

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

С.И. Рябцев, О.Е. Белецкая, В.Ф. Башев, Ф.Ф. Доценко, Г.А. Сергеев

МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ СОСТОЯНИЯ В СПЛАВАХ Co–C, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ИОННО-ПЛАЗМЕННОГО НАПЫЛЕНИЯ

Днепропетровский национальный университет
просп. Гагарина, 72, г. Днепропетровск, 49050, Украина
E-mail: physmet@ff.dsu.dp.ua

Статья поступила в редакцию 12 января 2007 года

Модернизированным методом ионно-плазменного напыления в пленках системы кобальт–углерод в широких концентрационных интервалах получены метастабильные состояния, включая аморфную и микрокристаллическую фазы. Определены периоды кристаллических решеток метастабильных фаз, установлена последовательность формирования и распада промежуточных фаз при переходе сплавов в равновесное состояние. Измерены магнитные характеристики напыленных сплавов в исходных и термообработанных состояниях, дано объяснение полученным результатам.

Введение

Фиксирование новых метастабильных состояний: сильнопересыщенных твердых растворов (СПТР), метастабильных кристаллических, микрокристаллических и аморфных фаз в высокоуглеродистых системах переходный металл–углерод (ПМ–С) вызывает значительный интерес, связанный с возможностью практического использования таких материалов в пленочной технологии и в микроэлектронике. Это обусловлено наличием ряда улучшенных физических характеристик за счет возникновения в структуре быстроохлажденных сплавов ряда промежуточных метастабильных карбидов [1–3].

В промышленных условиях при получении отливок из сплавов ПМ–С вместо стабильной углеродной фазы часто формируются метастабильные карбиды Fe_3C , Co_3C , Ni_3C . Это связано с тем, что для кристаллизации последних нужно незначительное переохлаждение расплава по отношению к линии эвтектической горизонтали равновесной диаграммы состояния [4], поэтому в результате незначительного отличия в составах карбидов и исходного расплава кинетически более выгодной становится кристаллизация перечисленных карбидов.

Цель данной работы состояла в изучении особенностей формирования и термической устойчивости аморфных и микрокристаллических фаз в высокоуглеродистых пленках системы Co–C, а также в исследовании некоторых

физических свойств: относительного поверхностного электросопротивления и магнитных характеристик.

Методика эксперимента

В качестве эффективного метода высокоскоростного охлаждения материалов при закалке из парообразного состояния (ЗПС) использовался модернизированный метод трехэлектродного ионно-плазменного распыления наборных мишеней на установке УРМ-3.279.014 [5]. Наборные мишени представляли собой отдельные параллелепипеды чистых элементов (кобальта и углерода) размером $20 \times 20 \times 5$ mm, разделенных между собой барьерными ячейками с функцией электростатических линз, позволявших в 5–7 раз увеличивать скорость распыленных с мишени атомов (ионов) элементов перед соударением с диэлектрической подложкой из ситалла, на которую проводилось осаждение. Скорость охлаждения осаждаемых атомов из парообразной фазы по теоретическим оценкам составляет $10^{13} - 10^{14}$ K/s [6], что на 7–8 порядков превышает максимальные скорости охлаждения, которые реализуются при закалке из жидкого состояния (ЗЖС). В процессе ЗПС для рентгеноструктурных исследований фазового состава полученных образцов одновременно и в идентичных условиях проводилось также напыление на свежий скол монокристалла поваренной соли.

Напыленные пленки (толщиной 8–10 nm) после растворения соли использовались для последующего изучения методом электронной микроскопии на просвет в микроскопе УЭМВ-100К. Фазовый состав полученных пленок исследовали с помощью рентгеноструктурного анализа (РСА) на установке УРС-2.0 в фильтрованном кобальтовом K_{α} -излучении. По политермам относительного электросопротивления пленок толщиной ≈ 45 nm судили о термической устойчивости и особенностях распада возникших неравновесных состояний. Политермы строили на основе данных 4-зондового метода в процессе непрерывного нагрева и охлаждения пленок со скоростью 10 K/min в вакууме (10^{-2} Pa). Измерения коэрцитивной силы H_c пленок проводили на вибрационном магнитометре в максимальном намагничивающем поле 1 Т, приложенном параллельно поверхности пленки. Для оценки составов получаемых пленок использовали специальную методику [8], учитывавшую зависимость между относительной площадью распыления, которую занимает элемент, и его содержанием в осажденной пленке. Данная методика позволяла определять состав пленок с точностью до ± 2 at.% С. Исследованию подвергали пленки сплавов Со–С, содержащих 5, 11, 18, 26, 52 at.% С.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Анализ данных РСА напыленных пленок Со–С (результаты которого приведены в табл. 1 и схематически представлены на рис. 1,б) показывает, что в процессе ЗПС формируются структурные состояния, существенно отличные от описываемых равновесной диаграммой состояния (рис. 1,а). Как

Таблица 1

Фазовый состав закаленных из пара исходных пленок Co–C

Состав, at.% C	Фазовый состав исходных пленок
5	СПТР ($a = 0.3570 \text{ nm}$)
11	СПТР ($a = 0.3581 \text{ nm}$) + Co_3C
18	НКФ ($L = 12 \text{ nm}$)
26	РАФ ($L = 3.5 \text{ nm}$)
52	Co_2C ($a = 0.2864 \text{ nm}$; $b = 0.4509 \text{ nm}$; $c = 0.4395 \text{ nm}$) + свободный углерод

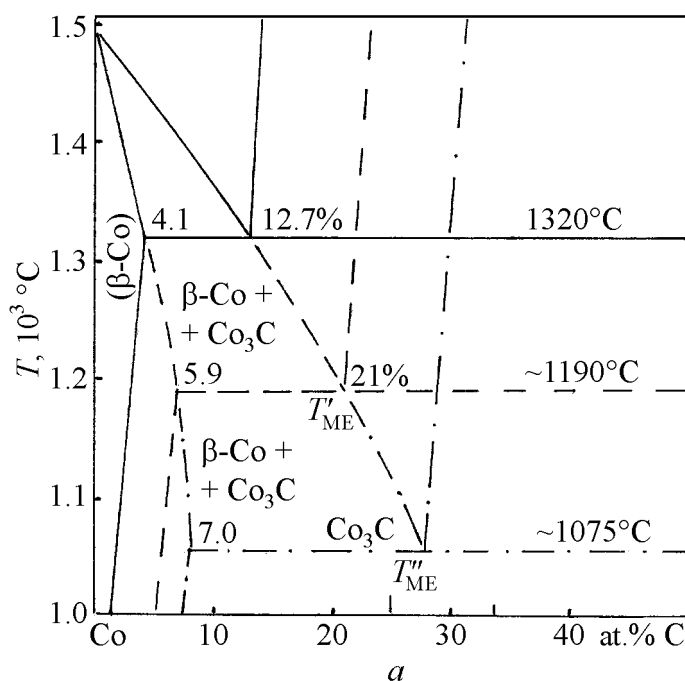
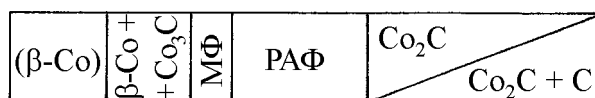


Рис. 1. Диаграммы состояния сплавов Co–C (*a*: сплошные линии – стабильное равновесие, пунктирные и штрихпунктирные – метастабильное равновесие соответственно после ЗЖС и ЗПС) и обнаружения метастабильных фаз после ЗПС (*б*)



б

отмечалось выше, сплавы системы Co–C склонны к формированию неравновесных состояний (в частности, метастабильных карбидов) при ускоренном охлаждении расплава. С учетом этого представлялось интересным сопоставить результаты исследования с данными по фазовому составу и структуре тонких фольг, полученных ЗЖС [7]. Как показано в работе [7], при охлаждении расплава со скоростями $5 \cdot 10^6 \text{ K/s}$ в сплавах Co–C с содержанием углерода более 6 at.%, наряду с СПТР на основе высокотемпературной модификации ГЦК-решетки $\beta\text{-Co}$, фиксируется метастабильный карбид Co_3C с ромбической решеткой ($a = 0.4491 \text{ nm}$; $b = 0.5144 \text{ nm}$; $c = 0.6716 \text{ nm}$). По оценкам авторов [7], предельная концентрация углерода в решетке $\beta\text{-Co}$ в сплавах, полученных ЗЖС, составляет 5.9 at.% (в условиях равновесия эта концентрация при эвтектической температуре не превышает 4.1 at.%).

Образование СПТР является одним из наиболее изученных эффектов кристаллизации расплавов с высокими скоростями охлаждения, для полуколичественной интерпретации которого успешно применяется концепция метастабильных диаграмм состояния [4]. В рамках этой концепции изменение насыщенности твердых растворов и смещение эвтектической точки с увеличением скорости охлаждения расплава (и соответственно повышения переохлаждения) могут быть описаны линейными экстраполяциями линий ликвидус и солидус в метастабильную переохлажденную область (рис. 1,а). С учетом приведенного выше значения концентрации СПТР в фольгах, полученных ЗЖС, штриховыми линиями на рис. 1,а показана метастабильная диаграмма, соответствующая скоростям охлаждения $\sim 10^7$ K/s. Как следует из этой диаграммы, снижение температуры метастабильной эвтектики (β -Co + Co₃C) при максимальных скоростях охлаждения, достигаемых в методе ЗЖС, составляет ~ 130 К, состав эвтектики смещается до концентрации 21 at.% C, а предельная насыщенность твердого раствора, как и в работе [7], достигает 5.9 at.% C. Период решетки твердого раствора при этом равен 0.3575 nm.

Анализ концентрационной зависимости постоянной решетки твердого раствора углерода в ГЦК-решетке β -кобальта, проведенный по данным [7] и результатам настоящей работы, позволил получить выражение $a = 0.3544 + 0.000515x$ nm (x – at.% C). В соответствии с этим соотношением, содержание углерода в твердом растворе β -Co в напыленной пленке с 11 at.% C (табл. 1) составляет ~ 7.1 at.%. В рамках концепции метастабильных диаграмм состояния это означает, что кристаллизация при ЗПС должна происходить при существенно более высоком (~ 240 К) переохлаждении, при котором концентрация метастабильной эвтектики сдвигается к концентрации ~ 28 at.% C (штрихпунктирные линии на рис. 1,а).

Необходимо отметить, что, несмотря на достаточно приближенный характер построенной диаграммы метастабильного равновесия, она может быть использована в качестве основы для интерпретации неравновесных состояний, полученных в напыленных пленках. Действительно, как следует из данных, приведенных в табл. 1, и результатов электронно-микроскопических исследований (рис. 2), по мере приближения состава сплава к составу метастабильной эвтектики структура существенно измельчается до практически «бесструктурного» состояния (рис. 2,в). Оценки размеров областей когерентного рассеяния L в структуре пленок с 18 и 26 at.% углерода, сделанные по формуле Селякова–Шерера, дали значения соответственно 12 и 3.5 nm (табл. 1). Первое из этих значений характерно для нанокристаллических фаз (НКФ), получаемых в условиях существенного подавления роста кристаллов в процессе затвердевания пленки. Дифракционная картина пленки Co–26 at.% C (рис. 3), на которой четко видны два размытых диффузных максимума, имеет вид, типичный для аморфного состояния. Размеры областей когерентного рассеяния в этой структуре достаточно малы (3.5 nm), но, тем не менее, почти в два раза выше, чем в стеклах металл–металлоид [4]. Ввиду того,

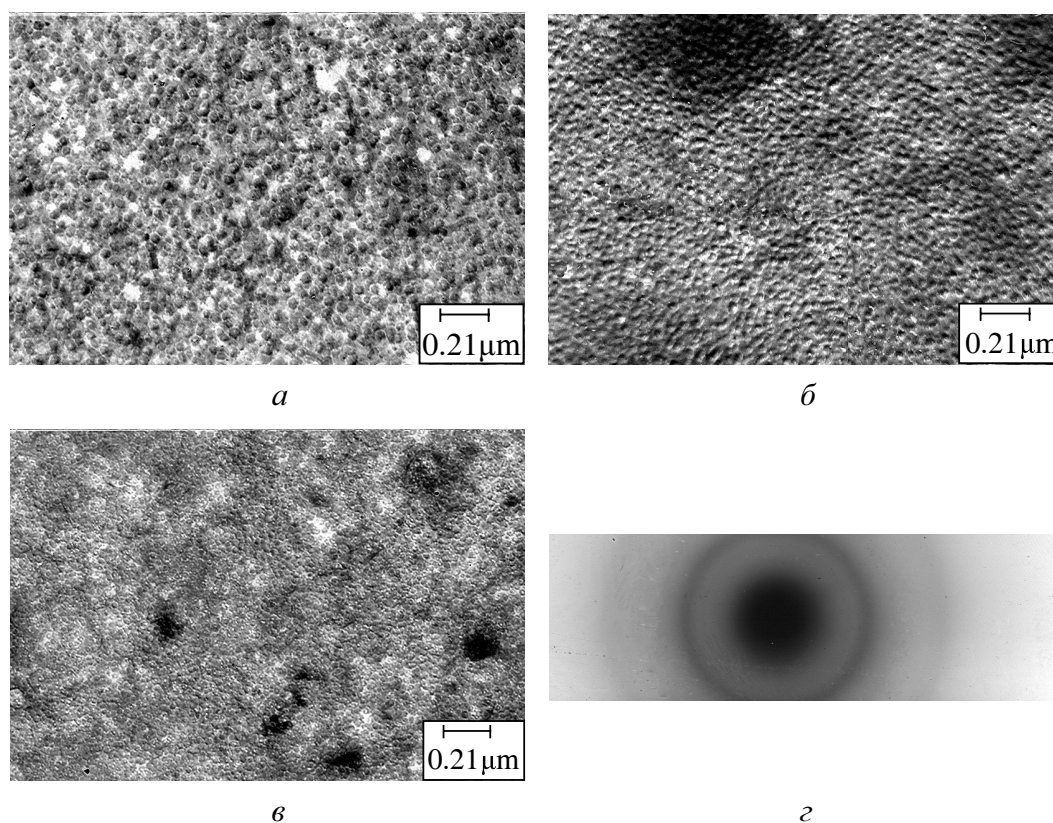


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки (а–в) и электронограмма (г) свеженанесенных пленок Co–C: а – 5 at.% C; б – 18; в, г – 26

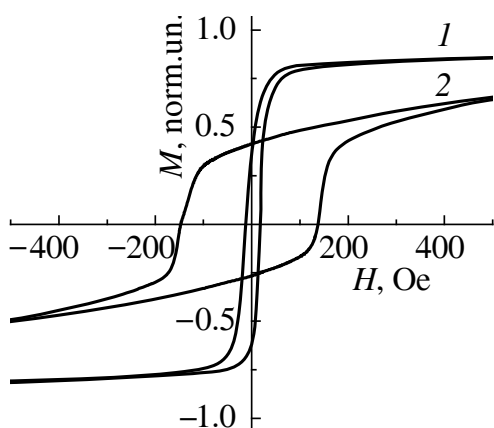


Рис. 3. Типичные кривые намагничивания свеженанесенных пленок: 1 – чистого кобальта; 2 – рентгеноаморфного сплава Co–26 at.% C

что полученные в работе данные структурных исследований не позволяют однозначно судить о природе неупорядоченной фазы, которая формируется в напыленной пленке с 26 at.% C, для ее обозначения был использован термин «рентгеноаморфная фаза» (РАФ) [4].

Формирование структур без дальнего кристаллического порядка в сплавах Co–C при ЗПС хорошо согласуется с наиболее известным критерием «глубокой эвтектики», который характеризует склонность расплавов к аморфизации [4]. Согласно этому критерию, чем ближе температура начала кристаллизации расплава (в данном случае – метастабильной эвтектики T''_{ME} (см. рис. 1,а)) к температуре стеклования, которая является

плавной функцией состава, тем легче подавить процессы кристаллизации.

В сплаве с концентрацией углерода выше 33 at.% (52 at.% C) вместо формирования карбида Co_3C кинетически более выгодной становится

кристаллизация другого метастабильного карбида – Co_2C с ромбической решеткой ($a = 0.2864 \text{ nm}$; $b = 0.4509 \text{ nm}$; $c = 0.4395 \text{ nm}$) и избыточного углерода. Следует отметить, что периоды решетки карбида Co_2C , полученного методом ЗПС, несколько отличаются от периодов решетки этого же карбида, полученного в процессе карбюризации кобальта в атмосфере углерода ($a = 0.2897 \text{ nm}$; $b = 0.4436 \text{ nm}$; $c = 0.4364 \text{ nm}$) [9]. Этот факт, вероятнее всего, свидетельствует об образовании в условиях сверхнеравновесного затвердевания твердого раствора вычитания ($\text{Co}_{2-x}\text{C}_x$), причем некоторая часть углерода присутствует в структуре пленок в свободном виде (табл. 1).

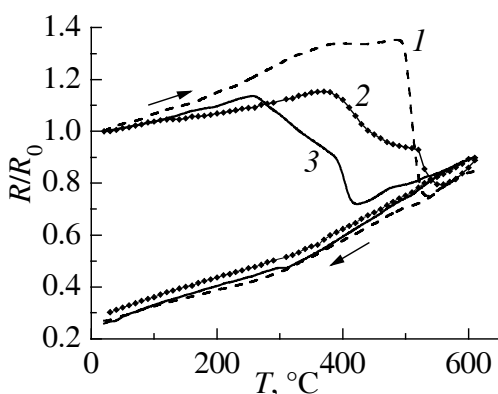
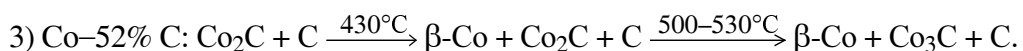
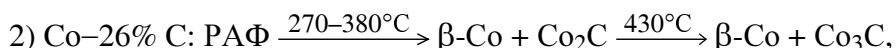
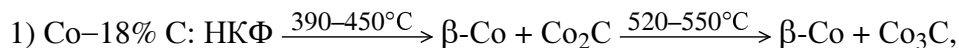


Рис. 4. Изменения относительного электросопротивления напыленных пленок кобальт–углерод при нагреве и последующем охлаждении со скоростью 10 K/min: 1 – 52 at.% C; 2 – 18; 3 – 26

Термическую устойчивость и уровень метастабильности возникающих при ЗПС состояний в настоящей работе оценивали по политермам электросопротивления (рис. 4) с помощью температур начала превращений и отношения $(R_0 - R_t)/R_0$, где R_0 и R_t – соответственно сопротивление пленки до и после отжига. Оказалось, что наибольшей температурной устойчивостью структуры ($\sim 450^\circ\text{C}$) обладают пленки Co–C с содержанием углерода около 50 at.%, а наименьшей (270°C) – аморфные пленки Co–26 at.% C. Однако уровень метастабильности образующихся при напылении структур в

пленках с различным содержанием углерода является очень высоким и составляет 0.7–0.8 от величины исходного начального сопротивления. Анализ политерм электросопротивления также показал, что пленки со структурами без дальнего порядка обладают достаточно низким $((3-5) \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1})$ положительным температурным коэффициентом сопротивления (ТКС). Отметим также, что, как видно из рис. 2, переход в состояние с пониженной свободной энергией всех неравновесных структур, формирующихся в напыленных пленках сплавов Co–C, происходит в два этапа.

Сопоставление результатов РСА структуры пленок, нагретых до разных температур, с политермами электросопротивления показало, что в зависимости от состава пленок последовательность фазовых превращений имеет такой вид:



Примечательно, что на первой стадии распада структуры пленок с 18 и 26 at.% C формируется смесь СПТР на основе $\beta\text{-Co}$ и метастабильного карби-

да Co_2C , превращающегося при более высоких температурах во всех пленках в карбид Co_3C . Из известного правила ступеней Оствальда, согласно которому на каждой стадии распада формируются более равновесные структуры, и приведенной схемы следует, что степень метастабильности карбида Co_3C ниже, чем Co_2C . Дополнительным аргументом, подтверждающим относительно высокую устойчивость метастабильного карбида Co_3C , служит тот факт, что он сохраняется в структуре всех пленок при нагреве до температуры 600°C .

С другой стороны, формирование на начальной стадии распада НКФ и РАФ дисперсных выделений фаз с решеткой $\beta\text{-Co}$ и Co_2C дает основания предположить, что основу этих структур составляют кластеры с ближним порядком, характерным для образующихся фаз. Это обстоятельство, а также качественное соответствие фазового состава напыленных пленок диаграмме метастабильного равновесия (см. рис. 1) указывают на то, что процесс конденсации паровой фазы в методе ЗПС проходит, как утверждается в работе [11], через кратковременную стадию образования практически двумерной жидкой пленки с последующей ее кристаллизацией, т.е. по механизму пар–жидкость–твердая фаза (П–Ж–Т). Основанием для такого утверждения послужил экспериментально установленный авторами факт формирования в процессе ЗПС в пленках эквивалентных составов NiAl и CoAl упорядоченных фаз со структурой типа CsCl , которые в равновесных условиях кристаллизуются непосредственно из расплава.

Следует отметить, что метастабильные карбиды Co_3C и Co_2C с ромбическими решетками ранее были синтезированы в условиях высоких внешних давлений [9], причем, по данным авторов работы [10], карбид кобальта Co_3C становится стабильным, например, уже при давлении 20 МПа. Эти результаты с учетом установленного в экспериментах по ЗЖС аналогичного характера влияния температуры (переохлаждения) и давления как термодинамических параметров на процесс кристаллизации [4] также согласуются с предположением о формировании пленок в описанных выше условиях эксперимента по механизму П–Ж–Т.

Формирование метастабильных структурных состояний и их последующий отжиг существенным образом сказываются на магнитных свойствах пленок. Прежде всего следует отметить, что коэрцитивная сила H_c пленок с нанокристаллической и аморфной структурами в свеженапыленном состоянии (табл. 2) существенно выше, чем высокоуглеродистых напыленных кристаллических пленок Fe-C ($H_c = 5\text{--}10$ Ое [12]). Низкотемпературный отжиг, в результате которого происходит частичный распад неупорядоченных структур и формируются дисперсные кристаллиты СПТР на основе $\beta\text{-Co}$ и карбида Co_2C , приводит к незначительному снижению коэрцитивной силы (табл. 2). По всей видимости, высокие значения коэрцитивной силы в пленках с частично кристаллической структурой обусловлены эффективным тормозящим влиянием окружающей аморфной матрицы на процессы перемагничивания наноразмерных частиц ферромагнитного кобальта. В процессе отжига при температуре 823 К в пленках с содержанием 18 и 26 at.% С

формируется смесь кристаллов карбида Co_3C и практически равновесного твердого раствора, что приводит к существенному снижению H_c (табл. 2).

Таблица 2

Зависимость коэрцитивной силы пленок Co–C от состава и режимов термообработки

Состав сплава	Коэрцитивная сила, Oe		
	в исходном состоянии	после термообработки (5 min), K	
		473	823
Co–18 at.% C	95	85	20
Co–26 at.% C	150	140	40
Co–52 at.% C	< 5	< 5	205

В то же время коэрцитивная сила пленки Co–52 at.% C со структурой смеси метастабильного карбида Co_2C и свободного углерода существенно меньше (≤ 5 Oe), что свидетельствует о сравнительно низкой магнитной жесткости данного карбида. Однако распад этой структуры на более равновесную смесь $\beta\text{-Co} + \text{Co}_3\text{C} +$ свободный дисперсный углерод в процессе отжига при 823 K приводит к резкому повышению H_c до 205 Oe (табл. 2), что открывает перспективы использования высокоуглеродистых сплавов Co–C в качестве магнито жестких пленочных материалов.

Известно, что коэрцитивная сила ферромагнитных материалов существенно зависит от их структуры. Сопоставление данных, приведенных в табл. 2, и результатов структурных исследований позволяет предположить, что уровень магнито жестких характеристик термообработанных пленок Co–C обусловлен такими основными факторами: 1) значительным (за счет внедрения атомов углерода) увеличением периодов решетки $\beta\text{-Co}$, на базе которого, вероятно, сформирован ближний порядок в рентгеноаморфной и микрокристаллической фазах, а также связанной с этим деформацией ГЦК-решетки; 2) торможением процесса перемагничивания доменных стенок ферромагнитного β -кобальта окружающими его сплошными диамагнитными прослойками из ультрадисперсного углерода, которые в специальной литературе иногда называют «углеродной шубой» [2], что особенно заметно проявляется в отожженных пленках с высоким содержанием углерода.

К недостаткам петель гистерезиса исходных магнито жестких пленок Co–C (рис. 4) следует отнести сравнительно низкую их прямоуглольность (отношение M_r/M_{\max} на уровне ~ 0.8), несколько повышающуюся после низкотемпературной термообработки, а также незначительную асимметрию, для объяснения которой требуются дальнейшие исследования.

Выводы

Установлено, что закалка из паровой фазы сплавов Co–C в широком диапазоне концентраций приводит к формированию неравновесных состояний:

сильнопересыщенных твердых растворов углерода в β -Co, метастабильных карбидов Co_3C и Co_2C и фаз без дальнего кристаллического порядка, причем закономерности процесса структурообразования качественно описываются с помощью диаграммы метастабильного равновесия. В процессе распада неравновесных структур в условиях нагрева с постоянной скоростью, который происходит в несколько стадий, наблюдается стабилизация высокотемпературной модификации β -Co. В зависимости от состава и режима термообработки коэрцитивная сила напыленных пленок меняется в достаточно широких пределах – от 5 до 205 Ое. По уровню электрических и магнитных свойств полученные в работе пленки перспективны для использования в устройствах микроэлектроники в качестве высокоомных пленочных резисторов с низким ТКС, а также носителей магнитной памяти для продольной записи в виде магнито жестких материалов со слабой связью между ферромагнитными частицами ГЦК-Co.

1. Г.И. Фролов, В.С. Жигалов, Л.И. Квеглис, С.М. Жарков, О.А. Баюков, Ю.В. Вершинин, А.Л. Басько, ФММ **88**, № 2, 85 (1999).
2. В.С. Жигалов, О.А. Баюков, Р.С. Исхаков, Г.И. Фролов, ФММ **93**, № 3, 105 (2002).
3. X. Nie, J.C. Jiang, L.D. Tung, L. Spinu, E.L. Meletis, Thin Solid Films **415**, 211 (2002).
4. И.С. Мирошниченко, Закалка из жидкого состояния, Металлургия, Москва (1982).
5. В.Ф. Башев, Ф.Ф. Доценко, И.С. Мирошниченко, В.И. Лозяной, Устройство для получения аморфного сплава, А. с. № 1817484 СССР, Оpubл. 01.09.93, Бюл. № 19.
6. У.А. Грант, А. Али, Л.Т. Чаддертон, П.Дж. Грунди, Е. Джонсон, в кн.: Быстро-закаленные металлы, Б. Кантор (ред.), Металлургия, Москва (1983), с. 52–57.
7. R.C. Ruhl, M. Cohen, Scr. Metall. **1**, 73 (1967).
8. V.F. Bashev, F.F. Dotsenko, I.S. Miroshnichenko, V.M. Pasal'skii, The Physics of Metals and Metallography **73**, № 2, 152 (1992).
9. А.А. Вертман, В.К. Григорович, А.А. Недумов, А.М. Самарин, ДАН СССР **162**, 1304 (1965).
10. Е.Ю. Тонков, Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении, Наука, Москва (1979).
11. В.Ф. Башев, И.С. Мирошниченко, Ф.Ф. Доценко, Изв. АН СССР. Металлы № 6, 55 (1989).
12. В.Ф. Башев, В.И. Большаков, О.Е. Белецкая, Г.П. Брехаря, Ф.Ф. Доценко, А.И. Кушнерев, в сб.: Строительство. Материаловедение, Днепропетровск (2004), вып. 2, с. 20.

S.I. Ryabtsev, O.E. Beletskaya, V.F. Bashev, F.F. Dotsenko, G.A. Sergeev

METASTABLE STATES IN Co–C ALLOYS OBTAINED BY THE METHOD OF ION-PLASMA SPUTTERING

The Co–C films were produced by modernized method of ion-plasma sputtering. The metastable states including amorphous and microcrystalline phases were obtained in the

wide concentration intervals of Co-C alloys. The lattice parameters of metastable phases were determined, the sequence of formation and decomposition of intermediate phases during transition of alloys to equilibrium state was established. The magnetic characteristics of as-deposited and heat-treated alloys were measured. The explanation of obtained results was offered.

Fig. 1. Phase diagrams of Co-C alloys (*a*: solid lines – stable equilibrium, dotted lines and dash-dots – metastable equilibrium after the quenching from liquid and metastable equilibrium after the quenching from vapor, respectively) and metastable phases formed after the quenching from vapor (*b*)

Fig. 2. Electron micrographs (*a-e*) and electronogram (*z*) of as-deposited Co-C films: *a* – 5 at.% C; *b* – 18; *e*, *z* – 26

Fig. 3. Typical magnetization curves of as-deposited films: 1 – pure cobalt; 2 – roentgen-amorphous Co-26 at.% C alloy

Fig. 4. Changes of the relative electrical resistance during heating the sputtered Co-C films followed by cooling at a rate of 10 K/min: 1 – 52 at.% C; 2 – 18; 3 – 26