PACS: 81.15.Fg, 61.43.Dq, 64.60.My, 75.70.-i

С.И. Рябцев

ОСОБЕННОСТИ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ И СВОЙСТВА НЕРАВНОВЕСНО ЗАКРИСТАЛЛИЗОВАННЫХ СПЛАВОВ С ВЫСОКОЙ ПОЛОЖИТЕЛЬНОЙ ЭНЕРГИЕЙ СМЕЩЕНИЯ

Днепропетровский национальный университет им. О. Гончара пр. Гагарина, 72, г. Днепропетровск, 49050, Украина E-mail: siryabts@mail.ru

Методом модернизированного ионно-плазменного напыления (ИПН) в пленках сплавов Fe-Ag, Fe-Bi, Fe-Co-Ag и Ni-Ag, компоненты которых не смешиваются в жидком состоянии, получены метастабильные состояния, включая аморфную и нанокристаллическую фазы. Определены периоды кристаллических решеток и размеры кристаллитов неравновесных фаз, установлены температуры их распада при нагреве с постоянной скоростью. Измерены электрические и гистерезисные магнитные свойства пленок в напыленном и термообработанных состояниях, обсуждены полученные результаты.

Введение

В последнее время значительно возрос интерес к материалам на основе компонентов с сильно ограниченной взаимной растворимостью в жидком состоянии. К особенностям таких систем относятся: большая разница удельного веса компонентов, наличие монотектического превращения, склонность к расслоению в жидком состоянии в широком температурноконцентрационном интервале, что однозначно указывает на высокую положительную теплоту смешения компонентов сплава. Эти факторы значительно усложняют использование систем несмешивающихся компонентов в промышленности и сфере высоких технологий. Однако применение экстремально неравновесных условий получения или обработки материала позволяет преодолеть эффекты положительной энтальпии смешения. Известно также, что процесс закалки из жидкого состояния сопровождается возникновением высоких внутренних давлений, часто приводящих к образованию фаз высокого давления [1]. Все это, а так же большое число подобных систем (около 200 систем типа металл-металл) определяют актуальность и перспективность исследования нового для промышленности класса материалов. К настоящему времени в системах несмешиваемых компонентов, которые

характеризуются аномально большой положительной энергией смешения, разными методами (преимущественно закалки из паровой фазы) уже получено достаточно много однофазных сплавов: аморфных фаз и сильнопересыщенных твердых растворов [2–6].

Цель работы заключалась в определении влияния экстремально высоких скоростей охлаждения, достигаемых в методе ИПН [7], на особенности фазообразования сплавов (Ni, Fe, Co)–(Ag, Bi), компоненты которых практически не смешиваются даже в жидком состоянии, и на их электрические и магнитные свойства.

Методика эксперимента

Закалку из парообразного состояния (ЗПС) проводили с помощью модернизированного метода трехэлектродного ионно-плазменного распыления наборных мишеней [7]. Последние представляли собой отдельные параллелепипеды чистых (не ниже 99.99%) элементов размером 20 × 20 mm и высотой 5 mm, разделенных между собой барьерными ячейками с функцией электростатических линз, позволяющих в 5-7 раз увеличивать скорость распыленных из мишени атомов элементов перед соударением с подложкой, на которую проводилось осаждение. Скорость охлаждения осаждаемых атомов из парообразного состояния по теоретическим оценкам может достигать 10¹³-10¹⁵ К/s [8], что на 7-8 порядков превышает максимальные скорости охлаждения, которые реализуются в процессе закалки из жидкого состояния (ЗЖС). Напыление производили на ситалловые подложки, а также на свежий скол монокристалла NaCl. Для оценки составов получаемых пленок использовали специальную методику [7], учитывавшую зависимость между относительной площадью распыления, которую занимает элемент, и его содержанием в осажденной пленке. Данная методика позволяет определять состав пленок с точностью до ± 2 at.%.

Пленки толщиной 0.02–0.7 μ m, напыленные на монокристальные подложки, после растворения соли использовали для структурных исследований методами электронной микроскопии на просвет в микроскопе УЭМВ-100К и рентгеноструктурного анализа на установке УРС-2.0 в фильтрованном кобальтовом K_{α} -излучении. Пленки, полученные в идентичных условиях напыления на ситалловые подложки, были использованы для изучения термической устойчивости и физических свойств неравновесных структур. Измерения коэрцитивной силы H_c пленок проводили на вибрационном магнитометре в максимальном намагничивающем поле 1 Т, приложенном параллельно и перпендикулярно поверхности пленок.

Объектами исследования в настоящей работе были пленки сплавов следующих составов: Ni–(21, 26, 28, 30, 36, 42, 45, 53, 71, 88) at.% Ag, Fe–(12, 23, 49) at.% Ag, Fe–(5, 10, 18) at.% Bi, $Co_{65}Fe_{28}Ag_7$, $Co_{62}Fe_{24}Ag_{14}$ и $Co_{56}Fe_{24}Ag_{20}$. Равновесные диаграммы состояния изученных бинарных систем Ni–Ag, Fe–Ag, Fe–Bi, а также Co–Ag характеризуются чрезвычайно низкой взаимной растворимостью компонентов даже при эвтектических температурах и наличием широких температурно-концентрационных интервалов расслоения в жидком состоянии [9].

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Наиболее подробно в настоящей работе изучены пленки сплавов системы Ni–Ag, поскольку эта система была объектом многочисленных экспериментальных исследований и моделирования [4], что позволяет рассматривать ее в качестве модельной для оценки эффективности метода ИПН. Рентгенофазовый анализ напыленных пленок показал, что на рентгенограммах сплавов с концентрациями < 21 at.% и > 42 at.% Ag присутствовали преимущественно линии Ni и Ag соответственно (рис. 1,*a*), в то время как дифракционные картины сплавов с промежуточными составами содержали диффузное гало (рис. 1,*б*). Расчеты показали, что постоянные ГЦК-решеток Ni и Ag отличались от значений для чистых элементов (рис. 1,*a*), что свидетельствует о формировании в указанных концентрационных интервалах пересыщенных твердых растворов, насыщенность которых возрастает с увеличением степени легирования.

Наличие на дифракционных картинах диффузного максимума, аналогичного приведенному на рис. 1, δ , свидетельствует о существенном подавлении процесса кристаллизации (формировании так называемых «рентгеноаморфных фаз» [4]). В то же время оценка размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) по полуширине этого максимума с помощью уравнения Селякова–Шеррера [10] дала значение 1.54 nm, что типично для металлических сплавов с аморфной структурой [2]. Следует отметить, что аналогичные дифракционные картины наблюдались в пленках Ni–Ag в диапазоне концентраций 20–60 at.% Ag, полученных магнетронным распылением [4].



Рис. 1. Концентрационная зависимость периода решетки свеженапыленных пленок Ni–Ag и интервалы существования метастабильных фаз (*a*) и рентгенограмма свеженапыленной пленки Ni₆₄Ag₃₆ (δ)



Рис. 2. Структура свеженапыленных пленок $Co_{65}Fe_{28}Ag_7$ (×28000) (*a*) и соответствующая электроннограмма (δ)

Проведенные в этих работах исследования методами высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии в сочетании с результатами моделирования показали, что пленки имеют истинно аморфную структуру, хотя и неоднородную на атомном масштабе. Эта неоднородность заключается в наличии наномасштабных кластеров, состоящих преимущественно из одноименных атомов, а ее внешним проявлением является сложная форма дифракционного максимума, аналогичная приведенной на рис. 1,*б*.

Подобный вид (наличие широких максимумов) имела и электронограмма пленки $Co_{65}Fe_{28}Ag_7$, микроструктура которой не имела дифракционного контраста, характерного для кристаллических структур (рис. 2). Однако оценки ОКР для этой пленки показали, что они составляют около 3 nm, что свидетельствует о нанокристаллическом характере ее микроструктуры. С увеличением содержания кобальта ($Co_{62}Fe_{24}Ag_{14}$ и $Co_{56}Fe_{24}Ag_{20}$) в пленках наблюдалось формирование дисперсных кристаллитов твердого раствора Ag и фазы FeCo с упорядоченной ОЦК-структурой.

В отличие от тройных сплавов Fe–Co–Ag в пленках бинарных сплавов Fe–Ag наблюдалось формирование только смеси двух твердых растворов на основе компонентов. И хотя средний размер этих структурных составляю-



Рис. 3. Рентгенограмма свеженапыленной пленки Fe₅₁Ag₄₉

щих имел тенденцию к снижению при возрастании концентрации Ag, в частности размер кристаллов α-Fe уменьшался от 200 до 9 nm, а Ag – до 18 nm (рис. 3), степень дисперсности структуры этих пленок была ниже, чем исследованных выше сплавов. Необходимо отметить, что аналогичный фазовый состав (смесь наномасштабных кристаллитов двух твердых растворов) имели пленки Ag–Fe толщиной 0.2 µm, полученные магнетронным распылением [6].

Несколько неожиданный результат был получен при изучении структуры напыленных пленок сплавов Fe–Bi.



Рис. 4. Рентгенограмма свеженапыленной пленки Ві. Стрелками отмечены линии (110), (200) и (210) метастабильной ОЦК-модификации с *a* = 0.380 nm

Рентгенограммы этих пленок содержали преимущественно линии α-Fe и равновесной модификации висмута с ромбоэдрической решеткой, что согласуется с результатами исследований пленок сплавов этой системы, полученных магнетронным распылением [5]. По мере увеличения концентрации Bi до 18 at.% размер кристаллов α-Fe снижался до 6 nm, а на дифракционных картинах пленок появились дополнительные слабые рефлексы, угловое положение которых соответствует ОЦК-фазе с периодом 0.378 ± ± 0.001 nm. Учитывая, что согласно имеющимся в литературе данным [11] при давлении 7.75 GPa в чистом Bi формирование наблюдалось OIIK-

фазы с постоянной решетки a = 0.377 nm, для уточнения фазового состава пленок Fe–Bi была получена пленка чистого Bi толщиной 2.9 µm. Анализ рентгенограммы этой пленки (рис. 4) показал, что, наряду с размытыми линиями ромбоэдрического Bi, она содержит узкие рефлексы ОЦК-фазы с периодом 0.380 nm. Термическая обработка пленки Bi (нагрев до температуры 613 K) приводит к исчезновению линий ОЦК-фазы, что указывает на ее метастабильную природу.

Таким образом, результаты структурных исследований свидетельствуют о высокой эффективности модернизированного метода ИПН для получения материалов с метастабильными структурами даже в сплавах, компоненты которых не смешиваются в жидком состоянии. Известно [2], что в системах с положительной энергией смешения энергетические барьеры для формирования однородных структур достаточно высоки и для их преодоления необходимо, чтобы кинетическая энергия попадающих на подложку атомов превышала высоту этих барьеров. По расчетным оценкам, приведенным в работе [12], значения энергий смешения для сплавов Ag-Ni, Ag-Co, Ag-Fe и Fe-Bi составляют соответственно 52, 63, 94 и 80 kJ/mol. Как показано выше, наблюдается корреляция между этими величинами и минимальными значениями упорядоченных областей (ОКР или размеры нанокристаллов) в напыленных пленках (1.54, 3, 9 и 6 nm соответственно). Установленная корреляция свидетельствует о важной роли термодинамического фактора в процессе формирования неравновесных состояний в напыленных пленках и о необходимости повышения кинетической энергии атомов в методе ИПН для получения более однородных структур.

Термическую устойчивость неравновесных структур оценивали по температурам начала необратимых изменений относительного электросопротивления пленок R/R_0 (R_0 – начальное сопротивление) при нагреве с постоянной скоростью. Как видно из результатов, приведенных на рис. 5, независимо от характера структуры пленок на измеренных зависимостях $R(T)/R_0$ наблюдается единственный спад электросопротивления, обусловленный структурными перестройками. Рентгенографические исследования образцов, охлажденных от температур, соответствующих завершающим стадиям превращения, показали, что их фазовый состав соответствует равновесным диаграммам, т.е. смесям чистых металлов в бинарных системах и Ag + FeCo в системе Fe–Co–Ag с постоянными решеток, практически совпадающими с табличными значениями.

Анализ зависимостей $R(T)/R_0$ свидетельствует, что температуры начала необратимых изменений определяются прежде всего химическим составом сплава и имеют тенденцию к снижению при увеличении концентрации компонента с более низкой температурой плавления. Так, температуры начала распада пересыщенных твердых растворов в пленках Fe₈₈Ag₁₂, Fe₇₇Ag₂₃ и Fe₅₁Ag₄₉ составляют 683, 643 и 583 К соответственно, термическая устойчивость пленок Fe–Co–Ag при увеличении содержания серебра снижается от 700 до 650 К, а в пленках Fe–Bi с ростом концентрации висмута от 5 до 18 at.% – уменьшается от 685 до 505 К. Исследования также показали, что температурные коэффициенты электросопротивления (ТКС) в зависимости от состава и структуры пленок могут быть как положительными, так и отрицательными (рис. 5). Подробный анализ факторов, определяющих термическую устойчивость неравновесных структур в изученных пленках, выходит за рамки настоящей работы. Тем не менее следует отметить, что все процессы



Рис. 5. Изменение относительного электросопротивления $R(T)/R_0$ свеженапыленных пленок при нагреве со скоростью 18 K/min: $I - \text{Co}_{65}\text{Fe}_{28}\text{Ag}_7$; $2 - \text{Fe}_{82}\text{Bi}_{18}$; $3 - \text{Fe}_{77}\text{Ag}_{23}$; $4 - \text{Ni}_{64}\text{Ag}_{36}$

характеризуются распада низкими значениями энергии активации. В частности, значения этого параметра, определенные по известному методу Киссинджера [13] (сдвигу температуры начала превращений при изменении скорости нагрева), для сплавов Fe₅₁Ag₄₉, Fe₈₂Bi₁₈ и Ni₇₉Ag₈₁ составляют 4160, 4820 и 1820 К соответственно, что примерно на порядок ниже, чем для процессов распада неравновесных структур в сплавах, полученных закалкой из жидкого состояния. Следует отметить, что отмеченная особенность является характерной для пленок, полученных закалкой из паровой фазы [8], и, по всей видимости,



Рис. 6. Концентрационные зависимости поверхностного сопротивления R_S (-•-) и ТКС (- \circ -) свеженапыленных пленок Ni-Ag

обусловлена повышенным высоким вкладом поверхностной диффузии.

Как видно из рис. 5, при нагреве пленки $Ni_{64}Ag_{36}$ с аморфной структурой ее электросопротивление практически не меняется до начала кристаллизации (кривая 4). С учетом того, что сплавы с низким ТКС представляют большой практический интерес, для пленок этой системы были проведены измерения поверхностного электросопротивления R_S и его температурной зависимости. Как видно из рис. 6, обе эти характеристики в зависимости от состава меняются немонотонным

образом, что свидетельствует о существенной роли структурного состояния. В частности, формирование аморфной фазы в пленках приводит к заметному возрастанию величины R_S (до ~ 6 Ohm/sq) и резкому снижению ТКС (до $3 \cdot 10^{-6}$ K⁻¹).

Ввиду того, что все исследованные в работе пленки содержали атомы ферромагнитных компонентов, представлялось интересным оценить их магнитные характеристики, в частности намагниченность насыщения и коэрцитивную силу H_c , которая является структурно-зависящей величиной. Измерения, результаты которых приведены в таблице, показали, что напыленные пленки обладают относительно высокой коэрцитивной силой, а использованное в измерениях поле 1 Т оказалось недостаточным для достижения состояния насыщения в некоторых образцах. Тем не менее из полученных результатов следует, что увеличение концентрации диамагнитного компонента в сплаве приводит к уменьшению намагниченности, а отжиг (выдержка 5 min при температурах завершения распада) – к возрастанию коэрцитивной силы (до 152 kA/m в пленке Fe₇₇Ag₂₃). Характерной для всех пленок особенностью является существенная магнитная анизотропия (различие значений Н_c, измеренных при различной ориентации относительно приложенного поля), уровень которой выше в термообработанных пленках (таблица). Наиболее вероятная причина этого заключается в преимущественной ориентации формирующихся при закалке нанокристаллов, которая усиливается в процессе их роста [6]. Из результатов, приведенных на рис. 6 и в таблице, также следует, что вариации состава и режимов термообработки приводят к существенному изменению электрических и магнитных свойств напыленных пленок систем с высокой положительной энергией смешения, что важно с точки зрения перспективы их практического применения.

Физика и техника высоких давлений 2009, том 19, № 2

Таблица

		1	1	1	r	
Состав	Состояние	Взаимное положе-	H_c ,	B_r , arb.	B_{1T} , arb.	<i>d</i> , µm
	ооразца	ние поля и пленки	KA/m	units	units	-
Fe	ТО		0.4	8.04	15*	0.4
Fe90Bi10	Исходное		0.39	4.4	14.3*	
	ТО		4.1	7	13.5*	0.27
	Исходное		8.9	2.2	10.2	
	ТО		12.9	1.4	7.3	
Fe ₈₂ Bi ₁₈	Исходное		2.5	8.7	4.0*	0.54
	ТО		10.2	4.9	7.5*	
Co ₆₅ Fe ₂₈ Ag ₇	Исходное		1.5	1.0	14.1*	0.48
	то		2.2	2.1	2.3*	
	10	\bot	18.3	0.5	1.3	
C0 ₆₂ Fe ₂₄ Ag ₁₄	Исходное		4.2	2.4	10.0*	0.54
	ТО		12.1	9.2	11.3*	
Co ₅₆ Fe ₂₄ Ag ₂₀	Исходное		0.6	4.5	6.5*	0.66
	ТО		22	1.6	2.1*	
		\bot	81.2	0.5	3.1	
Fe ₇₇ Ag ₂₃	Исходное	_	1.6	3.5	12*	0.26
	ТО		11.9	10.5		
		\perp	152	1.5	3.7	
Fe ₅₁ Ag ₄₉	Исходное		0.6	0.6	7*	
	ТО		22	4.0		
			0.5	0.6	1.2	

Результаты анализа кривых размагничивания пленок Fe-Bi, Fe-Ag и Fe-Co-Ag

Примечание. Исходное состояние – свеженапыленные образцы; ТО – термообработанные образцы; **||**, **⊥** – соответственно параллельное и перпендикулярное положения поля и пленки; ^{*} – индукция насыщения.

Выводы

Показано, что в результате закалки из парообразного состояния методом ионно-плазменного напыления систем Ni–Ag, Fe–Co–Ag, Fe–Bi и Fe–Ag, характеризующихся несмешиваемостью компонентов в жидком состоянии, образуются аморфные и нанокристаллические структуры, максимальная степень однородности которых коррелирует с величиной энергии смешения компонентов. В частности, по мере убывания энергии смешения от 94 до 52 kJ/mol в ряду систем Fe–Bi, Ag–Fe, Ag–Co и Ag–Ni минимальный размер наномасштабных кристаллитов снижается от 9 до 3 nm (в системе Ag–Fe–Co), а в сплавах Ag–Ni формируется аморфная фаза с размерами OKP 1.54 nm.

Впервые установлено, что в пленках Ві и сплавов Fe–Bi, полученных методом ИПН, формируется метастабильная ОЦК-модификация, аналогичная фазе, образующейся в чистом висмуте при давлении 7.75 GPa.

Переход метастабильных структур в равновесное состояние осуществляется в одну стадию, а температуры начала распада метастабильных структур в исследованных пленках при нагреве со скоростью 18 K/min, лежащие в пределах 700–505 K, в каждой системе сплавов возрастают по мере повышения концентрации более тугоплавкого компонента.

Показано, что электрические и гистерезисные магнитные свойства исследованных пленок меняются в широких пределах в зависимости от состава и структурного состояния. Установлены составы и условия получения пленок с низкими (~ 10^{-5} K⁻¹) значениями температурного коэффициента сопротивления и высокой (≥ 150 kA/m) коэрцитивной силой, перспективные для использования соответственно в качестве тонкопленочных прецизионных резисторов и носителей информации.

- 1. *В.Ф. Башев*, ФТВД **8**, № 1, 13 (1998).
- 2. E. Ma, Prog. Mater. Sci. 50, 413 (2005).
- 3. G. Cheng, H. Sang, G. Ni, H. Chen, Y. Du, X. Gong, Nanostructured materials 10, 1153 (1998).
- 4. J.H. He, H.W. Sheng, P.J. Schilling, C.-L. Chien, E. Ma, Phys. Rev. Lett. 86, 2826 (2001).
- 5. J.-H. Hsu, J.T. Lee, C.-R. Chang, M.T. Lin, J. Magn. Magn. Mater. 226–230, 502 (2001).
- 6. H. Wan, A. Tsoukatos, G.C. Hadjipanayis, Z.G. Li, J. Liu, Phys. Rev. B49, 1524 (1994).
- 7. В.Ф. Башев, Ф.Ф. Доценко, И.С. Мирошниченко, В.М. Пасальский, ФММ № 2, 60 (1992).
- 8. Быстрозакаленные металлы, Б. Кантор (ред.), Металлургия, Москва (1983).
- 9. *T.B. Massalski*, Binary Alloy Phase Diagrams, ASM International, Materials Park, Ohio (1993).
- 10. Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Расторгуев, Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия, Металлургия, Москва (1982).
- 11. Свойства элементов. Справочник, Металлургия, Москва (1976).
- 12. A.R. Miedema, P.F. de Chatel, F.R de Boer, Physica B100, 1 (1980).
- 13. H.E. Kissinger, J. Research NBS 57, 217 (1956).

С.І. Рябцев

ОСОБЛИВОСТІ ФАЗОУТВОРЕННЯ І ВЛАСТИВОСТІ НЕРІВНОВАЖНО ЗАКРИСТАЛІЗОВАНИХ СПЛАВІВ З ВИСОКОЮ ПОЗИТИВНОЮ ЕНЕРГІЄЮ ЗМІШЕННЯ

Методом модернізованого іонно-плазмового напилення в плівках сплавів Fe–Ag, Fe–Bi, Fe–Co–Ag і Ni–Ag, компоненти яких не змішуються в рідкому стані, отримано метастабільні стани, включаючи аморфну і нанокристалічну фази. Визначено періоди кристалічних решіток і розміри кристалітів нерівноважних фаз, встановле-

но температури їх розпаду при нагріві з постійною швидкістю. Зміряно електричні і гістерезисні магнітні властивості плівок в напиленому і термообробленому станах, і обговорено отримані результати.

S.I. Ryabtsev

PHASE FORMATION PECULIARITIES AND PROPERTIES OF NONEQUILIBRIUM SOLIDIFICATED ALLOYS WITH HIGH POSITIVE ENERGY OF MIXING

The Fe–Ag, Fe–Bi, Fe–Co–Ag and Ni–Ag films were produced by modernized method of ion-plasma sputtering. The metastable states including amorphous and nanocrystalline phases were obtained in the wide concentration intervals of alloys. The lattice parameters and sizes of crystals of metastable phases as well as temperatures of their decomposition at constant rate heating were determined. The electrical and hysteresis magnetic characteristics of as-deposited and heat treated films were measured. The explanation of obtained results was offered.

Fig. 1. Compositional dependence of the lattice parameter of as-deposited Ni–Ag films and intervals of existence of the metastable phases (*a*) and X-ray diffraction pattern of the as-deposited Ni₆₄Ag₃₆ film (δ)

Fig. 2. Structure of the as-deposited $Co_{65}Fe_{28}Ag_7$ films (×28000) (*a*) and the associated diffraction pattern (δ)

Fig. 3. X-ray diffraction pattern of the as-deposited Fe₅₁Ag₄₉ film

Fig. 4. X-ray diffraction pattern of the as-deposited Bi film. The arrows mark the diffraction peaks (110), (200) and (210) of the bcc metastable modification with a = 0.380 nm

Fig. 5. Changes of electrical resistance ratio $R(T)/R_0$ as a function of temperature for the as-deposited films heated at a rate of 18 K/min: $I - \text{Co}_{65}\text{Fe}_{28}\text{Ag}_7$; $2 - \text{Fe}_{82}\text{Bi}_{18}$; $3 - \text{Fe}_{77}\text{Ag}_{23}$; $4 - \text{Ni}_{64}\text{Ag}_{36}$

Fig. 6. Compositional dependences of the surface resistance R_S (-•-) and temperature coefficient of resistance (- \circ -) for the as-deposited Ni–Ag films