

АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ  
Институт проблем материаловедения им. И.Н.Францевича

На правах рукописи

САМОЙЛЕНКО Зинаида Андреевна

МЕЗОСКОПИЧЕСКОЕ ГРУППИРОВАНИЕ АТОМОВ  
В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ

Специальность - 01.04.07 - физика твердого тела

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
доктора физико - математических наук

Киев - 1993 г.

AB 28.371

Работа выполнена в Донецком физико-техническом институте АН Украины

Официальные оппоненты:

- чл.-корр. АН Украины,
- докт. физ.-мат. наук Ю.В.Мильман
- докт. физ.-мат. наук К.В.Чуистов
- докт. физ.-мат. наук В.П.Пащенко

Ведущая организация:

Институт металлургии им.А.А.Байкова РАН

Защита диссертации состоится *23 ноября* 1993 г. в *14* часов на заседании специализированного совета Д.016.23.01 в Институте проблем материаловедения АН Украины (252680, г.Киев, ГСП, ул.Кржижановского, 3)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИГиМ АН Украины

Автореферат разослан *22 ноября* 1993 г

Ученый секретарь совета  
канд. техн. наук

Ю.Б.Падерно

ЛННБ України ім.В.Стефаніка



00814004 (H)

ЛННБ ім. В. Стефаніка  
АН України

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В настоящее время внимание ученых привлекают новые материалы, обладающие необычным сочетанием физических свойств, каковыми являются, например, аморфные материалы металлических и полупроводниковых сплавов.

Металлические аморфные сплавы представляют исследователям уникальную возможность для изучения разупорядоченного состояния среды, обладающей металлическими свойствами вплоть до самых низких температур. Вместе с тем некоторые необычные свойства этих материалов, а именно, высокая механическая пластичность, большая магнитная проницаемость, низкая коэрцитивная сила, не зависящее от температуры электрическое сопротивление, делают металлические аморфные сплавы весьма интересными в технике.

По утверждению Б. Т. Коломийца, Н. Ф. Мотта и Э. А. Дэвиса, проблема некристаллических полупроводников сейчас содержит противоречий больше, чем когда-либо ранее. В работах группы ученых Иоффе, Регеля, Коломийца установлено, что халькогенидные стекла являются полупроводниками, но их нельзя легировать. Эти вещества, содержащие мышьяк, теллур и другие элементы, представляют собой черные стекла. В отношении обычных силикатных стекол Н. Ф. Мотт пишет, что "... удивительно, что никто не задался вопросом: почему стекла прозрачны?" Этот вопрос для легированных аморфных полупроводников и до сих пор актуален.

Наибольший интерес представляют исследования аморфных структур. Начиная с 1926-27 г. г., с работ Лебедева, вплоть до сегодняшних дней во всем мире предпринимались многочисленные рентгенографические исследования структуры аморфных материалов. В 30-х годах объектом исследований были силикатные стекла, в 60-х - аморфные полупроводниковые материалы, в 70-х - металлические аморфные сплавы. Круг аморфных материалов расширяется, а вопрос об их атомной структуре стоит, подчеркивая тем самым сложность проблемы и ее актуальность. Трудность задачи состоит в малоинформативности дифракционных картин при рассеянии рентгеновских лучей аморфными веществами. Как правило, во всем интервале углов рассеяния чаще четко, а иногда даже едва заметно, видны два диффузных максимума (галы) и интенсивный фон. При

этом, как заметили Китайгородский и Скрышевский, интенсивность некогерентного (комптоновского) рассеяния от аморфных сплавов может превышать 90% общей интенсивности. Тогда как для кристаллических веществ эта величина близка к нулю. Однако до сих пор внимание исследователей ограничивалось анализом лишь когерентной части рассеяния рентгеновских лучей, что обедняло получаемую информацию. Использование полной картины рассеяния рентгеновских лучей было методически необходимо для того, чтобы анализировать не только упорядоченную, но и разупорядоченную составляющие части атомной структуры различных аморфных веществ.

Кроме того, детальный анализ атомных структур в локально разупорядоченных кристаллических материалах представлялся целесообразным для выявления общих особенностей поведения атомов в разупорядоченных структурах различных сред.

Цель и задачи работы. Изучение закономерностей формирования и эволюции мезоскопических группировок атомов в структурах с нарушенным дальним порядком.

В данной диссертации решались конкретные задачи:

1. Установление основных закономерностей дифракционной картины, получающейся в результате рассеяния рентгеновских лучей материалами с неупорядоченной структурой.

2. Использование других методик физических исследований с целью углубления понимания атомной структуры данных материалов с позиций особенностей межатомного взаимодействия.

3. Выявление основных закономерностей кластеризованной структуры в аморфных сплавах.

4. Анализ широкого класса материалов, имеющих неупорядоченную структуру, с позиций представлений о существовании неоднородностей мезоскопического масштаба как основного элемента этих структур.

5. Создание физической модели материалов с неупорядоченной структурой, главным элементом которых являются неоднородности мезоскопического масштаба.

Научная новизна. В данной работе представлены впервые полученные автором или в соавторстве экспериментальные результаты, которые объяснены с позиций кластерных представлений.

Показано, что аморфные сплавы разного класса материалов, а именно, металлические стекла, аморфные полупроводниковые сплавы и оксидные стекла имеют качественно единую структуру, которая, как

правило, представляет собой группирование атомов в мезоскопическом масштабе (кластеры) в составе двух квазифаз (основной и метастабильной) и межкластерную среду с неупорядоченным расположением атомов.

Обнаружен квазифазовый переход на кластерном уровне в однокомпонентном аморфном материале при нагреве.

Прослежено влияние легирования на соотношение кластеров основной и примесной квазифаз в аморфных полупроводниковых материалах.

Получены квазифазовые превращения в аморфных сплавах, когда подавляется кластерное многообразие и формируются структуры с единственным типом кластеров.

Путем легирования получены аморфные структуры с полностью подавленным кластерообразованием.

Обнаружены концентрационные фазовые превращения (структурные резонансы) в аморфных сплавах, легированных атомами Fe или Mn.

Исследованы особенности электронной подсистемы магнитных примесей в аморфных полупроводниковых сплавах. В частности, замечен факт локализации и расщепления на подзоны электронов р-состояний гибридивированной  $sp^d$ -валентной полосы. Установлена связь качественных изменений рентгеновского эмиссионного спектра с переходом от полупроводникового к металлическому типу проводимости.

Экспериментально обнаружены изменения характера межатомного взаимодействия в разупорядоченной структуре межкристаллитных большеугловых границ, локально обогащенных адсорбированными элементами в поликристаллических материалах. Впервые показано, что изменение характера межатомного взаимодействия в этих зонах способствует образованию в них мезоскопических групп атомов (кластеров) с особым структурным порядком.

Экспериментально исследовано кластеризованное до-распадное состояние структуры в толще кристаллитов бинарных сплавов эвтектических систем. Обнаружен обратимый скачкообразный концентрационный переход кластеров в области эвтектической температуры.

Установлено отклонение кластеризованной структуры расплава эвтектического состава в интервале температур плавления легкоплавкого и тугоплавкого компонентов в сторону увеличения кон-

центрационной доли фазы на основе тугоплавкого элемента.

Практическая ценность. Практическое применение материалов с неупорядоченной структурой, аморфных, поликристаллических, а также легированных монокристаллов развито во всех областях деятельности человека.

Анализ неупорядоченной структуры с позиций представлений о промежуточном порядке мезоскопического масштаба позволяет объяснить широкий круг свойств и явлений, в частности, влияние легирования на стабильность структуры в аморфном состоянии, переход полупроводник-металл, потерю оптической прозрачности, переход спиновое стекло-ферромагнетик, фазовые переходы типа стекло-кристалл, фазовый наклеп в до-распадном состоянии и др. В предлагаемом подходе имеются большие возможности как для целенаправленного получения новых материалов, так и для модифицирования уже используемых сплавов путем сознательного использования термби термомагнитных обработок.

Для развития фундаментальных и прикладных вопросов физики твердого тела предлагаемая модель строения конденсированных материалов с позиций представлений мезоскопической неоднородности является перспективной для исследования расплавов, поведения примесей, проблем прочности, пластичности, проводимости, магнетизма и оптики.

Широкий круг описываемых экспериментальных фактов, возможность прогнозирования и его экспериментальное подтверждение позволяют сделать вывод о достоверности полученных результатов.

Полученные в диссертации результаты по структурным превращениям в межкристаллитных адсорбционных зонах нашли отражение в монографиях:

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.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Новая модель строения аморфных материалов, согласно которой в среде неупорядоченно расположенных атомов, сохраняющих структуру ближнего порядка, имеются группировки атомов мезоско-

пического масштаба, с намечающимся дальним порядком в расположении атомов (кластеры), не имеющие четких границ, а плавно переходящие от порядка к беспорядку. При этом аморфные сплавы чаще всего гетерофазны: кластеры в сплавах различаются типом упаковки атомов в них, а также составом химических элементов.

2. Выносятся на защиту и следующие представления:

2а. Мезоскопические группировки различных квази-фаз, находясь в неупорядоченной среде, взаимодействуют друг с другом и при термообработке аморфных материалов может осуществляться обратимый квазифазовый переход на кластерном уровне.

2б. В многокомпонентных аморфных сплавах с увеличением концентрации легирующего элемента в кластерах накапливаются упругие напряжения, под действием которых в области критической концентрации происходит фазовый переход, в результате которого образуется аморфный сплав с единственным типом кластеров.

2в. В металлических сплавах в разупорядоченной структуре большеугловых межкристаллитных границ, обогащенных адсорбированными элементами, устанавливается межатомное взаимодействие иного, неметаллического, характера. При этом в самой границе формируются группировки атомов мезоскопического масштаба с новым типом межатомной связи, происходит локальный фазовый переход с формированием в межкристаллитных границах кластеров новой фазы.

2г. В до-распадном состоянии однофазных твердых растворов эвтектических систем в толще кристаллитов формируются группировки атомов мезоскопического масштаба, который при переходе через температурный интервал, близкий к  $T_{эвт}$ , испытывают концентрационный квазифазовый переход, имеющий обратимый характер.

Апробация работы. Основные результаты диссертации докладывались на следующих конференциях, совещаниях и семинарах:

1. Всесоюзном совещании "Влияние физико-химической среды на жаропрочность металлических материалов" (Москва, 1973).
2. Республиканской научно-технической конференции "Теория и практика микролегирования и модифицирования сталей" (Донецк, 1971).
3. Всесоюзном совещании "Рентгеновские и рентгеноэлектронные спектры и электронная структура металлов, сплавов и химических соединений" (Ижевск, 1979).
4. III, IV Всесоюзных конференциях "Физика хрупкого разрушения" (Киев, 1976; Киев, 1980).

5. Межотраслевым Всесоюзном совещании "Прецизионные аморфные материалы и их применение в приборостроении" (Севастополь, 1981)
6. I, II, III Всесоюзных совещаниях "Физико-химия аморфных (стеклообразных) металлических сплавов" (Москва, 1984; Москва, 1985; Москва, 1989).
7. Всесоюзной научно-технической конференции "Интеркристаллитная хрупкость сталей и сплавов" (Ижевск, 1984).
8. I, III Всесоюзных научных конференциях "Проблемы исследования структуры аморфных металлических сплавов" (Москва, 1984; Москва, 1988).
9. Всесоюзном симпозиуме по физике аморфных магнетиков (Красноярск, 1989).
10. IV Всесоюзном совещании-семинаре "Рентгеновские и рентгеноэлектронные спектры и химическая связь" (Новороссийск, 1985).
11. XII Европейском кристаллографическом совещании (Москва, 1989).
12. Всесоюзном научном семинаре "Механизмы структурных превращений в металлах и сплавах" (Черкассы, 1990).
13. I Всесоюзной конференции "Кластерные материалы" (Ижевск, 1991)

Тезисы опубликованы в соответствующих материалах.

Публикации: Основные результаты диссертации опубликованы в 47 статьях и 18 тезисах докладов, перечень которых приведен в конце автореферата.

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, пяти глав, раздела "Выводы" и списка литературы из 65 наименований. Общий объем диссертации 364 страницы машинописного текста, включая 81 рисунок, 10 таблиц и 29 стр. библиографии.

#### ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задача работы. Здесь же кратко излагаются основные положения, выносимые на защиту и новое перспективное направление исследований материалов, имеющих неупорядоченную структуру с позиций представлений о существовании неоднородностей мезоскопического масштаба как основного элемента этих структур.

Показана практическая значимость полученных результатов.

Глава 1 "Неоднородности мезоскопического масштаба в твер-

дых растворах. Методы наблюдения" посвящена анализу возможностей экспериментального выявления и углубленных исследований мезоскопических неоднородностей в реальных материалах с помощью методик физического эксперимента, основанных на учете специфических особенностей кластеризованных состояний раупорядоченных структур в твердых телах. На конкретных примерах показана целесообразность использования всей картины дифракционного рассеяния, как это делается в настоящее время в большинстве лабораторий; на примере оригинальных исследований демонстрируется плодотворность комплексных исследований с использованием методов рентгеновского структурного анализа, рентгеновской спектроскопии, анализа механических, магнитных и оптических свойств и электросопротивления.

Вторая глава "Основные закономерности кластеризации структуры реальных материалов" содержит сведения о физической природе образования и устойчивости кластерных группировок атомов и о некоторых характеристиках мезоскопических неоднородностей в реальных материалах.

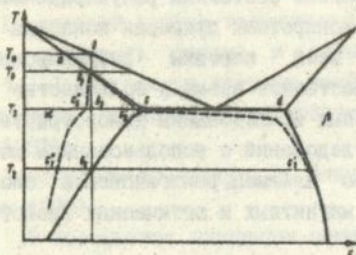
В реальных твердых растворах всегда имеет место нарушение ближнего порядка в расположении атомов. Причиной этого, как было показано в работах Криволава М. А., Ивероновой В. И., Кацнельсон А. А., является различие энергии взаимодействия между атомами равного сорта, и поэтому в зависимости от конкретных химических взаимодействий системы элементов каждый атом стремится окружить себя либо атомами другого сорта, либо одноименными атомами.

В этой главе на оригинальных экспериментальных примерах показано, что в реальных материалах образование мезоскопических группировок атомов, формирующих новую структуру, внутри основной структуры твердого раствора равносильно формированию энергетического состояния с промежуточным минимумом. Точно также при фазовых превращениях от одной структурной упаковки атомов, соответствующей, скажем  $\alpha$ -фазе, к другой структурной упаковке, назовем ее условно  $\beta$ -фазой, структуре твердого раствора легче перейти через формирование внутри  $\alpha$ -фазы группировок атомов, по составу и расположению приближающихся к  $\beta$ -фазе (рис. 1).

Однако, в отличие от кристаллитов  $\beta$ -фазы, ее до-зародышевые образования в виде кластеров характеризуются как меньшими размерами (от 20 до 100 Å), меньшей температурно-временной и пространственной локализацией, так и большей подвижностью по сравне-

нию с критическими зародышами новой фазы. В случае же, когда основное состояние структуры - разупорядоченная структура

Рис. 1. Схема кластерообразования вблизи Тэвт. однофазного твердого раствора системы эвтектического типа



аморфных материалов (доля кластеров в реальных материалах чаще всего составляет 8-15%, увеличиваясь к началу кристаллизации до 30 или даже до 60%), накапливающиеся в материале упругие напряжения способствуют формированию кластеров возбужденного состояния (с промежуточным энергетическим минимумом) наряду с формированием кластеров основного состояния (с глубоким минимумом).

В многокомпонентных системах наличие межатомных взаимодействий различной химической природы способствует образованию многофазных кластеризованных систем. При этом, путем легирования при концентрации вводимого компонента выше критической,  $C > C_{кр}$ , можно подавить многофазность кластеризованной системы. Наблюдаемый структурный фазовый переход (рис. 2) при этом происходит как результат реакции кластеризованной системы на искажения структурного порядка при легировании. Межкластерная среда, являясь структурно-разупорядоченной составной частью аморфного материала, тем не менее не представляет собой полного беспорядка в расположении атомов.

Вклад в интенсивность когерентного рассеяния рентгеновских лучей от атомов межкластерной среды настолько мал, что при измельчении кластеров (легирование Mn или Fe в  $\alpha$ -CdGeAs<sub>2</sub>) экспери-

ментально фиксируемая интенсивность гало становится близкой к 0. В то же время межкластерная зона с упорядочением атомов типа

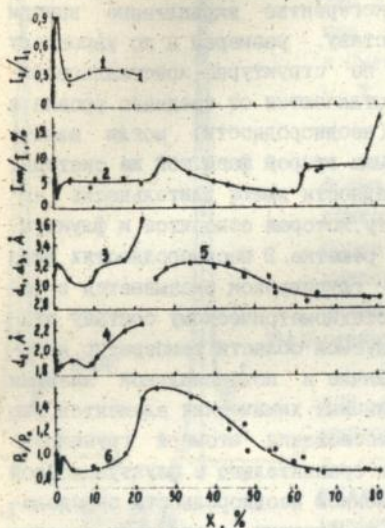


Рис. 2. Зависимость рентгеноструктурных параметров (1-5) и плотности (6) пленок  $(\text{CdGeAs}_2)\text{-Mo}$  от концентрации Mo

близкого порядка играет активную роль в формировании всех свойств, которыми обладают кластеризованные материалы, например, электропроводность, оптические свойства.

"Границы" кластеров, являясь переходной зоной от упорядоченной структуры ядер кластеров к разупорядоченной структуре межкластерной среды,

имеют свои интересные особенности, в частности, связанные с повышенной концентрацией "оборванных связей", что, например, способствует созданию направленно-ориентированных связей в магнитном поле (ферромагнетизм  $\alpha\text{-Ge}$ ).

На примере экспериментальных исследований эволюции структуры аморфных пленок керамики Y-Ba-Cu-O, подтверждается многообразие особенностей взаимодействия всех элементов кластеризованной структуры: кластеров двух фаз, границ кластеров, межкластерной среды.

В третьей главе "Многообразие кластеризованных материалов" на основе оригинальных экспериментальных работ развивается представление о мезоскопической неоднородности, присущей реальным материалам, а именно: 1) кристаллитам сплавов эвтектических систем (до-распадное состояние), 2) межкристаллитным зонам, адсорбционно обогащенным легирующими и примесными элементами в поликристаллических материалах, 3) аморфным однокомпонентным материалам, 4) аморфным металлическим сплавам, 5) аморфным полупроводниковым сплавам. Рассмотрены специфические черты пе-

речисленных кластеризованных структур.

Кластеры в толще кристаллитов эвтектических сплавов в области однофазного состояния представляют собой локальные неоднородности химического состава, когерентно вкрапленные внутри однофазной системы, которые по составу, размерам и по характеру расположения атомов в них (т.е. по структурно-кристаллографическому типу решетки) еще не отличаются от среднего уровня в данной фазе настолько, чтобы они (неоднородности) могли начать выполнять роль устойчивого зародыша второй фазы той же системы. При этом мезоскопические неоднородности имеют длительность существования, заметно превышающую ту, которая относится к флуктуациям теплового движения атомов в решетке. В неоднородностях типа кластеров, когда атомный состав группировок оказывается в той или иной степени приближенным к стехиометрическому составу второй фазы, которой еще нет в исследуемой области температур, начинает существенно проявляться различие в потенциальной энергии взаимодействия между атомами различных химических элементов, это сказывается на длительности существования атомной группировки, устойчивость которой повышена сравнительно с флуктуационной неоднородностью. Масштаб флуктуационной неоднородности определяется в основном взаимодействиями на ближних расстояниях, порядка атомного промежутка, в группировках же кластерного типа начинает проявляться межатомная связь на расстояниях, превышающих межатомный промежуток. То есть в мезоскопическом масштабе происходит расслоение твердого раствора среднего состава на 2 твердых раствора: обогащенный растворенным компонентом (кластеры) и обедненный им (основная слабоискаженная структура кристаллитов), что, действительно, и подтвердилось на сплавах  $Pb+1\%Sb$ ,  $Pb+2\%Sn$ ,  $Cu+2\%Sb$ ,  $Cu+2\%Sn$ ,  $Cu+4\%Ag$ ,  $Ag+1\%Cu$ , % вес. в работе [61]. Отличаясь от основного твердого раствора повышенной концентрацией растворенного компонента, кластеры рассеивают рентгеновские лучи и некогерентно, усиливая интенсивность фона, и когерентно, проявляясь в виде диффузных максимумов, расположенных рядом с узкими дифракционными линиями от основного твердого раствора, как это видно, например, для сплавов  $Cu+4\%Ag$  и  $Ag+1\%Cu$  на рис. 3.

Кластеризация структуры характеризуется образованием полей упругих напряжений, сосредоточенных внутри кластеров (плоская

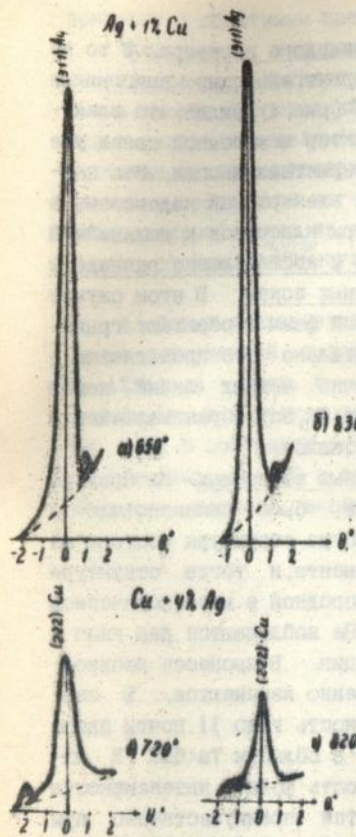


Рис. 3. Дифракционные картины рассеяния рентгеновских лучей для Ag+12Cu и Cu+4Ag после отжига сплавов: а, в - Т ниже Тэвт.; б, г - Т выше Тэвт

форма кластеров) или внутри и в приграничной области (сферическая форма кластеров), что равнозначно дисперсионному квазифазовому упрочнению, способствует повышению механических свойств материала.

Кластеры в зонах междолинной адсорбции в поликристаллических материалах. Как показали исследования, в структуре большеугловых границ металлических сплавов с металлическим характером межатомной связи формируются группировки атомов (кластеры) с характером межатомной связи, приближающимся к интерметаллидному (твердый раствор в границах, адсорбционно обогащенный элементами замещения) или ионно-ковалентному (твердый раствор междолинных зон, адсорбционно обогащенный элементами внедрения или совместно элементами замещения и внедрения).

Важно подчеркнуть закономерность проявления различных этапов в развитии структурной неоднородности мезоскопического масштаба в твердом растворе междолинных зон. а) Состояние насыщения междолинных зон адсорбционно-активным элементом. В этом случае атомы в кластерах "наследуют структуру" основного, матричного твердого раствора, отличаясь от него существенно (в 20-30 раз) повышенной концентрацией растворенного адсорбционно-активного элемента. При рентгено-структурном анализе это проявляется в виде четких новых дифракционных линий, дублирующих линии от основного твердого раствора. Отсутствие линий нового структурного типа позволяет полагать, что кластеры не имеют четкой междолинной границы, и упаковка атомов в них осуществляется по

образу и подобию структуры основного твердого раствора. В то же время по изменению тонкой структуры рентгеновских эмиссионных спектров, например для сплава  $\text{Cu}+1\% \text{Sn}$  (рис. 4), видно, что электронная структура валентной зоны и характер межатомной связи уже изменены, в данном случае, в сторону интерметаллидности. Это свидетельствует о существенных изменениях электронной подсистемы в направлении подготовки атомной структуры кластеров к дальнейшей перестройке. б) Состояние пересыщения и последующего распада в адсорбционно обогащенных межкристаллитных зонах. В этом случае кластеры перерастают в кристаллики новой фазы и обретают границу, аналогичную межфазной. Экспериментально это проявляется в появлении на дебаграмме новых, достаточно четких линий новой фазы (для  $\text{Cu}+1\% \text{Sn}$ , линии интерметаллида  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ ), образовавшейся в локальных адсорбционных зонах поликристаллов.

Кластеры в однокомпонентных аморфных веществах. На примере исследований аморфного германия,  $\alpha\text{-Ge}$ , было показано, что в аморфном состоянии даже в том случае, когда структура состоит из атомов только одного химического элемента, и тогда структура аморфного материала не является однородной в мезоскопическом масштабе. На дифракционной картине  $\alpha\text{-Ge}$  наблюдаются два гало и фон, усиливающийся с ростом угла дифракции. В процессе изохронного отжига интенсивности гало существенно изменяются. В свежеприготовленных пленках  $\alpha\text{-Ge}$  интенсивность гало II почти вдвое выше интенсивности гало I. При отжиге в области  $T < 650 \text{ K}$  интенсивность гало I растет, а интенсивность фона и интенсивность гало II убывает. Второе гало развивается преимущественно при высоких температурах. На рис. 5 ход зависимости  $I_{II}/I_I$  явно свидетельствует о процессах превращения кластеров из одного вида в другой. Анализ дифракционных картин  $\alpha\text{-Ge}$  в начальной стадии кристаллизации позволил заметить, что кластеры, формирующие обычную кубическую алмазоподобную структуру, дают основной вклад в интенсивность I гало, тогда как основной вклад в интенсивность II гало вносят кластеры, формирующие метастабильную гексагональную структуру. Немонотонный характер изменений положений углов дифракционных максимумов обоих гало, характеризующих изменения межплоскостных расстояний в кластерах, свидетельствует о том, что в аморфном германии имеется постоянная конкуренция двух типов структур: кубической и гексагональной. Рост количества одних кластеров неизбежно вызывает искажение структуры других, что

приводит к обратимым превращениям.

Кластеры в аморфных металлических сплавах. Металлические сплавы в аморфном состоянии получают как в системах металл-металл, так и в системах металл-металлоид. В первом случае аморфируются легче всего металлы, взятые в виде их соединений, а именно, составы типа <sup>аморф</sup>металлид-интер-

Рис. 4. Форма и энергетическое положение эмиссионной полосы  $\text{SnL}_{3/2}$  для  $\text{Cu}+1\% \text{Sn}$ ; а - шлиф; б - интерметаллид  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ ; в - межкристаллитные зоны (МЗ) в состоянии адсорбционного обогащения; г - МЗ в состоянии локального распада твердого раствора

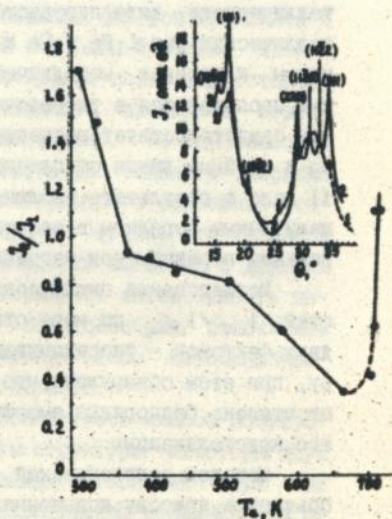
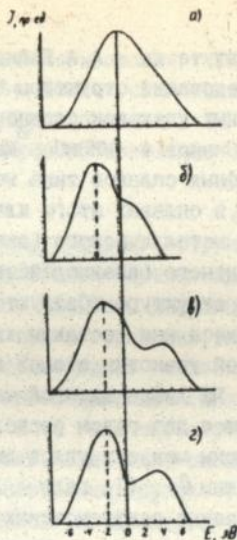


Рис. 5. Зависимость  $I_{II}/I_I$  от  $T_c$ . На вставке: дифракционные картины  $\alpha\text{-Ge}$  в начальных стадиях кристаллизации

металлид. Исследования в этом направлении успешно проводятся в

институте им. А. А. Байкова под руководством Ю. К. Ковнеристого. Исследования структуры ближнего порядка в этих сплавах в виде атомных упаковок сложного икосаэдрического полиэдра возглавляет Ю. А. Скаков в МИСиС. Мы занимались исследованиями структуры аморфных сплавов типа металл-металлоид. Как показали исследования, в сплавах этого класса действуют межатомные силы двух типов: металлического (взаимодействие атомов металла) и ионно-ковалентного (взаимодействие металл-металлоид), в результате чего в их структуре образуются атомные группировки (кластеры), различающиеся как составом химических элементов, так и типом структурной упаковки атомов в различных кластерах.

На дифракционной картине сплавов системы металл-металлоид имеются два рядом расположенных гало: слабый интенсивности (со стороны меньших углов дифракции  $\theta$ ) I гало и очень интенсивное (с большим  $\theta$ ) II гало. I гало является результатом когерентного рассеяния рентгеновских лучей кластерами неметаллического типа, перерастающими в процессе отжига в кристаллики метастабильных фаз. II гало - результат когерентного рассеяния кластерами металлического типа, перерастающими при отжиге в кристаллики металлических фаз  $\alpha$ -Fe,  $\gamma$ -Fe и др. Замечено усложнение самой структуры кластеров металлической квазифазы в  $Fe_{84}Si_xB_{16-x}$  при  $x=4$ , проявившееся в упорядоченном расположении атомов Fe и Si, о чем свидетельствует расщепление дифракционного максимума II гало и двойные линии от плоскостей (110), получающихся на месте II гало в результате эволюции кластеризованной структуры с промежуточным порядком в расположении атомов, в кристаллическую, с дальним порядком, при нагреве образцов.

Исследования циклических изменений соотношений интенсивностей  $I_{\text{ког}}/I_{\text{обц}}$  по мере отжига позволили наблюдать "борьбу" двух факторов - упорядочивающего и разупорядочивающего структуру, при этом обнаружено, что низкотемпературный отжиг увеличивает степень беспорядка аморфного состояния, тем самым затрудняя его кристаллизацию.

Методом рентгеновской эмиссионной спектроскопии удалось объяснить природу повышения стабильности аморфного состояния в сплавах Fe-B при замене 5% Fe одним из элементов V - VI групп - V, Cr, Nb, Mo, W, Ta, усложнением электронной подсистемы в легированных сплавах, выразившееся в увеличении степени ионизации ато-

мов Fe от Fe<sup>2+</sup> до Fe<sup>3+</sup> в указанном направлении легирования. Электронное состояние Fe<sup>3+</sup> является энергетически более устойчивым, чем Fe<sup>2+</sup>, поэтому в аморфных сплавах Fe<sub>70</sub>Pm<sub>30</sub> в направлении ПМ-V->W повышается температурная устойчивость аморфного состояния примерно на 200 К.

Кластеры в аморфных полупроводниковых сплавах. Структура аморфных пленок на основе CdGeAs<sub>2</sub> на диффузионной картине проявляется в виде диффузных максимумов (гало). Элементы дифракционной картины сложным образом меняются как при легировании, так и при термообработке сплавов. Отметим наиболее яркие особенности наблюдавшихся изменений: 1) соотношение интенсивностей гало I и II меняется на обратное; 2) максимумы I и II гало часто смещаются в противоположных направлениях, то есть, когда одно смещение характеризует увеличение межатомных расстояний, другое - их уменьшение; 3) один из диффузных максимумов исчезает, то есть получается одно гало вместо двух; 4) оба гало становятся пренебрежимо слабой интенсивности; 5) дифракционная картина может представлять собой в основном интенсивный фон, усиливающийся с ростом угла рассеяния, так что гало на нем едва заметны; 6) при появлении линий на месте одного гало другое долго еще остается диффузным, свидетельствуя о неодновременности процессов структурных изменений в соответствующих квазифазах. Из особенностей дифракционной картины следует, что структура ближнего порядка вносит малый вклад в интенсивность когерентного рассеяния (гало); интенсивность когерентного рассеяния (гало) обусловлена главным образом областями мезоскопического масштаба с дальним порядком в расположении атомов (кластерами); интенсивность некогерентного рассеяния обусловлена комптоновским рассеянием межкластерными областями с неупорядоченным (типа неупорядоченной непрерывной сетки) расположением атомов.

Таким образом, аморфные сплавы исследуемого класса полупроводников имеют такие основные элементы структуры: кластеры двух или более типов упаковок, а в легированных материалах двух или более типов составов, с непрерывным нарастанием искаженности от одной группы атомов к другой (нет скачка), периферийные области кластеров и межкластерная среда. Эти элементы структуры являются подвижными и при воздействии внешних параметров (температуры, легирования и др.) меняется соотношение как количества

кластеров различных квазиуз, так и соотношение доли кластеров и междоузельной среды. При этом интенсивность I гадо в основном обусловлена кластерами основной квазиуз, а II гадо - примесной, легирующие элементы в большем количестве скапливаются в мезоскопических группировках атомов именно примесной квазиуз, способствуя подготовке концентрационных фазовых превращений на кластерном уровне в аморфных материалах, что проявляется не только на дифракционных картинах, но и при анализе физических свойств, например, электропроводности, плотности и др.

В сплавах с большим интервалом растворимости примесных элементов в аморфной кластеризованной структуре могут наблюдаться многообразные структурные превращения. Нами наблюдались

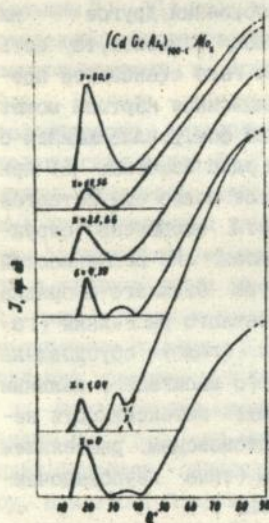


Рис. 6. Общий вид дифракционных картин аморфных сплавов  $(CdGeAs_2)_{100-x}Mox$  в зависимости от концентрации Mo.

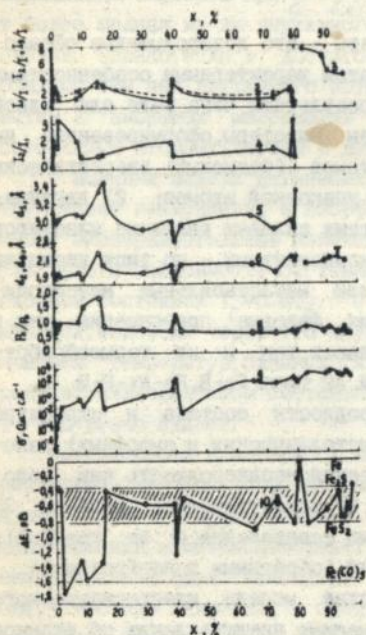
некоторые из них на аморфных полупроводниковых материалах, в качестве примеров рассмотрим сплавы  $(CdGeAs_2)_{100-x}M_x$ , где M - в одном случае Mo или W, а в другом - Fe или Mn. Элементы, обладающие низкой диффузионной подвижностью и имеющие большие % атомов (Mo или W) уже при незначительной концентрации их в системе вызывают очень сильную деформацию мезоскопической структуры кластеров, а при концентрации выше критической аморфная кластеризованная структура с двумя типами кластеров переходит в аморфную кластеризованную структуру с единственным типом кластеров. На диф-

ракционной картине два гадо сменяются единственным, третьим гадо (рис. 6).

Элементы, имеющие меньшие размеры атомов, чем Mo и W, обладающие так же низкой диффузионной подвижностью, но более высокой химической активностью, проявляя при этом различную валент-

ность, Fe или Mn, в системе  $CdGeAs_2 - Fe(Mn)$  до очень высокой концентрации, вплоть до  $x=80\%$  не вызывают сильных деформаций структуры кластеров, однако вносят усиление гетерогенности и гетерофазности легированной системы по сравнению с нелегированной, результатом чего является диспергирование кластеризованной структуры, что проявляется в ослаблении интенсивности когерентного рассеяния рентгеновских лучей. В области  $x > 80\%$  концентрация этих элементов оказывается достаточной для того, чтобы Fe (или Mn) сформировали новую фазу. Структура сплава сохраняется аморфной, но переходит из двухфазной в однофазную.

Следует отметить еще одну интересную особенность поведения этих элементов (Fe или Mn) в системе  $(CdGeAs_2)_{100-x} - M_x$  при концентрациях  $x > 80\%$ . Эта особенность состоит в том, что обнаруживается немонотонное изменение интенсивности рассеяния рентгеновских лучей при увеличении концентрации легирующего элемента, что



проявляется в резких изменениях экстремального характера зависимости  $I_{\text{ког.}} / I_{\text{общ.}}$  от  $x$ . Этой немонотонности соответствует аналогичный ход поведения и таких физических характеристик, как плотность и проводимость (рис. 7).

Рис. 7. Зависимость физических параметров для образцов  $(CdGeAs_2)_{100-x}Fe_x$  от концентрации Fe.  $\rho_0$  - плотность нелегированных пленок.

Исследования тонкой структуры рентгеновских эмиссионных спектров Fe и Mn позволили объяснить наблюдаемые особенности наличием фазовых пере-

ходов атомной подсистемы, вызванных изменением типа межатомных

взаимодействий при некоторых экстремальных возмущениях электронной подсистемы (см. рис. 7). Такие изменения в структуре аморфных сплавов мы назвали структурными резонансами: на экстремальное возмущение электронной подсистемы при критических концентрациях легирующего элемента возбуждается экстремальным образом и атомная подсистема.

Таким образом, имеется много материалов с кластеризованной структурой, когда мезоскопические неоднородности распределений либо концентраций химических элементов в твердых растворах, либо концентраций дефектности атомной структуры, либо то и другое совместно, определяют совокупность свойств всего вещества.

В кристаллических материалах это кластеры - первообразы будущих новых кристаллических фаз. В этих случаях кластеры сравнительно с основным материалом характеризуются 1) повышенной концентрацией атомов химических элементов, типичных для второй фазы; 2) новым порядком в расположении атомов; 3) новым типом межатомного взаимодействия.

В аморфных материалах кластеры - это дозародышевые образования кристаллических фаз. При этом характерными особенностями являются 1) двумерность формы, в результате чего даже для одной и той же кристаллической фазы кластеры, сформированные из плоскостей с плотной упаковкой атомов (базисных), энергетически отличаются от кластеров с рыхлой упаковкой атомов; 2) двухфазность структуры (в многокомпонентных сплавах различие кластеров по химическому составу, в однокомпонентных - по типу упаковки атомов); 3) наличие стабильных или метастабильных мезоскопических неоднородностей, вызывающих фазовые превращения как в процессе получения аморфных сплавов, так и их термообработки, например, это - превращение в АС типа Fe-B, Fe-Ni-P-B.

Для мезоскопической неоднородности состава и структуры кластеризованных материалов (кристаллических и аморфных) закономерными являются 1) мезоскопическая неоднородность как совокупность свойств всего вещества; 2) коллективность процесса; 3) отсутствие пространственных границ (сопряжение, а не граница); 4) возможность фазовых превращений (обратимых и необратимых).

В четвертой главе "Физическая модель кластеризованного состояния" рассматриваются современные представления об атомной структуре неупорядоченных растворов с позиций существования в

них промежуточного порядка. В работах Дембовского С. А., Андерсона П. В., Филиппа Дж., Бальмакова М. Д., Вонч-Бруевича В. Л., Карпова В. Г., Клигера М. И. предлагаются условия реализации структурных корреляций за пределами первой координационной сферы, формирующих промежуточный порядок в аморфных материалах. Для описания среднего порядка неприменимы стандартные термодинамические критерии, формирование среднего порядка, по информодинамическому подходу Харитонов, связывается с возникновением мягких потенциалов.

Возможность формирования среднего порядка в расплаве предопределяется, с одной стороны, превышением времени жизни мягкого потенциала над временем генезиса кластера, с другой - тепловым разупорядочением.

Потенциал имеет либо единственный минимум, когда длина фрагмента  $\rho$  больше критической длины  $\rho > \rho_0$ ; либо два минимума, разделенные барьером при  $\rho < \rho_0$ . Критическими свойствами обладает более мелкая из ям двухямного потенциала в момент ее возникновения. Однако, если  $\rho_0$  достаточно мала, критическими свойствами обладают обе ямы двухямного потенциала. Концепция двухуровневых систем в аморфных материалах отождествляется с туннельными состояниями атомных частиц в двухямных потенциалах.

С позиций модели двухямных потенциалов нам удалось описать структурные превращения в аморфном Ge при термообработке на основе экспериментальных изменений соотношений интенсивностей I и II гало в зависимости от температуры отжига T образцов. В исходном состоянии  $I_T \approx 0.5 I_{II}$ . С ростом T это соотношение увеличивается, переходя через 1.0 и увеличиваясь далее вплоть до критических температур, близких к температуре кристаллизации. В предкристаллизационном состоянии соотношение интенсивностей I и II гало резко падает.

Рассматривая кластеры как докритические образования кристаллических фаз, из фазового анализа [41] интенсивность I гало связана преимущественно с количеством кластеров кубической фазы германия, а интенсивность II гало - с количеством кластеров гексагональной фазы. Изменения интенсивностей I и II гало означают, что при невысоких и средних температурах (до 600 K) значительная часть (около 80%) кластеров метастабильной фазы гексагонального типа превращается в кластеры стабильной фазы кубического типа. Обратные переходы происходят лишь при высоких

температурах в предкристаллизационном состоянии, при этом число кластеров гексагонального типа резко увеличивается. Эти кластерные превращения можно описывать в рамках модели двухямыных потенциалов, поскольку ГПУ  $\leftrightarrow$  ГЦК переходы происходят энергетически легко, с небольшой подвижкой атомов. Окуновым В. Д. этот переход для аморфного Ge был оценен: энергия фазового перехода 2 эВ, высота барьера 0.05 эВ.

С позиций модели двухямыных потенциалов можно рассматривать фазовые переходы ОЦК  $\leftrightarrow$  ГЦК структур металлических кластеров в аморфных металлических материалах на основе железа системы металл-металлоид. Существование в аморфном материале кластеров ОЦК и ГЦК типов оказывает стабилизирующее влияние на аморфное состояние сплавов этой системы в процессе нагрева. При повышении температуры в образцах часть накапливаемой энергии расходуется на фазовые переходы ГЦК  $\leftrightarrow$  ОЦК в кластерах металлической фазы, в результате чего происходит релаксация внутренних упругих напряжений в структуре, задерживается рост самих кластеров, переход их в кристаллики, повышается температура кристаллизации. Замена в сплавах Fe-B 5 ат. % Fe атомами VA и VIA групп, стабилизирующими структуру ОЦК-кластеров при низкотемпературном отжиге, приводит к повышению температуры кристаллизации Fe<sub>75</sub>Pm<sub>5</sub>B<sub>20</sub> на 150-200 К. Таким образом, имеем положительное проявление двухуровневого энергетического состояния в металлических аморфных сплавах, однако ни одна из теоретических моделей не позволяет описать все многообразие структурных превращений в неупорядоченных системах.

Накопленные знания по мезоскопической неоднородности твердых растворов позволяют модельно представить кластеризованную структуру как структуру со следующими характерными свойствами.

1. Масштабный фактор. Неоднородности мезоскопического масштаба ведут себя как группы атомов, стремящихся к образованию внутри этой группы структурного порядка, отличающегося от структурного порядка окружающего эту группу твердого раствора.

2. Химический фактор. В многокомпонентных системах движущей силой образования мезоскопических концентрационных неоднородностей является возможность реализации межатомных связей, различающихся по их типу (металлической, ковалентной, интерметаллидной, ионной) между различными химическими элементами, входящими в твердый раствор. Например, в аморфных материалах системы пере-

ходный металл-металлоид формируются мезоскопические группировки, содержащие преимущественно атомы металлов и проявляющие металлический характер межатомной связи, и группировки, содержащие атомы металлов и металлоидов и проявляющие ковалентный характер межатомной связи.

3. Энергетический фактор. Повышение внутренней энергии твердого тела, например, путем увеличения дефектности структуры, приводит к тому, что структура становится мезоскопически неоднородной по степени дефектности, что зависит от распределения энергии внутри системы с неупорядоченной структурой. Результатом такой неоднородности может явиться фазовый переход в мезоскопических областях с повышенной концентрацией дефектности. Примером реализации такой ситуации являются фазовые превращения ГЦК  $\rightarrow$  ГПУ в аморфном германии.

4. Топологический фактор. Мезоскопические неоднородности (концентрационные и структурные) в твердых растворах имеют размеры участков (по оценкам) от десятков до сотен ангстрем и занимают объем в твердом растворе от нескольких процентов до нескольких десятков процентов от общего объема. Эти оценки получаются из рентгеноструктурных данных. В то же время анализ оптических спектров позволяет допустить вероятность существования неоднородностей подобного типа, но более мелких размеров.

5. Фактор фазовой принадлежности. Мезоскопические группировки атомов в твердом растворе, отличаясь от их окружения по химическому составу, по среднему межатомному расстоянию, по типу межатомных связей, по типу упаковки атомов, не имеют четких границ (что является одним из важнейших условий классического определения фазы). Однако мезоскопические группировки в твердом теле проявляются каждая как единое целое образование, с новыми физическими свойствами, придавая качественно новые физические свойства всему материалу в целом. Поэтому мезоскопические образования в твердых растворах можно рассматривать как смешанный ансамбль группировок атомов, проявляющих себя в твердом растворе новой фазой. При этом в системе не исключено проявление многофазности и фазовых превращений на кластерном уровне.

Таким образом, неоднородности мезоскопического масштаба являются основной особенностью атомной структуры в неупорядоченных растворах различного типа.

1. В кристаллической структуре эвтектических твердых растворов в области однофазного состояния формируются мезоскопические группировки, в которых флуктуации концентрации растворенного компонента достигают значительной величины, приближаясь при температурах несколько ниже эвтектической к концентрации этого компонента во второй фазе.

2. В структуре аморфных материалов формируются мезоскопические группировки атомов, которые по составу, характеру межатомных связей и структурному расположению атомов представляют собой дозародышевые образования стабильных и метастабильных кристаллических фаз.

Качественно такую же ситуацию представляют собою структуры большеугловых границ в поликристаллических материалах в случае явления межкристаллитной внутренней адсорбции. Существенная разница по сравнению с аморфными структурами заключается в том, что на ранних стадиях формирования кластеров в адсорбционных зонах структура кластеров наследует структуру сочленяющихся кристаллитов основного твердого раствора. Однако на более поздних стадиях формирования гетерофазности в обогащенных межкристаллитных зонах кластеры приобретают черты самостоятельной фазы вплоть до перехода их в соответствующие кристаллиты.

В процессе изменений энергетического состояния кластеризованной системы возможны фазовые превращения в мезоскопических группировках. При этом, как частный случай, некоторые фазовые переходы можно рассматривать как двухатомные атомные переходы.

3. В расплавах в среде неупорядоченно расположенных атомов кластеры представляют собой дозародышевые образования будущих кристаллических фаз. Повышение температуры расплава проявляется в отклонении соотношений образующихся фаз в сторону увеличения концентрации той из них, чистый элемент основы которой имеет более высокую температуру плавления.

4. Межкластерная среда в кристаллических материалах является структурой с дальним порядком в расположении атомов. В неупорядоченных материалах (аморфных, межкристаллитных большеугловых границах, расплавах) межкластерная среда характеризуется порядком более мелкого масштаба нежели атомная структура кластеров. Можно полагать, что в данных структурах межкластерная среда характеризуется ближним порядком различной степени дефектности. Приближение системы к фазовым превращениям сопровождается уси-

лением дефектности и кластеров, и межкластерной среды.

Теоретическое описание структур с неоднородностями мезоскопического масштаба в настоящее время только развивается, поскольку мало структурных исследований в этом направлении.

В пятой главе описаны "физические основы целенаправленного изменения мезоскопической структуры в материале при его кластеризованном состоянии с целью получения материалов с измененными свойствами". На примерах экспериментальных исследований  $CdGeAs_2$ -M ( M = Pt, Ni, Cu, Mn, Fe, W, Mo ) рассматривается роль примесных элементов как катализатора изменений атомной и электронной подсистемы в аморфных материалах. Следует подчеркнуть, что концентрация вводимой примеси составляет десятые или даже сотые доли массы основного материала, тогда как изменения его физических характеристик достигают 1.5-2 кратных величин. В структуре аморфных материалов основные изменения при этом проявляются в увеличении концентрации кластеров возбужденного состояния и в создании упругих напряжений в кластерах основного и возбужденного состояний.

В кластеризованных структурах межкристаллитных адсорбционных зон примеси проявляют свою индивидуальность, формируя кластеры примесной фазы с повышенной концентрацией примесных элементов с измененным характером межатомных связей в направлении ковалентности или интерметаллидности, как это проявляется, например, в металлических сплавах Mo-Ti-Zr-C, Nb-W-Zr-C, Cu-Sb, Cu-Sn и др.

В качестве третьего примера поведения примесей в кластеризованных системах представляется интересным поведение примесей в расплаве эвтектической системы [62, 64]. Введение в эвтектический расплав Cu-Ag всего 2% легкоплавкого Al привело к усилению локальной гетерофазности, количество фаз увеличилось с двух до четырех, что способствовало, в свою очередь, торможению процессов диффузионного перераспределения элементов и кристаллизации. В результате этих особенностей нам удалось получить аморфнокристаллическую структуру, даже в слитке толщиной 5 мм.

Можно предположить, что природа аморфизации интерметаллидных систем из эвтектик заключается в усилении степени гетерофазности таких материалов вследствие образования мезоскопических структур новых интерметаллидных фаз. Такие новые аморфные материалы с поперечным сечением 3 мм получены в институте металлур-

гии им. А. А. Байкова в лаборатории Ю. К. Ковнеристого.

На примере полупроводниковых и металлических аморфных сплавов рассматриваются перспективные возможности легирования, позволяющего сознательно изменять мезоскопическую структуру кластеризованных материалов.

Из внешних воздействий на кластеризованные материалы наибольшее развитие в практике получили отжиги, при этом особенно металлических аморфных сплавов, поскольку в полупроводниковых материалах отжиг не стабилизирует свойства. В металлических аморфных сплавах низкотемпературный отжиг стабилизирует аморфную структуру, отжиг же в магнитном поле (ТМО) улучшает магнитные характеристики магнитомягких аморфных материалов. Нами было установлено, что релаксационные процессы сопровождаются такими изменениями мезоскопической структуры сплавов, при которой доля объема, занимаемого упорядоченно сгруппированными атомами (кластерами) в аморфном материале, уменьшается до глубокого минимума, характеризующего конкретную систему.

Другим примером использования термообработки для кластеризованных систем являются вариации получаемых мезоскопических неоднородностей структуры в межкристаллитных зонах, когда в них скапливаются атомы легирующих или примесных элементов. В межкристаллитных зонах путем термообработки можно на основе локальной гетерогенности создавать локальную гетерофазность с различной, управляемой режимом термообработки, степенью фазовых превращений, от К-состояний до кристаллической примесной фазы.

Представляются новыми, перспективными для практического использования исследования термообработки бинарных сплавов эвтектических систем в однофазной области концентраций. Как подтвердились предсказания В. И. Архарова, в районе эвтектической температуры реализуются концентрационно резко различные кластеры новой фазы: выше  $T_9$  - слабо отличающиеся от средней концентрации растворенного компонента в основной фазе, а ниже  $T_9$  - очень сильно обогащенные растворенным компонентом. Такое качественное различие кластеров в кристаллической фазе при  $T$  выше или ниже  $T_9$  фиксируется закалкой и проявляется в особенностях физических свойств, например, в более высоких прочностных характеристиках сплавов, отожженных при  $T$  ниже  $T_9$ .

Кластеризованное состояние структуры имеет место и в широко известных в практике промышленных поликристаллических мате-

риалах (адсорбционно обогащенные межкристаллитные зоны), и в дисперсионно твердеющих материалах (К-состояние), и в аморфных сплавах. Мегаоскопические группировки атомов (кластеры), имея столь широкое и равнообразное проявление в известных материалах, сами являются слабо изученным элементом структуры. Однако это только подчеркивает необходимость приложения усилий для развития этого направления исследований. Чрезвычайно сильная реакция кластеризованных структур на введение примесей, легирование или внешние воздействия: изменения температуры, магнитного поля, окружающей среды (отжиг в водороде) и т. п. открывают не только широкие возможности сознательного выбора технологического режима для уже известных материалов, но и для целеустремленного поиска материалов, обладающих новыми технологическими или физическими свойствами, как например, легко, при малых скоростях охлаждения, аморфизующиеся сплавы на основе интерметаллидных соединений. Другим примером можно назвать аморфный ферромагнитный материал на основе немагнитного полупроводника, легированного атомами магнитного элемента.

#### Выводы

На основании выполненных экспериментальных исследований сформулирована новая проблема в физике неупорядоченных структур, связанная с мегаоскопическим группированием атомов в конденсированной среде.

1. Экспериментально доказано, что в реальных твердых растворах характерной особенностью неупорядоченной структуры является формирование квазиравновесных образований мезоскопического масштаба, отличающихся от окружения составом, атомной и электронной структурой, характером химических сил связи, что проявляется в существенном изменении всех структурно-чувствительных свойств.

Для различных материалов с нарушенным дальним порядком в расположении атомов обнаружены следующие особенности.

2. В поликристаллических материалах с адсорбционно-активными элементами в неупорядоченной структуре межкристаллитных границ в твердом растворе с металлическим характером межатомной связи формируются группировки атомов (кластеры) с повышенной концентрацией атомов адсорбированных элементов. В кластерах устанавливаются дальнедействующие ковалентные (при адсорбции атомов металлоидов) или интерметаллидные (при адсорбции атомов

металлов) межатомные связи и формируется дальний порядок в расположении атомов.

3. В кристаллических материалах эвтектических систем в области состояний однофазных твердых растворов в матричной структуре с дальним порядком в расположении атомов в результате проявлений химического взаимодействия компонентов сплавов формируются группировки атомов с повышенной концентрацией второго компонента, подготавливающие структурный переход к новому порядку. В области эвтектической температуры в кластеризованной структуре однофазного твердого раствора происходит концентрационный фазовый переход типа  $\alpha \rightarrow \beta$ , где  $\alpha$  и  $\beta$  — фазы, различающиеся концентрацией компонентов эвтектической системы.

4. В неупорядоченной структуре расплавов эвтектического состава в разуупорядоченной среде формируются группировки атомов (кластеры), фазовый состав которых может быть предсказан из вида диаграммы состояния. С повышением температуры расплава квазиравновесная структура характеризуется отклонением соотношений концентраций кластеризованных фаз от равновесных значений, определяемых при Тэвт, в направлении увеличения концентраций той из фаз, которая формируется на основе более тугоплавкого компонента эвтектической системы.

5. Для твердых растворов с неупорядоченной структурой (аморфные сплавы всех классов) закономерно существование мезоскопических группировок атомов с наметавшимся дальним порядком в расположении атомов (кластеры) наряду с разуупорядоченно расположенными атомами с сохранением лишь ближнего порядка (межкластерной средой). Характерной особенностью аморфных материалов является проявление многофазности кластеризованной структуры с упаковками атомов в порядок, соответствующий основной и метастабильной фазам.

6. Развита основные представления физической модели кластеризованных структур. Для этого были проанализированы следующие физические факторы: масштабный, химический, энергетический, топологический, а также фактор фазовой принадлежности. Наиболее важным свойством кластеризованных структур в неупорядоченных растворах различного типа являются коллективность процессов при группировании атомов в кластеры в многоатомной системе, а также отсутствие четких границ, что обеспечивает плавность перехода от одного атомного образования к другому и под-

вижное (кинетическое) состояние кластеризованной структуры.

7. Впервые экспериментально установлено, что кластеризованное состояние структуры в конденсированных средах всех типов обладает свойствами структурных, концентрационных или магнитных фазовых переходов. Кластеризованное состояние структуры характеризуется высокой чувствительностью к внешним воздействиям (температуре, магнитному полю, легированию), что позволяет целенаправленно изменяя мезокопическую структуру изменять свойства кластеризованных материалов в желаемом направлении.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

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 обратной отпускной хрупкости. // ФММ. - 1971. - 31, N 3. - с. 649-652.
3. Архаров В. И., Мархасин Е. С., Самойленко З. А. Рентгеноспектральное и электронномикроскопическое исследование междолинной 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 междолинных 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 междолинной 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 междолинной связи в междолинных 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 междолинной внутренней адсорбции в малолегированном Mo-сплаве. // ФММ. - 1974. - 37, в. 2. - с. 335-338.

8. Архаров В. И., Даровских Е. Г., Журавлев В. 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 В. 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: ИГиМ 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 электронагрева 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 высокотемпературной 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. // Теор. докл. Всесоюз. совещ. Прецизионные аморфные материалы и их применение в приборостроении. - Севастополь: Изд. Севастопольского филиала РДЭНТП 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-Ni-P-V // ФММ. - 1982. - 53, в. 1. - с. 204-207.
21. Даровских Е. Г., Моисеева Т. Н., Набережных В. П., Самойленко З. А., Седяков Б. И. Структурные изменения в аморфном сплаве Fe-V под действием термомагнитной обработки. // УФЖ. - 1982. - 27, N 6. - с. 207-308.
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-V 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  $(CdGeAs_2)_{100-x}Ni_x$ . // Теор. 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. // Теор. докл. Всесоюз. конф. Ин-

- теркristаллитная хрупкость сталей и сплавов. - Ижевск, 1984 - с. 29-30.
29. Савин В. В., Смаков Ю. А., Самойленко З. А. Влияние скорости охлаждения расплава на структуру рентгеновских эмиссионных спектров сплава Ni-Nb //Иzv. вузов. Черная металлургия. - 1985. - N 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 Se при фазовых переходах аморфное состояние - стекло - кристалл. //ФТТ. - 1985. - 27, в. 5. - с. 1577-1579.
32. Денаненко В. М., Самойленко З. А. Кинетика кристаллизации аморфных сплавов системы Fe-Cr-P-C. //Иzv. АН СССР. Неорг. материалы. - 1985. - 21, N 7. - с. 1160-1163.
33. Набережных В. П., Самойленко З. А., Даровских Е. Г., Молотилор В. В., Прокошин А. Ф. Исследование природы повышенной температурной устойчивости аморфных сплавов Fe<sub>77</sub>Ni<sub>6</sub>V<sub>17</sub>. // Теа. 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<sub>4</sub>. //Письма в ЖЭТФ. - 1986. - 43, N 1. - с. 24-27.
35. Набережных В. П., Самойленко З. А., Моисеева Т. Н., Молотилор В. В., Захаров А. И. Влияние толщины ленты на склонность к кристаллизации аморфного сплава Fe-Ni-P. // 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 интеркristаллитных изломов. //Физика твердого тела. - Киев-Донецк: Вища шко-

ла. -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  $\alpha$ -Ge. Ближний и промежуточный порядки в  $\alpha$ -Ge. //Письма в ЖЭТФ. -1988. - 14, N 17. - с. 1621-1625.

42. Архаров В. И., Самойленко З. А., Даровских Е. Г., Дьяченко Т. А. Меэоскопическая 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  $Fe_{84}V_{16-x}Si_x$ . // 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  $CuCr_2Se_4$ . - 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: Вып. школа. -1988. - в.18. - с. 8-9.

48. Okunev V. D., Samoilenko Z. A. Medium range order in GdGeAs<sub>3</sub>-metal amorphous alloys. // Collected abstracts. Twelfth European Crystallogr. 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. Физико-химия 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., Хапалки Е. А. особенности магнитных свойств аморфных сплавов  $CdGeAs_2 - Fe$  в области перехода полупроводник-металл. // Тез. докл. Всесоюз. симпозиум 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. Физико-химия 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  $CdGeAs_2$  - 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 междолинных 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  $Fe_{84}B_{16-x}Si_x$ . // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. - 1989. - 25, N 9. - с. 1307-1311.
57. Самойленко З. А., Даровских Е. Г. Влияние кремния на электронную и атомную структуру аморфных сплавов  $Fe_{84}B_{16-x}Si_x$ . // 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 многооб-

- разия в стеклообразном  $CdGeAs_2$ . // ФТТ. - 1989. - 31, в. 9. - с. 257-259.
60. Грибанов И. Ф., Окунев В. Д., Самойленко Э. А. Магнитные превращения при переходе аморфное состояние-кристалла в пленках  $CdCr_2Se_4$ . // ЖТФ. - 1989. 59, в. 2. - с. 163-165.
61. Архаров В. И., Самойленко Э. А., Дьяченко Т. А. К вопросу о кластеризации структуры в однофазных твердых растворах эвтектического типа. // ФММ. - 1990. - № 10. - с. 168-174.
62. Архаров В. И., Самойленко Э. А., Даровских Е. Г., Пушенко Е. И. Влияние температуры расплава на структуру быстрозакаленных сплавов эвтектического состава. // Расплавы. - Свердловск: Наука. - 1990. № 1. - с. 110-112.
63. Окунев В. Д., Самойленко Э. А. Структурные резонансы в аморфных сплавах  $CdGeAs-Fe$ . // Письма в ЖТФ. - 1991. - 53, в. 1. - с. 42-45.
64. Самойленко Э. А. Меэоскопические группировки атомов в твердых растворах. // Тез. докл. I Всесоюз. конф. Кластерные материалы. - Киевск. - 1991. - с. 59.
65. Окунев В. Д., Самойленко Э. А. Рассеяние рентгеновских лучей и оптическое поглощение в аморфных пленках. // ФТТ. - 1991. - 33, в. 10. - с. 2811-2815.

Подписано в печать 07.07.93.

Формат 60x84/16, Бумага типографская. Офсетная печать.

Усл. п. л. 2,0. Заказ 1151. 100экз. Бесплатно.

Р-т ИЗП АН Украины, 340048, г. Донецк, ул. Университетская, 77.

464/164

AB 28.371

**AB 28.371**