм})/\text{FePt}(15 \text{ нм})]_{2x}$ після видпалу в чистому $\text{Ar}+\text{H}_2$ за температур: 773 К (а), 873 К (б), 973 К (в), 1073 К (г)

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 з термічною обробкою 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 ймовірно може бути 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.

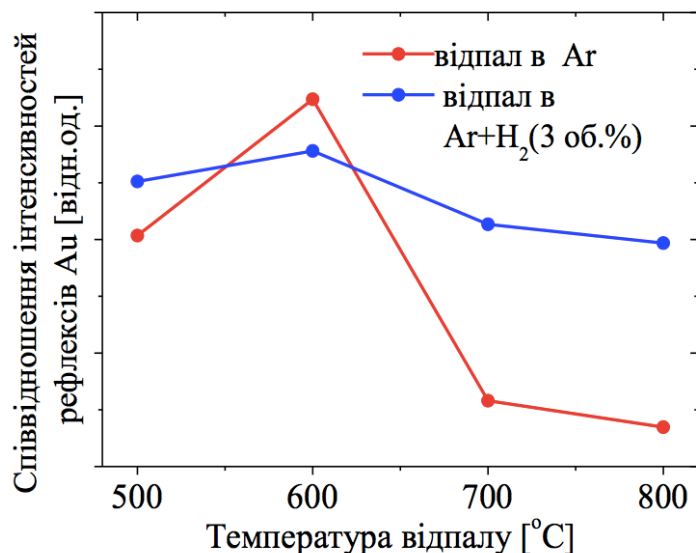


Рисунок 3.33 – Залежність співвідношення інтегральної інтенсивності рефлексів Au (111) та (200) від температури відпалу в різних атмосфера

Параметр a кристалічної решітки фази $L1_0$ -FePt при відпалах в атмосфері Ar залишається практично незмінним і складає 0.385 нм в діапазоні температур 773-973 К. Відпал за температури 1073 К в атмосфері Ar призводить до зменшення періоду 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. Подібне збільшення періоду ґратки може бути пов'язане з насиченням фази $L1_0$ -FePt воднем за рахунок його дифузії під час відпалу, а наступне зменшення періоду ймовірно обумовлено відпалом дефектів, що характерно для зазначеної температури.

Виявлено незмінність періоду c фази $L1_0$ -FePt, у всьому температурному інтервалі відпалів в атмосфері Ar його значення становить 0.373 нм. Після відпалів плівкових 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 періоду c фази $L1_0$ -FePt становить 0.371 нм і 0.373 нм, відповідно. Подальше підвищення температури термічної обробки не змінює період 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 $Ar+H_2$. Даний результат є відмінним від того, що був отриманий в роботі [190], в якій досліджувались плівки FePt без додаткових шарів після термічної обробки за аналогічних фізико-технологічних параметрів. Слід зазначити, що ступень тетрагональності фази $L1_0$ -FePt визначається не тільки параметром її впорядкування, але і її насиченням воднем при відпалах в атмосфері $Ar+H_2$. 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 ступень тетрагональності стає близьким і надалі практично не змінюється при підвищенні температури термічної обробки.

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 структурного параметру a для Au при відпалі в атмосфері $Ar+H_2$ за температури 873 К пов'язане із впливом водню. Саме за цієї температури спостерігається велика розбіжність в значеннях коерцитивної сили при відпалах в атмосферах Ar і $Ar+H_2$.

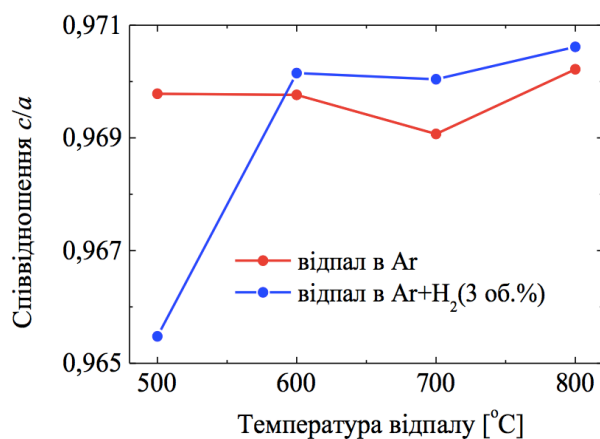


Рисунок 3.34 – Залежність ступеню тетрагональності впорядкованої фази $L1_0$ -FePt від температури відпалу в різних атмосферах

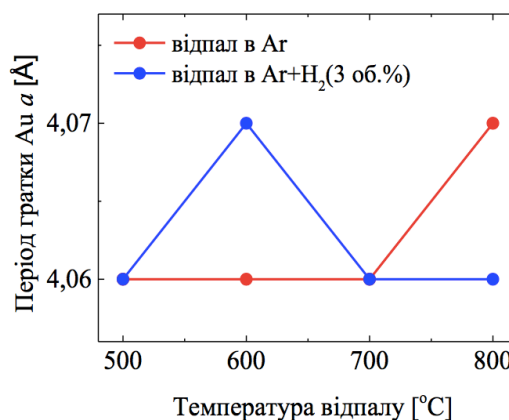


Рисунок 3.35 – Залежність параметру ґратки Au a від температури відпалу

В цій роботі 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].

При відпалі в атмосфері Ar+H₂ за температури 873 К спостерігається менший ступень хімічного впорядкування фази $L1_0$ -FePt в порівнянні з термічною обробкою в чистому Ar. Прискорення процесів хімічного впорядкування при відпалі тонких плівок в кисневмісній атмосфері спостерігалось також у [192]. Водень обумовлює відновлення залишкового

кисню в атмосфері відпалу і, як наслідок, гальмування процесу впорядкування.

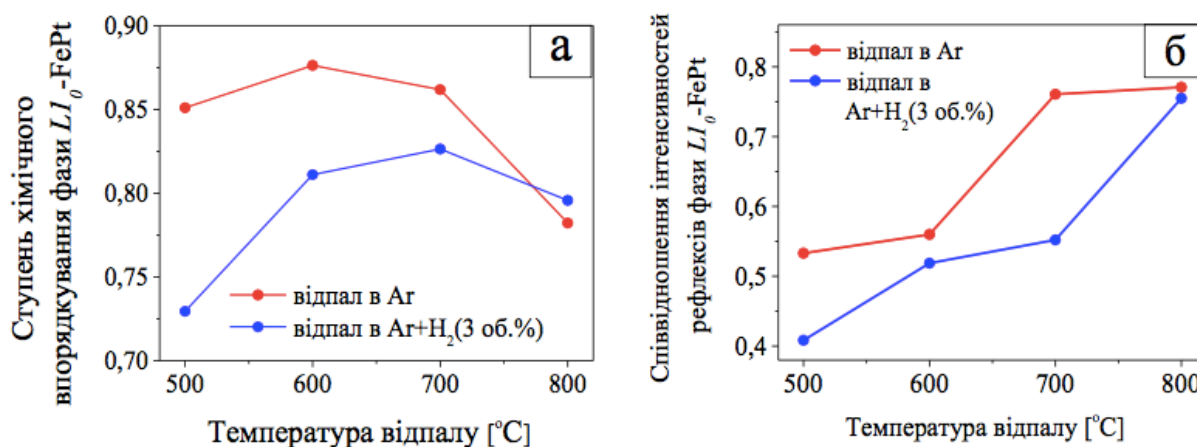


Рисунок 3.36 – (а) Температурна залежність хімічного впорядкування фази $L1_0$ -FePt. (б) Залежність співвідношення інтегральної інтенсивності рефлексів (001) та (111) від температури відпалу в різних атмосферах.

Тобто, фактор хімічного впорядкування не є в даному випадку вирішальним для забезпечення високих значень коерцитивної сили. Зменшення ступеня впорядкування після високотемпературних відпалів може бути пов'язане 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 підкладки. Можна бачити, що дане співвідношення збільшується зі збільшенням 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 текстури 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.

Результати розділу (3.3.1) опубліковані в роботі [193].

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

Наглядно, вплив складу атмосфери термічної обробки проявляється в зміні 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 лінійно збільшується від 18 нм до 28 нм зі збільшенням температури відпалу в атмосфері Ar+H₂ до 1073 К, що пояснюється 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. З метою підтвердження даної тенденції розраховано розмір зерен також після відпалу за температури 1173 К. Встановлено, що розмір зерен продовжує зменшуватись і досягає значення 15 нм. Ми вважаємо, що 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 плівок 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.

Слід зазначити, що 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.

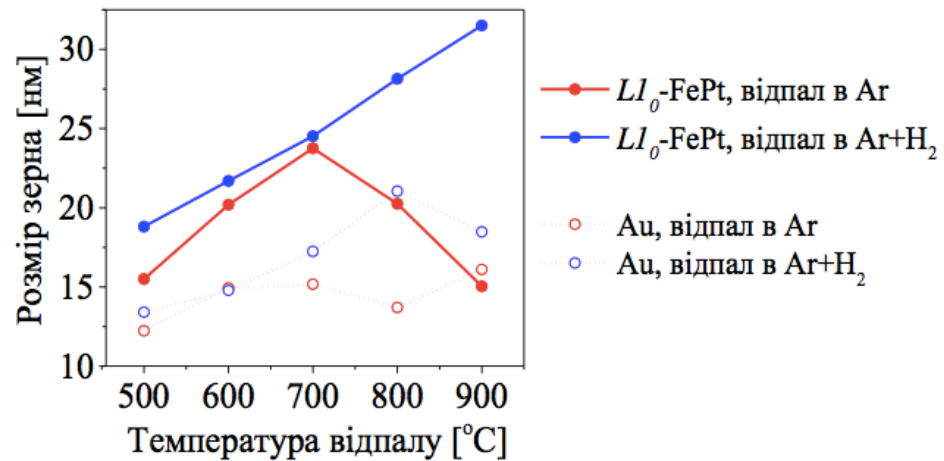


Рисунок 3.37 – Залежність розміру зерен впорядкованої фази $L1_0\text{-FePt}$ від температури відпалу в різних атмосферах

Зображення топології поверхні тонких плівок $[\text{FePt}(15 \text{ нм})/\text{Au}(7,5 \text{ нм})/\text{FePt}(15 \text{ нм})]_{2x}$ 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 термічній стабілізації шорсткості поверхні плівок, 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 $\text{Ar}+\text{H}_2$ може бути 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 сприяє стабілізації

розміру зерен фази $L1_0$ -FePt і, як наслідок, шорсткості поверхні. Термічна обробка в атмосфері Ar за температури 1073 К призводить до збільшення шорсткості до ~ 18 нм, що ймовірно обумовлено окисненням поверхневого шару.

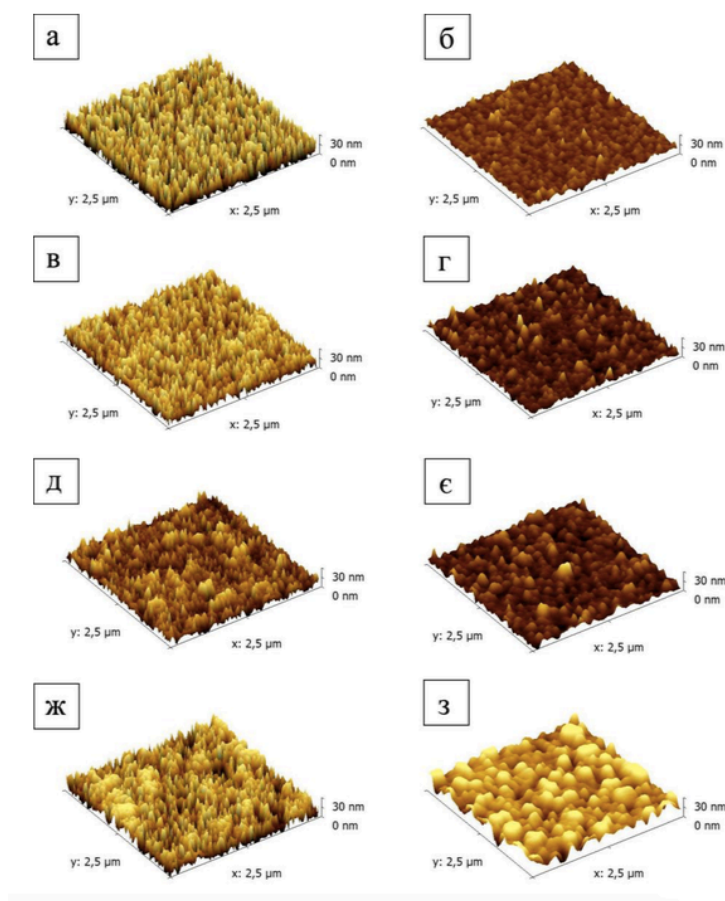


Рисунок 3.38 – Морфологія поверхні нанорозмірної композиції $[\text{FePt}(15 \text{ нм})/\text{Au}(7,5 \text{ нм})/\text{FePt}(15 \text{ нм})]_{2x}$ після відпалу в атмосфері Ar за температур 773 К (а), 873 К (в), 973 К (д), 1073 К (ж); та після відпалу в атмосфері $\text{Ar}+\text{H}_2$ за температур 773 К (б), 873 К (г), 973 К (є), 1073 К (з)

Для плівок FePt без додаткових шарів Au спостерігається збільшення поверхневої шорсткості при зростанні температури термічної обробки як в Ar, так і в $\text{Ar}+\text{H}_2$ [190]. Можливо саме наявність золота в границях зерен фази $L1_0$ -FePt додатково стабілізує розмір зерен та запобігає збільшенню шорсткості. Як вже зазначалося, шорсткість поверхні плівок при відпалах в атмосфері $\text{Ar}+\text{H}_2$ 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].

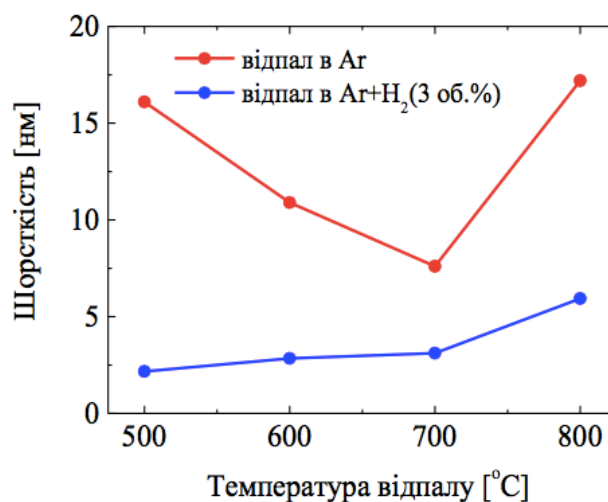


Рисунок 3.39 – Зміна шорсткості поверхні нанорозмірної композиції [FePt(15 нм)/Au(7,5 нм)/FePt(15 нм)]_{2х} з температурою відпалу

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 нанорозмірних композиціях на основі Fe/Pt при відпалі у різних атмосферах проведено для тонких плівок [FePt(15 нм)/Au(7,5 нм)/FePt(15 нм)]_{2х}.

Викладений вище аналіз характеристик структури досліджуваних плівок не дає змоги пояснити відмінність у значеннях їх 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. Таким чином, можна припустити, що саме кількість парамагнітної складової в границях зерен фази $L1_0$ -FePt може бути головною причиною суттєво відмінних значень коерцитивної сили. 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 будови виявили, що саме після відпалу за температури 873 К спостерігається збільшення періоду ґратки Au. Проникнення водню в кристалічну ґратку Au має руйнувати міжатомні зв'язки і сприяти утворенню точкових дефектів.

Але зважаючи на коливальну рухливість атомів водню у ґратці Au, яка є найнижчою серед 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.

Таблиця 3.4 – Розчинність водню в перехідних металах [196]

Елемент		ΔH° (kcal/mol H)	ΔS° (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, а ΔS° – коливальна властивість атому водню в ґратці відповідного металу.

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

Для підтвердження гіпотези щодо 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. Можна бачити, що відбувається поверхнева сегрегація атомів золота, а також їх проникнення у шари FePt. За рахунок поверхневої сегрегації атомів внутрішніх шарів до зовнішньої поверхні формується трикомпонентна рентгеноаморфна фаза $\text{Fe}_x\text{Pt}_y\text{Au}_z$, що є нетиповою для масивного стану.

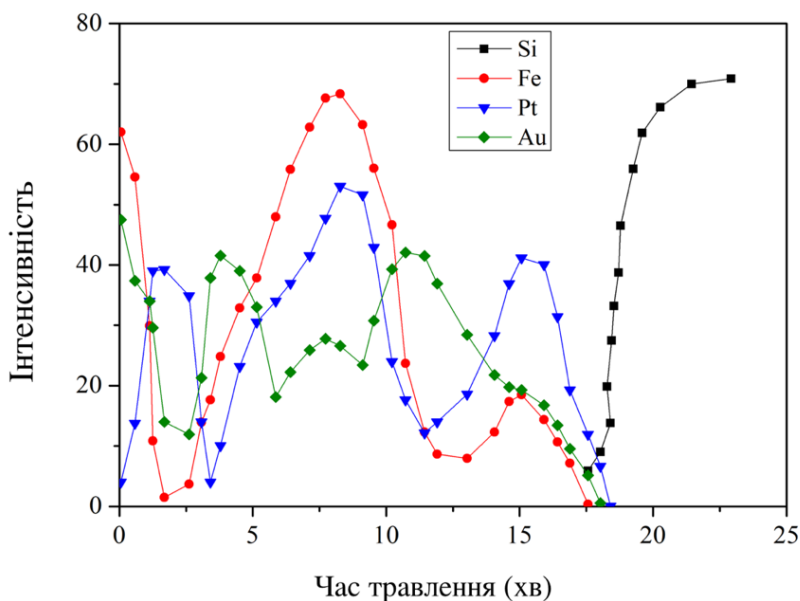


Рисунок 3.40 – Пошаровий розподіл хімічних елементів за товщиною плівкової композиції $[\text{FePt}(15 \text{ нм})/\text{Au}(7,5 \text{ нм})/\text{FePt}(15 \text{ нм})]_{2x}$ після відпалу за температури 1073 К. Інтенсивність сигналів від Au та Pt збільшено у 10 разів.

Таким чином 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 $L1_0\text{-FePt}$;
- прискорювати дифузійне фазоутворення: при додаванні шару парамагнітного металу ГЦК-Au до феромагнітного сплаву ГЦТ-FePt при цьому інтенсифікується формування упорядкованої фази $L1_0\text{-FePt}$; у водневмісній атмосфері інтенсифікується дифузія Au в шар фази $L1_0$;

- утворювати (і стабілізувати) бажану фазу $L1_0$ -FePt та зменшувати її поверхневу шорсткість.

Результати розділу (3.3.3) опубліковані в роботі [193].

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 плівок [FePt(15нм)/Au(7,5нм)/FePt(15нм)]_{2х} після відпалів в атмосферах Ar і Ar+H₂ за різних температур представлені на рис. 3.41. Після відпалу за температури 773 К в атмосфері Ar+H₂ 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 коерцитивність збільшується до 11,7 кЕ, а після відпалу в суміші Ar+H₂ – до 21 кОе. Збільшення коерцитивної сили плівок FePt без додаткових парамагнітних шарів зі збільшенням температури термічної обробки пов'язане зі збільшенням кількості та ступеню впорядкування фази $L1_0$ -FePt. Тобто, можливо припустити, що більша коерцитивна сила плівок після відпалу в суміші Ar+H₂ обумовлена позитивним впливом водню на ступень впорядкування фази $L1_0$ -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 одержане для епітаксійної системи [FePt (15 нм)/Au (0-2 нм)]₁₀ за даними [199].

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 kOe. Таким чином найбільша відмінність в значеннях коерцитивної сили при використанні двох досліджуваних атмосфер (рис. 3.41, г) спостерігається після відпалу при температурі 873 К.

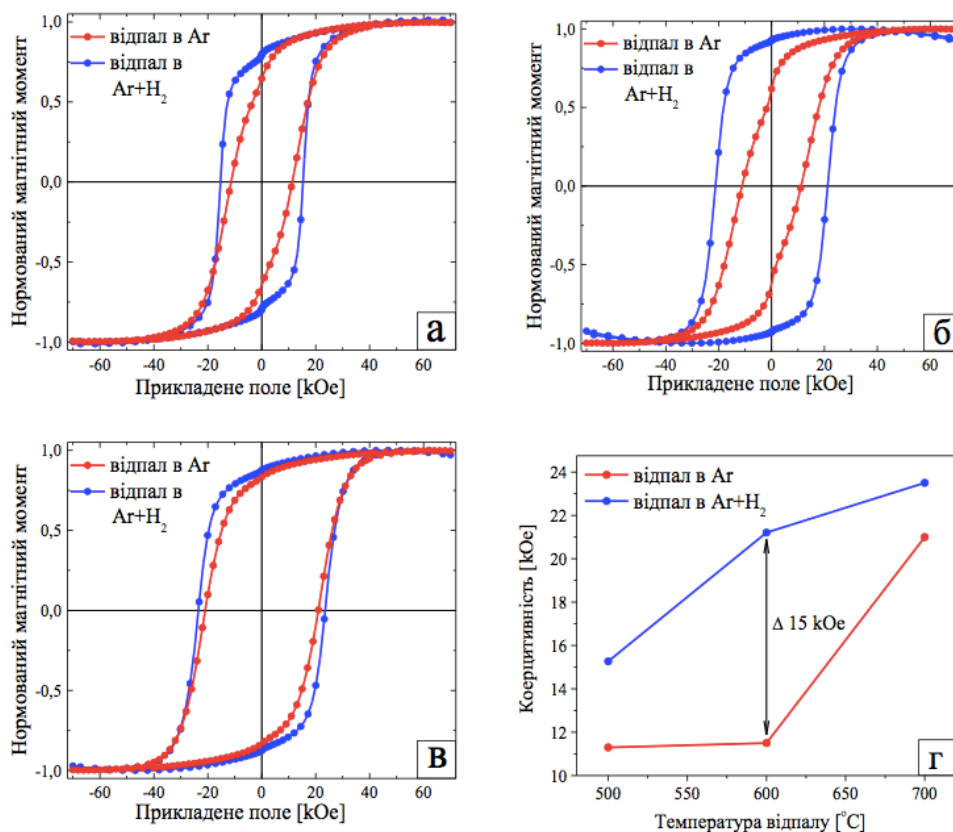


Рисунок 3.41 – Криві намагнічування нанорозмірної композиції $[\text{FePt}(15 \text{ nm})/\text{Au}(7,5 \text{ nm})/\text{FePt}(15 \text{ nm})]_{2x}$ після відпалу в різних атмосферах за температур 773 К (а), 873 К (б), 973 К (в); температурна залежність коерцитивної сили (г)

У нашому випадку значення коерцитивної сили 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 неї атмосфери відпалу [200].

Так коерцитивна сила H_c суттєво збільшується при додаванні водню до нейтральної атмосфери термічної обробки досліджуваної системи на основі

феромагнітного сплаву FePt в інтервалі температур 773-973 К. Найбільше значення $H_c = 21$ кОе досягається в суміші Ar+H₂ за температури 873 К.

Результати розділу (3.3.4) опубліковані в роботі [193].

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 зернограничної сітки у феромагнітній матриці та збільшенню коерцитивної сили, представлено на рис. 3.42. При цьому враховане явище дифузійно-індукованої міграції зерен в атмосфері Ar.

Процес дифузії Au при відпалах в обох досліджуваних атмосферах 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 Ar+H₂ за температури 873 К спостерігається абсорбція водню фазами $L1_0$ -FePt та Au (рис. 3.42, б). Водень руйнує міжатомні зв'язки та створює механічні напруження, що стимулює перебіг процесу зернограничної дифузії Au та сприяє частковому насиченню міжзеренного простору фази $L1_0$ -FePt атомами Au. При відпалі в атмосфері Ar (рис. 3.42, а) даний ефект не спостерігається. При збільшенні температури відпалу в атмосфері Ar+H₂ до 973 К і вище (рис. 3.42, г) процес зернограничної дифузії Au інтенсифікується і атоми Au більшою мірою заповнюють міжзеренний простір фази $L1_0$ -FePt, коерцитивна сила зростає до 21 кОе. При відпалі в атмосфері Ar за температур 973 К і вище (рис. 3.42, в) зерногранична 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 наближуються). За температури вище 973 К в атмосфері Ar спостерігається явище дифузійно-індукованої міграції зерен.

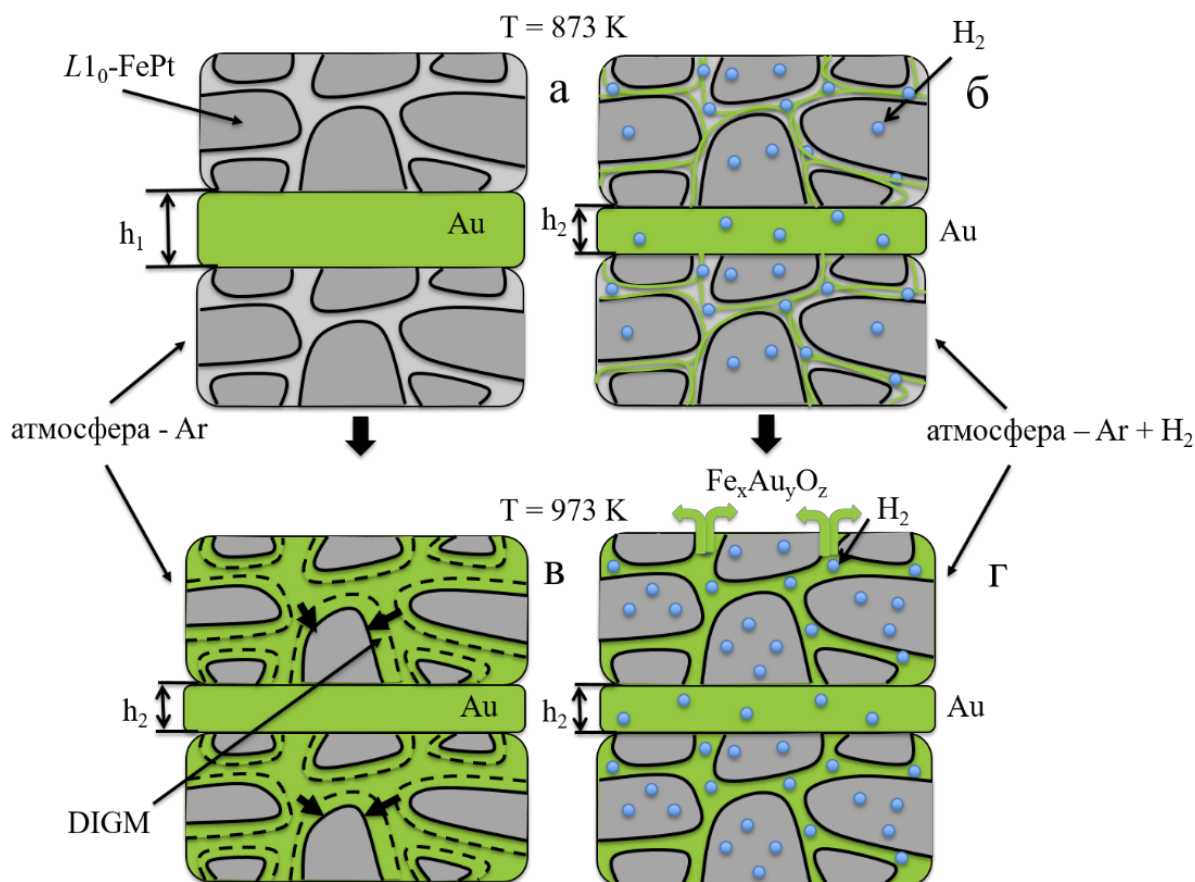


Рисунок 3.42 – Багатостадійна модель дифузії в системі $[\text{FePt}(15 \text{ nm})/\text{Au}(7,5 \text{ nm})/\text{FePt}(15 \text{ nm})]_{2x}$. Для наочності показано один шар Au, товщина якого до відпалу – h_1 , після відпалу – h_2

Таким чином, додавання водню до атмосфери термічної обробки дозволяє досягти високого значення коерцитивної сили порядку 21 кОе 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 $L1_0\text{-FePt}$ і формуванням сітки парамагнітних нанопрошарків. Інтенсифікація дифузійних процесів в атмосфері, що містить водень, обумовлена додатковим впливом механічних напружень. В атмосфері Ar відбувається дифузійно-індукована міграція границь зерен фази $L1_0\text{-FePt}$, заповнених 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.

Результати розділу (3.3.5) опубліковані в роботі [193].

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 плоскошарової композиції Ni/Cu/Cr

За даними синхротронних досліджень системи Ni/Cu/Cr(V) (рис. 3.43, а, б) змін періоду кристалічної ґратки Ni та фазового складу не спостерігається, фіксується тільки зменшення розміру ОКР, що проявляється в розширенні дифракційних рефлексів після йонної обробки. Тобто, також як і для термічного впливу, у даному разі дифузія Cu та Cr до зовнішньої поверхні відбувається границями зерен шару Ni. Формування рентгеноаморфних трикомпонентних фаз $Ni_xCu_yCr_z$ складної стехіометрії, що є нетиповими для масивного стану, відбувається на поверхні плівки і не фіксується рентгенівськими методами.

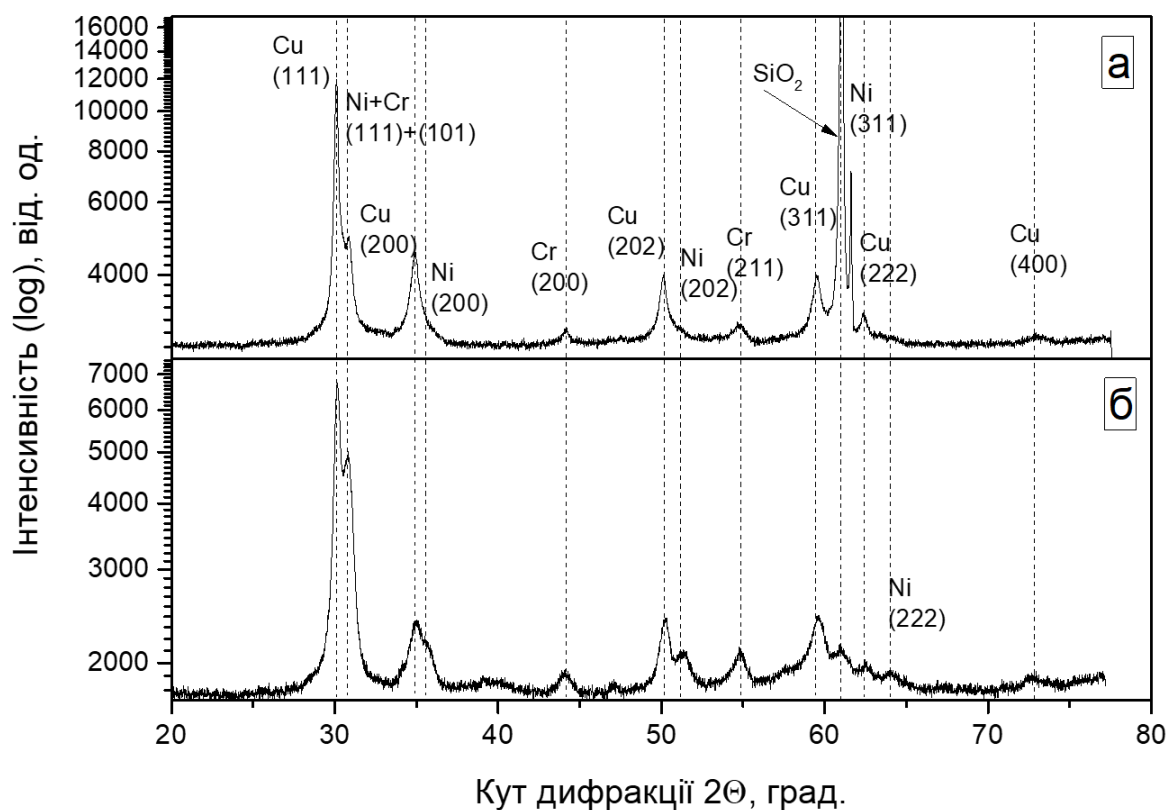


Рисунок 3.43 – Дифрактограми, одержані за допомогою $2D$ -детектору, для системи Ni/Cu/Cr у вихідному стані (а) та після йонно-плазмової обробки (б)

Роль фактору нанорозмірності проявляється у дифузійно-індукованій міграції границь зерен (DIGM), що підтверджується електронно-мікроскопічними дослідженнями щодо атипової зміни розміру зерен для плівок Ni/Cu/Cr після йонно-плазмової обробки. В результаті міграції границь зерен та зменшенні розміру зерен утворюється дрібнодисперсна структура, нетипова для масивного стану. У вихідному стані середній розмір зерен Ni складає приблизно 50-80 нм, а після такої обробки – менше 40 нм (рис. 3.44). Одержані результати добре узгоджуються із розрахованими значеннями ОКР.

Результати розділу (3.4.1) опубліковані в роботі [201].

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

На рис. 3.44 представлені результати мас-спектрометрії вторинних йонів для вихідного стану зразків та після йонно-плазмової обробки різної тривалості. Вісь x – це час йонного розпорошення зразка до підкладки у хвилинах, який є пропорційним товщині. Вісь y – інтенсивність струму вторинних йонів основних елементів, тобто міді, хрому, нікелю, а також домішок – вуглецю та кисню. Характер розподілу атомів кисню за товщиною зразка дозволяє аналізувати процеси окиснення, оскільки особливістю методу MSBI є висока чутливість до хімічного зв'язку [202]. Саме тому при утворенні оксидної фази певного елемента, інтенсивність його вторинно-йонної емісії (VIE) стрімко збільшується. Наприклад, оскільки ситал 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 підкладки. Якщо мідь і нікель досягають підкладки, то інтенсивність VIE від цих елементів також збільшується у цій області.

Аналогічні сплески інтенсивності спостерігаються у приповерхневих шарах для міді та нікелю у вихідному стані зразка (рис. 3.44, а). Слід відмітити, що досліджувана система є квазітришаровою у зв'язку із розвитком конденсаційно-стимульованої дифузії в процесі осадження металевих шарів. 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 поверхні зразка 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 при дослідженні шарів міді товщиною до 12 мкм при високоенергетичному опроміненні йонами Ar^+ з енергією $E = 40\text{--}135$ кеВ [203].

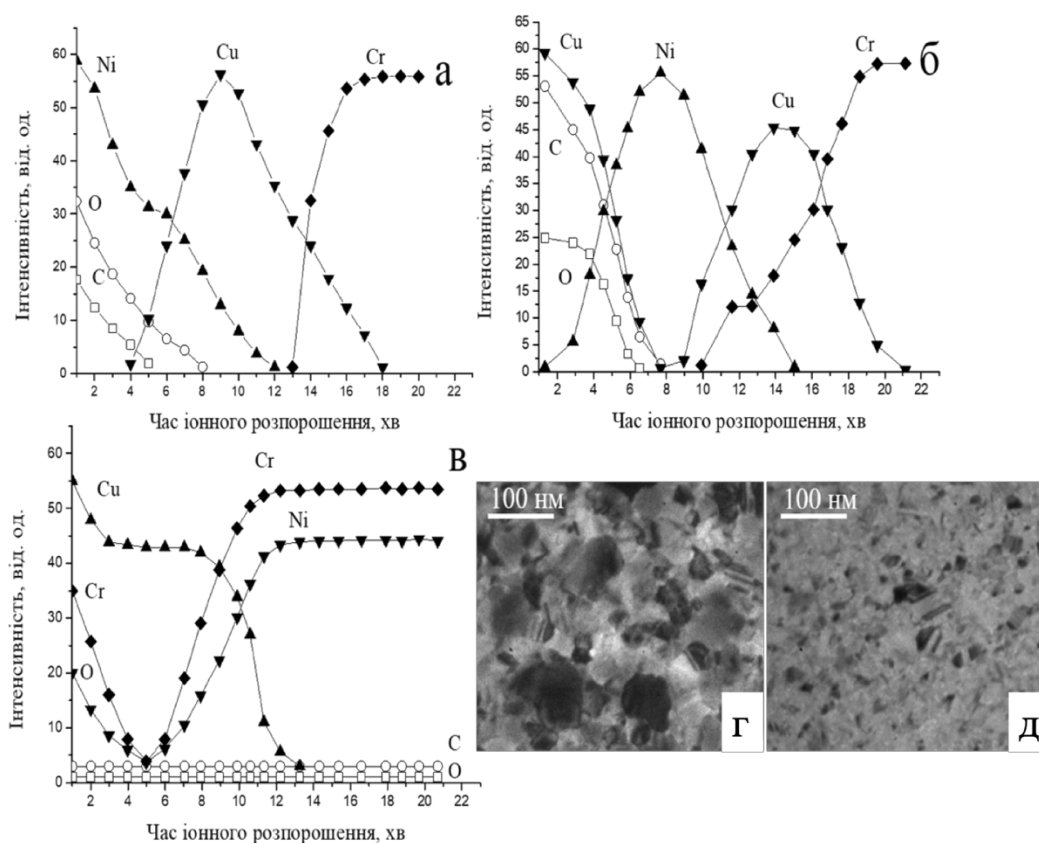


Рисунок 3.44 – Розподіл компонентів по товщині системи Ni/Cu/Cr у початковому стані (а), після йонно-плазмової обробки впродовж 3600 с (б) та 7200 с (в): Cu (-▼-), Ni (-▲-), C (-■-), Cr (-◆-), O (-●-); мікроструктура до (г) та після йонно-плазмової обробки системи Ni/Cu/Cr (д)

Дослідження елементного складу поверхні свідчать про збільшення вмісту вуглецю у 6 разів та кисню у 3 рази порівняно із вихідним станом. Відбувається також насичення плівкової системи по всій товщині киснем, що призводить до значного збільшення часу її йонного розпорошення. Звертає на себе увагу також інтенсивна взаємна дифузія атомів міді та нікелю з

формуванням шару твердого розчину Ni-Cu, а також накопичення атомів Cr на границі розділу з цим шаром.

Скоріш за все, у даному випадку нарощений над початковою поверхнею полімерний шар не є суцільним, оскільки у ньому наявні мідь та нікель. Відмітимо, що при плазмових методах обробки суттєву роль відіграє також ефект реосадження розпилених атомів, який може призвести до зменшення ефективної швидкості розпорошення поверхні мішені від 2 до 10 разів. Коефіцієнт реосадження визначається як відношення розпилених атомів, які повернулися на поверхню, до їх загальної кількості. Тому наявність атомів міді та нікелю у нарощеному шарі може обумовлюватися також проявом ефекту реосадження.

При збільшенні часу обробки до 3600 с (рис. 3.44, б) коефіцієнт реосадження розпилених атомів, ймовірно, 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 генеруються в приповерхневій області зразка за рахунок взаємодії з енергетичними частинками плазми, і у подальшому дифундують в об'єм зразка. Наявність направленого в глибину кристалу потоку дефектів спричиняє зустрічний потік матричних атомів (у даному випадку Cu) до зовнішньої поверхні. Такий механізм перерозподілу компонентів зразка в умовах радіаційної дії має назву зворотного ефекту Кіркендала [205].

Можна бачити, що 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, тобто в напрямку до підкладинки. Слід відмітити, що у приповерхневому шарі спостерігається наявність значної кількості домішкових атомів кисню та вуглецю.

Найбільш цікавий результат одержаний після обробки зразка впродовж 7200 с (рис. 3.44, в). На поверхні не тільки продовжується накопичення атомів міді, але і відбувається сегрегація атомів хрому. При цьому у приповерхневій області формується прошарок міді, за яким аж до підкладинки спостерігається область, у якій відбулася повна гомогенізація усіх трьох компонентів. Підтверджена результатами синхротронних досліджень зерногранична дифузія призводить до формування нетипової для масивного стану структури, а саме легованих границь зерен верхнього шару атомами нижніх шарів.

Ще один особливий 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 не відрізняється від об'єму. Подібний ефект зазначається у роботі [206]. За допомогою методу рентгенівської фотоелектронної спектроскопії авторам вдалось встановити істотні зміни у відносній концентрації атомів кисню та значні втрати вуглецю після витримки у плазмі плівок діелектричних матеріалів.

Таким чином сплески інтенсивності струму вторинних йонів основних компонентів на поверхні системи зумовлені саме їх сегрегацією, а не окисненням. Формування такої хімічно пасивної структури може бути обумовлене суттєвими змінами стану приповерхневих шарів йонно-опромінених металів, 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 [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].

Результати розділу (3.4.2) опубліковані в роботі [201].

3.4.3 Особливості мікрорельєфу зовнішньої поверхні після йонного впливу

Результати дослідження морфології поверхні йонно-опромінених зразків методом растрової електронної мікроскопії наведено на рис. 3.41. Відомо, що бомбардування поверхні твердого тіла йонними пучками призводить до суттєвих змін, а саме, до утворення на поверхні конусів, пірамід, ям, терас, сходинок, та інших елементів мікрорельєфу [211]. Це пояснюється залежністю йонного розпилення матеріалу від напрямку кристалографічної орієнтації його зерен, наявністю включень, які погано розпилюються, або домішкових атомів та областей з концентраційною неоднорідністю. В результаті такого селективного розпилення на поверхні формуються виступи (рис. 3.45, а), які в подальшому трансформуються у конуси та клиновидні хребти (рис. 3.45, б). Формування особливостей мікрорельєфу відбувається в результаті генерації та накопичення радіаційних дефектів під дією йонно-плазмової обробки. Щільність таких структурних недосконалостей зростає із збільшенням часу обробки (рис. 3.45, в, г).

Можна зробити попередній висновок щодо доцільності розробки нових ефективних способів йонно-плазмового керування хімічною активністю металевих шарів, використовуваних для формування топології мікро- та нанoeлектронних пристроїв, та захисту їх від корозії.

Результати розділу (3.4.3) опубліковані в роботі [212].

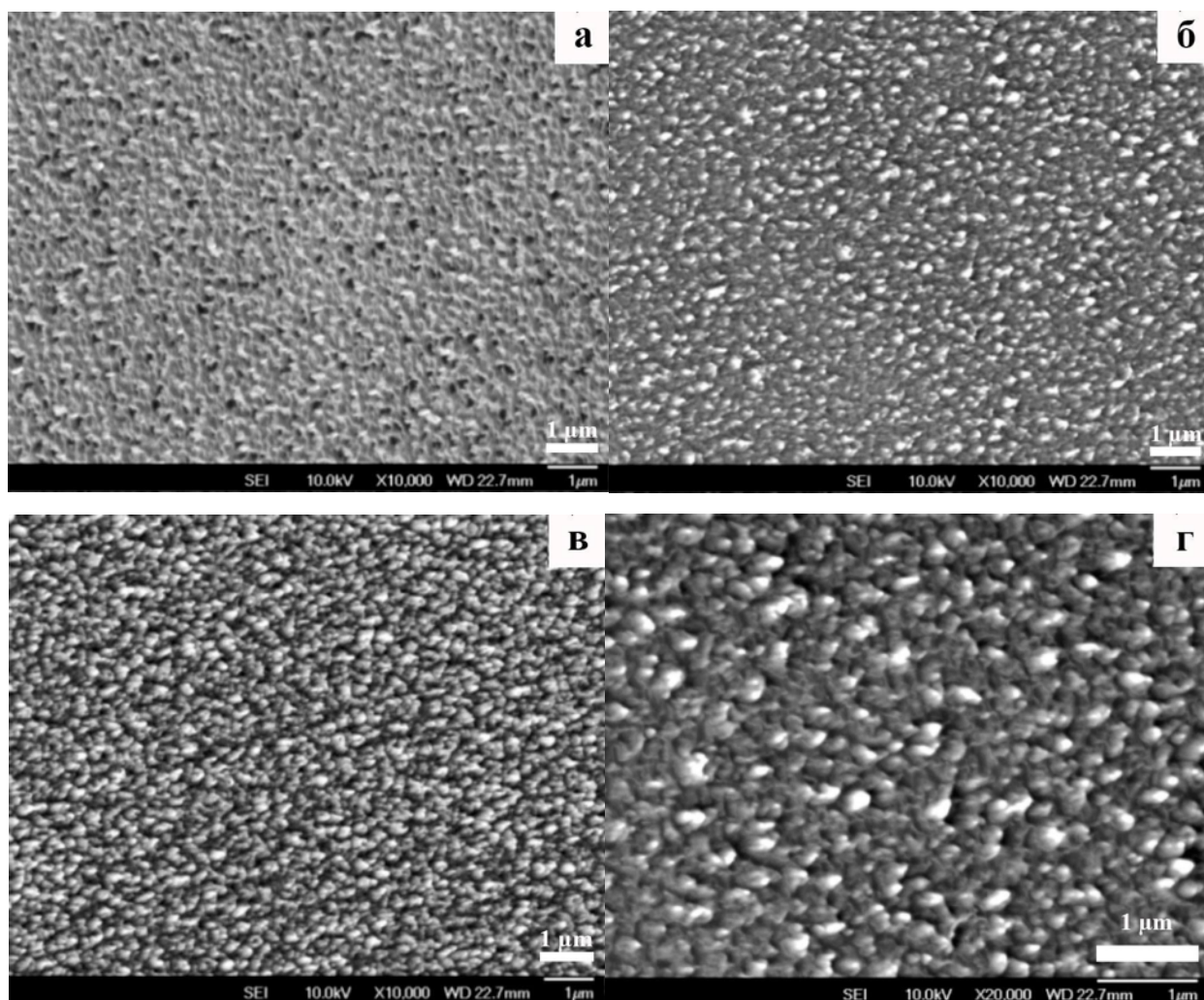


Рисунок 3.45 – Мікроструктура поверхні системи Ni-Cu-Cr після йонно-плазмової обробки впродовж 1200 с (а), 3600 с (б) та 7200 с (в, г)

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 цієї роботи були виміряні енергії поверхневих E_s і об'ємних E_b плазмонів в залежності від енергії первинних електронів E_0 . Відомо, що величина енергії плазмових коливань слабо залежить від 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 вихідного зразка в кисні, йонного бомбардування з різними дозами і експозиції в кисні після йонної обробки з дозою D2. За умов використаного діапазону енергій первинних електронів товщина досліджуваного шару складає 1,0-1,5 нм [215].

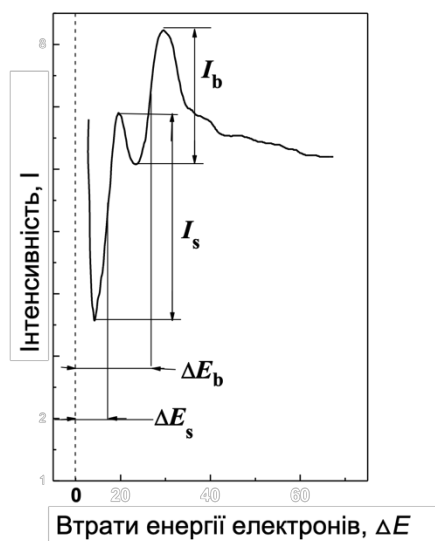


Рисунок 3.46 – Схема вимірювання енергії та інтенсивності поверхневих (E_s) і об'ємних (E_b) плазмонів.

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

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

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 плівок.

Таблиця 3.5 – Усереднені значення енергії поверхневих (E_s) і об’ємних (E_b) плазмонів.

Плівки	Тип плазмонів	Вплив і енергія плазмонів, еВ				
		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 слідує також, що найбільш близькі до теорії значення E_b/E_s спостерігаються для плівки V після опромінення йонами Ar⁺ з дозами D1 і D2 – 1,8 і 1,9, відповідно.

Таблиця 3.6 – Відношення між енергіями поверхневих (E_s) і об'ємних (E_b) плазмонів

Плівки	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

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).

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, а також реальним фізико-хімічним станом поверхні металів [217, 218].

Знаючи 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 наступним співвідношенням [216]:

$$E_b = \hbar\omega_b = \hbar\sqrt{\frac{e^2 n}{m\varepsilon_0}}, \quad (3.3)$$

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.

Таблиця 3.7 – Теоретичні значення концентрації електронів провідності

Плівки	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

Якщо припустити, що в плазмових коливаннях беруть участь всі електрони валентної зони чистого Ni (електронна конфігурація [Ar] $3d^8 4s^2$), то згідно зрівнянням (3) – $E_b = 35,5$ еВ. Відповідно до електронної конфігурації атома ванадію [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.

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 решітки (див. нижче). Після експозиції в кисні концентрація електронів не зазнає істотних змін. Можливо, що 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, під впливом йонного пучка 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 сплав 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.

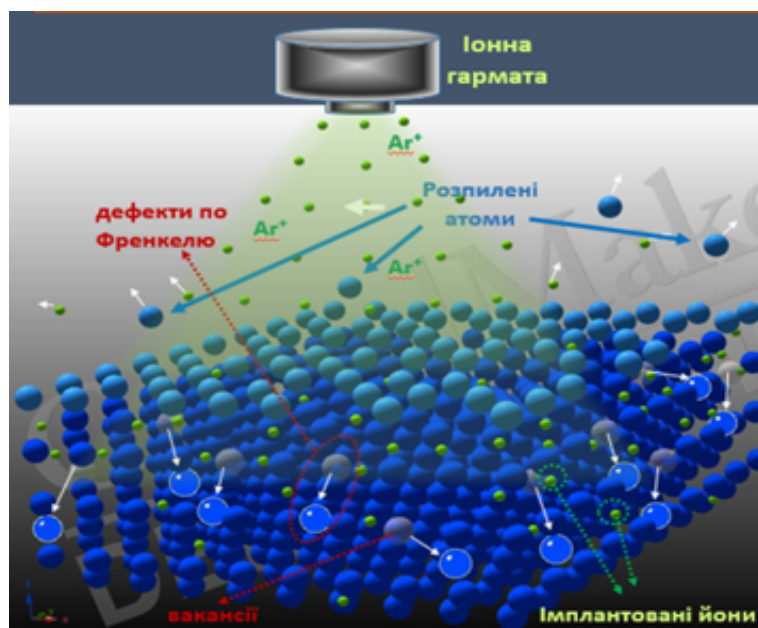


Рисунок 3.47 – Формування точкових дефектів в приповерхневій області тонкої плівки Ni/Cu/Cr

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.

Таблиця 3.8 – Розраховані значення відносної зміни міжплощинної відстані

Плівки	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

Продовження таблиці 3.8

Плівки	O ₂		Ar ⁺ (D2) + O ₂	
	E_b , eV	$\Delta d/d$	E_b , eV	$\Delta d/d$
[Ni/Cu/Cr]	22,5	+0,13	22,5	+0,13
[Ni/Cu/V]	22,0	+0,08	22,0	+0,08
[V]	21,5	-0,07	22,5	-0,02

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 шаром ванадію у тришаровій системі 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.

Таким чином, проведено детальний аналіз спектрів плазмонних втрат енергії первинних електронів в діапазоні 50-600 eV для поверхні моно- та багатошарових плівок 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 зразка 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.

Результати розділу (3.4.4) опубліковані в роботі [201].

3.4.5 Модельні уявлення щодо механізмів дифузійного фазоутворення в приповерхневих шарах під дією йонної обробки

Сплески інтенсивності струму вторинних йонів основних компонентів на поверхні системи зумовлені саме їх сегрегацією, а не окисненням. Формування такої хімічно пасивної структури може бути обумовлене суттєвими змінами стану приповерхневих шарів йонно-опромінених металів, 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].

Можна зробити попередній висновок щодо доцільності розробки нових ефективних способів йонно-плазмового керування хімічною активністю металевих шарів, використовуваних для формування топології мікро- та наноелектронних пристроїв, та захисту їх від корозії.

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

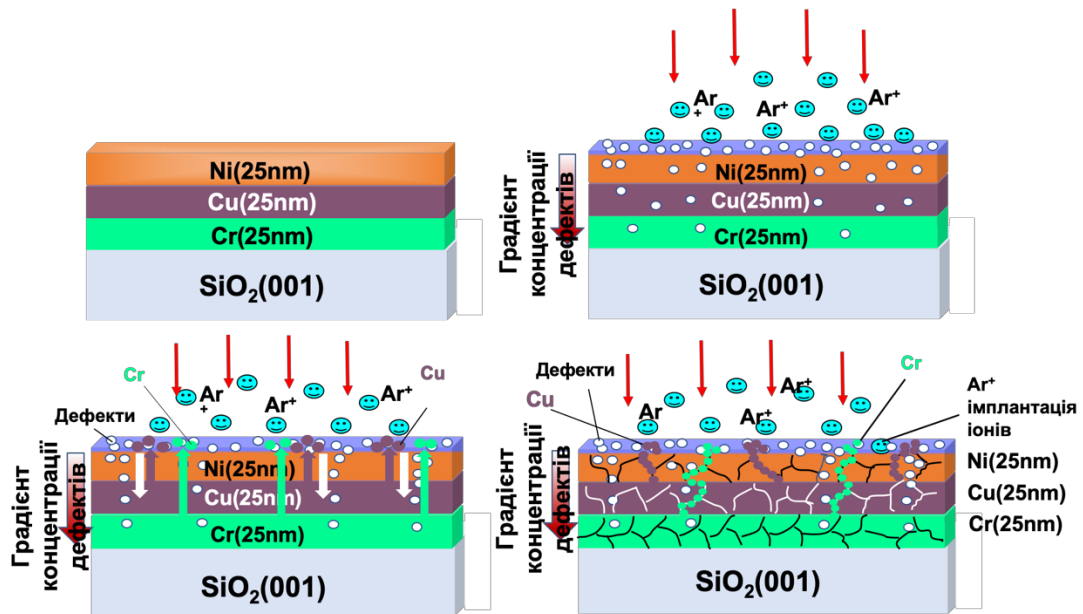


Рисунок 3.48 – Модельні уявлення щодо перерозподілу компонентів за умов йонного впливу: (а) – вихідний стан системи Ni/Cu/Cr, (б) – генерація дефектів, (в) – висхідна дифузія Cu, (г) – висхідна дифузія атомів Cu і Cr границями зерен у полі напружень з формуванням фаз $\text{Cu}_x\text{Cr}_y\text{Ni}_z$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

Таким чином досліджено зміни концентраційних неоднорідностей по товщині нанорозмірної системи Ni-Cu-Cr під дією йонно-плазмової обробки впродовж 1200 с – 7200 с. Показано, що така обробка інтенсифікує процес масоперенесення атомів Cu та Cr із глибинних шарів до зовнішньої поверхні з наступною їх сегрегацією. Ефект обумовлений генерацією радіаційних дефектів у приповерхневій області під дією йонного бомбардування та реалізацією зворотнього ефекту Кіркендала. Зроблене припущення щодо формування хімічно пасивної структури приповерхневих шарів внаслідок імплантації йонів аргону, яка 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, як сукупність процесів масоперенесення рухомими границями зерен, яка включає: 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.

Результати розділу (3.4.5) опубліковані в роботі [201].

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 даної дисертаційної роботи ми займалися пошуком, формуванням та дослідженням особливостей структур, нетипових для масивного стану, які обумовлюють покращення існуючих властивостей.

Враховуючи сучасну тенденцію використання граничних параметрів отримання та обробки плівкових композицій, а в нашому випадку це: склад атмосфери відпалу, температура термічної обробки, перехід до нанорозмірного масштабу досліджуваних об'єктів, використання додаткових проміжних шарів з граничними значеннями різниці періодів кристалічних ґраток та інших термодинамічних параметрів з основним шаром – ми виявили ряд матеріалознавчих ефектів, що супроводжують формвання структур, нетипових для масивного стану (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 шарі оцк ванадію композиції V/SiO_2	Атомно-вакансійне упорядкування	Аномальне зменшення електроопору в 2 рази на підкладинці $SrTiO_3$
ОЦТ твердий розчин заміщення домішок кисню в шарі оцк ванадію композиції $V/Ag/SiO_2$	Атомно-вакансійне упорядкування; Зміна механізму дифузії	Зменшення агломерації Ag; уповільнення окиснення; зменшення електроопору в 2 рази
ОЦТ пересичений твердий розчин втілення домішок кисню в шарі оцк ванадію композиції $V/Ag/SiO_2$	Атомно-вакансійне упорядкування	Зменшення агломерації Ag; уповільнення окиснення; зменшення електроопору в 2 рази
Дрібнодисперсна структура із легованими (Ag, Au, Cu/Cr) границями зерен (матриця – V, FePt, Ni) в інтервалі температур рекристалізації	Дифузійно-індукована міграція границь зерен (DIGM)	Гальмування рекристалізації; збільшення H_c
Багатокомпонентна дифракційно-аморфна фаза $V_xAg_yO_z$, $Fe_xPt_yAu_z$, $Ni_xCu_yCr_z$ на зовнішній поверхні	Зворотній ефект Кіркендалла	На поверхні – підвищення корозійної стійкості; біля підкладки – збільшення адгезії
Структура з взаємно нерозчинних у масивному стані матеріалів V-Ag, FePt-Au, Cu-Cr	Зміна механізму дифузії	Зменшення мікросегрегації домішок та електроопору; збільшення коерцитивної сили

Високі швидкості охолодження при конденсації сплавів призводять до суттєвого відхилення від умов, характерних для діаграм фазової рівноваги сплавів, і супроводжуються формуванням термодинамічно нерівноважних,

але кінетично стійких фаз і структур, що визначаються наступними ознаками:

- пересичені розчини;
- особливі структурно-концентраційні і концентраційно-фазові розподіли;
- високий або підвищений склад дифузанту, домішок в границях зерен;
- особливі структурні складові з підвищеною дисперсністю;
- особливі дефектні структури;
- аморфні фази.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

Із застосуванням комплексу сучасних експериментальних методик дослідження доведено, що фактор нанорозмірності, варіювання складу середовища термічної обробки, введення додаткових проміжних шарів благородних металів – є факторами, що визначають в нанорозмірних шаруватих плівкових матеріалах закономірності формування структур, нетипових для масивного стану, з рядом характеристик, що є перспективними для технологій мікро- і наноприладобудування.

При цьому показано наступне:

1. Роль фактору нанорозмірності полягає в тому, що при термічних (в інтервалі температур 623-923 K) і йонних (із дозами опромінення 10^{16} - 10^{17} йон/см²) впливах в обраних для дослідження системах товщиною 25-75 нм можна сформувати нетипові для масивного стану структури, властивості яких зберігаються впродовж тривалого часу за умов експлуатації.

1.1. 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 K полягає в трансформаціях кристалічної ґратки ванадію:

- $V \text{ (ОЦК)} \xrightarrow{623 \text{ K}} V \text{ (ОЦТ)} \xrightarrow{873 \text{ K}} V \text{ (ГЦК)} + V \text{ (ОЦТ)};$
- $V/SiO_2 \text{ — } V \text{ (ОЦК)} \xrightarrow{673 \text{ K}} V \text{ (ОЦМ)};$
- $V/Ag/SiO_2 \text{ — } V \text{ (ОЦК)} \xrightarrow{673 \text{ K}} V \text{ (ОЦТ)} \xrightarrow{773 \text{ K}} V \text{ (ОЦТ)} + V \text{ (ОЦМ)} \xrightarrow{873 \text{ K}} V \text{ (ОЦТ)}.$

1.2. 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.

1.3. Формування в границях зерен феромагнітної матриці підсистеми з парамагнітних нанопрошарків дозволяє збільшити коерцитивну силу композиції FePt/Au/FePt в $\sim 1,5$ рази у водневмісному середовищі термічної обробки за нижчого на 373 К значення температури порівняно з нейтральною атмосферою відпалу завдяки підвищенню дефектності структури та прискоренню дифузії атомів Au в упорядковану фазу $L1_0$ -FePt границями зерен.

2. Для досліджених багатошарових систем експериментально підтверджено багатостадійну модель дифузії – як сукупність процесів дифузійного фазоутворення за різними механізмами при термічних і йонних впливах, яка включає в себе розподілені в часі різні домінуючі механізми 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.

2.1. 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.

3. Встановлені закономірності формування таких структур відкривають можливість досягнення нових характеристик – таких, що не можуть бути досягнуті у масивному стані із рівноважним фазовим складом і які є промислово-перспективними.

ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Чистяков Ю.Д. Физико-химические основы технологии микроэлектроники: Учебное пособие для вузов / Ю.Д. Чистяков, Ю.П. Райнова // М.: Металлурги. – 1979. – С. 408.
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 // ФХОЫ. – 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. Kryshstal, 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. Слущкая В.В. Тонкие пленки в технике сверхвысоких частот / В.В. Слущкая // 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 Thermochromic 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. V₂O₅ xerogel electrodes with much enhanced lithium-ion intercalation properties with N₂ 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 VO₂ 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 VO₂ 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 VO₂ 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 *L*1₀-FePt films deposited on MgO and MgAl₂O₄ 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 *L*1₀ -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. Tessarolo 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 ($< 2 \text{ nm}$) / 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 твёрдых 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. 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 LI_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 VOx 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 L_{10} 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 микронзондовый 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 Pt₈₀Co₂₀(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 Pt₈₀Co₂₀ (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 $\text{SiO}_2(001)$, $\text{MgO}(100)$, $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$, $\text{SrTiO}_3(100)$ / А.К. Орлов, І.О. Круглов, С.М. Волошко та ін.. // *Металлофизика и новейшие технологии*. — 2018. — № 6. — С. 777-794.

173. Гусев А.И. Моноклинная сверхструктура V_{14}O_6 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 $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+x}$: 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. Wesołowska // *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. Васильєв Адсорбционная способность поверхности металлов после ионной бомбардировки / М.А. Васильєв, 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 мікро- та 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 $Pt_{80}Co_{20}(111)$ 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.

ДОДАТКИ

Перелік опублікованих праць:

1. **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.
2. **Orlov A.** Synchrotron analysis of structure transformations in V and V/Ag thin films / **A. Orlov**, I. Kruhlov, O. Naumenko, I. Vladymyrskyi, I. Kotenko, S. Voloshko, S. Sidorenko, T. Ebisu, K. Kato, H. Tajiri, O. Sakata, T. Ishikawa // *Vacuum.* – 2018. – № 150. – P. 186-195.
3. **Orlov A.** Diffusion of Au and its influence on the coercivity of [FePt/Au/FePt]_{2x} thin films during annealing in different atmospheres / **A. Orlov**, O. Zhabynska, I. Vladymyrskyi, S. Voloshko, S. Sidorenko, K. Kato, T. Ishikawa // *Thin Solid Films.* – 2018. – № 658. P. 12-21.
4. **Орлов А.К.** Структура та особливості термічного окиснення плівок ванадію на підкладинках SiO₂(001), MgO(100), Al₂O₃(0001), SrTiO₃(100) / **А.К. Орлов**, І.О. Круглов, С.М. Волошко, І.Є. Котенко, С.І. Сидоренко, Т. Ішикава // *Металлофизика и новейшие технологии.* – 2018. – № 6. – С. 777-794.
5. Васильєв М.О. Плазмонна спектроскопія поверхні металів після низькоенергетичного йонного впливу / М.О. Васильєв, В.М. Колесник, С.І. Сидоренко, С.М. Волошко, В.В. Янчук, **А.К. Орлов** // *Металлофизика и новейшие технологии.* – 2018. – № 7. – С. 919-930 .
6. Bagautdinov B. X-ray study of the anomalous thermal hysteresis of the modulation wavevectors in Cs₂HgCl₄ / B. Bagautdinov, Z. Shaw, **A. Orlov**, M.A. Aliev // *Phase Transitions.* – 2015. – № 89. – P. 1-9.
7. S.I. Sidorenko, Y.M. Makogon, S.M. Voloshko, I.A. Vladymyrskyi, **A.K. Orlov.** Improvement of magnetic properties of the annealed FePt/Ag/FePt thin

films // XI International Scientific Conference “Electronics and applied physics”, Kyiv, Ukraine, October 21-24, 2015. – P. 54.

8. **A.K. Orlov**, O.O. Zhabynska, I.A. Vladymyrskyi, S.M. Voloshko. Influence of the heat treatment atmosphere on structural-phase transformations in $[\text{FePt}/\text{Au}/\text{FePt}]_{2x}$ thin film compositions // 9th International Students, Postgraduates and Young Scientists Conference “Perspective technologies on the base of advanced physical materials science research and computer materials design”, Kyiv, Ukraine, April 14–15, 2016. – P. 12.

9. **A.K. Orlov**, M.O. Pervakov, S.M. Voloshko. Features of applications and experimental research nanoscale vanadium films // 9th International Students, Postgraduates and Young Scientists Conference “Perspective technologies on the base of advanced physical materials science research and computer materials design”, Kyiv, Ukraine, April 14–15, 2016. – P. 53.

10. S.I. Sidorenko, S.M. Voloshko, A.I. Oleshkevych, **A.K. Orlov**. Influence of physical and chemical processes at a free surface of metallic layers on mass transfer in the bulk // 9th International Students, Postgraduates and Young Scientists Conference “Perspective technologies on the base of advanced physical materials science research and computer materials design”, Kyiv, Ukraine, April 14–15, 2016. – P. 26.

11. **A. Orlov**, Ye. Sanina, I. Kotenko, S. Voloshko, S. Sidorenko. Thermally induced structure and phase transformation in nanoscale film systems Ag/V and V/Ag // 9th International Students, Postgraduates and Young Scientists Conference “Perspective technologies on the base of advanced physical materials science research and computer materials design”, Kyiv, Ukraine, April 14–15, 2016. – P. 28.

12. S.I. Sidorenko, S.M. Voloshko, A.I. Oleshkevych, **A.K. Orlov**. Influence of physical and chemical processes at a free surface of metallic thin films on phase formation in the bulk // E-MRS 2016 Fall Meeting, Warsaw, Poland, September 19-21, 2016. – P. 27.

13. **A.K. Orlov**, I.O. Kruhlov, I.A. Vladymyrskyi, I.E. Kotenko, S.M. Voloshko, S.I. Sidorenko, K. Kato, T. Ishikawa. Visualization of structure and phase composition formation in V and V/Ag nanothickness thin films // E-MRS 2017 Spring Meeting, Strasbourg, France, May 22-26, 2017. – OWUI5.

14. **A.K. Orlov**, O.O. Zhabynska, I.A. Vladymyrskyi, S.M. Voloshko, S.I. Sidorenko, K. Kato, T. Ishikawa. Synchrotron analysis for visualization of transformations in [FePt/Au/FePt]₂ multilayer nanocomposites // E-MRS 2017 Spring Meeting, Strasbourg, France, May 22-26, 2017. – WUI5M.

15. **A.K. Orlov**, I.O. Kruhlov, I.A. Vladymyrskyi, I.E. Kotenko, S.M. Voloshko, S.I. Sidorenko, K. Kato, T. Ishikawa. Tetragonal phase in V and V/Ag Nanoscale Thin Films // E-MRS 2017 Fall Meeting, Warsaw, Poland, September 18-22, 2017. – P. 1433.

16. **A.K. Orlov**, O.V. Shamis, I.O. Kryhlov, I.A. Vladymyrskyi, I.E. Kotenko, S.M. Voloshko, S.I. Sidorenko. Synchrotron analysis for structure and phase transformations in V and V/Ag thin films // 10th International Students, Postgraduates and Young Scientists Conference “Perspective technologies on the base of advanced physical materials science research and computer materials design”, Kyiv, Ukraine, April 20–21, 2017. – P. 295 c.

17. S. Sidorenko, I. Kruhlov, **A. Orlov**, I. Vladymyrskyi, S. Voloshko, T. Ebisu, K. Kato, H. Tajiri, O. Sakata, T. Ishikawa. Formation of metastable states in V and V/Ag thin films // ACSIN-14&ICSPM26, Sendai, Japan, October 21-25, 2018. – P. 78.

18. I. Kruhlov, **A. Orlov**, I. Vladymyrskyi, S. Voloshko, S. Sidorenko, K. Kato, T. Ishikawa. The effect of low-energy Ar ion bombardment on the diffusion and oxidation of Ni/Cu/Cr and Ni/Cu/V thin films // ACSIN-14&ICSPM26, Sendai, Japan, October 21-25, 2018. – P.203.

19. S.I. Sidorenko; S.M. Voloshko; **A.K. Orlov**; I.A. Vladymyrskyi; K. Kato; T. Ishikawa. Influence of the heat treatment atmosphere on coercivity of [FePt/Au/FePt]_{2x} thin films // International Conference "2018-Sustainable Industrial Processing Summit", Mamalis International Symposium on Advanced

Manufacturing of Advanced Materials and Structures with Sustainable Industrial Applications, Rio De Janeiro, Brazil, 4-7 November, 2018. – sips2018179.

20. M.A. Vasylyev, V.N. Kolesnik, S.I. Sidorenko, S.M. Voloshko, V.V. Yanchuk, **A.K. Orlov**. Plasmon spectroscopy of the transition metal films surface after low-energy ion treatment // VI International conference structural relaxation in solids, Vinnytsia, Ukraine, May 22-24, 2018. – P. 73-74.

21. **A.K. Orlov**, O.O. Zhabynska, I.A. Vladymyrskyi, S.M. Voloshko, S.I. Sidorenko, K. Kato, T. Ishikawa. Influence of the heat treatment atmosphere on coercivity of [FePt/Au/FePt]_{2x} thin films // Abstracts of the E-MRS 2018 Fall Meeting,. Warsaw, Poland, September, 2018. – F. 5.3.

22. S.I. Sidorenko; S.M. Voloshko; **A.K. Orlov**. Thermally and ion-induced metastable structures in nanoscale film materials V/Ag, FePt/Au, Ni/Cu/Cr(V) // 12th International Students, Postgraduates and Young Scientists Conference “Perspective technologies on the base of advanced physical materials science research and computer materials design”, Kyiv, Ukraine, April 18-19. 2019. – P. 109-110.



MICROSENSOR

4 Lysogirska st. 03028 Kyiv, Ukraine

Tel./Fax: (380-44) 525 59 39,

E-mail: info@microsensor.com.ua

<http://www.microsensor.com.ua>

НАУКОВО - ВИРОБНИЧЕ ПІДПРИЄМСТВО

ТОВ «Мікросенсор»

03028 Київ, вул. Лисогірська, 4

☎ (380-44) 525-59-39

Ел.пошта: info@microsensor.com.ua

<http://www.microsensor.com.ua>

03.07.19 № 137

Проректору з наукової роботи
Національного технічного університету України
«Київський політехнічний інститут
імені Ігоря Сікорського»
доктору технічних наук В.А. Пасічнику

Шановний Віталію Анатолійовичу!

Компанія ТОВ «Мікросенсор» це компанія, що займається дослідженнями, розробкою та виробництвом датчиків і пристроїв для вимірювання температури, магнітного поля, деформації, тиску, оптичного випромінювання та різноманітних напівпровідникових приладів для різних мікрохвильових задач.

Компанія ТОВ «Мікросенсор» зацікавлена у продовженні таких досліджень і впровадженні в промислове виробництво науково-технічних розробок НТУУ «КПІ ім. Ігоря Сікорського», серед яких і результати, що отримані в дисертаційній роботі Орлова Андрія Костянтиновича на тему: «Дифузійне фазоутворення та властивості нанорозмірних плівкових матеріалів V/Ag, Fe/Pt/Au, Ni/Cu/Cr, Ni/Cu/V» (керівник – доктор фізико-математичних наук, професор, член кореспондент НАН України Сидоренко Сергій Іванович).

В першу чергу практичний інтерес представляють визначені в дисертаційній роботі інтервали термічної стабільності та засоби покращення електрофізичних властивостей нанорозмірних композицій у водне-, аргон- та кисневмісній атмосферах у вакуумі 10^{-3} - 10^{-8} Па. Застосування цих результатів дасть змогу підвищити стабільність роботи датчиків температури на основі плівкових елементів.

Представляють практичний інтерес також результати щодо 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.

Іншим перспективним результатом є відпрацьовані режими низькоенергетичної йонної обробки, яка може значно збільшити корозійну стійкість поверхні тонкоплівкових матеріалів.

Отже, ТОВ «Мікросенсор» планує практичне впровадження результатів дисертаційної роботи А.К. Орлова при виробництві плівкових датчиків контролю температури з істотно підвищеною температурно-часовою стабільністю і відповідно експлуатаційною надійністю.

Директор ТОВ «Мікросенсор»



В.Ф. Мітін