

**ДНІПРОПЕТРОВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ**

на правах рукопису

ДОЦЕНКО ФЕДІР ФЕДОРОВИЧ

**ВИВЧЕННЯ ВПЛИВУ НАДНЕРІВНОВАЖНИХ
УМОВ ФОРМУВАННЯ
НА СТАН РЕЧОВИНИ ТА ЇЇ ФІЗИЧНІ
ВЛАСТИВОСТІ**

Спеціальність 01.04.07 - фізика твердого тіла

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико - математичних наук

Дніпропетровськ - 1997

Кб. 38.243

Дисертація є рукопис.

Робота виконана на кафедрі металофізики
Дніпропетровського державного університету.

Наукові керівники: доктор технічних наук, професор

Мірошніченко Іван Степанович,

кандидат фізико - математичних наук,
с. н. с., Башев Валерій Федорович

Офіційні опоненти: доктор фізико - математичних наук,
професор Брехаря Григорій Павлович,

кандидат фізико - математичних наук,
старший науковий співробітник
Ткач Віктор Іванович

Провідна організація: Інститут металофізики НАН України, м.Київ

Захист дисертації відбудеться " 7 " листопада 1997 року о 15⁰⁰ год. на
засіданні спеціалізованої ради К 03.01.06 при Дніпропетровському
державному університеті (320625 м. Дніпропетровськ, пр. Науковий, 13, корп.11)
З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Дніпропетров-
ського державного університету.

Автореферат розіслано " ___ " _____ 1997 року.

Вчений секретар
спеціалізованої Ради К 03.01.06
доктор технічних наук

Спіридонова І. М.

ЛНБ України ім.В.Стефаніка



00737918 (Z)

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми дослідження. Науково - технічний прогрес, потреби сучасного виробництва ставлять нові завдання перед матеріалознавством, зокрема перед фізикою конденсованих систем. Формування плівок на підкладці з використанням новітніх технологій розпилу дозволяє отримувати матеріали з унікальними властивостями. Матеріали, створені на основі чистих елементів або їх сплавів в аморфному, аморфно - кристалічному та дрібнокристалічному станах, значно відрізняються від рівноважних як по фізичним властивостям, так і по структурам. Вивчення особливостей впливу наднерівноважних умов формування на стан речовини та її фізичні властивості, теоретичне обґрунтування цих процесів дає можливість цілеспрямовано створювати матеріали з потрібними властивостями.

Мета роботи. На основі аналізу літературних, експериментальних і теоретичних досліджень була сформульована мета даної роботи:

1. Практичне отримання в аморфному, аморфно - кристалічному та дрібнокристалічному станах деяких чистих речовин і їх бінарних сплавів, особливо тих, які не змішуються в рідкому стані, шляхом удосконалення технології наднерівноважних умов їх формування.

2. Створення умов безпідшарового конденсування міді на діелектричні і металеві підкладки з високою адгезією $P > 20 \text{ МПа}$.

Досягнення поставленої мети передбачає:

1. Одержання в аморфному, аморфно - кристалічному станах бінарних плівкових сплавів систем: а) Ni - W, Al - (Cu, Co, Ni); б) незмішуваних в рідкому стані W - (Cu, Ag, Ba) та Pb - (Nb, Co, Al).

ЛНБ ім. В. Стефанива
АН України

2. Проведення теоретичного пошуку в прогнозуванні формування в наднерівноважних умовах аморфного і аморфно - кристалічного станів з використанням доступних фізичних величин та параметрів.

3. Розробка фізичних принципів та технології безпідшарового формування плівок благородних металів на підкладках з високою адгезією.

Наукова новизна.

1. З аналізу великої кількості одержаних в наднерівноважних умовах бінарних сплавів знайдені основні фактори впливу на формування аморфного і аморфно - кристалічного станів: T_c - температура випаровування; d - діаметр атома; T - температура формування конденсату; V - середній об'єм, який займає атом; ΔS - стрибок ентропії; α - відносна концентрація.

2. Встановлено, що всі вище перелічені величини можливо об'єднати в параметр довжини λ і стрибок ентропії ΔS . Аналіз цих величин дає можливість: а) прогнозувати схильність до аморфізації чистих речовин та їх бінарних сплавів; б) по характеру зміни λ і стрибка ентропії ΔS визначити інтервали концентрацій, найбільш сприятливі для утворення аморфних сплавів; в) по співвідношенню між собою в аморфно - кристалічному сплаві значень λ компонентів прогнозувати, який компонент буде знаходитися в кристалічному або аморфному стані, а який при відпаді буде кристалізуватися першим.

3. Визначена більш широка умова існування аморфного стану ($R_{кр.} > \lambda$, $R_{кр.}$ - критичний радіус зародка), яка враховує такі величини: v_T - швидкість охолодження, v_n - швидкість зміни густини, v_p - швидкість зміни тиску, (n_1, n) - зна-

чення густини речовини в старій та новій фазах, δ - поверхневу енергію. Співвідношення між термодинамічними чинниками зведеними в $R_{кр.}$, і кінематичними, що подані λ , теоретично пояснює вплив $v_{п.}$, яка в умовах адгезійного поля визначається кінетичною енергією атома, що підходить до підкладки. На основі цих положень був створений електростатичний прискорювач, за допомогою якого були отримані в аморфному і аморфно - кристалічному станах сплави незмішуваних систем і деякі чисті елементи.

4. Розроблена система розрахунків складу сплавів в пливках при розпилі з мозаїчних мішеней та електростатичного прискорювача і методика визначення складових аморфних сплавів по параметрах ближнього порядку кристалічної фази, дали можливість провести аналіз стану сплавів і їх компонентів, згідно якому між аморфним і кристалічним станами існує проміжний аморфно - кристалічний стан. Кількість аморфної і кристалічної складових визначається ступенем нерівноважності формування речовини. Знайдена подібність структурних станів в аморфно - кристалічному стані і при плавленні речовини. Взаємодія аморфної і кристалічної фаз в аморфно - кристалічному стані речовини визначається дією обжимаючого внутрішнього тиску аморфної компоненти на кристалічну, що приводить до зміни періоду останньої на 0,001 нм.

5. Розроблена технологія очищення поверхні від адсорбованих атомів газів за допомогою позитивного заряду іонів Ag , прискорюваних потенціалом в (- 100 В) з щільністю струму $\sim 200 \text{ A/m}^2$, що дало можливість отримати безпідшарові корозійностійкі мідні плівки на діелектричних і металевих підкладках з адгезією $P > 20 \text{ МПа}$.

Практична цінність роботи полягає:

1. В можливості чіткого прогнозування стану речовини вибіром і зміною активних (v_n , v_T , T , α) і пасивних (ΔS , n_1/n , T_c , d) чинників умови формування аморфного стану ($R_{кр.} > \lambda$), що дозволяє створювати сплави неамішуваних систем і чисті елементи в аморфному, аморфно - кристалічному стані, які мають унікальні електрофізичні властивості.

2. В прогнозуванні складу сплавів і визначенні складових компонентів аморфного і аморфно - кристалічного станів створює нові можливості в дослідженні і одержанні нових матеріалів, особливо тих, що легко окисляються на повітрі.

3. Розроблений електростатичний прискорювач розширює можливість в створенні наднерівноважних умов формування речовини і отримання на основі систем $W - Ni$, $Al - (Cu, Co, Ni)$, $W - (Cu, Ag, Ba)$, $Pb - (Nb, Co, Al)$ сплавів з високими електрофізичними показниками: термічним коефіцієнтом опору (TKO) - $10^{-6} K^{-1}$, поверхневим опором $R_s = 2 - 2000$ Ом/кв., емісійною щільністю струму $j = 570 - 1320 A/m^2$ при температурі $1120 - 1370 K$.

4. Формування безпідшарових мідних плівок на металевих і діелектричних підкладках з адгезією $P > 20$ МПа значно покращує експлуатаційні характеристики і дає змогу здешевити елементи надвисокочастотних приладів та комутаційних елементів мікросхем.

Основні положення, що виносяться на захист:

1. При формуванні плівки із пару II фазовий стан визначається виконанням або невиконанням умов існування аморфного стану:

$$\frac{2\sigma}{n_1 \int_n^n \frac{1}{v_n} \left(\frac{v_p}{n} - S_a v_T \right) dn} > \frac{\phi}{\sqrt{2\pi} d^2 n \left(1 + \frac{T_c}{T} \right)}$$

ϕ - корекційний коефіцієнт.

При збільшенні значень v_n , v_T , S_a , δ , T_c , d та зменшенні T , v_p , n_1/n ймовірність утворення аморфних сплавів посилюється;

2. Для спрощеного аналізу фазового стану, в якому знаходиться конденсована на підкладці система, особливо при незмінних умовах її формування, достатньо розгляду значень і поведінки параметра довжини λ та стрибка ентропії ΔS : пар-
рідина.

3. Значне збільшення v_n , яке стало можливим при запровадженні електростатичного прискорювача, дозволило вперше отримати в аморфному і аморфно - кристалічному станах сплави незмішуваних систем: W - (Cu, Ag, Ba), Pb - (Nb, Co, Al).

4. Розроблена методика і система розрахунків, завдяки якій з'явилася можливість прогнозувати склад сплавів, оцінювати енергію конденсованих атомів, визначати складові аморфного сплаву в сформованій плівці, глибоко дослідити бінарні сплави незмішуваних систем W - (Cu, Ag, Ba), Pb - (Nb, Co, Al). Було встановлено, що між аморфним і кристалічним станами існують проміжні аморфно - кристалічні стани, а відносна кількість аморфної і кристалічної складових визначається ступенем нерівноважності при формуванні речовини. Структура аморфно - кристалічного стану якісно подібна структурі при плавленні речовини, а взаємодія між аморфною і кристалічною фазами визначається обжимаючою дією внутрішнього тиску аморфної матриці на кристалики кристалічної компо-

ненти, що приводить до зменшення періоду останньої.

5. Формування мідних плівок на підкладках з адгезією $P > 20$ МПа вимагає очищення поверхні від шару атомів газу, який існує в умовах середнього (10^{-3} Па) вакууму. Для цього необхідно створити позитивний поверхневий заряд за допомогою іонів плазми низького тиску з прискорювальним потенціалом (-100) В і щільністю струму ~ 200 А/м².

Апробація роботи та публікації. Основні результати, викладені в дисертації, доповідалися та обговорювалися на: 2-й Всесоюзній раді по міжвузівській комплексній програмі "Рентген" (Чернівці, 1987); 3-й Всесоюзній раді "Фізико-хімія аморфних металевих сплавів" (Москва, 1989); 5-й Всесоюзній раді "Діаграми стану металевих систем" (Москва, 1989); 7-th International Conference on Rapidly Quenched Materials (Stocholm, 1990); 5-й Всесоюзній конференції "Аморфні прецизійні сплави; технологія, властивості, використання" (Ростов - Великий, 1991); 4-й Всесоюзній конференції "Проблеми дослідження структури аморфних матеріалів" (Москва, 1992); 1-й Українській конференції "Структура і фізичні властивості неупорядкованих систем" (Львів, 1993); 1-му Міжнародному семінарі "Проблеми сучасного матеріалознавства" (Дніпропетровськ, 1995); 9-th International Conference "RQ - 9" (Bratislava, 1996).

По темі дисертації опубліковано 22 роботи; перелік основних із них подано наприкінці автореферату.

Особистий внесок автора. Автор безпосередньо брав участь у постановці задачі, в розробці і налагодженні пристроїв та установок для створення в плівковій формі аморфних сплавів та їх компонентів, проведенні всіх експериментальних ро-

біт, а також провів теоретичний пошук і отримав критерії для інтерпретації експериментальних результатів.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається із вступу, шести глав, висновків та списку цитованої літератури.

Обсяг дисертації - 152 сторінок, включаючи 40 рисунків, 9 таблиць та списку літератури з 85 найменувань.

КОРОТКИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обгрунтована актуальність вибраної теми, визначені мета і новизна роботи, практична цінність результатів, наведені положення, що виносяться на захист.

У першій главі викладені основні положення класичних теорій конденсації речовини; поверхневих явищ; формування аморфних, аморфно - кристалічних і дрібнокристалічних плівок; впливу розмірного фактору на стан речовини в плівках та малих каплях; умови утворення металевого скла; структура некристалічних матеріалів.

У другій главі висвітлені методи збільшення нерівноважного стану речовини. Зроблене теоретичне обгрунтування процесів, що проходять при іонно - плазмовому розпилюванні. Проведена оцінка енергії конденсованих атомів в залежності від значень компенсаційного, негативного потенціалу ізольованого електрода $U_{ст}$. Теоретично розроблена і експериментально вивірена система прогнозування з точністю до ± 2 ат. % складу сплавів, що формуються на підкладці в процесі конденсації атомів, розпилених з мозаїчної мішені або сотової системи електростатичного прискорювача. Теоретично визначені форми еквіпотенційних поверхень сотової комірки електростатичного прискорювача (їх форма виявилася близькою до сфе-

ричної). Радіус сфери визначається величиною потенціалу еквіпотенційної поверхні, який збільшується при зростанні відстані між еквіпотенційною поверхнею і високовольтним негативним електродом ($R = J \cdot c / 2 \sin \alpha$), де $J = (1,85 - 2)$, c - ширина комірки, α - кут, утворений прямою між точкою, що лежить на еквіпотенційній поверхні, і точкою, яка лежить на лінії перетину площин високовольтного електрода і однієї із стінок комірки). Визначена залежність величини потенціалу еквіпотенційної поверхні від напруги між високовольтним зондом і анодом ($\Phi = 3\alpha \cdot \Delta U / \kappa$, де ΔU - напруга між високовольтним електродом і анодом). Побудовані еквіпотенційні поверхні дали можливість визначити: траєкторію руху іонів в сотовій комірці, величину і розподіл енергій іонів від початкової точки прискорення. Знайдена залежність максимальної енергії іонів від потенціалу еквіпотенційної поверхні; звідки розпочинає рух прискорюваний полем іон. Границя, з якої іон розпочинає свій рух, визначається товщиною темного простору розряду, який в свою чергу залежить від величини тиску і напруги високовольтного електрода. Зроблена оцінка енергії розпалених атомів $E_{ат.} = 300$ еВ при значеннях: тиску робочого газу ($P = 9,9 \cdot 10^{-3}$ Па), напруги високовольтного зонда ($\Delta U = 2$ кВ), негативного потенціалу ізолюваного електрода $U_{ст.} = 100$ В.

Третя глава присвячена дослідженню формування в плівкової формі аморфних сплавів систем Ni - W, Al - (Co, Cu, Ni) в умовах іонно - плазмового розпилу а мозаїчних мішеней. Проведені дослідження структури і фізичних властивостей отриманих сплавів показали, що формування аморфної фази в них визначається не тільки присутністю хімічних сполук у спла-

вах, евтектики, розмірами атомів, а і значеннями енергії і температури фазових переходів "пар - рідина" та енергії конденсованих атомів. Ці чинники являються ключовими в підвищенні нерівноважних умов формування сплавів. Так в сплавах систем Ni - W, Al - (Ni, Cu, Co) в наданій послідовності має місце зменшення перелічених факторів впливу, а значить, і зменшення можливості утворення аморфного стану. Збільшення енергії конденсованих атомів до 300 еВ сприяє аморфізації сплавів систем з найгіршими аморфізаційними показниками. Значне підвищення нерівноважних умов за допомогою цього активного фактору дозволило глибше вивчити фізичну основу формування аморфного стану. Вплив енергії конденсованих атомів на аморфізацію спочатку був виявлений на сплавах системи Al - Co. В умовах звичайного розпилу з мозаїчної мішені аморфні сплави цієї системи одержати не вдавалося. При збільшенні енергії конденсованих атомів за рахунок використання прискорювача, були отримані аморфні сплави в широкому концентраційному інтервалі (11 - 48 ат.% Al). Виявлений вплив величини енергії конденсованих атомів дав можливість поставити завдання по отриманню аморфних сплавів незмішуваних в рідкому стані систем. Результати, викладені в цій главі, стали ключовими, орієнтуючими напрямками в подальших дослідженнях конденсованих систем, сформованих в наднерівноважних умовах.

В четвертій главі для глибшого вивчення процесу аморфізації вплив хімічних сполук був виключений шляхом дослідження аморфних і аморфно - кристалічних сплавів незмішуваних систем, отримання яких стало можливим завдяки використанню електростатичного прискорювача. Значне збільшення кінетичної енергії конденсованих атомів до 300 еВ, а також її велика

дисперсія не тільки по величині, а і по напрямку, забезпечили сприятливі умови утворення аморфного і аморфно - кристалічного станів не тільки сплавів незмішуваних систем W - (Cu, Ag, Ba), Pb - (Nb, Co, Al), але і чистих речовин.

Дослідження показали, що між аморфним і кристалічним існують проміжні аморфно - кристалічні стани. Кількість аморфної і кристалічної складових визначається ступенем нерівноважності формування речовини. При збільшенні нерівноважності аморфна компонента зростає за рахунок повного зникнення кристалічної. І навпаки, при наближенні до рівноважних умов формування зростає кристалічна складова. Послідовність зникнення дифракційних ліній від кристалів і поява максимумів аморфної компоненти при збільшенні нерівноважності формування, подібна тому, що і при плавленні речовини. Тобто спостерігається подібність структурних станів речовини: при плавленні і в аморфно - кристалічному стані. Сплави системи Co - Pb формувалися при трьох значеннях тиску робочого газу. Тиск є суттєвим чинником впливу на енергію конденсованих атомів в умовах розпилу з використанням електростатичного прискорювача. Зроблені оцінки енергій по значеннях негативного потенціалу ізольованого електрода $U_{ст}$ дають такі значення енергій: при $P = 5,3 \cdot 10^{-2}$ Па ~ 100 еВ, при $P = 1,3 \cdot 10^{-2}$ Па ~ 200 еВ, при $P = 9,9 \cdot 10^{-3}$ Па ~ 300 еВ. Дифракційні криві інтенсивності від кобальта, сформованого при трьох значеннях енергій в Co K_{α} випромінюванні, наведені на рис. 1. Збільшення енергії конденсованих атомів приводить до посилення аморфізації і практичному зникненню кристалічної компоненти. Оцінений розмір областей когерентного розсіювання (L) при тиску $9,9 \cdot 10^{-3}$ Па становить $\sim 2,1$ нм. При тиску

$5,3 \cdot 10^{-2}$ Па він зростає до $\sim 4,8$ нм з одночасним зростанням кристалічної фази. Результати досліджень всіх сплавів систем W - (Cu, Ag, Ba), Pb - (Nb, Co, Al) вказують, що

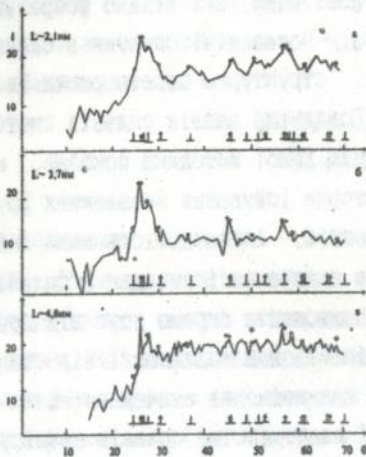


Рис.1. Зміна інтенсивності Co, сформованого при тисках робочого газу: а- $9,9 \cdot 10^{-3}$ Па; б- $1,3 \cdot 10^{-2}$; в- $5,3 \cdot 10^{-2}$ Па (Co_А випромінювання). Умовні позначення: 1) інтенсивності дифр. ліній: ○ - ГПУ Co, △ - ГЦК Co, 2) кути можливих максимумів із структурою ближнього порядку: △ - ГПУ Co, △ - ГЦК Co.

Co, Al) показала, що на її величину суттєво впливає ступінь нерівноважності стану речовини. Розроблена методика аналізу аморфного стану по параметрах ближнього порядку кристалічного стану. Визначення через параметр d_{hkl} положень

між кристалічним і аморфним станами існує достатньо широка перехідна спільна область. Порівняння кривих інтенсивності для Al, одержаного як в наднерівноважних умовах, так і при його плавленні, також вказує на їх структурну подібність. Співіснування кристалічної і аморфної фаз приводить до їх взаємодії, яка відбивається в обжимаючій дії внутрішнього тиску аморфної компоненти на кристаліки кристалічної компоненти, що приводить до зменшення періоду останньої на $\sim 0,001$ нм. Проведена оцінка внутрішнього тиску аморфної компоненти систем W - (Cu, Ag, Ba) і Pb - (Nb,

ймовірних піків' аморфної компоненти та порівняння їх з експериментально визначеними, дає якісну оцінку про складові аморфного сплаву. Так, в сплавах системи W - Ba з вмістом барію > 30 ат.%, з'являються нові піки, які згідно розрахунком відповідають сполуці BaWO₄. Поява цієї сполуки в сплавах змінює їх фізичні властивості, структурно перетворюючи їх в трійну систему Ba - W - O. Подальший аналіз сплавів систем Pb - (Co, Al) з використанням даної методики показав, що для незмішуваних систем характерне існування незалежних друг від друга систем піків компонентів, інтенсивність яких змінюється від концентрації. Це вказує на існування в сплавах областей локалізації кожного компонента окремо друг від друга. Величина цих областей змінюється в залежності від стану речовини і в аморфних сплавах має найменші значення (L ~ 2 нм). Дослідження структури і властивостей сплавів незмішуваних систем W - (Cu, Ag, Ba), Pb - (Nb, Co, Al) та їх компонентів показали: зовнішніми чинниками посилення аморфізації є: збільшення енергії конденсованих атомів, зниження температури підкладки, знаходження оптимальної концентрації компонентів. Внутрішніми чинниками посилення аморфізації є: діаметр і маса атома, температура і теплота фазових переходів, ентропійні показники, поверхнева енергія.

В п'ятій главі проведені теоретичні узагальнення експериментальних результатів і проведений пошук всеохоплюючих величин стану речовини. Велика кількість чинників впливу на аморфізацію ускладнює визначення найбільш оптимальних їх значень. Аморфізація - це єдине фізичне явище, тому знаходження об'єднуючої величини наближує до викриття його суті. Параметр довжини - λ , який характеризує кінематичні власти-

вості атомних систем, по характеру своєї дії на аморфізацію об'єднує такі чинники: діаметр атома d , температуру випарування T_c , температуру формування T , атомну концентрацію n . За основу аналітичної формули взята формула довжини вільного пробігу атома молекулярно-кінетичної теорії з корекційним коефіцієнтом - ϕ .

$$\lambda = \frac{\phi}{\sqrt{2\pi} d^2 n \sqrt{1 + \frac{T_c}{T}}}$$

По значеннях параметра - λ і стрибка ентропії при конденсації - ΔS можливо оцінити схильність до аморфізації, як чистих речовин, так і бінарних незмішуваних в рідкому стані систем. Найменші і найбільші значення λ і ΔS відповідно визначають найбільш сприятливі умови до аморфізації. По характеру зміни λ і ΔS теоретично можливо визначити найсприятливіші концентраційні інтервали формування аморфних бінарних сплавів. По співвідношенню і абсолютних значеннях λ складових сплавів, можливе визначення послідовності утворення кристалічної фази, як при формуванні аморфно-кристалічного сплаву, так і при відпалі аморфних сплавів. Перелічені умови мають експериментальне підтвердження на сплавах незмішуваних систем $W - (Cu, Ag, Ba)$, $Pb - (Nb, Co, Al)$. Зроблені розрахунки λ і ΔS для бінарних сплавів цих систем в залежності від значень відносної концентрації (рис. 2, 3) достатньо чітко відображають навіть тонкі ефекти при формуванні сплавів та при їх відпалі. Так, система $W - Cu$ має обширну область аморфно-кристалічних сплавів, в яких кристалічною компонентою виявляється тільки мідь. Причина цього: в низьких значеннях λ_w , яка навіть при збільшенні концентрації міді

зменшується (рис. 2). Оскільки $\lambda_{Cu} \approx 2\lambda_{W}$, то при збільшенні вмісту міді, коли ΔS падає, відносно малі значення параметрів довжини забезпечують утворення аморфно - кристалічних сплавів. Для системи Pb - Nb при вмістові Pb > 20 ат. % $-\lambda_{Pb} > \lambda_{Nb}$, а при Pb < 20 ат. %, $-\lambda_{Pb} < \lambda_{Nb}$, що вказує на зміну ролі компонентів в утворенні кристалічної фази в аморфно - кристалічному стані сплавів цієї системи (рис. 3). При низькотемпературному відпалі у сплавах Pb > 20 ат. % утворюються кристалики свинцю, а при Pb < 20 ат. % - кристалики Nb. Вплив параметра довжини на стан речовини визначається експериментом і є величиною, що обмежує розмір флуктуаційних утворень завдяки існуванню релаксаційних процесів. З другого боку термодинамічні сили можуть або підтримувати, або протидіяти новоутворенням. Значення критичного радіуса зародка визначає границю зміни характеру дії термодинамічних сил на флуктуації. При $R_{кр.} > \lambda$, коли термодинамічні фактори пригнічують кінетичні, існують реальні умови формування аморфного стану. В наднерівноважних умовах $R_{кр.}$ залежить від часу і тому має в своєму складі важливі динамічні величини впливу на аморфізацію: швидкості зміни температури v_T , густини v_n , тиску v_p . В цю величину також входять ентропія S_a , концентрації нової і старої фаз n_1, n . Аналітичний вигляд цієї величини визначається формулою:

$$R_{кр.} = \frac{2\sigma}{n_1 \int_n^{n_1} \frac{1}{v_n} \left(\frac{v_p}{n} - S_a v_T \right) dn}$$

Зведення в єдину умову ($R_{кр.} > \lambda$) сприяння утворенню аморф-

ного стану всіх параметрів дає можливість розділити їх як по

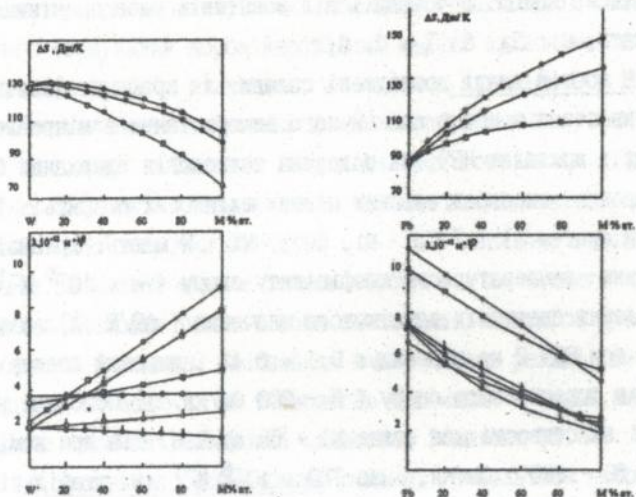


Рис. 2 Зміна λ і ΔS від α систем W - (Cu, Ag, Ba).
Умовні позначення систем:
-W-Cu, -W-Ag, -W-Ba, а λ_W
цих систем позначені відпо-
відно: \diamond , \circ , \triangle .

Рис. 3 Зміна λ і ΔS від α систем Pb - (Nb, Co, Al).
Умовні позначення систем:
-Pb-Nb, -Pb-Co, -Pb-Al, а λ_W
цих систем позначені відпо-
відно: \diamond , \circ , \triangle .

дії, так і активності на цей процес: збільшення значень v_n , v_T , S_a , δ , T_c , d та зменшення T , v_p , n_1/n посилює ймовірність утворення аморфних сплавів. Активними параметрами впливу на аморфізацію системи є: v_n , v_T , v_p , n , T . Ці величини в своїй основі визначаються зовнішніми чинниками: v_n - кінетичною енергією конденсованих атомів, v_T , T - температурою підкладки, v_p - дією зовнішнього (адгезійного) поля, n - тиском, температурою конденсованих парів і дією на них

зовнішнього поля. Пасивними чинниками аморфізації, які визначаються видом речовини і від зовнішніх умов практично не залежать, є: S_a , δ , T_c , d , n_1 .

В шостій главі досліджені сплави з кращими фізичними властивостями з метою практичного використання в мікроелектроніці і приладах НВЧ, та наведена технологія одержання безпідшарових високоадгезійних мідних пліткових покриттів. Так, сплави систем Al - (Co, Ni, Cu), Ni - W мають: прецизійні значення температурного коефіцієнту опору ($\alpha < 10^{-5} \text{ K}^{-1}$), відхилення опору від початкового значення ($\Delta R/R, \%$) за 1000 годин при 85° C не перевищує 0,1 - 0,4%, широкий спектр номіналів поверхневого опору (5 - 200 Ом/кв.). Особливо унікальні властивості має сплав Ni + 66 ат. % W. Він при номіналах (50 - 120) Ом/кв. має $\text{TKO} < 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ і стабільність опору $< 0,13 \%$. Сплави незмішуваних систем мають велику перспективу в створенні високоемісійних пліткових покриттів, за рахунок можливості формування на поверхні мозаїчної системи з компонентів, що утворюється при відпалі аморфних, або аморфно - кристалічних сплавів. Так на сплаві W + 47 ат. % Ва отримана щільність струму $j = 1320 \text{ A/m}^2$ при температурі 1370 K, з $\phi = 3 \text{ eV}$ і $A = 3260 \text{ A/m}^2$ (постійна Рідчарсона). Для сплава Ni + 67 ат. % Ва щільність струму $j = 789 \text{ A/m}^2$ при температурі 1220 K, з $\phi = 5 \text{ eV}$ і $A = 9,3 \cdot 10^{17} \text{ A/m}^2$. Сплав Ni + 41 ат. % Ва має щільність струму $j = 570 \text{ A/m}^2$ при температурі 1120 K, з $\phi = 3,3 \text{ eV}$ і $A = 1,3 \cdot 10^{10} \text{ A/m}^2$. По значеннях щільності струму і робочій температурі перелічені сплави конкурують з оксидно - барієвими катодними покриттями, крім того, вони можуть стати основою в розробці двовірних катодних вузлів.

Вивчення дії адгезійного поля на процес конденсації дало можливість розробити фізичні принципи і технологію безпідшарового формування корозійностійких мідних плівок на поверхні діелектричної підкладки з високою адгезією $P > 20 \text{ МПа}$. Досягається це за допомогою додаткового потенціалу зміщення 100 В, який направляє на підкладку іони Ag із щільністю струму 200 А/м^2 . Важливе значення має послідовність проведення іонної обробки поверхні (3 - 5) хвилини, потім паралельне напилення міді з іонною обробкою (до повного витіснення залишкових газів з зони напилення) протягом (1 - 2) хвилин, з подальшим напиленням в звичайному режимі без потенціалу зміщення. На технологію отримання і склад аморфних сплавів отримані авторські свідоцтва і патент РФ.

У висновках сформуловані основні результати роботи:

1. При формуванні плівки із пару її фазовий стан залежить від співвідношення між кінетичними чинниками, що мають своє відображення в параметрі довжини λ , і термодинамічними, які відображує $R_{кр}$. Для системи, що конденсується, умова утворення аморфного стану визначається нерівністю $R_{кр} > \lambda$, а ступінь наближення до цієї умови визначає ступінь нерівноважності конденсованої системи.

2. Збільшення значень v_n , v_T , S_a , β , T_c , d та зменшення T ; v_p , n_1/n посилює ймовірність утворення аморфних сплавів. Активними параметрами впливу, що діють зовні на систему, є: v_n , v_T , v_p , n , T . Пасивними чинниками, що визначаються властивостями речовини є: S_a , β , T_c , d , n_1 .

3. Для спрощеного аналізу фазового стану, в якому знаходиться система, що конденсується на підкладці, при незмінних умовах формування достатньо розгляду значень і поведінки

параметру довжини λ та стрибка ентропії ΔS : пар - рідина.

4. Значне збільшення v_n при використанні прискорювача дає можливість створення аморфних сплавів незмішуваних в рідкому стані системах: W - (Cu, Ag, Ba), Pb - (Nb, Co, Al).

5. Визначення з експерименту значень потоків компонентів сплавів, а також потенціалу зміщення $U_{ст}$ дають можливість прогнозувати з точністю до ± 2 ат. % склад сплавів та енергію конденсованих атомів.

6. Аналіз аморфних плівок з використанням параметра ближнього порядку кристалічного стану d_{hkl} компонентів і їх сполук, дає можливість визначити їх піки на діаграмі інтенсивності і визначення складових аморфного сплаву.

7. Дослідження структури сплавів систем W - (Cu, Ag, Ba), Pb - (Nb, Co, Al) показало, що між аморфним і кристалічним станами існують проміжні аморфно - кристалічні стани. Кількість аморфної і кристалічної компонент визначається ступенем нерівноважності формування речовини. Знайдена подібність структурних станів : в аморфно - кристалічному і при плавленні речовини. Взаємодія аморфної і кристалічної фаз в аморфно - кристалічному стані речовини визначається дією обжимаючого внутрішнього тиску аморфної компоненти на кристалічну, що приводить до зміни періоду останньої.

8. Можливість створення наднерівноважних умов формування речовини в плівці дозволила на основі систем W - Ni, Al - (Cu, Co, Ni), W - (Cu, Ag, Ba), Pb - (Nb, Co, Al) створити сплави з унікальними електрофізичними властивостями.

9. Для формування плівки міді на поверхні підкладки з адгезією $P > 20$ МПа необхідно очистити її від шару атомів

газу за допомогою іонів Ag, направлених на підкладку із щільністю струму 200 A/m^2 за допомогою додаткового негативного потенціалу в 100 В.

Основні результати дисертації опубліковані у таких роботах:

1. Башев В. Ф., Мірошніченко І. С., Якунін О.О., Доценко Ф. Ф. Особливості структури і електричні властивості сплавів Ni - W, отриманих гартуванням із пароподібного і рідкого станів. // Вісті АН СССР. ФММ. - 1989. - Т. 67. - вип. 6. - с. 1157 - 1162.
2. Башев В. Ф., Мірошніченко І. С., Доценко Ф. Ф. Особливості кристалізації сплавів Al - Ni при надвисоких швидкостях охолодження. // Вісті АН СССР. Metalli. - 1989. - №6. - с.55-58.
3. Башев В. Ф., Доценко Ф. Ф., Мірошніченко І. С., Пасалький В. М. Структура і електричні властивості плівок Ag - W в метастабільних станах. // Вісті АН СССР. ФММ. - 1992. - N 2. с. 68 - 73.
4. Башев В. Ф., Доценко Ф. Ф., Мірошніченко І. С. Електричні властивості напилених плівок Al - Cu. // Вісті АН СССР. ФММ. - 1990. - N 11. - с. 201 - 202.
5. Башев В. Ф., Доценко Ф. Ф., Мірошніченко І. С., Тесля А. В. Вплив гартування із парового стану на структуру і електричні властивості сплавів Al - Co. // Вісті АН СССР. Metalli. - 1990. - N 5. - с. 119 - 122.
6. Доценко Ф. Ф., Башев В. Ф., Мірошніченко І. С. Метастабільні стани в напилених плівках сплавів системи Cu - W. // Вісті АН СССР. Неорганічні матеріали. - 1991. - Т. 27. - с. 868 - 870.
7. Башев В. Ф., Доценко Ф. Ф., Мірошніченко І. С. Метастабільний стан в загартованих із пару сплавах Nb - Pb. // Віс-

- ті АН СРСР. ФММ. - 1990. - N 9. - с. 189 - 191.
8. Башев В. Ф., Доценко Ф. Ф., Рябцев С. І. Електричні властивості і структура W - Ва плівок в свіжонапиленому і рівноважному станах. // Вісті РАН. ФММ. - 1995. - Т. 80. - вип. 1 (червень). - с. 117 - 123.
9. Башев В. Ф., Доценко Ф. Ф., Рябцев С. І. Вплив гартування із пароподібного стану на фазовий склад і властивості плівок Co - Pb і Al - Pb. // Вісті РАН. ФММ. - 1996. - Т. 81. - вип. 1 (січень). - с. 91 - 98.
10. Доценко Ф. Ф., Башев В. Ф. До питання про схильність аморфізації сплавів незмішуваних в рідкому стані. Вісті РАН. Метали. - 1996. N 2. - с. 41 - 45.
11. Bashev V. F., Dotsenko F. F., Miroshnichenko I. S. and Pasal'skii V. M. Structure and Electrical Properties of Ag - W Films in Metestable States. // The Physics of Metals and Metallography. - 1992. - p. 152 - 156.
12. А. с. N 1636466 (СССР). С 22 С 21/00, Н 01 с 7/06./ Аморфний сплав для тонкопліткових резисторів і спосіб його отримання./ Доценко Ф. Ф., Башев В. Ф., Мірошніченко І. С. (СССР). - N 4477475/02; заявка них плівок Al - Cu. // Вісті АН СРСР ФММ. - 1990. - N 11. -23.03.91. Бюл. N 11.-2с.
13. А. с. N 1574663 (СССР). С 22 с. 201 - 202. 19/00, 21/00./ Аморфний сплав для тонкопліткових резисторів./ Доценко Ф. Ф., Башев В. Ф., Мірошніченко І. С. (СССР). - N 4436815/31 - 02. заявка 20.04.88. опубл. 30.06.90. Бюл. 24. N 24. - 2 с.
14. А. с. N 1459513 (СССР). 4 Н 01 С 7/00, С 22 С 27/04. / Аморфний сплав для виготовлення пліткових резисторів і спосіб його отримання. / Доценко Ф. Ф., Башев В. Ф., Мірошні-

ченко І. С., Сюткін В. Ф. (СССР) - N 41886996/ 24 - 21.
заявка 03.02.87.

15. А. с. N 1612615. (СССР) (51) 5 С 22 С 27/04, С 23 С
14/00/ Аморфний сплав / Доценко Ф. Ф., Башев В. Ф., Мірошні-
ченко І. С., Лозяний В. І. (СССР) - N 4612886/31 - 02. за-
явка 05.12.88.

16. А. с. N 1767917. (СССР) (51) 5 С 22 С 27/04. / Аморф-
ний сплав на основи вольфраму. / Доценко Ф. Ф., Башев В. Ф.,
Мірошніченко І. С. (СССР). - N 4879583/02. заявка
02.11.90.

17. А. с. N 1654361 (СССР). (51) 5 С 22 С 27/02, H01 С
7/06./ Аморфний сплав для тонкоплівкових резисторів і спосіб
його отримання./ Доценко Ф. Ф., Башев В. Ф., Мірошнічен-
ко І. С. (СССР). - N 4710250/02; заявка 26.06.89. - опубл.
07.06.91.; Бюл. N 21. - 2 с.

18. Патент РФ. N 1817484. С 23 С 14/36./ Електростатичний
прискорювач. Доценко Ф. Ф., Башев В. Ф. - N 4768067/21; за-
явка 11.12.89. опубл. 1993. Бюл. N 19. - 2 с.

Summary:

Dotsenko F. F. Study of influence super non - equilibrium
conditions of formation at the state of substance and their
physical properties.

Thesis on search of the scientific degree of candidate of
physical and mathematical sciences, speciality 01.04.07. -
solid state physics. Dnipropetrovsky State University,
Dnipropetrovsk, 1995.

22 scientific works containing the results of structural
investigation and physical properties of alloys: Ni - W; Al -
(Cu, Co, Ni), W - (Cu, Ag, Ba), Pb - (Nb, Co, Al) which

are formed at super non - equilibrium conditions during the vapor quenching. It was established the structural similarity of substance at the meltiny and being in amorpho - crystalline sputtered state. The analysis of properties of alloys is allowed to unite the number of influencing factors on state substance in universal inequality $R_{Cr} > \lambda$ (R_{Cr} - radius of critical embryo; λ - atomic parameter of length). This inequality is providing with the purposeful possibility to create necessary conditions to form the amorphous state.

Аннотация:

Доценко Ф. Ф. Изучение влияния сверхнеравновесных условий формирования на состояние вещества и его физические свойства. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико - математических наук по специальности 01.04.07 - физика твердого тела, Днепропетровский государственный университет, Днепропетровск, 1997.

Защищаются 22 научные работы, содержащие результаты исследований структуры и физических свойств сплавов систем: Ni - W, Al - (Cu, Co, Ni), W - (Cu, Ag, Ba), Pb - (Nb, Co, Al), сформированных в сверхнеравновесных условиях. Обнаружено структурное подобие вещества при плавлении и в аморфно - кристаллическом состоянии. Удалось объединить множество факторов, влияющих на состояние вещества, в универсальное неравенство, $R_{кр.} > \lambda$ ($R_{кр.}$ - радиус критического зародыша, λ - параметр длины). Это неравенство обеспечивает возможность целенаправленно создавать необходимые условия для формирования аморфного состояния.

Ключові слова: наднерівноважність, незмішувані аморфні сплави, параметр довжини, радіус критичного зародка.

м.п. ДІУ Зак. 1208-100

Ab 28 215

100000

AV 38.243