

АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича

На правах рукопису

САМОЙЛЕНКО Зінаїда Андріївна

МЕЗОСКОПІЧНЕ ГРУПУВАННЯ АТОМІВ
В КОНДЕНСОВАНОМУ СЕРЕДОВИЩІ

Спеціальність-01.04.07 - фізика твердого тіла

Автореферат дисертації на здобуття ученого ступеня
доктора фізико-математичних наук

Київ - 1993 р.

1102010
Дисертацією є рукопис
Робота виконана в Донецькому фізико-технічному
інституті АН України

Офіційні опоненти:

чл. - корр. АН України,
докт. фіз. - мат. наук Ю. В. Мільман
докт. фіз. - мат. наук К. В. Чуїстов
докт. фіз. - мат. наук В. П. Пащенко

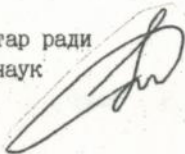
Провідна організація:

Інститут металургії ім. А. А. Байкова РАН

Захист дисертації відбудеться *23 листопада* 1993 р.
о 14 годині на засіданні спеціалізованої ради
Д. 016. 23. 01 в Інституті проблем матеріалознавства
АН України (252680, м. Київ, ГСП, вул. Крижанівського, 3)
З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці ІПМ
АН України

Автореферат розісланий *22 листопада* 1993 р.

Вчений секретар ради
канд. техн. наук



Ю. Б. Падерно

ЛНБ України ім. В. Стефаніка
00814003 (G)

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. На даний час увагу вчених привертають нові матеріали, що мають незвичні фізичні властивості, якими є, наприклад, аморфні матеріали металевих та надпровідних сплавів.

Металеві аморфні сплави дають дослідникам унікальну можливість для вивчення розупорядкованого стану середовища, яке має металеві властивості аж до найнижчих температур. Разом з тим деякі незвичайні властивості даних матеріалів, а саме, висока механічна пластичність, надмірна магнітна проникненість, низька коерцитивна сила, незалежний від температури електричний опір роблять металеві аморфні сплави досить цікавими в техніці.

За переіменням В. Т. Коломийця, М. Ф. Мотта та Е. А. Девіса проблема некристалічних надпровідників зараз містить протиріч більше, ніж будь-коли раніше. В роботах групи учених Іоффе, Регеля, Коломийця встановлено, що халькогенідне скло є надпровідником, але його не можна легувати. Ці речовини, що містять миш'як, телур та ін. елементи, являють собою чорне скло. Про звичайне силікатне скло М. Ф. Мотт пише, що "...дивно, що ніхто не замислювався: чому скло проворе?". Це питання для легованих аморфних напівпровідників й досі актуальне.

Найбільший інтерес викликають дослідження аморфних структур. Починаючи з 1926-27 рр. в праць Лебедева і до тепер в усьому світі робилися багаточисленні рентгенографічні дослідження структури аморфних матеріалів. В 30-х роках об'єктом досліджень було силікатне скло, в 60-х аморфні напівпровідникові матеріали, в 70-х металічні аморфні сплави. Коло аморфних матеріалів розширюється, а питання про їх атомну структуру не вирішено, підкреслюючи тим самим складність проблеми та її актуальність.

Мета роботи. Дослідження особливостей формування та еволюції мезоскопічних угруповань атомів в структурах в порушеним дальнім порядком.

В даній дисертації вирішувалися конкретні задачі:

1. Встановлення основних закономірностей дифракційної картини, що виникає внаслідок розсіяння рентгенівських променів матеріалами з неупорядкованою структурою.

2. Використання інших методик фізичних досліджень з метою поглиблення атомної структури даних матеріалів з позицій особливостей міжатомної взаємодії.

3. Виявлення основних закономірностей кластеризованої структури в аморфних сплавах.

4. Аналіз широкого класу матеріалів, що мають неупорядковану структуру, з позицій уявлення про існування неоднорідностей мезоскопічного масштабу як основного елемента цих структур.

5. Створення фізичної моделі матеріалів з неупорядкованою структурою, головним елементом яких є неоднорідності мезоскопічного масштабу.

Наукова новизна. У цій роботі подано вперше одержані автором або в інших авторах експериментальні результати, які викладені з позицій кластерних уявлень.

Показано, що аморфні сплави різного класу матеріалів, а саме металеве скло, аморфні напівпровідникові сплави та оксидне скло мають якісну єдину структуру, яка як правило, є групуванням атомів в мезоскопічному масштабі (кластери) у складі двох квазіфаз (основної та метастабільної) та міжкластерне середовище з неупорядкованим розташуванням атомів.

Виявлено квазіфазовий перехід на кластерному рівні в однокомпонентному аморфному матеріалі при нагріві.

Просліджено вплив легування на співвідношення кластерів основної та домішкової квазіфаз в аморфних напівпровідникових матеріалах.

Одержано квазіфазові перетворення в аморфних сплавах, коли подавляється кластерна різноманітність і формуються структури в єдиним типом кластерів.

Шляхом легування одержано аморфні структури з цілком подавленим кластероутворенням.

Виявлено концентраційні фазові перетворення (структурні резонанси) в аморфних сплавах, легованих атомами Fe або Mn.

Досліджено особливості електронної підсистеми магнітних домішок в аморфних напівпровідникових сплавах. Зокрема, помітний факт локалізації та розщеплення на підзони електронів р-станів

гібридизованої sp^d -валентної смуги.

Встановлено зв'язок якісних змін рентгенівського емісійного спектру з переходом від напівпровідникового до металевого типу провідності.

Експериментально виявлено зміни характеру міжатомної взаємодії в розупорядкованій структурі міжкристалітних великокутових кордонів, локально збагачених адсорбованими елементами в полікристалічних матеріалах. Вперше показано, що зміна характеру міжатомної взаємодії в цих зонах сприяє утворенню в них мезоскопічних груп атомів (кластерів) з особливим структурним порядком.

Експериментально досліджено кластеризований до-розпадний стан структури в товщі кристалітів бінарних сплавів евтектичних систем. Виявлено оборотний стрибкоподібний концентраційний перехід кластерів в зоні евтектичної температури.

Установлено відхилення кластеризованої структури розплаву евтектичного складу в інтервалі температур плавлення легкоплавкого та тугоплавкого компонентів у бік збільшення концентраційної доли фази на основі тугоплавкого елемента.

Практична цінність. Практичне застосування матеріалів з неупорядкованою структурою, аморфних, полікристалічних, а також легованих монокристалітів розвинено в усіх галузях діяльності людини.

Аналіз неупорядкованої структури з позицій уявлень про проміжний порядок мезоскопічного масштабу дозволяє пояснити широке коло властивостей та явищ, зокрема вплив легування на стабільність структури в аморфному стані, перехід напівпровідник-метал, втрату оптичної прозорості, перехід спінове скло-феромагнетик, фазові переходи типу скло-кристал, фазовий наклеп в до-розпадному стані та ін. В запропонованому підході існують великі можливості як для цілеспрямованого одержання нових матеріалів, так і для модифікування уже використовуваних сплавів шляхом свідомого використання термо- та термомагнітних обробок.

Для розвитку фундаментальних і прикладних питань фізики твердого тіла запропонована модель побудови конденсованих матеріалів з позицій уявлень мезоскопічної неоднорідності в перспективі для дослідження розплавів, поведінки домішок, проблем міцності, пластичності, провідності, магнетизму та оптики.

Широке коло приведених експериментальних фактів, можливість прогнозування та його експериментальне обґрунтування дозволяють зробити висновок про достовірність одержаних результатів.

Одержані в дисертації результати з структурних перетворень в міжкристалітних адсорбційних зонах знайшли відбиття в монографіях:

1. Трефилов В. И., Мильман Ю. В., Фирстов С. А. Физические основы прочности тугоплавких металлов. - Киев: Наукова думка. -1975. -315 с.

2. Архаров В. И. Мезоскопические явления в твердых телах и их мезоструктура. - Проблемы современной физики. -Л.: Наука. -1980. -с. 357-381.

Основні положення, що виносяться до захисту.

1. Нова модель побудови аморфних матеріалів, згідно якій в середовищі неупорядковано розташованих атомів, що зберігають структуру ближнього порядку, є групування атомів мезоскопічного масштабу з наміченим дальнім порядком у розташуванні атомів (кластери), які не мають чітких кордонів, і плавно переходять від порядку до безпорядку. При цьому аморфні сплави найчастіше гетерофазні: кластери в сплавах відрізняються за типом упаковки атомів у них, а також за складом хімічних елементів.

2. Виносяться до захисту і наступні питання:

2а. Мезоскопічні угруповання різних квазі-фаз, знаходячись в неупорядкованому середовищі, взаємодіють один з одним і при термообробці аморфних матеріалів може здійснюватися зворотний квазіаморфний перехід на кластерному рівні.

2б. У багатокомпонентних аморфних сплавах із збільшенням концентрації легуючого елементу в кластерах накопичуються пружні напруги, з дією яких в зоні критичної концентрації відбувається фазовий перехід, внаслідок якого утворюється аморфний сплав з єдиним типом кластерів.

2в. В металевих сплавах у розупорядкованій структурі великокутових міжкристалітних кордонів, збагачених адсорбованими елементами, встановлюється міжатомна взаємодія іншого, неметалевого характеру. При цьому власне в границі формуються угруповання атомів мезоскопічного масштабу з новим типом міжатомного зв'язку, відбувається локальний фазовий перехід з формуванням в міжкристалітних кордонах кластерів нової фази.

2г. В до-розпадному стані однофазних твердих розчинів евтектичних систем у товщі кристалітів формуються угруповання атомів мезоскопічного масштабу, які при переході через температурний

інтервал, близький до Тевт., зазнають квазіфазового переходу, який має зворотний характер.

Апробація роботи. Основні результати дисертації доповідалися на наступних конференціях, нарадах та семінарах:

1. Всесоюзній нараді " Вплив фізико-хімічного середовища на жароміцність металевих матеріалів " (Москва, 1973).

2. Республіканській науково-технічній конференції " Теорія і практика мікролегування та модифікування сталей " (Донецьк, 1971).

3. Всесоюзній нараді "Рентгенівські та рентгеноелектронні спектри і електронна структура металів, сплавів і хімічних сполук (Іжевськ, 1979).

4. III, IV Всесоюзних конференціях "Фізика крихкого руйнування"(Київ, 1976, 1980).

5. Міжгалузевій Всесоюзній нараді "Прецизійні аморфні матеріали та їх застосування в приладобудуванні" (Севастополь, 1981).

6. I, II, III Всесоюзних нарадах "Фізико-хімія аморфних (склоподібних) металевих сплавів"(Москва, 1984; 1985; 1989).

7. Всесоюзній науково-технічній конференції "Інтеркристалітна крихкість сталей та сплавів"(Іжевськ, 1984).

8. I, III Всесоюзних наукових конференціях "Проблеми дослідження структури аморфних металевих сплавів " (Москва, 1984; 1988).

9. Всесоюзному симпозиумі з фізики аморфних магнетиків (Красноярськ, 1989).

10. IV Всесоюзній нараді-семінарі "Рентгенівські та рентгеноелектронні спектри і хімічний зв'язок "(Новоросійськ, 1985).

11. XII Європейській кристалографічній нараді (Москва, 1989).

12. Всесоюзній науковій нараді "Механізми структурних перетворень в металах та сплавах" (Черкаси, 1990).

13. I Всесоюзній конференції "Кластерні матеріали" (Іжевськ, 1991).

Тезиси опубліковано у відповідних матеріалах.

Публікації: Основні результати дисертації опубліковані в 47 статтях та 18 тезисах доповідей, перелік яких наведено в кінці автореферату.

Структура та обсяг дисертації. Робота містить вступ, п'ять глав, розділ "Висновки" і список літератури з 226 найменувань. Загальний обсяг дисертації 364 сторінки машинописного тексту, вклю-

чаючи 81 рисунок, 10 таблиць і 29 сторінок бібліографії.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ

У вступі обгрунтовано актуальність теми, сформульовано мету та задачі роботи. Коротко викладаються основні положення, що виносяться на захист та новий перспективний напрямок досліджень матеріалів, що мають неупорядковану структуру з позицій уявлень про існування неоднорідностей мезоскопічного масштабу як основного елемента цих структур.

Показано практичну значимість одержаних результатів.

Глава 1. "Неоднорідності мезоскопічного масштабу в твердих розчинах. Методи спостереження" присвячена аналізу можливостей експериментального вияву та поглиблених досліджень мезоскопічних неоднорідностей в реальних матеріалах за допомогою методик фізичного експерименту, основаних на врахуванні специфічних особливостей кластеризованих станів розупорядкованих структур в твердих тілах. На конкретних прикладах показано доцільність використання усієї картини дифракційного розсіяння, як це робиться на даний час в більшості лабораторій; на прикладі оригінальних досліджень демонструється плідність комплексних досліджень з використанням методів рентгенівського структурного аналізу, рентгенівської спектроскопії, аналізу механічних, магнітних та оптичних властивостей і електроопору.

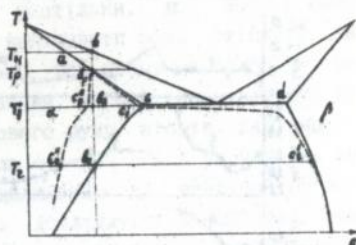
Глава 2. "Основні закономірності кластиризації структури реальних матеріалів" містить інформацію про фізичну природу утворення та стійкості кластерних угруповань атомів і про деякі характеристики мезоскопічних неоднорідностей в реальних матеріалах.

В реальних твердих розчинах завжди має місце порушення ближнього порядку у розташуванні атомів. Причиною цього, як було показано в роботах Кривоглаза М. А., Іверонової В. І., Кацнельсон А. А., є відміна енергії взаємодії між атомами різного сорту, і тому в залежності від конкретних хімічних взаємодій системи елементів кожен атом прагне оточити себе або атомами іншого сорту або однойменними атомами.

В даній главі на оригінальних експериментальних прикладах

показано, що в реальних матеріалах утворення мезоскопічних угруповань атомів, що формують нову структуру, всередині основної структури твердого розчину рівнозначно формуванню енергетичного стану з проміжним мінімумом. Так само при фазових перетвореннях від однієї структурної упаковки атомів, яка відповідає α -фазі, до другої структурної упаковки, дамо їй назву умовно β -фази, структурі твердого розчину простіше перейти через формування всередині α -фази угруповань атомів, які за складом та розташуванням наближуються до β -фази (мал. 1).

Мал. 1. Схема кластероутворення поблизу Тевт. однофазного твердого розчину системи евтектичного типу.



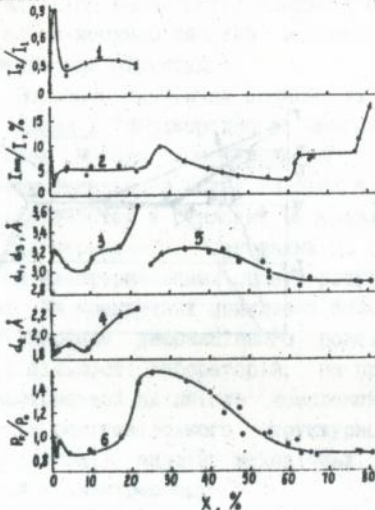
Однак на відміну від кристалітів β -фази, її дозародкові утворення у вигляді кластерів характеризуються як меншими розмірами (від 20 до 100 Å), меншою температурно-часовою та просторовою локалізацією, так і більшою рухомістю у порівнянні з критичними зародками нової фази.

У випадку ж, коли основний стан структури - розупорядкована структура аморфних матеріалів (доля кластерів в реальних матеріалах найчастіше складає 8 -15%, збільшуючись на початок кристалізації до 30 або навіть до 60%), пружні матеріали, що накопичуються в матеріалі, сприяють формуванню кластерів збудженого стану (з проміжним енергетичним мінімумом) поряд з формуванням кластерів основного стану (з глибоким мінімумом).

У багатокомпонентних системах наявність міжатомних взаємодій різної хімічної природи сприяє утворенню багатофазних кластеризованих систем. При цьому шляхом легування при концентрації компонента, що вводиться, вище критичної, $C > C_{кр}$, можна придушити багатофазність кластеризованої системи. Спостережуваний структурний фазовий перехід (мал. 2) при цьому відбувається як наслідок

реакції кластиризованої системи на викривлення структурного порядку при легуванні. Міжкластерне середовище, яке є структурно - розупорядкованою складовою частиною аморфного матеріалу, все ж не являє з себе цілковитого безладдя в розташуванні атомів.

Внесок в інтенсивність когерентного розсіяння рентгенівських променів від атомів міжкластерного середовища настільки малий, що при здрібненні кластерів (легування Mn або Fe α -CdGeAs₂) інтенсивність гало, що експериментально фіксується, наближується до нуля.



Мал.2. Залежність рентгеноструктурних параметрів (1-5) та густини (6) плівок (CdGeAs₂)-Mo від концентрації Mo.

Одночасно міжкластерна зона з упорядкуванням атомів типу ближнього порядку відіграє активну роль в формуванні усіх властивостей які є у кластеризованих матеріалах, наприклад електропровідність, оптичні властивості.

"Кордони" кластерів, будучи перехідною зоною від упорядкованої структури ядер кластерів до розупорядкованої структури міжкластерного середовища, мають свої особливості, зокрема пов'язані з підвищеною концентрацією "обірваних" зв'язків, що, наприклад, сприяє створенню спрямовано-орієнтованих зв'язків в магнітному полі (феромагнетизм α -Ge).

На прикладі експериментальних досліджень еволюції структури аморфних плівок кераміки Y-Ba-Cu-O, підтверджується різноманітність особливостей взаємодії усіх елементів кластеризованої структури: кластерів двох фаз, меж кластерів, міжкластерного середовища.

У третій главі "Різноманітність кластеризованих матеріалів" на основі оригінальних експериментальних робіт розви-

вається уявлення про мезоскопічну неоднорідність, що притаманна реальним матеріалам, а саме: 1) кристалітам сплавів автектичних систем (до-розпадний стан), 2) міжкристалітним зонам, адсорбційно збагаченим легуючими та домішковими елементами в полікристалічних матеріалах, 3) аморфним однокомпонентним матеріалам, 4) аморфним металічним сплавам, 5) аморфним напівпровідниковим сплавам. Розглянуто специфічні риси перелічених кластеризованих структур.

Кластери в товщі кристалітів евтектичних сплавів в області однофазного стану є локальні неоднорідності хімічного складу, когерентно вкращені всередині однофазної системи, які за складом, розмірами та характером розташування атомів в них (тобто за структурно-кристалографічним типом решітки) ще не відрізняються від середнього рівня в даній фазі настільки, щоб вони (неоднорідності) спроможні були почати виконувати роль стійкого зародка другої фази тієї самої системи. При цьому мезоскопічні неоднорідності мають тривалість існування, що помітно перевищує ту, яка відноситься до флуктуацій теплового руху атомів решітки. У неоднорідностях типу кластерів, коли атомний склад угруповань виявляється в тій чи іншій мірі наближеним до стехіометричного складу другої фази, якої ще немає в досліджуваній області температур, починає істотно проявлятися відмінність в потенціальній енергії взаємодії між атомами рівних хімічних елементів, це впливає на тривалість існування атомного угруповання, стійкість якого підвищена у порівнянні з флуктуаційною неоднорідністю. Масштаб флуктуаційної неоднорідності визначається в основному взаємодіями на ближніх відстанях, порядку атомного проміжку, в угрупованнях же кластерного типу починає проявлятися міжатомний зв'язок на відстанях, які перевищують міжатомний проміжок. Тобто у мезоскопічному масштабі відбувається розшарування твердого розчину середнього складу на два твердих розчини: збагачений розчинним компонентом (кластери) і збіднений ним (основна слабо-викривлена структура кристалітів), що дійсно і обґрунтувалося на сплавах $Pb+1\%Sb$, $Pb+2\%Sn$, $Cu+2\%Sb$, $Cu+2\%Sn$, $Cu+4\%Ag$, $Ag+1\%Cu$, % вес. Відрізняючись від основного твердого розчину підвищеною концентрацією розчиненого компонента, кластери розсіюють рентгенівські промені і некогерентно, підсилюючи інтенсивність фону, і когерентно, проявляючись у вигляді дифузних максимумів, розташованих поряд з вузькими дифракційними смугами від основного твердого розчину, як це видно, наприклад, для сплавів $Cu+4\%Ag$ та $Ag+1\%Cu$

на мал. 3.

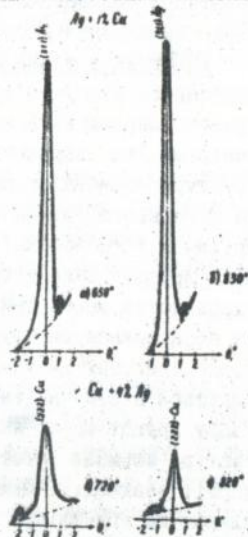
Кластеризація структури характеризується утворенням полів пружних напруг, зосереджених всередині кластерів (плоска форма кластерів) або всередині та в прикордонній області (сферична форма кластерів), що різнозначно дисперсійному квазіфазовому зміцненню, сприяє підвищенню механічних властивостей матеріалу

Рис. 3. Дифракційні картини розсіяння рентгенівських променів для Ag+1%Cu та Cu+4% Ag після відпаду сплавів: а, в - Т нижче Т евт.; б, г - Т вище Т евт.

Кластери в зонах міжкристалітної адсорбції в полікристалічних матеріалах.

Як довели дослідження, в структурі великокутових кордонів металевих сплавів з металевим характером міжатомного зв'язку формуються угруповання атомів (кластери) з характерами міжатомного зв'язку, які наближуються до інтерметалідного (твердий розчин в кордонах, адсорбційно збагачений елементами заміщення) або іонно-ковалентного (твердий розчин міжкристалітних зон, адсорбційно збагачений елементами впровадження або разом елементами заміщення і впровадження).

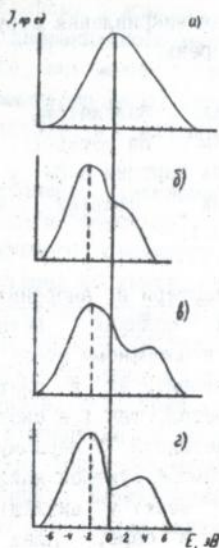
Важливо підкреслити закономірність проявлення різних етапів у розвитку структурної неоднорідності мезоскопічного масштабу в твердому розчині міжкристалітних зон. а) Стан насичення міжкристалітних зон адсорбційно-активним елементом. У цьому випадку атоми в кластерах "наслідують структуру" основного матричного твердого розчину, відрізняючись від нього істотно (в 20-30 разів) підвищеною концентрацією розчиненого адсорбційно-активного елемента. При рентгеноструктурному аналізі це проявляється у вигляді чітких нових дифракційних смуг, які дублюють смуги від основного твердого розчину. Відсутність смуг нового структурного типу дов-



воляє думати, що кластери не мають чіткого міжфазного кордону, і упаковка атомів в них здійснюється так само, як структура основного твердого розчину. Одночасно по зміні тонкої структури рентгенівських емісійних спектрів, наприклад для сплаву $\text{Cu}+1\% \text{Sn}$ (мал. 4), видно, що електронна структура валентної зони та характер міжатомного зв'язку вже змінені, в даному випадку, у бік інтерметалідності. Це свідчить про істотні зміни електронної підсистеми у напрямку підготовки атомної структури кластерів до наступної перебудови. б) Стан пересичення та наступного розпаду в адсорбційно збагачених міжкристалітних зонах. У цьому випадку кластери переростають в кристалики нової фази і одержують кордон, аналогічний міжфазній. Експериментально це проявляється в появі на дебаєграмі нових, досить чітких смуг нової фази (для $\text{Cu}+1\% \text{Sn}$ смуг інтерметаліда Cu_3Sn), яка виникла в локальних адсорбційних зонах полікристалів.

Кластери в однокомпонентних аморфних речовинах. На прикладі досліджень аморфного германію, $\alpha\text{-Ge}$, було показано, що в аморфному стані навіть у тому випадку, коли структура складається з атомів тільки одного хімічного елементу, і тоді структура аморфного матеріалу не є однорідною в мезоскопічному масштабі. На дифракційному зображенні $\alpha\text{-Ge}$ спостерігаються два гало та фон, який підсилюється із збільшенням кута дифракції.

Мал. 4. Форма та енергетичне положення емісійної смуги $\text{Sn}_{L_{2,3}}$ для $\text{Cu}+1\% \text{Sn}$; а-шліф; б- інтерметалід Cu_3Sn ; в- міжкристалітні зони в стані адсорбційного збагачення; г- міжкристалітні зони в стані локального розпаду твердого розчину.



В процесі ізохронного відпаду інтенсивності гало істотно змінюються. У свіжовиготовлених плівках а-Ge інтенсивність гало II майже вдвічі вища інтенсивності гало I. При відпаді в зоні Ta 650 К інтенсивність гало I зростає, а інтенсивність фону і інтенсивність гало II зменшується.

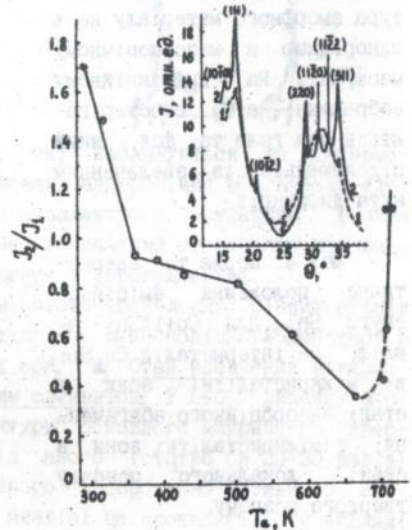
Гало II розвивається переважно при високих температурах. На мал. 5 хід залежності I_2/I_1 явно свідчить про процеси перетворення кластерів з одного виду в інший.

Аналіз дифракційних картин а-Ge у початковій стадії кристалізації дозволив помітити, що кластери, які формують звичайну кубічну алмазоподібну структуру, дають основний внесок в інтенсивність гало I, тоді як основний внесок в інтенсивність гало II вносять кластери, які формують метастабільну гексагональну структуру. Немонотонний характер змін положення кутів дифракційних максимумів обох гало, які характеризують зміни міжплощинних відстаней в кластерах, свідчать про те, що в аморфному германії існує постійна конкуренція двох типів структур: кубічної та гексагональної. Зростання кількості одних кластерів неминуче викликає викривлення структури інших, що призводить до оборотних перетворень.

Мал. 5. Залежність I_2/I_1 від Ta. На вставці: дифракційні картини а-Ge у початкових стадіях кристалізації.

Кластери в аморфних металевих сплавах. Металеві сплави в аморфному стані можна виготовити як в системах метал-метал, так і в системах метал-металоїд. У першому випадку аморфізуються найлегше метали, взяті у вигляді їх сполук, а саме, склад типу інтерметалід-інтерметалід.

Дослідження у цьому напрямку успішно провадяться в інституті ім. А. А. Байкова під керівництвом Ю. К. Ковнеристого. Дослідження



структури ближнього порядку у цих сплавах у вигляді атомних упаковок складного ікосаедричного поліедра очолює Ю. А. Скаков в Мi-CiC. Ми досліджували структури аморфних сплавів типу метал-металоїд. Як довели дослідження, в сплавах даного класу діють між-атомні сили двох типів: металевого (взаємодія атомів металів) та іонно-ковалентного (взаємодія метал-металоїд), в наслідок чого в їх структурі утворюються атомні угруповання (кластери), які розрізняються як за складом хімічних елементів, так і за типом структурної упаковки атомів в різних кластерах.

На дифракційній картині сплавів системи метал-металоїд є два поряд розташованих гало: слабкої інтенсивності (з боку менших кутів дифракції θ) гало I і дуже інтенсивне (з великим θ) II гало. Гало I є результатом когерентного розсіяння рентгенівських променів кластерами неметалевого типу, які переростають в процесі відпаду в кристалики метастабільних фаз. Гало II-результат когерентного розсіяння кластерами металевих типу, що переростають при відпаді в кристалики металевих фаз α -Fe, γ -Fe та ін. Спостерігається ускладнення самої структури кластерів металеві фази в $Fe_{2/3}Si_{1/3}V_x$ при $x=4$, які проявилися в упорядкованому положенні атомів Fe та Si, про що свідчить розщеплення дифракційного максимуму гало II та подвійні смуги від площин (110), які можна одержати на місці гало II в наслідок еволюції кластеризованої структури з проміжним порядком в розташуванні атомів, в кристалічну, з далеким порядком при нагріві зразків.

Дослідження циклічних змін співвідношень інтенсивностей I_{coh}/I по мірі відпаду дозволили спостерігати "боротьбу" двох факторів - упорядковуючого та розупорядковуючого структуру, при цьому виявлено, що низькотемпературний відпал збільшує ступінь безладу аморфного стану, тим самим ускладнюючи його кристалізацію.

Методом рентгенівської емісійної спектроскопії вдалося пояснити природу підвищення стабільності аморфного стану в сплавах Fe-V при заміні 5% Fe одним з елементів V-VI груп - V, Cr, Nb, Mo, W, Ta, ускладненням електронної підсистеми в легованих сплавах, що проявилось у збільшенні ступеня іонізації атомів Fe від Fe^{2+} до Fe^{3+} в зазначеному напрямку легування. Електронний стан Fe^{3+} енергетично більш стійкий, ніж Fe^{2+} , тому в аморфних сплавах $Fe_{2/3}PM_{1/3}V_x$ напрямку $PM=V \rightarrow W$ підвищується температурна стійкість аморфного стану приблизно на 200 K.

Кластери в аморфних напівпровідникових сплавах. Структура

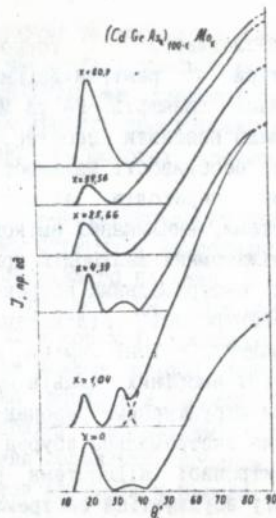
аморфних плівок на основі $CdGeAs_2$ на дифузійній картині проявляється у вигляді дифузних максимумів (гало). Елементи дифракційної картини складним чином змінюються, як при легуванні, так і при термообробці сплавів. Відзначимо найяскравіші особливості спостережуваних змін: 1) співвідношення інтенсивності гало I та гало II змінюється на зворотнє; 2) максимумами гало I та II часто зміщуються у протилежних напрямках, тобто коли одне зміщення характеризує збільшення міжатомних відстаней, інше - їх зменшення; 3) один з дифузних максимумів зникає, тобто виходить одно гало замість двох; 4) обидва гало стають ледь помітної інтенсивності; 5) дифракційна картина може являти собою в основному інтенсивний фон, посилюючись із зростанням кута розсіяння, так що гало на ньому ледве помітне; 6) при появі смуг на місці одного гало інше тривалий час залишається дифузним, що свідчить про неодноразовість процесів структурних змін у відповідних фазах. З особливостей дифракційної картини виходить, що структура ближнього порядку дає малий внесок в інтенсивність когерентного розсіяння (гало); інтенсивність когерентного розсіяння (гало) обумовлена головним чином зонами мезоскопічного масштабу з дальнім порядком в розташуванні атомів (кластерами); інтенсивність некогерентного розсіяння обумовлена комптоновським розсіянням міжкластерними зонами з неупорядкованим (типу неупорядкованої безперервної сітки) положенням атомів.

Таким чином, аморфні сплави досліджуваного класу напівпровідників мають такі основні елементи структури: кластери двох чи більше типів упаковок, а в легуваних матеріалах - двох чи більше типів сполук, з безперервним зростанням викривлення від однієї групи атомів до іншої (стрибок відсутній), периферійні зони кластерів та міжкластерне середовище. Ці елементи структури рухливі і при впливі зовнішніх параметрів (температури, легування та ін.) змінюються співвідношення і кількості кластерів різних фаз, і співвідношення долі кластерів та міжкластерного середовища. При цьому інтенсивність гало I в основному обумовлена кластерами основної фази, а гало II - домішкової, легуючі елементи у великій кількості накопичуються в мезоскопічних угрупованнях атомів саме домішкової фази, сприяючи підготовці концентраційних фазових домішок на кластерному рівні в аморфних матеріалах, що проявляється не тільки на дифракційних картинах, але й при

аналізі фізичних властивостей, наприклад, електропровідності, густини та ін.

В сплавах з великим інтервалом розчинності домішкових елементів в аморфній кластеризованій структурі можуть спостерігатися багатоманітні структурні перетворення. Нами спостерігалися деякі з них на аморфних напівпровідникових матеріалах; за приклад розглянемо сплави $(CdGeAs)_x M_{100-x}$, де M - у одному випадку Mo або W , а в іншому - Fe або Mn . Елементи, які мають низьку дифузійну рухливість і більше атомів (Mo або W) вже при незначній концентрації їх в системі викликають дуже сильну деформацію мезоскопічної структури кластерів, а при концентрації вище критичної аморфна кластеризована структура переходить в аморфну кластеризовану структуру з єдиним типом кластерів. На дифракційній картині два гало змінюються єдиним, третім гало (мал. 6).

Мал. 6. Загальний вигляд дифракційних картин аморфних сплавів $(CdGeAs)_x Mo_{100-x}$ в залежності від концентрації Mo .



Елементи, які мають менші розміри атомів, ніж Mo та W , і які мають низьку дифузійну рухливість, але більшу хімічну активність, проявляючи при цьому різну валентність, Fe або Mn , в системі $CdGeAs_x - Fe(Mn)$ до дуже високої концентрації, аж до $x=80\%$, не викликають сильних деформацій структури кластерів, але вносять підсилення гетерогенності та гетерофазності легованої системи у порівнянні з нелегованою,

наслідком чого є диспергування кластеризованої структури, що проявляється в ослабленні інтенсивності когерентного розсіяння рентгенівських променів. В зоні $x=80\%$ концентрації цих елементів ви-

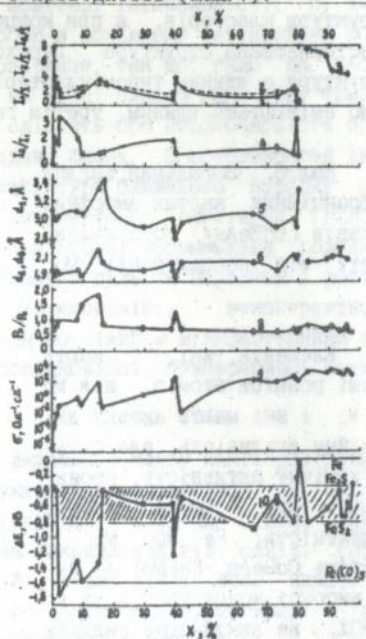
являється достатньою для того, щоб Fe (або Mn) сформували нову фазу. Структура сплаву зберігається аморфною, але переходить в двофазну в однофазну.

Слід відзначити ще одну цікаву особливість поведінки цих елементів (Fe або Mn) в системі $(CdGeAs)_{1-x}(Mn)_x$ при концентраціях $x=80$ відсотків. Ця особливість полягає в тому, що виявляється немонотонна зміна інтенсивності розсіяння рентгенівських променів при збільшенні концентрації легуючого елементу, що проявляється в різких змінах екстремального характеру і ког./Ізагал. від x . Ця немонотонності відповідає аналогічний хід поведінки й таких фізичних характеристик, як густина і провідність (мал. 7).

Мал. 7. Залежність фізичних параметрів для зразків $(CdGeAs)_{1-x}Fe_x$ від концентрації Fe. ρ_0 - густина нелегованих плівок.

Дослідження тонкої структури рентгенівських емісійних спектрів Fe та Mn дозволили пояснити спостережувані особливості наявності фазових переходів атомної підсистеми, викликаних зміною типу міжатомних взаємодій при деяких екстремальних збуреннях електронної підсистеми (див. мал. 7). Такі зміни в структурі аморфних сплавів ми назвали структурними резонансами: на екстремальне збурення електронної підсистеми при критичних концентраціях легуючого елементу збуджується екстремальним чином і атомна підсистема.

Таким чином, існує багато матеріалів з кластеризованою структурою, коли мезоскопічні неоднорідності розподілів або концентрацій хімічних елементів в твердих розчинах, або концентрацій дефектності атомної структури, або те й інше разом, визначають сукупність властивостей усієї речовини.



В кристалічних матеріалах це кластери - першообрази майбутніх кристалічних фаз. У цих випадках кластери у порівнянні з основним матеріалом характеризуються 1) підвищеною концентрацією атомів хімічних елементів, типових для другої фази; 2) новим порядком в розташуванні атомів; 3) новим типом міжатомної взаємодії.

В аморфних матеріалах кластери - це дозародкові утворення кристалічних фаз. При цьому характерними особливостями є 1) двовірність форми, внаслідок чого навіть для однієї й тієї кристалічної фази кластери, зформовані з площин з щільною упаковкою атомів (базисних), енергетично відрізняються від кластерів з крихкою упаковкою атомів; 2) двофазність структури (у багатокомпонентних сплавах розрізнення кластерів за хімічним складом, в однокомпонентних - за типом упаковки атомів); 3) наявність стабільних або метастабільних мезоскопічних неоднорідностей, які викликають фазові перетворення як в процесі одержання аморфних сплавів, так і їх термообробці, наприклад, ~~цебу~~ перетворення в АС типу Fe-B, Fe-Ni-F-B.

Для мезоскопічної неоднорідності складу та структури кластеризованих матеріалів (кристалічних та аморфних) закономірними є 1) мезоскопічна неоднорідність як сукупність властивостей усієї речовини; 2) колективність процесу; 3) відсутність просторових кордонів (сполучення, а не кордон); 4) можливість фазових перетворень (оборотних і необоротних).

У четвертій главі "Фізична модель кластеризованого стану" розглядаються сучасні уявлення про атомну структуру неупорядкованих розчинів з позицій існування в них проміжного порядку. В працях Дембовського С. А., Андерсона П. В., Філіпса Дж., Вальмакова М. Д., Бонч-Бруевича В. Л., Карпова В. Г., Клінгера М. І. пропонуються умови реалізації структурних кореляцій за межами першої координаційної сфери, які формують проміжний порядок в аморфних матеріалах. Для зображення середнього порядку непримінімі стандартні термодинамічні критерії, формування середнього порядку, за інформодинамічним підходом Харитонова, пов'язується з виникненням м'яких потенціалів.

Можливість формування середнього порядку в розплаві обумовлюється, з одного боку, перевищенням тривалості існування м'якого потенціалу щодо тривалості генезису кластера, з іншого - тепловим розупорядкуванням.

Потенціал має або єдиний мінімум, коли довжина фрагменту

більша критичної довжини $l > l_0$; або два мінімуми, розділені бар'єром при $l < l_0$. Критичні властивості має більш мілка з ям двоїмого потенціалу в момент її виникнення. Але якщо l_0 досить мала, критичні властивості мають обидві ями двоїмого потенціалу. Концепція дворівневих систем в аморфних матеріалах ототожнюється з тунельними станами атомних частинок в двоїмних потенціалах.

З позицій моделі двоїмних потенціалів ми спромоглися описати структурні перетворення в аморфному германії при термообробці на основі експериментальних змін співвідношень інтенсивностей гало I та II в залежності від температури відпаду зразків. У вихідному стані $I_1 = 0,5 I_2$. З ростом T це співвідношення збільшується, переходячи через 1.0 та збільшуючись далі аж до критичних температур, які близькі до температури кристалізації. В докристалізаційному стані співвідношення інтенсивностей гало I та II різко спадає.

Розглядаючи кластери як докритичні утворення кристалічних фаз, з фазового аналізу інтенсивність гало I пов'язана переважно з кількістю кластерів кубічної фази германію, а інтенсивність гало II - з кількістю кластерів гексагональної фази.

Зміна інтенсивностей гало I та II свідчать, що при невисоких та середніх температурах (до 600 K) значна частина (біля 80 %) кластерів метастабільної фази гексагонального типу перетворюються в кластери стабільної фази кубічного типу. Оборотні переходи відбуваються лише при високих температурах в передкристалізаційному стані, при цьому кількість кластерів гексагонального типу різко збільшується. Ці кластерні перетворення можна описувати в рамках моделі двоїмних потенціалів, оскільки ГПУ \rightleftharpoons ГЦК переходи відбуваються енергетично легко, з невеликим рухом атомів. Окуневим В. Д. цей перехід для аморфного Ge було оцінено: енергія фазового переходу 2 eВ, висота бар'єра 0,05 eВ.

З позицій моделі двоїмних потенціалів можна розглядати фазові переходи ОЦК \rightleftharpoons ГЦК структур металевих кластерів в аморфних металевих матеріалах на основі заліза системи метал - металоїд. Співіснування в аморфному матеріалі кластерів ОЦК та ГЦК типів стабілізує аморфний стан сплавів цієї системи в процесі нагріву. При підвищенні температури у зразках частина накопичуваної енергії витрачається на фазові переходи ГЦК \rightleftharpoons ОЦК в кластерах металевої фази, в наслідок чого відбувається релаксація внутрішніх пружних напруг в структурі, затримується зростання самих кластерів,

перехід їх в кристалики, підвищується температура кристалізації. Заміна в сплавах $Fe_{80}B_{20}$ атомів Fe атомами VA та VIA груп, які стабілізують структуру ОЦК-кластерів при низькотемпературному відпаді, призводить до підвищення температури кристалізації $Fe_{80}B_{20}$ на 150-200 К. Таким чином, є позитивний прояв двоуровневого енергетичного стану в металевих аморфних сплавах, але жодна з теоретичних моделей не дозволяє зобразити усю різноманітність структурних перетворень в неупорядкованих системах.

Накопичені знання з мезоскопічної неоднорідності твердих розчинів дозволяють модельно уявити кластеризовану структуру як структуру з наступними характерними властивостями.

1. Масштабний фактор. Неоднорідності мезоскопічного масштабу поводять себе як групи атомів, які прагнуть до утворення всередині цієї групи структурного порядку, що відрізняються від структурного порядку оточуючого цю групу твердого розчину.

2. Хімічний фактор. У багатокомпонентних системах рушійною силою утворення мезоскопічних концентраційних неоднорідностей є можливість реалізації міжатомних зв'язків, які реалізуються за їх типом (металевої, ковалентної, інтерметалічної, йонної) між різними хімічними елементами, що входять в твердий розчин. Наприклад, в аморфних матеріалах системи перехідний метал-металоїд формуються мезоскопічні угруповання, які мають переважно атоми металів і міжатомні зв'язки, що проявляють металевий характер, та угруповання, які мають атоми металів та металоїдів і які проявляють ковалентний характер міжатомного зв'язку.

3. Енергетичний фактор. Підвищення внутрішньої енергії твердого тіла, наприклад шляхом збільшення дефектності структури, призводить до того, що структура стає мезоскопічно неоднорідною за ступінню дефектності, що залежить від розподілу енергії всередині системи з неупорядкованою структурою. Наслідком такої неоднорідності може бути фазовий перехід в мезоскопічних зонах з підвищеною концентрацією дефектності. Прикладом реалізації цього виявляються фазові перетворення ГЦК \rightleftharpoons ГПУ в аморфному германії.

4. Топологічний фактор. Мезоскопічні неоднорідності (концентраційні та структурні) в твердих розчинах мають розміри ділянок (за оцінками) від десятків до сотен ангстрем і займають об'єм в твердому розчині від декількох відсотків до декількох десятків відсотків від загального обсягу. Такі оцінки виходять із рентгеноструктурних даних. Одночасно аналіз оптичних спектрів дозволяє

припустити ймовірність існування неоднорідностей подібного типу, але більш дрібних розмірів.

5. Фактор фазової належності. Мезоскопічні угруповання атомів в твердому розчині, відрізняючись від їх оточення за хімічним складом, атомною відстанню, типом міжатомних зв'язків, упаковки атомів, не мають чітких кордонів (що є найважливішою умовою класичного визначення фази). Але мезоскопічні угруповання в твердому тілі проявляються кожне як єдине ціле утворення, з новими фізичними властивостями, надаючи якісно нові фізичні властивості усьому матеріалу в цілому. Тому мезоскопічні утворення в твердих розчинах можна розглядати як змішаний ансамбль угруповань атомів, які проявляють себе в твердому розчині новою фазою. При цьому в системі може проявитися багатофазність і фазові перетворення на кластерному рівні.

Таким чином, неоднорідності мезоскопічного масштабу є основною особливістю атомної структури в неупорядкованих структурах різного типу.

1. В кристалевій структурі евтектичних твердих розчинів в зоні однофазного стану формуються мезоскопічні угруповання, в яких флуктуації концентрації розчиненого компонента досягають значної величини, наближуючись при температурах трохи нижче евтектичної до концентрації даного компонента в другій фазі.

2. В структурі аморфних матеріалів формуються мезоскопічні угруповання атомів, які за складом, характером міжатомних зв'язків та структурним положенням атомів являють з себе довародкові утворення атомів стабільних і метастабільних кристалевих фаз.

Якісно таку ж ситуацію являють собою структури великокутових кордонів в полікристалевих матеріалах у випадку явища міжкристалітної внутрішньої адсорбції. Істотна різниця у порівнянні з аморфними структурами полягає в тому, що на ранніх стадіях формування кластерів в адсорбційних зонах структура кластерів наслідує структуру з'єднаних кристалітів основного твердого розчину. Але на пізніших стадіях формування гетерофазності в збагачених міжкристалітних зонах кластери набувають рис самостійної фази аж до переходу їх у відповідні кристаліти.

В процесі змін енергетичного стану кластеризованої системи можливі фазові перетворення в мезоскопічних угрупованнях. При цьому, як окремий випадок, деякі фазові переходи можна розглядати

як двоямні атомні переходи.

3. В розплавах в середовищі неупорядковано розташованих атомів кластери виступають як дозародкові утворення майбутніх кристалих фаз. Підвищення температури розплаву проявляється у відхилі співвідношень утворених фаз у бік збільшення концентрації тієї з них, чистий елемент основи якої має більш високу температуру плавлення.

4. Міжкластерне середовище в кристалих матеріалах є структурою з далеким порядком розташування атомів. У неупорядкованих матеріалах (аморфних, міжкристалітних великокутових кордонах, розплавах) міжкластерне середовище характеризується порядком дрібнішого масштабу, ніж атомна структура кластерів. Можна припустити, що в даних структурах міжкластерне середовище характеризується ближнім порядком різного ступеня дефектності. Наближення системи до фазових перетворень супроводжується підсиленням дефектності і кластерів, й міжкластерного середовища.

Теоретичне зображення структур з неоднорідностями мезоскопічного масштабу в даний час лише розвивається, оскільки мало структурних досліджень у цьому напрямку.

У п'ятій главі описано "Фізичні основи цілеспрямованої зміни мезоскопічної структури в матеріалі при його кластеризованому стані з метою отримання матеріалів із зміненими властивостями". На прикладах експериментальних досліджень $CdGeAs_2$ — M (M—Pt, Ni, Cu, Mn, Fe, W, Mo) розглядається роль домішкових елементів як катализатора змін атомної та електронної підсистеми в аморфних матеріалах. Треба підкреслити, що концентрація домішки, що вводить, складає десяті чи навіть соті долі маси основного матеріалу, тоді як зміна його фізичних характеристик досягає 1.5-2 кратних величин. В структурі аморфних матеріалів основні зміни при цьому проявляються у збільшенні концентрації кластерів збудженого стану та в створенні пружних напруг в кластерах основного та збудженого станів.

В кластеризованих структурах міжкристалітних адсорбційних зон домішки проявляють свою індивідуальність, формуючи кластери домішкової фази з підвищеною концентрацією домішкових елементів із зміненим характером міжатомних зв'язків у напрямку ковалентності або інтерметалідності, як це буває, наприклад, в металевих сплавах Mo—Ti—Zr—C, Nb—W—Zr—C, Cu—Sb, Cu—Sn та ін.

За третій приклад застосування домішок в кластеризованих

системах цікаво було б вивчити поведінку домішок в розплаві евтектичної системи. Додання до евтектичного розплаву Cu-Ag усього 2% легкоплавкого алюмінію призвело до підсилення локальної гетерофазності, кількість фаз збільшилась з двох до чотирьох, що сприяло у свою чергу гальмуванню процесів дифузійного перерозподілу елементів та кристалізації. В наслідок цих особливостей ми спромоглися одержати аморфно-кристалеву структуру навіть в злитку товщиною 6 мм.

Можна припустити, що природа аморфізації інтерметалідних систем з евтектик полягає в підсиленні ступеня гетерофазності таких матеріалів внаслідок утворення мезоскопічних структур нових інтерметалідних фаз. Такі нові аморфні матеріали з поперечним перетином 3мм одержано в інституті металургії ім. А. А. Байкова в лабораторії Ю. К. Ковнеристого.

На прикладі напівпровідникових та металевих аморфних сплавів розглядаються перспективні можливості легування, які дозволяють свідомо змінювати мезоскопічну структуру кластеризованих матеріалів.

З зовнішнього впливу на кластеризовані матеріали найбільший розвиток в практиці одержали відпали, при цьому особливо металевих аморфних сплавів, оскільки в напівпровідникових матеріалах відпал не стабілізує властивості. В металевих аморфних сплавах низькотемпературний відпал стабілізує аморфну структуру, відпал же у магнітному полі (ТМО) покращує магнітні характеристики магнітом'яких аморфних матеріалів. Нами було встановлено, що релаксацийні процеси супроводжуються такими змінами мезоскопічної структури сплавів, при якій доля обсягу, який займає упорядковано угруповані атоми (кластери) в аморфному матеріалі зменшується до глибокого мінімуму, що характеризує конкретну систему.

Іншим прикладом використання термообробки для кластеризованих систем є варіації одержуваних мезоскопічних неоднорідностей структури в міжкристалевих зонах, коли в них накопичуються атоми легуючих або домішкових елементів. В міжкристалевих зонах шляхом термообробки можна на основі локальної гетерогенності створювати локальну гетерофазність з різною, регульованою режимом термообробки, ступенем фазових перетворень, від К-станів до кристалевої домішкової фази.

Здаються новими, перспективними для практичного використання дослідження термообробки бінарних сплавів евтектичних систем

в однофазній області концентрацій. Як підтвердилися предчечення Е. І. Архарова, в зоні евтектичної температури реалізуються концентраційні різко відмінні кластери нової фази: вище $T_{евт}$ - слабо відрізняються від середньої концентрації розчиненого компонента в основній фазі, а нижче $T_{евт}$ - дуже збагачені розчиненим компонентом. Таке якісне розрізнення кластерів в кристалевій фазі при T вище чи нижче $T_{евт}$ фіксується загартуванням та виявляється в особливостях фізичних властивостей, наприклад, у більш високих міцнісних характеристиках сплавів, відпалених при T нижче $T_{евт}$.

Кластеризований стан структури має місце і в широко відомих в практиці промислових полікристалевих матеріалах (адсорбційно збагачені міжкристалітні зони), та в дисперсійно твердіючих матеріалах (К-стан), та в аморфних сплавах. Меzosкопічні угруповання атомів (кластери), маючи дуже широке і різноманітне проявлення у відомих матеріалах, самі виявляються слабо вивченими елементами структури. Але це тільки підкреслює необхідність прикладення зусиль для розвитку даного напрямку досліджень. Надвичайно сильна реакція кластеризованих структур на введення домішок, легування або зовнішній вплив: зміна температури, магнітного поля, оточуючого середовища (відпал у водні) та ін. відкривають не тільки широкі можливості свідомого вибору технологічного режиму для вже відомих матеріалів але й для цілеспрямованого пошуку матеріалів, які мають нові технологічні чи фізичні властивості, як наприклад, сплави на основі інтерметалідних сполук, котрі легко, при малих швидкостях охолодження аморфізуються. Іншим прикладом можна назвати аморфний феромагнітний матеріал на основі немагнітного напівпровідника, легуваного атомами магнітного елемента.

Висновки

На основі виконаних експериментальних досліджень сформульована нова проблема в фізиці неупорядкованих структур, пов'язана з меzosкопічним групуванням атомів в конденсованому середовищі.

1. Експериментально доведено, що в реальних твердих розчинах

характерною особливістю неупорядкованої структури є формування квазірівноважних утворень мезоскопічного масштабу, які відрізняються від оточення за складом, атомною та електронною структурою, характером міжатомної взаємодії, що проявляється в істотній зміні усіх структурно-чутливих властивостей.

Для різних матеріалів з порушенням далеким порядком в розташуванні атомів знайдені наступні особливості.

2. У полікристалевих матеріалах з адсорційно - активними елементами в розупорядкованій структурі міжкристалітних кордонів в твердому розчині з металевим характером міжатомного зв'язку формуються угруповання атомів (кластери) з підвищеною концентрацією атомів адсорбованих елементів. В кластерах встановлюються далекодіючі ковалентні (при адсорбції атомів металоїдів) або інтерметалічні (при адсорбції атомів металів) міжатомні зв'язки та намічується новий далекий порядок в розташуванні атомів.

3. У кристалевих матеріалах евтектичних систем в області станів однофазових твердих розчинів в матричній структурі з далеким порядком у розташуванні атомів в наслідок прояву хімізму в міжатомних зв'язках компонентів сплавів формуються угруповання атомів з підвищеною концентрацією другого компоненту, які підготовляють структурний перехід до нового порядку. В зоні евтектичної температури в кластеризованій структурі однофазного твердого розчину відбувається концентраційний фазовий перехід типу $\alpha \rightleftharpoons \beta$, де α -та β - фази, які відрізняються концентрацією компонентів евтектичної системи.

4. В неупорядкованій структурі розплавів евтектичного складу в розупорядкованому середовищі формуються угруповання атомів (кластери), фазовий склад яких може бути передрачений з вигляду діаграм стану. При цьому з підвищенням температури розплаву квазірівноважний склад структури характеризується відхиленням співвідношень концентрацій кластеризованих квазіфаза від рівноважних значень, які визначаються при Тевт. у напрямку збільшення концентрацій тієї з фаз, яка формується на основі більш тугоплавкого компоненту евтектичної системи.

5. Для твердих розчинів з неупорядкованою структурою (аморфні сплави усіх класів) закономірне існування мезоскопічних угруповань атомів з наміченим далеким порядком у розташуванні атомів (кластери) поряд з розупорядковано розташованими атомами із збереженням лише ближнього порядку (міжкластерним середови-

шем). Характерною особливістю аморфних матеріалів є прояв багатозфазності кластеризованої структури з упаковками атомів до порядку, що відповідає упаковкам атомів в основній та метастабільній фазах.

6. Розвинені основні уявлення фізичної моделі кластеризованого стану структури, а саме, проаналізовано наступні фізичні параметри: масштабний, хімічний, енергетичний, топологічний фактори, а також фактор фазової належності. Найважливішою властивістю кластеризованих структур в неупорядкованих розчинах різного типу є колективність процесів при угрупованні атомів в кластери у багатоатомній системі, а також відсутність чітких кордонів, що забезпечує плавність переходу від одного атомного утворення до іншого та рухливий (кінетичний) стан кластеризованої структури.

7. Вперше експериментально встановлено, що кластеризований стан структури в конденсованих середовищах усіх типів має властивості структурних, концентраційних або магнітних квазіфазових переходів. Крім того, кластеризований стан структури характеризується високою чутливістю до зовнішнього впливу (температури, магнітного поля, легування), що дозволяє, цілеспрямовано змінюючи мезоскопічну структуру, змінювати властивості кластеризованих матеріалів у бажаному напрямку.

Основні результати дисертації наведені в наступних працях:

1. Архаров В. И., Самойленко З. А. Влияние термообработки на неравномерное распределение примесей в разбавленных твердых растворах и явление охрупчивания. // Вопросы физики конденсированного состояния. - Киев: Наукова думка. - 1969. - с. 44-47.

2. Архаров В. И., Мархасин Е. С., Самойленко З. А. О природе обратимой отпускной хрупкости. // ФММ - 1971. - 31, N 3. - с. 649-652.

3. Архаров В. И., Мархасин Е. С., Самойленко З. А. Рентгеноспектральное и электронномикроскопическое исследование межкристаллитной внутренней адсорбции в бинарных сплавах Cu-Sb и Cu-Sn. // ФММ - 1970. - 29, N 5. - с. 987-991.

4. Архаров В. И., Денисюк В. А., Драчинский А. С., Писаренко В. А., Самойленко З. А., Трефилов В. И. Влияние температуры отжига на изменение химического и фазового составов межкристаллитных границ малолегированного молибдена. // ФММ - 1973. - 35, в. 3. - с. 597-601.

5. Архаров В. И., Драчинский А. С., Писаренко В. А., Самойленко З. А., Трефилов В. И. Исследование межкристаллитной внутренней адсорбции

в малолегированном Mo-сплаве. //Тез. докл. Всесоюз. совещ. Влияние физико-химической среды на жаропрочность металлических материалов. - М.: Изд. ИМЕТ. - 1973. - с. 64-65.

6. Архаров В. И., Драчинский А. С., Писаренко В. А., Самойленко З. А., Трефилов В. И. К вопросу о характере изменения межатомной связи в межкристаллитных зонах малолегированного Mo в зависимости от температуры отжига. //ДАН СССР. - 1973. - 210, N 5. - с. 1060-1062.

7. Архаров В. И., Драчинский А. С., Писаренко В. А., Самойленко З. А., Трефилов В. И. Исследование межкристаллитной внутренней адсорбции в малолегированном Mo-сплаве. // ФММ. -1974. -37, в. 2. - с. 335-338.

8. Архаров В. И., Даровских Е. Г., Журавлев Б. Ф., Козырский Г. Я., Самойленко З. А., Сульженко В. К. О взаимодействии горофильных примесей в многокомпонентном сплаве при их внутренней адсорбции. // ФММ. - 1975. - 40, в. 4. - с. 801-805.

9. Архаров В. И., Даровских Е. Г., Иодко В. И., Самойленко З. А., Сульженко В. К., Шуваев А. Т. Изменение характера межатомной связи в межкристаллитных зонах ниобиевого сплава при внутренней адсорбции примесей. //ДАН СССР. - 1976. - 227, N 5. - с. 1090-1092.

10. Архаров В. И., Драчинский А. С., Писаренко В. А., Самойленко З. А., Трефилов В. И. Проявление эффекта внутренней адсорбции в некоторых сплавах на Mo-основе. //Сб. Электронное строение и физические свойства тугоплавких соединений и сплавов на основе переходных металлов. - К.: Наукова думка. - 1976. - с. 83-86.

11. Архаров В. И., Даровских Е. Г., Журавлев Б. Ф., Козырский Г. Я., Самойленко З. А., Сульженко В. К. К вопросу о природе хрупкости сплавов ниобия. //ДАН УССР, сер. А. - 1976. - N 1. - с. 76-79.

12. Архаров В. И., Даровских Е. Г., Самойленко З. А., Сульженко В. К. Межкристаллитное разрушение и межкристаллитная внутренняя адсорбция в многокомпонентном ниобиевом сплаве. //Сб. Физика хрупкого разрушения. Киев: ИПМ АН УССР. - 1976, - ч. 1. - с. 46-48.

13. Архаров В. И., Драчинский А. С., Комко В. А., Писаренко В. А., Самойленко З. А., Трефилов В. И., Фирстов С. А. Влияние скоростного электронного нагрева на структуру и свойства малолегированных сплавов Mo, содержащих бор. //ДАН УССР. - 1976. - сер. А, N 2. - с. 179-183.

14. Самойленко З. А., Троцан А. И. Рентгеноспектральное исследование межкристаллитной внутренней адсорбции ванадия и кальция в литой стали. //Физика твердого тела. - К.: Наукова думка. - 1978. - в. 8. - с. 34-36.

15. Архаров В. И., Драчинский А. С., Самойленко З. А., Трефилов В. И.

Особенности распределения элементов в эвтектике W-ZrC. //ФММ. - 1978. - 46, в. 3. - с. 528-533.

16. Архаров В. И., Драчинский А. С., Наумкин О. П., Самойленко З. А., Трефилов В. И. Роль структурного состояния границ зерен в высоко-температурной пластичности W-сплава. //УФЖ - 1979. - 24, N 6. - с. 788-794.

17. Архаров В. И., Даровских Е. Г., Самойленко З. А. Влияние пластической деформации на электронное состояние атомов ниобия в сплаве Nb-Zr-C. //ДАН СССР. - 1979. - 246, N 4. - с. 859-861.

18. Трефилов В. И., Самойленко З. А., Драчинский А. С., Набережных В. П. Изменение характера межатомной связи ниобия при дисперсионном твердении расплава Nb-Zr-C. //ДАН СССР. - 1981. - 258, N 3. - с. 611-613.

19. Набережных В. П., Самойленко З. А., Даровских Е. Г., Моисеева Т. Н. Влияние термомагнитной обработки на структуру и свойства аморфных сплавов. //Тез. докл. Всесоюз. совещ. Прецизионные аморфные материалы и их применение в приборостроении. - Севастополь: Изд. Севастопольского филиала РДЭНП и ЦНИИЧМ. - 1981. - с. 44-45.

20. Набережных В. П., Самойленко З. А., Даровских Е. Г. Об электронном состоянии атомов железа в металлическом стекле $Fe_{40}Ni_{40}P_{15}B_5$ /ФММ. - 1982. - 53, в. 1. - с. 204-207.

21. Даровских Е. Г., Моисеева Т. Н., Набережных В. П., Самойленко З. А., Селяков Е. И. Структурные изменения в аморфном сплаве Fe-B под действием термомагнитной обработки. //УФЖ - 1982. - 27, N 6. - с. 207-208.

22. Архаров В. И., Даровских Е. Г., Самойленко З. А. Роль вольфрама в изменении характера межатомной связи в сплаве Nb-W //ДАН СССР. - 1982. - 263, N 6. - с. 1360-1363.

23. Деканенко В. М., Самойленко З. А., Ревякин А. В. Кристаллизация аморфной фазы в сплавах ниобия с кислородом. /Изв. АН СССР. Неорг. материалы. - 1982. - 18, N 2. - с. 265-277.

24. Архаров В. И., Самойленко З. А. Модель структурных изменений при кристаллизации аморфных сплавов // ФММ. - 1983. - 55, в. 1 - с. 144-148.

25. Набережных В. П., Самойленко З. А., Моисеева Т. Н. Изменение структуры и электронного состояния аморфного сплава Fe-Ni-P-B в результате термомагнитной обработки. //УФЖ - 1983. - 28, N 11. - с. 1718-1721.

26. Архаров В. И., Самойленко З. А., Чандра-Синха Р. Структура

аморфного металлического сплава с точки зрения кластерных представлений. // Физика твердого тела. Киев-Донецк: Вища школа. - 1984, в. 14. - с. 44-46.

27. Набережных В. П., Окунев В. Д., Самойленко З. А., Дьяченко Т. А., Степура М. И. Структура, электропроводность и особенности кристаллизации аморфных сплавов $(CdGeAs_2)_{100-x}Ni_x$. // Тез. докл. Всесоюз. конф. Проблемы исследования аморфных металлических сплавов. - Москва. - 1984. - с. 132-135.

28. Самойленко З. А. Некоторые закономерности адсорбционного обогащения границ зерен в сплавах. // Тез. докл. Всесоюз. конф. Интеркристаллитная хрупкость сталей и сплавов. - Ижевск, 1984 - с. 29-30.

29. Савин В. В., Скаков Ю. А., Самойленко З. А. Влияние скорости охлаждения расплава на структуру рентгеновских эмиссионных спектров сплава $Ni_{58}Nb_{42}$. // Изв. вузов. Черная металлургия. - 1985. - № 3. - с. 154-155.

30. Самойленко З. А. Исследование магнитомягких аморфных материалов рентгеновскими методами. // Digest of the International Symposium on Magnetism of Amorphous Materials. Balaton-zeplak, Hungary. - 1985. - с. 68-69.

31. Окунев В. Д., Самойленко З. А. Изменение структуры и электропроводности пленок $CdCr_2Se_4$ при фазовых переходах аморфное состояние - стекло - кристалл. // ФТТ. - 1985. - 27, в. 5. - с. 1577-1579.

32. Деканенко В. М., Самойленко З. А. Кинетика кристаллизации аморфных сплавов системы Fe-Cr-P-C. // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. - 1985. - 21, N 7. - с. 1160-1163.

33. Набережных В. П., Самойленко З. А., Даровских Ф. Г., Молотилов Б. В., Прокошин А. Ф. Исследование природы повышенной температурной устойчивости аморфных сплавов $Fe_{25}M_3V_{26}$. // Тез. докл. II Всесоюз. совещ. Физико-химия аморфных (стеклообразных) металлических сплавов. - М.: Изд. ИМЕТ. - 1985. - с. 47.

34. Окунев В. Д., Самойленко З. А. Два типа ближнего порядка и поведение примесей в стеклообразном $CdGeAs_2$. // Письма в ЖЭТФ. - 1986. 43, N 1. - с. 24-27.

35. Набережных В. П., Самойленко З. А., Моисеева Т. Н., Молотилов Б. В., Захаров А. И. Влияние толщины ленты на склонность к кристаллизации аморфного сплава $Fe_{285}Ni_{34}P_{75}$. // Физика твердого тела. - Киев - Донецк: Наукова думка, 1986. - в. 16. - с. 52-57.

36. Харченко В. А., Мельникова В. В., Самойленко З. А. Адсорбционная

активность микролегирующих элементов и их влияние на механические свойства конструкционных сталей. // Физика твердого тела. - Киев-Донецк: Вища школа. - 1986. - в. 16. - с. 37-40.

37. Архаров В. И., Самойленко З. А. Проявление изменений кластерной неоднородности ненасыщенных твердых растворов в интенсивности рассеяния рентгеновских лучей. // ФММ. - 1987. - 63, в. 3. - с. 563-570.

38. Самойленко З. А. Исследование методом рентгеновской спектроскопии химической связи в поверхностном слое интеркристаллитных изломов. // Физика твердого тела. - Киев-Донецк: Вища школа. - 1987. - в. 17. - с. 64-67.

39. Окунев В. Д., Самойленко З. А. Подавление кластерного многообразия в аморфных сплавах. // Тез. докл. III Всесоюз. конф. Проблемы исследования структуры аморфных металлических сплавов. - Москва, 1988. - ч. 1. - с. 98.

40. Окунев В. Д., Самойленко З. А. Кластерные превращения в аморфном германии. // Тез. докл. III Всесоюз. Конф. Проблемы исследования структуры аморфных металлических сплавов. - Москва, 1988. - ч. 1. - с. 98.

41. Окунев В. Д., Самойленко З. А. Неравновесная смесь гексагонального и кубического Ge, выявляющаяся при кристаллизации α -Ge. Ближний и промежуточный порядки в α -Ge. // Письма в ЖЭТФ. - 1988. - 14, N 17. - с. 1621-1625.

42. Архаров В. И., Самойленко З. А., Даровских Е. Г., Дьяченко Т. А. Мезоскопическая гетерогенность в однофазных сплавах эвтектической системы. // ДАН СССР. - 1988. - 303, N 5. - с. 1151-1154.

43. Даровских Е. Г., Самойленко З. А., Моисеева Т. Н. Влияние легирования на изменения кластерной структуры аморфного сплава $Fe_{84}B_{16}Si_x$. // Тез. докл. 3-й Всесоюз. конф. Проблемы исследования структуры аморфных металлических сплавов. - М.: Изд. МИСиС. - 1988. - с. 207.

44. Даровских Е. Г., Самойленко З. А., Моисеева Т. Н. Структурные изменения в аморфных металлических сплавах Fe-B-Si под действием низкотемпературного отжига. // Тез. докл. 3-й Всесоюз. конф. Проблемы исследования структуры аморфных металлических сплавов. - М.: Изд. МИСиС. - 1988. - с. 149-150.

45. Деканенко В. М., Самойленко З. А. Роль фосфора в образовании и кристаллизации аморфных сплавов системы Fe-Cr-P-C. // новое в получении и применении фосфоидов и фосфорсодержащих сплавов. - Алма-Ата: Изд. Наука Каз. ССР. - 1988. - 1. - с. 81-84.

46. Окунев В. Д., Пафомов Н. Н., Самойленко З. А. Аморфное состояние $CuCrSe$. - ФТТ. - 1988. - 30, в. 5. - с. 1344-1352.

47. Архаров В. И., Окунев В. Д., Самойленко З. А. Эволюция тонкой структуры и физических свойств аморфного германия, предшествующая его кристаллизации. // Физика твердого тела. - Харьков: Вища школа. - 1988. - в. 18. - с. 8-9.

48. Okunev V. D., Samoilenko Z. A. Medium range order in GdGeAs - metal amorphous alloys. // Collected abstracts. Twelfth European Crystalogr. Meeting. Moscow, USSR. - 1989, v. 3. - p. 303.

49. Окунев В. Д., Самойленко З. А. Фазовые превращения в аморфных материалах и сплавах. // Тез. докл. III Всесоюз. совещ. Физикохимия аморфных (стеклообразных) металлических сплавов. - Москва, 1989. - с. 66-67.

50. Буханько Ф. Н., Окунев В. Д., Самойленко З. А. Влияние отжига на спиновую плотность оборванных связей и структуру аморфного германия. // Изв. вузов. Физика. - 1989. - N 7. - с. 51-56.

51. Грибанов И. Ф., Окунев В. Д., Пафомов Н. Н., Самойленко З. А., Хапалюк Е. А. особенности магнитных свойств аморфных сплавов CdGeAs - Fe в области перехода полупроводник-металл. // Тез. докл. Всесоюз. симпов. по физике аморфных магнетиков. - Красноярск. - 1989. - с. 83.

52. Окунев В. Д., Самойленко З. А. Фазовые превращения в аморфных материалах и сплавах. // Тез. докл. III Всесоюз. совещ. Физикохимия аморфных (стеклообразных) металлических сплавов. - Москва. - 1989. - с. 66-67.

53. Окунев В. Д., Самойленко З. А., Пафомов Н. Н. Влияние структуры на электронные свойства аморфных сплавов CdGeAs₂ - металл. // Тез. докл. III Всесоюз. совещ. Физико-химия аморфных (стеклообразных) металлических сплавов. - Москва. - 1989. - с. 114-115.

54. Окунев В. Д., Пафомов Н. Н., Самойленко З. А. Аморфное состояние сверхпроводящей керамики Y-Ba-Cu-O. // Тез. докл. II Всесоюз. конф. по высокотемпературной сверхпроводимости. - Киев: Изд. ИМФ. - 1989. - 3. - с. 105-106.

55. Архаров В. И., Даровских Е. Г., Самойленко З. А. Возможность управления состоянием и структурой твердого раствора в межкристаллитных зонах поликристаллического материала. // ФММ. - 1989. - 68, в. 4. - с. 778-781.

56. Даровских Е. Г., Самойленко З. А., Моисеева Т. Н. Температурная стабильность аморфных сплавов Fe₈₀B₁₆Si_x. // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. - 1989. - 25, N 9. - с. 1307-1311.

57. Самойленко З. А., Даровских Е. Г. Влияние кремния на электрон-

ную и атомную структуру аморфных сплавов $Fe_{84}V_{16-x}Si_x$. // Изв. АН СССР. Металлы. - 1989. - N 1. - с.137-140.

58. Деканенко В. М., Самойленко З. А., Даровских Е. Г., Вавилова В. В. Влияние водорода на стабилизацию аморфной структуры. // Тез. докл. III Всесоюз. совещ. Физико-химия аморфных (стеклообразных) металлических сплавов. - М.: Изд. ИМЕТ. - 1989. - с. 89.

59. Окунев В. Д., Самойленко З. А. Подавление кластерного многообразия в стеклообразном $CdGeAs_2$. // ФТТ. - 1989. - 31, в. 9. - с. 257-259.

60. Грибанов И. Ф., Окунев В. Д., Самойленко З. А. Магнитные превращения при переходе аморфное состояние-кристалл в пленках $CdCr_2Se_4$. // ЖТФ. - 1989. 59, в. 2. - с. 163-165.

61. Архаров В. И., Самойленко З. А., Дьяченко Т. А. К вопросу о кластеризации структуры в однофазных твердых растворах эвтектического типа. // ФММ. - 1990. - N 10. - с. 168-174.

62. Архаров В. И., Самойленко З. А., Даровских Е. Г., Пушенко Е. И. Влияние температуры расплава на структуру быстрозакаленных сплавов эвтектического состава. // Расплавы. - Свердловск: Наука. - 1990. N 1. - с. 110-112.

63. Окунев В. Д., Самойленко З. А. Структурные резонансы в аморфных сплавах $CdGeAs_2-Fe$. // Письма в ЖЭТФ. - 1991. - 53, в. 1. - с. 42-45.

64. Самойленко З. А. Мезоскопические группировки атомов в твердых растворах. // Тез. докл. I Всесоюз. конф. Кластерные материалы. - Ижевск. - 1991. - с. 59.

65. Окунев В. Д., Самойленко З. А. Рассеяние рентгеновских лучей и оптическое поглощение в аморфных пленках. // ФТТ. - 1991. - 33, в. 10. - с. 2811- 2815.



AB 28.370

AB 28.370