

СТРУКТУРА ТА ФАЗОВИЙ СКЛАД ПЛІВОК Fe-Si-B-Cu-Nb ТА Fe-Si-B-Ni-Mo

Сергій Рябцев

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2889-5278>

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, Дніпро

Олександр Кушнерьов

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9683-2041>

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, Дніпро

Валерій Башев

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3177-0935>

Дніпровський державний технічний університет, Кам'янське

Розробка нових матеріалів з високим рівнем функціональних характеристик і методів їх отримання є одним з найважливіших завдань. Від її вирішення залежить розвиток пріоритетних нині інформаційних, нано- та біотехнологій. В останні десятиліття велику увагу дослідників привертають матеріали з надзвичайно нерівноважною аморфною (склоподібною) структурою [1]. Сучасні методи гартування з рідкої або парової фаз, такі як лазерна обробка, електрохімічне осадження, екстремальні пластичні деформації [2,3], значно розширили спектр речовин, одержуваних у некристалічному стані. Поглиблене вивчення фізичних властивостей тонких металевих плівок стимулювалося використанням металевих конденсатів у мікроелектроніці та мікрохвильовій техніці. Перехід від сипучих матеріалів до плівок дозволяє розмістити до 10^8 елементів в 1 см^3 . Таким чином, вдосконалюючи методи одержання таких матеріалів і змінюючи умови осадження (температуру підкладки, щільність потоку, склад залишкових газів), можна цілеспрямовано впливати на структуру плівок у дуже широких межах [4]. Структурні характеристики тонких плівок тісно пов'язані з кінетикою утворення конденсату та вторинними процесами, що відбуваються під час і після конденсації. Тому розробка та дослідження нових плівкових структур, отриманих вдосконаленими методами осадження, є дуже важливими. Багатокомпонентні плівки на основі системи Fe-Si-B представляють особливий інтерес завдяки своїм магнітом'яким властивостям.

Метою цієї роботи є дослідження впливу іонноплазмового наплення на структуру та фазовий склад плівок на основі системи Fe-Si-B. Для дослідження були обрані багатокомпонентні плівки на основі заліза з таким складом: 73 ат.% Fe, 15,8 ат.% Si, 7,2 ат.% B, 4 ат.% Cu,

4 ат.% Nb ($\text{Fe}_{75}\text{SiBCuNb}$) та 78,5 ат.% Fe, 6 ат.% Si, 14 ат.% B, 1,5 ат.% Ni, 1,5 ат.% Mo ($\text{Fe}_{78,5}\text{SiBNiMo}$).

Плівки напилювали методом модернізованого триелектродного іонно-плазмового напилення (МТІПН) [5₁₃]. Для цього методу при прискорювальній напрузі 2 кВ відомі теоретичні оцінки зміни кінетичної енергії осаджених атомів від 100 до 200 еВ при зниженні тиску плазмоутворюючого газу від 53 до 16 мПа [6]. Крім того, показана можливість отримання цим методом однорідних плівок незмішуваних бінарних металевих систем [4, 5]. Мішенню для осадження плівок служили швидко охолоджені стрічки такого ж складу, отримані шляхом загартування з рідкого стану (ЗРС). Мішені являли собою паралелепіпеди розміром 20×20 мм і висотою 0,02 мм. Мішені знаходилися в 16 осередках, стінки яких служили електростатичними лінзами. У результаті, порівняно з традиційним триелектродним іонно-плазмовим розпиленням, енергія розпилених атомів до зіткнення з підкладкою збільшується в 5–7 разів. Швидкість релаксації енергії атома за таких режимів осадження теоретично оцінюється в 10^{12} – 10^{14} К/с [7], що на 7–8 порядків перевищує максимальні швидкості охолодження, які реалізуються під час швидкого загартування металів із рідкого стану (ЗРС). Це дозволяє говорити про надшвидке загартування з пароподібного стану (ЗПС).

Осадження проводили на ситалові (склокерамічні) підкладки та на свіжий скол монокристала NaCl. Товщина розраховувалася з вимірної маси плівки і варіювалася від 153 до 175 нм залежно від режиму, складу та часу нанесення (таб. 1).

Таблиця 1 – Умови отримання плівок методом модернізованого триелектродного іонно-плазмового напилення (МТІПН).

Сплав	U_M , кВ	I_A , А	P , мПа	v , нм/с	d , нм	t , хв.
$\text{Fe}_{75}\text{SiBCuNb}$	2	0.8	17	0,16	153	16
$\text{Fe}_{78,5}\text{SiBNiMo}$	2	0.8	18	0,18	176	16

Де: U_M , - прискорювальна напруга, прикладена до мішені; I_A , - струм плазмового зряду; P , - тиск плазмового газу; v - швидкість росту товщини плівки; d - товщина плівки; t - час осадження.

Плівки, нанесені на монокристалічну підкладку NaCl після розчинення солі, використовували для структурних досліджень методом трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ) та рентгеноструктурного аналізу у відфільтрованому кобальтовому K_α -випромінюванні. Для дослідження фізичних властивостей нерівноважних станів використовували плівки на склокерамічних підкладках. Електричні властивості та термічну стійкість плівок досліджували шляхом

вимірювання електричного опору при безперервному нагріванні та охолодженні зразка зі швидкістю 0,07 – 0,3 К/с у вакуумі $\sim 13,3$ мПа чотирьох зондовим методом. Магнітні властивості зразків вимірювали за допомогою вібраційного магнітометра (ВМ) при кімнатній температурі в магнітному полі з максимальною індукцією 0,3 Тл, прикладеному паралельно площині плівки.

У щойно нанесеному стані в плівках $\text{Fe}_{75}\text{SiBCuNb}$ зафіксована аморфна структура, яка характеризується розмитим ореолом, що відповідає розміру області когерентного розсіювання (ОКР) $L \approx 1,6$ нм

У плівках $\text{Fe}_{75}\text{SiBCuNb}$ фіксується нанокристалічна структура з розміром ОКР $L \approx 12$ нм. Ці розміри ОКР приблизно відповідають розмірам зерен, що дає змогу віднести структуру до нанокристалічної [8]. По точкам на температурній залежності, в яких почи тури початку і кінця розпаду метастабільних станів, що виникають у плівках. Структура плівок ($\text{Fe}_{75}\text{SiBCuNb}$) демонструє стабільність до температури 773 К. Для цих плівок температурний коефіцієнт опору (ТКО) становить $(-21 \cdot 10^{-5}) \text{ K}^{-1}$. Плівки $\text{Fe}_{78,5}\text{SiBNiMo}$ стабільні до 703 К і характеризуються ТКО $(-0,9 \cdot 10^{-5}) \text{ K}^{-1}$. При 773 К для складу $\text{Fe}_{75}\text{SiBCuNb}$ і 703 К для складу $\text{Fe}_{78,5}\text{SiBNiMo}$ спостерігається початок розпаду метастабільних структур з появою перенасиченого твердого розчину $\alpha\text{-Fe}$.

Енергію активації процесів релаксації щойно напиленних метастабільних структур оцінювали за температурною залежністю досягнення максимального значення відносної зміни електричного опору (R/R_0), припускаючи, що максимальні значення R/R_0 для однофазного інтервалу, що досягається при різних швидкостях нагріву ($V_{\text{нагр}}$), відповідають однаковому ступеню релаксації структури. У цьому випадку параметр $\tau_{\text{max}} = (T_{\text{розп}}^2 / V_{\text{нагр}})$ описується рівнянням типу Арреніуса і характеризує кінетику цього процесу ($T_{\text{розп}}$ – температура, при якій метастабільна структура починає розпадатися). По нахилу $\ln(\tau_{\text{max}})$ до осі $(1000 / T_{\text{розп}})$ для різних швидкостей охолодження визначали значення енергії активації.

Розраховані за методом Кіссінджера значення енергії активації становлять 10400 ± 1200 К. Отримане значення в чотири рази менше значень енергії активації та середнього коефіцієнта дифузії в загартованому з рідкого стану сплаві $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ (43000 К), визначеному по кінетичним параметрам [9].

Така різниця між енергіями активації для плівок і масивних зразків вже описана в літературі. Це можна пояснити майже двовимірністю досліджуваних плівок у порівнянні з фольгами, загартованими з рідкого стану, та геометричними факторами. Коерцитивна сила (H_C) щойно нанесених плівок вдвічі більша за H_C плівок чистого заліза і

становить 11 і 10 А/м відповідно. Після нагрівання плівок $\text{Fe}_{75}\text{SiBCuNb}$ до 893 К H_c зростає в 1,1 раз, а у плівок $\text{Fe}_{78,5}\text{SiBNiMo}$ в 1,2 раз, що пояснюється встановленням оптимального співвідношення між частинками нанокристалічного $\alpha\text{-Fe}$ та залишками аморфної фази.

ПОСИЛАННЯ

1. Yan, L., Yan, B., & Jian, Y. (2022). Fabrication of Fe-Si-B based amorphous powder cores by spark plasma sintered and their magnetic properties, *Materials*, 15(4), 1603, <https://doi.org/10.3390/ma15041603>

2. Girzhon, V.V., Yemelianchenko, V.V., Smolyakov, O.V., Razzokov, A.S., (2022). Analysis of structure formation processes features in high-entropy alloys of Al-Co-Cr-Fe-Ni system during laser alloying, *Results Materials*. (15), 100311-5. <https://doi.org/10.1016/j.rinma.2022.100311>

3. Han, Y., Kong, F.L., Han, F.F., Inoue, A., Zhu, S.L., Shalaan, E., Al-Marzouki, F. (2016). New Fe-based soft magnetic amorphous alloys with high saturation magnetization and good corrosion resistance for dust core application *Intermetallics*. 76, 18-25 <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2016.05.011>

4. Bashev, V., Kushnerov, O., Kutseva, N., Popov, S., Potapovich, Yu. & Ryabtsev S. (2021). Films of immiscible systems obtained by three-electrode ion-plasma sputtering *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 721(1) 30–37. <https://doi.org/10.1080/15421406.2021.1905274>

5. Bashev, V.F, Beletskaya, O. E., Balyuk, Z. V., Ryabtsev, S.I. (2003). Effect of nonequilibrium vapor deposition on phase composition and properties of Fe-Mg films *Phys. Met. Metallogr* 96(1), 72–74

6. Dotsenko, F.F. Bashev, V.F. (2001). Fizychni peredumovy formuvannya nadnerivnovazhnykh staniv ta otsinka skladu napylenykh splaviv. *Visnyk Dnipropetrovskoho Universytetu. Fizyka. Radioelektronika. Dnipropetrovsk. DDU*. 7, 8–17.

7. Cantor, B. Editor. (1983) *Fast-Quenched Metals*. Metallurgy, 472

8. Ungárá, T., Tichy, G., Gubicza, J., Hellmig, R. J. (2005). Correlation between subgrains and coherently scattering domains *Powder Diffraction*. 20(4), 366-375 <https://doi.org/https://doi.org/>

9. Vasiliev, S.V., Parfenii, V.I., Aronin, A.S., Pershina, E.A., Tkatch, V.I. (2021). The effect of transient nucleation behavior on thermal stability of $\text{Fe}_{48}\text{Co}_{32}\text{P}_{14}\text{B}_6$ metallic glass. *Journal of Alloys and Compounds*, 869, 159285 <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159285>