НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛАРУСИ
ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА И ПОЛУПРОВОДНИКОВ

С. С. Г Р А Б Ч И К О В

А М О Р Ф Н Ы Е Э Л Е К Т Р О Л И Т И Ч Е С К И О С А Ж Д Е Н Н Ы Е М Е Т А Л Л И Ч Е С К И Е С П Л А В Ы

М и н с к
И з д а т е л ь с к и й ц е н т р Б Г У
2 0 0 6

УДК 539.213:539.213.27:539.216.2

Грабчиков С.С. Аморфные электролитически осажденные металлические сплавы.–Мн.: Изд.центр БГУ, 2006. – 188с.

В монографии рассмотрены экспериментальные результаты исследования микроструктуры, магнитных и механических свойств аморфных электролитически осажденных металлических сплавов систем переходной металл–металлоид и переходной металл–переходной металл.

Издание предназначено для специалистов, работающих в области физики конденсированного состояния и физического материаловедения, инженеров и технологов, занимающихся тонкопленочными магнитными материалами, упрочняющими и защитными покрытиями.

Табл.19 . Ил.79 . Библиогр.: 208 назв.

Р е ц е н з е н т ы:

доктор физико-математических наук, профессор Г.И. Маковецкий;
доктор технических наук, профессор В.И. Курмашев

Печатается по решению Редакционно-издательской комиссии Национальной академии наук Беларуси

Издано при поддержке Объединенного института физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси (решение заседания Ученого совета от 06.09.2006г. протокол №9), Отделения физики, математики и информатики НАН Беларуси и Белорусского фонда фундаментальных исследований

ВВЕДЕНИЕ

Аморфные металлические сплавы (АМС) представляют собой новый класс материалов, бурно развивающийся и интенсивно исследуемый в последние 20-30 лет [1-6]. АМС открыли уникальную возможность изучения структурно неупорядоченных систем, обладающих металлическими свойствами в твердом состоянии, позволили выяснять природу ферромагнитного, металлического, сверхпроводящего состояний в веществах, не обладающих дальним порядком в расположении атомов, находить связи с соответствующими свойствами жидкой и кристаллической фаз.

Структурная неупорядоченность АМС обусловливает формирование существенно отличных от кристаллических материалов сочетаний магнитных, механических, резистивных, электрохимических и других свойств. Наибольший практический интерес в настоящее время привлекают магнитные и механические свойства АМС. Так, например, аморфные сплавы на основе Co, Fe с добавками B, P, Si, C широко используются для изготовления магнитных головок, магнитных экранов, трансформаторов [1]. Высокая механическая прочность и достаточно высокая степень пластичности в сочетании с ударной вязкостью делают АМС перспективными для применений в качестве упрочняющих, защитных, армирующих материалов [2,4]. Вместе с тем, сфера прикладных применений аморфных сплавов постоянно расширяется, они считаются также перспективными для использования в качестве резистивных и акустических прецизионных сплавов, коррозионно- и электроэрозионностойких материалов. Таким образом, имеются все основания считать, что АМС играют значительную роль при разработке и изготовлении нового поколения изделий и устройств электронной и микроэлектронной, радиотехнической и приборостроительной техники.

Важное место в изучении строения АМС занимают методы, основанные на прямом наблюдении их структуры с помощью высокоразрешающих методов электронной и автоионной микроскопии. Существующие в настоящее время теоретические модели аморфной структуры по аналогии с идеальным кристаллом могут быть названы моделями идеальной аморфной структуры, согласно которым при усреднении по достаточно большим объемам аморфная среда должна выглядеть совершенно однородной. Результаты, полученные с помощью прямых методов исследования, позволили установить [8,9], что реальная структура аморфных сплавов существенно отличается от идеальной, для нее характерно наличие неоднородностей с размерами от нескольких ангстрем до нескольких микрометров. Выяснение природы этих неоднородностей их влияния на физические свойства, термостабильность аморфных сплавов имеет огромное значение для понимания общей картины механизмов образования и строения аморфных сплавов.

В настоящее время наиболее интенсивно исследуются вопросы, связанные с уникальными магнитными свойствами аморфных сплавов. Аморфные ферромагнетики являются прекрасными модельными объектами для изучения природы магнетизма, источников магнитной анизотропии, процессов перемагничивания и гистерезиса в структурнонеупорядоченных материалах. Особый научный и практический интерес представляют аморфные пленки тройных и более сложных сплавов. Поскольку возможность варьирования их составом в широких пределах позволяет целенаправленно влиять на такие важные характеристики, как намагниченность насыщения, температура Кюри, магнитная проницаемость и коэрцитивная сила, и тем самым выяснять влияние химического состава, композиционного и топологического упорядочения на вышеперечисленные свойства.

С термодинамической точки зрения аморфные сплавы представляют собой метастабильные неравновесные системы, которые с течением времени переходят в равновесное кристаллическое состояние. Известно [1,2,3,6], что свежеприготовленные АМС не находятся в равновесном состоянии даже по отношению к аморфному состоянию, поэтому при определенных режимах температурного отжига они переходят в более равновесное аморфное состоянии, этот процесс называется структурной релаксацией. Вопросы, связанные с исследованием изменений структуры и свойств аморфных материалов в пределах устойчивости неупорядоченного состояния, определения уровня температурно-временной стабильности и возможностей его повышения имеют большую научную и практическую значимость.

Кристаллизация АМС осуществляется путем перехода через ряд метастабильных состояний. При этом образуются существенно отличные по своим физическим свойствам гетерофазные структуры, имеющие нанокристаллическое или поликристаллическое строение [10]. Исследование этих процессов представляет интерес для выяснения механизмов распада аморфного состояния, процессов образования и роста зародышей новой фазы в твердом конденсированном состоянии. Вместе с тем, направление физического материаловедения, связанное с получением частично кристаллизованных сплавов с различной структурой (смешанная аморфно-кристаллическая, нанокристаллическая и поликристаллическая) в настоящее время привлекает все большее и большее число исследователей. В ряде случаев данные структуры могут превосходить исходные аморфные материалы по своим магнитным, механическим и другим свойствам [10]. Таким образом, целенаправленный, управляемый перевод сплавов из аморфного в кристаллическое состояние можно рассматривать как новый, весьма перспективный способ синтеза сложных, композиционных материалов, получение которых другими методами невозможно.

Основные исследования АМС и достижения в области их практического применения получены на образцах синтезированных с

помощью метода закалки из жидкого состояния (ЗЖС- ленты, фольги) и закалки из газовой фазы (ЗГФ- пленки). В последние годы развиваются также новые методы получения аморфных сплавов, в том числе объемных: технологии механического легирования [11], объемной аморфизации (твердотельной) [12], сверхсильной пластической деформации [13,14], аморфизации с помощью различных внешних воздействий (лазерного, ионного) и т.д. [15]. Наряду с вышеперечисленными методами получения АМС значительную роль в исследованиях структуры и физических свойств аморфных материалов играли и играют методы электролитического и химического осаждения. Следует также отметить, что в ряде случаев данные методики за счет широкой их распространенности в производстве, простоты оборудования и низкой себестоимости оказываются наиболее перспективными или даже единственно приемлемыми для практического использования. Так, они весьма эффективны при нанесении покрытий, пленок на различные поверхности сложной геометрической формы, внутренние поверхности деталей, обеспечивают возможность нанесения покрытий в широком диапазоне толщин (от нескольких нм до сотен мкм) на различные основы. Необходимо отметить, что АМС, полученные методами ЗЖС и электролитического осаждения существенно различаются по способу формирования аморфной структуры. В случае технологии ЗЖС наследуется структура расплава в области температуры стеклования, процессы зарождения и роста твердой фазы контролируются объемной диффузией. В случае электролитического и химического осаждения аморфная структура формируется путем моноатомного осаждения, процессы зарождения и роста контролируются поверхностной диффузией.

В настоящей работе изложены результаты исследования микроструктуры, фазового состава, механизма формирования, магнитных и механических свойств аморфных пленок на основе сплавов металлов группы железа с фосфором, вольфрамом, хромом и рением, влияния на них термических и радиационных воздействий. В работе также представлены результаты, достигнутые по внедрению технологий нанесения аморфных электролитических покрытий в производство, определены и сформулированы основные области их практического применения.

Основные материалы, содержащиеся в монографии, получены за последние 20 лет в лаборатории физики магнитных пленок Объединенного Института физики твердого тела и полупроводников НАНБ.

Автор заранее благодарит всех, кто сочтет необходимым высказать свои замечания по поводу содержащегося в книге материала и его изложения.

Глава 1. СТРУКТУРА АМОРФНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ СПЛАВОВ ПМ – М И ПМ – ПМ

1.1 Структура ближнего порядка аморфных металлических сплавов систем ПМ – М и ПМ – ПМ

В отличие от кристаллических твердых тел, у которых возможно определение пространственных координат всех атомов и тем самым точное описание структуры, в аморфных твердых телах структуру можно определить только статистически. Ни один экспериментальный метод, ни одна любая их комбинация не обеспечат в ближайшем будущем достаточную информацию для разрешения структуры аморфного тела в том смысле, в котором она определена для кристаллов. Причина этого связана с отсутствием периодичности в расположении атомов и вследствие этого полученные экспериментальные данные имеют усредненный характер. В этом заключается основная проблема определения и описания структуры ближнего порядка любого аморфного материала и этим объясняется тот факт, что последние 20-30 лет данные вопросы привлекают пристальное внимание многочисленных исследователей.

Задача определения структуры ближнего порядка аморфных твердых тел распадается на две составные задачи – экспериментальное определение функций радиального распределения ($W(R)$) и теоретическое моделирование данной $W(R)$. Сопоставление и анализ полученных экспериментальных и теоретических результатов позволяет получить наиболее полную информацию о строении АМС. В данном разделе приведены некоторые результаты экспериментальных исследований и моделирования структуры ближнего порядка АМС, описанные в литературе.

1.1.1 Структура ближнего порядка аморфных металлических сплавов системы ПМ – М

До настоящего времени большинство сведений о расположении атомов в АМС было получено с помощью методов дифракции рентгеновских лучей [13-15], нейтронов [16,17] и электронов [18-20]. При рентгеновских исследованиях основной вклад в интерференционную функцию сплавов ПМ–М вносят атомы ПМ. Это связано с тем, что атомный фактор рассеяния для металлов значительно больше, чем для металлоидов. Кроме того, содержание металла в сплавах системы ПМ – М (около 80%) намного превышает содержание металлоида. Поэтому для системы ПМ – М метод рентгеновской дифракции позволяет получать главным образом информацию о пространственном распределении металлических атомов. Для полного представления о структуре аморфных сплавов желательно знать распределение атомов металлоидов. Следует отметить, что соотношение интенсивностей рассеяния для *Co* и *P* становится противоположным при перехо-

де от дифракции рентгеновских лучей к нейтронам, в то время как в случае, например, *Ni* и *P* оно остается почти неизменным. Это явление часто используется при изучении парциальных функций атомного распределения элементов в многокомпонентных системах, в частности, оно позволило определить расположение неметаллических атомов в металлической матрице.

В работе [21], проведено подробное исследование аморфного сплава $Co_{80}P_{20}$ с помощью комбинированного метода дифракции рентгеновских лучей и нейтронов. Из трех различных *W(R)* были получены парциальные функции парного распределения *Co–Co, Co–P и P–P* и числа ближайших соседей для каждого типа атомов, которые, в частности, свидетельствовали о том, что два атома *P* никогда не являются ближайшими соседями, а второй пик интерференционной функции имеет характерное расщепление. Параметры ближнего порядка для аморфных сплавов *Co–P, Ni–P, Fe–P,* определенные с помощью дифракции рентгеновских лучей [13] и аномального рассеяния [22], комбинированного метода рентгеновских лучей и нейтронов [21], исследования тонкой структуры спектров рентгеновского поглощения (ТСРП) [23,24] приведены на рис.1.1 и табл. 1.1.

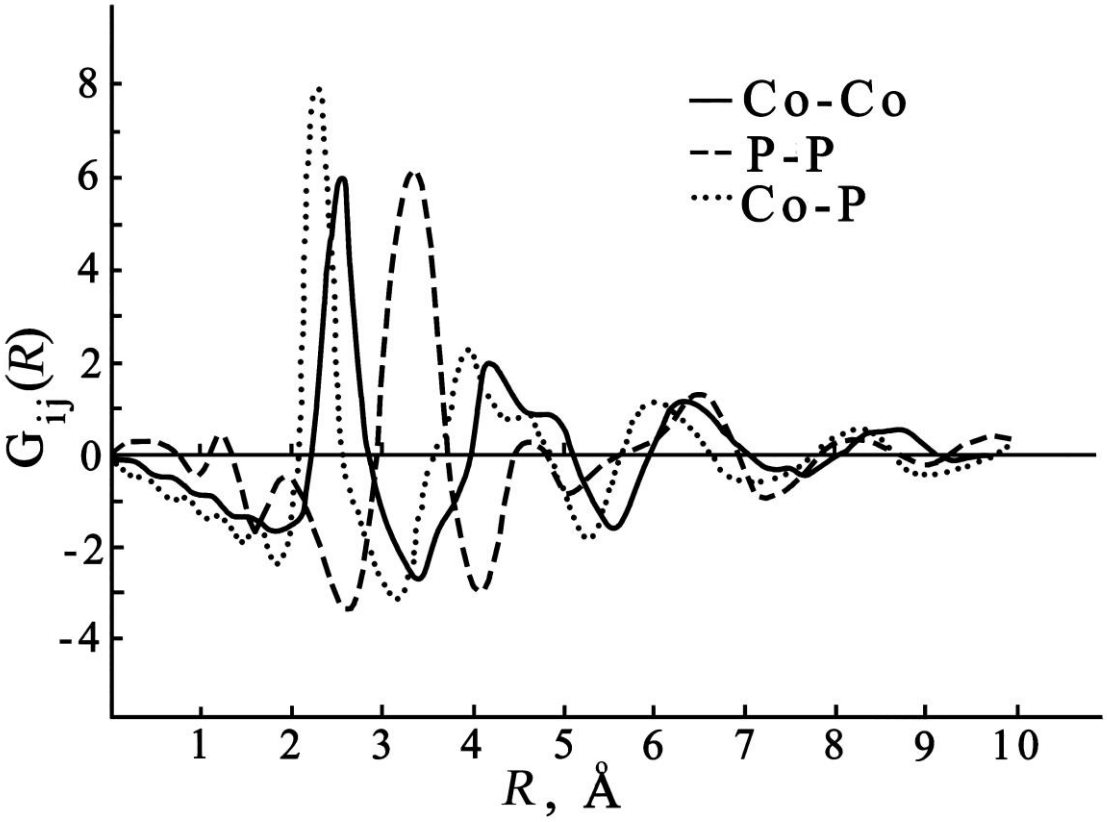


Рис. 1.1 Парциальные функции распределения аморфных сплавов *Co–P* [21].

Таблица 1.1

Параметры ближнего порядка ряда аморфных сплавов системы ПМ–М и интерметаллического соединения *Co_2P*

Состав сплава, ат.%	Межатомные расстояния, Å			Координационное число	Тип атомов	Источ-ник
	R_1	R_2	R_3			
$Co_{80}P_{20}$	2,55	4,2	5	10,1	*Co–Co*	[21]
$Co_{80}P_{20}$	2,32	-	-	8,9	*Co–P*	[21]
$Co_{80}P_{20}$	3,34	-	-	0	*P–P*	[21]
$Ni_{76}P_{24}$	2,565	4,45	4,88	12,97	*Ni–Ni*	[13]
$Ni_{78,9}P_{21,1}$	2,547	4,41	4,88	12,98	*Ni–Ni*	[13]
$Ni_{81,4}P_{18,6}$	2,544	4,43	4,92	12,01	*Ni–Ni*	[13]
$Ni_{80}P_{20}$	2,55	-	-	10,7	*Ni–Ni*	[22]
$Ni_{80}P_{20}$	2,35	-	-	8,5	*Ni–P*	[22]
$Ni_{80}P_{20}$	3,30	-	-	0	*P–P*	[22]
$Fe_{80}P_{20}$	2,61	-	-	-	*Fe–Fe*	[28]
$Fe_{80}P_{20}$	2,38	-	-	-	*Fe–P*	[28]
$Co_{80}P_{20}$	2,47	-	-	10,5	*Co–Co*	[23]
$Co_{80}P_{20}$	2,23	-	-	4,5	*P–Co*	[23]
$Ni_{80}P_{20}$	2,52	-	-	9,0	*Ni–Ni*	[23]
$Ni_{80}P_{20}$	2,23	-	-	9,5	*P–Ni*	[23]
Co_2P	2,54-3,03	-	-	7	*Co–Co*	[24]
Co_2P	2,14-2,54	-	-	4,5	*Co–P*	[24]

Как видно из табл. 1.1 в аморфных сплавах системы ПМ – М расстояния между атомами ПМ – ПМ превышают значения $2R_{ПМ}$, в то время как расстояния между атомами ПМ – М меньше, чем сумма их атомных радиусов (принимая во внимание для металлических атомов радиусы по Голдшмидту R_{Co} = 1,25Å; R_{Ni} = 1,25Å; R_{Fe} = 1,28Å и тетраэдрические ковалентные радиусы для неметаллических атомов [25]). С этим результатом обычно связывают более низкую величину коэффициента заполнения АМС системы ПМ – М, который, согласно [26], колеблется в пределах 0,66-0,68. Данное значение коэффициента заполнения меньше, чем соответствующие величины для решеток ГЦК и ГПУ типа (0,74), и близко к значению для ОЦК решетки (0,68). Необходимо также отметить, что полученные значения расстояний между атомами ПМ – М лучше согласуются с суммой ковалентных радиусов соответствующих атомов, что свидетельствует в пользу мнения о наличие ковалентного типа связей. Окружение атомов М 8 или 9 атомами ПМ представляется общим для АМС данной системы. При этом соседние атомы М не могут занимать положения взаимного соприкосновения.

О наличие ковалентных связей между атомами ПМ и М свидетельствуют также результаты работы авторов [27], в которой аморфные быстрозакаленные

сплавы $Ni_{81}P_{19}$ исследовались методом рентгеновской флуоресцентной спектроскопии. Установлена гибридизация *3d* и *3p*-электронов *Ni* и *P*, при этом доля ковалентной связи между атомами *Ni* и *P* зависела от условий получения.

В работе [23] с помощью метода ТСРП исследовалась структура аморфных сплавов *Co–P и Ni–P*, полученных путем вакуумного напыления из электроосажденных образцов, и их кристаллических аналогов – соединений Co_2P и Ni_2P. Показано, что вокруг атома *P* в аморфном состоянии локальное расположение атомов ПМ имеет сильное сходство с локальным расположением в кристаллическом соединении: в АМС *Co–P* один атом *P* имеет 4,5 соседних атома *Co* на расстоянии 2,23Å (см. табл. 1.1). При этом не удалось найти доказательств нахождения атомов М в первой координационной сфере атомов *P*. Выводы по АМС *Ni–P* похожи, но имеют некоторые отличия, т.к. в этом случае существуют два кристаллических соединения Ni_2P, Ni_3P. Локальный порядок вокруг атомов *P* похож на локальный порядок вокруг *P* в соединении Ni_3P. Данное сходство свидетельствует о том, что АМС в стабильном состоянии по своему ближнему порядку подобны ближайшим кристаллическим соединениям.

Авторы работы [26] методом рентгеновской дифракции изучали структуру аморфных электролитически осажденных сплавов *Co–P*, содержащих 18-26 ат.% фосфора. Показано, что с ростом концентрации фосфора высота первого максимума функции $W(R)$ снижается, сам он уширяется и сдвигается в сторону больших R, появляется асимметрия в виде небольшого плеча в области малых значений R. При этом расщепление второго максимума становится слабее. Данные изменения $W(R)$ объясняются увеличением среднего расстояния между атомами *Co–Co* от 2,52 до 2,56Å и образованием пар атомов *Co–P* в сплавах, содержащих более 20ат.%*P*, со средними межатомными расстояниями равными 2,20Å, которые близки к аналогичным значениям кристаллического соединения Co_2P [23].

При исследовании электронной структуры аморфных сплавов *Co–Fe–B* были получены результаты [29], свидетельствующие о более предпочтительном взаимодействии между атомами типа *Co–B* по сравнению с атомами типа *Fe–B*. Схожие результаты были получены авторами работы [30] исследовавшими структуру аморфных сплавов *Ni–Co–B* На основе ряда моделей кластеров $Ni_{4-X}Co_X B(x = 0-3)$ показано, что связь между атомами *Co–B* является более прочной, чем связь между атомами *Ni–B* и введение кобальта существенно изменяет электронную структуру в АМС *Ni–Co–B* Для аморфных сплавов системы *Fe–Ni–P* методами оже- и оптической спектроскопии также было установлено [31], что имеется преобладающий вклад парных взаимодействий между атомами *Ni–P* по сравнению с парами атомов *Fe–P*. В пользу мнения о различном характере взаимодействия между атомами *Fe, Ni* с *P* свидетельствуют также результаты работы [32], в которой экспериментально определен сдвиг уровня Ферми в АМС $Fe_{40}Ni_{40}P_{20}$, по сравнению с его положением в *Fe* и *Ni*. Энергетический сдвиг равен 0,1 и 0,3эВ, соответственно для *Fe* и *Ni*, что указывает на более

сильное взаимодействие между атомами *Ni* и *P*, чем между атомами *Fe* и *P*.

Обобщая приведенные выше данные, ближний порядок в АМС системы ПМ – М можно описать на основе группировок атомов ПМ сформированных вокруг металлоидных атомов, между атомами ПМ и М существует определенная доля ковалентного типа связей, по своему ближнему порядку образующие группировки близки к соответствующим химическим соединениям с кристаллической структурой. Все эти результаты убедительно свидетельствует о наличие химического упорядочения (ближнего порядка) в АМС. Изложенная трактовка строения ближнего порядка АМС системы ПМ – М в настоящее время является превалирующей.

1.1.2. Структура ближнего порядка аморфных металлических сплавов системы ПМ – ПМ

В образовании аморфных сплавах системы ПМ – ПМ обычно участвуют переходные металлы, сильно отличающиеся по своим атомным размерам. Исследования парциальных интерференционных функций сплавов $Cu_{57}Zr_{43}$ с помощью метода дифракции нейтронов показали [33], что расстояния R_{CuCu}= 2,65Å; несколько превышают размер атома меди (D_{Cu} = 2,56Å), тогда как расстояния R_{ZrZr} = 3,15Å меньше диаметра атома циркония (D_{Zr} = 3,20Å). Расстояние между соседними атомами Cu и Zr составляет 2,80Å. Параметр ближнего порядка Уоррена – Каули [34], равен нулю и это свидетельствует о том, что в аморфном сплаве $CuZr$ отсутствует химический ближний порядок.

Приведенная (*G(R)*) и парциальные функции радиального распределения для аморфных сплавов $Ni_{30}Zr_{70}$, полученные в работе [35], представлены на рис. 1.2. Сложная структура первого пика зависимости $G(R)$ связана с тем, что в отличие от сплавов системы ПМ – М, в данном случае все три весовых множителя имеют одинаковый порядок величины, и поэтому различные расстояния между атомами в парах *Ni–Ni, Ni–Zr, Zr–Zr* вносят заметный вклад в рассматриваемую зависимость.

В работе [33] с помощью рассеяния рентгеновских лучей исследовались интерференционные функции АМС $Ni_{35}Zr_{65-x}Hf_x$ в зависимости от концентрации *Hf*, которая изменялась от 0 до 30 ат.%. В исходной системе $Ni_{35}Hf_{65}$ наблюдалось расщепление первого пика с максимумами 2,69Å и 3,19Å, что объяснялось наложением двух функций $W_{NiZr}(R)$ и $W_{ZrZr}(R)$, а значения максимумов интерпретировалось как расстояния между соседними атомами *Ni–Zr* и *Zr–Zr* соответственно. Координационные числа в первой сфере относительно атома Ni составляли 11,6 и 13,8, соответственно для атомов Ni и Zr. Параметр Уоррена-Каули равнялся 0,04, что свидетельствует о некоторой предпочтительности разных ближайших соседей в первой координационной сфере. С введением *Hf* высота первого пика уменьшалась, а второго увеличивалась, что указывало на соответ-

ствие второго пика 3,19Å межатомным расстояниям *Zr–Zr*.

Оценка топологического и композиционного ближнего порядка для аморфных сплавов *Ni–Ti* проведенная в работе [33] с помощью комбинации рассеяния рентгеновских лучей и нейтронов показала, что первый широкий пик интерференционной функции формируется за счет наложения функции $W_{NiTi}(R)$ с максимумом при R = 2,58Å и функции $W_{TiTi}(R)$ с максимумом при R = 2,92Å. Координационное число для атомов *Ni* составляло 12,8 для атомов *Ti* – 9,3, параметр Уоррена-Каули равнялся 0,21. Сопоставив суммы атомных радиусов R_{Cu}(1,28Å)+ R_{Zr}(1,60Å) = 2,88Å, R_{Ni} + R_{Zr} = 2,85Å и R_{Ni} + R_{Ti} (1,47Å) = 2,72Å с описанными выше результатами можно заключить, что в аморфных сплавов *Cu–Zr, Ni–Zr и Ni–Ti* расстояния между разносортными атомами меньше сумм их атомных радиусов и ближе к сумме их ковалентных радиусов. Данные, полученные при исследовании структуры АМС системы ПМ – ПМ с помощью метода ПТСРП [36], также подтвердили тезис об увеличении степени ковалентности связей между разносортными атомами металлов при переходе из кристаллического в аморфное состояние.

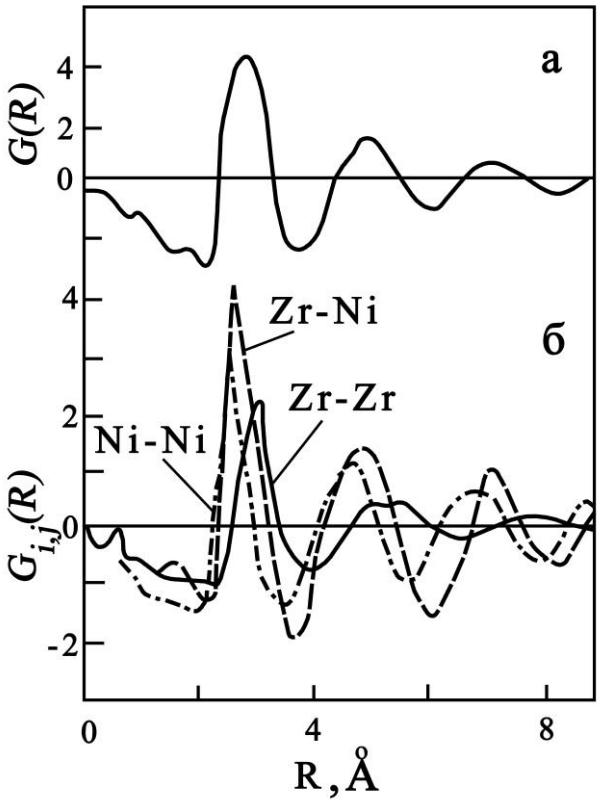


Рис. 1.2 Приведенная (а) и парциальные (б) ФРР аморфного сплава $Ni_{30}Zr_{70}$ [35].

Таким образом, анализ экспериментальных данных по исследованию структуры АМС системы ПМ – ПМ показывает, что имеет место ближний композиционный порядок, возможными ближайшими соседями обоих составляющих атомов могут быть как разноименные, так и одноименные атомы. При этом, межатомные расстояния между разноименными атомами меньше, чем значения суммы атомных радиусов, что свидетельствует об изменении ближнего порядка при переходе от кристаллического к аморфному состоянию вследствие перераспределения электронной плотности.

1.1.3. Модели аморфных структур

Моделирование структуры АМС имеет чрезвычайно важное значение для понимания их строения и связи с физическими свойствами. Построение атомных моделей производится на основе имеющихся физически обоснованных соображений, либо с помощью компьютерного моделирования, далее идет расчет структурных характеристик и сопоставление их с экспериментальными результатами.

Одной из первых моделей строения АМС явилась микрокристаллическая модель [37], согласно которой, большинство атомов имеет упорядоченное расположение в очень малых по своим размерам кристаллитах (порядка 10-20Å). Микрокристаллическая модель основывается на том экспериментальном факте, что первый максимум *W(R)* для многих аморфных сплавов расположен вблизи брэгговского максимума соответствующих кристаллических фаз. Отличия в поведении структурных характеристик аморфных и поликристаллических материалов объясняются малыми размерами кристаллитов, случайной их ориентацией, деформациями, связанными с несоответствием решеток на границах зерен, наличием неупорядоченных межфазных областей и различного вида дефектов (дислокаций, дисклинаций, дефектов упаковки). Экспериментально данные для аморфных сплавов *Co–P* и *Ni–P* пытались объяснить с помощью моделей непрерывных микрокристаллитов, имеющих ГЦК- и ГПУ-решетки. Однако, интерференционные функции, рассчитанные на основе этой модели, значительно отличались от полученных экспериментально [38]. Более того, оказалось, что деформацию, связанную с границами зерен, невозможно согласовать с небольшим различием плотности аморфного и кристаллического материалов. Исследования АМС методом аннигиляции позитронов показали [2], что в спектре аннигиляции позитронов отсутствуют компоненты, характерные для границ зерен и которые наблюдаются при исследовании кристаллических образцов. Диффузионная подвижность атомов АМС значительно ниже, чем это следовало бы ожидать для материалов с развитой межзеренной поверхностью. Эти, а также некоторые другие возражения, привели к тому, что микрокристаллическая модель не получила своего развития.

Большее соответствие с экспериментальными данными получено при ис-

пользовании модели случайной плотной упаковки твердых сфер (СПУТС). Первые модели СПУТС были разработаны Берналом для жидкостей [39,40]. Теория Бернала основывается на предположении, что жидкость представляет собой существенно нерегулярную совокупность атомов, в которой не содержится пустот, достаточных для того, чтобы в них можно было поместить дополнительные атомы. Атомы рассматривались как твердые шары, взаимное проникновение которых невозможно или ограничено. Было установлено, что модель является некристаллической и коэффициент упаковки атомов составляет 0,6366. Измерения координат атомов показали, что в модели СПУТС присутствует всего пять типов координационных многогранников, которые достаточно малы, чтобы в них могла поместиться еще одна сфера. Более подробную информацию о моделях СПУТС можно получить в работах [37,39,40].

В развитии представлений о структуре аморфных сплавов большое значение приобрел метод машинного моделирования, в основе которого лежит моделирование процесса роста твердой фазы путем последовательного присоединения отдельных атомов. В наиболее распространенных моделях Беннета и Садока предложено два возможных способа присоединения новой сферы к существующему ядру. В модели Беннета [41] к исходному небольшому кластеру, состоящему из трех атомов, подводится следующий атом таким образом, чтобы у него было три точки соприкосновения с уже имеющимися атомами. Каждый последующий атом занимает место на поверхности, которое обеспечивает три точки соприкосновения с другими атомами и ближе всего расположено к мгновенному центру тяжести уже имеющегося кластера (основной критерий). В модели Садока [42] для каждого добавляемого атома выбирается положение, обеспечивающее наименьшее количество ближайших соседей. Эта модель дает распределение ФРР качественно хорошо согласующееся с фактическим для сплава *Co–P*, но при этом средняя плотность оказалась на 18% ниже, чем для однородной хаотической плотной упаковки. При использовании методов машинного моделирования в рамках структурных моделей СПУТС получаются квазипериодические структуры (сеточные структуры) с большой длиной когерентности. В работе Гендерсона и др. [43] путем машинного моделирования процесса напыления атомов на подложку под определенным углом показано, что образующая аморфная структура анизотропна. В другом эксперименте, выполненном Албеном и др. [44], показана возможность образования анизотропии в структурах Беннета и Финнея.

Значительное улучшение соответствия модельных представлений с экспериментом было реализовано в результате процедуры уточнения исходной модели жестких сфер с учетом влияния мягких потенциалов взаимодействия. Данная процедура обычно осуществляется методами статической релаксации, молекулярной динамики или методом Монте-Карло, и требует задания определенного потенциала межатомного взаимодействия, в качестве которых используют центральные парные потенциалы Леннарда-Джонса, Морзе или Пака-Доямы.

Учет влияния потенциалов взаимодействия позволяет получить СПУТС модели, которые могут достаточно хорошо описывать эксперимент. Топология исходных и релаксированных СПУТС моделей обычно существенно отличается от берналовских. Хотя все пять типов многогранников Бернала обычно присутствуют, их процентное соотношение отличается от указанного Берналом. Оценивая СПУТС модели в целом, можно сказать, что они составляют один из наиболее обширных классов моделей структуры АМС и с их помощью в ряде случаев получены достаточно весомые результаты.

Имеется ряд моделей, основанных на предположении о существовании некристаллических атомных конфигураций, так называемых кластеров [2,45]. Кластеры рассматриваются как группировки или конфигурации атомов с повышенной упорядоченностью в их взаимном расположении и с более сильными внутренними связями по сравнению с внешними. Данные атомные конфигурации образуются путем повторения локально плотных тетраэдрических или октаэдрических упаковок, на размеры которых не налагается каких-либо очевидных ограничений. Они могут содержать 7; 13; 55; 127; и т.д. атомов. Количество данных, свидетельствующих о присутствии некристаллических кластеров в аморфных одноатомных твердых телах, невелико. Тем не менее, кластерные (поликластерные) модели нашли широкое распространение в интерпретации многих экспериментальных данных по строению и свойствам АМС [46]. Отметим некоторые важные различия в поликластерных и СПУТС моделях. В модели СПУТС предполагается наличие однородного топологического и композиционного беспорядка. Поликластерные структуры образованы локально регулярными некристаллическими кластерами, причем межкластерные границы устойчивы, они содержат совпадающие и несовпадающие узлы, как и большеугловые межкристаллитные границы. Согласно полученным оценкам в [46,47], средняя энергия связи атомов в граничных слоях по порядку величины на 0,1-0,4 эВ ниже, чем в теле кластера. Вопрос о существовании внутренних границ раздела в АМС имеет важное значение, поскольку именно эти дефекты могут определять механические, магнитные, низкотемпературные свойства, кинетику диффузии и кристаллизации.

Существует большой набор экспериментальных данных, свидетельствующих о сходстве среднестатистической первой координационной сферы АМС и соответствующего кристалла. Это обстоятельство и определило создание стереохимически определенных моделей [37], которые также часто называются моделями определенной локальной координации [48], или квазикристаллическими моделями [49], и которые в определенной степени можно относить к поликластерным моделям. Алгоритм построения этих моделей включает в себя выбор координационного многогранника, который должен являться элементарной структурной единицей АМС и кристалла, и последующую упаковку таких многогранников. Таким образом, вместо того чтобы строить модели СПУТС из отдельных атомов, построение производиться посредством случайной упаковки

более сложных элементов, имеющих требуемую координацию и топологию, заимствованные из кристаллических структур.

Уонг [50] и Хафнер [51] предложили модель ближнего порядка в аморфных сплавах системы ПМ – ПМ, основанную на случайной плотной упаковке взаимопроникающих многогранников. Икосаэдрические координации вокруг атомов меньшего радиуса чередуется с многогранниками вокруг атомов большего радиуса. Согласно данной модели, областям составов, отвечающих аморфизированному состоянию, на равновесной диаграмме состояний соответствуют кристаллические соединения со сложной структурой (Франка-Каспера, Лавеса, σ, μ – фаз). В соответствии с представлениями Уонга и Хафнера случайная упаковка подобных многогранников лежит в основе структуры аморфных сплавов системы ПМ – ПМ.

Суммируя имеющиеся к настоящему времени экспериментальные данные, следует признать, что существующие в настоящее время структурные модели еще не позволяют достаточно полно описать реальное строение АМС и ее связь со свойствами материалов. С этим связаны определенные трудности количественного описания взаимосвязи между физическими свойствами материала и его структурой. В принципе универсальную модель, по-видимому, построить невозможно, так как некристаллическое состояние более разнообразно, чем кристаллическое, и имеется такое многообразие структур с отличающимся ближним порядком в расположении атомов, что описать их с помощью единой модели вряд ли представляется возможным. В каждом конкретном случае необходимо применять модель со своим ближним порядком. При этом учитывая многокомпонентность АМС, по-видимому, следует для каждой модели учитывать свой ближний порядок каждого отдельного атома, т.е. быть гетерогенной. Важную роль в вопросах моделирования реальной структуры АМС должна также играть проблема учета дефектов структуры.

1.1.4. Дефекты аморфной структуры

Использование понятия «дефект» предполагает наличие некоторой идеальной структуры, относительно которой это понятие определяется. В кристаллических твердых телах понятия идеальной структуры и ее дефектов достаточно четко определено и не вызывает каких-либо сложностей. В случае АМС ситуация гораздо более сложная и неопределенная. С термодинамической точки зрения идеальную аморфную структуру можно определить следующим образом. Как известно, при достаточно высоких температурах АМС могут находиться в метастабильном, полностью отрелаксированном состоянии. Такое метастабильное состояние при температуре 0К можно определить как идеальную структуру АМС [52]. Дать определение идеальной структуры АМС с микроскопической точки зрения гораздо сложнее. В общем, как показали исследования структуры АМС, в них имеется ближний порядок, а в некоторых случаях и несколько типов

ближнего порядка. Идеальную структуру аморфных сплавов можно определить атомными конфигурациями с одним или несколькими типами наиболее выгодного ближнего порядка. Любые отклонения от предпочтительных типов ближнего порядка, либо нарушения ближнего порядка будут представлять собой дефекты структуры аморфных сплавов [53].

При исследовании дефектов в АМС обычно пользуются двумя методическими приемами. Первый из них заключается в проведении анализа модели структуры с целью определения атомных конфигураций существенно отличающихся по своим параметрам от средних и поэтому могут определяться как дефекты. Данный метод использовал в своих работах Эгами [54,55] при анализе структуры аморфного железа в терминах локальных напряжений (P) и локальных коэффициентов симметрии (τ). Величины P и τ характеризовали локальные гидростатические давления и сдвиговые напряжения, соответственно. Области структуры, соответствующие значительным положительным вариациям гидростатического давления, были названы дефектами *p*-типа, а области с отрицательными вариациями – *n*-типа. Последние удалены друг от друга на несколько межатомных расстояний и каждый из них включает 10-20 атомов. По данным [55] разница относительно среднего значения плотности дефектов *p*- и *n*-типа составляет около 10%. В данной модели были обнаружены также области с высокими сдвиговыми напряжениями, которые были определены как дефекты τ-типа.

Идея наличия локальных структурных дефектов в АМС типа «дырок» была также высказана Я.И.Френкелем для объяснения изменения объема вещества при переходе из твердого в жидкое состояние [56]. Я.И.Френкель предположил, что избыточный свободный объем аморфных сплавов в основном соответствует объему этих «дырок», полостей и они являются характеристическими дефектами АМС. При этом, эти «дырки» не идентичны вакансиям в кристаллической решетке, а существуют в виде своеобразных зародышевых микротрещин. Понятие концентрации избыточного свободного объема играет фундаментальную роль в понимании многих физических и механических свойств АМС, особенно, на мезоскопическом масштабном уровне (10-100Å). В общем случае согласно [57,58], свободный объем можно разделить на структурно обусловленный и избыточный. Структурная составляющая свободного объема является неотъемлемой характеристикой аморфного состояния, входя в состав атомных комплексов, определяющих топологические и композиционные характеристики АМС. Она полностью удаляется только после перехода АМС в кристаллическое состояние. Категория избыточного свободного объема не накладывает ограничений на структурную модель собственно аморфного состояния и может рассматриваться в качестве его дефектов (микропор).

Второй методический прием, используемый при изучении дефектов аморфных структур, заключается во введении дефектов «кристаллического» типа в модель и изучении их особенностей, роли и эволюции в процессе релакса-

ции. В работе авторов [52] изучали стабильность вакансий и вакансионных кластеров в моноатомной модели СПУТС. В данной модели путем удаления нескольких атомов и с помощью метода статистической релаксации осуществлялась релаксационная процедура. Было установлено, что релаксация приводит к почти полному схлопыванию вакансии: на ее месте остается свободный объем, составляющий несколько процентов от первоначального объема вакансии.

Описанные выше дефекты структуры АМС по своим линейным размерам находятся в пространственном интервале от нескольких единиц до десятков ангстрем. В ряде работ [5,6,59-62] было показано, что АМС типа ПМ – М; ПМ – ПМ; ПМ – РЗМ, полученные с помощью различных методов приготовления характеризуются наличием крупномасштабных дефектов в пространственном диапазоне от нескольких 10 до 1000Å. Подобные дефекты, имеющие ячеистый или сеточный тип строения, были названы «суперсеткой» [63]. В работе [26] методом МУР рентгеновских лучей было показано, что в электролитически осажденных аморфных сплавах *Co–P* имеются структурные неоднородности столбчатого типа. Данные неоднородности были ориентированы перпендикулярно плоскости образца и в этом направлении имели размер более или порядка 2000Å, в направлении плоскости образца – порядка 60Å. Природа этих неоднородностей связывалась с флуктуациями плотности вещества, которые в исследованных пленках достигали 8%.

В работе [64] методом МУР рентгеновских лучей исследовались аморфные электролитически осажденные пленки сплавов *Ni–P*. Показано, что в пленках $Ni_{80}P_{20}$ и $Ni_{75}P_{25}$ структурные неоднородности характеризуются размерами – 126 и 188Å.

В дальневосточного государственного университета с помощью метода лазерно-дифрактометрической обработки электронномикроскопических изображений проводили исследования строения аморфных пленок [65], оценивали распределение, анизотропию, корреляционные зависимости различных пространственных неоднородностей. На основе высокоразрешающих ЭМ изображений моделировали атомные структуры АМС [66] и исследовали их изменения в процессе структурной релаксации и кристаллизации [67]. В химически осажденных аморфных пленках *Co–P, Co–Ni–P* обнаружена сеточная микроструктура с размером ячеи от 20 до 1000Å [68]. Эти результаты позволили сделать вывод о том, что для описания строения аморфных пленок недостаточно рассматривать только кластерный уровень (менее или ~ 10Å), необходимо учитывать элементы структуры более крупного масштаба, который является сопряженным кластерному уровню – уровень стохастической волновой структуры 20-50Å, а также суперсеточную иерархию перепадов плотности вещества материала в диапазоне 100-1000Å.

Таким образом, многочисленные теоретические и экспериментальные работы по исследованию структуры АМС позволили достигнуть определенных и весьма значительных результатов, построить модели строения аморфных спла-

вов, выявить закономерности влияния состава и условий получения на структуру ближнего порядка, предложить механизмы формирования и создать основы теории дефектов аморфных сплавов. Вместе с тем, проблема изучения структуры АМС в настоящее время еще достаточно далека от завершения. В первую очередь это связано с огромным многообразием возможностей структурирования неупорядоченных веществ. В отличие от кристаллической структуры, атомная структура АМС сильно вырождена и неоднозначна. Как следствие этого, она имеет много внутренних степеней свободы, которые легко изменяются под влиянием внешних воздействий. Подобная изменчивость структуры и свойств аморфных материалов является серьезной проблемой как для тех, кто хочет использовать АМС в изделиях, так и для тех, кто анализирует их с научной точки зрения. Наряду с этими факторами, необходимо отметить методические трудности исследования структурнонеупорядоченных веществ. При изучении строения аморфного вещества с помощью различных методов мы получаем информации с участков во много раз превосходящих по своему масштабу локальные атомные конфигурации с определенным ближним порядком. В этом случае полученная информация носит интегральный, усредненный характер. При этом наличие различных типов ближнего порядка во многих АМС значительно затрудняет задачу исследования структуры и интерпретации полученных результатов. В этой связи многочисленные расхождения в полученных экспериментальных данных различными авторами и отсутствие единых моделей строения АМС не вызывает удивления.

1.2. Микроструктура, фазовый состав и механизм формирования электролитически осажденных аморфных пленок сплавов переходной металл – фосфор и переходной металл – вольфрам

В решении задачи получения пленок с заданными физическими свойствами одно из важнейших мест занимают вопросы, связанные с изучением фазового строения, структуры и механизмов ее формирования. Как свидетельствуют приведенные выше данные, исследования структуры АМС в основном выполнены на пространственном уровне ближнего атомного порядка. Выяснение реального строения АМС невозможно без изучения всей пространственной иерархии структуры на атомном, нанометровом и субмикронном уровнях. Наиболее ценную информацию о строении АМС можно получить путем прямого наблюдения с помощью методов высокоразрешающей электронной и атомно-силовой микроскопии. В связи с этим в данной главе изложены результаты исследования структуры электролитически и химически осажденных АМС на основе сплавов ПМ – *P* и ПМ – *W*, относящиеся к нанометровому и субмикронному пространственным уровням.

Процессы, связанные с образованием аморфных пленок, очень сложны, многообразны и многие явления, протекающие при этом, до настоящего времени изучены крайне недостаточно. Фундаментальные исследование закономерностей

и характерных особенностей образования и роста аморфных пленок, процессов зародышеобразования, коалесценции и коагуляции отдельных частиц, позволяют выяснить внутреннее строение и природу дефектов структурнонеупорядоченных материалов, их взаимосвязь с физико-техническими свойствами. С другой стороны, познание реальной картины строения аморфных пленок существенно расширяет практические возможности использования этих материалов.

1.2.1. Фазовый состав пленок сплавов металлов группы железа с фосфором

В пленках сплавов металлов группы железа с фосфором с ростом концентрации атомов металлоида происходит фазовый переход из кристаллического в аморфное состояние. На рис. 1.3 приведены рентгенограммы пленок сплавов *Co–P* различного состава [69]. При содержании фосфора в пленках 1÷3ат.% структура представляет собой твердый раствор на основе гексагональной плотноупакованной (ГПУ- α фаза) решетки кобальта. С увеличением концентрации атомов металлоида до 5ат.% формируется гетерогенная структура, состоящая из ГПУ и гранецентрированной кубической (ГЦК-β) фаз (рис.1.3a). В диапазоне концентраций 8÷12ат.% фосфора наряду с кристаллическими фазами происходит образование аморфной структуры (рис.1.3b). В сплавах Co_{100-X}–P_X, где X = 12ат.% и более, рефлексы кристаллической фазы не обнаруживаются (рис.1.3c;d). Необходимо отметить, что в кристаллических сплавах *Co–P* межплоскостные расстояния в ГПУ решетке близки по своим значениям к аналогичным для равновесной структуры кобальта. Так, например, параметры **a, c** и соотношение **c/a** чистого электролитического кобальта и кристаллического сплава $Co_{97}P_3$ равны 2,516Å, 4,104Å и 1,631; и 2,514Å, 4,092Å; и 1,628, соответственно.

Как видно из рис.1.3a,b в пленках *Co–P*, содержащих 5 и 9 ат.% *P*, и представляющих собой пересыщенный твердый раствор, с ростом концентрации фосфора дифракционные линии, соответствующие плоскостям (111) ГЦК решетки *Co*, смещаются в сторону больших углов 2Ω. Известно [70], что смещение максимумов дифракционных линий в металлах с ГЦК решеткой вызываются деформационными дефектами упаковки кристаллической структуры. Смещения в сторону больших углов — деформационными дефектами, приводящими к сжатию решетки, смещения в сторону меньших углов — расширению решетки. Отметим, что центр тяжести гало, соответствующего сплавам *Co–P*, содержащим 13,5ат% фосфора (рис.1.3 c), также смещается в сторону больших углов 2Ω. Кроме того, для ГЦК структуры установлены следующие изменения параметра решетки: в чистом ГЦК–*Co* параметр **a** = 3,544Å [71], в электролитически осажденных сплавах $Co_{95}P_5$, $Co_{93}P_7$ и $Co_{91}P_9$ параметр **a** = 3,536Å, 3,528Å и 3,520Å, соответственно. Таким образом, результаты, приведенные на рис.1.3, свидетельствуют о том, что с ростом концентрации *P* в сплавах *Co–P* наблюдается эффект деформационного сжатия структуры на основе ГЦК типа решетки.

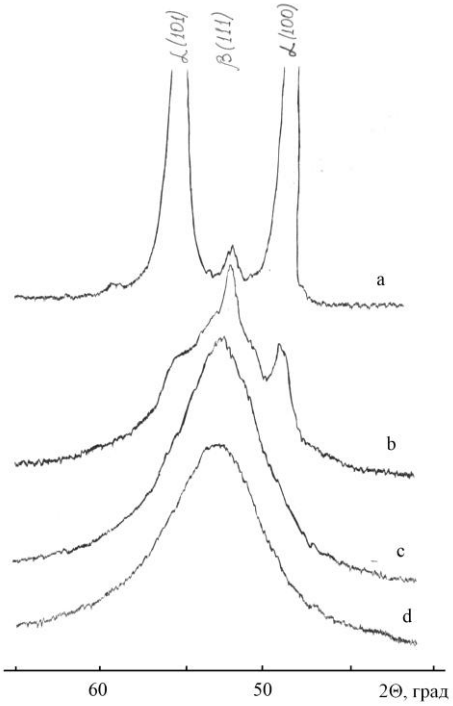


Рис. 1.3 Рентгенограммы электролитически осажденных пленок сплавов *Co–P* (область углов в диапазоне первого «гало»), содержащих 5ат.% (a), 2 – 9ат.% (b), 13,5ат.% (c) и 17ат.% (d) фосфора.

Необходимо отметить, что согласно результатам, полученным на массивных металлургических образцах [72], растворимость фосфора в ГПУ и ГЦК модификациях кобальта очень низка. При содержании фосфора более 0,25ат.% металлургические сплавы *Co–P* становятся гетерогенными. Тонкопленочное состояние термодинамически является более неравновесным, поэтому концентрационные интервалы существования пересыщенных твердых растворов на основе ГПУ и ГЦК решеток кобальта расширяются. При этом, в области концентрационных переходов ГПУ → ГЦК → А (аморфная фаза) резкие границы между образующимися фазами отсутствуют, а в некоторых областях сосуществуют две или более различных фазы. Тем не менее, области существования пересыщенных твердых растворов в пленках *Co–P* весьма ограничены, что является одним из обязательных и необходимых условий для образования аморфных сплавов.

По данным работы [73], растворимость легирующих элементов в электроосажденных сплавах на основе кобальта тем выше, чем более дисперсна и дефектна структура растущих осадков. При определенных условиях электролиза формируются осадки кобальта, представляющие собой смесь ГЦК и ГПУ фаз, причем кристаллиты ГЦК фазы более дефектны и обычно на порядок меньше зерен ГПУ модификации кобальта. Поэтому с ростом концентрации фосфора в сплавах *Co–P* и повышением степени дисперсности кристаллической структуры

растет содержание ГЦК фазы и изменяется параметр ее кристаллической решетки. Таким образом, в пленках сплавов *Co–P* образование твердого раствора замещения главным образом происходит на основе ГЦК решетки и концентрационный фазовый переход из кристаллического в аморфное состояние осуществляется через пересыщенный твердый раствор на основе ГЦК решетки кобальта. Эти результаты совпадают с данными, приведенными в работе [132], и объясняются тем, что ближний порядок в расположении атомов аморфной структуры пленок *Co–P* имеет симметрию ГЦК типа.

Подобно описанной выше, зависимость фазового состава от концентрации атомов фосфора, имеют пленки сплавов *Co–Ni–P*, содержащие менее 30÷35ат.% никеля. В сплавах *Co–Ni–P* с более высокой концентрацией никеля, а также в сплавах *Ni–P* и в сплавах *Co–Fe–P*, содержащих от 2 до 30ат.% *Fe*, концентрационный переход из кристаллического в аморфное состояние осуществляется только через ГЦК фазу. При этом для формирования гомогенной аморфной структуры достаточно 9÷10 ат.% фосфора. Указанное отличие тройных сплавов, по-видимому, связано с характером фазовых диаграмм состояния сплавов систем *Co–Ni* и *Co–Fe* [74], согласно которым, для сплавов системы *Co–Ni* , содержащих более 28÷30 ат.% никеля, и системы *Co–Fe*, содержащих от 2 до 25ат.% *Fe*, равновесной является ГЦК структура. Зависимость параметра ГЦК решетки от состава для пленок на основе сплавов *Ni–P* имела такую же закономерность, которую наблюдали выше для пересыщенных твердых растворов на основе ГЦК решетки кобальта. Зависимости фазового состава электролитически осажденных пленок системы *Co* – ПМ – *P*, где ПМ = *Fe,Ni*, от концентрации фосфора приведены на диаграмме состояний (рис.1.4).

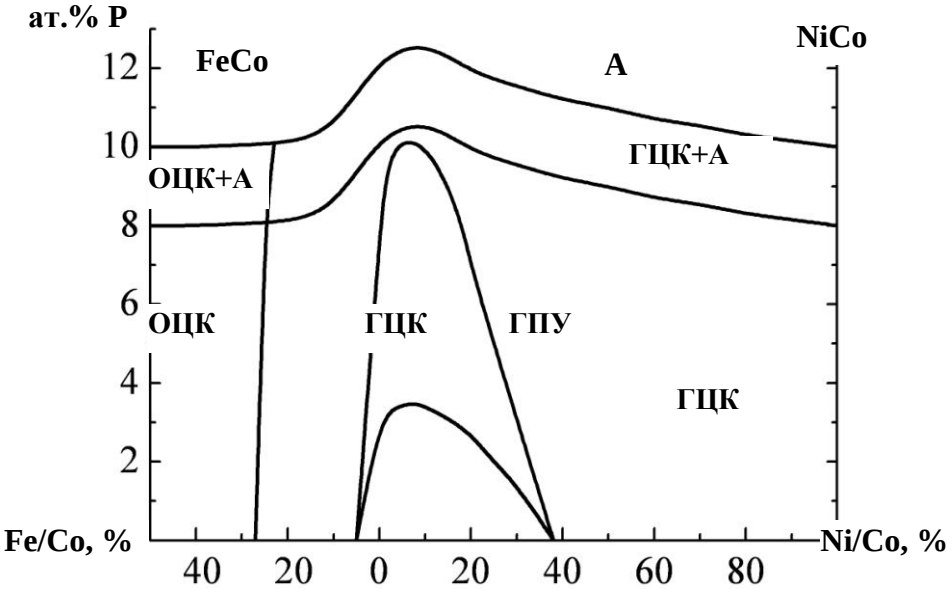


Рис. 1.4 Фазовый состав электролитически осажденных пленок сплавов системы *Co* – ПМ – *P*, где ПМ = *Fe,Ni*.

Таким образом можно заключить, что с ростом концентрации атомов металлоида в сплавах ПМ – *P* наблюдается концентрационный фазовый переход из кристаллического в аморфное состояние. При этом в сплавах, для которых в отсутствие металлоида равновесной является ГПУ структура, переход в аморфное состояние осуществляется через ГПУ и ГЦК фазы. В сплавах, для которых в отсутствие металлоида равновесной является ГЦК структура, переход в аморфное состояние происходит без изменения симметрии ближнего порядка и гомогенная аморфная фаза формируется при меньшей концентрации *P* на 2-3ат.%. Это свидетельствует о более высокой склонности к образованию структурнонеупорядоченных систем сплавов в кристаллическом состоянии характеризующихся ГЦК структурой. С ростом концентрации фосфора в поликристаллических пленках системы ПМ – Р наблюдается эффект деформационного сжатия решетки на основе структуры ГЦК типа, что связано с включением легирующего элемента и приводит к уменьшению параметра решетки.

Значительный научный и прикладной интерес имеют исследования условий электролиза способствующих формированию сплавов аморфного строения и повышению однородности их структуры. В наших работах показано [75-77], что методики электролитического осаждения на периодическом несимметричном [75] и импульсном [76] токах позволяют получать аморфные сплавы металлов группы железа с фосфором в более широких диапазонах составов ─ от 8 до 35ат.% *P*. При этом, для аморфных пленок, полученных в условиях нестационарного электролиза, характерно повышение плотности и качества осадков, снижение градиентов по составу, толщине покрытий и внутренних напряжений [77].

Использование технологического ультразвукового (УЗ) поля в процессе электролиза аморфных сплавов системы ПМ – *P* и ПМ – *W* также приводит к расширению диапазонов составов, в которых формируются некристаллические пленки. Согласно результатам фазового анализа в образцах пленок *Co–P*, *Co–Ni–P*, осажденных в УЗ поле, рефлексы кристаллической фазы не наблюдаются при концентрации металлоида на 2-3ат.% ниже, чем в образцах осажденных без УЗ поля [69]. Такое влияние УЗ воздействия обусловлено снижением диффузионных ограничений для ионов гипофосфита за счет интенсивного перемешивания электролита. Аналогично осаждению в нестационарных режимах, УЗ воздействие способствует формированию более однородных по составу и толщине покрытий.

Таким образом, для повышения качества гальванических аморфных покрытий и расширения концентрационных областей существования аморфной фазы весьма перспективны методики нестационарного, импульсного электролиза и использование внешнего технологического УЗ воздействия.

1.2.2. Микроструктура и механизм формирования аморфных пленок сплавов металлов группы железа с фосфором

Как уже сообщалось ранее, в АМС системы ПМ – М обнаружены структурные неоднородности размером от нескольких десятков до сотен ангстрем. Для интерпретации полученных результатов обычно используется модель сеточного строения вещества [63], которая предполагает наличие флуктуаций плотности и химического состава вещества. Согласно этой модели предполагается, что области пониженной плотности вещества обогащены атомами М, а области повышенной плотности вещества ─ атомами ПМ. Несколько иное мнение изложено в работах авторов [78,79], которые считают, что при электролитическом осаждении аморфных сплавов происходит захват растущими слоями пленки микропузырьков водорода, что и приводит к образованию областей пониженной плотности вещества. Однако, подобной микроструктурой обладают не только электролитически осажденные сплавы, но и АМС, полученные с помощью методов термического [5] и ионно-плазменного напыления [6], поэтому считать данную точку зрения достаточно обоснованной нельзя. В связи с этим вопросы исследования природы сеточной микроструктуры, ее связи с физико-химическими свойствами аморфных металлических сплавов требуют дальнейшего, углубленного исследования.

Для изучения структуры аморфных пленок сплавов металлов группы железа с фосфором и механизма их формирования нами были проведены комплексные исследования с помощью методов просвечивающей, растровой электронной микроскопии и атомно-силовой микроскопии. На рис. 1.5 представлены электронномикроскопические (ЭМ) изображения, полученные методом ПЭМ, и картины микродифракции химически осажденных аморфных пленок сплавов $Co_{85}P_{15}$(a); $Co_{60}Ni_{25}P_{15}$(b) и $Co_{20}Ni_{64}P_{16}$(c). Приведенные результаты свидетельствуют о негомогенном, сеточном характере строения аморфного вещества, при этом состав пленок существенно влияет на микроструктуру. В пленках на основе кобальта (рис. 1.5а) наблюдается контрастная, крупномасштабная сеточная микроструктура с размером неоднородностей от нескольких сотен до 500Å. С ростом концентрации никеля в аморфных пленках *Co–Ni–P* происходит измельчение микроструктуры. Для образцов, содержащих 64ат.% *Ni*, размеры структурных неоднородностей не превышают 100-200Å (рис.1.5в). Если оценивать однородность аморфных сплавов по величине флуктуаций плотности вещества и размерам структурных неоднородностей, то можно считать, что с ростом концентрации никеля формируются более однородные осадки.

Для доказательства существования флуктуаций плотности вещества был использован метод фазового контраста [80,81]. Для этого один и тот же участок пленки снимался методом дефокусировки в двух режимах работы ПЭМ ─ «перефокусировка» и «недофокусировка». В первом случае области пониженной плотности вещества имели более светлый вид (рис.1.6а), во втором ─ наоборот, (рис.1.6в), что согласно [80,81] и подтверждает наличие в аморфных пленках об-

ластей с различной плотностью вещества.

Исследования зависимости микроструктуры пленок от толщины свидетельствуют о том [82], что процесс срастания островков аморфной фазы протекает с более низкой скоростью по сравнению с кристаллическими пленками. В аморфных пленках $Co_{60}Ni_{20}P_{20}$ толщиной около 300Å процесс формирования сплошной пленки еще не завершился, наблюдается большое количество микропор и пустот своеобразной формы (рис.1.7а). Расположены эти дефекты преимущественно по каналам сеточной структуры и их заполнение происходит только на последующих стадиях роста. Полное срастание островков аморфной пленки завершается при толщинах 400-500Å (рис.1.7 в), в то время как кристаллические пленки становятся сплошными при меньших толщинах ─ до 100Å [83]. Можно предположить, что более низкая миграционная способность адатомов в областях пониженной плотности вещества затрудняет процессы объединения зародышей аморфной фазы.

Приведенные выше результаты ПЭМ относятся к образцам аморфных пленок, полученным методом химического осаждения. Следует подчеркнуть, что данная технология позволяет получать высококачественные образцы для исследований методом ПЭМ. Благодаря этому нам удалось наблюдать ряд тонких экспериментальных результатов: подтвердить с помощью метода фазового контраста наличие флуктуаций плотности вещества, наблюдать начальные стадии роста пленок и эффект уплотнения вещества в процессе структурной релаксации и др. Связано это с тем, что аморфная поверхность стеклянной подложки и ее низкая шероховатость обеспечивают высокую однородность образцов по толщине и рельефу поверхности, а процедура отделения пленки от подложки происходит достаточно быстро и без значительного подтравливания поверхностей образцов. Далее более подробно остановимся на результатах исследования микроструктуры электролитически осажденных аморфных пленок.

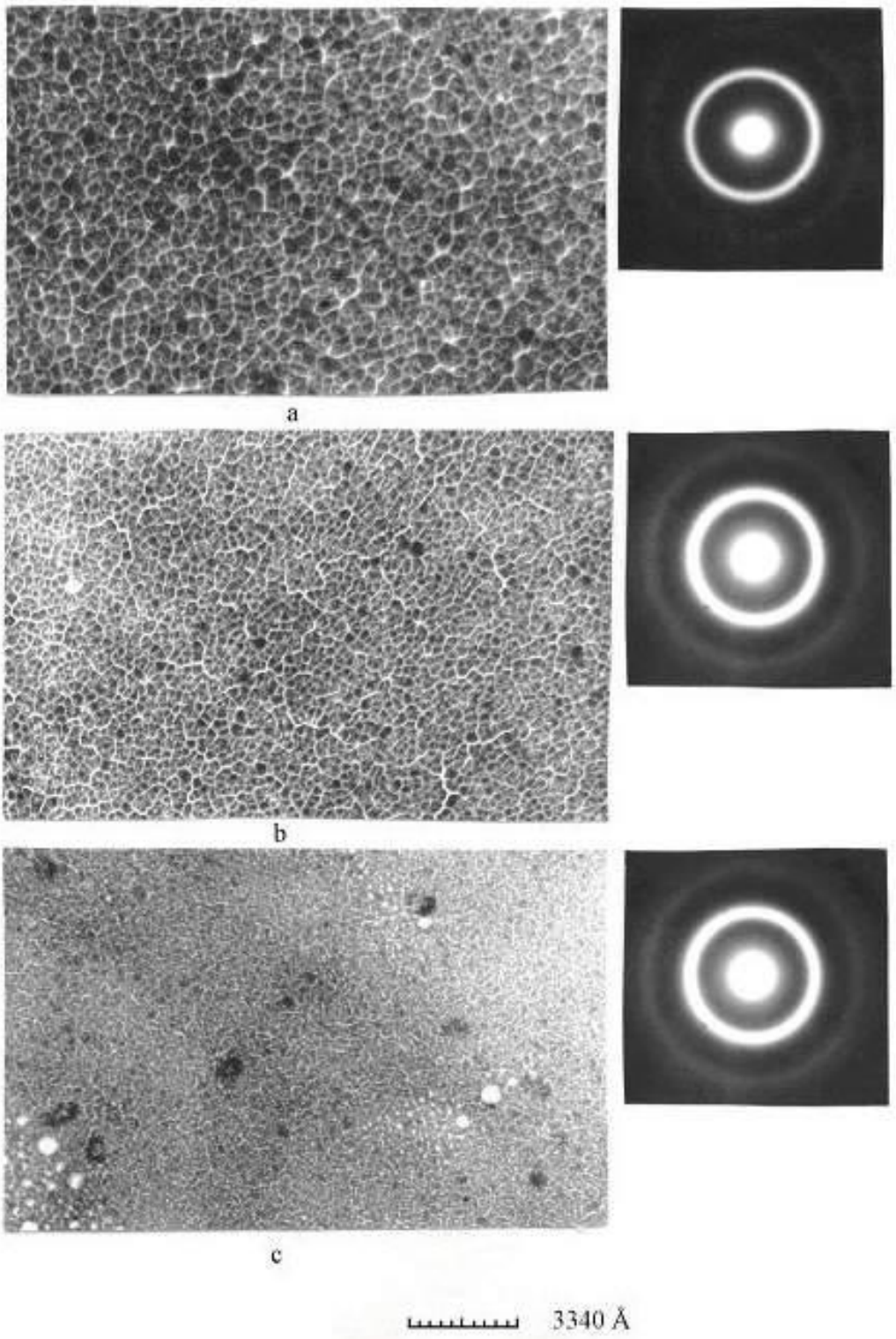


Рис. 1.5 Электронномикроскопические изображения (ПЭМ) и картины микродифракции аморфных химически осажденных пленок сплавов $Co_{85}P_{15}$(a); $Co_{60}Ni_{25}P_{15}$ (b) и $Co_{20}Ni_{64}P_{16}$ (c) в исходном состоянии. Увеличение 60 000$^{\times}$.

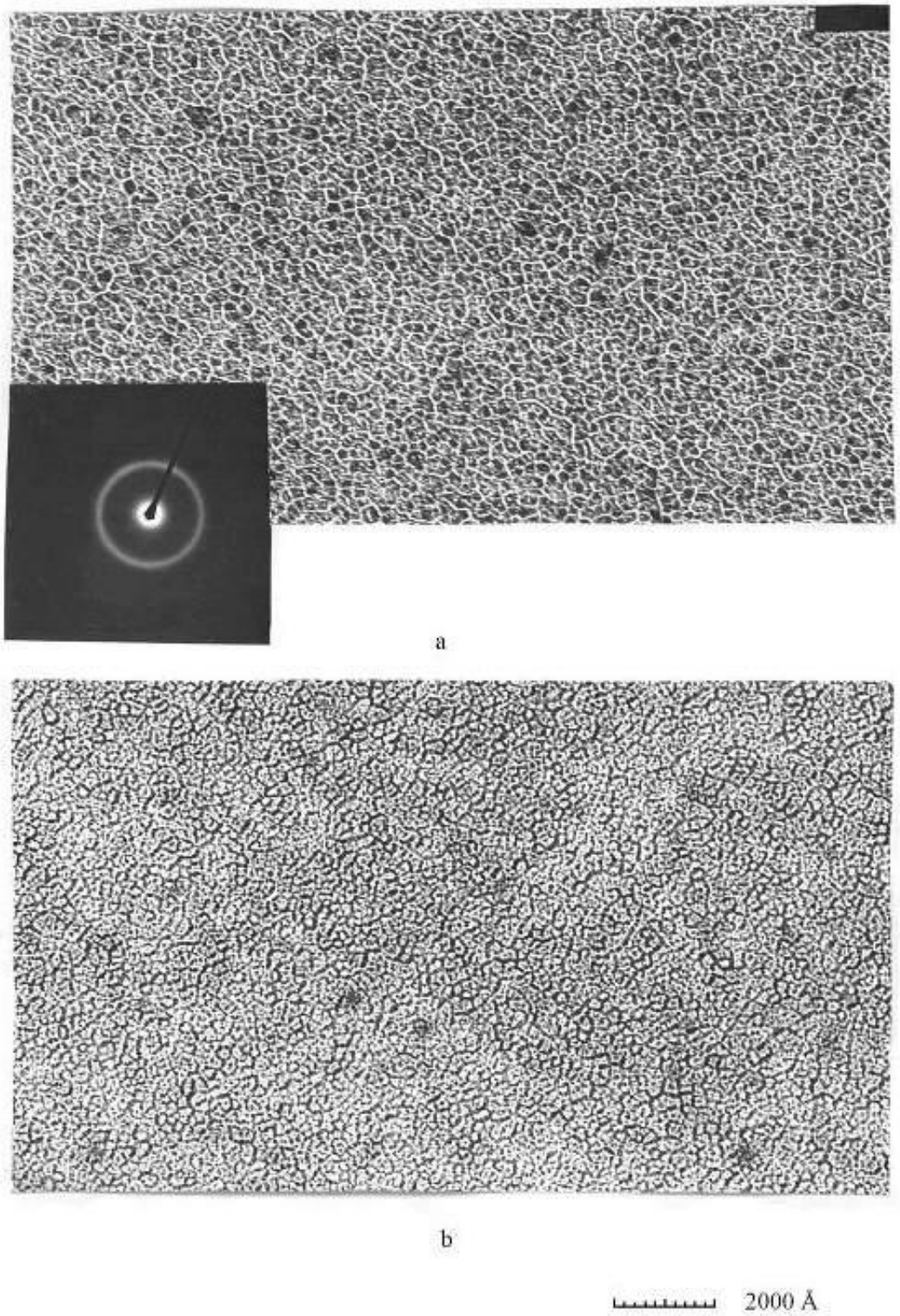


Рис.1.6 Электронномикроскопические снимки химически осажденных аморфных пленок сплавов $Co_{60}Ni_{25}P_{15}$, полученные в режимах работы ПЭМ «перефокусировка» (a) и «недофокусировка» (b) и картина микродифракции электронов. Толщина образца 500Å. Увеличение 100 000$^{\times}$.

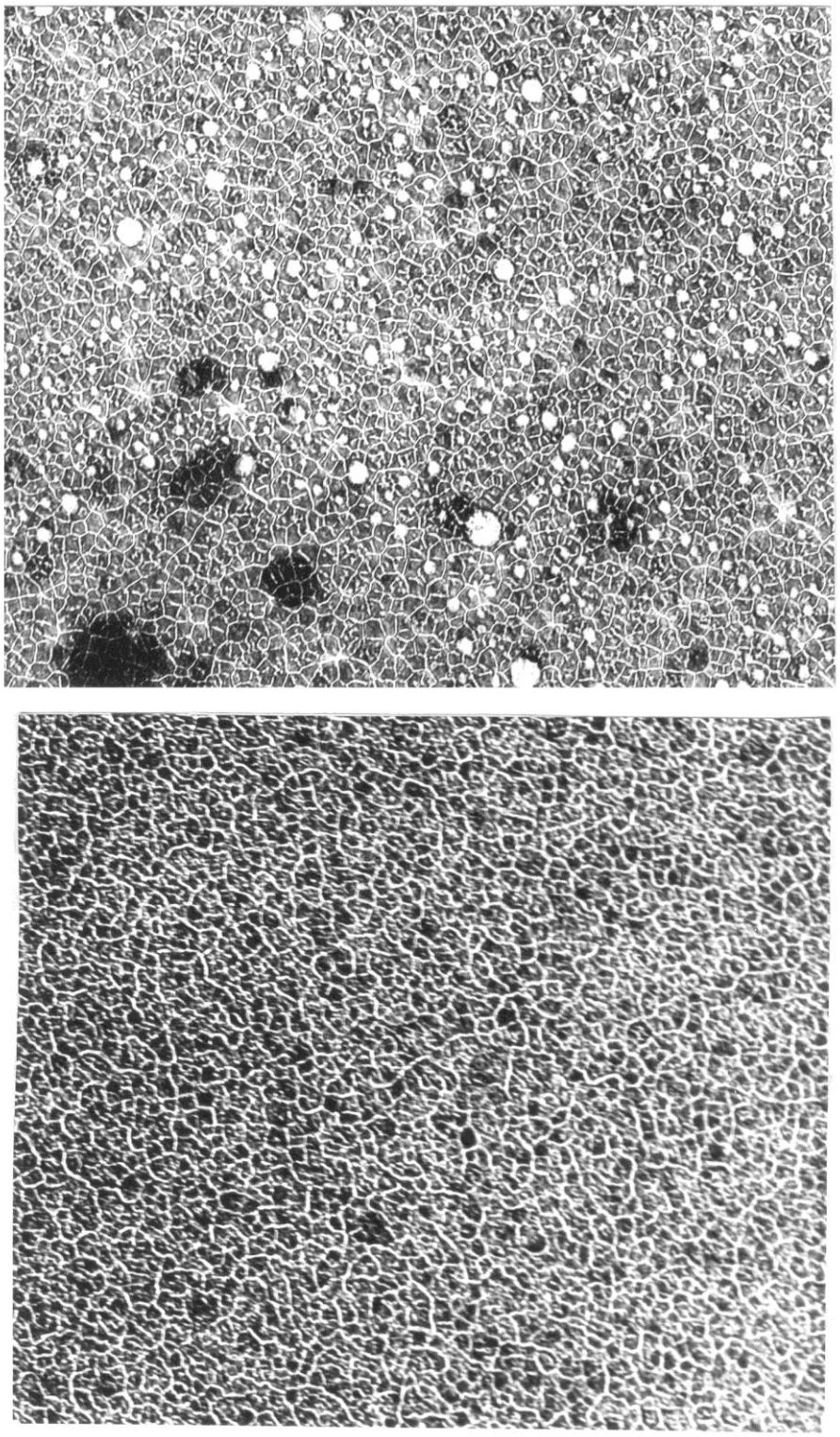


Рис.1.7 Электронномикроскопические (ПЭМ) изображения химически осажденных аморфных пленок $Co_{60}Ni_{20}P_{20}$ толщиной 300Å (а) 500Å (б). Увеличение 100 000$^{\times}$.

На рис.1.8 приведены ЭМ снимки аморфных электролитически осажденных пленок сплавов $Ni_{85}P_{15}$ (a), $Ni_{32}Co_{52}P_{16}$ (в), $Ni_{20}Co_{64}P_{16}$ (c,d), в исходном состоянии и характерные картины микродифракции электронов [84]. Также, как и для случая химически осажденных пленок *Co–Ni–P*, наблюдалось значительное влияние состава на микроструктуру. Использование метода оптико-цифрового спектрального анализа изображений [68,81] позволило оценить структурные неоднородности и построить функции распределения их по размерам (рис.1.9). В пленках на основе никеля наблюдается высокодисперная сеточная микроструктура с размерами основной фракции структурных неоднородностей в диапазоне от 60 до 280Å, имеется также пик меньшей интенсивности в области 800-1000Å (рис.1.9а). С ростом концентрации кобальта в пленках *Co–Ni–P* (рис.1.9в) происходит укрупнение микроструктуры, преобладающими становятся неоднородности размером 400-600Å, при этом имеется некоторое количество более крупных и более мелких фракций. В пленках, содержащих 64ат.% *Co* и более (рис.1.9с), превалируют фракции с размерами неоднородностей 620-1000Å, кроме того, наблюдается некоторое количество слабых коротковолновых пиков, соответствующих 260-480Å. Таким образом, подтверждается результат, полученный на химически осажденных аморфных пленках системы ПМ – *P*, согласно которому спектр структурных неоднородностей по своим пространственным характеристикам находится в интервале от нескольких десятков до 1000Å, при этом с ростом концентрации никеля соотношение между интенсивностями коротковолновой и длинноволновой фракций изменяется ─ превалирующими становятся фракции, соответствующие коротковолновым структурным неоднородностям.

С увеличением концентрации кобальта в аморфных пленках *Ni–Co–P* наряду с укрупнением микроструктуры происходит изменение вида и формы структурных образований, кроме того на ЭМ снимках появляются светлые точки (рис.1.8b,c). Если в аморфных пленках на основе никеля сеточная структура имеет мелкодисперсный, лабиринтный характер, то в пленках на основе кобальта наблюдается ярко выраженная выпуклая, овальная форма структурных неоднородностей. С ростом концентрации кобальта в пленках увеличивается количество светлых точек, их размеры изменяются от 50-100Å до 100-300Å. Для наглядности вида распределения этих точек по поверхности аморфной пленки $Ni_{20}Co_{64}P_{16}$ приведен ЭМ снимок (рис.1.8d), полученный при более низком увеличении. Природа этих образований, по-видимому, связана с включением водорода в осадок. Как известно [85], электроосаждение аморфных сплавов системы ПМ – *P* происходит при высоких перенапряжениях на катоде, низких *pH* и, как следствие этого, интенсивном выделении водорода.

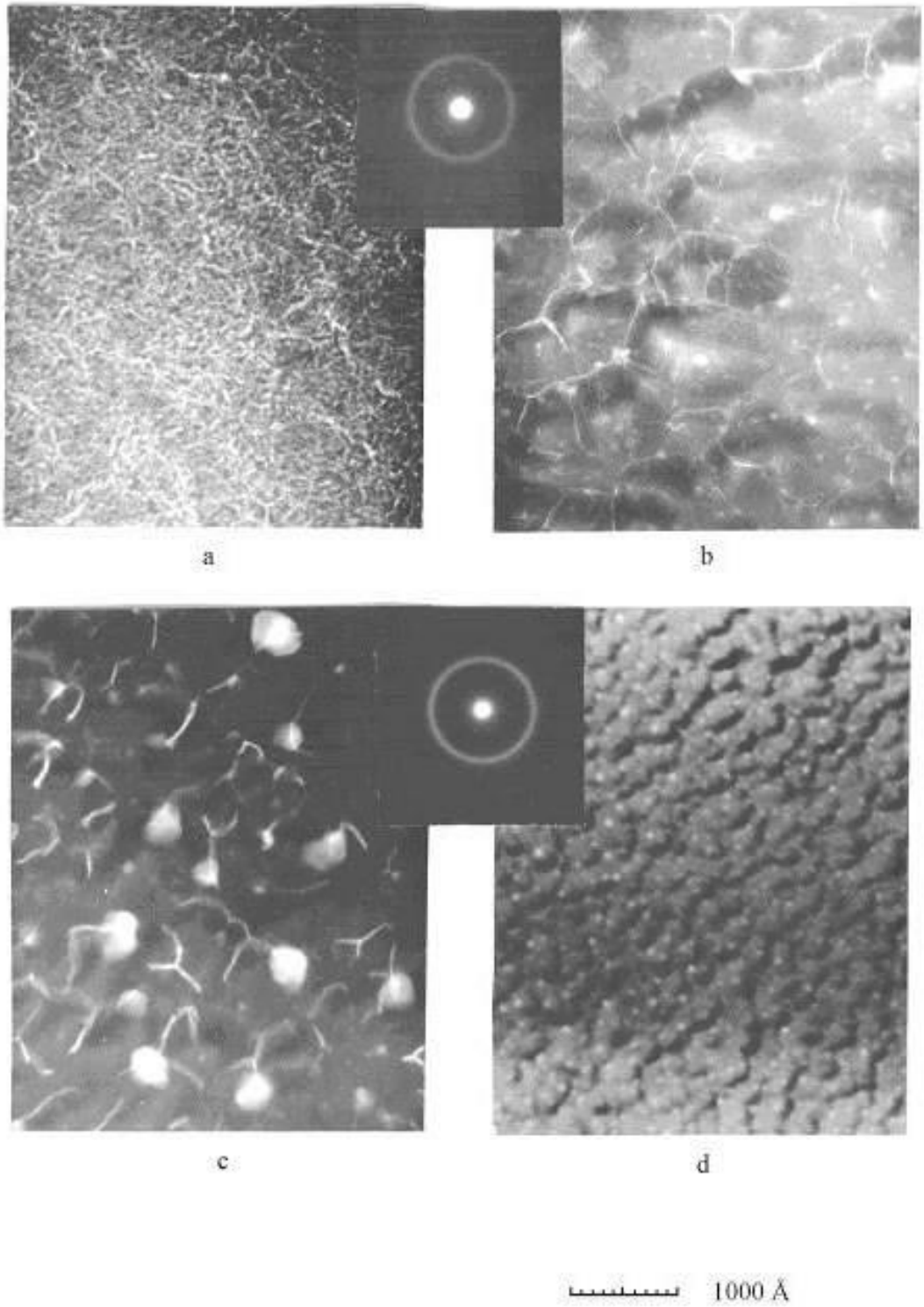
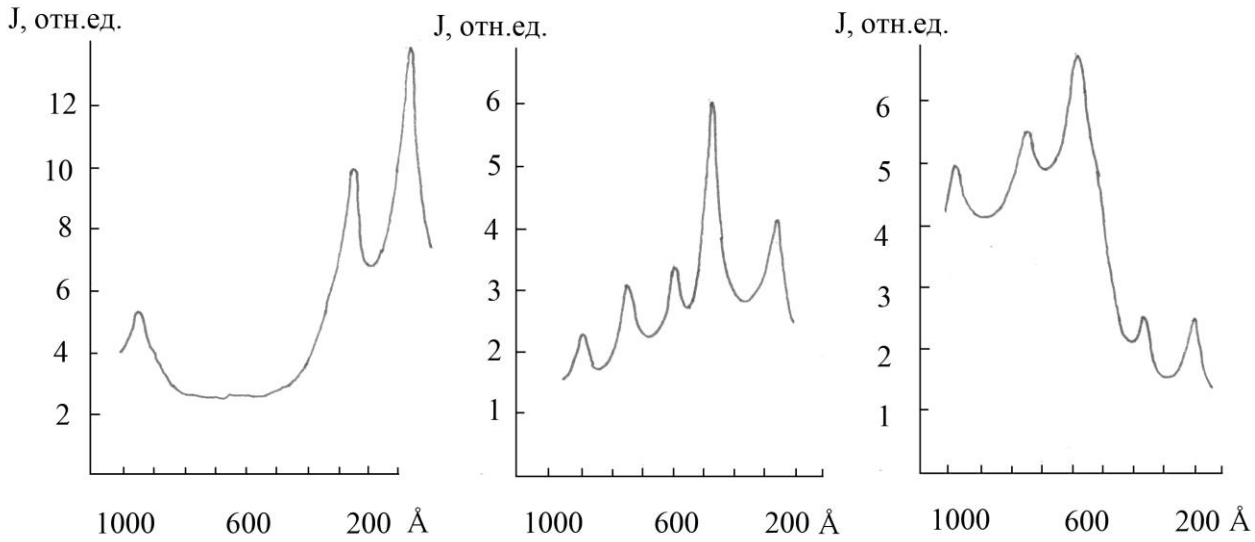


Рис.1.8 Электронномикроскопические изображения (ПЭМ) аморфных электролитически осажденных пленок сплавов $Ni_{85}P_{15}$ (a), $Ni_{32}Co_{52}P_{16}$ (b), $Ni_{20}Co_{64}P_{16}$ (c), снятые при увеличении 200 000$^{\times}$, $Ni_{20}Co_{64}P_{16}$ (d), снятые при увеличении 70 000$^{\times}$, и картины микродифракции электронов.



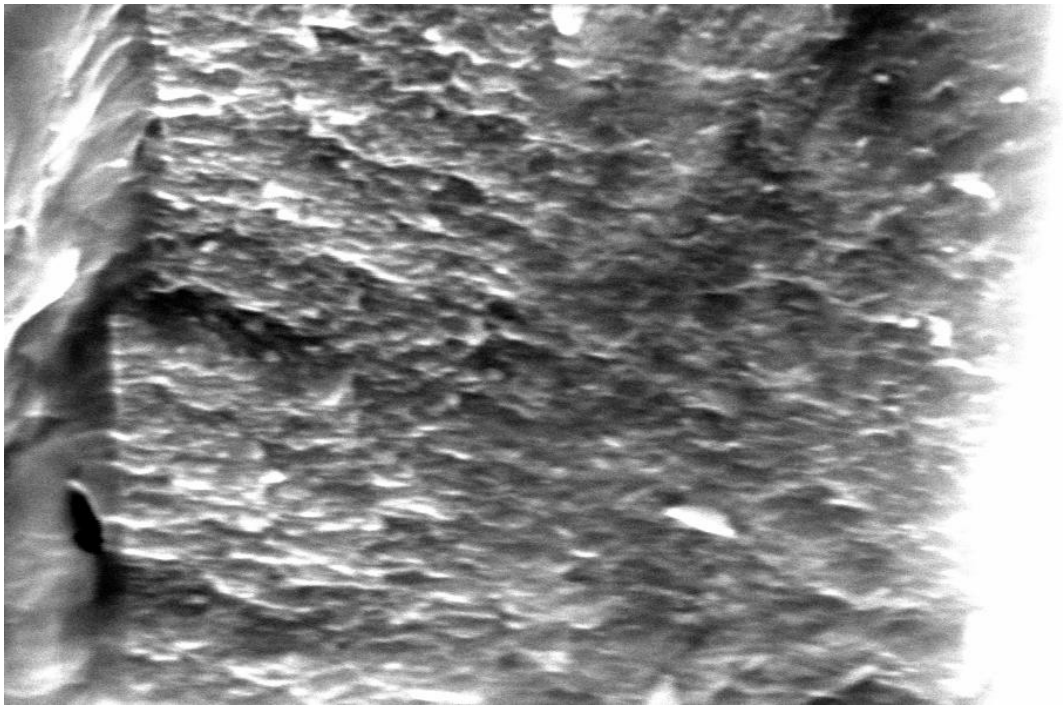
а в с

Рис.1.9 Функции распределения структурных неоднородностей в аморфных пленках сплавов $Ni_{85}P_{15}$ (а), $Ni_{32}Co_{52}P_{16}$ (в) и $Ni_{20}Co_{64}P_{16}$ (с).

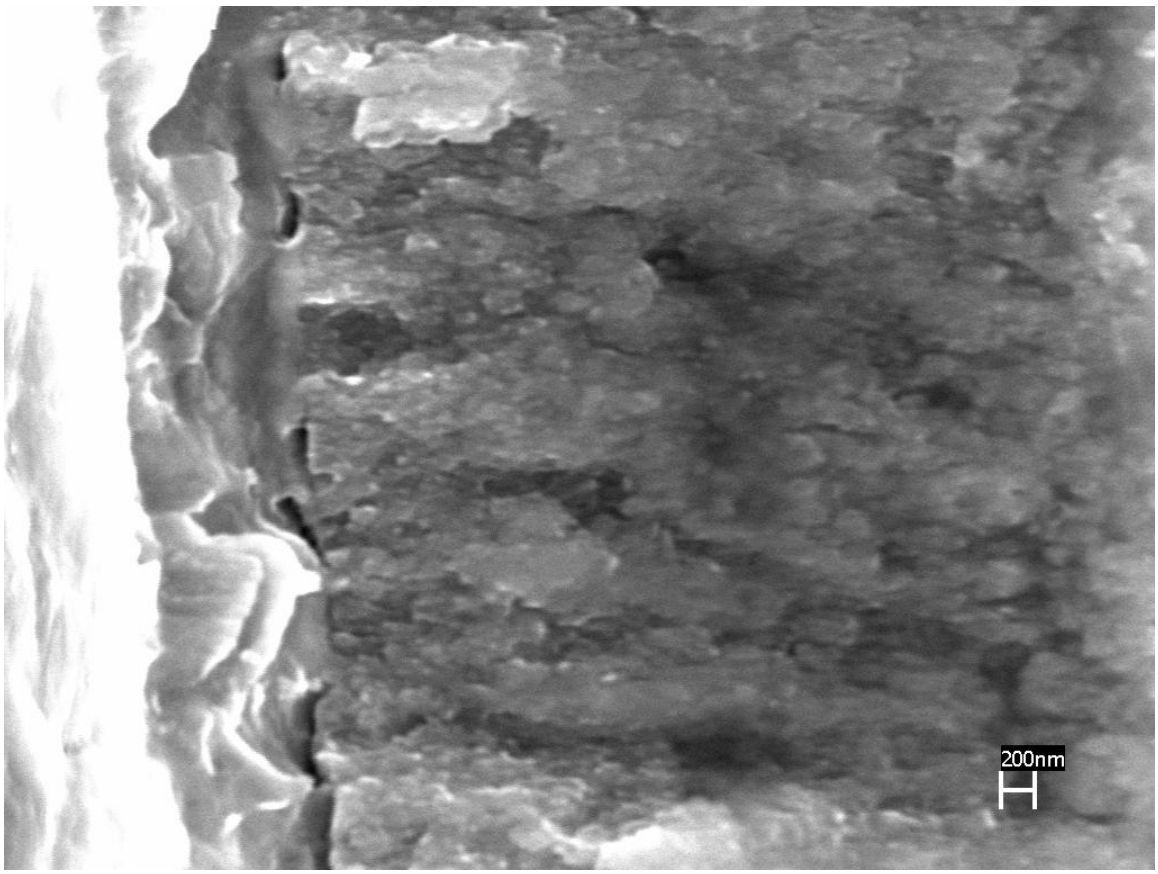
Адсорбированный на катоде водород, с одной стороны, активизирует процессы зародышеобразования, с другой ─ пассивирует поверхность катода и препятствует нормальному росту осадков. Формирующие при этих условиях пленки содержат большое количество растворенного водорода. Как было показано ранее для кристаллических пленок [86], поглощенный водород может находиться в разных формах: в виде фазы внедрения в решетке металла, в виде адсорбированного газа на дислокациях и в вакансиях, а основная часть адсорбированного водорода ─ в виде микропустот по границам зерен. Для аморфных сплавов возможные формы включения водорода в осадок можно представить в следующем виде: фаза включения в структурные поры, размер которых соизмерим с размером атомов водорода (R = 0,42Å), адсорбированные частицы и микропузырьки газа по границам ячеек сеточной структуры (области пониженной плотности вещества). В аморфных пленках границы ячеек по своей природе во многом напоминают межзеренные границы кристаллических пленок. В связи с этим их роль при адсорбции водорода может быть схожей с ролью межзеренных границ. Дисперсность, размер и состав каналов сеточной структуры, по-видимому, будут оказывать определяющее влияние на количество включенного в осадок водорода.

Кобальт и никель по своей поглощающей способности и растворимости водорода ведут себя различно. Так, согласно фазовой диаграмме состояний, растворимость водорода в никеле значительно выше, чем в кобальте [87]. Одновременно адсорбционная способность водорода кобальтом на порядок выше, чем никелем [88]. Данное различие следует учитывать при рассмотрении возможных механизмов включения водорода в осадок. В аморфных пленках с повышенной концентрацией никеля следы адсорбированного водорода наблюдаются преимущественно внутри областей повышенной плотности вещества (рис.1.8b). С увеличением концентрации кобальта в пленках количество дефектов типа микропор, микропузырьков возрастает, при этом появляется тенденция в преимущественном их расположении вдоль каналов сетки (рис.1.8c,d).

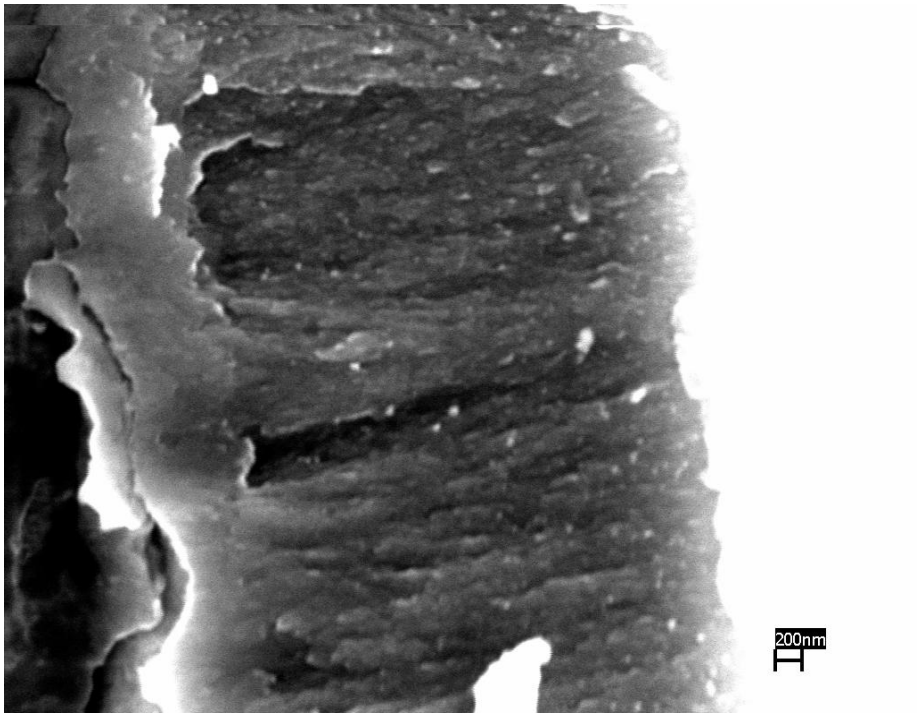
На рис.1.10 приведены электронномикроскопичнеские изображения изломов аморфных электролитически осажденных пленок $Ni_{84}P_{16}$ (a), $Ni_{72}Co_{10}P_{18}$ (b), $Ni_{52}Co_{32}P_{16}$ (c) и $Co_{82}P_{18}$ (d), полученные с помощью метода РЭМ. На всех снимках пленки расположены с правой стороны относительно подложки. В пленках $Ni_{84}P_{16}$ наблюдается слабо выраженная текстура роста зерен аморфной фазы, ориентированная под углом около 70-75^0 к поверхности подложки. При этом структурные неоднородности имеют сферическую изотропную форму размерами от 500 до 800Å. Этот результат неплохо согласуется с данными просвечивающей ЭМ, если принять во внимание, что на изломах мы наблюдаем только длинноволновую составляющую спектра структурных неоднородностей (рис.1.9). С введением кобальта в аморфных пленках совершенствуется текстура роста, структурные неоднородности постепенно приобретают вид столбчатых анизотропных образований, ориентируемых своей большей осью перпендикулярно плоскости подложки. В аморфных пленках $Co_{82}P_{18}$ наблюдается характерная столбчатая микроструктура с размерами образований в продольном плоскости пленки направлении 800-1500Å, в перпендикулярном ─ порядка микрометра. Результаты РЭМ по продольным размерам структурных образований достаточно близки к данным, полученным с помощью методов ПЭМ (рис.1.8) и лазерно-дифрактометрического анализа (рис.1.9).



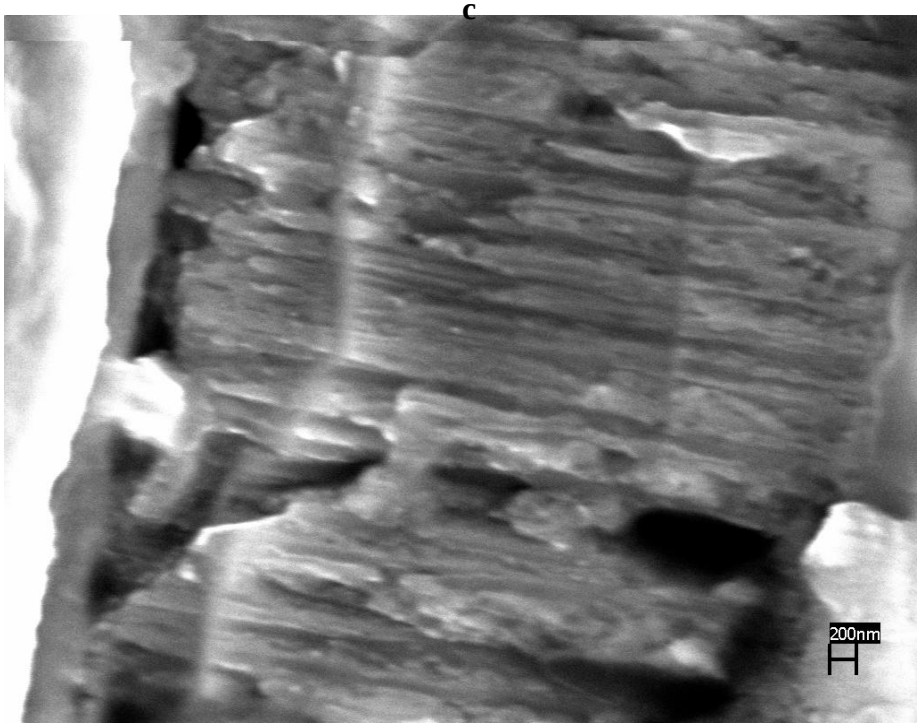
a



b



c



d

Рис.1.10 Электронномикроскопические изображения (РЭМ) изломов аморфных электролитически осажденных пленок $Ni_{84}P_{16}$ (a), $Ni_{72}Co_{10}P_{18}$ (b), $Ni_{52}Co_{32}P_{16}$ (c) и $Co_{82}P_{18}$ (d). Увеличение 40 000$^{\times}$.

На рис. 1.11 приведены электронномикроскопические изображения аморфных электролитически осажденных пленок *Ni–Co–P* с различной концентрацией фосфора, снятые в просвечивающем (рис.1.11a,c,e) и растровом (рис.1.11b,d,f) режимах. На всех образцах наблюдается сеточная микроструктура с размерами структурных неоднородностей 300-1000Å. Однако, с ростом концентрации атомов металлоида характер микроструктуры изменяется: структурные неоднородности изменяют свою форму с овальной на многогранную, каналы сеточной структуры становятся более глубокими и ярко выраженными (рис. 1.11e,f). Данный результат связан с механизмом формирования аморфных пленок, особенности которого будут рассмотрены ниже.

На рис.1.12 приведены результаты АСМ, полученные нами при исследовании морфологии поверхности аморфных пленок $Co_{80}P_{20}$ в зависимости от их толщины [76]. АСМ изображения свидетельствуют о том, что зарождение пленок на начальной стадии роста происходит по островковому механизму. Отдельные зародыши аморфной фазы представляют собой анизотропные структурные образования, вытянутые своей большей осью в перпендикулярном плоскости подложки направлении, размер которых в продольном направлении составляет от 1000 до 1600Å и плотность образований ~$6{,}0\times10^{8}$см$^{-2}$. С ростом толщины пленки происходит сглаживание рельефа поверхности и укрупнение продольных размеров структурных образований. Весьма интересные результаты были получены при изучении методом АСМ морфологии поверхности электролитически осажденных пленок сплавов $Ni_{80}P_{20}$ (рис.1.12д). На начальной стадии осаждения поверхность пленок представляла собой скопление полусферических кластеров размером от 800 до 1200Å с плотностью ~$10{,}2\times10^{8}$см$^{-2}$. Эволюция роста пленок сопровождалась изменением морфологии поверхности, а именно укрупнением размеров кластеров, средний диаметр которых достигал 3000-4500 Å. Таким образом, морфология поверхности аморфных пленок *Co–P* и *Ni–P* различная: в первом случае форма структурных неоднородностей столбчатая анизотропная, во втором ─ сферическая изотропная.

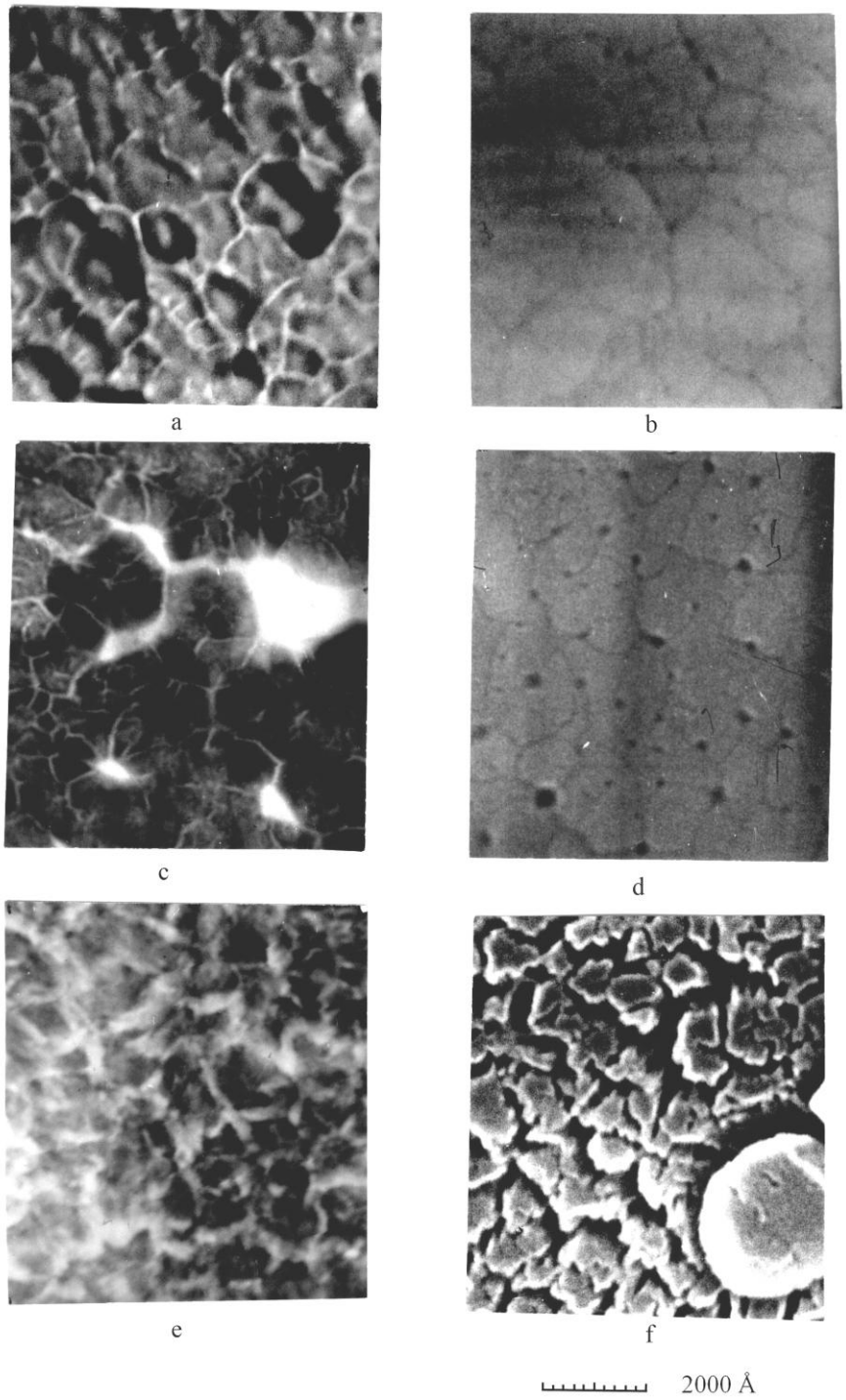


Рис.1.11 Электронномикроскопические изображения аморфных электролитически осажденных пленок $Ni_{34}Co_{52}P_{14}$ (a,b), $Ni_{22}Co_{60}P_{18}$ (c,d) и $Ni_{26}Co_{52}P_{22}$ (e,f), снятые в просвечивающем (a,c,e) и растровом (b,d,f) режимах. Увеличение 100 000$^{\times}$.

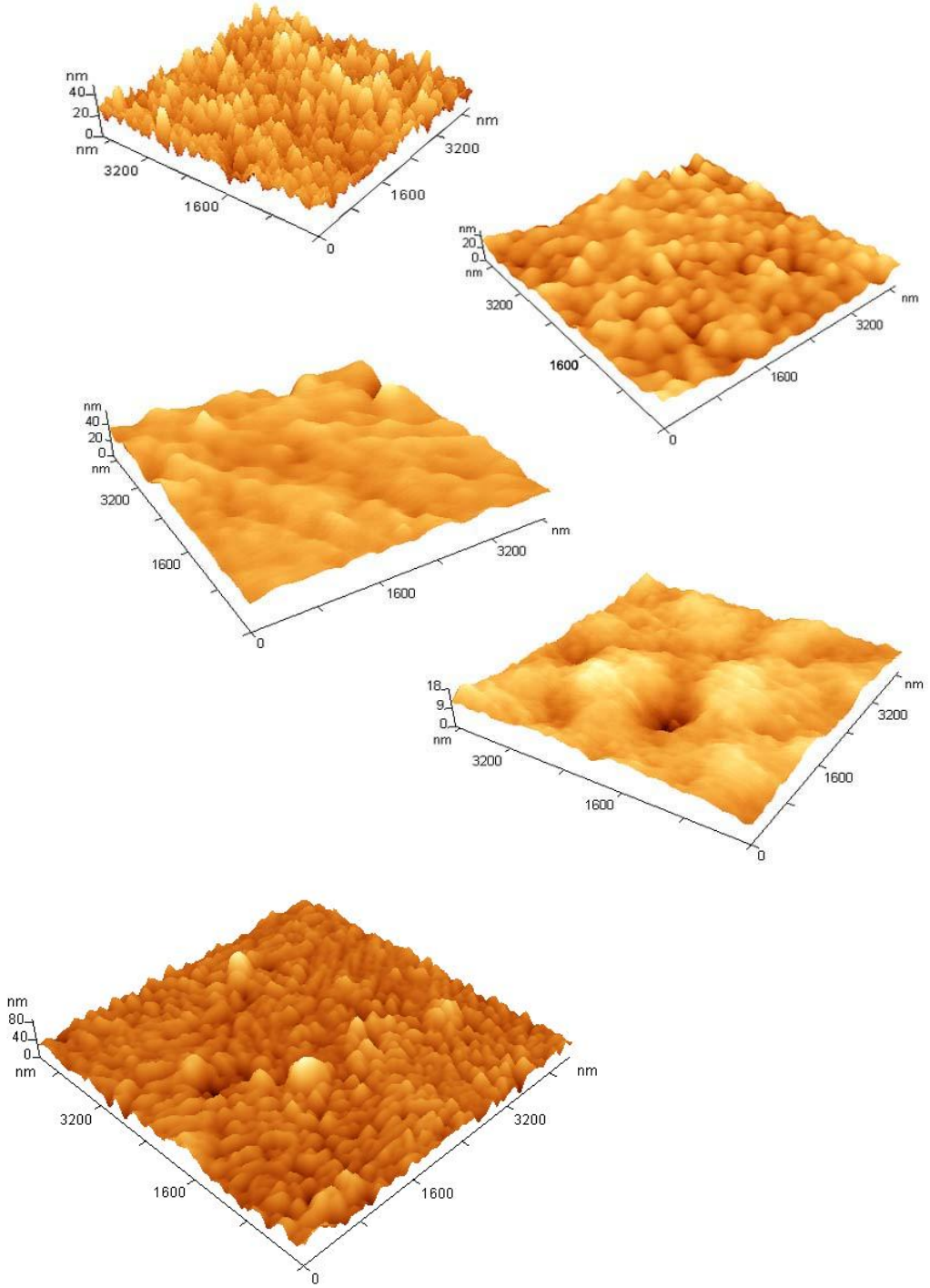
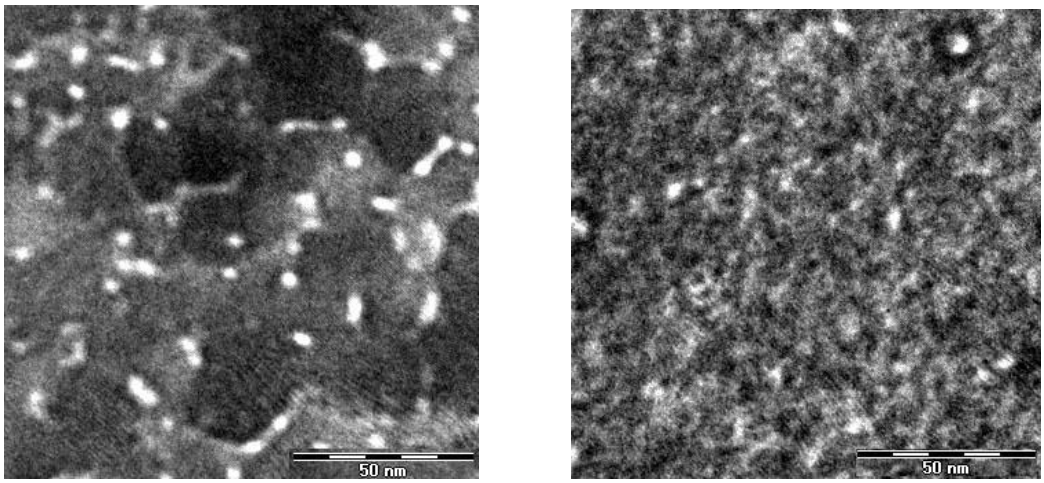


Рис.1.12 Трехмерные представления поверхностей аморфных электролитически осажденных пленок сплавов $Co_{80}P_{20}$ толщиной 300Å (а), 1000Å (б), 5000Å (в), 20 000Å (г) и аморфных пленок сплавов $Ni_{80}P_{20}$ толщиной 400Å (д), полученные методом АСМ.

Как уже сообщалось, применение методов нестационарного электролиза позволяет значительно повысить качество аморфных покрытий. С помощью методов ПЭМ и АСМ нами было изучено влияние импульсных режимов электролиза на микроструктуру аморфных пленок [76]. ЭМ изображения аморфных пленок *Co–P* свидетельствуют о том, что при осаждении на импульсном токе происходит формирование более однородных по своему строению осадков и образование более мелких структурных неоднородностей, по сравнению с образцами, полученными на постоянном токе (рис.1.13). Установлено также, что с ростом частоты импульсов тока от 1 до 1000Гц продольный размер структурных неоднородностей уменьшается от 80-200 Å до 40-100 Å.



а б

Рис.1.13. Электрономикроскопические снимки аморфных пленок *Co–P*, полученных на постоянном (а) и импульсном токе при частоте 1000 Гц (б). Увеличение 129300×

Данные атомно-силовой микроскопии также подтверждают существенное влияние импульсного электролиза на процессы образования и роста зародышей аморфной фазы. Как видно из снимков, приведенных на рис.1.14, морфология поверхности аморфной пленки *Co–P*, полученной в условиях нестационарного электролиза (рис.1.14б), имеет более сглаженный характер, а форма структурных образований менее вытянутую форму в направлении, перпендикулярном плоскости подложки, чем пленок, осажденных в стационарном режиме (рис.1.14а). Это связано с тем, что при нестационарном электролизе реализуются более благоприятные условия для формирования мелкодисперсных и высокооднородных структур, чем в режимах постоянного тока. За время паузы между импульсами тока происходит частичная пассивация поверхности растущих зародышей, что, в свою очередь, способствует сглаживанию рельефа поверхности и снижению размеров структурных образований, формирующихся в процессе роста аморфных пленок. С данным эффектом, по-видимому, связаны изменения микрострук-

туры аморфных пленок *Co–P* в зависимости от частоты импульсного тока. В процессе формирования пленок временная пауза между импульсами тока играет также позитивную роль для снижения концентрационной поляризации прикатодного пространства и для повышения устойчивости плоского фронта роста осадков. Так как при пониженной скорости подвода ионов к электроду и сильном обеднении раствора по разряжающимся ионам образуется неустойчивый фронт роста осадков, что способствует преимущественному росту на вершинах зерен, формированию пористых, текстурированных структур.

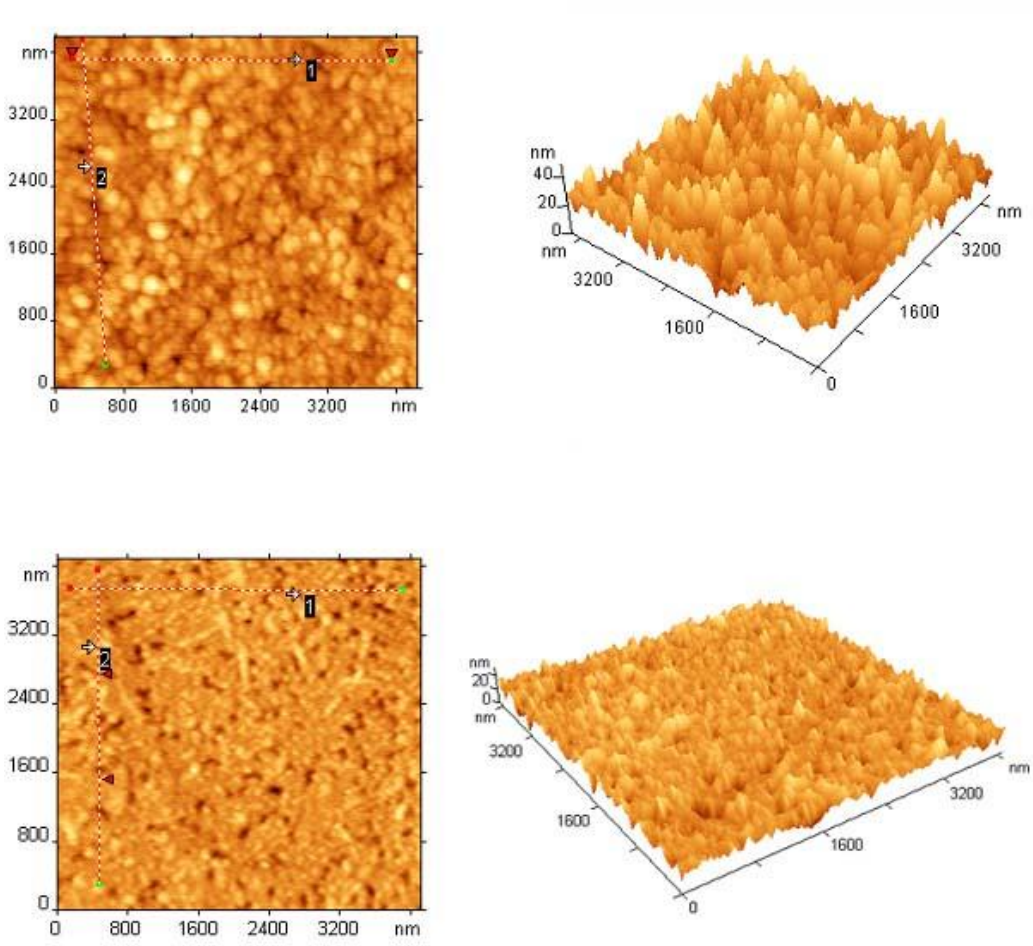


Рис. 1.14 Двухмерное и трехмерное представление поверхности аморфных пленок сплавов *Co–P* толщиной 300Å, полученных на постоянном токе (а) при $Д_к$ = 15 мА/см^2 и на импульсном токе (б) при $Д_{к.пр.}$=30 мА/см^2.

Некоторые численные расхождения в размерах структурных неоднородностей, полученные с помощью методов ПЭМ и АСМ могут быть связаны с различной разрешающей способностью используемых методик. Прямые наблюдения методом ПЭМ позволяют разрешить отдельные мелкие элементы структур-

ных неоднородностей размерами до 20-30Å. В то время как, в случае АСМ, вследствие более низкой разрешающей способности (в плоскости пленки до 300-400 Å), мелкие элементы структуры не выявляются, и наблюдаем только достаточно крупные образования в пространственном диапазоне от 400 до 5000Å.

В целом, полученные результаты свидетельствуют о том, что микроструктура химически и электролитически осажденных аморфных пленок системы ПМ – *P* неоднородна на нанометровом и субмикронном пространственных уровнях, существует универсальный структурный дефект – сетка перепадов плотности и состава вещества. По своему характеру строения, размерам и форме образований сеточную микроструктуру условно можно классифицировать следующим образом:

а) крупномасштабная с анизотропными, столбчатыми неоднородностями размерами в продольном направлении от нескольких 10 до 1000Å и в поперечном направлении от 0,1мкм до нескольких мкм (*Co–P* и *Co–Ni–P* пленки на основе кобальта);

бкрупномасштабная с неоднородностями неправильной многогранной формы размерами в продольном направлении от 300 до 1000Å (*Co–P*, *Co–Ni–P* пленки с концентрацией фосфора ≥ 22ат.%);

в) мелкодисперсная с неоднородностями сферического типа размерами от 20 до 300Å (*Ni–P*, *Ni–Co–P* пленки на основе никеля).

Описанные выше результаты могут быть объяснены различиями в механизмах роста аморфных пленок на основе *Ni* и *Co*. Как видно из данных, полученных с помощью методов ПЭМ и АСМ, формирование аморфных пленок на начальных стадиях происходит по «островковому» механизму. С увеличением толщины пленок происходит частичное заполнение каналов, пустот сетки, что приводит к выравниванию плотности вещества. В случае формирования аморфных сплавов системы ПМ – *P* миграционная подвижность атомов фосфора существенно ниже, чем атомов ПМ. Поэтому пассивные участки роста, которыми являются границы и каналы между растущими областями, обогащаются атомами металлоида. В этих условиях процессы срастания отдельных островков значительно затруднены, сеточный характер строения сохраняется на протяжении всего процесса роста пленки. Следствием чего является формирование сеточной микроструктуры. При определенных режимах осаждения реализуются условия благоприятные для роста в перпендикулярном направлении (столбчатый рост — сплавы на основе кобальта), при других — для латерального роста (боковой рост — сплавы на основе никеля).

Используя представления о сеточной микроструктуре и островковом механизме зарождения аморфных пленок можно предположить, что области повышенной плотности вещества (ячейки сеточной структуры) являются активными центрами роста аморфной пленки, а области пониженной плотности вещества (границы ячеек сеточной структуры) — каналами, по своей природе напоминающие межзеренные границы кристаллических пленок. При этом роль актив-

ных центров роста аморфной пленки, образующихся на основе зародышей аморфной фазы, совпадает с ролью зародышей в кристаллических пленках. В этом случае механизм роста аморфных пленок можно описать на основе классической модели зарождения и роста тонких пленок [83,89]. Согласно данной модели процесс формирования пленок состоит из нескольких стадий роста: образование зародышей, рост и слияние зародышей, образование каналов между зернами и формирование сплошной пленки. Согласно термодинамической теории зародышеобразования [83] скорость гетерогенного зародышеобразования (V_m) описывается формулой:

$$V_m = C_v \times J_k \times exp[(W_a - U_a - 2 F_o^i)/2KT] \qquad (1.1)$$

где W_a – энергия десорбции адатома с подложки;
U_a – энергия активации поверхностной диффузии;
F_o^i – энергия образования зародыша;
J_k – количество атомов, адсорбирующихся на единице площади подложки за единицу времени;
C_v – коэффициент, не зависящий от скорости осаждения и мало изменяющийся с температурой подложки;
K – постоянная Больцмана;
T – температура.

Рассматривая выражение (1.1) для случая электролитического осаждения, следует учесть, что основными факторами, отличающими процесс зародышеобразования в случае конденсации из паровой фазы и электролиза, являются [90]:

– наличие двойного электрического слоя с напряженностью 10^8-10^9В/м;
– присутствие на поверхности металлов адсорбционных слоев;
– наличие электрического заряда у частиц, поступающих к катоду;
– более существенная роль стадии доставки ионов к катоду.

Учет этих факторов позволил получить следующее выражение для скорости образования трехмерных зародышей [91]:

$$V_m \sim qS_{кат.} \times exp(-K_1/\eta^2) \qquad (1.2)$$

где, $qS_{кат.}$ – количество ионов, разряжающихся на катоде;
K_1 – константа;
η – перенапряжение на катоде.

Критический радиус зародышей, способных продолжать свой рост на чужеродной поверхности, и энергия образования зародышей обратно пропорционально зависят от перенапряжения [92], поэтому с ростом перенапряжения на катоде скорость образования зародышей на подложке увеличивается и их размер уменьшается.

В общем случае, учитывая выражения (1.1;1.2), можно заключить, что скорость образования зародышей возрастает с увеличением η, $qS_{кат.}$, W_a и снижением U_a и F_o^i.

В случае электролитического осаждения образование зародышей вызывает искажения электрических полей на поверхности подложки. В связи с чем вблизи первоначально образовавшихся зародышей образуются зоны, в которых затруднено образование новых зародышей, наблюдается так называемый «эффект экранирования». Через некоторое время вся поверхность подложки насыщается зародышами и скорость образования новых зародышей уменьшается. В этот момент превалирующую роль в процессе формирования пленки начинают играть стадии роста и срастания зародышей, образования каналов между ними. Обычно процесс срастания отдельных зародышей может происходить путем коалесценции, либо коагуляции островков. В случае электролитического осаждения, когда температура подложки значительно ниже температуры плавления пленки, наиболее вероятен механизм коагуляции островков. При этом механизме соприкасающиеся друг с другом островки механически объединяются в конгломерат без полного слияния, внутри его остаются пустоты и разуплотнения. Такой механизм срастания пленок приводит к образованию сетчатых структур, пронизанных каналами, границами между зернами (рис. 1.1; 1.5; 1.8). Заполнение каналов и пустот происходит путем образования в них новых зародышей (вторичное зародышеобразование) или путем присоединения новых атомов, поступающих на поверхность подложки из электролита. Однако, полного зарастания каналов сеточной структуры не происходит на протяжении всего процесса роста аморфной пленки.

Микроструктура образующихся пленок в значительной степени определяется соотношением скоростей стадии зародышеобразования и стадии роста пленок. При высоких скоростях зародышеобразования на поверхности подложки образуется большое количество зародышей аморфной фазы, при срастании которых формируются высокооднородные мелкодисперсные структуры. При низких скоростях зародышеобразования более значительную роль начинают играть процессы роста островков, в результате чего формирующие аморфные пленки имеют крупнозернистую, неоднородную микроструктуру.

На основе изложенной островковой модели роста рассмотрим результаты по влиянию условий получения и химического состава на микроструктуру пленок. Аморфные пленки на основе никеля и на основе кобальта с равным содержанием металлоида осаждаются при равных значениях $qS_{кат.}$ и, исходя из результатов поляризационных исследований [93], в случае осаждения аморфных сплавов *Ni–P* катодная поляризация на 0,08-0,12В выше, чем в случае осаждения аморфных сплавов *Co–P*. Сопоставим также вклады от величин F_o^i, W_a и U_a. Как уже сообщалось, величина F_o^i обратно пропорционально зависит от η, вследствие чего, в аморфных сплавах на основе никеля создаются более благоприятные условия для формирования мелкодисперсных структур. Если оценивать величину W_a на индифферентной подложке, исходя из оценок энергии связи между

присоединяющимся атомом и кристаллической подложкой [94], то W_a атомов *Co* незначительно на 5-10% превышает W_a атомов *Ni*.

Различная диффузионная подвижность атомов *Ni, Co, P* в аморфном состоянии, а, следовательно, и U_a, должна оказывать значительное влияние на процессы зародышеобразования и роста пленок. Согласно [95], подвижность атомов *Ni* гораздо выше, чем у атомов *Co* (для аморфного состояниия U_a^{Ni} = 0,7-0,8эВ/ат; U_a^{Co} = 1,2эВ/ат), при этом подвижность атомов *P* значительно ниже, чем атомов ПМ (U_a^{P} = 3,1эВ/ат). Об этом свидетельствует также и тот факт, что температура плавления никеля и его соединения Ni_3P ниже, чем кобальта и его соединения Co_2P [96]. Поэтому образование новых островков, их поперечный рост и слияние протекает гораздо легче в сплавах обогащенных *Ni*. Таким образом, более высокие значения η и более низкие величины U_a , F_o^i в аморфных сплавах на основе никеля, а также незначительные различия в величинах $qS_{кат.}$ и W_a аморфных сплавов на основе никеля и кобальта способствуют увеличению скорости зародышеобразования и измельчению микроструктуры с ростом концентрации никеля (см. рис.1.5, 1.8).

Как уже отмечалось выше, *Co* и *Ni* различаются по своей адсорбционной способности и растворимости водорода, в то время как последний оказывает значительное влияние на механизм формирования электроосажденных пленок. В пленках на основе *Co*, данное отличие способствует концентрации водорода вдоль каналов сетки, образованию микропор, тем самым пассивации этих участков пленки и более интенсивному росту в зонах областей повышенной плотности вещества. Наоборот, в пленках на основе никеля, обладающих более высокой растворимостью водорода и более низкой его абсорбционной способностью, по сравнению с кобальтом, наблюдается пассивация водородом активных участков роста, за счет этого стимулирование латерального (бокового) роста. Таким образом, более низкая адсорбционная способность водорода в пленках на основе никеля также способствует изменению столбчатого на латеральный механизм роста аморфной фазы (рис.1.8).

Наблюдаемые на ЭМ снимках (рис.1.11) изменения микроструктуры аморфных пленок *Co–Ni–P* с ростом концентрации фосфора характеризуются повышением контрастности между областями с различной плотностью вещества и развитием каналов сеточной структуры. Как было показано [93], осаждение аморфных сплавов обогащенных фосфором происходит при более низких значениях η и $Д_к$. При таких условиях электролиза и концентрациях атомов металлоида в аморфных пленках снижается скорость зародышеобразования и затрудняются миграционные процессы на поверхности подложки. Влияние этих факторов приводит к наблюдаемому повышению структурной неоднородности аморфных сплавов. Данному изменению микроструктуры способствует также и тот факт, что обогащенный фосфором сплав выделяется преимущественно по каналам сеточной микроструктуры, расширяя их, и все в большей степени обособляя активные участки роста. В местах пассивации поверхности пленки сни-

жаются скорости роста и сплав обогащается фосфором. На более высокую концентрацию фосфора в местах между зародышами указывалось в работе [97]. Срастание отдельных островков в условиях пониженной диффузионной подвижности атомов происходит путем коагуляции. При этом соприкасающиеся друг с другом островки механически объединяются в конгломерат без полного слияния, внутри его остаются пустоты и разуплотнения. Необходимо также отметить, что с увеличением размеров островков подвижность их значительно уменьшается и возрастает влияние эффекта экранирования. Совместное действие этих факторов затрудняет процесс срастания отдельных островков, способствует расширению каналов сеточной структуры и повышению флуктуаций плотности вещества.

Значительное влияние на процесс формирования, структуру и свойства тонких пленок оказывает природа материала, структура и состояние поверхности подложки. В этой связи значительный интерес представляет сопоставление результатов по исследованию микроструктуры аморфных пленок, полученных методами электролитического и химического осаждения. В первую очередь в химически осажденных пленках не наблюдается такого количества адсорбированного водорода, как в случае электролитически осажденных пленок. Этот фактор, как уже говорилось, оказывает существенное влияние на процессы локализации зародышей аморфной фазы, коагуляцию первичных зародышей и пассивацию активных участков в процессе роста пленки. Другой фактор связан с отсутствием эффекта экранирования в случае метода химического осаждения. При этом в аморфных пленках должен облегчаться процесс зародышеобразования, что, в свою очередь, способствует формированию более однородных и мелкодисперсных по своей микроструктуре пленок. Влияние этих факторов на микроструктуру химически и электролитически осажденных аморфных пленок ПМ – *P* можно наблюдать из сопоставления снимков, приведенных на рис. 1.5 и 1.8.

1.2.3. Фазовый состав и микроструктура пленок сплавов металлов группы железа с вольфрамом

Согласно равновесной диаграмме состояний сплавов *Ni-W* [98], область существования пересыщенных твердых растворов на основе ГЦК–решетки никеля ограничена концентрацией 12ат.% *W*. По данным работы [99], электролитически осажденные сплавы *Ni–W* с высоким содержанием *W* могут иметь структуру, как в виде пересыщенного твердого раствора, так и аморфную. В сплавах *Ni–W*, полученных методом закалки из жидкой (ЗЖФ) и газообразной (ЗГФ) фаз, установлены различные зависимости фазового состава и структуры от концентрации вольфрама и условий получения [100]. Так, например, структура сплавов *Ni–W*, полученных методом ЗЖФ, в области составов до 30ат.% *W*, характеризуется как пересыщенный твердый раствор на основе ГЦК-решетки *Ni*. В сплавах, полученных методом ЗГФ, область существования твердого раствора ограничена

14ат.% *W*, при более высоких концентрациях вольфрама реализуется аморфное состояние.

В соответствие с равновесной диаграммой состояний сплавов *Co–W* [98], область существования твердых растворов на основе ГПУ-решетки кобальта ограничивается несколькими атомными % вольфрама.

Метод электролитического осаждения позволяет в довольно широких пределах варьировать составы пленок *Ni–W* [101] и *Co–W* [102]. Как видно из таблиц №1.2 и 1.3 химический и фазовый состав пленок *Ni–W* и *Co–W*, текстура и параметры решеток (**a**,**c**) сильно зависят от величин плотности тока и концентрации Na_2WO_4.

Согласно результатам работы [94] и данным рентгеноструктурного анализа, приведенным в табл.1.3, с ростом концентрации *W* в пленках *Co–W* происходит образование гетерогенной структуры, состоящей из пересыщенного твердого раствора и интерметаллического соединения Co_3W, увеличивается параметр ГПУ решетки *Co*. В области составов 20-22ат.% *W* наблюдается фазовый переход в аморфное состояние. Концентрационный фазовый переход в системе *Co–W* осуществляется по схеме:

$$\text{ГПУ} - Co \rightarrow \text{пересыщ. ГПУ} - Co + Co_3W \rightarrow \text{А} \qquad (1.3)$$

Таблица № 1.2

Зависимость химического, фазового состава, текстуры и параметра решетки пленок сплавов никель-вольфрам от плотности катодного тока

$Д_к$, мА/см^2	***W*, вес.%**	***W*, ат.%**	**Фазовый состав**	**Ось текстуры**	***a*, Å**
5	29-30	11.5-12.0	ГЦК– $Ni + Ni_xW_y$(сл.)	[111]+ [100]сл.	3,557
10	32-33	13.0-13.5	ГЦК-$Ni + Ni_xW_y$(сл.)+А	[111]+[100]сл.	3,577
12,5	33-34	13.5-14.0	А + ГЦК–*Ni*(сл.)	[111] (сл.)	3,590
15	38-40	16.5-17.5	А + ГЦК–*Ni*(сл.)	[111] (сл.)	
20	42-44	18.5-19.5	А		
25	48-49	22.2-22.7	А		
30	44-45	19.5-20.0	А		
35	41-42	18.0-18.5	А		

где – (сл.) - слабо выраженные рефлексы и ось текстуры кристаллической фазы, А – аморфная фаза.

Таблица № 1.3

Зависимость химического, фазового состава, текстуры и параметров решетки пленок сплавов кобальт-вольфрам от концентрации Na_2WO_4

Na_2WO_4; г/л	*W*, вес.%	*W*, ат.%	Фазовый состав	Ось текстуры	с, Å	а, Å
0	0	0	ГПУ	[00.1]	4,105	2,496
5	26-27	10	ГПУ+ Co_3W	[00.1]	4,140	2,532
10	40-41	18	ГПУ+ Co_3W	[00.1]+ [1.00]	4,150	2,550
15	44-45	20	ГПУ+ Co_3W +А	[1.00]	4,156	2,552
20	47-48	22	А	-	-	-

Рассмотрим более подробно систему *Ni–W*, поскольку она, в отличие от системы *Co–W*, менее изучена. Рентгенографические и электронномикроскопические исследования показывают, что пленки *Ni–W*, содержащие 11-13ат.% *W* имеют мелкокристаллическое строение (Рис.3.12; 3.13а;а∗), структуру на основе ГЦК решетки никеля и текстуру [111] (табл.1.2). На микроэлектронограммах и рентгенограммах пленок присутствуют также слабые рефлексы неизвестного соединения *NixWy*, имеющего значения межплоскостных расстояний (d = 3,18; 2,34; 2,10; 1,64; 1,46; 1,36Å). С ростом содержания вольфрама в пленках увеличивается период постоянной решетки, что свидетельствует об образовании пересыщенного твердого раствора замещения. При достижении 18-20ат.% *W* наблюдается концентрационный фазовый переход в аморфное состояние, о чем свидетельствуют характерный вид рентгенограмм и микроэлектронограмм, имеющих несколько размытых дифракционных максимумов – гало (рис.1.15, 1.16 в;г). Концентрационный фазовый переход в системе *Ni–W* осуществляется по схеме:

$$\text{ГЦК–}Ni \rightarrow \text{пересыщ. ГЦК–}Ni + NixWy \rightarrow \text{А} \qquad (1.4)$$

Рассмотрим характер изменения микроструктуры и фазового строения пленок *Ni–W* в зависимости от состава. Как видно из рис.1.15, в пленках *Ni–W*, содержащих 12ат.% *W*, и представляющих собой пересыщенный твердый раствор на основе ГЦК решетки *Ni*, дифракционные линии (111) и (200) асимметричны и с ростом концентрации вольфрама смещаются в сторону меньших углов 2Ω. Известно [70], что в металлах с ГЦК решеткой смещение максимумов дифракционных линий вызывают деформационные дефекты упаковки кристаллической решетки (ДУ). Таким образом в поликристаллических пленках *Ni–W* наблюдается эффект деформационного расширения решетки ГЦК типа, что связано с внедрением легирующего компонента и приводит к увеличению параметра решетки.

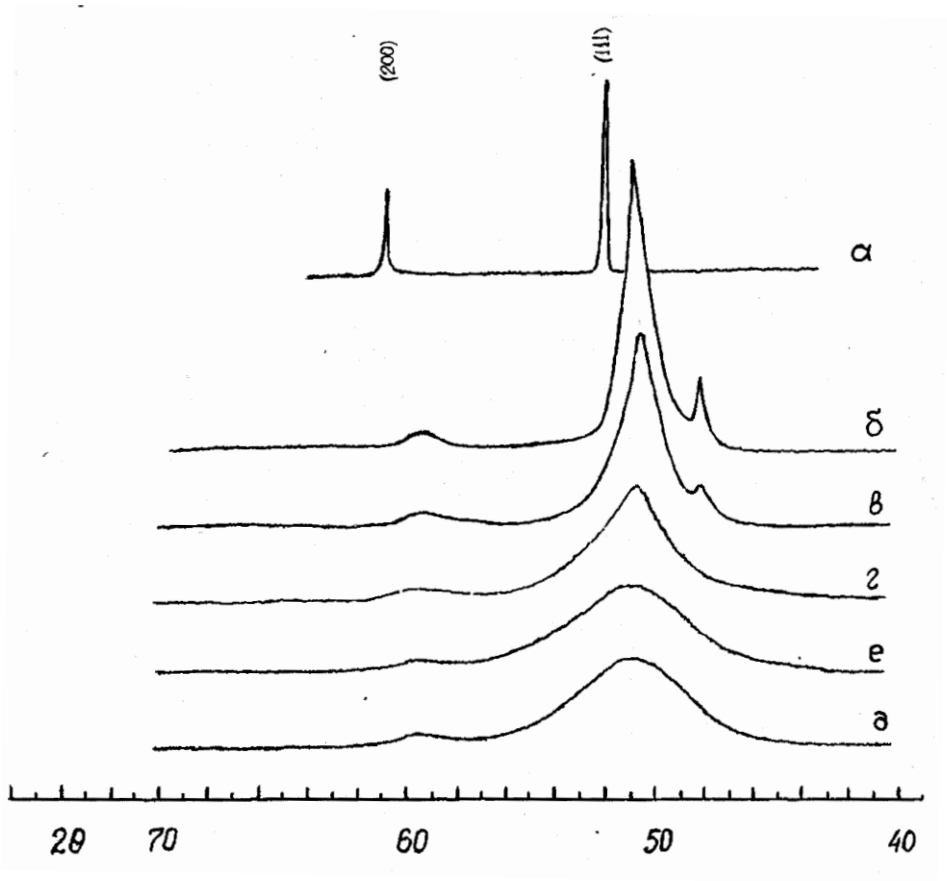
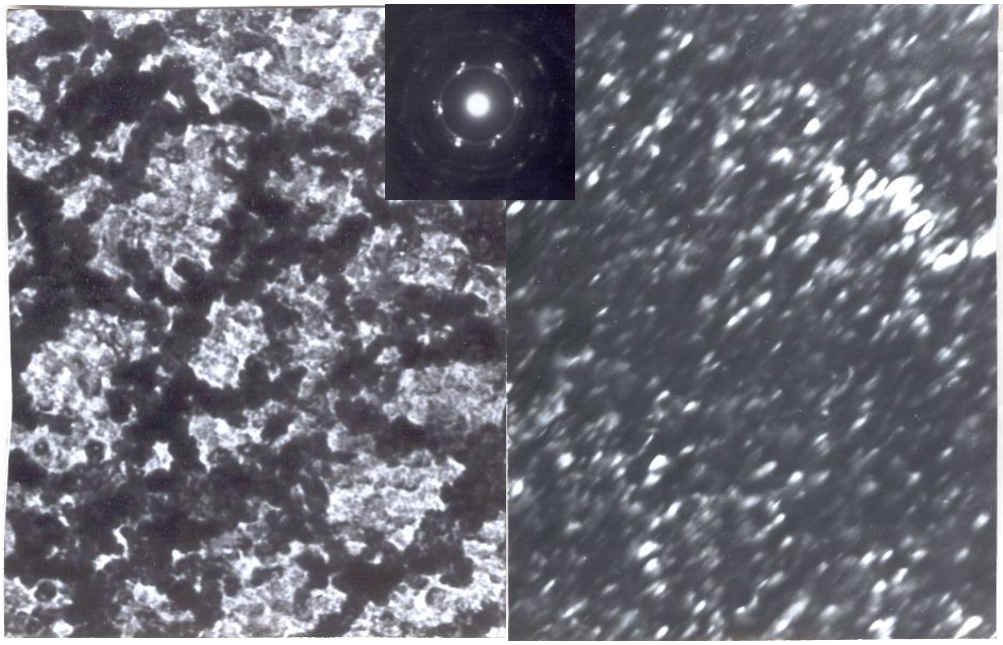
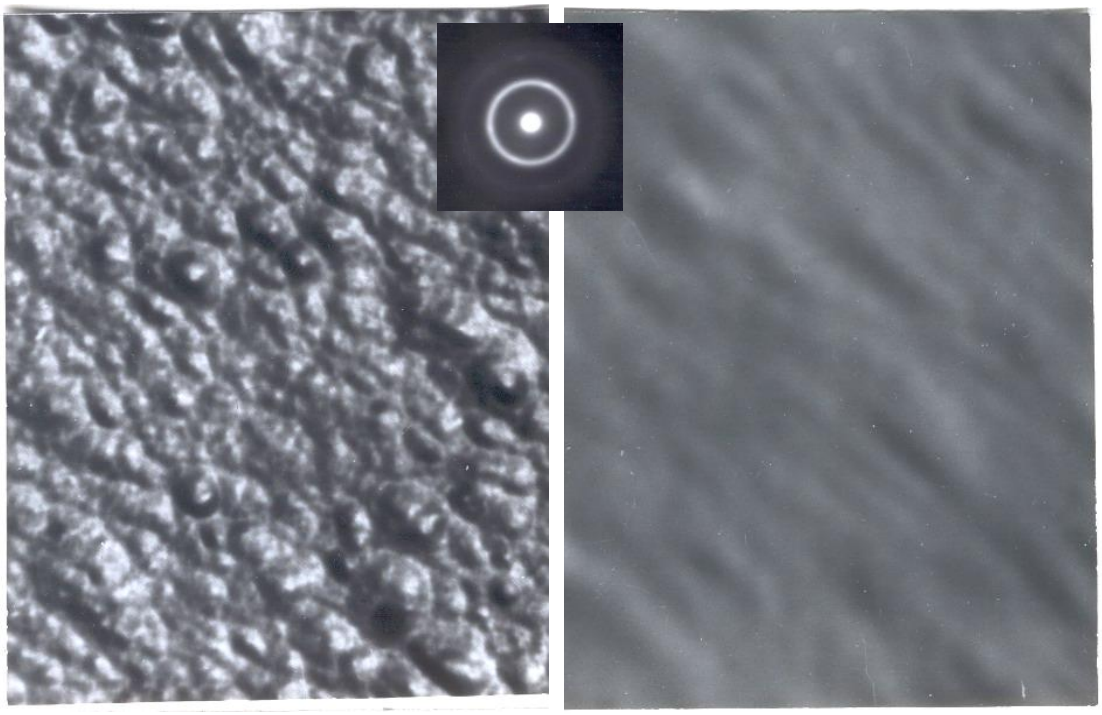


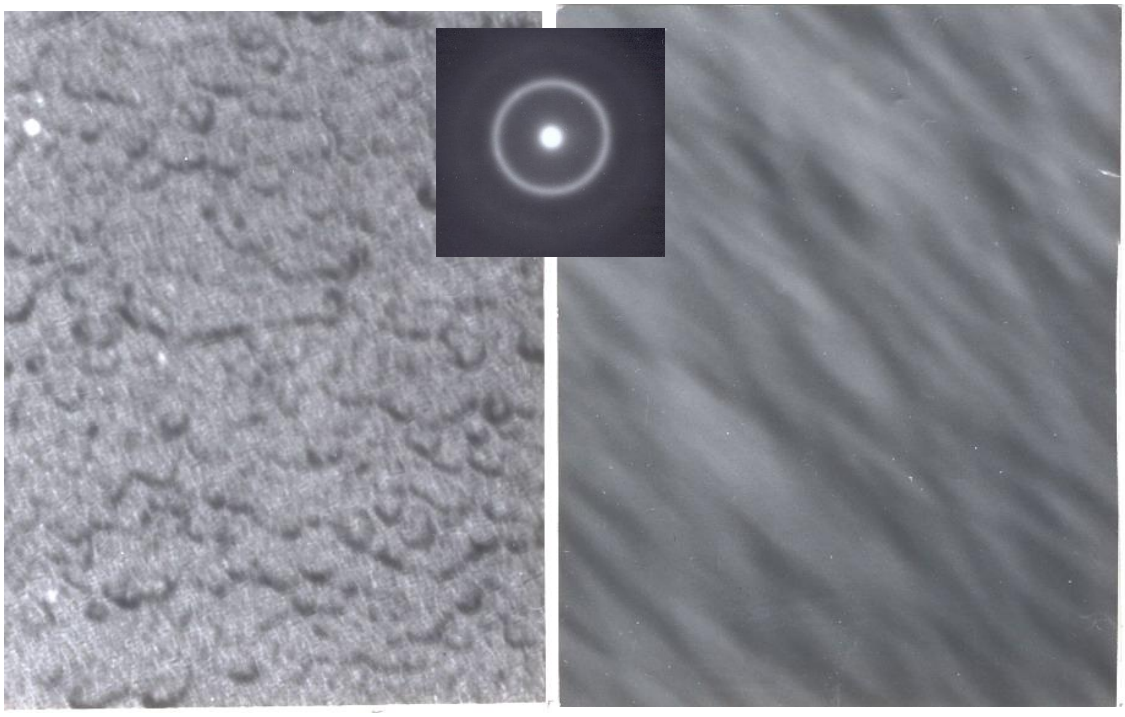
Рис.1.15 Рентгенограммы чистого никеля (а) и пленок сплавов никель-вольфрам, содержащих 12 (б), 13,5 (в), 16,5 (г), 19 (е), 22 (д) ат.% вольфрама.



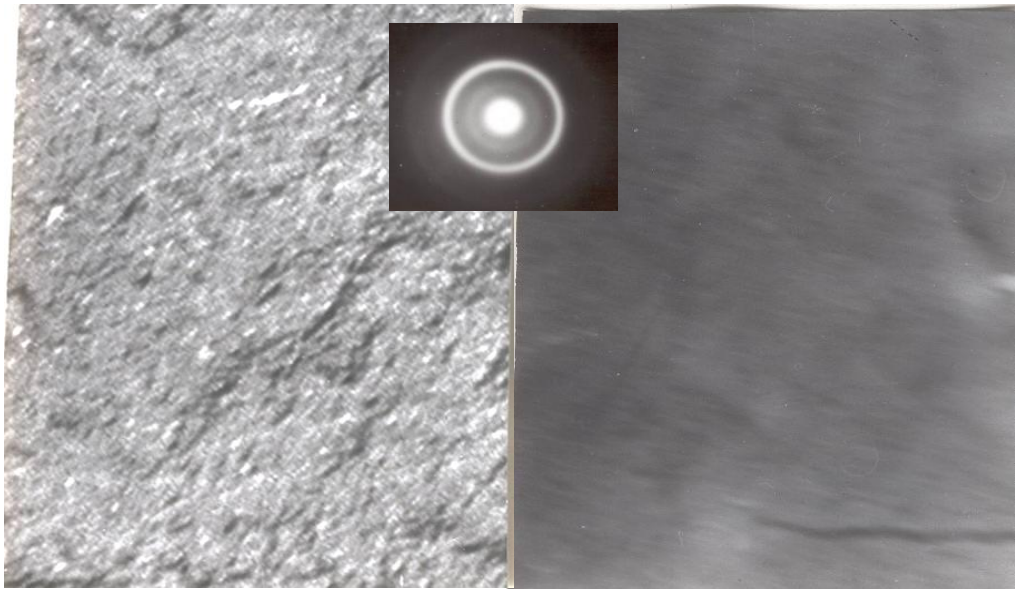
а а*



б б*



в в*



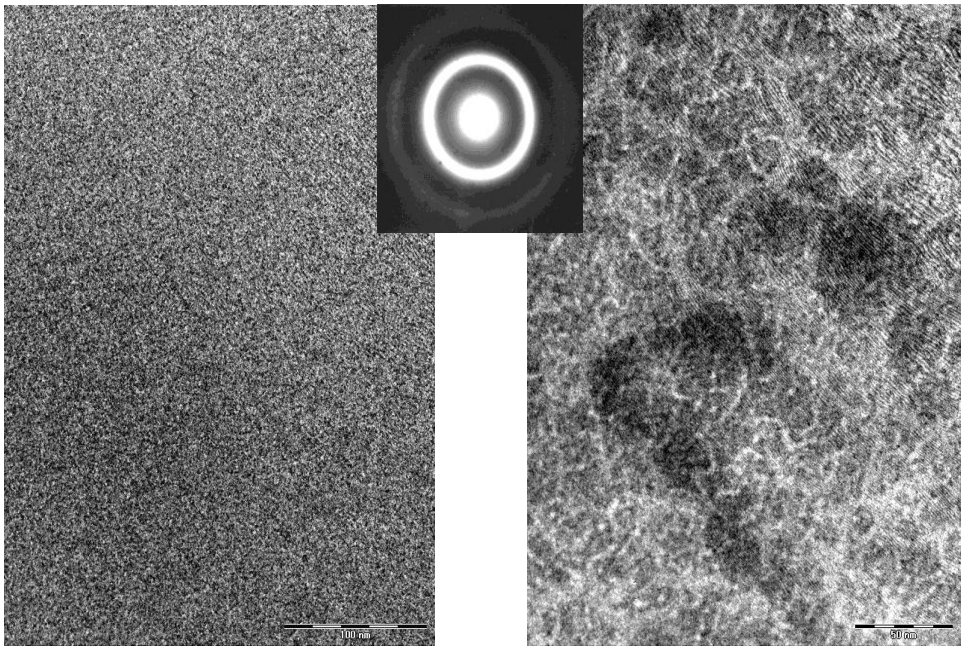
г г*

Рис.1.16 Электронномикроскопические изображения и картины микродифракции пленок сплавов *Ni–W*, содержащих 12 (а,а*), 16,5 (б,б*), 19 (в,в*) и 22 (г,г*) ат.% *W*, при светлопольном (а-г) и темнопольном (а*-г*) режимах съемки. Увеличение 75 000×

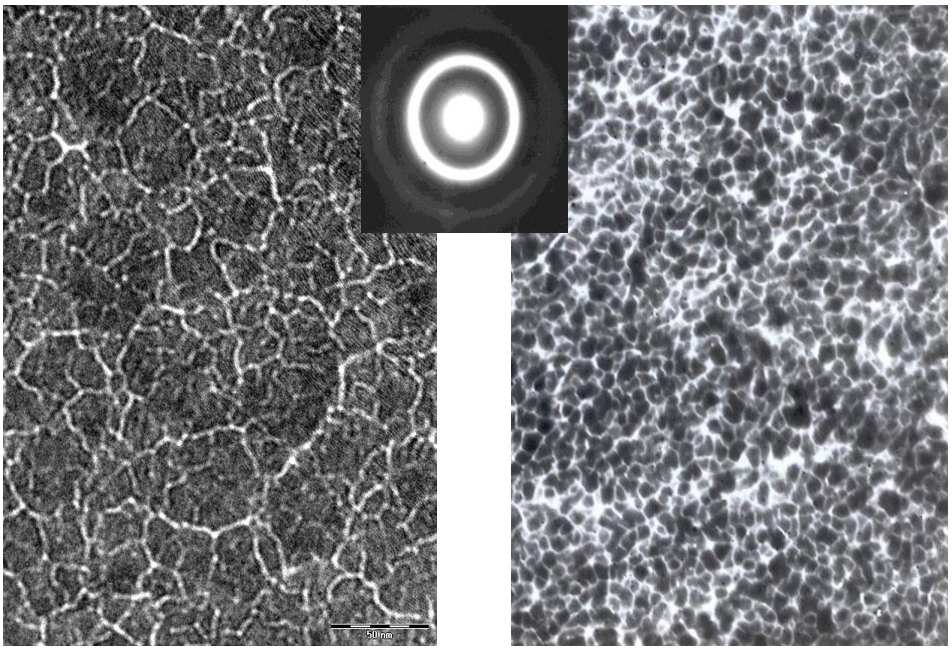
Двойниковые дефекты упаковки (двойники) приводят к асимметрии дифракционных линий. Об образовании двойниковых дефектов упаковки свидетельствуют также микроэлектронограммы пленок, на которых имеются двойниковые рефлексы (Рис.1.16а). На темнопольных микрофотографиях, сформированных в свете двойниковых рефлексов микроэлектронограмм, микродвойники изображаются в виде светлых точек (Рис.1.16а*), причем каждый кристаллит разбивается на участки (≈100Å), чередующиеся в нормальной и двойниковой ориентации.

Приведенные на рис.1.16 ЭМ изображения и картины микродифракции свидетельствуют о значительном влиянии условий электролиза и химического состава на фазовое строение и микроструктуру пленок *Ni–W*. В кристаллических пленках *Ni–W* наблюдается характерная мелкозернистая структура с размером зерен от 400 до 800Å. С ростом концентрации вольфрама до 16,5ат.% пленки в основном переходят в аморфное состояние, микроструктура характеризуется наличием крупномасштабных, структурных неоднородностей размером 300-800Å. Поверхностный микрорельеф пленки имеет характерный куполообразный вид, между структурными элементами наблюдаются четко выраженные границы, которые в рамках модели сетчатого строения аморфного вещества можно охарактеризовать, как «каналы» сетки, либо области пониженной плотности вещества. При переходе от светлопольного к темнопольному режиму съемки (Рис.1.16 б,б*) дефекты двойникования не наблюдались.

Существенные изменения микроструктуры в аморфных пленках *Ni–W* происходят при дальнейшем увеличении концентрации вольфрама (19-22ат.%). Значительно возрастает степень однородности и дисперсности микроструктуры (рис.1.16 в,г,в*,г*), размер структурных неоднородностей уменьшается до нескольких десятков ангстрем, что на порядок ниже, чем в пленках *Ni–W*, содержащих 16,5 ат.% *W*, или аморфных электролитически осажденных пленках системы ПМ-фосфор. Необходимо отметить, что при данных режимах съемки ПЭМ мелкомасштабные неоднородности в аморфных пленках *Ni–W* разрешаются с большим трудом. Изображение указанных пленок, полученное при более высоком увеличении, приведено на ЭМ снимке (рис.1.17а). В дополнении к приведенной выше классификации структурные неоднородности АМС системы *Ni–W* данного вида можно охарактеризовать как высокооднородные и мелкодисперсные (г).



a b



c d

Рис.1.17 Электронномикроскопические изображения (ПЭМ) аморфных электролитически осажденных пленок $Ni_{78}W_{22}$(a), $Ni_{50}Co_{25}W_{25}$(в), $Ni_{36}Co_{37}W_{26}$(c), $Co_{78}W_{22}$(d), снятые при увеличениях 278 400$^{\times}$ (a,в,c); 120 000$^{\times}$(d), и картины микродифракции электронов пленок $Ni_{50}Co_{25}W_{25}$ и $Co_{78}W_{22}$

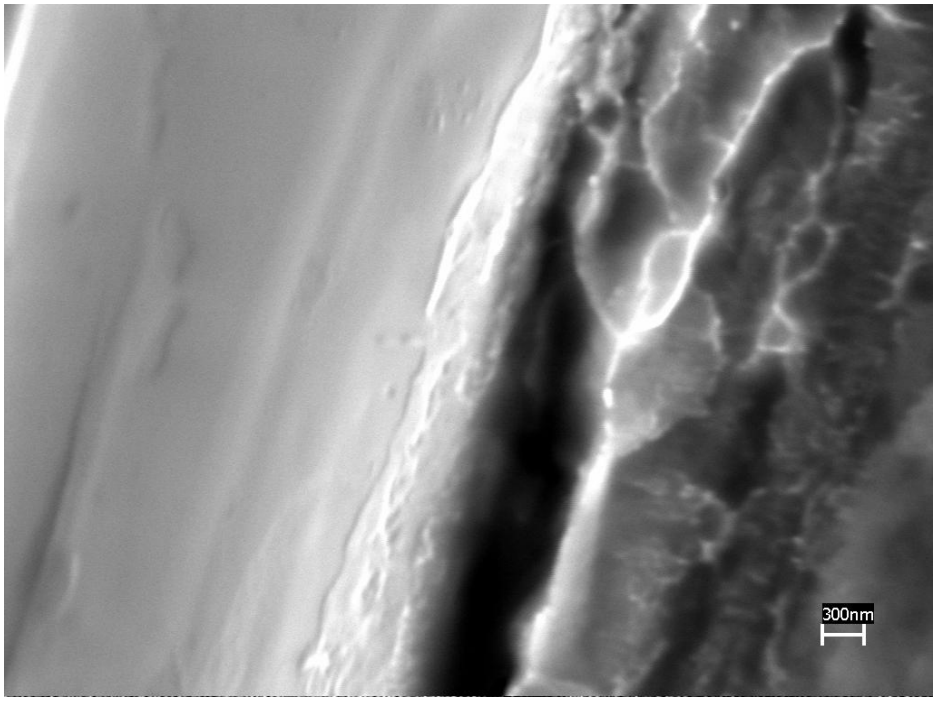
На рис. 1.17 приведены электронномикроскопические изображения (ПЭМ) и характерные картины микродифракции электронов аморфных электролитически осажденных пленок *Ni–W, Ni–Co–W* и *Co–W* с различным соотношением атомов *Ni* и *Co*. С введением в двойной сплав *Ni–W* кобальта высокодисперсная и высокооднородная микроструктура аморфных пленок существенно видоизменяется: формируется крупномасштабная сеточная структура, увеличиваются флуктуации плотности вещества, с ростом концентрации кобальта структурные неоднородности и каналы сетки приобретают все более отчетливый и ярко выраженный вид. При этом размеры структурных неоднородностей возрастают от нескольких десятков до 800 Å. Данный результат связан с механизмом формирования аморфных пленок системы ПМ – ПМ, особенности которого будут рассмотрены ниже.

На рис.1.18 приведены ЭМ изображения изломов аморфных электролитически осажденных пленок сплавов $Ni_{78}W_{22}$ (а) и $Co_{76}W_{24}$ (б), полученные с помощью метода РЭМ. На снимке 1.18а пленка расположена относительно подложки с левой стороны, на снимке 1.18б — с правой стороны. В зоне излома пленки $Ni_{78}W_{22}$ наблюдается высокооднородная микроструктура. Использованные режимы увеличения (40 000$^{\times}$) не позволяют обнаружить структурные неоднородности на пространственном уровне 200-500Å. Микроструктура аморфной пленки $Co_{76}W_{24}$ имеет характерное столбчатое строение с размерами неоднородностей в продольном плоскости пленки направлении 500-800Å , в перпендикулярном — порядка 0,2-0,5мкм. Этот результат неплохо согласуется с данными просвечивающей ЭМ, если принять во внимание, что на изломах мы наблюдаем только длинноволновую составляющую спектра структурных неоднородностей. Результаты РЭМ по продольным размерам структурных образований в аморфных пленках $Co_{76}W_{24}$ достаточно близки к данным, полученным с помощью методов ПЭМ (рис.1.17).

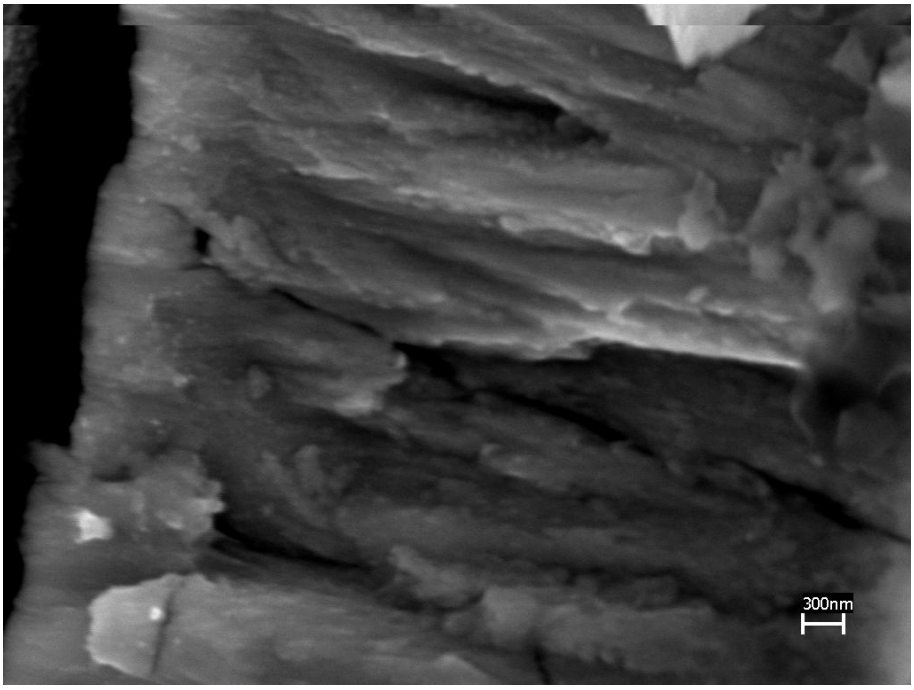
Таким образом, в аморфных электролитически осажденных пленках сплавов ПМ – *W* с ростом концентрации никеля соотношение между интенсивностями коротковолновой и длинноволновой фракций сеточной микроструктуры изменяется — превалирующими становятся фракции, соответствующие коротковолновым структурным неоднородностям. Зависимость микроструктуры аморфных пленок сплавов ПМ – *W* от химического состава имеет следующий характер:

– с ростом концентрации вольфрама повышается степень однородности и дисперсности микроструктуры сплавов *Ni–W*, при концентрациях $W \geq 22$ат.% формируются осадки, в которых размер структурных неоднородностей не превышает 20-30Å;

– с ростом концентрации атомов кобальта в пленках *Ni–Co–W* совершенствуется и укрупняется сеточная микроструктура, увеличивается уровень флуктуаций плотности вещества, размер структурных неоднородностей возрастает до 200-400Å, каналы сетки приобретают более отчетливый и ярко выраженный вид.



а



б

Рис. 1.18 Электронномикроскопические изображения (РЭМ) изломов аморфных электролитически осажденных пленок $Ni_{78}W_{22}$ (а), $Co_{76}W_{24}$ (б). Увеличение 40 000$^{\times}$.

1.2.4. Механизм формирования аморфных пленок сплавов металлов группы железа с вольфрамом

Интерпретируем полученные результаты на основе островковой модели зарождения и роста аморфных пленок. По аналогии с аморфной системой ПМ – М можно предположить, что области повышенной плотности вещества (ячейки сеточной структуры), являющиеся активными центрами роста аморфной пленки, обогащены атомами основного ПМ, а области пониженной плотности вещества (границы ячеек сеточной структуры), являющиеся каналами сетки, обогащены атомами легирующего компонента. Данное предположение сделано на том основании, что на участках активного роста пленки создаются более предпочтительные условия для восстановления атомов основного ПМ, поскольку эти атомы могут восстанавливаться на катоде как самостоятельно, так и совместно с атомами легирующего компонента. В то время как атомы *W* могут восстанавливаться только совместно с атомами основного металла.

В случае формирования аморфных пленок системы ПМ – *W* на подложку поступает существенно большее количество атомов вольфрама, по сравнению с поликристаллическими пленками, что создает новые условия зародышеобразования и роста. Данные отличия состоят в разных величинах энергий зародышеобразования, поверхностной диффузии и связи адатомов с подложкой. В первую очередь, на наш взгляд, должна изменяться энергия связи адатомов с подложкой и энергия поверхностной диффузии. Согласно модели Уонга и Хафнера [51], ближний порядок аморфных сплавов системы ПМ–ПМ основывается на случайной упаковке взаимопроникающих многогранников со сложной структурой, соответствующей кристаллическим соединениям (фазам Франка-Каспера, Лавеса и др.). Данные многогранники представляют собой образования, состоящие из нескольких десятков атомов с определенным типом ближнего порядка. Ранее отмечалось, что средние межатомные расстояния между разносортными атомами металлов в аморфных сплавах ПМ – ПМ меньше, чем суммы их атомных радиусов. Этот результат говорит о том, что силы атомного взаимодействия в аморфных сплавах системы ПМ – ПМ носят иной характер, по сравнению с кристаллическими материалами, наряду с металлическим типом связи имеет место ковалентный тип связи. В аморфных сплавах за счет большей массы атомов *W* и наличия ковалентного типа связи, величина энергии связи атомов с подложкой в образовавшихся скоплениях докритического и критического размеров должна увеличиваться, по сравнению с поликристаллическими пленками *Ni*–*W*.

Известно также [103], что диффузионная подвижность атомов *W* значительно ниже, чем подвижность атомов *Ni* (для кристаллического состояния U_a^{Ni} = 2,9эВ/ат; U_a^{Co} = 2,91эВ/ат; U_a^{W}= 6,17эВ/ат). Вместе с тем, способность к миграции последних в аморфном состоянии выше, чем в кристаллическом (для аморфного состояния U_a^{Ni} = 0,7-0,8эВ/ат; U_a^{Co} = 1,2эВ/ат [95]). Основываясь на вышесказанном и предполагая, что атомы *W* играют роль малоподвижных цен-

тров в атомных скоплениях, а кинетика зародышеобразования определяется в основном поверхностной диффузией атомов *Ni* можно заключить, что формирование зародышей аморфной фазы происходит путем образования сложноупакованных структур, состоящих из нескольких десятков атомов. При этом, поскольку основную роль в процессах поверхностной диффузии играют атомы *Ni*, то энергия активации поверхностной диффузии в аморфных сплавах *Ni–W* должна быть ниже, чем в кристаллических. Напомним также (табл.1.2), что осаждение аморфных пленок системы ПМ – *W* происходит при более высоких значениях перенапряжений и плотностей катодного тока, чем поликристаллических пленок, что, в свою очередь, обуславливает снижение величин критического радиуса и энергии образования зародышей аморфной фазы. Основываясь на данных предположениях и учитывая выражения 1.1 и 1.2 можно сделать вывод, что в аморфных пленках сплавов *Ni–W* с ростом концентрации тугоплавкого элемента скорость зародышеобразования увеличивается.

В дальнейшем процессе формирования аморфных пленок превалирующую роль начинают играть стадии роста и срастания островков, образования каналов между ними. При этом механизме соприкасающиеся друг с другом островки механически объединяются в конгломерат без полного слияния, внутри его остаются пустоты и разуплотнения. Такой механизм срастания пленок приводит к образованию сетчатых структур, пронизанных каналами, границами между зернами (рис.1.16 б). Заполнение каналов и пустот происходит путем образования в них новых зародышей или путем присоединения новых атомов, поступающих на поверхность подложки из электролита. Микроструктура образующихся пленок в значительной степени определяется соотношением скоростей стадии зародышеобразования и стадии роста пленок. При высоких скоростях зародышеобразования формируются высокооднородные мелкодисперсные аморфные структуры (рис.1.16 в,г). При низких скоростях зародышеобразования более значительную роль начинают играть процессы роста островков, в результате чего формирующие пленки имеют крупнозернистую, неоднородную микроструктуру (рис.1.16 б).

Сильная зависимость микроструктуры пленок от состава наблюдается также при введении кобальта в аморфный сплав *Ni–W* и дальнейшем замещении *Ni* на *Co* (рис.1.17). С ростом концентрации атомов *Co* в пленках системы ПМ – *W* совершенствуется сеточная структура, увеличиваются флуктуации плотности вещества, каналы сетки (области пониженной плотности вещества) приобретают все более отчетливый и ярко выраженный вид. Согласно данным поляризационных исследований электроосаждение аморфных сплавов на основе *Co* происходит при более низких величинах η, чем сплавов на основе *Ni*. Учитывая также более низкую миграционную способность атомов *Co* в аморфном состоянии, чем атомов *Ni* [95], можно заключить, что при осаждении пленок на основе кобальта снижается скорость зародышеобразования, затрудняются миграционные процессы на поверхности подложки и увеличиваются размеры зародышей аморфной фазы. Напомним также, что с увеличением размеров островков подвижность их

значительно уменьшается, возрастает роль эффекта экранирования. Совместное влияние этих факторов затрудняет процесс срастания отдельных островков, способствует развитию каналов сеточной структуры и повышению флуктуаций плотности вещества. Все это в целом и приводит к наблюдаемому укрупнению сеточной микроструктуры аморфных пленок на основе сплавов *Co-W*.

Глава 2. ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА СТРУКТУРУ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ АМОРФНЫХ ПЛЕНОК

Аморфные металлические сплавы являются метастабильными системами, поэтому с течением времени они переходят в более равновесное кристаллическое состояние. При этом переходе структурные изменения происходит как без нарушения аморфного состояния, так и в процессе кристаллизации. Исследования процессов локального атомного упорядочения в аморфных сплавах, изменения их микроструктуры на наноструктурном и субмикронном пространственных уровнях, механизмов образования и роста зародышей новой фазы в твердом конденсированном состоянии, представляют огромный научный интерес. С другой стороны вопросы, связанные с изучением структуры и свойств аморфных материалов в пределах устойчивости неупорядоченного состояния, определения уровня температурно-временной стабильности, механизмов распада аморфного состояния имеют большую практическую значимость. В процессе кристаллизации АМС образуются аморфно-кристаллические, нанокристаллические и поликристаллические структуры, которые обладают существенно отличными от традиционных материалов физическими свойствами. В связи с этим в настоящее время направление физического материаловедения, связанное с получением частично, либо полностью закристаллизованных сплавов, обладающих многообразными структурами, рассматривается как новое, весьма перспективное направление синтеза сложных гетерофазных материалов.

Активация процессов структурной релаксации и кристаллизации АМС может происходить под влиянием различного вида внешних воздействий – температуры, давления, облучения. В связи с этим в настоящей главе изложены результаты исследования воздействий температуры, γ-квантов и ионов высоких энергий на структуру и фазовое строение аморфных пленок на основе сплавов металлов группы железа.

2.1. Влияние термической обработки на структуру и фазовый состав аморфных пленок

2.1.1. Структурная релаксация аморфных пленок сплавов металлов группы железа с фосфором

Свежеприготовленные аморфные сплавы не находятся в состоянии с наименьшей свободной энергией и с течением времени, либо под воздействием внешних факторов переходят в более равновесное некристаллическое состояние (в области температур $T < T_{н.кр.}$, где $T_{н.кр.}$ - температура начала кристаллизации). Этот процесс называется структурной релаксацией (СР) и сопровождается изменениями в структуре ближнего порядка и многих физических свойств. В работе [104] выделены два типа изменений ближнего порядка в расположении атомов АМС, которые в общем случае могут носить характер композиционного и топо-

логического упорядочения. Под композиционным упорядочением понимается снижение флуктуаций в распределении атомов различного сорта друг относительно друга, которое происходит путем перегруппировки или переориентации только ближайших соседей атомов. Под топологическим упорядочением понимается снижение флуктуаций величин и направлений межатомных расстояний, а также флуктуаций числа атомов ближайшего окружения. Процесс топологического упорядочения сопровождается коллективным смещением атомов на расстояния порядка нескольких межатомных. Считается, что СР АМС состоит из обратимой локализованной составляющей на малых расстояниях (композиционный тип) и необратимой кооперативной составляющей на средних расстояниях (топологический тип). Обратимость изменений структуры АМС в процессе структурной релаксации определяется метастабильным равновесным состоянием и определенным типом упорядочения в ближнем порядке. Данные изменения могут быть использованы для достижения оптимальных и заданных физических свойств АМС. Необратимые изменения структуры АМС в процессе СР переводят систему в метастабильное, но более равновесное состояние, характеризующееся меньшим значением внутренней энергии.

В наших работах [69,82,105] начальные стадии кристаллизации фиксировались методами прямого наблюдения (дифракция электронов и рентгеновских лучей) и косвенными методами по изменениям структурночувствительных параметров (H_c; ρ). В области $T < T_{н.кр}$ методами прямого наблюдения не было обнаружено изменений в фазовом строении аморфных пленок сплавов металлов группы железа с фосфором [69,82,105]. Вместе с тем, согласно результатам ПЭМ, в процессе структурной релаксации происходят существенные изменения в микроструктуре аморфных пленок [82]. На рис.2.1 представлены ЭМ изображения химически осажденных пленок $Co_{45}Ni_{40}P_{15}$ различной толщины в исходном состоянии (а) и после отжига при $T = 180^0C$ (б). В пленках, подвергнутых изотермическому отжигу, обнаружены следующие изменения: увеличиваются размеры структурных неоднородностей, происходит образование дефектов в виде микропор. В более тонких образцах распределение микропор по поверхности пленки носит не случайный характер, а имеет вид вытянутых, кольцеобразных цепочек (рис.2.1б). Они возникают в местах стыков или пересечений каналов сеточной структуры. Форма дефектов неправильная — вытянутая в направлении каналов сетки, вокруг них образуется сферическая область менее плотного или более тонкого вещества. На образцах толщиной 800Å получена несколько иная картина – сквозные поры образуются только в отдельных местах пленки (рис.2.1в). С помощью метода фазового контраста показано [82,84], что микропоры не изменяют свой светлый вид при работе ПЭМ в различных режимах дефокусировки, т.е. они являются сквозными.

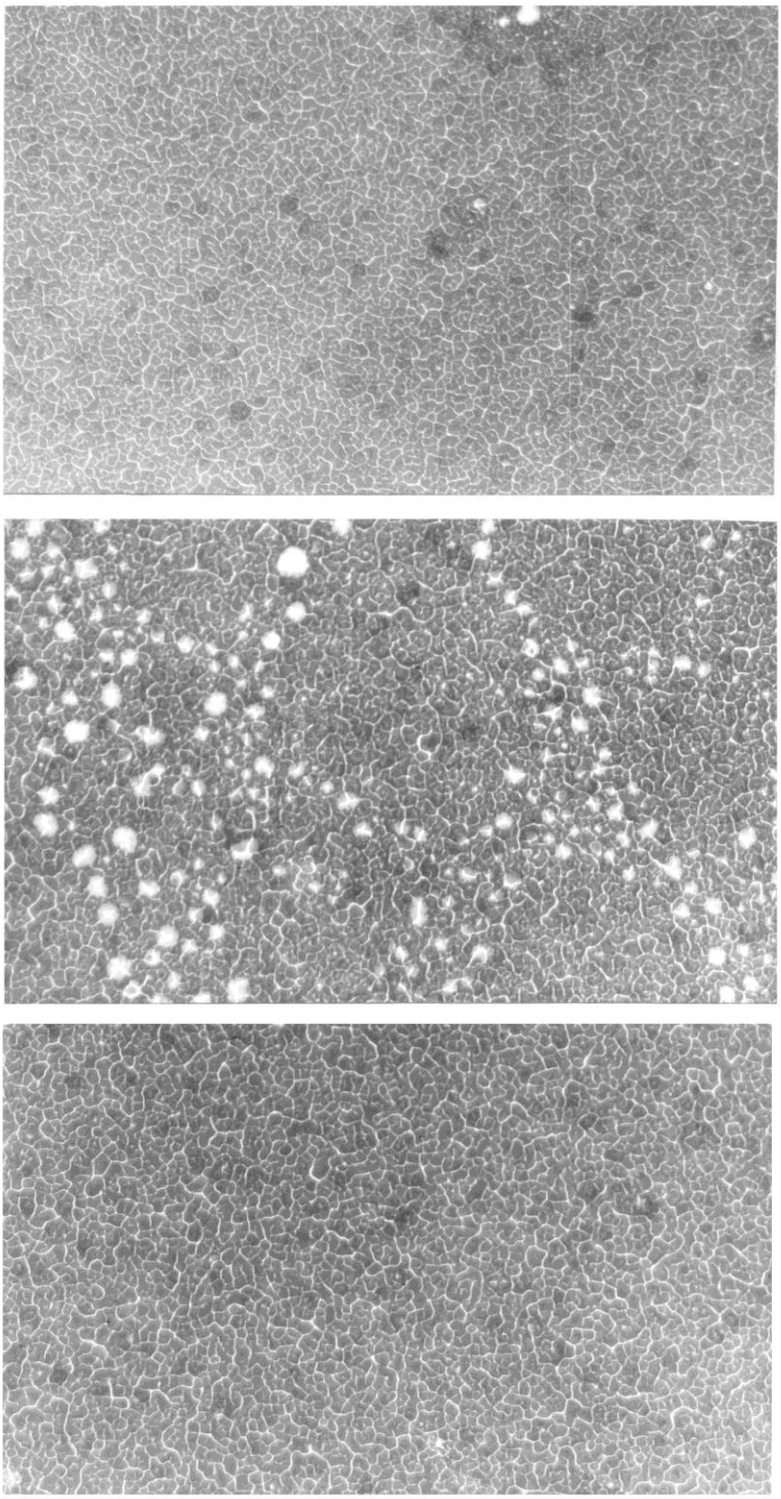


Рис.2.1 Электронномикроскопические изображения химически осажденных аморфных пленок $Co_{45}Ni_{40}P_{15}$ толщиной 400Å в исходном состоянии (а) и после отжига при 180^0С (б), а также пленок толщиной 800Å после отжига при 180^0С (в). Увеличение 60 000$^{\times}$

В более тонких пленках уплотнение вещества приводит к образованию кольцеобразных цепочек микропор (рис.2.1б). Необходимо отметить, что характер распределения этих дефектов имеет вид, подобный ЭМ изображениям, полученным с не сплошных пленок *Co–Ni–P* в исходном состоянии (рис.1.7). В связи с этим можно заключить, что в процессе структурной релаксации образование микропор происходит в наиболее тонких местах, где срастание островков завершается на последней стадии формирования пленки. В образцах толщиной 800Å данное уменьшение плотности вещества, по-видимому, недостаточно для образования сквозных микропор, вместе с тем, отчетливо наблюдается расширение областей пониженной плотности вещества (рис.2.1в).Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что под действием отжига в области температур $T < T_{н.кр}$ происходит существенное перераспределение вещества, приводящее к изменениям в сеточной микроструктуре на субмикронном уровне. При этом данные явления связаны с прохождением процесса структурной релаксации, который сопровождается композиционным и топологическим упорядочением атомов, коалесценцией мелких фракций структурных неоднородностей и повышением плотности вещества.

2.1.2. Кристаллизация аморфных пленок сплавов металлов группы железа с фосфором

Вследствие термодинамической неравновесности аморфного состояния при повышенных температурах в области $T \geq T_{н.кр}$ в сплавах системы ПМ – М активизируются кристаллизационные процессы. Исследование этих процессов имеет важное значение, как с научной, так и с прикладной точки зрения. Как известно, кристаллизация АМС сопровождается денсификацией вещества [106], что приводит к снижению удельного объема вещества на ~ 1% и энтальпии, существенному изменению практически всех физических свойств. Она осуществляется посредством процесса зарождения и роста аналогично тому, как это происходит в жидкостях ниже температуры плавления. Таким образом, АМС открыли уникальную возможность изучения механизмов зарождения и роста кристаллов в изотропной твердой среде. Практическая значимость исследований процессов кристаллизации состоит в том, что они позволяют определять границы устойчивости аморфного состояния, обнаруживать и изучать строение и свойства частично или полностью закристаллизовавшихся сплавов, которые могут обладать уникальными свойствами (магнитными [107], механическими [108], сверхпластичными [109] и др.) и которые достаточно сложно или практически невозможно получить другими способами.

Согласно существующей в настоящее время классификации переход метастабильной аморфной фазы в кристаллическую может происходить с помощью одной из следующих реакций [110]:

1. Полиморфная кристаллизация, при которой аморфный сплав без всякого изменения концентраций переходит в перенасыщенный, метастабильный

сплав или стабильное кристаллическое соединение. Такая реакция может протекать только в области концентраций, соответствующих чистым элементам или соединениям.

2. Преимущественная (первичная) кристаллизация одной из фаз, в результате которой происходит выделение одного какого-либо компонента, в то время как аморфная фаза обогащается вторым компонентом. Данная реакция является первоначальной стадией кристаллизации многих АМС. При более высокой температуре и достижении равновесия между аморфной матрицей и выделившимся компонентом, аморфная матрица может испытать превращение, обусловленное другим механизмом.

3. Эвтектическая кристаллизация – то есть одновременное выделение двух фаз. Такая реакция характеризуется наибольшей движущей силой и может происходить между двумя фазами во всей области концентраций. По обе стороны фронта кристаллизации концентрация компонентов одинакова, однако, на фронте реакции два компонента разделяются на две фазы, поэтому такая реакция обычно продолжается более длительное время, чем полиморфная.

Рассмотрим результаты, полученные нами и рядом авторов при изучении процессов кристаллизации аморфных электролитически осажденных сплавов на основе металлов группы железа.

<u>Система *Co–P*.</u> В аморфных пленках сплавов металлов группы железа с фосфором величина $T_{н.кр}$ и переход в равновесное кристаллическое состояние в значительной степени зависят от химического состава образцов. В пленках двойных сплавов *Co–P* с ростом концентрации атомов металлоида от 12 до 20ат.% $T_{н.кр}$ изменяется от 220 до 240^{0}С [69]. Подобная зависимость $T_{н.кр}$ от состава согласуется с результатами работ авторов [111,112] и объясняется близостью состава $Co_{80}P_{20}$ к эвтектическому. Последовательность фазовых превращений при переходе из аморфного в кристаллическое состояние имеет следующий вид:

$$\text{А} \rightarrow \text{А} + \text{ГЦК-неравн.} \rightarrow \text{ГПУ} + Co_2P \rightarrow \text{ГЦК} + Co_2P \qquad (2.1)$$

Поскольку этот сплав довольно широко изучен, не будем подробно останавливаться на этом материале, только сопоставим полученные результаты. Авторами работ [111,113,114] на первой стадии кристаллизации не обнаружено фазового превращения А → ГЦК-неравн.. Этот результат, по-видимому, связан с трудностями в определении пересыщенного твердого раствора на основе ГЦК – *Co*, так как первая стадия перехода осуществляется в довольно узком температурно-временном интервале путем полиморфной реакции кристаллизации. Однако, результаты авторов [115], полученные с помощью резонансных методов исследования структурных превращений непосредственно в процессе отжига, свидетельствуют о существовании этой стадии перехода.

В работах [113,116] сообщается, что образование соединения Co_2P происходит на последней стадии кристаллизации одновременно с полиморфным пре-

вращением ГПУ → ГЦК типа. Полученные нами результаты совпадают с данными работ авторов [111,114], согласно которым образование фосфида Co_2P и твердого раствора на основе ГПУ структуры осуществляется одновременно путем эвтектической реакции кристаллизации (вторая стадия 2.1).

При изучении процесса кристаллизации аморфных пленок *Co–P*, полученных в ультразвуковом (УЗ) поле, нами были обнаружены некоторые отличия в ходе структурных превращений по сравнению с образцами, осажденными в обычных условиях [69]. Последовательность фазовых превращений для пленок, осажденных в УЗ поле, имеет вид, аналогичный (2.1). Однако, количество фосфидов, образующихся на второй стадии, в этих пленках значительно выше. Эти результаты связаны с более равномерным распределением фосфора по объему сплава [117] и облегчением, вследствие этого, миграционных процессов, определяющих энергию активации кристаллизации фазы Co_2P.

Системы *Co–Ni–P, Ni–P*. В аморфных пленках $[Co_{100-X}Ni_X]_{100-Y}P_Y$, где x = 30-50ат.% и y = 8-22ат.%, с помощью методов дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и рентгеноструктурного анализа (РСА) было показано [81], что с ростом концентрации фосфора от 9 до 22 ат.% $T_{н.кр}$ увеличивается от 220 до 240^0С. В пленках *Co–Ni–P*, содержащих 16ат.% *P*, начальная кристаллическая фаза представляла собой пересыщенный твердый раствор на основе ГЦК структуры (β-фаза). На рентгенограмме ей соответствовал рефлекс от плоскости (200) в области $2\Omega = 60^0$ (рис.2.2 в). После изотермического отжига при 240^0С наряду с неравновесной β-фазой появляются слабые линии (100) и (101) ГПУ-*Co* (α-фаза) и фосфида никеля Ni_7P_3 (310), (321) (рис. 2.2 в). При повышении температуры отжига до 260^0С (рис. 2.2 г) происходит дальнейшее расщепление размытых дифракционных максимумов, что свидетельствует о постепенности перехода и о сосуществовании в пленках аморфной и кристаллической фаз в довольно широком температурном интервале. Вместе с тем, наиболее интенсивная после отжига при 240^0С линия (200) β-фазы исчезает, что объясняется превращением $\beta \rightarrow \alpha$ типа. Переход из аморфного в кристаллическое состояние завершается после отжига в интервале температур 300-350^0С. Образовавшаяся кристаллическая фаза неоднородна и представляет собой смесь твердого раствора на основе ГПУ решетки и фосфида никеля Ni_7P_3. При этом отжиг в интервале температур 260-350^0С не приводил к заметным изменениям в соотношении интенсивностей линий этих фаз (табл. 2.1), что свидетельствует об эвтектическом характере реакции кристаллизации и равной скорости образования обеих фаз.

Переход в равновесное кристаллическое состояние сплавов *Co–Ni–P* завершается при температурах отжига 350-450^0С, согласно схеме: ГПУ + Ni_7P_3 → ГЦК + Ni_2P. Устойчивость ГПУ и Ni_7P_3 фаз и температурно-временной интервал этого перехода существенно зависят от концентрации атомов металлоида. Так, в пленках, содержащих 9,5ат.% *P*, превращение почти полностью завершается при 420^0С, в то время как для образцов с 22ат.% *P* рефлексы ГПУ фазы и фосфида Ni_7P_3 наблюдались после отжига при 500^0С (табл. 2.1). Термическая обработка

при температуре 950^0С не приводила к изменению фазового строения пленок сплавов *Co–Ni–P*. Таким образом, можно заключить, что равновесной для этих сплавов является гетерогенная структура, состоящая из твердого раствора на основе ГЦК решетки с параметром **a** = 3,531±0,0005Å и фосфида Ni_2P.

Результаты, полученные с помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии (рис.2.3), подтверждают наличие фазовых превращений в интервалах температур, установленных методами рентгенофазового анализа. Таким образом, переход из аморфного в кристаллическое состояние пленок сплавов *Co–Ni–P*, содержащих 30-50ат.% *Ni*, 9-22ат.% *P*, остальное ─ *Co*, имеет сложный многостадийный характер и осуществляется по схеме:

$$\text{А} \rightarrow \text{А} + \text{ГЦК-неравн.} \rightarrow \text{ГПУ} + Ni_7P_3 \rightarrow \text{ГЦК} + Ni_2P \qquad (2.2)$$

Неравновесная ГЦК фаза, образующаяся на первом этапе кристаллизации (2.2), является промежуточной при переходе в твердый раствор на основе ГПУ структуры. Если увеличивается ее содержание на первой стадии перехода, то на втором этапе превращения относительное количество ГПУ фазы также растет. Существование неравновесной ГЦК структуры, по-видимому, связано с тем, что ближний порядок в аморфных сплавах *Co–Ni–P* обладает симметрией ГЦК типа. В связи с этим переход из А → ГЦК неравновесную фазу осуществляется путем полиморфной реакции кристаллизации без изменения композиционного порядка и значительных диффузионных перегруппировок атомов.

Вторая стадия превращения (2.2) осуществляется путем эвтектической реакции кристаллизации за счет диффузионного перераспределения атомов ПМ и М по кристаллическим фазам разного состава. Как видно из данных, приведенных в табл.2.1 и на рис. 2.3, концентрация фосфора в пленках *Co–Ni–P* оказывает существенное влияние на ход фазовых превращений: с ростом содержания атомов М растет количество ГПУ фазы и фосфидов никеля, переход в равновесное кристаллическое состояние (третья стадия 2.2) сдвигается в область более высоких температур. Эти результаты несколько отличаются от данных, полученных при изучении аморфных сплавов *Co–P*, при кристаллизации которых образуются твердые растворы на основе ГПУ и ГЦК решеток кобальта, а также фосфид Co_2P. В пленках *Co–Ni–P* на второй и третьей стадиях наряду с ГПУ и ГЦК фазами образуются фосфиды никеля Ni_7P_3 и Ni_2P, что связано с более низкими значениями теплоты образования фосфидов никеля по сравнению с фосфидом Co_2P [116]. Образование интерметаллических соединений фосфора только с никелем способствует обогащению металлических фаз кобальтом. Действительно, поскольку в соответствии с фазовой диаграммой состояний электролитически осажденных сплавов *Co–Ni* [85] при содержании *Co* более 70-72ат.% равновесной является ГПУ структура, то с увеличение концентрации металлоида все большее число атомов *Ni* идет на образование интерметаллического соединения и металлическая фаза обогащается атомами *Co*. Результатом этого является наблюдаемая на второй стадии перехода (2.2) стабилизация ГПУ структуры.

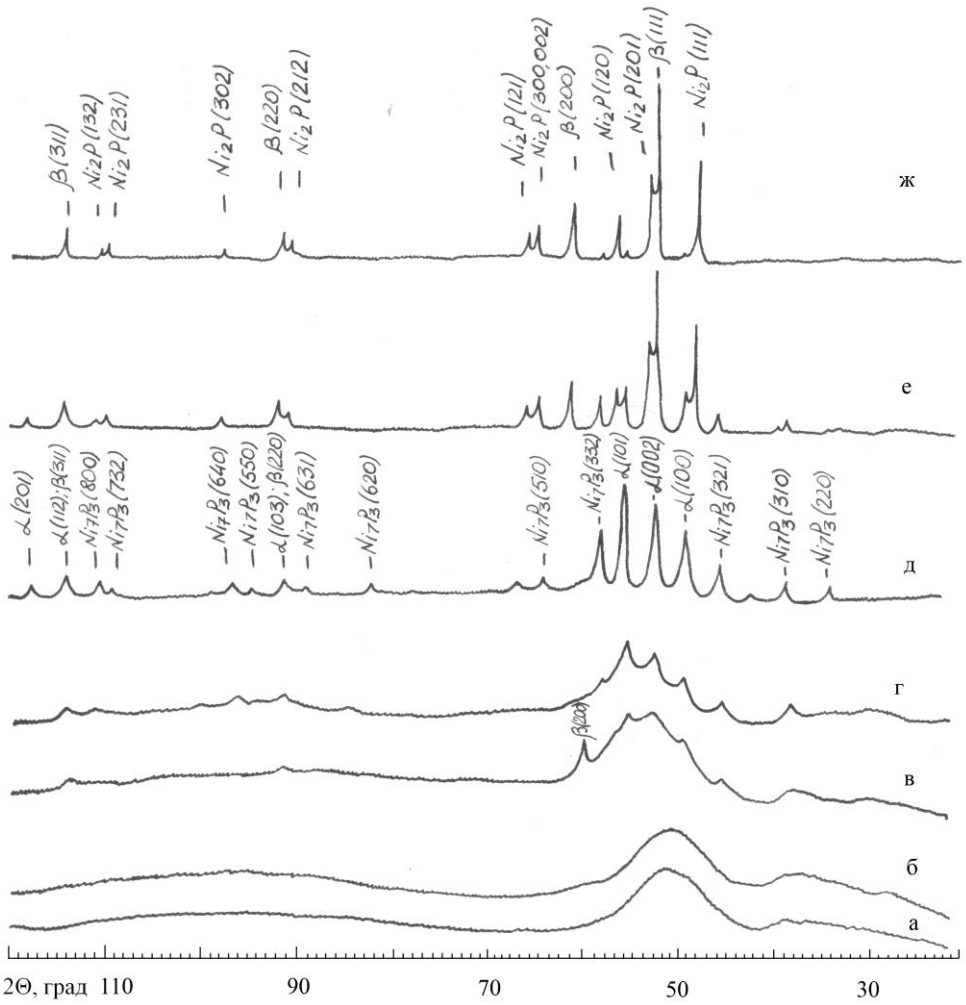


Рис.2.2 Рентгенограммы пленки $Co_{44}Ni_{40}P_{16}$, снятые при комнатной температуре (а) и после отжигов при 220 (б); 240 (в); 260 (г); 350 (д), 420 (е) и 500 (ж) ^{0}С.

Таким образом, в отличие от двойных сплавов *Co–P*, у которых с ростом концентрации атомов М температура ГПУ → ГЦК превращения снижается [112], в сплавах *Co–Ni–P* при подобном изменении содержания фосфора относительное количество образующейся ГПУ фазы увеличивается и температурная область ее существования расширяется.

Как известно [85], для равновесного твердого раствора на основе ГПУ решетки кобальта фазовый переход $\alpha \rightarrow \beta$ является обратимым при T = 400-420^{0}С. При кристаллизации аморфных сплавов *Co–P* и *Co–Ni–P* этот переход осуществляется приблизительно в том же температурном интервале, но необратимо. Причиной этого может являться более высокая растворимость атомов фосфора в β -фазе, чем в α -фазе [118].

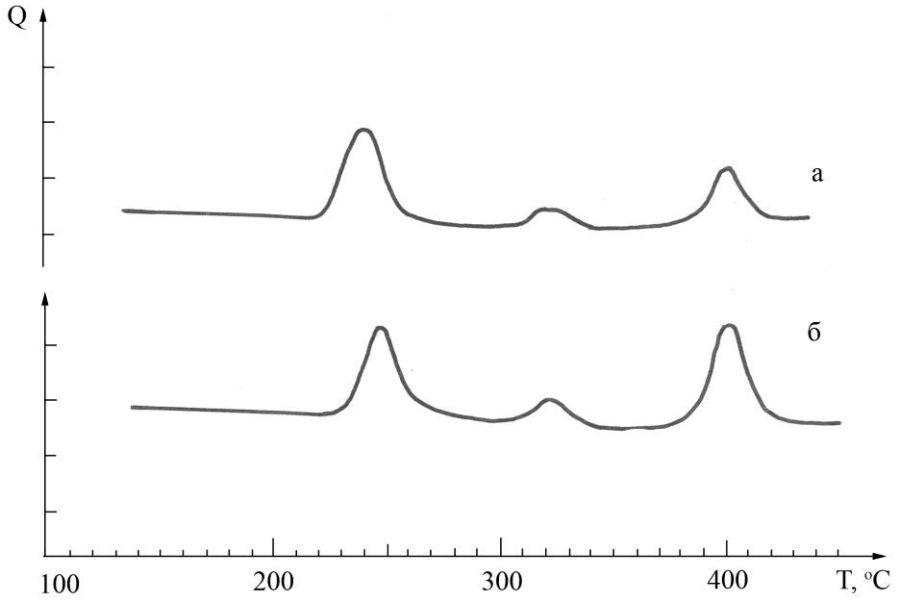


Рис.2.3 ДСК кривые аморфных пленок сплавов *Co–Ni–P*, содержащих 9,5 (а) и 16 (б) ат.% фосфора.

Таблица 2.1

Зависимость фазового состава пленок *Co–Ni–P*, содержащих 30-50ат.% никеля, 9-22ат.% фосфора, остальное – кобальт, от температуры отжига

P ат.%	240^0C		260^0C					350^0C			
	А	ГЦК	А	ГПУ		Ni_7P_3		ГПУ		Ni_7P_3	
	-	(200)	-	(100)	(101)	(321)	(332)	(100)	(101)	(321)	(332)
22	100	80	90	72	100	25	80	72	100	20	75
16	100	65	85	70	100	25	65	65	100	20	65
12	100	25	100	65	90	20	75	65	90	25	75
9,5	100	10	100	50	90	12	75	50	85	12	65

Продолжение таблицы 2.1

420^0C								500^0C							
ГПУ		Ni_7P_3		ГЦК		Ni_2P		ГПУ		Ni_7P_3			ГЦК		Ni_2P
(100)	(101)	(321)	(332)	(111)	(200)	(111)	(120)	(100)	(101)	(321)	(332)	(111)	(200)	(111)	(120)
40	80	15	35	100	15	-	-	35	65	10	30	100	20	10	4
25	30	10	25	100	30	20	10	6	8	-	-	100	35	35	13
11	15	8	15	100	22	18	14	8	10	-	-	100	40	35	15
4	6	2	3	100	27	25	10	-	-	-	-	100	32	25	8

Примечание: интенсивность самой яркой линии принята за 100

Значительное влияние на ход кристаллизации аморфных пленок *Co–Ni–P* оказывает и концентрация атомов ПМ. В сплавах, содержащих менее 30ат.% *Ni*, значения $T_{н.кр}$ совпадают с полученными для пленок *Co–P*. Однако, в отличие от последовательности структурных превращений (2.2), на второй и третьей стадиях возможно образование фосфида Co_2P. При этом необходимо учитывать, что выделение фазы Ni_7P_3 происходит при более низкой температуре (на 30-40^{0}С), чем фазы Co_2P. Поэтому фосфор, содержащийся в сплаве *Co–Ni–P*, в первую очередь расходуется на образование соединения Ni_7P_3. Если количество никеля в пленках недостаточно для связывания всего фосфора, то оставшаяся его часть идет на образование фосфида Co_2P. Исходя из этих представлений и на основании данных о стехиометрическом составе соединения Ni_7P_3, можно определить тип и количество интерметаллических соединений, образующихся в процессе кристаллизации аморфных сплавов *Co–Ni–P*. Так, например, в сплавах $[Co_{100-X}Ni_X]_{100-Y}P_Y$ при $x \geq 3/7y$ кристаллизация осуществляется по схеме (2.2). Если $x < 3/7y$, то фазовые превращения осуществляются согласно:

$$А \rightarrow А + ГЦК\text{-неравн.} \rightarrow ГПУ + Ni_7P_3 + Co_2P \rightarrow ГЦК + Ni_2P + Co_2P \quad (2.3)$$

В сплавах *Co–Ni–P*, содержащих более 50ат.% *Ni*, наблюдалась следующая последовательность фазовых превращений:

$$А \rightarrow А + ГЦК\text{-неравн.} \rightarrow ГПУ + Ni_3P \rightarrow ГЦК + Ni_3P \quad (2.4)$$

В пленках *Co–Ni–P*, содержащих ≥ 70-75ат.% *Ni*, при переходе в равновесное кристаллическое состояние не наблюдались неравновесная ГЦК и ГПУ фазы. Это связано с тем, что согласно диаграмме состояний [119], при данных концентрациях ПМ состав двойных сплавов *Co–Ni* соответствует твердому раствору на основе ГЦК структуры. Переход этих сплавов в равновесное кристаллическое состояние, а также двойных сплавов *Ni–P*, осуществлялся по схеме:

$$А \rightarrow А + ГЦК \rightarrow ГЦК + Ni_3P \quad (2.5)$$

При этом, с ростом концентрации фосфора в этих пленках количество образующейся в процессе кристаллизации ГЦК фазы уменьшалось, а фосфидов никеля ─ увеличивалось.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что в процессе кристаллизации аморфных сплавов *Co–P*, *Co–Ni–P* и *Ni–P* в зависимости от концентрации атомов ПМ могут наблюдаться различные последовательности фазовых превращений (2.1-2.5). В месте с тем, существенной зависимости $T_{н.кр}$ от концентрации атомов ПМ не обнаружено, более сильное влияние на величину $T_{н.кр}$ оказывает содержание атомов М. Необходимо отметить, что все этапы кристаллизации (за исключением перехода А → ГЦК-неравн.) осуществляются постепенно в довольно широких температурно-временных интервалах. Представ-

ленные на схемах (2.1-2.5) гетерофазные системы являются наиболее характерными для указанных составов. Вместе с тем, при варьировании составов и режимов ТО могут образовываться более сложные, многофазные системы, например, А + ГПУ + Ni_7P_3; ГПУ + Ni_7P_3 + ГЦК + Ni_2P; ГПУ + ГЦК + Ni_3P и т.д. Возможность целенаправленного синтеза многофазных систем, обладающих специфическими свойствами, несомненно, представляет значительный научный и прикладной интерес.

Система *Co–Fe–P*. Влияние изотермического отжига на фазовое строение аморфных сплавов *Co–Fe–P* изучено на электролитически осажденных пленках, содержащих от 2 до 88ат.% *Fe*, 12-33ат.% *P*, остальное ─ кобальт [75,105].

В аморфных пленках *Co–Fe–P* с низкой концентрацией железа 2-10ат.% рефлексы первой кристаллической фазы, соответствующей интерметаллическому соединению Co_2P, появляются после отжига при T = 250-270^{0}С (рис.2.4, табл.2.2). При этом в пленках, содержащих 12,6; 14,4ат.% *P*, линии, соответствующие отражениям от плоскостей (211, 021); (002) Co_2P появляются после отжига при 270^{0}С, а в пленках, содержащих более 20ат.% *P*, ─ после отжига при 250^{0}С. Таким образом, в отличие от сплавов *Co–P*, *Co–Ni–P*, термическая стабильность аморфных пленок *Co–Fe–P* понижается с ростом концентрации атомов М. Влияние химического состава и температуры отжига на ход кристаллизации наглядно иллюстрируется данными табл. 2.2, в которой приведены интенсивности основных линий, соответствующих образовавшимся в процессе перехода кристаллическим фазам. Интенсивность рефлекса аморфной фазы оценивалась по величине дифракционного максимума в области углов 2Ω = 50-55^0.

Как видно из рис. 2.4 и табл. 2.2, отжиг при 350^{0}С приводит к дальнейшему расщеплению размытых дифракционных максимумов, увеличению относительного количества фазы Co_2P. Выделение фазы металла отчетливо наблюдается только в образцах, содержащих 12,4ат.% *P*, при этом на рентгенограммах фиксируются линии (111), (200), соответствующие ГЦК структуре. В сплавах с содержанием фосфора более 14ат.% выделить эти линии на фоне гало довольно сложно. Однако, судя по изменениям гало и на основании результатов ДСК исследований можно считать, что происходит образование β-фазы (в таблице подобная ситуация обозначена символом «Г»). В пленках, содержащих более 30ат.% *P*, распад аморфной структуры завершается после отжига при 350^{0}С, при этом все рефлексы на рентгенограммах соответствуют соединению Co_2P. После отжига при 500^{0}С в этих сплавах, кроме того, образуется фосфид *CoP*. Переход в равновесное кристаллическое состояние пленок сплавов *Co–Fe–P*, содержащих менее 30ат.% *P*, завершается после отжига при 500^{0}С (рис.2.4г). Дальнейшее повышение температуры до 950^{0}С не приводило к изменению их фазового строения, и структура представляла собой гетерогенную систему, состоящую из твердого раствора на основе ГЦК решетки кобальта с параметром a = 3,553Å и фосфида Co_2P. Наличие фазовых превращений, установленных методом РСА, подтверждают также данные, полученные с помощью ДСК исследований (рис.2.5).

Таблица 2.2

Фазовое строение пленок сплавов *Co–Fe–P* в зависимости от концентрации фосфора и температуры отжига

P ат. %	270^{0}C					350^{0}C				420^{0}C				500^{0}C			
	А	Co_2P		ГЦК		Co_2P		ГЦК		Co_2P		ГЦК		Co_2P		ГЦК	
	'	(211)	(002)	(111)	(200)	(211)	(002)	(111)	(200)	(211)	(002)	(111)	(200)	(211)	(002)	(111)	(200)
12,6	100	41	-	-	-	83	18	100	Г	64	26	100	28	31	12	100	36
14,4	95	100	45	-	-	100	77	Г	-	100	64	Г	-	74	78	100	39
18,1	43	100	77	-	-	100	79	Г	-	100	86	Г	Г	100	80	95	30

Примечание: интенсивность самой яркой линии принята за 100

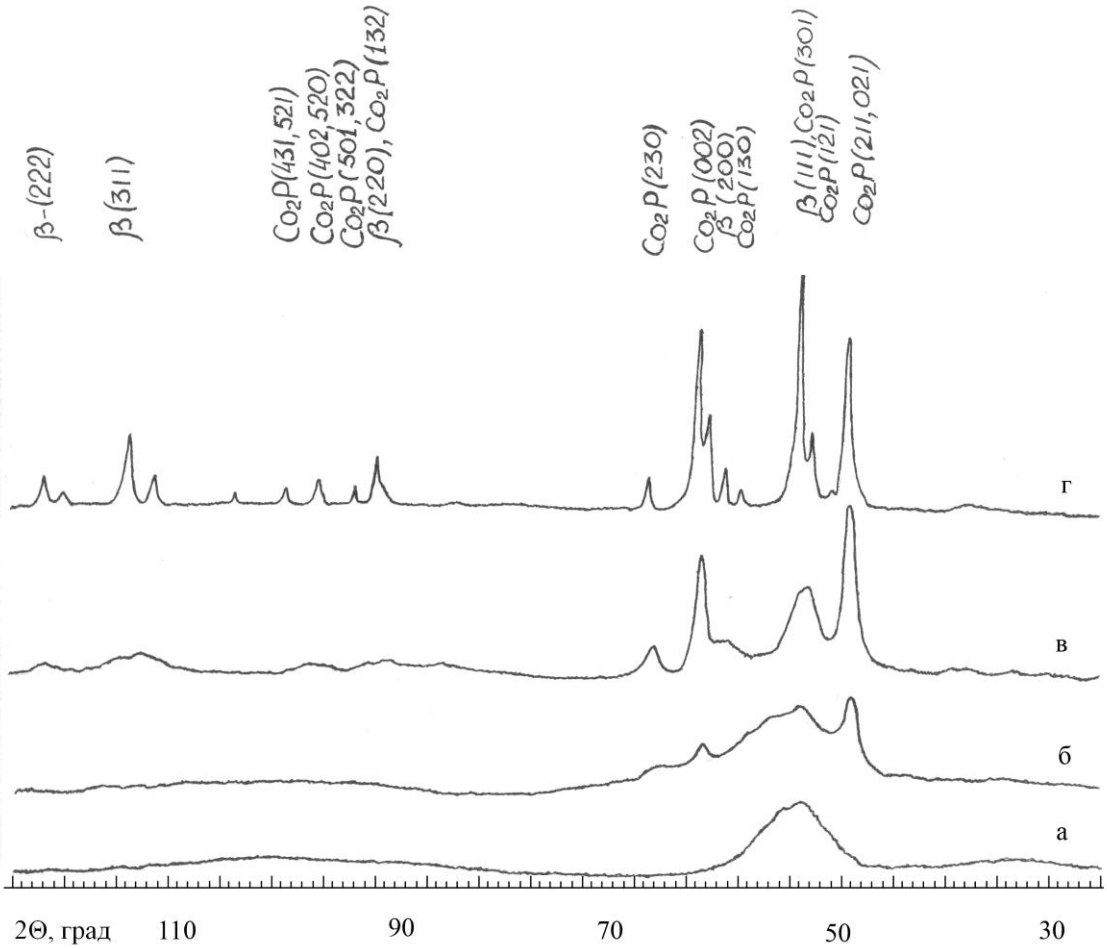


Рис.2.4 Рентгенограммы пленки сплавов *Co–Fe–P*, содержащей 14,4ат.% *P*, снятые при комнатной температуре (а) и после отжигов 270 (б), 420 (в) и 500 (г) ^{0}C.

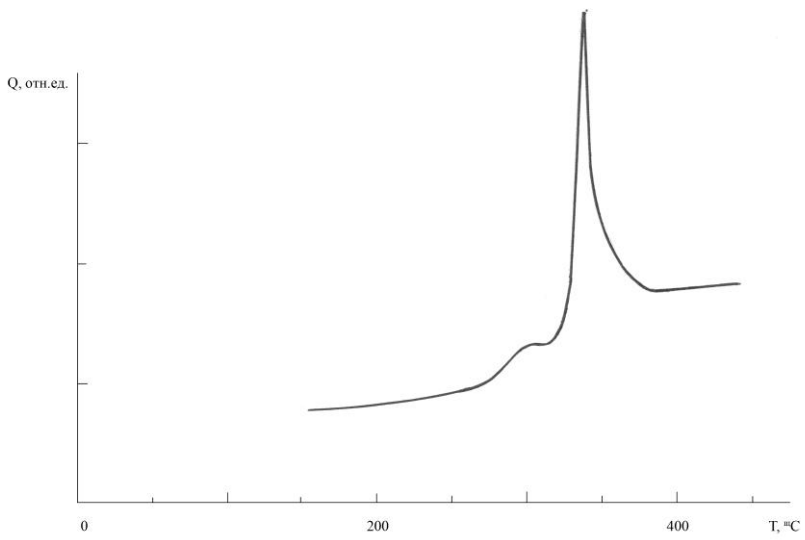


Рис.2.5 ДСК кривая, полученная для сплава *Co–Fe–P*, содержащего 14,4ат.% *P*.

Расхождения в величинах $T_{н.кр}$, полученных при определении с помощью методов ДСК и рентгеноструктурного анализов, связаны с различными режимами термической обработки. В первом случае использовался нагрев с постоянной скоростью 30 град/мин, во втором ─ продолжительный изотермический отжиг.

На основании данных, полученных при изучении влияния отжига на структуру аморфных пленок *Co–Fe–P*, содержащих 2-10ат.% *Fe*, 12-33ат.% *P* и остальное ─ кобальт, можно выделить два типа сплавов, различающихся последовательностью и типом структур, образующихся в процессе кристаллизации. Переход в равновесное кристаллическое состояние пленок, содержащих менее 30ат.% *P*, имеет двухстадийный характер и осуществляется по схеме:

$$\text{А} \rightarrow \text{А} + Co_2P \rightarrow \text{ГЦК} + Co_2P \qquad (2.6)$$

В пленках, содержащих более 30ат.% *P*, наблюдается следующее фазовое превращение:

$$\text{А} \rightarrow Co_2P \qquad (2.7)$$

При кристаллизации сплавов *Co–Fe–P* по схеме (2.6) на первом этапе перехода путем преимущественной реакции кристаллизации происходит образование интерметаллического соединения Co_2P. В ходе данной реакции аморфная фаза обогащается атомами ПМ и на некотором этапе достигается метастабильное равновесие в системе А + Co_2P. При дальнейшем повышении температуры путем эвтектической реакции кристаллизации осуществляется вторая стадия превраще-

ния (2.6). Можно предположить, что кинетика первой стадии определяется энергией активации диффузии атомов М. Тогда с ростом концентрации фосфора снижаются диффузионные затруднения и выделения фазы Co_2P происходит при более низких температурах. Такую точку зрения подтверждают экспериментальные результаты, согласно которым с увеличением содержания фосфора в пленках *Co–Fe–P* растет количество фосфидов, образующихся на первой стадии, и снижается $T_{н.кр}$. Указанная зависимость $T_{н.кр}$ от содержания металлоида противоположна полученным ранее зависимостям $T_{н.кр} = f(\%\ P)$ для сплавов *Co–P, Co–Ni–P*. Это обуславливается различными типами реакций кристаллизации, протекающих в этих материалах на начальном этапе перехода. В случае пленок *Co–Fe–P* на первом этапе превращения происходит преимущественное выделение фазы Co_2P. Прохождение этой реакции облегчается с ростом концентрации атомов металлоида. В случае пленок сплавов *Co–P, Co–Ni–P* кристаллизация начинается путем образования структур на основе твердых растворов ПМ. Осуществление этого процесса, напротив, затрудняется с ростом концентрации атомов М. В пленках сплавов *Co–Fe–P* образование твердого раствора на основе ГЦК структуры происходит на втором этапе перехода. Температура начала и завершения этой стадии снижается с ростом содержания фосфора (табл.2.2). При кристаллизации аморфных сплавов *Co–Fe–P*, содержащих более 30ат.% *P*, образуется преимущественно фосфид Co_2P (4.7). В данном случае переход осуществляется путем реакции полиморфного типа, что обусловлено близостью состава исходного сплава к стехиометрическому составу соединения Co_2P.

С ростом концентрации железа в аморфных пленках сплавов *Co–Fe–P* и переходом к двойной системе *Fe–P* изменяются последовательности фазовых превращений в процессе кристаллизации. В пленках *Co–Fe–P*, содержащих менее 70ат.% *Co*, и пленках *Fe–P* при переходе в равновесное состояние вместо ГЦК фазы образуется твердый раствор на основе ОЦК решетки, что соответствует фазовой диаграмме состояний двойных электролитически осажденных сплавов *Co–Fe* [85]. Кроме того, наряду с ОЦК фазой образуются фосфиды кобальта и/или железа, количество которых зависит от соотношения между атомами *Co* и *Fe* в сплаве. При этом, в первую очередь фосфор участвует в образовании соединений с железом, поскольку величины теплоты образования для Fe_3P и Co_2P, соответственно, равны 13,1 и 23,45 ккал/г-атом [116].

В пленках *Co–Fe–P*, содержащих менее 20ат.% *P*, на первой стадии кристаллизации образуется твердый раствор на основе ОЦК решетки и с ростом концентрации металлоида от 10до 20ат.% $T_{н.кр}$ увеличивается от 250 до 280^{0}С. В пленках *Co–Fe–P*, содержащих более 20ат.% *P*, на первой стадии образуются интерметаллические соединения и с ростом концентрации металлоида от 20 до 33ат.% $T_{н.кр}$ уменьшается от 280 до 240^{0}С. Таким образом, переходы в равновесное кристаллическое состояние аморфных электролитически осажденных сплавов *Co–Fe–P* и *Fe–P* в основном описываются следующими схемами:

– для сплавов, содержащих 35-70ат.% *Co* и менее 20ат.% *P*,

$$А \rightarrow А + ОЦК \rightarrow ОЦК + Co_2P \quad (2.8)$$

– для сплавов, содержащих 20-30ат.% *Co* и менее 20ат.% *P*,

$$А \rightarrow А + ОЦК \rightarrow ОЦК + Co_2P + Fe_3P \quad (2.9)$$

– для сплавов, содержащих менее 20ат.% *Co* и менее 20ат.% *P*,

$$А \rightarrow А + ОЦК \rightarrow ОЦК + Fe_3P \quad (2.10)$$

– для сплавов, содержащих 35-70ат.% *Co* и более 20ат.% *P*,

$$А \rightarrow А + Co_2P \rightarrow ОЦК + Co_2P \quad (2.11)$$

– для сплавов, содержащих 20-30ат.% *Co* и более 20ат.% *P*,

$$А \rightarrow А + Co_2P + Fe_3P \rightarrow ОЦК + Co_2P + Fe_3P \quad (2.12)$$

– для сплавов, содержащих менее 20ат.% *Co* и более 20ат.% *P*,

$$А \rightarrow А + Fe_3P \rightarrow ОЦК + Fe_3P \quad (2.13)$$

Необходимо отметить, что в пленках сплавов *Co–Fe–P* и *Fe–P* с ростом концентрации атомов М до 25ат.% и выше количество образующейся ОЦК фазы либо очень мало, либо она полностью отсутствует. Это связано со стехиометрией состава интерметаллических соединений Fe_3P и Co_2P.

На основе описанных выше результатов построена фазовая диаграмма состояний электролитически осажденных АМС системы $[Co_{1-X}(Fe,Ni)_X]_{80}P_{20}$ в зависимости от химического состава и температуры (рис.2.6).

Как известно для быстрозакаленных АМС системы ПМ – М [1-3], введение второго элемента ПМ в ряде случаев позволяет значительно улучшить физико-технические свойства, повысить термическую стабильность сплавов. В связи с этим нами были изучены аморфные электролитически осажденные пленки на основе сплавов *Co–P* с добавками *Cr* и *Re*.

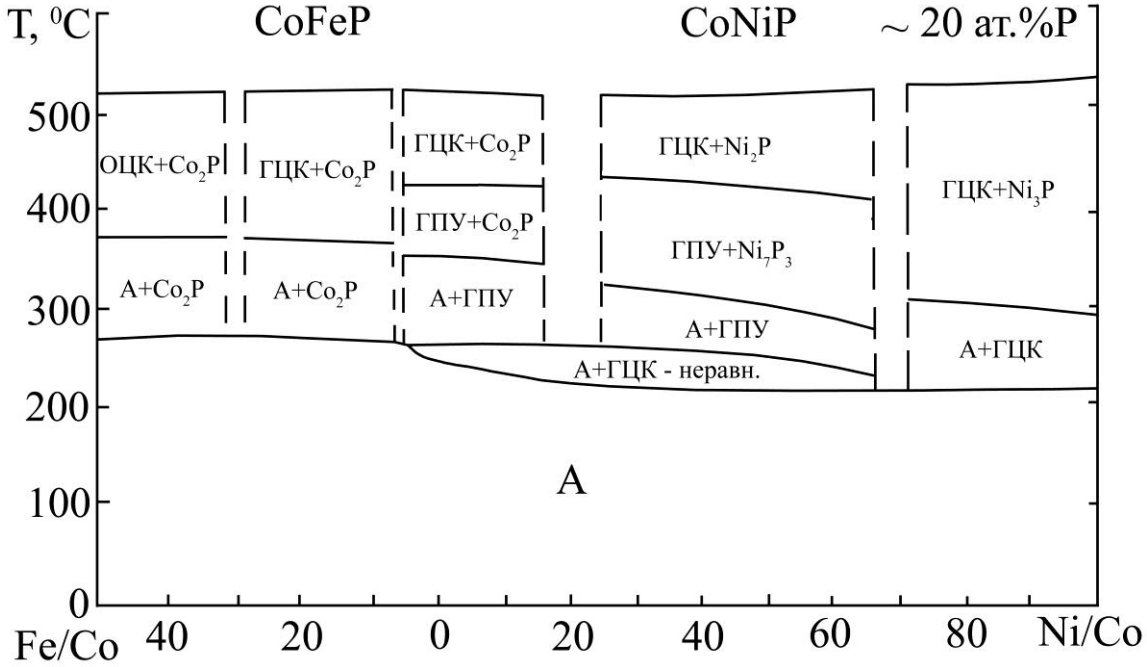


Рис.2.6 Фазовая диаграмма состояний аморфных сплавов $[Co_{1-X}(Fe,Ni)_X]_{80}P_{20}$ в зависимости от температуры

<u>Система *Co–P–Cr.*</u> Кристаллизация аморфных пленок сплавов *Co–P–Cr*, содержащих 12-25ат.% *P*, 1-3ат.% *Cr* и остальное ─ кобальт, начинается после отжига при температурах 270-300^{0}С. В работах [120,121] показано, что термическая стабильность зависит, как от концентрации атомов хрома, так и от концентрации атомов фосфора. Введение хрома в двойной аморфный сплав *Co–P* повышает его термическую стабильность на 50-60^{0}С. Вместе с тем, при изменении содержания фосфора от 12 до 22 ат.% происходит снижение $T_{н.кр}$ от 300 до 260^{0}С. Напомним, что в пленках сплавов *Co–P*, с ростом концентрации атомов металлоидов наблюдалась обратная зависимость $T_{н.кр} = f(\%P)$.

На начальной стадии процесса кристаллизации путем первичной реакции происходит образование интерметаллического соединения Co_2P (рис.2.7). Зарождение и рост кристаллов контролируется скоростью диффузии атомов и скоростью их перемещения через межфазную границу. Наиболее трудно активируемые процессы в АМС системы ПМ – М связаны с перегруппировкой атомов М [95], поэтому кинетика первой стадии кристаллизации сплавов *Co–P–Cr* в значительной степени определяется диффузионной подвижностью атомов М. С ростом концентрации атомов *P* в сплаве снижаются потенциальные барьеры для диффузии, и процесс выделения фазы Co_2P происходит при более низких температурах. На второй стадии процесса кристаллизации начинается выделение металлической фазы ─ твердого раствора на основе ГЦК решетки *Co* (рис.2.7). При этом с ростом концентрации фосфора выделение ГЦК фазы затрудняется и тем-

пература начала прохождения второй стадии перехода сдвигается в область более высоких температур. Наряду с выделением ГЦК-фазы в области температур 300-450^{0}С продолжается процесс образования фосфида Co_2P. В связи с этим вторую стадию превращения можно охарактеризовать как эвтектическую реакцию кристаллизации, протекающую за счет диффузионного перераспределения атомов на значительные расстояния.

Процесс кристаллизации аморфных сплавов *Co–P–Cr* завершается после отжига при T = 500-600^{0}С, фазовое строение пленок представляет собой смесь ГЦК твердого раствора и фосфида Co_2P (рис.2.7 г). Дальнейшее повышение температуры отжига до 900^{0}С не приводило к заметным изменениям в фазовом составе и в количественном соотношении образовавшихся фаз. Таким образом, переход из аморфного в кристаллическое состояние пленок сплавов *Co–P–Cr* носит двухстадийный характер и осуществляется по схеме:

$$\text{А} \rightarrow \text{А} + Co_2P \rightarrow \text{ГЦК} + Co_2P \qquad (2.14)$$

Как видно из приведенных данных введение *Cr* в аморфный сплав *Co–P* существенно изменяет ход процесса кристаллизации: на начальной стадии превращения образуется фосфид Co_2P, твердый раствор на основе ГЦК структуры выделяется только на второй стадии перехода и $T_{н.кр}$ уменьшается с ростом концентрации атомов М. Напомним, что подобные результаты были получены на АМС системы *Co–Fe–P* с низкой концентрацией железа (см. схему 2.6). Объяснение этого результата связано с тем, что для кристаллических электроосажденных сплавов *Co–Cr*, содержащих более 2ат.% *Cr*, равновесной является ГЦК структура [85].

<u>Система *Co–P–Re*.</u> Исследования термической стабильности и процесса кристаллизации аморфных электролитически осажденных пленок сплавов *Co–P–Re* [122], содержащих 12-20ат.% *P*, 1-3ат.% *Re* и остальное ─ кобальт, позволили установить следующее: $T_{н.кр}$ составляет 280-300^{0}С, при этом с ростом концентрации фосфора термическая стабильность уменьшается, а переход в равновесное кристаллическое состояние осуществляется по схеме аналогичной для сплавов *Co–P–Cr* (2.14).

Обобщая приведенные результаты можно заключить, что термическая стабильность и характер зависимостей $T_{н.кр}$ от химического состава аморфных пленок сплавов металлов группы железа с фосфором в значительной степени определяются типом реакции кристаллизации на начальном этапе перехода в равновесное состояние. Если на первом этапе образуется твердый раствор на основе структуры основного ПМ, то с ростом концентрации атомов металлоида $T_{н.кр}$ увеличивается от 220 до 240^{0}С. Если на первом этапе образуются интерметаллические соединения, то с ростом концентрации атомов металлоида $T_{н.кр}$ уменьшается от 280 до 250^{0}С. В процессе кристаллизации происходит образования такой металлической фазы, которая является равновесной для кристаллического спла-

ва ─ аналога данного материала. Под кристаллическим аналогом аморфного сплава понимается сплав, не содержащий атомы М и обладающий такой же стехиометрией состава между атомами ПМ. Образование на первой стадии перехода ГПУ фазы и предшествующей ей неравновесной ГЦК структуры снижает $T_{н.кр}$ аморфных сплавов металлов группы железа с фосфором. Введение хрома и рения в аморфные сплавы на основе *Co–P* приводит к изменению последовательностей фазовых превращений и повышению термической стабильности на 40-50^{0}С.

При переходе в равновесное кристаллическое состояние АМС системы ПМ – *P* наблюдаются различные последовательности фазовых превращений (4.1-4.14), ход которых определяется химическим составом исходного сплава и энергией активации кристаллизации образующихся фаз. Все этапы кристаллизации (за исключением реакций полиморфного типа) осуществляются постепенно в довольно широких температурно-временных интервалах.

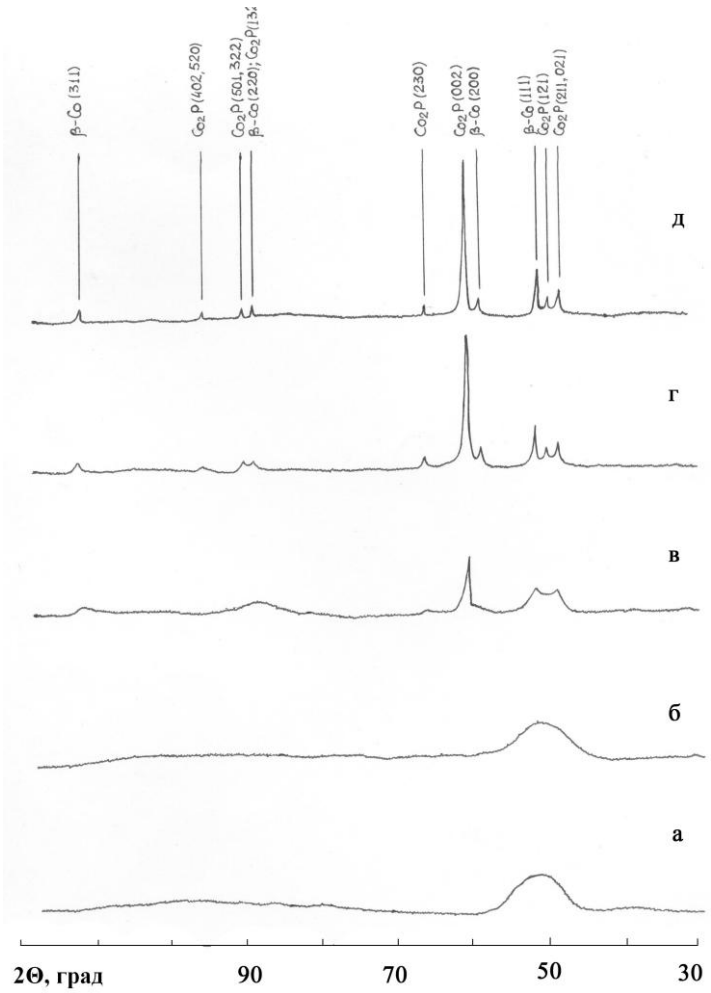


Рис.2.7 Рентгенограммы пленки сплава $Co_{84}P_{14}Cr_2$, снятые при комнатной температуре (а) и после отжигов при 270 (б), 300 (в), 500 (г) и 700 (д) ^{0}С.

2.1.3. Изменения микроструктуры аморфных пленок сплавов *Co–P* и *Co–Ni–P* в процессе кристаллизации

При изучении микроструктуры аморфных сплавов *Co–P* и *Co–Ni–P* методом ПЭМ обычно используются пленки толщиной менее 0,1мкм. Результаты микродифракции электронов, а также косвенные методы исследования показали [123], что с уменьшением толщины пленок от нескольких мкм до 500Å переход в кристаллическое состояние сдвигается в область более низких температур на 30-40^{0}С. Снижение величины $T_{н.кр}$ с уменьшением толщины обусловлено более высокой неравновесностью тонких пленок, наличием в них дефектной системы в виде микропор. Повышенный уровень поверхностной энергии снижает E_a диффузии атомов ПМ и М, тем самым, облегчает переход сплава из аморфного в кристаллическое состояние.

В процессе кристаллизации аморфных пленок *Co–Ni–P* различной толщины наблюдается ряд отличий. Так, например, после отжига при 250^{0}С участки закристаллизовавшегося вещества, имеющие более темный вид по сравнению с аморфной матрицей, видны только в пленках толщиной менее 500Å. Кристаллизация происходит преимущественно вблизи областей, прилегающих к кольцеобразным дефектам в виде микропор. На пленках толщиной 800Å зародыши кристаллической фазы не наблюдаются, хотя дифракция электронов свидетельствует о начале фазового превращения. Это, по-видимому, связано с малыми размерами кристаллитов, которые трудно разрешимы с помощью использованной аппаратуры.

После отжига при 300^{0}С на всех ЭМ снимках пленок сплавов *Co–Ni–P* наблюдаются участки кристаллической фазы. Как видно из рис. 2.8 б, в образцах толщиной 400Å можно выделить два типа областей, различающихся по способу образования новой фазы. Вблизи областей, прилегающих к микропорам, формируются обширные зоны закристаллизованного вещества и процесс фазового перехода практически завершается. Вместе с тем на участках, свободных от дефектов, наблюдаются только мелкие, равномерно распределенные кристаллиты размером около 100Å. В этих областях распад сеточной микроструктуры только начинается. Такой же вид имеют ЭМ изображения, полученные на образцах толщиной 800Å (рис.2.8 а). С увеличением температуры отжига происходит рост кристаллических зерен и после отжига при 420^{0}С их размер составляет 200-400Å (рис.2.9). Из ЭМ снимков, приведенных на рис.2.9 б, в, можно видеть, что в процессе распада аморфной структуры, наряду с равномерно распределенными кристаллитами, образуются большие участки неправильной формы, имеющие большую плотность по сравнению с окружающей матрицей. При повышении температуры отжига до 500^{0}С происходит увеличение размеров кристаллических зерен до 600-800Å (рис.2.9 в), что связано с процессами объединения частиц кристаллической фазы.

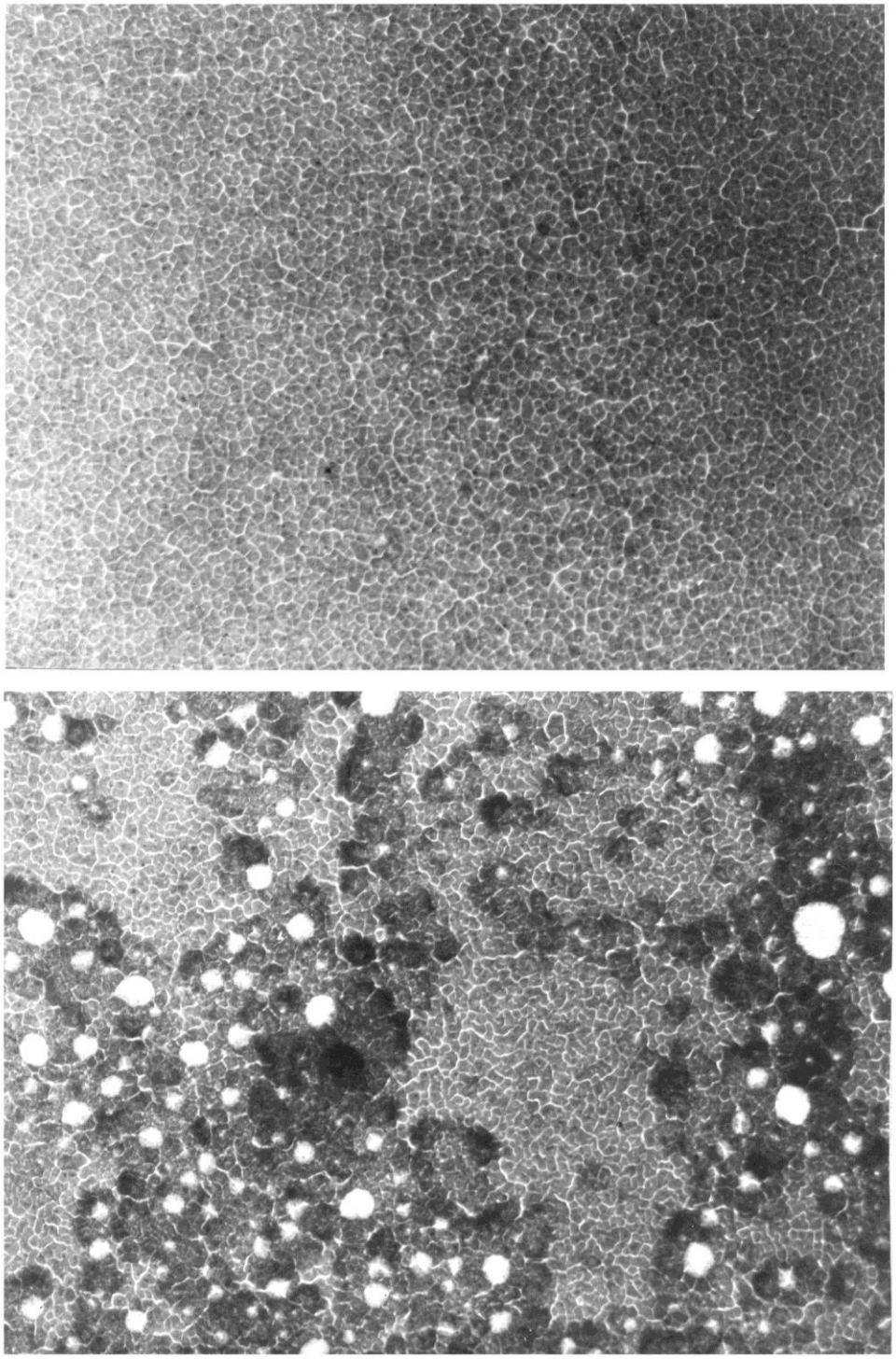


Рис.2.8 Электронномикроскопические изображения аморфных пленок сплавов $Co_{45}Ni_{40}P_{15}$ толщиной 800Å (а) и 400Å (б), отожженных при температуре 300^0С. Увеличение 60 000$^{\times}$

Согласно описанной ранее схеме кристаллизация аморфного сплава $Co_{45}Ni_{40}P_{15}$ (2.2), первая стадия превращения происходит путем полиморфной реакции кристаллизации, зафиксировать которую методом ПЭМ довольно сложно. Представленные на рис. 2.8 и 2.9 а,б ЭМ изображения соответствуют второй стадии превращения (2.2). Из этих снимков видно, что переход в кристаллическое состояние осуществляется постепенно в довольно широком температурно-временном интервале. Распад аморфной фазы полностью завершается после отжига при 420^0С (рис.2.9 б).

Механизм кристаллизации аморфных сплавов на основе *Co–P, Ni–P и Co–Ni–P,* в которых на первой стадии образуется твердый раствор на основе ПМ, можно представить следующим образом. В областях повышенной плотности вещества, которые по своей стехиометрии более близки к составу кристаллического твердого раствора, при определенной температуре, за счет вытеснения избыточных атомов М реализуются условия, благоприятные для образования неравновесной ГЦК фазы. В дальнейшем она испытывает ГЦК → ГПУ превращение. Одновременно атомы М диффундируют в области пониженной плотности вещества, где состав материала приближается по своей стехиометрии к составу соединений Ni_7P_3, Ni_3P, $Ni_{12}P_5$, Co_2P и др. В результате чего, в областях пониженной плотности вещества происходит образование интерметаллических соединений. В этом случае, диффузионное перераспределение вещества не должно приводить к значительным изменениям формы структурных неоднородностей, характерных для аморфного вещества. С развитием процесса кристаллизации происходит образование и рост кристаллических зерен сферической или столбчатой формы, которые в определенной степени наследуют форму и размеры структурных неоднородностей аморфной фазы. С ростом температуры отжига происходит увеличение и коагуляция кристаллических зерен.

В аморфных пленках *Co–Fe–P, Co–P–Cr, Co–P–Re,* в которых на первой стадии кристаллизации образуются интерметаллические соединения, процесс зародышеобразования начинается в областях пониженной плотности вещества, которые по своей стехиометрии близки к составу интерметаллических соединений. Вследствие этого происходит значительный отток атомов М из областей повышенной плотности вещества, в результате чего формируются условия благоприятные для образования металлических фаз. Данный механизм кристаллизации, по-видимому, приводит к более значительным изменениям формы и размеров структурных неоднородностей, тем самым, существенно нарушая принцип наследования пространственных характеристик сеточной микроструктуры.

Таким образом, механизм кристаллизации аморфных пленок на основе металлов группы железа с фосфором определяется типом реакции кристаллизации и последовательностью фазовых превращений, наблюдающейся при переходе в равновесное состояние.

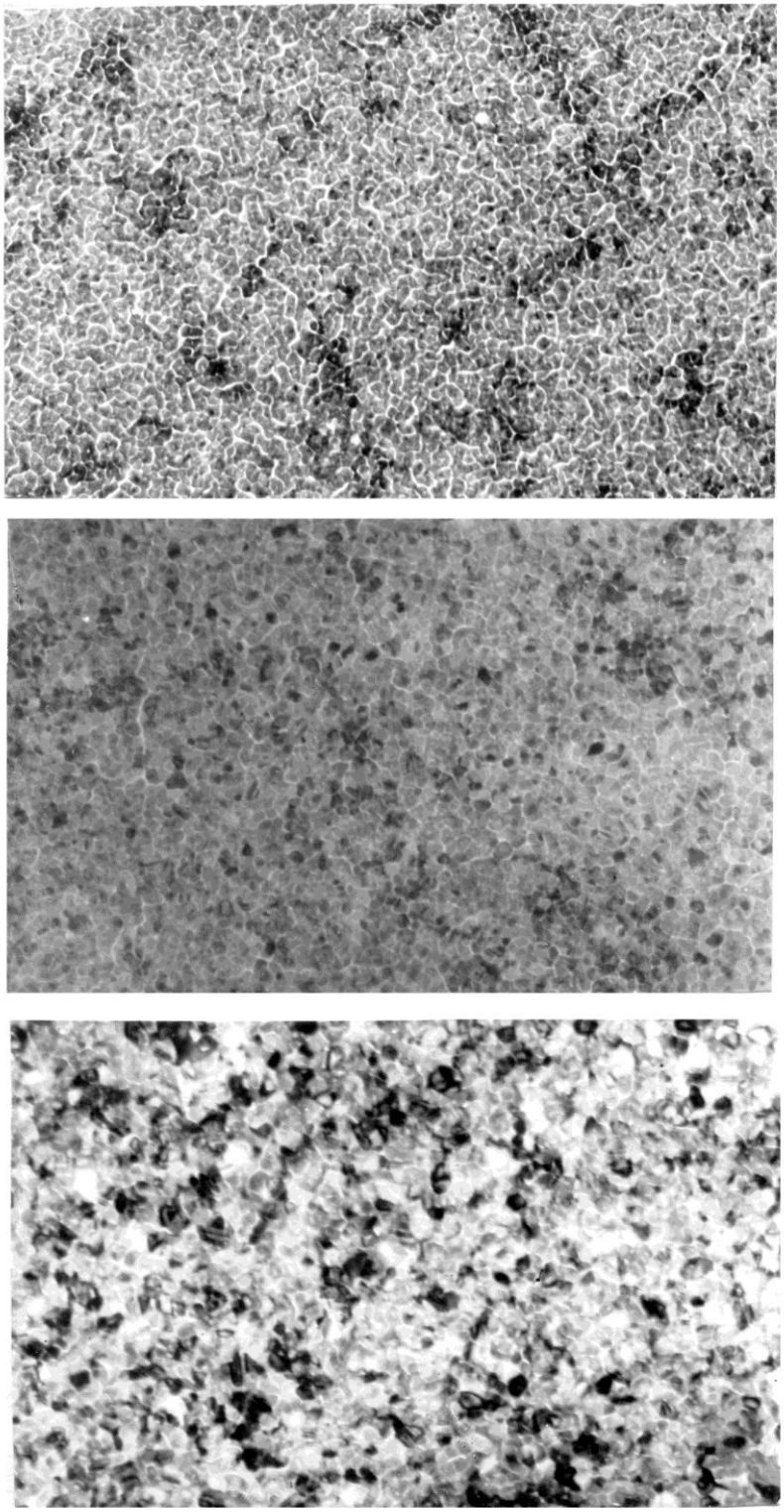


Рис.2.9 Электронномикроскопические изображения аморфных пленок сплавов $Co_{45}Ni_{40}P_{15}$ толщиной 800Å, отожженных при температуре 350 (а), 420 (б) и 500 (в)^{0}С. Увеличение 60 000$^\times$

Результаты исследования морфологии поверхности аморфных пленок *Co–Ni–P* свидетельствуют в пользу предложенного выше механизма кристаллизации. На рис.2.10 приведены реплики, полученные с поверхности пленок сплавов $Co_{55}Ni_{30}P_{15}$ в аморфном состоянии (а) и после отжигов при температурах 350(б), 420(в) и 500 (г)^{0}С. В пленках аморфного строения наблюдаются мелкомасштабные неоднородности размером около 100 Å и крупномасштабные неоднородности размером 300-800Å. В процессе кристаллизации происходит образование и рост кристаллических зерен, которые при выходе на поверхность пленки приобретают овальную форму. Необходимо отметить, что количество зерен кристаллической фазы изменяется незначительно в интервале температур 300-420^{0}С, и, таким образом, подтверждает, что процесс зародышеобразования происходит в областях повышенной плотности вещества на начальном этапе перехода. С ростом температуры отжига происходит только увеличение размеров зерен. Преимущественный рост кристаллитов ГПУ фазы осуществляется в направлении ориентации областей повышенной плотности вещества, т.е. перпендикулярно плоскости подложки. Это подтверждается также данными по микродифракции электронов (рис.2.10 б), согласно которым, образовавшиеся кристаллиты ГПУ фазы имеют преимущественную ориентацию оси **c** перпендикулярно плоскости подложки. При отжиге в области температур 450-500^{0}С осуществляется третья стадия превращения (2.2) и происходит коагуляция частиц кристаллических фаз (рис.2.10 г). Все это приводит к частичному или полному разрушению столбчатой структуры на основе ГПУ твердых растворов.

Таким образом, можно заключить, что анизотропно-столбчатый, изотропно-сферический типы строения аморфных пленок системы ПМ – *P*, у которых на первой стадии образуется твердый раствор на основе ПМ, при кристаллизации сохраняется: области повышенной плотности вещества становятся кристаллитами металлической фазы (ГПУ, ГЦК, ОЦК), а области пониженной плотности вещества ─ межзеренными границами, содержащими немагнитную фазу ─ фосфиды *Co, Fe* и *Ni.* В процессе кристаллизации аморфных сплавов системы ПМ – фосфор могут быть получены многообразные гетерофазные кристаллические системы со столбчатой, сферической формой кристаллитов и размером зерен от 100 до 1000Å. Это имеет большое практическое значение, в частности, при получении магнитных материалов для вертикальной записи информации.

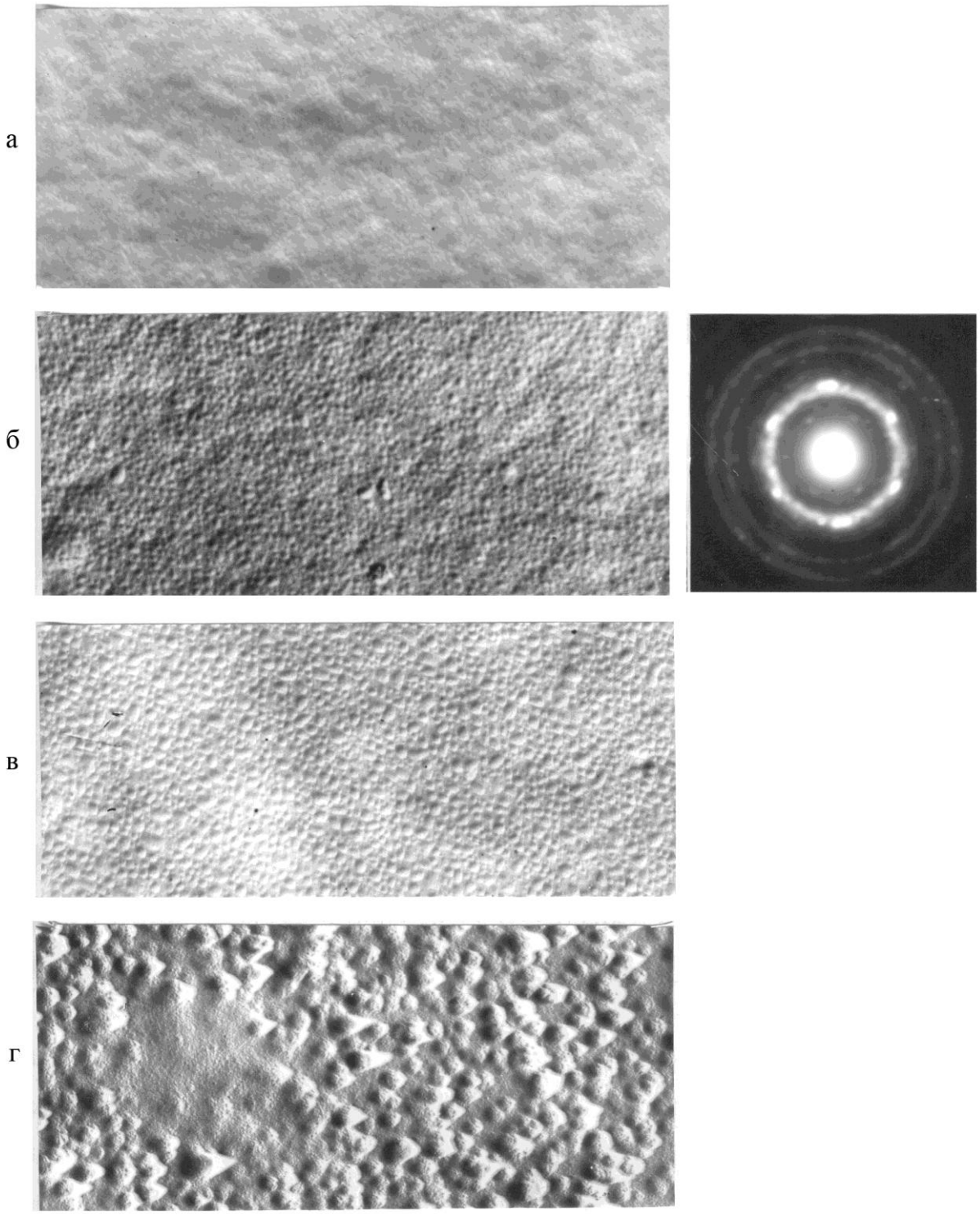


Рис.2.10 Электронномикроскопические снимки реплик, полученных с поверхности пленок сплавов $Co_{55}Ni_{30}P_{15}$ в аморфном состоянии (а) и после отжигов при температурах 350 (б), 420 (в) и 500 (г) ^{0}С. Микродифракция электронов, полученная на пленке $Co_{55}Ni_{30}P_{15}$, отожженной при 350^{0}С (б). Увеличение 60 000$^{\times}$.

2.1.4. Кристаллизация аморфных пленок сплавов металлов группы железа с вольфрамом

<u>Система *Ni–W*.</u> Согласно данным рентгеноструктурных и электронографических исследований отжиг в области температур до 250^0С не приводит к заметным изменениям в строении аморфных пленок *Ni–W* [124]. Отметим, что в соответствие с результатами изложенными в главе 1, аморфные пленки сплавов *Ni–W* по своему строению условно можно разбить на два типа: пленки с крупномасштабными структурными неоднородностями (а-тип, рис.1.16 б) и пленки с высокооднородной микроструктурой (в-тип, рис. 1.16 г).

В пленках, содержащих 17-19ат.%*W* (а-тип), первые рефлексы кристаллической фазы, соответствующие отражениям от плоскостей (200) ГЦК решетки *Ni*, появлялись на фоне размытых максимумов после отжигов при 280-300^0С. При дальнейшем увеличении температуры отжига до 350-400^0С продолжалось расщепление размытых дифракционных максимумов и усиливалась интенсивность рефлекса (200). После отжигов при температурах 450-500^0С появляются линии соответствующие отражениям от плоскости (111) ГЦК-*Ni* и линии неизвестного соединения Ni_xW_y в области углов 2Ω = 48,00; 55,30.

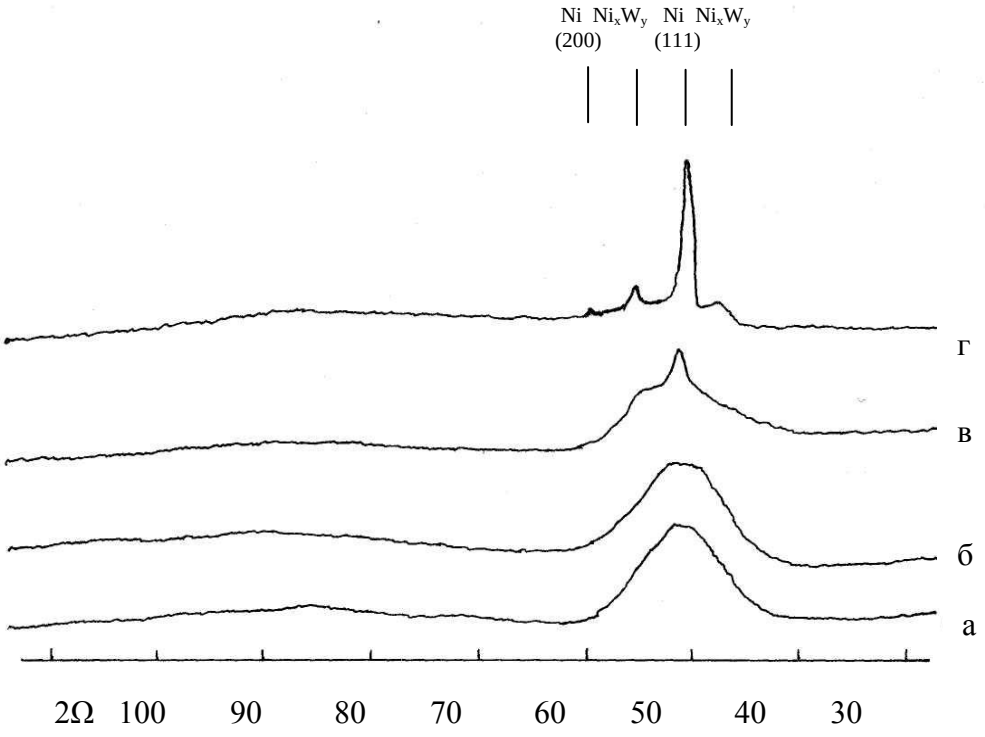


Рис. 2.11 Рентгеновские спектры аморфных пленок $Ni_{79}W_{21}$ в исходном состоянии (а) и после отжигов при 400 (б); 500 (в); 600 (г) ^{0}С.

Аморфные пленки *Ni–W*, содержащие 20-23ат.%*W* (в-тип), характеризуются более высокой термической стабильностью. Первые рефлексы кристаллической фазы, соответствующие отражениям от плоскостей (111) ГЦК – *Ni*, появляются после отжигов при температурах 450-500^{0}С (рис.2.11). При дальнейшем повышении температуры отжига до 600^{0}С интенсивность линии (111) растет, дополнительно появляются линии (200) ГЦК- *Ni* и линии неизвестного соединения Ni_xW_y в области углов 2Ω = 48,00; 55,30^0 (рис.2.11 г). Согласно данным [125], известные соединения никеля с вольфрамом (*NiW*, Ni_4W), а также окислов никеля не имеют рефлексов в данной области углов. Напомним, что концентрационный фазовый переход в системе *Ni–W* также осуществлялся с образованием неизвестного соединения (1.4), рефлексы которого соответствуют приведенным выше значениям углов 2Ω.

Согласно результатам дифференциального термического анализа (ДТА) при нагреве аморфных пленок *Ni–W*, содержащих 21ат.% *W*, наблюдались экзотермические эффекты в следующих температурных областях: 360-380; 490-520; 600-690 и 710-790^{0}С (рис.2.12). При сопоставлении результатов ДТА с данными РСА, необходимо учесть различия в режимах термической обработки (в первом случае - непрерывный нагрев со скоростью 10^{0}С/мин, во втором - изотермический отжиг с выдержками 2 часа), которые для метода ДТА приводят к значительному сдвигу значений интервалов прохождения процессов в сторону более высоких температур. С учетом вышесказанного первый максимум на кривой ДТА в области 360-380^{0}С можно отнести к релаксационным процессам, протекающим в аморфной структуре. Второй и третий максимумы можно отнести к началу процесса кристаллизации и переходу в кристаллическое состояние. Экзотермические эффекты, наблюдающиеся в интервале температур 710-790^{0}С, связаны с процессами, проходящими в закристаллизованном веществе. Поскольку, согласно данным термической гравиметрии (ТГ) (рис.2.12), при нагреве образцов в области температур до 650^{0}С наблюдается незначительное изменение массы порядка 1%. При более высоких температурах 700-850^{0}С происходит увеличение массы образцов до 4%, которое продолжается и в процессе охлаждения образцов. Общее увеличение массы пленок *Ni–W* за полный цикл нагрев-охлаждение достигает 6%, что может быть связано с адсорбцией и растворением чужеродных частиц, процессами окисления и т.п.

Процесс перехода в равновесное кристаллическое состояние осуществляется путем преимущественной реакции кристаллизации по схеме:

$$\text{А} \rightarrow \text{А} + \text{ГЦК-}\,Ni \rightarrow \text{ГЦК–}\,Ni + Ni_xW_y \qquad (2.15)$$

Полученный результат может быть интерпретирован следующим образом. В случае аморфных сплавов системы (*Ni, Co*) – ПМ термическая стабильность обычно имеет тенденцию к увеличению с ростом содержания легирующего ПМ элемента [126]. Определенное влияние должна оказывать сеточная микроструктура, которая испытывает существенную зависимость от химического

состава (рис.1.16, 1.17). Формирование более однородных по своему строению аморфных сплавов *Ni–W* с более мелкими структурными неоднородностями должно сопровождаться снижением флуктуаций плотности и химического состава аморфного вещества, что, в свою очередь, будет способствовать повышению их термической стабильности.

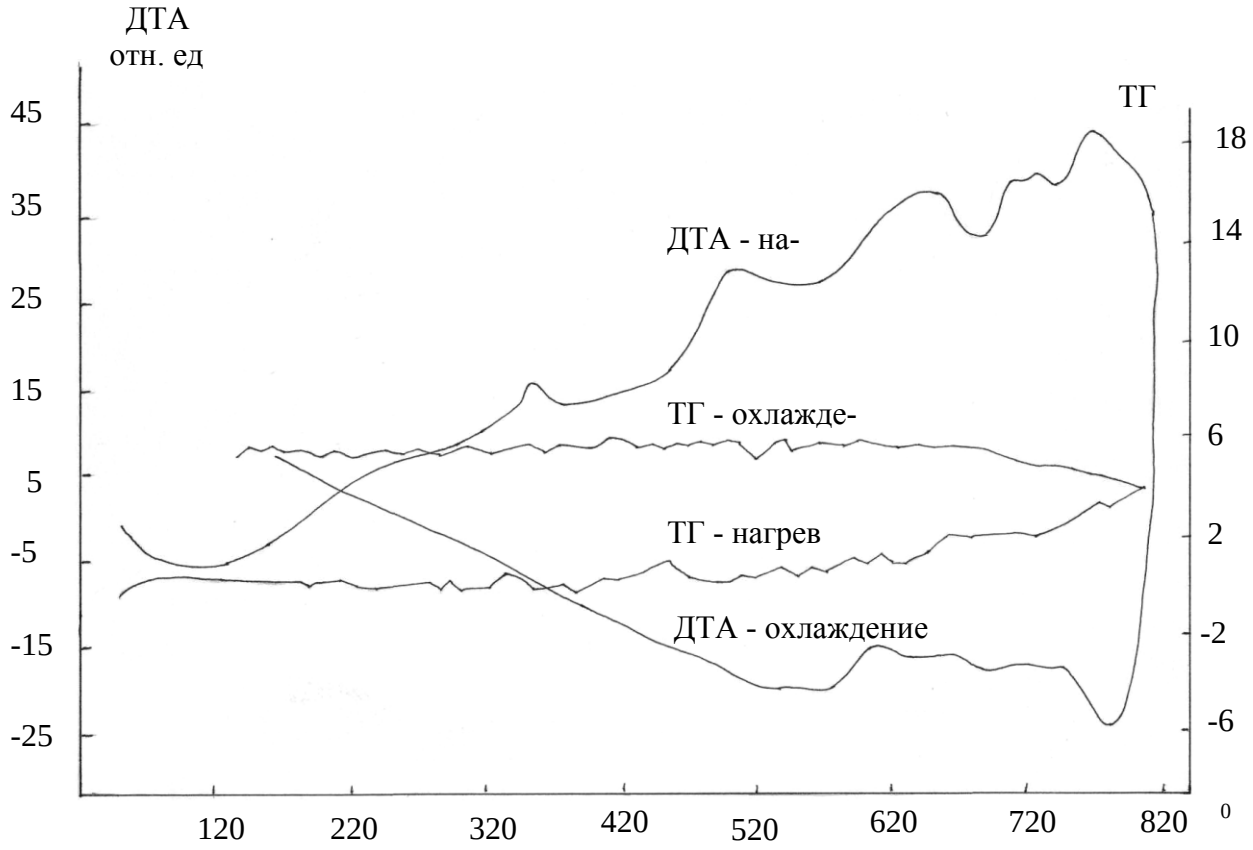


Рис.2.12 Кривые дифференциального термического анализа и термической гравиметрии аморфных пленок $Ni_{79}W_{21}$, снятые в режиме нагрев-охлаждение.

В пользу данного мнения также могут свидетельствовать данные по термической стабильности аморфных сплавов *Ni–Mo*, содержащих 20-63ат.% *Mo* и полученных методом закалки из газовой фазы [4]. Температура кристаллизации аморфных сплавов $Ni_{80}Mo_{20}$ составляла 815 ^{0}С и с ростом концентрации молибдена до 28-35ат.% увеличивалась до 825-829^{0}С. Дальнейшее повышение концентрации молибдена в сплаве до 63ат.% приводило к незначительному снижению температуры кристаллизации до 806^{0}С. Таким образом, температура кристаллизации аморфных сплавов *Ni–Mo* в достаточно широком концентрационном интервале изменялась на несколько десятков градусов. При этом ее изменение авторы связывали со степенью упорядочения ближнего порядка атомов – чем выше степень упорядочения, тем выше термическая стабильность аморфных спла-

вов. В связи с этим, описанные выше изменения $T_{н.кр}$ на 150-200^{0}С в аморфных пленках *Ni–W*, при варьировании состава на 3-5ат.%, на наш взгляд не могут быть обусловлены изменениями структуры на уровне ближнего порядка. Основными факторами, определяющими такие различия в величинах $T_{н.кр}$, по-видимому, являются особенности строения аморфных пленок *Ni–W* наблюдающиеся в пространственном диапазоне от нескольких 10 до 1000Å.

<u>Система *Ni–Co–W*.</u> В аморфных пленках *Ni–Co–W* термическая обработка в области температур до 350^{0}С не приводила к заметным изменениям в фазовом строении пленок [124]. После отжигов при 350-400^{0}С на рентгеновских спектрах появлялись рефлексы (111) и (200) твердого раствора ГЦК – *CoNi*. Дальнейшее повышение температуры отжига до 450-500^{0}С сопровождалось увеличением интенсивности этих рефлексов и появлением рефлексов, соответствующих соединению Co_3W (рис.2.13д,е). При этом с ростом концентрации кобальта в пленках *Ni–Co–W* термическая стабильность пленок понижалась, а интенсивность линий соединения Co_3W росла. Переход аморфных пленок *Ni–Co–W* в равновесное кристаллическое состояние описывается по следующей схеме:

$$\text{А} \rightarrow \text{А} + \text{ГЦК-}\ NiCo \rightarrow \text{ГЦК-}\ NiCo + Co_3W \qquad (2.16)$$

Как было ранее показано, введение кобальта в аморфный сплав *Ni–W* приводит к совершенствованию сеточной структуры: увеличиваются флуктуации плотности вещества и размеры структурных неоднородностей, каналы сетки приобретают все более отчетливый и ярко выраженный вид. Эти изменения являются одной из основных причин, обусловливающих более низкую $T_{н.кр}$ аморфных сплавов *Ni–Co–W*, по сравнению со сплавами *Ni–W* (в-тип).

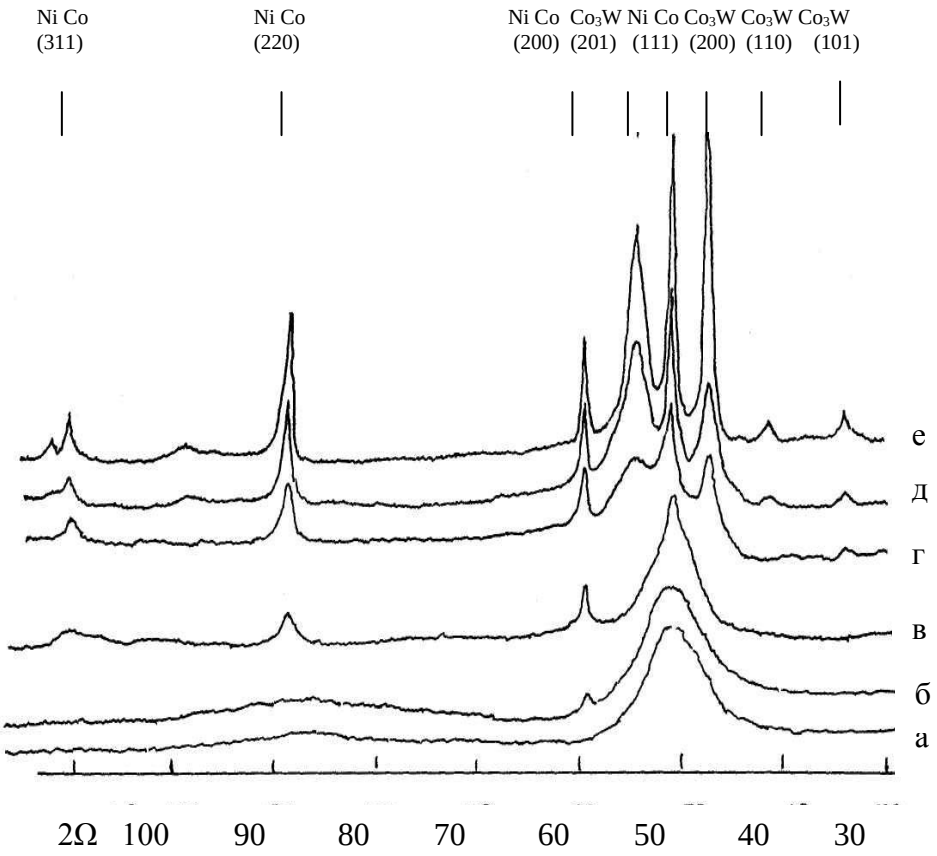


Рис.2.13 Рентгеновские спектры аморфных пленок $Ni_{36}Co_{37}W_{27}$ в исходном состоянии (а) и после отжигов при температурах 350(б); 400(в); 450(г); 500(д); 600(е) ^{0}С.

<u>Система *Co–W*.</u> Исследования процесса кристаллизации аморфных электролитически осажденных пленок сплавов *Co–W*, показали [102], что с ростом концентрации вольфрама от 22 до 30ат.%, $T_{н.кр}$ увеличивается от 300 до 350^{0}С, а процесс перехода в равновесное состояние осуществляется по схеме:

$$А \rightarrow А + ГПУ\text{-}Co \rightarrow ГПУ\text{-}Co + Co_3W \qquad (2.17)$$

На первой стадии путем преимущественной реакции кристаллизации образуется твердый раствор на основе ГПУ решетки кобальта. При повышении температуры отжига до 450-500^{0}С на рентгенограммах появляются также рефлексы интерметаллического соединения Co_3W (101), (110), (200) и (201). По мере роста концентрации вольфрама в осадках количество этой фазы в закристаллизованных пленках *Co–W* увеличивается. В пленках, содержащих более 27ат.% *W*, дополнительно появляется фаза Co_7W_6.

Обобщая полученные результаты можно заключить, что термическая стабильность аморфных пленок сплавов металлов группы железа с вольфрамом

зависит как от химического состава, так и особенностей сеточной микроструктуры, наблюдающейся в пространственном диапазоне от нескольких 10 до 1000Å. С ростом концентрации атомов тугоплавкого элемента в аморфных пленках *Co–W*, *Ni–Co–W* и *Ni–W*, содержащих 19-21ат.% *W*, $T_{н.кр}$ увеличивается от 300 до 350^{0}С. В аморфных пленках *Ni-W*, содержащих 22-25ат.% *W* и обладающих высокооднородной микроструктурой, термическая стабильность на 150-200^{0}С выше, чем в пленках *Co–W* и *Ni–Co–W*, характеризующихся крупномасштабными структурными неоднородностями. Можно сделать вывод о том, что переход к более однородным мелкодисперсным микроструктурам в аморфных сплавах *Ni–W* сопровождается снижением флуктуаций плотности вещества и химического состава и обуславливает более высокие значения $T_{н.кр}$ подобных структурнонеупорядоченных систем.

Кристаллизация аморфных сплавов системы ПМ – *W* протекает в два этапа: на первом этапе перехода в равновесное состояние путем преимущественной реакции кристаллизации происходит образование структуры на основе твердого раствора основного ПМ компонента, на втором – интерметаллического соединения никеля и/или кобальта с вольфрамом (Co_3W, Ni_xW_y). При кристаллизации АМС системы ПМ – *W* происходит образование такой металлической фазы (ГПУ или ГЦК твердый раствор), которая является равновесной для кристаллического сплава ─ аналога данного материала. В области составов, соответствующих стехиометрии интерметаллических соединений, кристаллизация аморфных сплавов *Co–W* и *Ni–Co–W* носит одностадийный характер и осуществляется путем полиморфной реакции.

Обобщенные данные по термической стабильности аморфных электролитически осажденных сплавов на основе металлов группы железа приведены в таблице 2.3

Таблица 2.3

Температура начала кристаллизации аморфных электролитически осажденных сплавов

$T_{н.кр.}$;^{0}С	220-240			250-280	270-300	280-300	300-350		300-350	450-500
АМС	*CoP*	*CoNiP*	*NiP*	*CoFeP*	*CoPCr*	*CoPRe*	*CoW*	*NiW а-тип*	*CoNiW*	*NiW в-тип*

2.2. Кинетика процессов кристаллизации аморфных пленок сплавов *Co–Ni–P*

Для более полного понимания механизма кристаллизации аморфных сплавов, определения их термической стабильности в различных температурно-временных интервалах важные сведения могут быть получены при исследованиях кинетических закономерностей образования и роста кристаллической фазы. Нами был использован метод измерения удельного электросопротивления пленок при непрерывном нагреве, с помощью которого были получены кривые $\rho = \rho(T,t)$, где T,t – температура и время отжига. При изотермическом отжиге кристаллизация АМС описывается уравнением Джонсона-Мела-Авраами [127]. Доля закристаллизовавшегося вещества *x(t)* может быть представлена в виде [128]:

$$x(t) = [\rho_0 - \rho(t)]/[\rho_0 - \rho_\infty] \qquad (2.18)$$

где, $\rho_0; \rho(t); \rho_\infty$ – соответственно, удельное электросопротивление сплава в аморфном состоянии, после изотермического отжига в течение времени t и полностью закристаллизованного.

Расчет кинетических параметров проводился в соответствии с методикой описанной в работах [128,129]. Для определения кинетических параметров процесса кристаллизации (E_a – энергия активации, n – показатель степени) проводился изотермический отжиг при четырех различных температурах $T_1<T_2<T_3<T_4$ причем T_1 незначительно превышает температуру начала кристаллизации. По формуле (2.18) вычислялись значения $x(t)$ для каждой температуры в зависимости от времени отжига. Если дважды прологарифмировать выражение (2.18), то оно примет вид:

$$1n1n(1/1-x) = n \times 1nk + n \times 1nt \qquad (2.19)$$

Из тангенса угла наклона кривой $1n1n(1/1-x) = f(1nt)$ определяли значение показателя степени *n*. В точке пересечения функции с осью абсцисс выполняется условие:

$$n \times 1nk = -n \times 1nt \qquad (2.20)$$

откуда и находили постоянную скорости k.

Поскольку кристаллизация аморфных сплавов является термически активируемым процессом, то постоянную k. можно выразить через уравнение:

$$k \sim \exp(-E_a / k_Б T) \qquad (2.21)$$

где, E_a – энергия активации процесса кристаллизации; $k_Б$ – постоянная Больцмана; T – температура в градусах Кельвина. Построив зависимость $1nk = f(1/T)$, из тангенса угла наклона кривой определяли значение E_a.

Общий ход изменения ρ/ρ_o аморфных сплавов *Co–Ni–P* и *Co–Fe–P* при непрерывном нагреве представлен на рис.2.14. Полученные зависимости подтверждают наличие фазовых превращений в диапазонах температур, установленных с помощью методов структурного и калориметрического анализов.

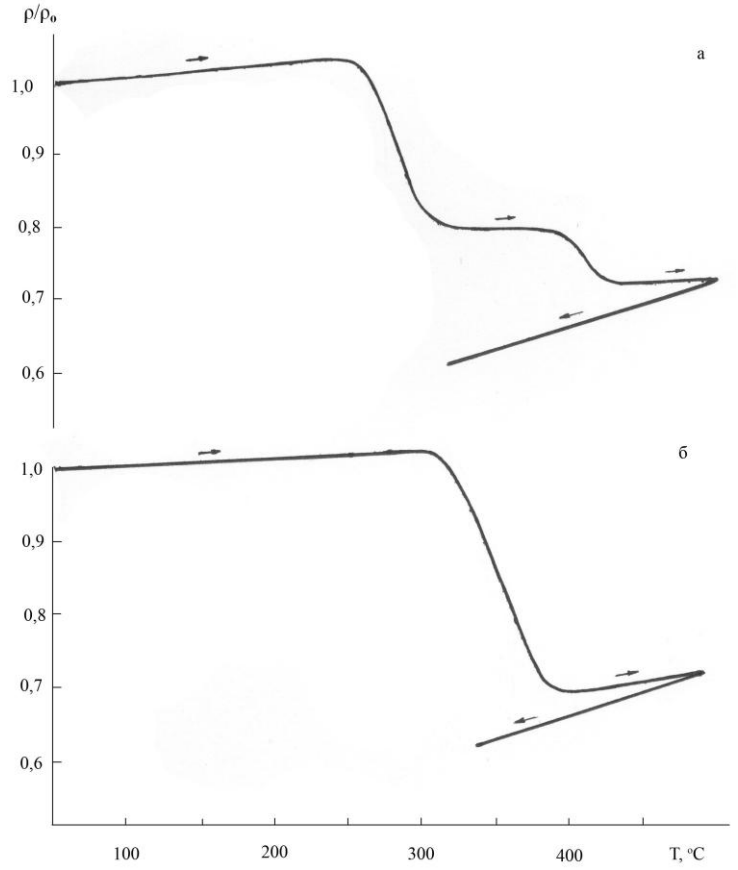


Рис.2.14 Относительное изменение удельного электросопротивления аморфных пленок $Co_{45}Ni_{39}P_{16}$ (а) и $Co_{78}Fe_8P_{14}$ (б) при непрерывном нагреве со скоростью 10град/мин. ρ_o - удельное электросопротивление пленок в исходном состоянии при комнатной температуре.

При изучении кинетики процесса кристаллизации аморфных пленок $Co_{45}Ni_{39}P_{16}$ использовались изотермические режимы отжига при температурах 223, 230, 260 и 268^{0}С. Зависимости $x(t)$ для аморфных пленок $Co_{45}Ni_{39}P_{16}$ представлены на рис.2.15.

После выполнения преобразований (2.18-2.21) были построены зависимости $1n1n(1/1-x) = f(1nt)$ и рассчитан показатель степени n, который в нашем случае оказался равным 1,4-1,27. Согласно [128], величина n зависит от характера процессов зарождения и роста новой фазы. В случае $2 \geq n \geq 1$ скорость превращения определяется одномерным ростом зерен кристаллической фазы при фиксированном числе зародышей. Этот результат подтверждает предложенный ранее механизм кристаллизации аморфных сплавов на основе кобальта. Согласно которому преимущественное образование зародышей кристаллической фазы происходит на начальном этапе кристаллизации и рост ГПУ кристаллитов осуществляется в направлении, перпендикулярном поверхности подложки (столбчатый рост).

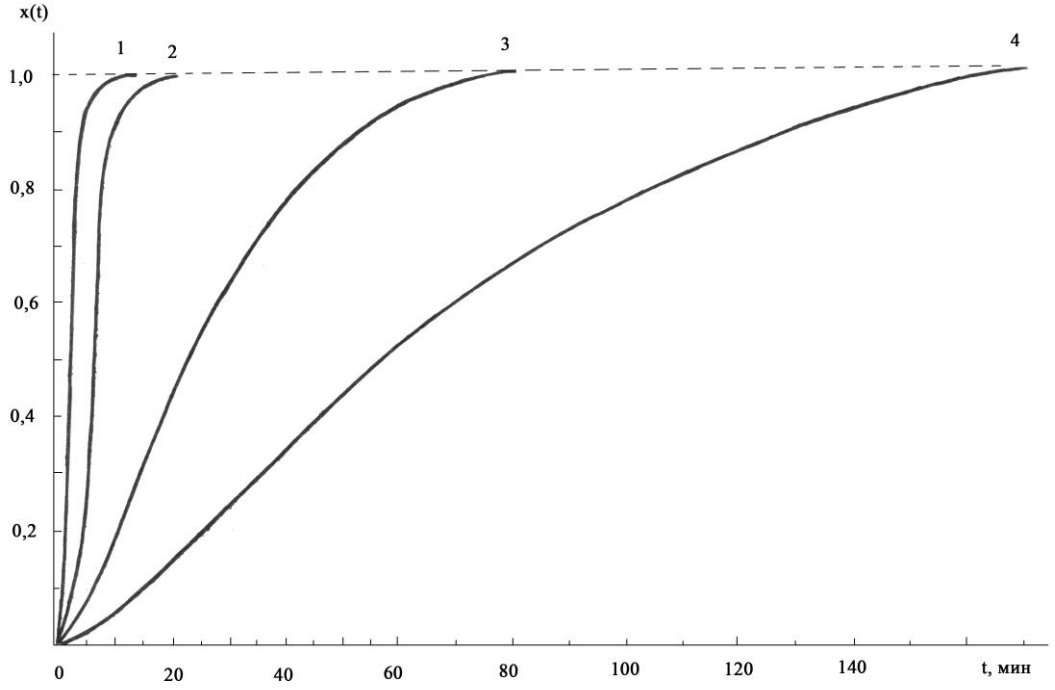


Рис.2.16 Изменение объема закристаллизованного сплава $Co_{45}Ni_{39}P_{16}$ в зависимости от времени изотермического отжига при температурах 268(1); 260(2); 230(3) и 223(4) ^{0}С.

Величина E_a для сплавов $Co_{45}Ni_{39}P_{16}$ оказалась равной 2,0 ±0,1эВ. График зависимости $lnt = f(1/T)$ можно представить в виде t = $f(1/T)$ и провести линейную экстраполяцию в область температур $T < T_{н.кр}$ (рис.2.16). Полученные результаты позволяют судить о термической стабильности аморфных сплавов и времени, необходимом для прохождения процесса кристаллизации при различных температурах. Так, например, кристаллизация аморфных сплавов $Co_{45}Ni_{39}P_{16}$ завершится при температуре 200^{0}С за 12 суток, 150^{0}С — 15 лет, 100^{0}С — 6600 лет, 50^{0}С — 5×10^7 лет. Полученные результаты свидетельствуют о достаточно высокой термической стабильности АМС системы ПМ – *P*.

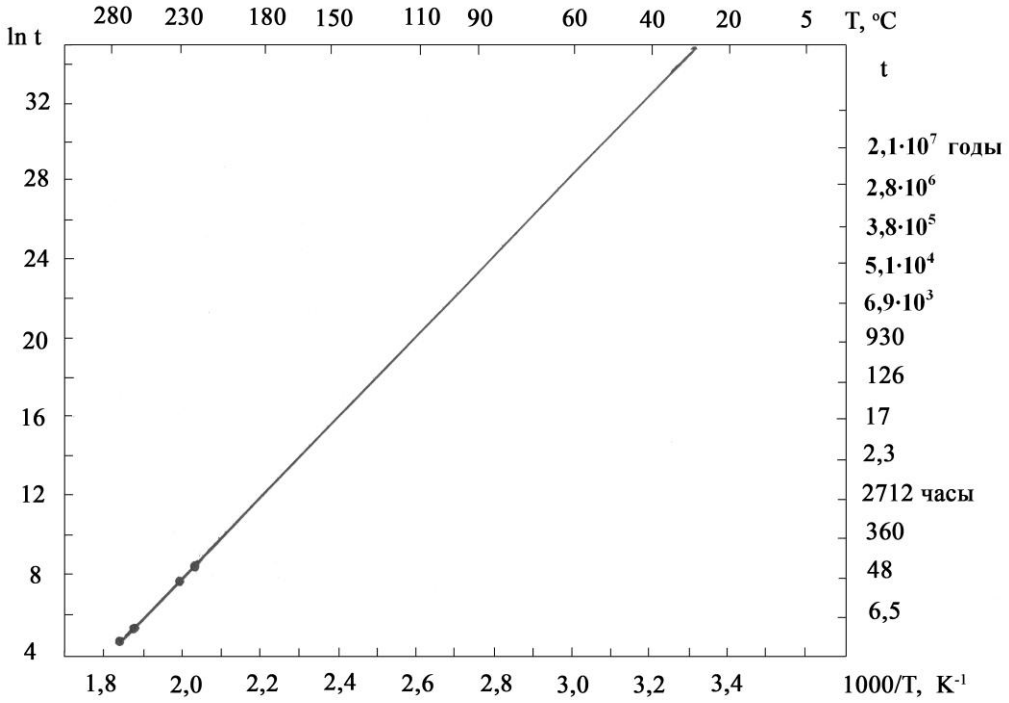


Рис. 2.16 Зависимость времени кристаллизации аморфных сплавов $Co_{45}Ni_{39}P_{16}$ от температуры

2.3 Влияние воздействий *γ*-квантов и ионов высоких энергий на структуру и фазовый состав аморфных пленок сплавов *Co–Ni–P* и *Co–P*

Исследования влияния радиационных воздействий и ионизованных частиц на фазовое строение в различных системах АМС изучалось в ряде работ. При этом не было установлено единого мнения по вопросам о стабилизирующем, либо активирующем влиянии этих воздействий на процессы структурной релаксации и кристаллизации аморфного вещества. В связи с этим нами было изучено влияние воздействия *γ*-квантов [130,131] и ионов высоких энергий [132] на структуру, фазовый состав и термическую стабильность аморфных химически и электролитически осажденных пленок сплавов *Co–Ni–P и Co–P*.

Воздействие γ-квантами. На рис. 2.17 приведены ЭМ изображения аморфных химически осажденных пленок сплавов $Co_{45}Ni_{40}P_{15}$ толщиной 300Å в исходном состоянии и после облучения дозами 3×10^{17} *γ*/см^2; 1×10^{18} *γ*/см^2. На всех микрофотографиях отчетливо наблюдается сеточная микроструктура с дефектной системой микропор, картины микродифракции имеют два характерных диффузных гало. На образце, снятом в исходном состоянии (рис. 2.18 а), сеточная струк-

тура осложнена крупными темными пятнами размером ~ 1000Å, которые связаны с загрязнениями пленки в процессе препарирования. Радиационное воздействие приводит к существенному развитию дефектной системы микропор, при дозе облучения 3×10^{17} γ/см^2 количество их значительно возрастает и они собираются в кольцеобразные цепочки (рис.2.17 б). При дальнейшем увеличении дозы облучения концентрация микропор снижается, структура облученных пленок выравнивается (рис.2.17 в). На всех этапах радиационного воздействия, согласно данным микродифракции электронов, пленки остаются аморфными. Дозы, которые были использованы при радиационном воздействии, не привели к разрушению аморфного состояния. По визуальным оценкам произошло некоторое изменение сеточной микроструктуры сплава.

Описанные изменения микроструктуры аморфных пленок аналогичны наблюдаемым ранее изменениям сеточной структуры при отжиге в области $T < T_{н.кр}$ и, связаны с прохождением процесса структурной релаксации (рис.2.1). Протекающие при этом в тонких пленках процессы диффузионного перераспределения вещества приводят к его уплотнению и образованию кольцеобразных цепочек микропор. Таким образом, воздействие γ-квантов на структуру аморфных пленок близко по своему характеру к термическому воздействию (рис.2.1) и в области температур $T < T_{н.кр}$ стимулирует начало релаксационных процессов.

Спектральный анализ функций распределения ячеек сеточной микроструктуры по размерам при радиационном воздействии проводился в области длин волн от 100 до 800Å. На рис. 2.18 приведена динамика распределения максимальной по интенсивности фракции структурных неоднородностей аморфных пленок *Co–Ni–P*. Динамика распределения имеет свою специфику, заметен значительный сдвиг в длинноволновую область. В процессе структурной релаксации точка максимума (λ_{max}) смещается от 120 до 360Å. Оценка зависимостей изменения λ_{max} от $logD$, где D — доза облучения, позволила получить выражение для $\lambda_{max} \sim [logD]^{1/3}$. Вследствие того, что logD прямо пропорционален времени облучения (t), зависимость приобретает вид:

$$\lambda_{max} \sim t^{1/3} \qquad (2.22)$$

Это обстоятельство дает возможность классифицировать процесс, протекающий в сеточной структуре при облучении, как коалесценцию [133].

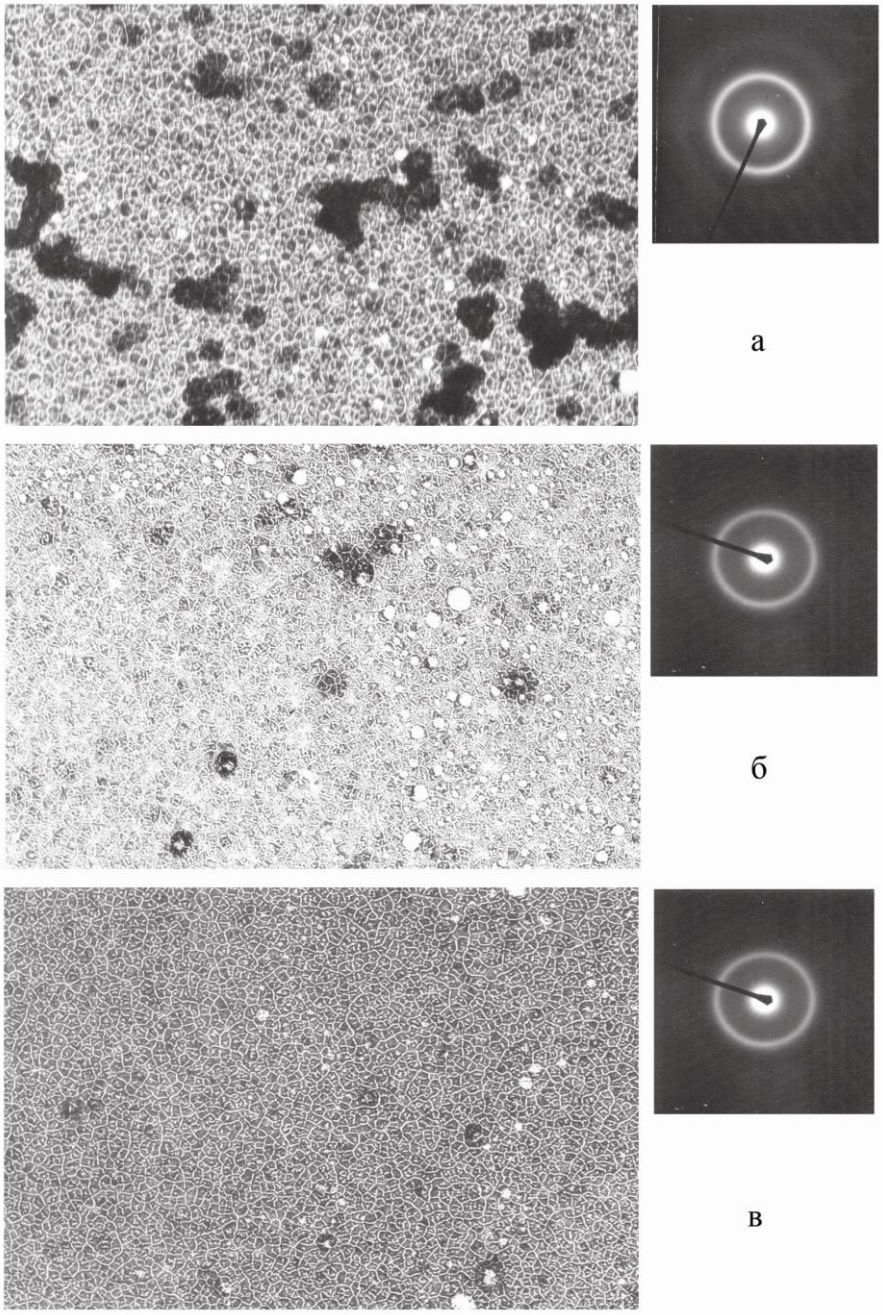


Рис. 2.17 Электронномикроскопические изображения (ПЭМ) и картины микродифракции химически осажденных аморфных пленок $Co_{45}Ni_{40}P_{15}$ толщиной 400Å в исходном состоянии (а) и после облучения дозами 3×10^{17} γ/см^2 (б); 1×10^{18} γ/см^2 (в). Увеличение 60 000$^{\times}$.

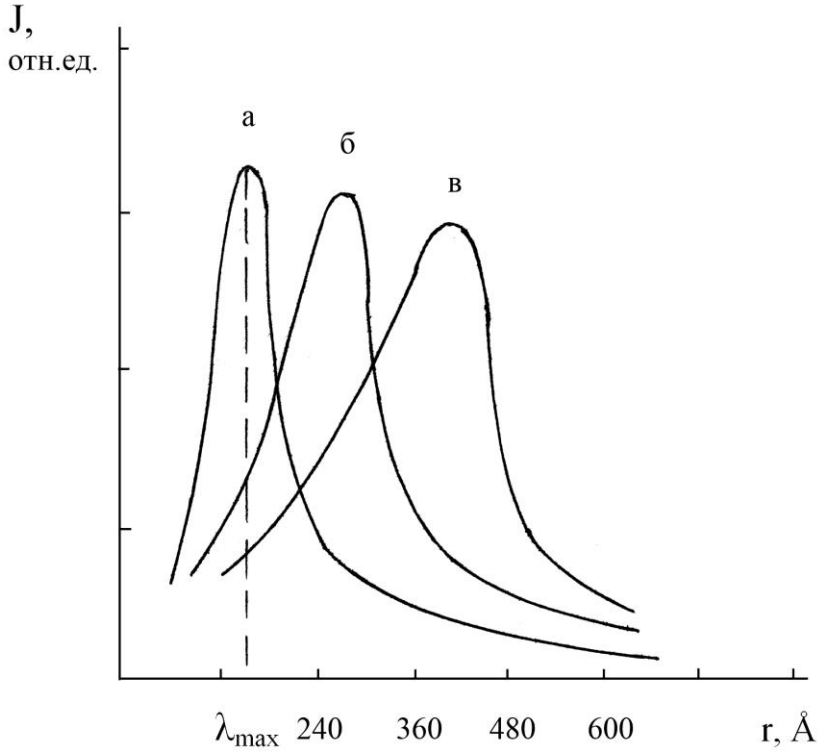


Рис. 2.18 Динамика распределения наиболее интенсивной фракции структурных неоднородностей аморфных пленок $Co_{45}Ni_{40}P_{15}$ в исходном состоянии (а) и после облучения дозами 3×10^{17} *γ/см*^{2} (б); 1×10^{18} *γ/см*^{2} (в).

Анализ корреляционных свойств потока пересечений границ сетки проводился с использованием корреляционного поля (r_{i+1}, r_i), представленного на рис.2.19. В квадрат со стороной 600Å вмещается подавляющее количество фазовых точек. Этот квадрат разбивается на подматрицы (рис.2.21), в них представлены условные вероятности:

P(м/м) – вероятность, что за «малой» ячейкой будет следовать снова «малая»;

P(б/м) – вероятность, что за «большой» ячейкой будет следовать «малая»;

P(б/б) – вероятность, что за «большой» ячейкой будет следовать «большая»;

P(б^2) – вероятность появления ячеек размером более 600Å.

Используя эти корреляционные поля в матричном виде, проведена количественная параметризация корреляционных связей в потоке пересечений границ сетки и проанализирована ее динамика в процессе структурной релаксации аморфных сплавов при различных воздействиях [131]. На рис.2.20 представлены вероятностные матрицы корреляционных полей (в %) аморфных пленок $Co_{45}Ni_{40}P_{15}$ в исходном состоянии и после различных доз облучения. Из этих характеристик можно сделать следующие выводы о динамике корреляционных связей в сеточной структуре при радиационном воздействии:

– вероятность следования «малой» ячейки за «большой» для всех доз облучения практически не изменяется, *P*(б/м) = *P*(м/б) = const.;

– вероятность появления ячеек с размером более 600Å в процессе облучения возрастает, *P*(б^2) увеличивается 8 – 16 – 27 ;

– вероятность следования «малой» ячейки за «малой» с ростом дозы облучения уменьшается, *P*(м/м) изменяется от 38 – 23 – 14;

– вероятность следования «большой» ячейки за «большой» с ростом дозы облучения увеличивается, *P*(б/б) изменяется от 18 до 30.

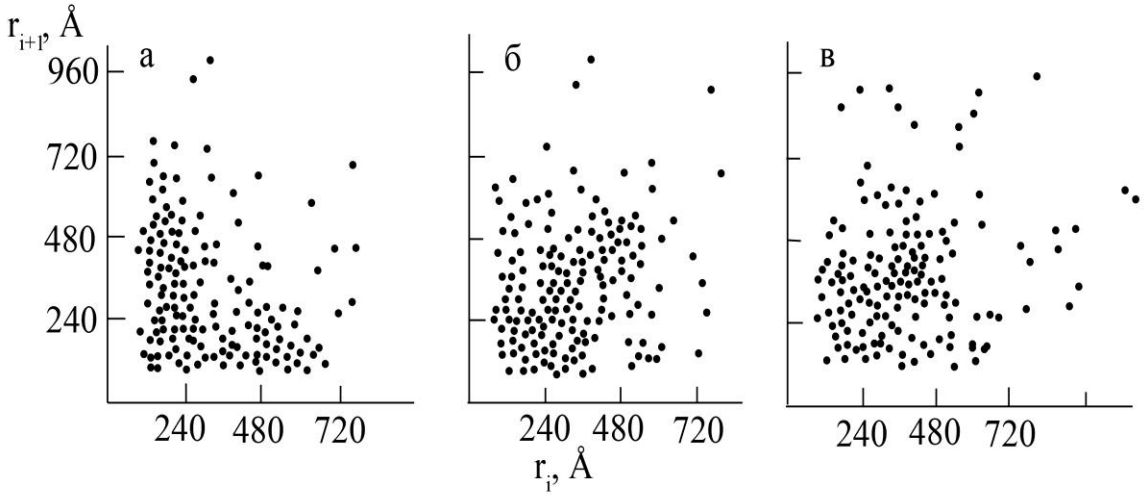


Рис. 2.19 Корреляционные поля потока пересечений границ сетки аморфных пленок $Co_{45}Ni_{40}P_{15}$ в исходном состоянии (а) и после облучения дозами 3×10^{17} *γ*/см^2 (б); 1×10^{18} *γ*/см^2 (в).

Исследования влияния воздействия γ-квантов на термическую стабильность аморфных пленок сплавов *Co–Ni–P* показали, что с ростом дозы облучения $T_{н.кр}$ снижается. В табл.2.4 приведены значения $T_{н.кр}$ в зависимости от дозы облучения.

Таблица 2.4

Изменение $T_{н.кр}$ аморфных пленок $Co_{45}Ni_{40}P_{15}$ в зависимости от дозы облучения *γ*-квантами

Доза облучения;	Исходное состояние	3×10^{17} *γ/см^2*	1×10^{18} *γ/см^2*
$T_{н.кр}$; ^{0}C	230	210-220	190-200

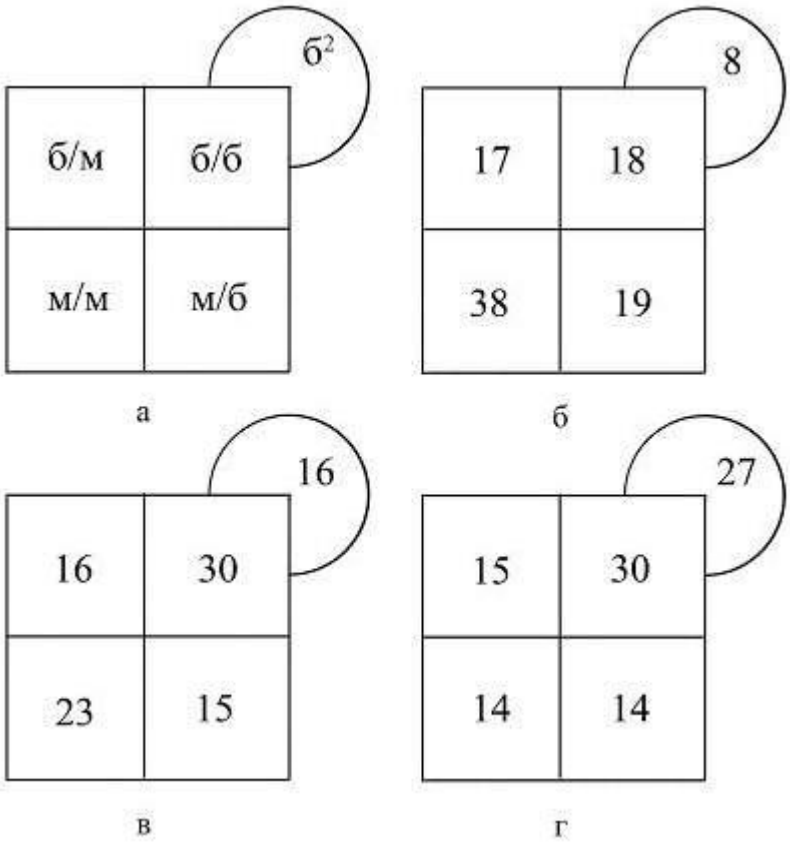


Рис.2.20 Вероятностные характеристики распределения фазовых точек в корреляционных полях аморфных пленок $Co_{45}Ni_{40}P_{15}$ в исходном состоянии (б) и после облучения дозами 3×10^{17} *γ/см²* (в); 1×10^{18} *γ/см²* (г). Расположение вероятностей следования различных ячеек в матрице корреляционных полей (а).

Таким образом, облучение аморфных пленок сплавов $Co_{45}Ni_{40}P_{15}$ приводит к значительному уменьшению корреляционных связей типа «малая – малая» ячейка, заметно увеличивается вероятность связи «большая – большая» ячейка, незначительно затрагиваются корреляции типа «малая – большая» ячейка. Воздействие *γ*-квантов стимулирует начало прохождения процессов структурной релаксации и кристаллизации, понижая при этом термическую стабильность аморфных пленок сплавов ПМ – М

Воздействие ионами H^+ и B^+. Аморфные электролитически осажденные пленки сплавов $(Co_{100-X}Ni_X)_{100-Y}P_Y$, содержащие X = 0-50ат.%; Y = 12-20ат.%, были подвергнуты облучению ионами B^+ и H^+ [132]. В случае воздействия ионами B^+ с энергией 100кэВ и плотностью ионного тока (j_k) 1,2 μ А/см², интервал доз изменялся от 5×10^{15} до 7×10^{16} B^+/см². Для случая ионов H^+ с энергией 2 кэВ и j_k равной 50, 150, 500 μ А/см², интервал воздействующих доз изменялся от 3×10^{15} до 1×10^{19} H^+/см². Структура, фазовое строение и термическая стабильность пленок выяснялись с помощью методов РСА, ПЭМ и магнитных измерений (по ходу за-

висимости $H_c(T)$). На рис.2.21 приведены рентгеновские спектры аморфных пленок $Co_{84}P_{16}$ в исходном состоянии (а) и после воздействия ионами H^+ дозами 3×10^{15} - 6×10^{17}(б); 1×10^{18}(в); 6×10^{18}(е) и 1×10^{19}(д) H^+/см^2.

Воздействие ионами H^+ дозами 3×10^{15}-6×10^{17} H^+/см^2 (рис.2.21б) или ионами B^+ дозами 5×10^{15}-$7\times10^{16}B^+$/см^2 не приводит к изменениям в рентгеновских спектрах аморфных пленок $Co_{84}P_{16}$. Магнитные свойства также стабильны в этих интервалах. После облучения дозами более 1×10^{18}(рис.2.21 в) появляется линия, соответствующая отражениям от плоскости (002) ГПУ решетки кобальта. Дальнейшее повышение дозы облучения активирует процессы кристаллизации с образованием гетерофазной системы ГПУ + Co_2P (рис.2.21 е,д). При максимальной дозе облучения наблюдалось начало фазового перехода ГПУ → ГЦК модификаций кобальта. Переход аморфных сплавов в равновесное кристаллическое состояние, активированный воздействием высокоэнергетических ионов, соответствует ранее наблюдаемой при отжиге последовательности фазовых превращений (за исключением неравн. ГЦК фазы) (см. схему 2.1). Последний результат связан с выбором доз облучения и узким интервалом существования неравновесной ГЦК фазы.

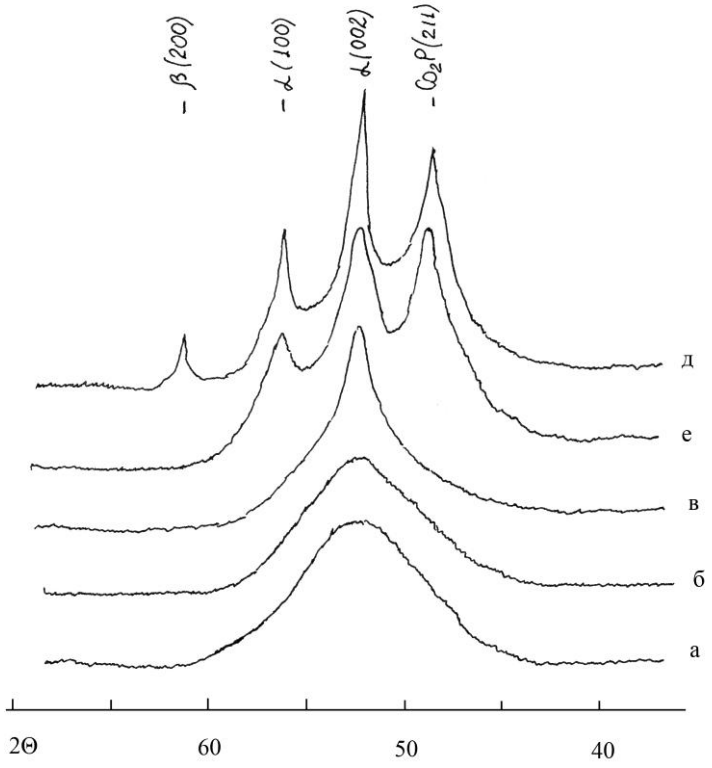


Рис. 2.21 Рентгеновские спектры аморфных пленок $Co_{84}P_{16}$ в исходном состоянии (а) и после воздействия ионами H^+ дозами 3×10^{15}-6×10^{17}(б); 1×10^{18}(в); 6×10^{18}(е) и 1×10^{19}(д) H^+/см^2.

На рис. 2.22 приведены электронномикроскопические изображения аморфных пленок $Co_{70}Ni_{14}P_{16}$ в исходном состоянии (а) и после облучения ионами H^+ дозой 1×10^{19} H^+/см^2(б). Они свидетельствуют о разрушении сеточной микроструктуры аморфных пленок в результате воздействия ионов высоких энергий и прохождении процесса кристаллизации.

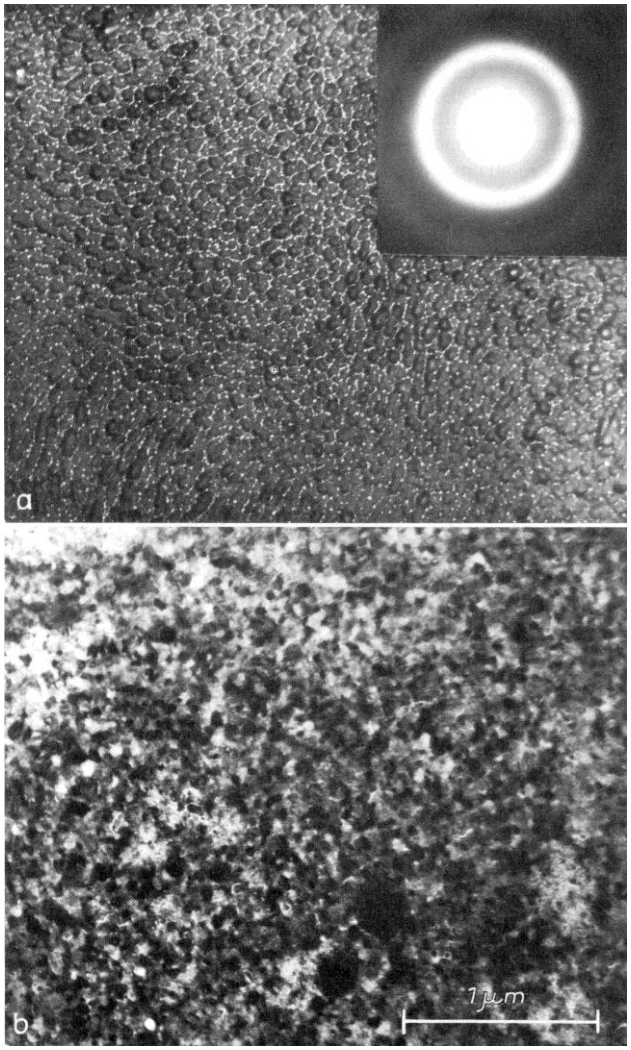


Рис.2.22 Электронномикроскопические изображения электролитически осажденных аморфных пленок $Co_{70}Ni_{14}P_{16}$ в исходном состоянии (а) и после облучения ионами H^+ дозой 1×10^{19} H^+/см^2(б). Увеличение 30 000$^\times$.

Влияние различных типов радиационных воздействий на термическую стабильность аморфных пленок хорошо видно из температурной зависимости коэрцитивной силы при изотермическом отжиге (рис.2.23). По сравнению с необлученным образцом, для которого $T_{н.кр}$ = 220-230^{0}С, воздействие γ-квантов дозой $1\times10^{18}\gamma$/см^2 приводит к снижению $T_{н.кр}$ до 190-200^{0}С, а воздействие ионами

B^+ дозой до 7×10^{16} B^+/см^2 — до 170-180^{0}С. Следует отметить, что влияние высокоэнергетических ионов определяется не только величиной дозы облучения, но и значением плотности ионного тока. Так, например, если после воздействии ионами водорода с энергией 2кэВ, дозой 1×10^{19} и величиной j_k = 150 μ А/см^2 пленки *Co–P* кристаллизовались, то при использовании j_k = 50 μ А/см^2 пленки оставались в аморфном состоянии.

Согласно результатам работы авторов [79], воздействие ионов высоких энергий способствует образованию в объеме и на поверхности облучаемого материала пор радиационного происхождения. Повышение общей пористости пленок и имплантация ионов способствуют переводу системы в более неравновесное состояние, снижая, тем самым, энергетические барьеры для прохождения процессов зародышеобразования и роста зерен кристаллической фазы.

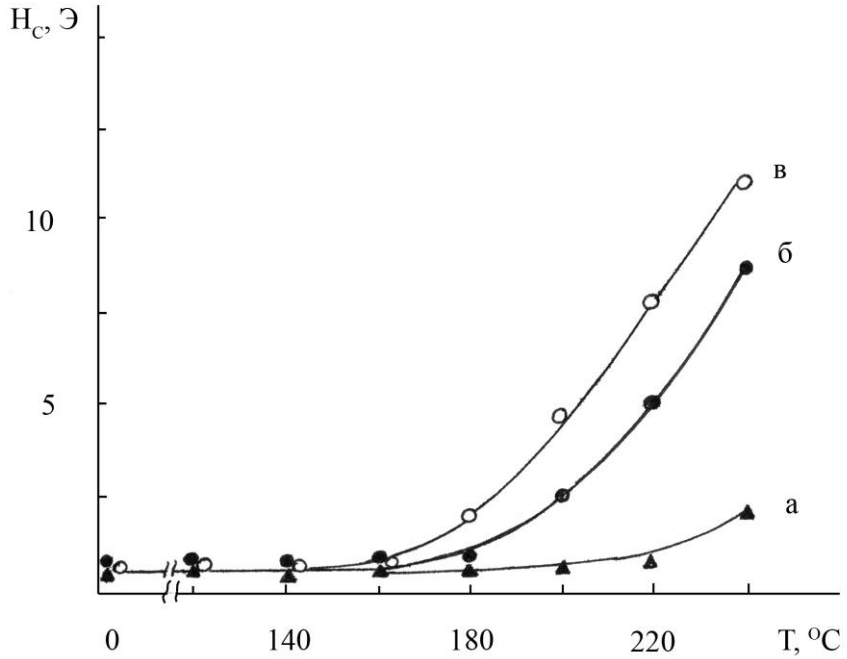


Рис.2.23 Зависимость H_c электролитически осажденных аморфных пленок $Co_{70}Ni_{14}P_{16}$ от температуры изотермического отжига: для необлученных образцов (а), подвергнутых воздействию γ-квантов дозой 1×10^{18} *γ/см*^{2} (б) и ионов B^+ дозой 7×10^{16} B^+/см^2 (в).

Полученные экспериментальные результаты по исследованию влияния облучения *γ*-квантами и ионами высоких энергий на структуру, фазовое состав и термическую стабильность аморфных пленок сплавов ПМ – *P* позволяют сделать следующие выводы:

– воздействие *γ*-квантов дозами от 3×10^{17} до 1×10^{18} *γ*/см^2 стимулирует начало прохождения процессов структурной релаксации и кристаллизации, понижает термическую стабильность аморфных пленок сплавов ПМ – *P* на 30-40^{0}С;

– механизм структурной релаксации при радиационном воздействии связан с протеканием процессов диффузионного массопереноса и коалесценции мелких фракций структурных неоднородностей, в результате чего микроструктура эволюционирует в сторону образования более крупной сетки, без существенной потери межъячеечной корреляции;

– воздействие ионов водорода и бора дозами свыше 1×10^{18} ион/см^2 приводит к активированию процесса кристаллизации, а более низкие выдержки облучения снижают термическую стабильность аморфных пленок сплавов ПМ – *Р*.

Данные результаты свидетельствуют о наличии эффекта радиационно-стимулированной кристаллизации в аморфных пленках сплавов системы ПМ – *Р*.

Глава 3. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА АМОРФНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ СПЛАВОВ МЕТАЛЛОВ ГРУППЫ ЖЕЛЕЗА

Аморфные металлические сплавы могут находиться в различных магнитных состояниях: ферромагнитном, антиферромагнитном, ферримагнитном или неупорядоченных ферромагнитном (сперомагнитном) и ферримагнитном (спериферримагнитном) [48]. Особый интерес представляют собой аморфные ферромагнитные сплавы систем ПМ – М и ПМ – ПМ, поскольку они являются предельно мягкими ферромагнетиками. Из-за отсутствия кристаллической магнитной анизотропии и высокой однородности вещества процессы перемагничивания в них осуществляются с минимальными потерями энергии. Однако, в экспериментально полученных аморфных ферромагнетиках не были достигнуты теоретически предсказанные магнитные характеристики. Это связано с тем, что при построении многочисленных теоретических моделей аморфные сплавы рассматривались как пространственно однородные и изотропные вещества, а для описания структуры использовались в основном представления на уровне ближнего атомного порядка. Как было показано в главе 1, реальная структура АМС не соответствует критериям высокой пространственной и фазовой однородности, а имеет сложную пространственную иерархию структурных дефектов и неоднородностей на микронном, субмикронном и нанометровом уровнях.

Аморфные ферромагнетики являются прекрасными модельными объектами для изучения природы магнетизма, источников магнитной анизотропии, процессов перемагничивания и гистерезиса в структурнонеупорядоченных материалах. Особый научный и практический интерес представляют аморфные пленки тройных и более сложных сплавов. Поскольку возможность варьирования их составом в широких пределах позволяет целенаправленно влиять на такие важные характеристики, как намагниченность насыщения, температура Кюри, магнитная проницаемость и коэрцитивная сила, и тем самым выяснять влияние химического состава, композиционного и топологического упорядочения на вышеперечисленные свойства. В настоящее время наиболее полная информация по магнитным свойствам АМС имеется по быстрозакаленным материалам (металлические стекла). В таблице 3.1 приведены основные магнитные и некоторые другие технически важные свойства быстрозакаленных аморфных сплавов системы ПМ – М в сравнении с кристаллическими материалами [1,2,48,142].

Таблица 3.1

Температура кристаллизации, намагниченность насыщения, коэрцитивная сила, магнитострикция насыщения, начальная и максимальная магнитные проницаемости, удельное электросопротивление и микротвердость некоторых аморфных и кристаллических материалов

Материал/ форма свойства	$T_{кр}$,. ^{0}C	M_s Т	H_c Э	λ_s 10^{-6}	$\mu_{мах}$ при 1кГц	$\mu_{мах}$ при 1Мгц	ρ μкОм× см	Hv ГПа
Fe–Si–B (лента) Metglass2605S2	550	1,56	0,03	27	15 000	1100	137	8,6
Co–Fe–Ni–Mo–B–Si (лента) Metglass2705M	520	0,7	0,005	<1	30 000	2100	136	9,0
$Fe_{58}Co_7Ni_7Zr_8B_{20}$ (лента)	626	0,98	0,06	16	15 000	3700	198	8,0
$Fe_{52}Co_{10}Nb_8B_{20}$ (лента)	721	0,63	0,026	7,4	21 000	4400	232	8,0
$Co_{63}Fe_7Zr_6Ta_4B_{20}$ (лента)	622	0,54	0,04	1,7	23 000	6800	193	-
$Co_{40}Fe_{22}Nb_8B_{30}$ (лента)	703	0,41	0,025	2,4	29 300	7500	237	-
$Co_{94}Zr_6$ (пленка)	500	1,4	0,05	2,6	-	3500	100	550
FeNi (пленка)	-	1,0-0,7	0,2-0,4	1	-	2000	-	-
79 НМ (лента)	-	0,73-0,75	0,04-0,07	5,2	12000	-	55	1,2
81НМА (лента)	-	0,50	0,004-0,005	4,7	30000	-	80	1,2
$Fe_{84,6}Al_{5,6}Si_{9,8}$ (массивн.)	-	1,0	0,015	-	8000	1000	70	5,0
Fe - эл.-техн. (лента)	-	1,97	0,5	-	7000	-	10	2,2
MnZn – феррит (массивн.)	-	0,4	0,09	-	5000	-	10^4	6,5
NiZn – феррит (массивн.)	-	0,4	0,05	-	7000	-	10^4	7,5

Из данных приведенных в табл. 3.1 видно, что по ряду магнитных свойств АМС не только не уступают, но и превосходят лучшие металлические кристаллические материалы (H_c, M_s, $\mu_{мах}$), значительно превосходят электротехническую сталь ($\mu_{мах}$ и H_c); ферриты и сендаст (M_s, $\mu_{мах}$ и H_c). Удельное электросопротивление и твердость в АМС значительно выше, чем у всех видов пермаллоев, железа и сендаста. Таким образом, приведенные выше параметры практически важных

характеристик позволяют считать АМС материалами с ценным сочетанием магнитных, механических и электрических свойств. Вместе с тем необходимо отметить, что тонкопленочные аморфные материалы, в особенности это касается многокомпонентных систем, изучены в гораздо меньшей степени.

Как было ранее показано, АМС являются метастабильными системами и с течением времени переходят в более равновесное метастабильное состояние (структурная релаксация) и в конечном итоге в кристаллическое состояние. При этом существенно изменяются практически все физические характеристики аморфных сплавов, в том числе и магнитные. Изучение вопросов, связанных с влиянием процессов структурной релаксации и кристаллизации на магнитные свойства, имеет большую научную и прикладную значимость.

В связи с этим в настоящей главе приведены результаты исследования зависимостей магнитных свойств аморфных пленок на основе сплавов металлов группы железа от условий получения, химического состава, структуры на различных пространственных уровнях и режимов термической обработки.

3.1. Статические магнитные свойства аморфных пленок

3.1.1. Аморфные пленки сплавов металлов группы железа с фосфором

В пленках сплавов *Co–P*, *Co–Fe-P* и *Co–Ni–P* в области концентрационного перехода из кристаллического в аморфное состояние наблюдаются значительные изменения магнитных характеристик. На рис. 3.1 приведены зависимости индукции насыщения (B_s), коэрцитивной силы (H_c) и начальной магнитной проницаемости (μ_o) пленок сплавов *Co–Fe–P*, содержащих 8-12ат.% *Fe*, 90-56ат.% *Co*; 2-32ат.% *P*, и пленок сплавов *Co–Ni–P*, содержащих 30-35ат.% *Ni*, 68-37ат.% *Co*, 2-28ат.% *P*, от концентрации фосфора. В области перехода происходит скачкообразное изменение H_c и μ_o, что связано с формированием аморфной структуры, для которой характерно отсутствие кристаллографической анизотропии, межзеренных границ и немагнитных включений. Минимальными значениями H_c = 0,1-0,2Э обладают аморфные сплавы *Co–Fe–P* и *Co–Ni–P*, содержащие 16-20ат.% *P* (образцы с разомкнутой магнитной цепью). При более высокой концентрации металлоида наблюдается увеличение H_c на 30-50%, что связано с уменьшением индукции насыщения, увеличением флуктуаций плотности вещества (рис. 1.11 e,f) и перенасыщенностью сплавов атомами М. Максимальные значения μ_o для пленок сплавов *Co–Fe–P*, содержащих 16-20ат.% *P*, составляли $(1,6\text{-}1,8)\times10^4$, для пленок сплавов *Co–Ni–P*, содержащих 16-20ат.% *P*, — $(1,2\text{-}1,4)\times10^4$ (образцы с замкнутой магнитной цепью).

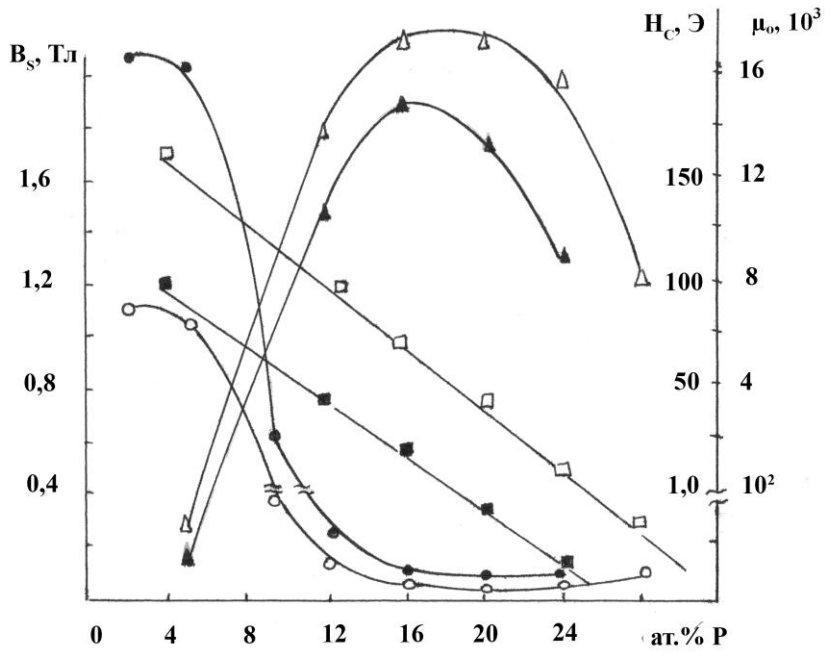


Рис.3.1 Зависимость B_s (■;□), H_c (●;○) и μ_o (▲;Δ) пленок сплавов *Co–Fe–P* (□;○;Δ) и *Co–Ni–P* (■;●;▲) толщиной 1мкм от концентрации фосфора.

В отличие от структурночувствительных параметров H_c и μ_o, индукция насыщения не так чувствительна к концентрационным фазовым переходам поликристаллическое – аморфное вещество. Данный результат объясняется тем, что B_s определяется в основном ближним порядком в расположении атомов, который слабо изменяется при этих переходах [134]. С ростом концентрации атомов металлоида индукция насыщения аморфных пленок *Co–Fe–P* и *Co–Ni–P* плавно уменьшается (рис. 3.1). Переход в неферромагнитное состояние происходит в аморфных сплавах *Co–Fe–P*, содержащих 8-10ат.% *Fe*, при концентрации фосфора 32-33ат.%, в аморфных сплавах *Co–Ni–P*, содержащих 30-35ат.% *P*, при концентрации фосфора 25-26ат.% (измерения выполнены при $T_{комн.}$). Снижение величины индукции насыщения для аморфных материалов по сравнению с чистыми металлами является следствием разбавления сплавов атомами металлоида.

Результаты измерения зависимостей $B_s = f(\%P)$, полученные нами на двойных сплавах *Co–P* и *Ni–P*, соответствуют данным, приведенным в работах [114,135]: значения $B_s = 0$ для сплавов *Co–P* при 29-30ат.% *P*; для сплавов *Ni–P* при 8-9ат.% *P*. В связи с этим интерпретация результатов зависимостей $B_s = f(\%P)$ в аморфных сплавах системы ПМ – М и ПМ – ПМ – М может быть проведена на основе модели переноса *p*-электронов атомов М в *d*-полосу атомов ПМ [136].

Величина B_s зависит не только от концентрации атомов М, но и от типа атомов ПМ. Характер поведения зависимостей B_s от типа и концентрации атомов ПМ для тройных аморфных сплавов *Co–Fe–P* и *Co–Ni–P* с различным содержа-

нием металлоида представлен на рис. 3.2. Как видно из приведенных данных, при введении атомов железа в аморфные сплавы на основе *Co–P* индукция насыщения увеличивается, при введении атомов никеля ─ уменьшается. Таким образом, общие тенденции в зависимостях B_s от соотношения атомов ПМ, характерные для поликристаллических двойных сплавов ПМ – ПМ [1], сохраняются и в АМС системы ПМ – ПМ – М.

Температура Кюри (T_c) аморфных сплавов в общем случае ниже, чем у кристаллических аналогов при том же соотношении компонентов. Кроме того, величина T_c в АМС свободна от влияния фазовых превращений в отличие от кристаллических сплавов, например, в случае переходов ОЦК в ГЦК фазу для *Ni–Fe* и ОЦК в ГПУ для *Co–Fe* сплавов. Определить точные значения температуры Кюри аморфных пленок сплавов ПМ – М не всегда представляется возможным, поскольку для многих сплавов значения $T_c \geq T_{н.кр.}$ Для аморфных электролитически осажденных пленок сплавов *Co–P*, *Co–Fe–P* и *Co–Ni–P* некоторых составов значения T_c приведены в табл. 3.2. При этом значения T_c для всех образцов, кроме образцов состава $Co_{10}Ni_{78}P_{12}$, были получены путем экстраполяции кривой зависимости $B_s(T)$ на ось температур.

Таблица 3.2

Температура Кюри аморфных сплавов *Co–Fe–P, Co–P* и *Co–Ni–P*

состав; ат.%	$Co_{80}Fe_8P_{12}$	$Co_{88}P_{12}$	$Co_{65}Ni_{23}P_{12}$	$Co_{43}Ni_{45}P_{12}$	$Co_{10}Ni_{78}P_{12}$
T_c; ^{0}C	550-600	500-550	350-400	250-300	20-30

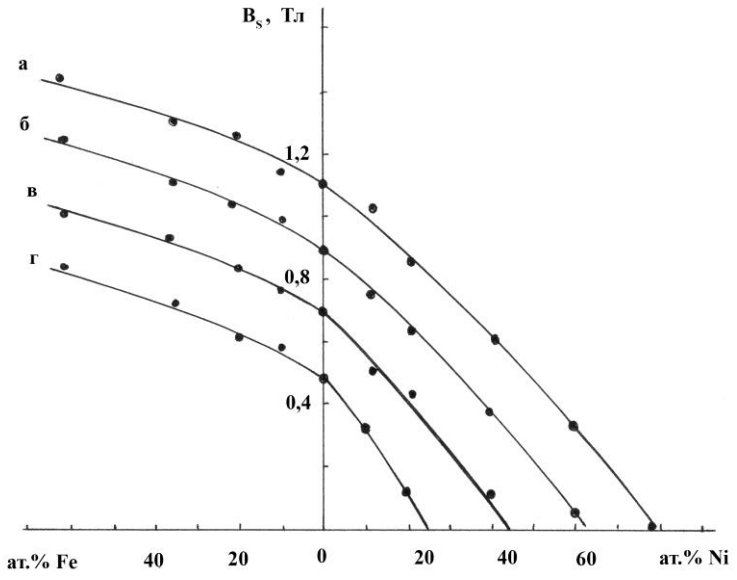


Рис. 3.2 Зависимости B_s аморфных пленок сплавов *Co–Fe–P* и *Co–Ni–P*, содержащих 12ат.% (а), 16,5ат.% (б), 20ат.% (в) и 24ат.% (г) фосфора, от концентрации атомов ПМ.

В аморфных пленках сплавов ПМ – М наблюдается сильная зависимость магнитных свойств от толщины пленок (d) и условий осаждения. На рис. 3.3 приведены зависимости H_c и коэффициента прямоугольности петли гистерезиса (B_r/B_s) от толщины аморфных пленок $Co_{56}Ni_{28}P_{16}$, осажденных в условиях стационарного и нестационарного электролиза (образцы с разомкнутой магнитной цепью). В аморфных пленках, осажденных на постоянном и импульсном токах, с ростом толщины от 0,1 до 0,3мкм наблюдается резкий спад H_c и увеличение B_r/B_s. Наиболее высокие значения B_r/B_s = 0,9 достигаются в интервале d = 0,2-0,35мкм. При дальнейшем увеличении толщины пленок происходит постепенный спад B_r/B_s, при этом в образцах, осажденных на постоянном токе, он более значителен (рис.3.3 в,г).

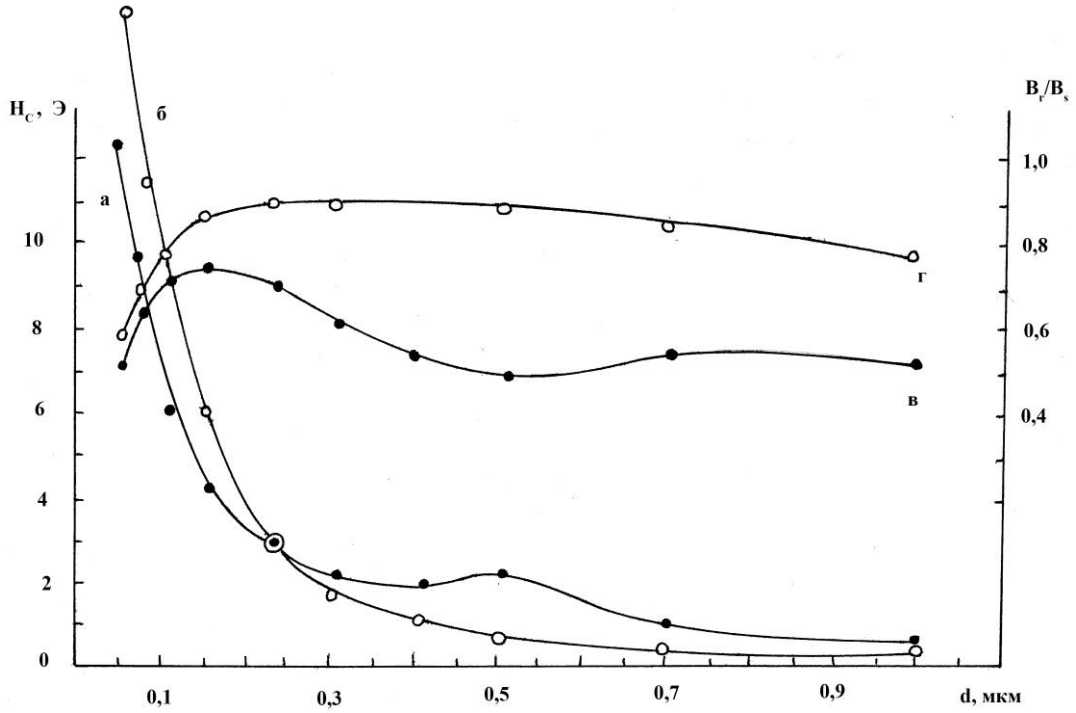


Рис. 3.3 Зависимости H_c (а, б) и B_r/B_s (в, г) аморфных пленок $Co_{56}Ni_{28}P_{16}$, осажденных в стационарном (а, в) и нестационарном (б, г) режимах электролиза, в зависимости от толщины.

Характерный вид петель гистерезиса для этих же пленок в зависимости от толщины и режимов электролиза представлен на рис. 3.4. Из данных приведенных на рис. 3.3 и 3.4 видно, что в аморфных пленках *Co–Ni–P*, осажденных на постоянном токе, при толщинах $d = d_{кр}$ = 0,3-0,4мкм появляется составляющая вектора намагниченности перпендикулярная плоскости подложки, т.е. формируется перпендикулярная магнитная анизотропия (ПМА). При этом в пленках с $d \geq d_{кр}$ форма петли гистерезиса приобретает «закритический» вид (рис. 3.4 в). В пленках, осажденных на импульсном токе, на кривой $H_c = f(d)$ в интервале тол-

щин 0,4-0,5мкм не зафиксировано увеличения H_c и форма петель гистерезиса сохраняет прямоугольный вид вплоть до толщин в несколько мкм, что говорит об отсутствии ПМА в этих образцах [76]. Подобное влияние на характер зависимостей H_c и B_r/B_s от толщины аморфных пленок оказывает и технологическое УЗ поле [69].

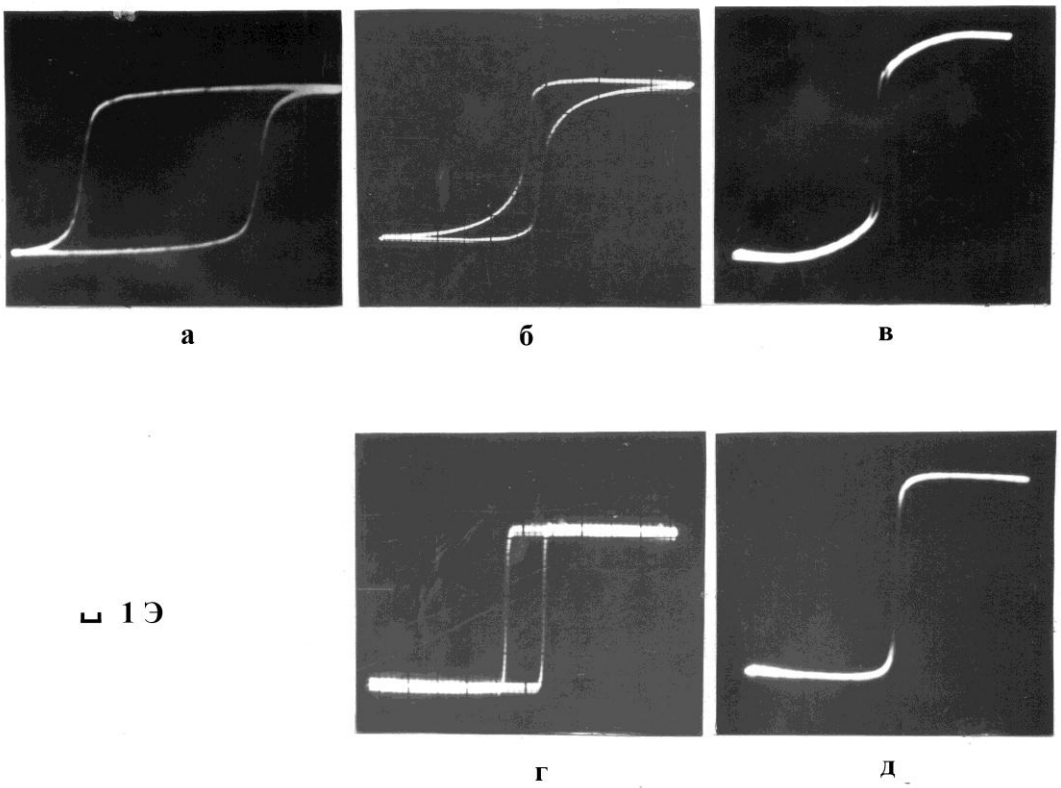


Рис.3.4 Петли гистерезиса аморфных пленок сплавов $Co_{56}Ni_{28}P_{16}$, осажденных в стационарном (а, б, в) и нестационарном (г, д) режимах электролиза, в зависимости от толщины: 0,1мкм (а), 0,25мкм (г), 0,3мкм (б), 2мкм (в, д).

Зависимость $H_c(d)$ для аморфных пленок *Co–Ni–P*, осажденных в условиях нестационарного электролиза, может быть описана следующим выражением [85]:

$$H_c = Ad^{-B} \qquad (3.1)$$

где *A, B* – постоянные, значения которых зависят от условий получения, химического состава и материала подложки. Показатель степени *B* для пленок различного состава изменялся от 0,8 до 1,1. Минимальные значениям коэффициента *A* = (2-3) Э×мкм были получены на пленках, осажденных на ситалловые и стеклянные подложки со слоями напыленной металлизации. Для образцов, осажденных на слои полированной меди, значения *A* = (5-6) Э×мкм. Необходимо отметить, что наиболее низкие значения *A* = 2 Э×мкм были получены на пленках

сплавов $Co_{76}Fe_8P_{16}$ с константой магнитострикции (λ_s) близкой к нулю.

В теоретической работе [137] было показано, что изотропные аморфные сплавы должны быть предельно мягкими магнитными материалами с величиной H_c ниже, чем 1×10^{-3}Э. Однако, экспериментальные результаты свидетельствуют о недостижимости этих значений H_c. Важнейшими условиями для снижения потерь на перемагничивание в аморфных материалах являются: однофазность материала и высокая его внутрифазовая однородность, минимальное количество структурных дефектов и включений, участков с сильно отличающимся характером ближнего упорядочения. Напомним, что при перемагничивании магнитомягких материалов в малых магнитных полях процесс намагничивания осуществляется путем смещения ДС (рис. 3.4). Намагничивание в области полей близких к намагниченности насыщения осуществляется в основном за счет процесса вращения результирующего вектора намагниченности. Лимитирующим фактором в этом случае является энергия магнитной анизотропии, которая в свою очередь определяется значениями $K_\perp$, K_u и λ_s.

Согласно Кронмюллеру [138,139], имеется пять источников, обеспечивающих вклад в величину полной коэрцитивной силы АМС. В порядке возрастания роли этих вкладов они располагаются следующим образом:

– вклад, обусловленный флуктуациями энергии обменного взаимодействия и локальной анизотропии ($10^{-5} \div 10^{-3}$Э) (H_c^i);

– вклад, связанный с кластерами из областей с ближним химическим порядком

(~ 10^{-3}Э) (H_c^{so});

– вклад, обусловленный дефектами поверхности (5×10^{-3}Э) (H_c^{surf});

– вклад, связанный с релаксационными локальными изменениями структуры

($10^{-4} - 10^{-2}$)Э (H_c^{rel});

– вклад, связанный с взаимодействием доменных стенок (ДС) с дефектами структуры (0,01÷0,1)Э (H_c^{σ}).

В общем случае, когда вклад от взаимодействия ДС с дефектами структуры больше других, суммарная величина коэрцитивной силы может быть записана следующим образом:

$$H_c^{total} = [(H_c^{\sigma})^2 + (H_c^{surf})^2 + (H_c^{so})^2 + (H_c^{i})^2]^{1/2} + H_c^{rel} \qquad (3.2)$$

Приведенные оценочные характеристики вкладов в коэрцитивную силу рассчитаны применительно к АМС, полученным методом закалки из расплава.

Учитывая реальную структуру аморфных электролитически осажденных пленок и рассматривая вклады в величину H_c (3.2) можно предположить, что основную роль играют вклады, связанные с взаимодействием ДС с дефектами аморфной сеточной микроструктуры. Поскольку размеры структурных неоднородностей в плоскости пленок составляют 0,01-0,1мкм, что сопоставимо с шириной ДС Блоха [140]. Другие вклады, которые необходимо учитывать для слу-

чая аморфных электроосажденных пленок, связаны с наличием магнитной анизотропии и магнитострикционной составляющей. Вклады от величин H_c^i и H_c^{so} приблизительно на два порядка ниже наблюдаемых значений, поэтому ими можно пренебречь.

Минимальные значения коэрцитивной силы, экспериментально полученные на пленках сплавов *Co–Fe–P*, составляли (2-3)×10^{-2}Э (образцы с замкнутой магнитной цепью). Эти данные указывают на то, что в процессе перемагничивания аморфных пленок существует определенное взаимодействие доменных стенок (ДС) с дефектами аморфной структуры, которое приводит к увеличению H_c и снижению магнитной проницаемости. Таким образом, несмотря на более высокую структурную однородность аморфных сплавов, по сравнению с поликристаллическими материалами, их нельзя рассматривать как вещества, характеризующиеся идеальной пространственной и фазовой однородностью.

Аморфные пленки на основе сплавов ПМ – *P* являются магнитострикционными материалами и значения их константы λ_s зависит от химического состава. В пленках сплавов *Co–P* величина $\lambda_s < 0$ и в зависимости от концентрации фосфора изменяется в пределах от 4,2×10^{-5} до 2×10^{-6} [141]. Для аморфных пленок тройных сплавов *Co–Fe–P* и *Co–Ni–P* области составов с λ_s близкой к нулю находятся в интервалах 8-10ат.% *Fe* и 30-35ат.% *Ni*, соответственно. В аморфной системе *Co–Fe–P* при изменении концентрации в области составов 8-10ат.% *Fe* константа магнитострикции испытывает инверсию знака и становится положительной. В аморфной системе *Co–Ni–P* не наблюдалась инверсия знака λ_s, минимальные значения λ_s зафиксированы в области составов 30-35ат.% *Ni*. Таким образом, характер зависимости величины и знака константы λ_s от содержания атомов ПМ в аморфных пленках системы ПМ – ПМ – М, подобен их кристаллическим аналогам [85]. Вклад магнитоупругой составляющей в величину H_c был оценен из сопоставления величин коэрцитивной силы для пленок $Co_{76}Fe_8P_{16}$ и $Co_{56}Ni_{28}P_{16}$ с λ_s близкой к нулю и пленок $Co_{84}P_{16}$, обладающих значениями λ_s = 4×10^{-5}. Как для случая $Co_{76}Fe_8P_{16}$, так и для случая $Co_{56}Ni_{28}P_{16}$ коэрцитивная сила была на 10-15% ниже, чем в пленках $Co_{84}P_{16}$.

При рассмотрении вкладов в коэрцитивную силу аморфных сплавов ПМ – М необходимо также учитывать анизотропию формы структурных неоднородностей. Столбчатая микроструктура аморфных пленок *Co–P* и *Co–Ni–P* обуславливает появление ПМА, которая в свою очередь приводит к увеличению H_c и снижению μ_o, поскольку, согласно [142]:

$$H_c \sim K_{эфф.}/ B_s; \qquad \mu_o \sim B_s^2 /K_{эфф.} \tag{3.3}$$

где $K_{эфф.}$ – эффективная константа магнитной анизотропии. Для оценки вклада в величину H_c анизотропии формы структурных неоднородностей мы использовали результаты по влиянию импульсного электролиза [76] и некоторых режимов УЗ воздействия [69] на величину константы ПМА. В результате подавления ПМА (рис.3.3 и 3.4 д), в первом случае H_c снизилось на 30-40%, во-втором

─ на 20-30%.

Таким образом, если оценивать вклады вышеперечисленных источников в величину H_c по отношению к теоретически рассчитанному значению $H_c = 1\times10^{-3}$ [137], то вклад от структурных неоднородностей сеточной структуры аморфных сплавов составляет ~ 60%, вклад от анизотропии формы столбчатых образований ~ 30% и вклад от магнитоупругой составляющей ~ 10%. При определении вкладов в H_c были использованы весьма упрощенные модельные представления, поэтому численные оценки оказались достаточно приближенными, а полученные зависимости рассматриваются как качественные. Тем не менее они позволили весьма определенно выявить влияние тех или иных факторов на величину H_c.

3.1.2. Аморфные пленки сплавов *Co–W* и *Ni–W*

В аморфных пленках сплавов *Co–W* при концентрационном переходе из кристаллического в аморфное состояние также происходит переход из магнитожесткого в магнитомягкое состояние (рис. 3.5б) [143]. Коэрцитивная сила в интервале концентраций 20-22ат.% *W* уменьшается на несколько порядков и становиться равной 0,4-5Э [102]. При этом минимальными значениями H_c характеризуются пленки, содержащие 25-30ат.% *W*.

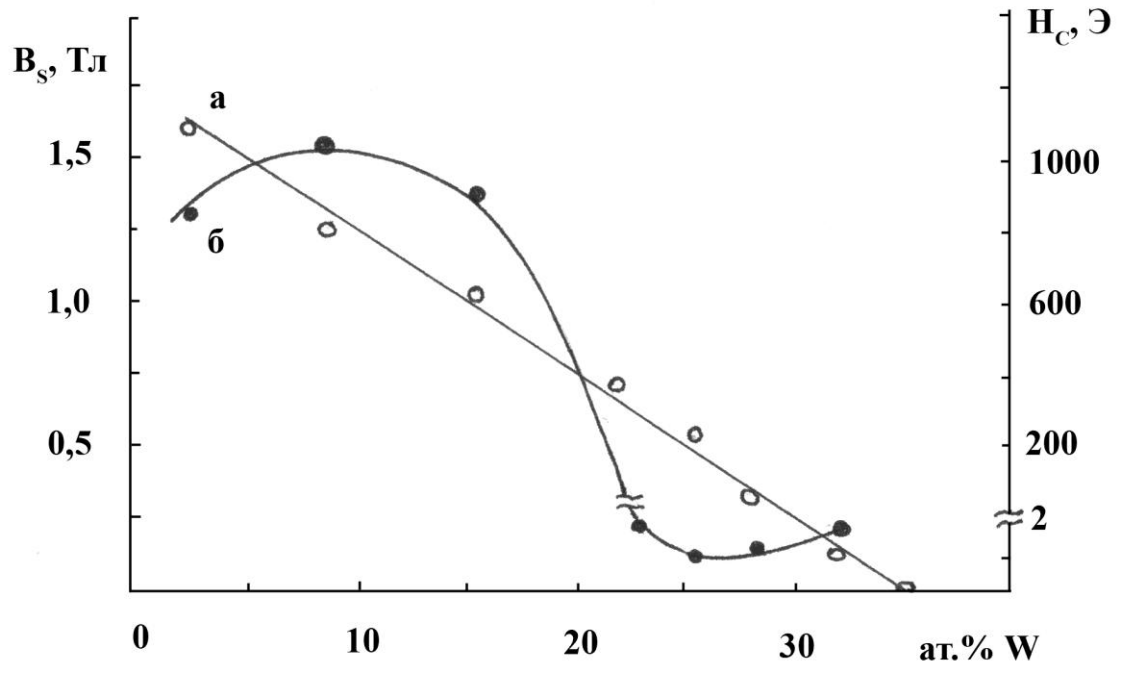


Рис.3.5 Зависимость B_s (а) и H_c (б) пленок сплавов *CoW* от химического состава.

Следует отметить, что по магнитным свойствам аморфные пленки сплавов *Co–W* уступают аморфным пленкам на основе металлов группы железа с фосфором: в пленках *Co–W* соизмеримой толщины коэрцитивная сила на порядок выше, а магнитная проницаемость на порядок ниже. Данное различие на наш взгляд обусловлено тем, что в аморфных пленках системы ПМ – *W* переход из кристаллического в аморфное состояние происходит при большей концентрации легирующего компонента, намагниченность насыщения характеризуется меньшими значениями, а объемная доля немагнитных атомов существенно выше. Так, например, расчеты, выполненные с использованием атомных радиусов по Гольдшмидту [25], показывают, что в аморфных сплавах *Co–W*, содержащих 25-30ат.% *W*, объемная доля атомов *W* составляет 35-40%, в то время как в аморфных сплавах *Co–P*, содержащих 16-18ат.% *P*, объемная доля атомов *P* составляет 11-13%.

Индукция насыщения аморфных пленок сплавов *Co–W* монотонно уменьшается с ростом концентрации вольфрама (рис.3.5 а). В области концентрационного перехода из кристаллического в аморфное состояние (20-22ат.% *W*) величина B_s составляет 0,7Тл, а при содержании 34-35ат.% *W* пленки становятся неферромагнитными (измерения B_s выполнены при комнатной температуре). Необходимо отметить, что в системе *Co–W* концентрационный переход в неферромагнитное состояние происходит при большем содержании атомов легирующего компонента, чем в системе *Co–P*. Данный результата связан с различным количеством валентных электронов на незаполненных уровнях атомов *P* и *W* — $3s^2p^3$ и $5d^46s^2$, соответственно.

В аморфных пленках сплавов *Co–W* петли гистерезиса имеют характерный «закритический» вид, что свидетельствует о существовании в них ПМА. С ростом концентрации вольфрама в пленках от 22 до 32ат.% поле насыщения изменяется от120 до 50Э. Наличие ПМА в аморфных пленках *Co–W* связано с сеточной микроструктурой и анизотропией формы структурных неоднородностей.

Аморфные пленки системы *Ni–W* всех исследованных составов 19-23ат.% *W* при температурах $T \geq 20^0$С находятся в парамагнитном состоянии. При этом переход из ферро в парамагнитное состояние осуществляется в области концентраций 12-13ат.% *W*.

3.2. Магнитная анизотропия в аморфных пленках системы ПМ – *P*

3.2.1. Наведенная магнитная анизотропия

Известно [144,145], что в аморфных, так же как и в кристаллических пленках, при наложении внешнего магнитного поля в процессе получения или последующего отжига, а также при воздействии механических напряжений индуцируется анизотропия, в связи с чем, последняя называется наведенной магнитной анизотропией (НМА). Для изучения природы этого вида магнитной анизотропии АМС являются весьма удобными объектами, так как в них отсутствуют кристаллографическая анизотропия и эффекты обычного упорядочения.

Большой интерес к исследованию НМА вызван также значительным влиянием ее на практически важные характеристики магнито-мягких сплавов.

Наведенная магнитная анизотропия аморфных сплавов *Co–P* исследовалась в работе авторов [146]. Значение константы НМА ($К_u$) пленок *Co–P*, содержащих 18÷20ат.% *P*, равнялось $(2÷8)\times10^2$эрг/см^3, переориентация ОЛН происходила при $T \sim 100^0$С. Такой характер анизотропии авторы указанной работы связывали с анизотропным перераспределением легкоподвижных дефектов в поле собственной намагниченности.

В работах [147-149] исследовалась НМА аморфных сплавов *Co–P* в более широком диапазоне составов от 9 до 23 ат.% *P*. Максимальными значениями $K_u = (4÷5)\times10^3$ эрг/см^3 обладали пленки, содержащие 11÷12 ат.% *P*. При концентрации атомов металлоида 23ат.% наблюдалось исчезновение НМА. Полученные результаты авторы объясняли упорядочением, связанным с миграцией атомов фосфора, и полным заполнением атомами фосфора всех возможных пор согласно модели Бернала при концентрации 23ат.% *P*. На основании результатов исследования кинетики переориентации ОЛН делается вывод о существовании трех различных механизмов направленного упорядочения [149]: водорода, легкоподвижных дефектов аморфной структуры и атомов металлоида. В наших работах [150,151] и работе авторов [152] высказано мнение, что природа НМА в аморфных пленках сплавов системы ПМ – М связана с упорядочением пар атомов ПМ – ПМ.

Зависимость константы НМА от химического состава пленок и условий термомагнитной обработки (ТМО) рассмотрим на примере аморфных электролитически осажденных пленок сплавов металлов группы железа с фосфором [150,151]. Все исследования выполнены на пленках толщиной 0,3-0,5мкм. Наложение внешнего магнитного поля, ориентированного параллельно плоскости подложки, осуществлялось либо в процессе получения, либо в процессе отжига. На рис. 3.6 приведены зависимости K_u от химического состава пленок. Введение атомов железа (кривая 1) и атомов никеля (кривая 2) в двойной сплав *Co–P* приводит к увеличению K_u. При этом концентрация фосфора в пленках оставалась постоянной и составляла 13ат.%. Зависимость константы НМА от концентрации фосфора приведена для пленок сплавов *Co–Ni–P* (кривая 3). Вместе с тем она имеет аналогичный вид, как и для аморфных пленок сплавов *Co–P* и *Co–Fe–P*. Проведенное сопоставление величин H_k аморфных пленок $Co_{35}Ni_{50}P_{15}$ и их поликристаллических аналогов – пленок $Co_{40}Ni_{60}$ – показало, что в обоих случаях H_k имеют примерно равные значения 14-16Э.

Для изучения кинетических закономерностей процесса формирования НМА были проведены отжиги в магнитном поле, направленном перпендикулярно исходной ОЛН пленки, вызывая тем самым переориентацию ОЛН. На рис. 3.7 представлены зависимости $K_u/ K_{uo} (t)$, где K_{uo}, K_u – величины константы анизотропии в исходном состоянии и после изотермического отжига продолжительностью *t*.

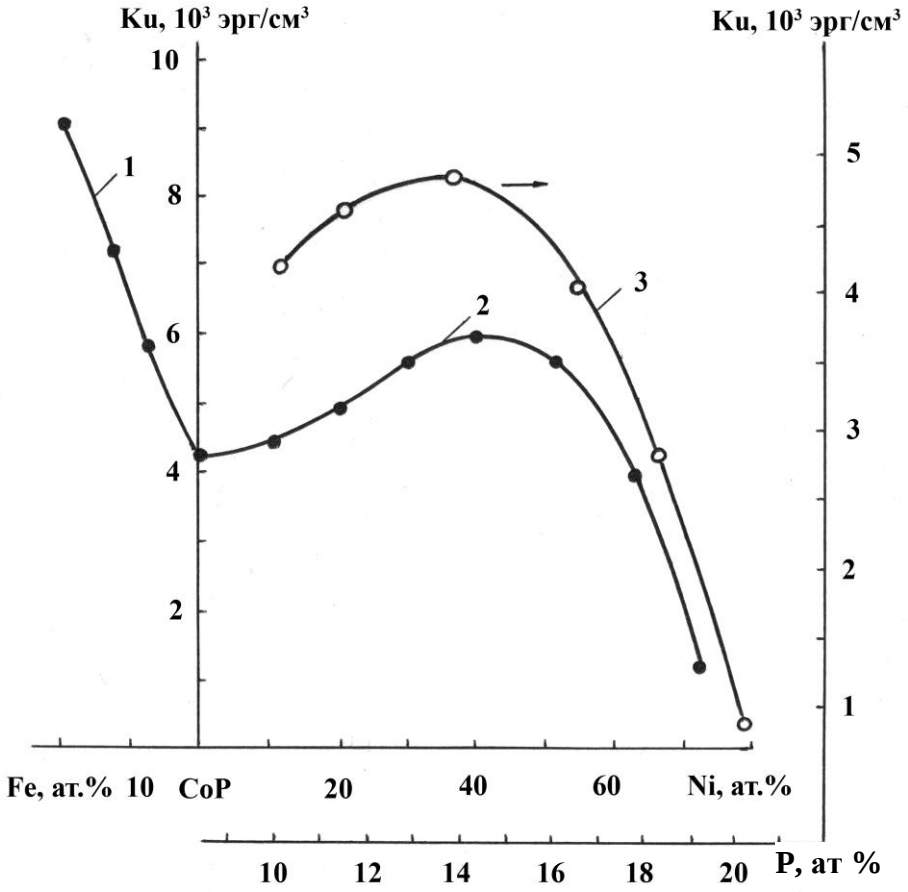


Рис. 3.6 Зависимость константы НМА от концентрации *Fe* в аморфных пленках *Co–Fe–P* (1), *Ni* в аморфных пленках *Co–Ni–P* (2) и *P* в аморфных пленках *Co–Ni–P* (3).

Кинетика переориентации ОЛН аморфных сплавов существенно зависит и от концентрации атомов металлоида. Из данных, представленных на рис. 3.8, видно, что с ростом содержания фосфора в пленках *Co–Fe–P*, содержащих 9-22ат.% *P*, 8-12ат.% *Fe* и остальное кобальт, время, необходимое для поворота ОЛН в новое положение, уменьшается. Подобный характер влияния концентрации фосфора на ход зависимостей $K_u/K_{uo} = f(t)$ наблюдался и в аморфных сплавах *Co–Ni–P* и *Co–P*. Исследовался также комбинированный режим термической обработки пленок, который состоял из отжига в магнитном поле, ориентированном перпендикулярно ОЛН, и отжига без магнитного поля. При этом в аморфных пленках на основе металлов группы железа с фосфором наблюдается так называемый эффект возврата (релаксации) анизотропии. Однако, достигнуть значений K_{uo} не удалось даже после отжига при 200^0С без магнитного поля в течение 20 часов. Вклад необратимой составляющей K_u равнялся 15-17% от величины K_{uo}.

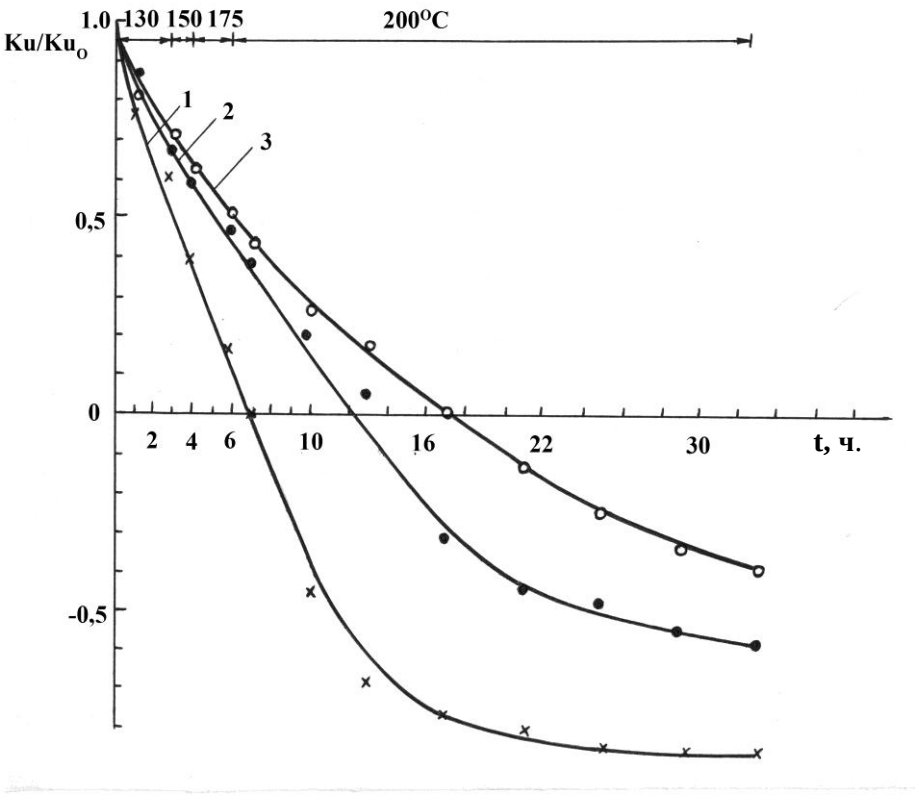


Рис. 3.7 Зависимость K_u/K_{uo} от времени отжига в магнитном поле, ориентированном перпендикулярно исходной ОЛН, для аморфных пленок $Co_{57}Ni_{30}P_{13}$ (1), $Co_{87}P_{13}$ (2) и поликристаллических пленок $Co_{40}Ni_{60}$ (3).

При рассмотрении возможного механизма формирования НМА в аморфных сплавах следует учитывать следующие источники магнитной анизотропии: магнитострикционный, упорядочение пар атомов и структурных дефектов в аморфной матрице. В аморфных пленках сплавов *Co–P* в зависимости от концентрации атомов М константа магнитострикции λ_s изменяется от -2,0 $\times 10^{-6}$ до – 4,2$\times 10^{-5}$. При введении атомов железа в аморфный сплав *Co–P* значение константы λ_s уменьшается и в области составов 6-8ат.% *Fe* становится близкой к нулю. Внутренние напряжения (σ) в этом диапазоне концентраций аморфных пленок *Co–Fe–P* изменяются незначительно. Подобный характер зависимостей λ_s и σ от состава наблюдается в аморфных пленках сплавов *Co–Ni–P*, содержащих 30-35ат.% *Ni* и характеризующихся низкими величинами λ_s. Как известно [142], для магнитоупругой составляющей НМА выполнятся следующее соотношение:

$$K_u^{\sigma} \sim \lambda_s \times \sigma \qquad (3.4)$$

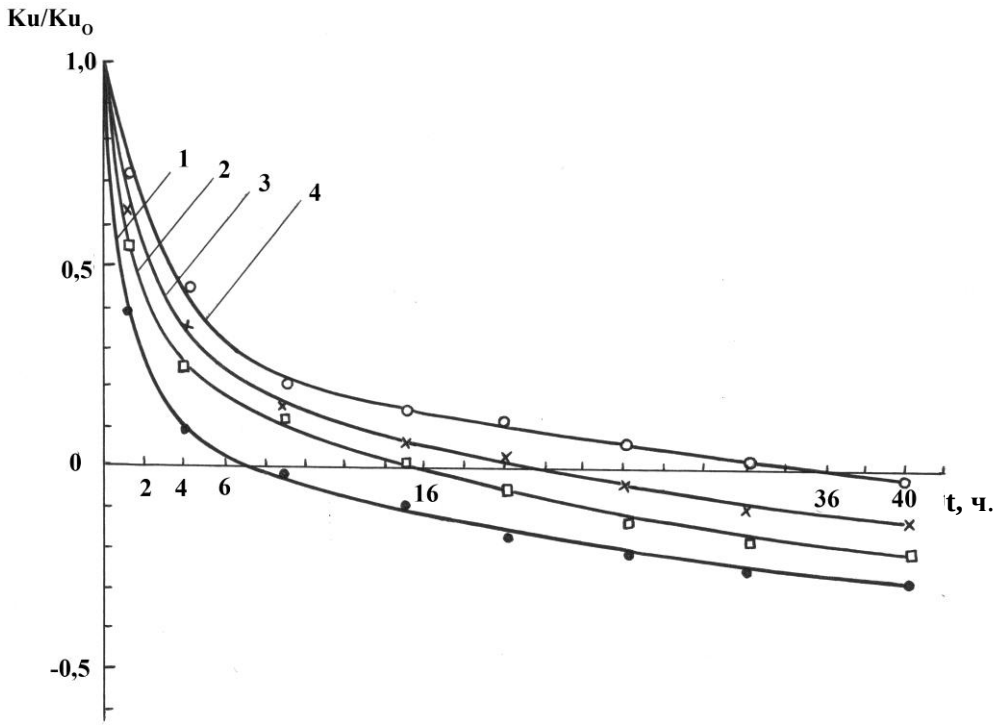


Рис. 3.8 Зависимость K_u/K_{uo} аморфных пленок сплавов *Co–Fe–P*, содержащих 22(1); 16(2); 13(3) и 9(4)ат.% *P*, от времени изотермического отжига при температуре 170^0С в магнитном поле, ориентированном перпендикулярно исходной ОЛН .

Поэтому с ростом концентрации *Fe* (или *Ni*) в аморфных сплавах *Co–Fe–P* (или *Co–Ni–P*) вклад в величину K_u от магнитоупругой составляющей должен уменьшаться. Однако, полученные экспериментальные данные (рис.3.6) свидетельствуют об увеличении K_u с ростом концентрации железа и никеля в аморфных пленках. В аморфных электролитически осажденных пленках *Co–P* возникают внутренние напряжения, которые по своей величине достигают значений $(5\text{-}8)\times10^8$дин/см^2 [153]. При сопоставлении величин K_u образцов, отделенных от подложек и не отделенных от подложек, заметного отличия не было обнаружено. На основании этих результатов можно заключить, что магнитоупругая составляющая анизотропии не дает существенного вклада в величину K_u аморфных пленок на основе сплавов ПМ – *P*.

Рассмотрим другой возможный источник формирования НМА в аморфных пленках, связанный с механизмом направленного упорядочения пар атомов. Данные, приведенные на рис. 3.6, свидетельствуют о том, что присутствие атомов ПМ двух типов приводит к увеличению K_u. Максимальные значения K_u в пленках сплавов *Co–Ni–P* достигаются при равной концентрации атомов кобальта и никеля. Эти результаты хорошо согласуются с положениями теории Неля и Танигучи [144], согласно которым, вклад в величину K_u от направленного упо-

рядочения пар атомов равен:

$$K_u^p \sim \{C_A^2 \times C_B^2\}^{1/2} \times \{J^2(T)/J^2(0)\} \times \{J^2(T_1)/J^2(0)\} \quad (3.5)$$

где C_A, C_B – концентрации атомов A и B сорта, $J(T)$, $J(T_1)$, $J(0)$ – значения намагниченности насыщения при комнатной температуре, при температуре отжига и 0К, соответственно. Природа направленного упорядочения пар атомов связана с различной величиной энергии взаимодействия для различного рода атомных пар, имеющихся в магнитном сплаве. Поэтому в присутствии магнитного поля атомные пары стремятся ориентироваться таким образом, чтобы их полная энергия была минимальной. При охлаждении системы до температур, при которых атомная диффузия ограничена, ориентация атомных пар замораживается.

Поскольку процесс направленного упорядочения пар атомов является термически активируемым и определяется скоростью диффузии участвующих в нем атомов, то весьма полезно сопоставить полученные результаты с известными данными по диффузии в АМС. В табл. 3.2 приведены значения коэффициентов диффузии (D) и энергии активации диффузии (E_a).

Таблица 3.2

Диффузионная подвижность различных элементов в аморфных металлических сплавах

АМС	**Диффундирующий элемент**	**Интервал температур, ^{0}C**	**Интервал D, см^2/с**	**E_a, эВ/атом**	**Источник**
$Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$	P	280-300	$(0,4\text{-}9)\times10^{-18}$	3,1	[154]
$Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$	Fe	268-344	$(3\text{-}500)\times10^{-18}$	2,0	[155]
$Fe_{65,5}Ni_{17}P_{17,5}$	Ni	177-298	$(4\text{-}400)\times10^{-18}$	0,8	[156]
$Fe_{48,5}Ni_{34}P_{17,5}$	Ni	192-298	$(2\text{-}400)\times10^{-17}$	0,7	[156]
$Co_{84}Gd_{16}$	Co	225-329	$(0,01\text{-}2)\times10^{-18}$	1,2	[157]

Как видно из таблицы диффузионная подвижность атомов ПМ в аморфном состоянии значительно выше, чем у атомов фосфора. В свою очередь, среди атомов ПМ наиболее высокими значениями D обладает никель. Эти результаты хорошо согласуются с данными по кинетике переориентации ОЛН аморфных пленок *Co–Ni–P* и *Co–P* (рис. 3.7): переориентация ОЛН происходит быстрее в никельсодержащих пленках, причем с ростом концентрации никеля время, необходимое для поворота ОЛН, уменьшается (см. табл. 3.2). Результаты по кинетике переориентации ОЛН аморфных и поликристаллических пленок (рис. 3.7) также коррелируют с данными по диффузии: подвижность атомов ПМ в аморфном состоянии на несколько порядков выше, чем подвижность атомов ПМ в кристаллическом состоянии [95].

Полученные результаты по влиянию концентрации фосфора на скорость процессов переориентации ОЛН в аморфных сплавах (рис.3.8) могут быть объяснены на основании модели, предложенной в работе [158]. Согласно этой модели, энергия активации диффузии в аморфном сплаве описывается выражением:

$$E_a = E_a^{к} - k\beta \qquad (3.6)$$

где $E_a^{к}$ – энергия активации диффузии в кристалле, k – постоянная, равная 1,5, β – степень неупорядоченности среды, которая для кристалла равна нулю. Из формулы (3.6) видно, что E_a в кристаллическом состоянии всегда выше, чем в аморфном. С ростом концентрации атомов М повышается степень разупорядоченности или аморфизации сплавов ПМ – М, появляются новые каналы для миграции атомов, снижаются потенциальные барьеры (E_a), что в свою очередь и приводит к увеличению скорости переориентации ОЛН.

В соответствие с вышеизложенным можно заключить, что легкоотжигаемая составляющая НМА связана с изменениями в структуре ближнего порядка аморфных сплавов, а именно упорядочением пар атомов ПМ – ПМ. Вместе с тем, результаты по неполной релаксации анизотропии и неполной обратимости процесса переориентации ОЛН свидетельствуют о существовании в аморфных сплавах еще одного источника НМА, обладающего более высокими значениями энергии активации. В работах [68,159] с помощью метода лазерно-дифрактометрической обработки ЭМ изображений было установлено, что крупномасштабные элементы сеточной структуры (0,01-0.1мкм) аморфных пленок *Co–P* и *Co–Ni–P* обладают анизотропией в плоскости пленки. Учитывая эти результаты и тот факт, что релаксационные процессы в аморфных пленках сопровождаются изменениями формы и размеров структурных неоднородностей на субмикронном и нанометровом пространственных уровнях (рис. 2.1), можно сделать вывод ─ трудноотжигаемая необратимая составляющая НМА в аморфных сплавах ПМ – М связана с изменениями формы структурных неоднородностей в плоскости пленки.

3.2.2. Перпендикулярная магнитная анизотропия

В отличие от НМА, формирование которой происходит в результате наложения внешнего магнитного поля в процессе получения или последующей ТМО, перпендикулярная магнитная анизотропия образуется только на стадии роста аморфной пленки. Наличие ПМА в аморфных сплавах снижает величину магнитной проницаемости и повышает значения H_c и H_s, тем самым ухудшая параметры пленок, как магнитомягкой среды.

Вопрос о механизме формирования ПМА в настоящее время также окончательно не решен. Однако, с достаточной определенностью можно выделить два источника, существование которых подтверждается экспериментально. Так в работах авторов [160-163] показано, что анизотропия в сплавах *Co–P* имеет маг-

нитоупругую составляющую, поскольку при отделении пленок от подложки, а также при отжиге в интервале температур ниже температуры начала кристаллизации ($T_{н.кр.}$) происходит заметное снижение константы ПМА ($K\perp$). В качестве второго источника предполагаются структурные неоднородности столбчатого типа, ориентированные своей большей осью перпендикулярно плоскости пленки [38,164,165]. По данным, полученным с помощью метода МУР рентгеновских лучей Чи и Карджиллом [26,38], размер неоднородностей в плоскости пленки составляет 50÷60Å, перпендикулярно поверхности пленки – несколько тысяч ангстрем. Вместе с тем, проведенные другими авторами исследования микроструктуры аморфных пленок *Co–P* с помощью аналогичной методики, не выявили неоднородностей подобного типа.

Результаты исследования влияния термической обработки на величину $K\perp$ аморфных сплавов также весьма противоречивы. Авторы работ [79,166] сообщают о том, что ПМА разрушается при отжиге в области температур ниже $T_{н.кр}$, а изменения анизотропных неоднородностей не коррелируют с изменениями величины $K\perp$. С другой стороны, согласно данным работ авторов [160,162,163], ПМА аморфных сплавов *Co–P* разрушается только при кристаллизации. Таким образом, вопросы, связанные с механизмом формирования ПМА в аморфных сплавах системы ПМ – М, в настоящее время изучены не достаточно полно. В связи с этим нами была исследована ПМА в аморфных электролитически осажденных пленках системы ПМ – *P* и возможные технологические методы ее подавления [69,76].

На основе изложенных выше экспериментальных данных константу перпендикулярной магнитной анизотропии ($K\perp$) АМС можно представить в следующем виде:

$$K\perp = K\perp^{cm} + K\perp^{\sigma} \qquad (3.7)$$

где, $K\perp^{cm}$ – вклад, связанный с анизотропией формы структурных образований; $K\perp^{\sigma}$ – вклад, обусловленный внутренними напряжениями в пленках.

Угол выхода вектора намагниченности из плоскости пленки можно оценить по величине фактора качества пленки (Q), который определяется выражением:

$$Q = K\perp/2\pi J_s^2 \qquad (3.8)$$

где, $2\pi Js^2$ – энергия размагничивающего поля пленки. Ортогональная ориентация вектора намагниченности достигается при $Q = 1$.

Согласно результатам структурных исследований аморфных пленок на основе сплавов кобальта с фосфором микроструктура характеризуется столбчатым типом строения. Вклад анизотропии формы структурных образований в величину $K\perp$ рассчитывался по формуле, используемой в модели столбчатых кристаллитов разделенных немагнитными прослойками [167]:

$$K\perp^{cm}. \approx 2\pi J_s^2 \delta\{1/a - 1/b\} \quad (3.9)$$

где, a – размер структурных образований в плоскости пленки, b – в направлении, перпендикулярном плоскости пленки; δ – ширина немагнитных прослоек между структурными образованиями; J_s – намагниченность насыщения пленок. Расчет величины $K\perp^{cm}$., на основе формулы (3.9) и данных структурных исследований аморфных пленок *Co–P* и *Co–Ni–P* (рис. 3.7), приведен в табл. 3.3.

Вклад в величину константы ПМА внутренних напряжений рассчитан по формуле [168]:

$$K\perp^{\sigma} = -3/2\, \lambda_s \sigma \quad (3.10)$$

Для выяснения роли второго источника ПМА нами были проведены измерения внутренних напряжений в аморфных пленках *Co–P* в зависимости от состава [153]. В аморфных пленках *Co–P*, содержащих 12-14ат.% *P*, присутствуют напряжения растяжения с величиной $\sigma \approx$ - (5-8)×10^8дин/см^2. Если учесть, что для этих пленок $\lambda_s \approx$ -(2-5)×10^{-5}, то величина $K\perp^{\sigma}$ составляет порядка -(2-6)×10^4 эрг/см^3. При повышении концентрации фосфора в пленках от 14 до 25ат.% напряжения растяжения, характерные для чистого кобальта, уменьшаются и переходят в напряжения сжатия. Инверсия знака напряжений происходит при концентрации фосфора 15-18ат.%. В аморфных пленках *Co–P*, содержащих более 20ат.% *P*, присутствуют напряжения сжатия величиной $\sigma \approx$ (2-5)×10^8дин/см^2 . Если принять, что в этих пленках $\lambda_s \approx$ -(2-4)×10^{-5}, то вклад их в величину $K\perp^{\sigma}$ составляет порядка (1-3)×10^4 эрг/см^3. Таким образом, вклад внутренних напряжений в величину $K\perp$ аморфных пленок сплавов *Co–P* в 5-10 раз меньше вклада от столбчатых структурных образований.

Как видно из приведенных в таблице 3.3 данных в аморфных пленках на основе кобальта величина суммы вкладов составляющих $K\perp^{cm}$ и $K\perp^{\sigma}$ недостаточна для ортогональной ориентации вектора намагниченности относительно плоскости подложки. Фактор качества пленок изменяется в диапазоне от 0,1 до 0,2. В аморфных пленках *Co–Ni–P*, содержащих более 20ат.% *P* и 40-60ат.% *Ni*, в результате снижения величины $2\pi J_s^2$ создаются условия (3.8), обеспечивающие больший угол выхода вектора намагниченности из плоскости пленки (Q = 0,3-0,39). При этом для случая аморфных пленок *Co–Ni–P* вклад от внутренних напряжений не рассчитывался.

Таблица 3.3

Вклады структурных неоднородностей столбчатого типа и внутренних напряжений в величину $K_\perp$ аморфных пленок сплавов *Co–P* и *Co–Ni–P*

Состав	J_s, Гс	*a*; мкм	*b*; мкм	δ; мкм	$2\pi J_s^2$; эрг/см^3	$K_\perp^{cm}$; эрг/см^3	$K_\perp^{\sigma}$; эрг/см^3	Q
$Co_{86}P_{14}$	870	0,06-0,1	2-3	0,01	$4{,}75\times10^6$	$(4{,}5\text{-}4{,}6)\times10^5$	$(2\text{-}6)\times10^4$	0,09-0,10
$Co_{82}P_{18}$	710	0,06-0,1	2-3	0,015	$3{,}16\times10^6$	$(4{,}5\text{-}4{,}6)\times10^5$	~ 0	0,14-0,15
$Co_{78}P_{22}$	540	0,06-0,1	2-3	0,02	$1{,}83\times10^6$	$(3{,}4\text{-}3{,}5)\times10^5$	$(1\text{-}3)\times10^4$	0,18-0,19
$Co_{66}Ni_{20}P_{14}$	700	0,05-0,08	1-2	0,01	$3{,}08\times10^6$	$(3{,}4\text{-}3{,}7)\times10^5$	-	0,11-0,12
$Co_{52}Ni_{20}P_{18}$	540	0,05-0,08	1-2	0,015	$1{,}83\times10^6$	$(3{,}0\text{-}3{,}2)\times10^5$	-	0,16-0,18
$Co_{48}Ni_{20}P_{22}$	340	0,05-0,08	1-2	0,02	$0{,}73\times10^6$	$(1{,}6\text{-}1{,}8)\times10^5$	-	0,22-0,24
$Co_{36}Ni_{40}P_{14}$	510	0,03-0,05	0,6-0,8	0,01	$1{,}63\times10^6$	$(3{,}0\text{-}3{,}2)\times10^5$	-	0,18-0,20
$Co_{32}Ni_{40}P_{18}$	320	0,03-0,05	0,6-0,8	0,015	$6{,}43\times10^5$	$(1{,}7\text{-}1{,}8)\times10^5$	-	0,26-0,28
$Co_{28}Ni_{40}P_{22}$	100	0,03-0,05	0,6-0,8	0,02	$0{,}628\times10^5$	$(2{,}3\text{-}2{,}4)\times10^4$	-	0,37-0,39
$Co_{16}Ni_{60}P_{14}$	250	0,02-0,04	0,2-0,5	0,01	$3{,}92\times10^5$	$(0{,}8\text{-}0{,}9)\times10^5$	-	0,20-0,23
$Co_{12}Ni_{60}P_{18}$	90	0,02-0,04	0,2-0,5	0,015	$0{,}5\times10^5$	$(0{,}15\text{-}0{,}18)\times10^5$	-	0,3-0,36

Для выяснения роли вклада внутренних напряжений в величину $K_\perp$ аморфных пленок *Co–P* нами были также проведены изотермические отжиги в области температур T ниже $T_{н.кр}$ [153]. Основные изменения величины $K_\perp$ в процессе структурной релаксации составляли не более 10-15% и происходили они в результате уменьшения внутренних напряжений, т.к. столбчатая микроструктура аморфных пленок не разрушается. В зависимости от знака внутренних напряжений аморфных пленок *Co–P* в исходном состоянии, их релаксация при отжиге приводила либо к увеличению (в пленках, содержащих более 20ат.% *P*), либо к уменьшению (в пленках, содержащих 12-14ат.% *P*) величины $K_\perp$. Таким образом, основной вклад в величину $K_\perp$ аморфных пленок сплавов *Co–P* вносят структурные неоднородности столбчатого типа ($K_\perp^{cm} \sim 10^5$эрг/см^3), менее значительную роль играют внутренние напряжения ($K_\perp^{\sigma} \sim 10^4$эрг/см^3).

Для уменьшения ПМА весьма эффективен метод электролитического осаждения на импульсном токе. Так, например, в нашей работе [76] было показано, что при использовании импульсных режимов электролиза с частотой $f = 10^3\text{-}10^4$ Гц, вследствие разрушения столбчатой микроструктуры в аморфных пленках *Co–P* и *Co–Ni–P* удалось снизить константу ПМА до нуля. Наложение УЗ поля в процессе осаждения аморфных сплавов также позволяет эффективно воздействовать на величину константы ПМА [69]. Использование УЗ воздейст-

вия интенсивностью 6×10^6эрг/см^3 снижает $K\perp$ на 30-40%, при интенсивности 12×10^6эрг/см^3 формируются осадки с планарной ориентацией вектора намагниченности.

3.3. Влияние процессов структурной релаксации на магнитные свойства аморфных пленок ПМ – *P*

Высокая термодинамическая неравновесность АМС обуславливает необходимость проведения исследований по влиянию различных режимов термической обработки на магнитные свойства пленок. Как было ранее показано в главе 2, отжиг в области температур $T < T_{н.кр.}$ сопровождается изменениями в сеточной микроструктуре аморфных пленок (рис. 2.1). Выяснение взаимосвязи между изменениями структуры и магнитных свойств аморфных сплавов представляет значительный научный и прикладной интерес. В настоящем параграфе рассмотрены температурные зависимости H_c; B_r/B_s; μ_o; α_{50}. При измерении параметров H_c; B_r/B_s; α_{50} были использованы образцы толщиной 0,1-10мкм, осажденные на плоские подложки, при измерении μ_o — образцы толщиной 10мкм, осажденные на цилиндрические подложки.

В электролитических аморфных пленках сплавов *Co–P*, *Co–Fe–P* и *Co–Ni–P* термическая обработка в области температур $T < T_{н.кр}$ позволяет снизить величину H_c на 30-40% по сравнению с исходными образцами (рис. 3.9). Наиболее значительные изменения H_c происходят в интервале температур 160-220^{0}С. Влияние отжига на H_c химически осажденных аморфных пленок несколько слабее: наблюдаемое уменьшение H_c составляет 10-20%.

Во всех исследованных аморфных пленках системы ПМ – *P* отжиг в области температур $T < T_{н.кр}$ приводит к повышению величины B_r/B_s. Так, например, если в пленках толщиной менее 1мкм, в исходном состоянии B_r/B_s = 0,5-0,8, то после термообработки B_r/B_s увеличивается до 0,6-0,9. В этих же образцах ТО в магнитном поле, ориентированном параллельно плоскости подложки, позволяет достигнуть значений B_r/B_s равных 0,9-0,95. В аморфных пленках системы ПМ – *P* толщиной 10мкм и более в исходном состоянии B_r/B_s = 0,05-0,2. После отжига при температуре 160-200^{0}С значения B_r/B_s увеличиваются до 0,2-0,4.

Дисперсия ОЛН (α_{50}) служит количественной мерой оценки магнитных неоднородностей реальной пленки. В аморфных пленках сплавов *Co–P*, *Co–Fe–P* и *Co–Ni–P* толщиной менее 1мкм, обладающих одноосной магнитной анизотропией, α_{50} = 2^0-3^0. Отжиг в магнитном поле, ориентированном параллельно исходной ОЛН, уменьшает величину α_{50} аморфных пленок до 1^0-1^{0}30^1.

Одной из важнейших характеристик магнито-мягких сплавов является магнитная проницаемость. Наиболее высокие значения μ_o получены на аморфных сплавах системы *Co–Fe–P*. Большой практический интерес к этим материалам обусловлен также наличием в них составов с λ_s близкой к нулю. Зависимости μ_o и H_c от температуры для аморфных пленок $Co_{80}Fe_6P_{14}$ приведены на рис. 3.9. Согласно приведенным результатам термообработка позволяет снизить H_c в

2 раза и повысить μ_o в 2-2,5 раза. Характер изменения μ_o и H_c для аморфных пленок других составов системы ПМ – *P* при отжиге аналогичен.

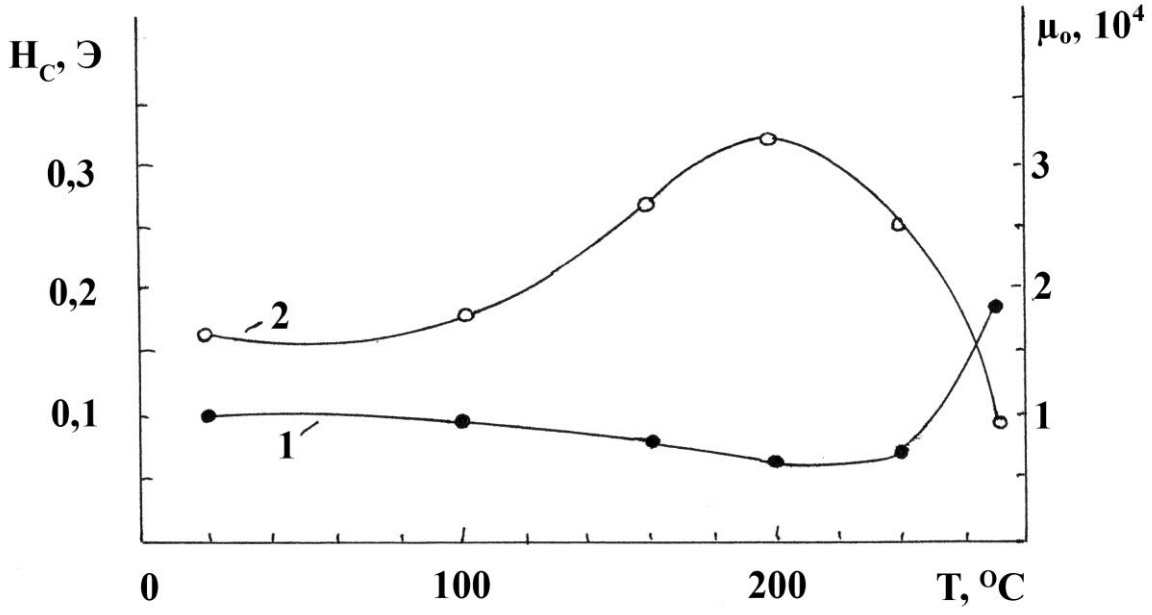


Рис.3.9 Зависимость H_c (1) и μ_o (2) от температуры изотермического отжига для аморфных пленок сплавов $Co_{80}Fe_6P_{14}$. Продолжительность отжига 3 часа.

Обобщая полученные результаты можно заключить, что в процессе структурной релаксации в области температур $T < T_{н.кр}$ происходят значительные изменения магнитных свойств аморфных пленок: величина H_c снижается в 2 раза, μ_o и μ_{max} увеличивается в 2-2,5 раза. Значительное влияние структурная релаксация оказывает и на намагниченность насыщения аморфных сплавов ПМ – *P*. Ниже этому явлению будет уделено значительное внимание. Показано, что с обратимыми изменениями в процессе структурной релаксации (композиционное упорядочением пар атомов ПМ – ПМ) связан механизм формирования наведенной магнитной анизотропии. С необратимыми изменениями в процессе структурной релаксации (топологическое упорядочение) связаны — эффекты снижения H_c, увеличения μ_o, изменения J_s. Полученные результаты свидетельствуют о том, что структурная релаксация позволяет улучшить магнито мягкие характеристики аморфных пленок, и, в соответствии с этим, низкотемпературный отжиг может быть использован для оптимизации технически важных магнитных характеристик.

3.4. Влияние процессов кристаллизации на магнитные свойства аморфных пленок *Co–P, Co–Ni–P, Co–Fe–P*

Известно [3,128,146,169], что магнитные свойства АМС испытывают значительные изменения в процессе кристаллизации. Вместе с тем, вопросам, посвященным исследованию магнитных свойств аморфных пленок при переходе в кристаллическое состояние, уделено недостаточно внимания. Полученные результаты весьма противоречивы. Так, например, в работе [170] сообщается, что максимальные значения H_c закристаллизованных сплавов $Co_{87}P_{13}$ составляют несколько единиц эрстед, $Co_{82}P_{18}$ — несколько десятков эрстед, $Co_{65}P_{35}$ — несколько сотен эрстед. В то же время в работе [113] сообщается, что подвергнутые такой же обработке пленки $Co_{80}P_{20}$ имеют $H_c \approx 200$Э.

Полученные нами результаты свидетельствуют о неоднозначном влиянии температуры отжига на величину H_c пленок сплавов металлов группы железа с фосфором. Для всех пленок наблюдается следующая закономерность — H_c монотонно увеличивается в области температур от $T_{н.кр}$ до 420-450^{0}С (ΔT_1) и резко уменьшается в интервале температур 450-550^{0}С (ΔT_2). Для объяснения полученных зависимостей $H_c = f(T)$ (рис. 3.10) следует привлечь данные по исследованию структуры и фазового строения пленок в процессе кристаллизации. В главе 2 было показано, что в интервале ΔT_1 происходит распад аморфной фазы с образованием мелкодисперсной, гетерогенной кристаллической структуры. Этот процесс осуществляется постепенно — в широком температурном интервале аморфная фаза сосуществует с кристаллической. Монотонное повышение H_c пленок сплавов *Co–P, Co–Fe–P* и *Co–Ni–P* в области ΔT_1 обусловлено изменениями структуры и фазового строения сплавов, согласно последовательностям (2.1-2.6).

Рассмотрим эти явления более подробно. Как видно из рис.3.10 закристаллизовавшиеся пленки сплавов *Co–P, Co–Fe–P* и *Co–Ni–P* различаются по величинам максимальной коэрцитивной силы (H_c^{max}), достигнутой в процессе кристаллизации. Наиболее высокие значения H_c^{max} = 650-700Э были получены в пленках сплавов *Co–Ni–P*, содержащих 40-55ат.% *Ni*. Структура данного материала представляла собой смесь ГПУ + Ni_7P_3 фаз с размером кристаллитов — 250-350Å. В сплавах *Co–P* значения H_c^{max} равны 500-550Э. Одним из факторов, способствующих снижению величины H_c^{max}, является больший размер кристаллитов (450-500Å), чем в пленках сплавов *Co–Ni–P*. Кривая $H_c = f(T)$ для сплавов *Co–Fe–P* проходит ниже, чем для сплавов *Co–Ni-P* и *Co–P*. Этот результат связан с тем, что в процессе кристаллизации аморфных сплавов *Co–Fe–P* не образуется ГПУ структура, которая, как известно [85], способствует повышению H_c материалов.

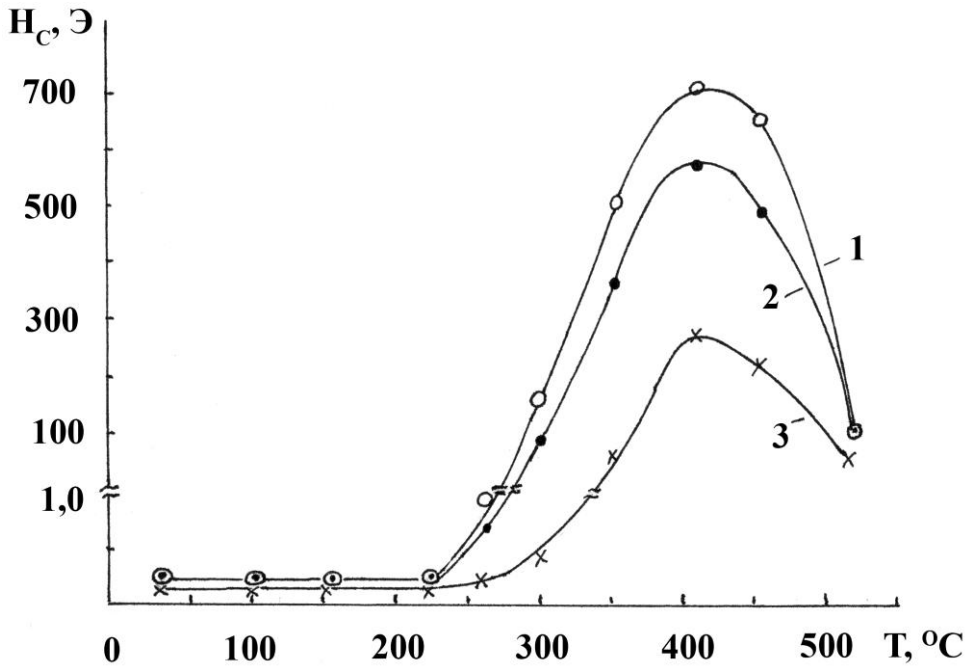


Рис. 3.10 Зависимость H_c пленок сплавов *Co–Ni–P* (1), *Co–P* (2) и *Co–Fe–P* (3) от температуры изотермического отжига. Продолжительность отжига 3 часа.

Значительное влияние на ход зависимостей $H_c = f\ (T)$ и величину H_c^{max} пленок сплавов металлов группы железа с фосфором оказывает концентрация атомов металлоида. Так, на начальном этапе кристаллизации (область температур от $T_{н.кр}$ до 320^0С) с ростом концентрации атомов М увеличивается скорость изменения $H_c(T)$. По-видимому, этот результат объясняется тем, что в пленках обогащенных фосфором, образуется большее количество фосфидов играющих роль немагнитных включений. Вклад этого фактора в величину H_c имеет большое значение на начальном этапе процесса кристаллизации. Как было ранее показано, в пленках *Co–Ni–P* с ростом концентрации атомов М третья стадия перехода (2.2) сдвигается в область более высоких температур, что, в свою очередь, повышает термическую стабильность ГПУ структуры и тем самым расширяет температурный интервал существования высококоэрцитивных сплавов *Co–Ni–P*.

В соответствие с последовательностями фазовых превращений (2.1-2.4) при отжиге в области ΔT_2 происходит переход сплавов в равновесное кристаллическое состояние. Значительное снижение H_c пленок в этом интервале температур (рис. 3.10) связано с прохождением этого процесса, при котором увеличиваются размеры кристаллитов, происходит их объединение, осуществляется фазовый переход ГПУ → ГЦК типа. При этом конечные величины H_c для сплавов разного состава отличаются незначительно, они равны 20-30Э. Необходимо отметить, что спад H_c происходит в довольно узком интервале температур (450-500^0С), дальнейшее повышение T отжига вплоть до 900^0С не приводило к существенным изменениям величины H_c.

Измерения магнитных свойств пленок сплавов *Co–Ni–P* и *Co–P* в направлении, перпендикулярном плоскости подложки ($H_c\perp$; $B_r/B_s\perp$), свидетельствуют о том, что ПМА, характерная для аморфного состояния, сохраняется в процессе отжига в области температур 280-420^{0}С (рис.3.11) [171]. Прямые измерения константы ПМА подтверждают эти данные: в сплавах *Co–Ni–P* с ростом температуры отжига $K\perp$ увеличивается, достигая после отжига при температуре 420^{0}С значений 6×10^6эрг/см^3. Как видно из рис. 3.11, в сплавах *Co–P* достигаются более низкие значения величины $K\perp$, чем в сплавах *Co–Ni–P*, что может быть связано с меньшим размером столбчатых образований в никельсодержащих пленках (см. формулу 3.9). Отжиг в области ΔT_2 приводит к разрушению ПМА, и, как следствие, снижению величины $H_c\perp$ (рис.3.11).

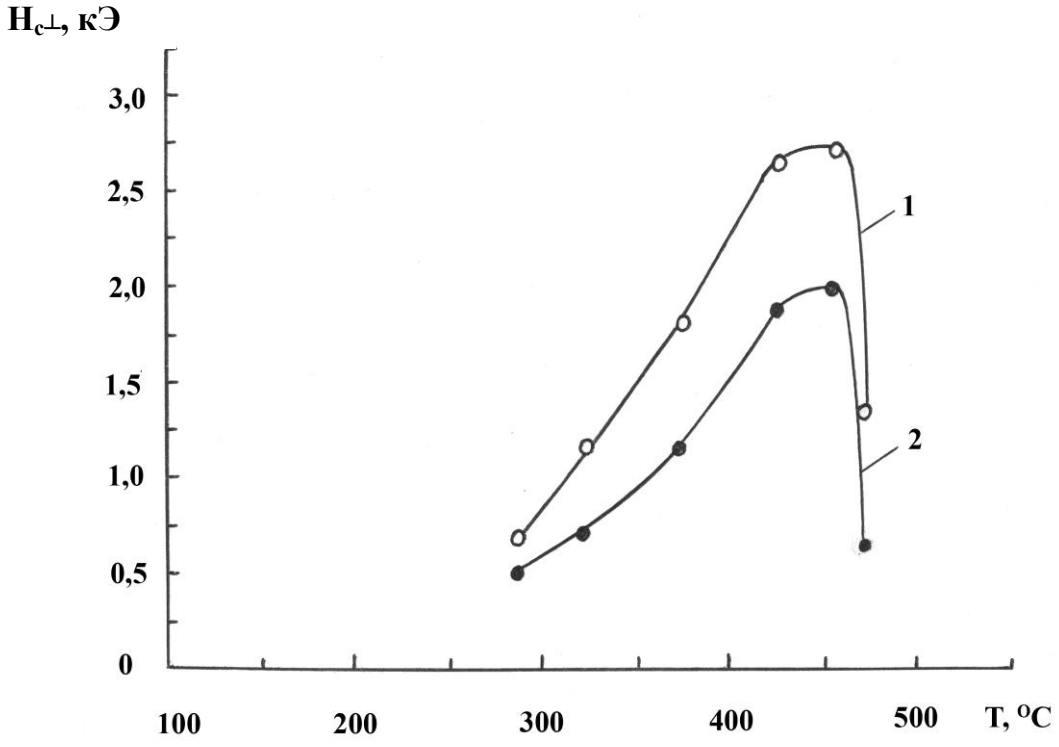


Рис.3.11 Зависимость $H_c\perp$ пленок сплавов *Co–Ni–P* (1) и *Co–P* (2) от температуры изотермического отжига. Продолжительность отжига 3 часа.

Для выяснения природы ПМА в закристаллизованных пленках сплавов *Co–Ni–P* и *Co–P* обратимся к результатам по изменению микроструктуры аморфных пленок в процессе кристаллизации. Как видно из рис. 2.9 и 2.10 на второй стадии переходов (2.1-2.4) столбчатая микроструктура не разрушается: области повышенной плотности вещества становятся кристаллитами ГПУ фазы, а области пониженной плотности вещества ─ межзеренными границами, содержащими немагнитные включения из фосфидов кобальта и/или никеля. К тому же ГПУ кристаллиты ориентированы своей большей осью преимущественно в на-

правлении перпендикулярном поверхности подложки. Таким образом, в закристаллизованных сплавах существуют следующие основные источники ПМА — кристаллографическая анизотропия ГПУ кристаллов ($K\perp^{ГПУ}$) и анизотропия формы столбчатых кристаллитов ($K\perp^{СТ}$). Для пленок, находящихся на подложках в связанном состоянии, необходимо также учитывать вклад в ПМА, обусловленный внутренними напряжениями ($K\perp^{\sigma}$), возникающими в процессе кристаллизации. Поскольку, как известно [3], в процессе кристаллизации аморфного вещества происходит уменьшение его объема на 1-2%. Таким образом, вклады в величину константы ПМА закристаллизованных сплавов ($K\perp^{КР}$) можно представить следующим образом:

$$K\perp^{КР} = K\perp^{ГПУ} + K\perp^{СТ} + K\perp^{\sigma} \qquad (3.11)$$

Температурная область существования ПМА в закристаллизованных сплавах ограничена верхним пределом области ΔT_1, так как при отжиге в области ΔT_2 происходит разрушение столбчатой структуры и фазовый переход ГПУ → ГЦК типа, следствием чего является отсутствие ПМА.

Таким образом, предложенная модель кристаллизации аморфных сплавов и данные по изменению фазового состава сплавов *Co–Ni–P* и *Co–P* при переходе в равновесное кристаллическое состояние позволили объяснить результаты по формированию ПМА и изменению магнитных свойств с температурой отжига. Также в работах [171-173] показано, что магнитожесткие пленки со столбчатым типом структуры, полученные путем перевода из аморфного в кристаллическое состояние, являются перспективными материалами для создания магнитных носителей с продольным и вертикальным способом записи информации

3.5. Температурные зависимости намагниченности насыщения аморфных сплавов системы ПМ – *P*

Метод измерения температурной зависимости намагниченности насыщения довольно широко используется для изучения АМС [113,174,175]. С его помощью можно получать весьма ценную информацию о ходе структурных превращений в процессе нагрева вещества, изменениях параметров обменного взаимодействия и ближнего порядка, определять значения температуры Кюри. Наиболее удобными для этих исследований являются АМС, у которых $T_c > T_{н.кр}$, так как в этом случае фазовые превращения, происходящие в процессе кристаллизации, полностью отражаются на температурной зависимости намагниченности насыщения. Значительная часть аморфных сплавов на основе металлов группы железа удовлетворяют этому условию.

На рис. 3.12 представлены полученные нами графики зависимостей $J_s = f(T)$ аморфных пленок сплавов *Co–Ni–P* различного состава [176,177]. В пленках сплавов $Co_{66}Ni_{20}P_{14}$ на кривой $J_s(T)$ можно выделить три температурных интервала: от 20 до 260; от 260 до 400 и выше 400^0С (рис. 3.12 а). На первом участке

кривой наблюдается характерный для ферромагнетиков спад намагниченности насыщения с температурой. Во втором интервале происходит скачкообразное увеличение J_s, что связано с увеличением параметра обменного взаимодействия при переходе из аморфного в кристаллическое состояние [178]. В области температур выше 400^0С процесс кристаллизации завершается и на кривой $J_s(T)$ вновь наблюдается монотонный спад намагниченности. Намагниченность насыщения закристаллизованных пленок $Co_{66}Ni_{20}P_{14}$ $(J_s^{кр})$, измеренная при комнатной температуре, ниже, чем намагниченность насыщения исходных аморфных образцов (J_s^a). Отношение $J_s^{кр}/ J_s^a$ = 0,975 и разность $J_s^{кр}$ - J_s^a < 0. Можно отметить, что подобный ход зависимости $Js(T)$ наблюдался в аморфных сплавах *Co–P* [113] и *Co–Fe–P* [105], при этом значения $J_s^{кр}/ J_s^a$ равнялись 0,882 и 0,767, соответственно.

Температурная зависимость $J_s(T)$ аморфных пленок $Co_{54}Ni_{32}P_{14}$ значительно отличается от описанной выше. Так, в процессе нагрева образцов в области температур 140-260^0С на кривой $J_s(T)$ появляется дополнительный максимум (рис. 3.12 б). Второй скачок намагниченности насыщения сдвигается в область высоких температур. Изменяется соотношение между величинами $J_s^{кр}$ и J_s^a, разность $J_s^{кр}$ - J_s^a становится больше нуля. Необходимо отметить, что с ростом содержания никеля в аморфных пленках *Co–Ni–P* указанные эффекты становятся более отчетливыми (рис. 3.12 б, в).

Нами были также проведены циклические измерения относительной намагниченности насыщения J_s/J_{so}, где J_{so} – намагниченность насыщения исходного образца, в режиме нагрев-охлаждение в области температур от 20 до 240^0С (рис. 3.13). В аморфных пленках сплавов $Co_{66}Ni_{20}P_{14}$ ход зависимостей J_s/J_{so} = $f(T)$, измеренных в процессе нагрева и охлаждения образцов, отличается незначительно (рис. 3.13 а). Последующие стадии циклической обработки свидетельствуют об обратимом характере изменения J_s в данном интервале температур. Вместе с тем, в аморфных пленках $Co_{38}Ni_{50}P_{12}$ наблюдается необратимое увеличение намагниченности насыщения (рис. 3.13). Этот эффект практически полностью завершается на первой стадии отжига; последующие циклы нагрев-охлаждение проходили обратимо. Для сравнения на рис. 3.13 в приведены также результаты, полученные в работе [113] при исследовании аморфных сплавов $Co_{78}P_{22}$.

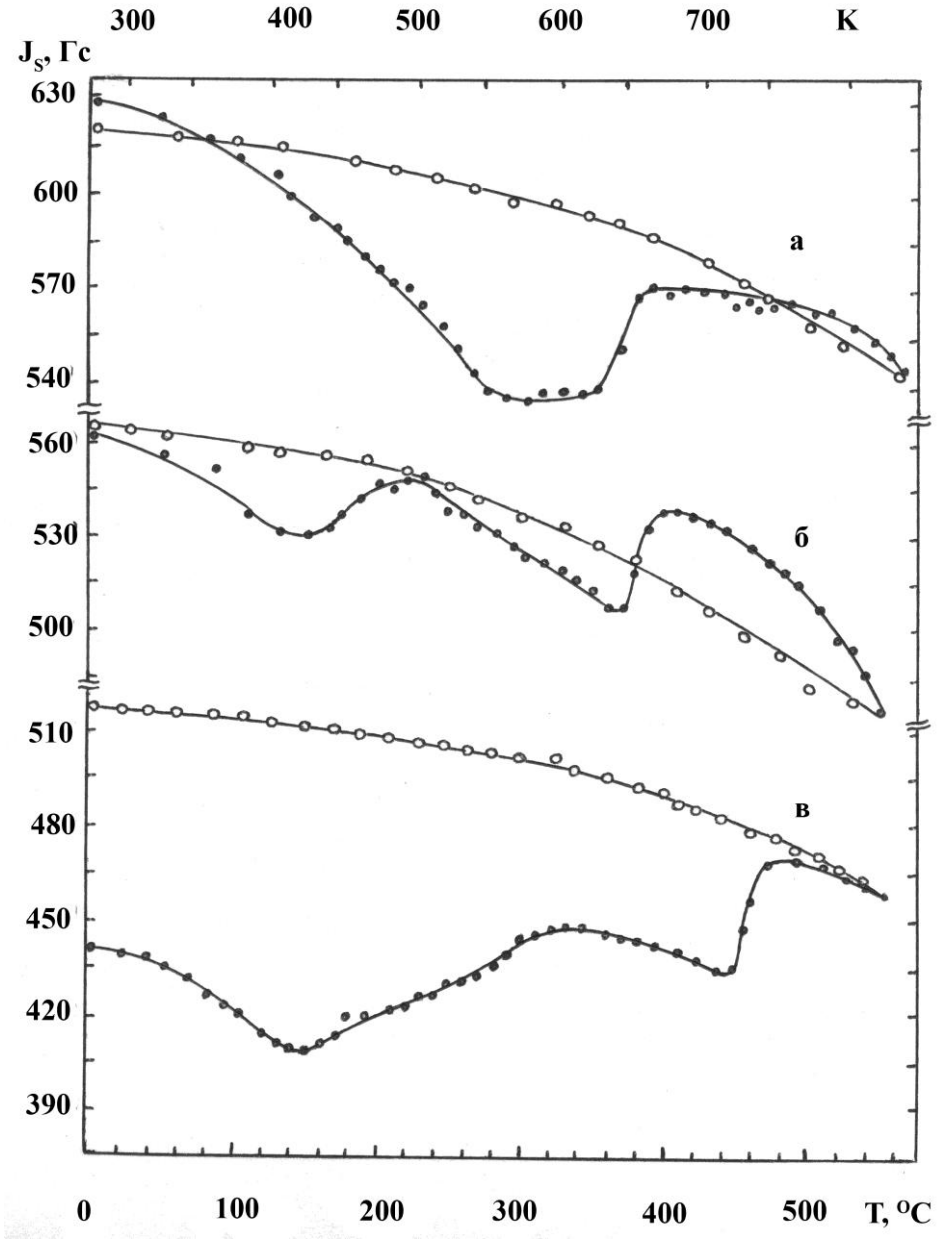


Рис.3.12 Температурные зависимости J_s аморфных пленок сплавов $Co_{66}Ni_{20}P_{14}$ (а), $Co_{54}Ni_{32}P_{14}$ (б)и $Co_{38}Ni_{50}P_{12}$ (в). Скорость нагрева образцов 100^0С/час.

Как видно из приведенных данных T_c аморфных сплавов *Co–Ni–P* значительно превышает $T_{н.кр}$. Это позволяет исследовать ход зависимости $J_s(T)$ как в области существования аморфной фазы, так и при переходе в равновесное кристаллическое состояние. В области температур до 260^0С особое внимание привлекает эффект необратимого увеличения намагниченности насыщения. Он наблюдается в сплавах *Co–Ni–P*, содержащих более 25-30ат.% никеля. Как было ранее показано, значения $T_{н.кр}$ этих сплавов равны 220-240^0С. Поэтому с доста-

точной уверенностью можно сказать, что используемый при измерениях $J_s(T)$ режим нагрева образцов не приводил к началу кристаллизационных процессов в области температур, где наблюдался первый скачок намагниченности насыщения (рис. 3.12 б, в). Этот скачок обусловлен прохождением процесса структурной релаксации.

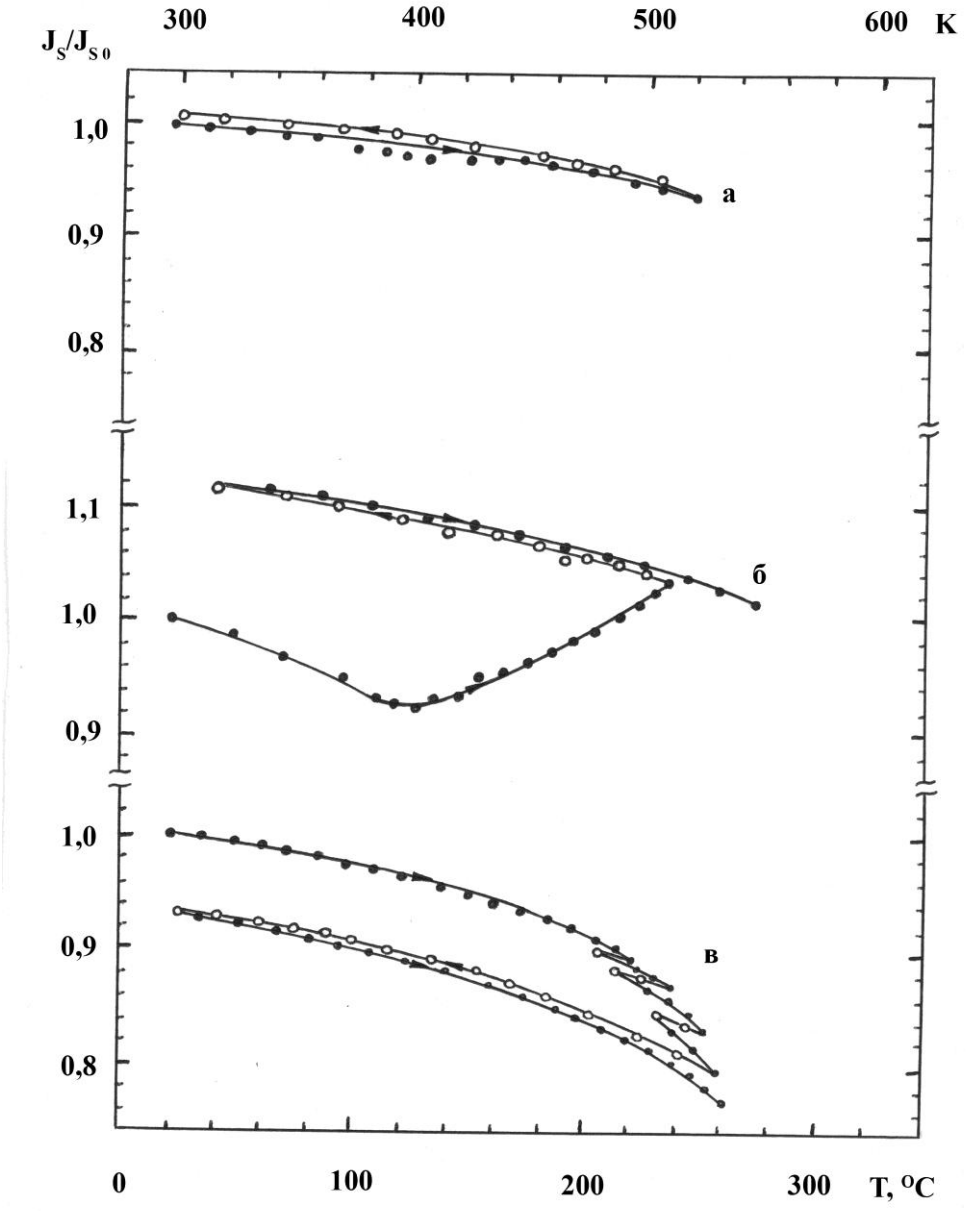


Рис.3.13. Температурные зависимости J_s/J_{so} аморфных сплавов $Co_{66}Ni_{20}P_{14}$ (а), $Co_{38}Ni_{50}P_{12}$(б) и $Co_{78}P_{22}$ (в) [113], снятые в режиме нагрев-охлаждение. ● – нагрев; ○- охлаждение образцов.

Для выяснения природы этого явления необходимо привлечь данные о влиянии структурной релаксации на ближний порядок в расположении атомов АМС. В настоящее время можно отметить следующие сведения по этому вопросу: увеличение в процессе структурной релаксации плотности вещества и средних координационных чисел [36], повышение упорядоченности в первой координационной сфере металлических атомов при неизменности средних межатомных расстояний [52]. Очень важным является результат [36], согласно которому переход из кристаллического в аморфное состояние сопровождается увеличением степени ковалентности связей между атомами ПМ и М. В соответствии с этими данными можно предположить, что при отжиге в области $T < T_{н.кр}$ в результате усиления химических связей между атомами ПМ и М ослабевает ферромагнитное обменное взаимодействие и уменьшаются значения J_s аморфных сплавов *Co–P и Fe–P*.

Полученные результаты (рис. 3.12 и 3.13) нельзя объяснить только с данных позиций, если считать, что атомы *Co* и *Ni* ведут себя равнозначно в процессе структурной релаксации. Однако, последнее совершенно необязательно. Так, например, диффузионная подвижность атомов *Ni* значительно выше, чем атомов *Co* (см. табл. 3.2). Кристаллизация аморфных сплавов *Co-Ni-P* сопровождается в основном образованием соединений фосфора с никелем (2.2-2.4). На основании этих данных можно предположить, что атомы *Co* и *Ni* обладают различной склонностью образования химических связей с атомами М. В результате этого в процессе структурной релаксации АМС в первой координационной сфере атомов М окажется разное количество атомов ПМ одного и другого типа. Используем изложенные соображения для интерпретации результатов по изменению J_s при отжиге в области $T < T_{н.кр}$. Так, если атомы *Ni* обладают большей склонностью к образованию связей ПМ – М, то введение *Ni* в сплав *Co–P* должно оказывать сложное влияние на ферромагнитное обменное взаимодействие. С одной стороны, за счет усиления связей между атомами ПМ – М в процессе структурной релаксации J_s уменьшается, с другой стороны, за счет преимущественного участия атомов *Ni* (обладающих меньшими значениями магнитного момента по сравнению с атомами кобальта) в формировании связей ПМ – М ─ увеличивается. Поэтому с ростом концентрации *Ni* в аморфных сплавах *Co–Ni–P* влияние второго фактора усиливается. При достижении определенной концентрации *Ni* (~ 20-25ат.%, рис. 3.12 а, 3.13 а) результирующий эффект, обусловленный действием двух факторов, взаимно компенсируется. При дальнейшем повышении концентрации *Ni* в пленках *Co–Ni–P* начинает превалировать эффект, связанный с различной склонностью атомов ПМ к образованию связей ПМ – М, в результате чего на кривых $J_s(T)$ в области $T < T_{н.кр}$ появляется дополнительный максимум (рис. 3.12 б, в).

Поскольку изменение величины J_s при нагреве аморфных сплавов определяется прохождением двух основных процессов — структурной релаксации и кристаллизации, то можно записать следующее выражение:

$$J_s^{кр} = J_s^{a} + \Delta J_s^{рел} + \Delta J_s^{кр} \qquad (3.12)$$

где, $\Delta J_s^{рел}$, $\Delta J_s^{кр}$ – изменение намагниченности насыщения в процессе структурной релаксации и кристаллизации АМС, соответственно.

Для аморфных сплавов *Co–P* [113], *Co–Fe–P* [105] и *Co–Ni–P*, содержащих менее 20-25ат.% *Ni*, разность $J_s^{кр}$ - $J_s^{a} < 0$, т.е. сумма $\Delta J_s^{рел} + \Delta J_s^{кр} < 0$. Полученное снижение величины J_s в указанных сплавах нельзя объяснить только за счет релаксационной составляющей $\Delta J_s^{рел}$. Необходимо чтобы вклад от $\Delta J_s^{кр}$ также был отрицательным. Это может иметь место лишь в случае, если при переходе в равновесное кристаллическое состояние наряду с процессом, ответственным за скачкообразное увеличение J_s, одновременно протекает еще один процесс, ведущий к снижению J_s. При этом действие второго фактора перекрывает влияние первого. В качестве второго фактора может выступать только процесс образования фосфидов Co_2P [113], который происходит постепенно в довольно широком температурном интервале и поэтому не проявляется на кривой $J_s(T)$ в виде резких максимумов.

В сплавах *Co–Ni–P,* содержащих более 20-25ат.% *Ni*, разность $J_s^{кр}$ - $J_s^{a} > 0$. Этот результат связан с тем, что $\Delta J_s^{рел}$ положительна, и вклад от $\Delta J_s^{кр}$ может быть либо положительным, либо компенсироваться релаксационной составляющей. Таким образом, в зависимости от химического состава сплавов *Co–Ni–P* величины $\Delta J_s^{рел}$ и $\Delta J_s^{кр}$ могут принимать как положительные, так и отрицательные значения. Возможные причины такого поведения $\Delta J_s^{рел}$ обсуждались выше. Наличие положительного или отрицательного вклада величины $\Delta J_s^{кр}$ зависит от того, с каким из типов атомов ПМ атомы М образуют в процессе кристаллизации интерметаллические соединения. Так, если в АМС ПМ – М, содержащих несколько типов атомов ПМ, образование фосфидов происходит на основе атомов ПМ, обладающих меньшим магнитным моментом, то это должно приводить к увеличению J_s материала, т.е. составляющая $\Delta J_s^{кр} > 0$. Например, в сплавах *Co–Ni–P* в аморфном состоянии атомы М образуют химические связи с атомами *Co* и *Ni*, в то время как после кристаллизации — преимущественно с атомами никеля. Подобное перераспределение взаимодействия между атомами ПМ и М приводит к высвобождению атомов с более высокими магнитными моментами, поэтому с увеличением концентрации *Ni* в пленках *Co–Ni–P* увеличивается разность между величинами $J_s^{кр}$ и J_s^{a}. Количественно определить величину изменения J_s при переходе в равновесное состояние довольно сложно, так как в процессе кристаллизации АМС могут образовываться различные типы фосфидов Ni_7P_3, Ni_2P, Ni_3P. При этом необходимо учитывать и тот факт, что значения J_s чистых металлов также изменяется при переходе из аморфного в кристаллическое состояние.

Таким образом, впервые обнаружен эффект необратимого изменения намагниченности насыщения в аморфных пленках сплавов *Co–Fe–P*, *Co–P* и *Co–Ni–P* при отжиге в области $T < T_{н.кр}$. Показано, что величина и знак этого эффекта зависят от типа и концентрации атомов ПМ. В аморфных пленках *Co–Fe–P*, *Co–P* и *Co–Ni–P*, содержащих менее 25-30ат.% *P,* значения J_s необратимо уменьшаются. В аморфных пленках сплавов *Co–Ni–P*, содержащих более 25-30ат.% *P,* значения J_s необратимо увеличиваются. Природа этого эффекта связана с изменением ближнего порядка в первой координационной сфере атомов М и различной склонностью атомов ПМ к образованию связей типа ПМ – М.

Глава. 4 МЕХАНИЧЕСКИЕ, ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И НЕКОТОРЫЕ ДРУГИЕ СВОЙСТВА АМОРФНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИ ОСАЖДЕННЫХ СПЛАВОВ, ИХ ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ

Структурная неупорядоченность аморфных металлических сплавов обуславливает формирование существенно отличного от кристаллических материалов комплекса механических, электрических, поверхностных, электрохимических и ряда других свойства. Это вызывает огромный интерес у физиков и материаловедов, стимулирует работы по исследованию физических свойств и явлений в АМС, использованию их в практических приложениях. В настоящее время нет основополагающей теории для интерпретации физических свойств структурнонеупорядоченных твердых тел. Основные результаты, полученные на быстрозакаленных АМС, обсуждаются в рамках различных моделей: электроперенос — теория Займана для жидких тел [179], тепловые свойства — на основе представлений о взаимодействии фононов с двухуровневыми системами [180], пластическая деформация — теории Спейпена [181] и Аргона [182], основанные на модели свободного объема, механизм разрушения АМС — теория образования и развития полос сдвига [183] и др. Тонкие пленки и покрытия, полученные методами электролитического осаждения, экспериментально и теоретически изучены в гораздо меньшей степени. Вместе с тем вопросы, связанные с исследованием их физических свойств имеют исключительно важное практическое значение. Актуальность этих вопросов связана с тем, что многие детали и изделия электронной, приборостроительной и машиностроительной техники работают в особых условиях эксплуатации — воздействия различного типа механических нагрузок, высоких контактных давлений, быстро изменяющихся температур, агрессивных сред и др.

В связи с этим, в настоящей главе представлены экспериментальные результаты исследования механических, электрических, электрохимических, поверхностных и ряда других свойств аморфных пленок на основе сплавов металлов группы железа. В главе изложены также результаты, достигнутые нами по внедрению технологий нанесения аморфных электролитических покрытий в производство, определены и сформулированы основные направления их практического применения.

4.1. Механические свойства аморфных пленок на основе сплавов металлов группы железа

4.1.1. Упругие свойства аморфных пленок сплавов металлов группы железа с фосфором

Упругие свойства аморфных твердых тел, так же как и кристаллических твердых тел, связаны с силами межатомного взаимодействия и проявляются в таких явлениях как зависимости упругих модулей от напряжений, тепловом

расширении и некоторых других. В отличие от кристаллических материалов на основе металлов группы железа и их сплавов, АМС характеризуются наличием двух типов сил связи ПМ – ПМ и ПМ – М, что, в свою очередь, и проявляется в физических свойствах структурнонеупорядоченных материалов.

В табл. 4.1 и 4.2 приведены значения упругих постоянных ─ модуля Юнга (E) и коэффициента Пуассона (G) ─ аморфных электролитически осажденных пленок сплавов *Co–Ni–P, Co–Fe–P* и поликристаллических пленок сплавов *Co–Ni, Co–Fe* различного состава, измеренные нами при комнатной температуре [184]. В аморфных пленках *Co–Ni–P* и *Co–Fe–P* концентрация фосфора составляла 18-20ат.%.

Таблица 4.1

Упругие модули аморфных и поликристаллических пленок на основе сплавов кобальт- никель

Сплав	**Свойства**	**10 ат.% *Ni***	**22 ат.% *Ni***	**34 ат.% *Ni***	**45 ат.% *Ni***	**60 ат.% *Ni***	**72 ат% *Ni***
Co–Ni–P	E;10^{10}н/м^2	14,0	12,3	11,2	9,4	8,5	7,8
Co–Ni–P	G;10^{10}н/м^2	4,63	4,62	4,61	4,57	4,54	4,54
Co–Ni	E;10^{10}н/м^2	18,0	17,8	17,0	17,1	17,2	16,4

Таблица 4.2

Упругие модули аморфных и поликристаллических пленок на основе сплавов кобальт-железо

Сплав	**Свойства**	**0ат.% *Fe***	**5ат.% *Fe***	**10ат.% *Fe***	**20ат.% *Fe***
Co–Fe–P	E; 10^{10}н/м^2	14,8	14,2	13,6	13,0
Co–Fe–P	G; 10^{10}н/м^2	4,80	4,74	4,66	4,61
Co–Fe	E; 10^{10}н/м^2	20,2	17,8	15,2	14,8

Как видно из приведенных выше данных, значения упругих констант аморфных пленок на 30÷40% ниже, по сравнению с кристаллическими аналогами систем *Co–Fe* и *Co–Ni*. В отличие от кристаллических твердых тел, у которых потенциал межатомного взаимодействия изменяется периодически, в АМС при хаотическом расположении атомов потенциал межатомного взаимодействия имеет негармонический вид. К тому же средние межатомные расстояния между атомами ПМ увеличиваются (появляется избыточный свободный объем).

В работе [185], основываясь на простой модели и предположении о схожести ближнего порядка АМС и кристалла, был смоделирован структурный элемент аморфного состояния, соответствующий первой координационной сфере кристалла. Полученное выражение для модулей Юнга в аморфном (E_a) и кристаллическом (E_c) состояниях имело вид:

$$E_a = E_c(1+3A\times\Delta^2/a^2) \quad (4.1)$$

где, A – параметр, характеризующий ангармонизм потенциала межатомного взаимодействия и равный $dE/d\sigma$ (σ – внешние растягивающие напряжения). Для АМС параметр А обычно меньше нуля;

Δ^2 – среднеквадратическое значение статистических смещений атомов;

a – среднее межатомное расстояние (обычно Δ ~ 10%).

Выражение (4.1) подтверждает точку зрения, что при аморфизации имеются две основные причины уменьшения E: появление статических смещений атомов из положений равновесия и ангармонизм потенциала межатомного взаимодействия

В аморфных сплавах на основе кобальта зафиксированы наиболее высокие значения упругих модулей, значения E и G аморфных сплавов $Co_{82}P_{18}$, соответственно, равны $14{,}8\times10^{10}$Н/м^2 и $4{,}8\times10^{10}$Н/м^2. С введением, как никеля, так и железа в аморфные сплавы упругие модули уменьшаются. Подобная тенденция наблюдалась и в кристаллических аналогах [186], что позволяет полагать о схожем характере взаимодействия между атомами ПМ – ПМ в аморфном и кристаллическом состояниях. Однако, кроме сил связи между атомами ПМ – ПМ в АМС значительную роль играют силы связи между атомами ПМ – М и тип симметрии ближнего порядка.

Как было ранее показано в главе 1, в аморфных сплавов *Co–P* и *Co–Ni–P* во всем исследованном концентрационном интервале имеет место ближний порядок на основе симметрии ГЦК типа. В работе [30] сообщается, что связь между атомами кобальта и металлоида более прочная, чем между атомами никеля и металлоида. Основываясь на этих данных и результатах, приведенных в табл.4.1, можно заключить, что введение никеля в аморфные сплавы на основе *Co–P* ослабляет силы межатомного взаимодействия между атомами ПМ – М и, тем самым, способствует снижению величин упругих констант.

В аморфной системе *Co–Fe–P* с введением железа в области концентраций 10-20ат.% *Fe* симметрия ближнего порядка изменяется с ГЦК на ОЦК тип (данные по кристаллизации). В поликристаллических сплавах *Co–Fe* при данном полиморфном превращении значения модуля Юнга уменьшаются от 21×10^{10}Н/м^2 до 15×10^{10}Н/м^2 [186]. Данное изменение симметрии ближнего порядка, а также более сильное взаимодействие между атомами кобальта и металлоида, чем между атомами железа и металлоида, согласно [30-32], являются основными причинами снижения величины упругих модулей в аморфных сплавах *Co–Fe–P* (табл. 4.2).

В аморфных пленках сплавов металлов группы железа с фосфором значения упругих констант ниже, по сравнению с кристаллическими аналогами систем *Co–Fe, Co–Ni*. Теоретические оценки показали [3], что значения модулей Юнга в идеальных аморфных структурах не должны отличаться от своих кристаллических аналогов более, чем на 10%. Расхождения в экспериментально полученных и теоретически рассчитанных значениях упругих констант, на наш

взгляд, обусловлены тем, что реальные аморфные пленки имеют не идеальное — однородное и изотропное строение, а характеризуются дефектной сеточной структурой, содержащей области с различной плотностью вещества, локальные области свободного объема, включения водорода. Таким образом, наличие дефектной сеточной микроструктуры в аморфных сплавах системы ПМ – М является дополнительным фактором, способствующим снижению сил межатомного взаимодействия.

4.1.2. Прочностные свойства аморфных электроосажденных сплавов

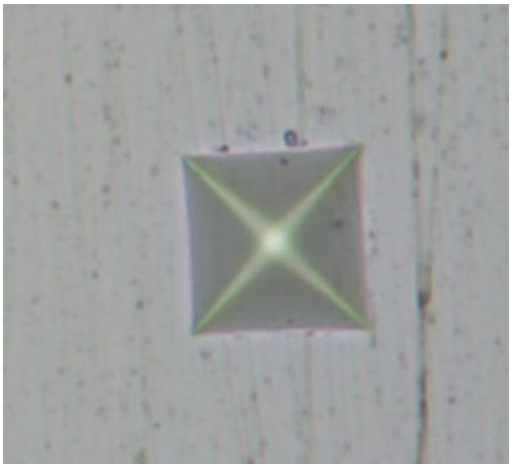
Как известно [2,3] АМС обладают высокой прочностью и пределом текучести, достаточно высокой степенью пластичности и ударной вязкости. Их относительное удлинение при низкотемпературном растяжении обычно не превышает 2%, однако, при сжатии пластическая деформация может достигать 50% и выше [187]. Предел текучести (σ_y) АМС составляет приблизительно 0,02 от E и приближается к теоретической прочности [187]. Если для высокопрочных сталей предел текучести находится в интервале 1400-2800 МПа, то для АМС $Fe_{40}Ni_{40}P_{20}$, $Fe_{80}B_{20}$, $Ni_{60}Nb_{37}Sn_3$, $Fe_{60}Cr_6Mo_6B_{28}$ он равен 2400, 3600, 3700, 4500 МПа, соответственно [188,189]. Ударная вязкость АМС на основе *FeNi* составляет порядка 300 Н/мм$^{3/2}$, что также соизмеримо с соответствующими величинами для высокопрочных сталей и значительно превышает значения, полученные на силикатных стеклах и полимерах. При этом, недавно авторы работы [189] сообщили о получении высоких сочетаний механических свойств (микротвердость 10-12,8 ГПа, прочность 3-3,8 ГПа, модуль упругости 180-200 ГПа) на массивных образцах АМС системы *NiNb* с добавками *Sn, Fe, B*. Объемные размеры образцов составляли 30мм — длина, 6мм — ширина и 3мм — высота. Такие необычные сочетания механических свойств обычно связывают с высокой степенью структурной гомогенности АМС, отсутствием в них фазовых и межзеренных границ, пустот или частиц, которые могли бы вызвать локальные объемные напряжения, способствующие зарождению и распространению трещин. Все это обуславливает большой практический интерес к вопросам, связанным с изучением прочностных свойств АМС.

4.1.2.1. Микротвердость аморфных сплавов ПМ – *P*

Одной из важнейших и наиболее часто употребляемых характеристик прочности материалов является микротвердость (H_v), которую мы использовали в качестве параметра для изучения и сравнения прочностных свойств. Поведение аморфных сплавов при идентировании определяется степенью пластичности материала и его пределом текучести. Аморфные сплавы *Co–Ni–P*, *Co–P* и *Co–Fe–P*, содержащие менее 10-15ат.% *Fe*, при идентировании ведут себя аналогично кристаллическим материалам – материал пластически деформируется вдоль линий максимальных сдвиговых напряжений и поднимается вокруг мест вдавливания

(рис.4.1 а). Вместе с тем, аморфные покрытия на основе сплавов *Ni–P* и *Fe–P* при идентировании проявляют высокую хрупкость ─ в зоне отпечатка наблюдается растрескивание, по краям ─ раскрашивание материала (рис. 4.1 б).

Прочностные свойства АМС определяются как концентрацией металлических, так и металлоидных атомов. На рис. 4.2 приведены зависимости H_v аморфных пленок сплавов *Co–Ni–P* и *Co–Fe–P*, полученных в условиях импульсного и стационарного электролиза, от концентрации атомов переходного металла.



а

б

Рис. 4.1 Микрофотографии отпечатков пирамиды Виккерса при измерении H_v аморфных сплавов $Co_{20}Ni_{64}P_{16}$ (а), $Ni_{84}P_{16}$ (б). Увеличение 600$^{\times}$.

С введением никеля и железа в аморфный сплав *Co–P* значения H_v уменьшаются. Сопоставление данных, приведенных на рис. 4.2 и в табл. 4.1 и 4.2, свидетельствуют о том, что зависимости H_v и *G*, *E* аморфных сплавов системы ПМ – М от концентрации атомов ПМ коррелируют между собой. Результаты, приведенные на рис. 4.2, свидетельствуют также о том, что режимы процесса электролиза влияют на прочностные свойства: H_v пленок, полученных на импульсном токе на 10-15% выше, чем H_v пленок, осажденных на постоянном токе. Это связано с тем, что при осаждении на импульсном токе снижаются пористость осадков и количество водорода, включенного в сплав (рис. 1.13), более равномерно распределяется фосфор по объему пленки [93].

Наряду с концентрацией атомов ПМ на величину H_v оказывает влияние содержание атомов металлоида. С ростом концентрации последнего от 12 до 24ат.% в аморфных пленках сплавов *Co–Fe–P*, содержащих ~ 10ат.% *Fe*, и *Co–Ni–P*, содержащих ~ 60ат.% *Ni*, микротвердость увеличивается на 30-35% (рис. 4.3). Как известно [190,191], прочность АМС системы ПМ – М во многом определяется силами взаимодействия между атомами ПМ и М. С ростом средней концентрации валентных электронов на атом ПМ взаимодействие между атомами ПМ и М возрастает, что и отражается на ходе зависимостей $H_v = f(\%P)$.

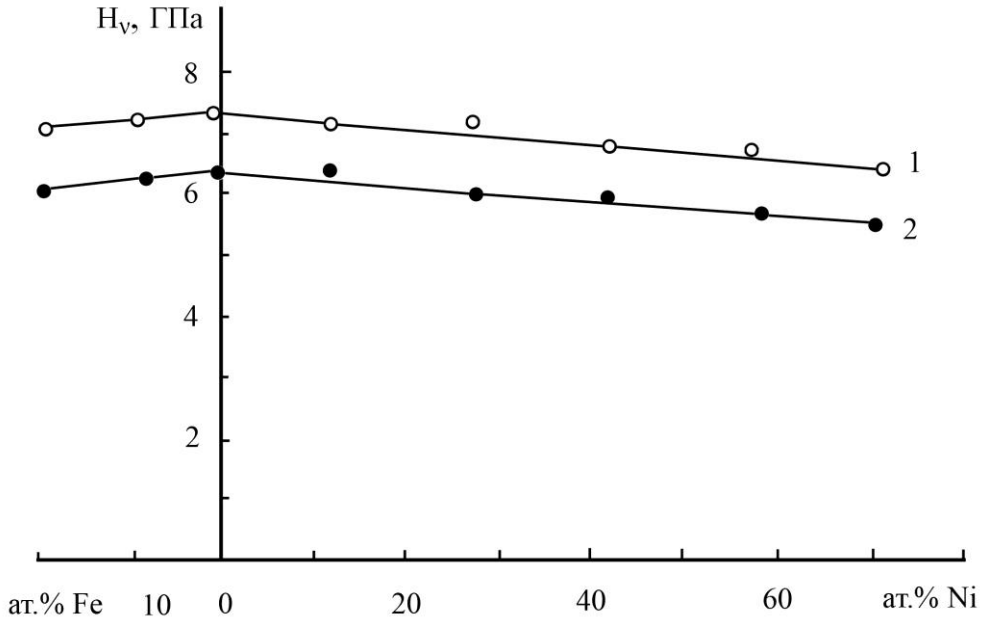


Рис. 4.2. Зависимости H_v аморфных электролитически осажденных пленок сплавов *Co–Ni–P* и *Co–Fe–P*, осажденных на импульсном (1) и постоянном токе (2), от концентрации атомов ПМ. Содержание фосфора в пленках 18-20ат.%.

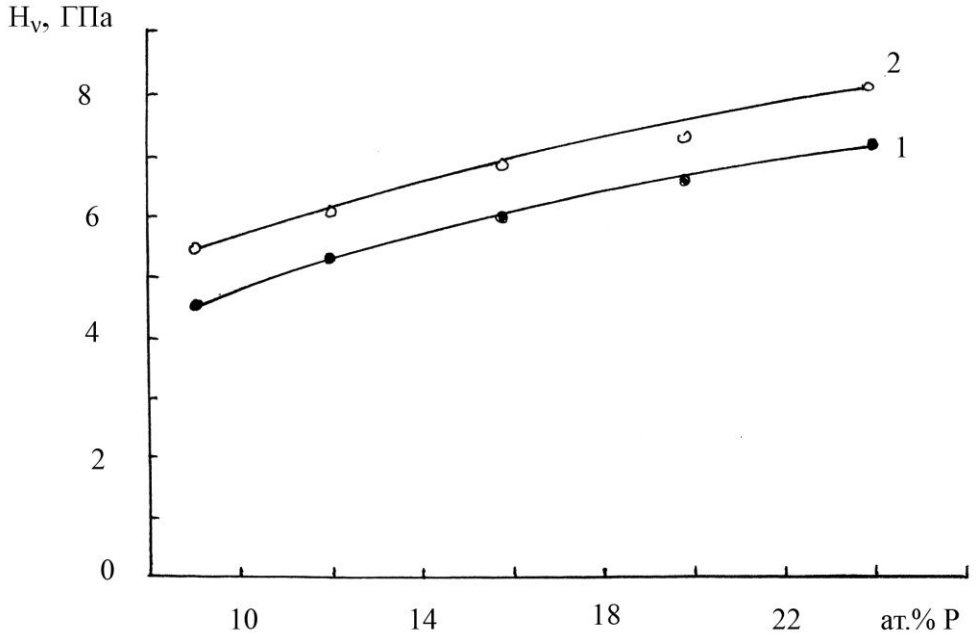


Рис. 4.3 Зависимости H_v аморфных электролитически осажденных пленок сплавов *Co–Ni–P* (1) и *Co–Fe-P* (2) от концентрации фосфора.

4.1.2.2. Микротвердость аморфных сплавов ПМ – *W*

При идентировании аморфных сплавов *Co–W, Co–Ni–W* и *Ni–W* материал пластически деформировался вдоль линий максимальных сдвиговых напряжений, поднимаясь вокруг мест вдавливания, подобно изображениям, приведенным на рис. 4.1.

На рис. 4.4 представлены зависимости H_v аморфных электролитически осажденных сплавов *Co–W, Co–Ni–W*, содержащих 50-60ат.% *Ni*, и *Ni–W* от концентрации вольфрама. Для всех аморфных сплавов с ростом концентрации *W* наблюдается повышение микротвердости: *Co–W* от 8 до 9,5ГПа, *Co–Ni–W* от 10 до 11,5ГПа, *Ni–W* от 8 до 15ГПа. Так же, как и в системе ПМ – М, одним из основных факторов, определяющим прочностные свойства аморфных сплавов ПМ – ПМ, является энергия сил связи между атомами основного и легирующего элемента. Поэтому с ростом концентрации валентных электронов взаимодействие между атомами ПМ и *W* усиливается.

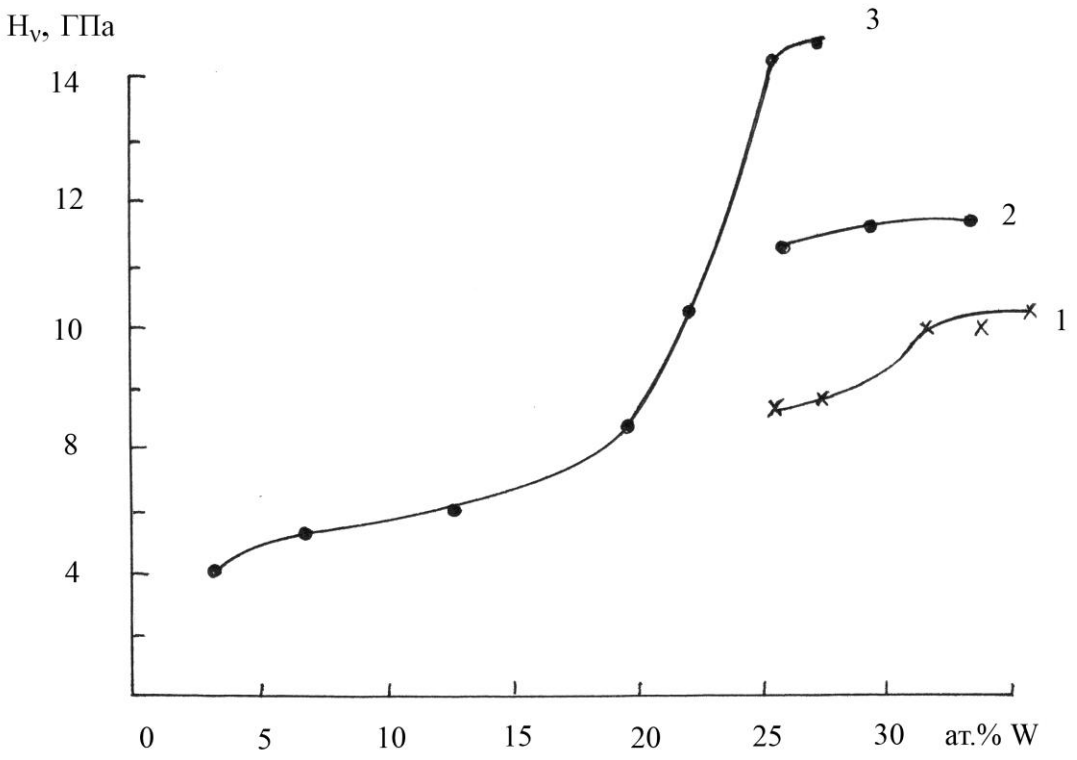


Рис. 4.4. Зависимость H_v аморфных электролитически осажденных пленок сплавов *Co–W* (1), *Co–Ni–W* (2) и *Ni–W* (3) от концентрации вольфрама.

Наиболее высокие значения H_v = 14-15ГПа наблюдаются в аморфных сплавах *Ni–W*, содержащих 22-25ат.% *W*. По сравнению с аморфными сплавами системы *Co–Ni–W*, содержащими 50-60ат.% *Ni*, они не отличаются в своем строении на уровне ближнего порядка: для обоих типов АМС имеет место симметрия ГЦК типа (данные по кристаллизации). Однако, микроструктура аморфных пленок сплавов *Ni–W*, содержащих более 22ат.% *W*, и аморфных пленок сплавов *Co–W* и *Co–Ni–W* на субмикронном и нанометровом пространственных уровнях существенно отлична ─ первые характеризуются высокой степенью однородности и мелкодисперсности микроструктуры, вторые имеют развитую сеточную микроструктуру. Поскольку микротвердость аморфных сплавов *Ni–W* на 60-70% выше, чем у сплавов *Co–W*, и на 30-40% выше, чем у сплавов *Co–Ni–W*, то можно заключить, что в формировании высоких прочностных свойств важную роль играет фактор, связанный со строением пленок на пространственном уровне 10-1000Å. В пользу этого мнения свидетельствуют также данные об относительно низкой величине H_v = 8ГПа в аморфных пленках *Ni–W*, содержащих 19-20ат.% *W*, и обладающих крупномасштабной сеточной микроструктурой (рис. 1.16).

Приведенные выше данные свидетельствуют о том, что аморфные сплавы на основе ПМ с вольфрамом обладают более высокими прочностными свойствами, по сравнению с АМС системы ПМ – М. Одна из причин этого отличия ─ различный тип структуры ближнего порядка, другая причина ─ различия в характере сеточной микроструктуры. В основе структуры ближнего порядка АМС системы ПМ – ПМ лежит случайная упаковка сложных многогранников со структурой, соответствующей соединениям типа фаз Франка-Каспера, Лавеса, μ-фаз, единичные структурные элементы которых состоят из нескольких десятков атомов с высокой долей ковалентных связей. В то время как в основе ближнего порядка АМС системы ПМ – М лежат более простые структурные элементы, состоящие из 5-12 атомов. Важную роль в формировании высоких прочностных свойств АМС играет также тип микроструктуры на пространственном уровне от 10 до 1000Å. В аморфных сплавах системы ПМ – *W* размеры структурных неоднородностей в 2-3 раза меньше, чем в АМС системы ПМ – *P*. При этом аморфные пленки *Ni–W*, обладающие наиболее мелкодисперсной сеточной микроструктурой, характеризуются максимальными величинами H_v = 14-15ГПа.

4.1.2.3. Износостойкость аморфных сплавов ПМ – *P* и ПМ – *W*

При трении материала определенный объем, лежащий в приповерхностном слое, испытывает многократно повторяющиеся силовые воздействия, в результате которых происходит разрушение приповерхностных слоев. Скорость разрушения приповерхностных слоев зависит от многих факторов. Одним из важнейших среди них является механическая прочность материала. Поэтому исследования прочностных свойств аморфных сплавов весьма полезно проводить с помощью измерений износостойкости. На рис. 4.5 приведены зависимости скорости изно-

са ($V_{изн.}$) в условиях абразивного трения аморфных электролитически осажденных сплавов $Ni_{77}W_{23}$ (1), $Co_{20}Ni_{64}P_{16}$ (2), металлических стекол АМАГ-176 (3) и пермаллоя 81НМА (4) от времени испытаний при использовании магнитной ленты Scotch-777 (обычный износ (а)) и абразивной ленты ЛАС-3/5 (ускоренный износ (б)) [192]. Полученные данные свидетельствуют о том, что износостойкость аморфных сплавов $Ni_{77}W_{23}$ в 7-8раз выше, чем у пермаллоя, и в 3-4 раза выше, чем у АМС $Co_{20}Ni_{64}P_{16}$ и АМАГ-176. В свою очередь, износостойкость аморфных сплавов $Co_{20}Ni_{64}P_{16}$ в 2-2,5 раза выше, чем у пермаллоя, и на 10-15% выше у металлического стекла АМАГ-176.

Как видно из рис. 4.5, скорость износа приповерхностных слоев аморфных сплавов несколько выше, чем скорость износа более глубинных слоев (особенно наглядно это видно на сплаве $Co_{20}Ni_{64}P_{16}$). Связано это с тем, что на поверхности электролитически осажденных сплавов имеются выступы, шероховатости, которые при контакте с движущейся лентой истираются с большей скоростью, чем сплошные покрытия. В связи с этим, для повышения качества и улучшения прочностных свойств покрытий необходимо проводить дополнительную механическую обработку их поверхности. Как показали результаты проведенных испытаний [192,193], аморфные сплавы $Co_{20}Ni_{64}P_{16}$ и $Ni_{77}W_{23}$, благодаря своей достаточно высокой пластичности, позволяют проводить дополнительную механическую обработку и обеспечивать высокий класс чистоты поверхности. Данный результат связан с тем, что в аморфных сплавах отсутствуют границы зерен, включения и другие дефекты пространственного масштаба ~ 1мкм. Дефекты сеточной структуры ограничены пространственным уровнем 0,1мкм. Это является важным аргументом в пользу аморфных электролитически осажденных сплавов при решении ряда задач практического применения.

Результаты, полученные в условиях ускоренного и обычного режимов испытаний, довольно хорошо согласуются, что позволило заключить о возможности использования режима ускоренного износа для оценки износостойкости исследуемых материалов [192,194].

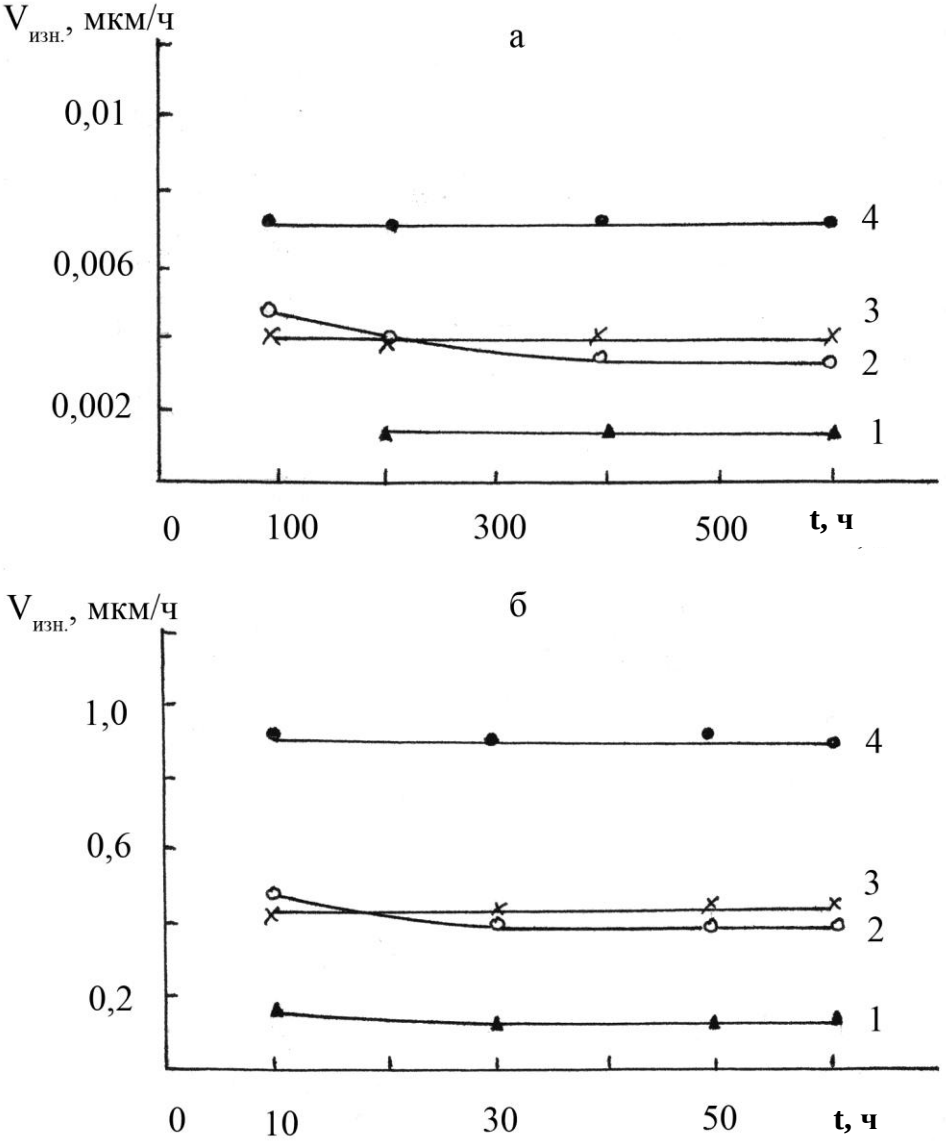


Рис.4.5 Зависимости $V_{изн.}$ электролитически осажденных аморфных сплавов $Ni_{77}W_{23}$ (1), $Co_{20}Ni_{64}P_{16}$ (2), металлических стекол АМАГ-176 (3) и сплава 81НМА (4) от времени испытаний в условиях обычного (а) и ускоренного износа (б).

Известно, что между износостойкостью и микротвердостью массивных металлургических сплавов имеется линейная зависимость [195]. Вместе с тем, полученные нами результаты по измерению микротвердости и износостойкости не позволяют вывести однозначную зависимость между H_v и $V_{изн.}$ Так, например, величина H_v АМС АМАГ-176 выше, чем у АМС $Co_{20}Ni_{64}P_{16}$, в то время как между скоростями износа этих материалов имеется обратная зависимость. Величина H_v аморфного сплава $Ni_{77}W_{23}$ в 2-2,2 раза выше, чем у аморфного сплава $Co_{20}Ni_{64}P_{16}$, в то время как $V_{изн}$ первого в 3-4 раза ниже, чем $V_{изн}$ второго АМС. Это может быть связано с тем, что механизм износа АМС носит как абразивный,

так и адгезионный характер, поскольку чисто абразивный износ имеет место в случае материалов с твердостью гораздо более низкой, чем у носителя [196]. Согласно [197], твердость частиц Fe_2O_3 рабочего слоя магнитного носителя равна 9-12,4ГПа, что сопоставимо с величиной H_v АМС.

Таким образом, оценка прочностных свойств по скорости износа при испытаниях в различных парах трения показала, что наиболее стойкими к истиранию являются покрытия аморфных сплавов $Ni_{77}W_{23}$

4.1.2.4. Пластичность и хрупкость аморфных сплавов ПМ – *P* и ПМ – *W*

Пластическая деформация АМС осуществляется двумя путями: гомогенным течением, при котором каждый элемент материала подвергается деформации и происходит однородная деформация однородно нагруженного образца, гетерогенным течением, при котором деформация локализована в дискретных тонких полосах скольжения, а основной объем материала свободен от пластической деформации [2].

Способность материала испытывать пластическую деформацию без объемного разрушения имеет важное практическое значение. Механизм пластической деформации и разрушения аморфных сплавов в соответствие с имеющимися на данный момент представлениями [2,183] и изложенной ранее сеточной моделью строения можно представить следующим образом. При низких температурах $T < T_{н.кр}$, в условиях растяжения, либо сжатия аморфных сплавов деформация осуществляется путем негомогенного (гетерогенного) течения. Основополагающими элементами пластического течения аморфных сплавов при доступном в настоящее время уровне разрешения элементов структуры являются полосы скольжения. При приложенных напряжениях в областях избыточного свободного объема формируются очаги локализованного сдвига и дальнейшая деформация до критических значений происходит внутри этих микроучастков, тонких полос сдвига (скольжения). Пластическое течение начинается тогда, когда приложенные напряжения достигают определенной критической величины. Энергетически образование полос сдвига наиболее выгодно в областях пониженной плотности вещества, поскольку в них сконцентрирована значительная часть избыточного свободного объема аморфного вещества. На последних стадиях пластической деформации в активных полосах сдвига образуются микротрещины, микроразрывы свидетельствующие о начале процесса разрушения аморфного вещества.

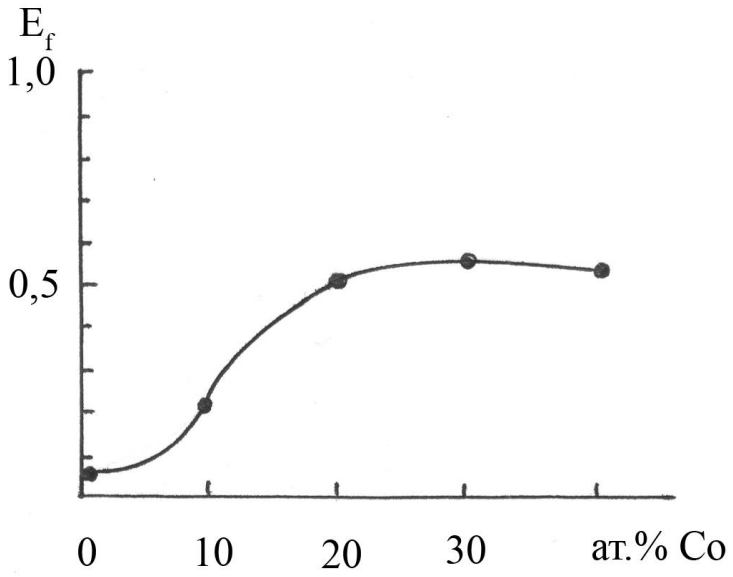


Рис.4.6 Зависимость E_f электролитически осажденных аморфных пленок сплавов *Ni–Co–P*, содержащих 18-20ат.% *P*, от концентрации кобальта.

На рис. 4.6 приведены зависимости параметра пластичности (E_f) от концентрации атомов кобальта, для пленок *Ni–Co–P*, содержащих 18-20ат.% *P*. Повышение пластичности аморфных сплавов с введением кобальта может быть связано со снижением внутренних напряжений, что будет показано ниже в §.4.1.4. С ростом концентрации фосфора в аморфных пленках сплавов *Ni–Co–P, Co–P* и *Co–Fe–P* хрупкость увеличивается.

В аморфных пленках сплавов *Ni–W* с ростом концентрации вольфрама пластичность увеличивается и достигает наиболее высоких значений E_f = 0,5-0,6 в области составов 22-26ат.% *W,* соответствующих высокооднородной мелкодисперсной микроструктуре.

Как уже сообщалось, прочностные и пластические свойства аморфных сплавов зависят как от природы сил межатомного взаимодействия, так и от характера микроструктуры. С развитием сеточной микроструктуры, укрупнением областей пониженной плотности вещества снижается пластичность аморфных сплавов. Примером таких сплавов являются аморфные пленки системы ПМ – М с высокой концентрацией атомов металлоида (рис. 1.11е). Области с пониженной плотностью вещества обогащены компонентами легирующего элемента, что, в свою очередь, способствует повышению хрупкости вещества. Повышенная хрупкость объясняется высокой степенью ковалентности межатомных связей вещества расположенного в каналах сетки, наличием нерастворенных примесей и включений. Обладая высокой твердостью, они не способны без разрушения выдерживать те деформации, которым подвергается весь материал. Подтверждением этому служат результаты, полученные на микрофотографиях изломов аморфных образцов (рис. 1.10) ─ трещины образуются вдоль каналов сет-

ки (аналог трещин, образующихся на границах зерен при разрушении кристаллических материалов).

С повышением степени однородности сеточной микроструктуры аморфных сплавов, снижением вкладов от крупномасштабных составляющих структурных неоднородностей увеличивается их прочность и пластичность. Подтверждением этому служат результаты, полученные на аморфных сплавах *Ni–W*. Несмотря на то, что в данном случае с ростом концентрации легирующего элемента степень локализации валентных электронов атомов матрицы увеличивается, что должно приводить к снижению пластичности, наблюдается обратный результат. Основной причиной этого являются существенные изменения в микроструктуре аморфных сплавов *Ni–W* на пространственном уровне 10-1000Å.

4.1.3. Коэффициент трения аморфных сплавов ПМ – *P* и ПМ – *W*

Исследования трибологических свойств аморфных покрытий проводились путем циклических качаний стального шарика (ШХ15) при нормальных нагрузках 500мН. На рис. 4.7 приведена фотография дорожки трения, сформированной на поверхности аморфного покрытия $Ni_{77}W_{23}$, после завершения цикла испытаний, а в табл. 4.3 — количественные характеристики фрикционных испытаний всех испытываемых покрытий. На рис. 4.8 приведены зависимости коэффициента трения ($K_{тр.}$) от количества двойных проходов стального шарика по поверхности покрытий аморфных электролитических сплавов $Ni_{64}Co_{20}P_{16}$, $Ni_{77}W_{23}$ и чистого *Ni*.

Наиболее низкими начальными значениями $K_{тр.}$ равными 0,25-0,30 и 0,25-0,35, соответственно, обладают аморфные сплавы $Co_{20}Ni_{64}P_{16}$ и $Ni_{77}W_{23}$. Согласно классификации [198], их можно отнести к антифрикционным покрытиям. Однако, при длительных испытаниях значения $K_{тр.}$ увеличиваются, а после прохождения 1100-1200 циклов качения в АМС $Co_{20}Ni_{64}P_{16}$ и после 3300-3400 циклов качения в АМС $Ni_{77}W_{23}$ $K_{тр.}$ достигает величины 0,95-1. Данный результат связан с процессами износа материала покрытия, приводящими к значительной выработке дорожки трения и образованию большого количества продуктов изнашивания покрытий. Подобный характер зависимости $K_{тр.}$ от числа циклов качения имели и покрытия чистого никеля, однако, начальные значения $K_{тр.}$ составляли 0,7-0,75, а скачок $K_{тр.}$ до величин 1-1,1 наблюдался после 900-925 циклов качения.

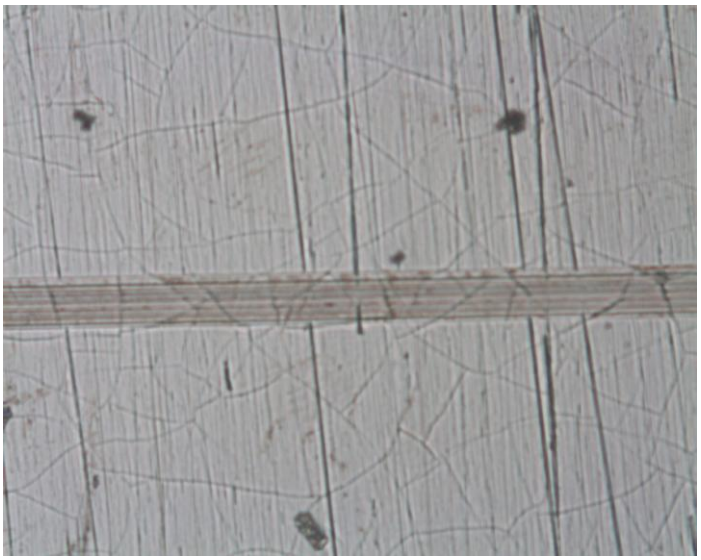
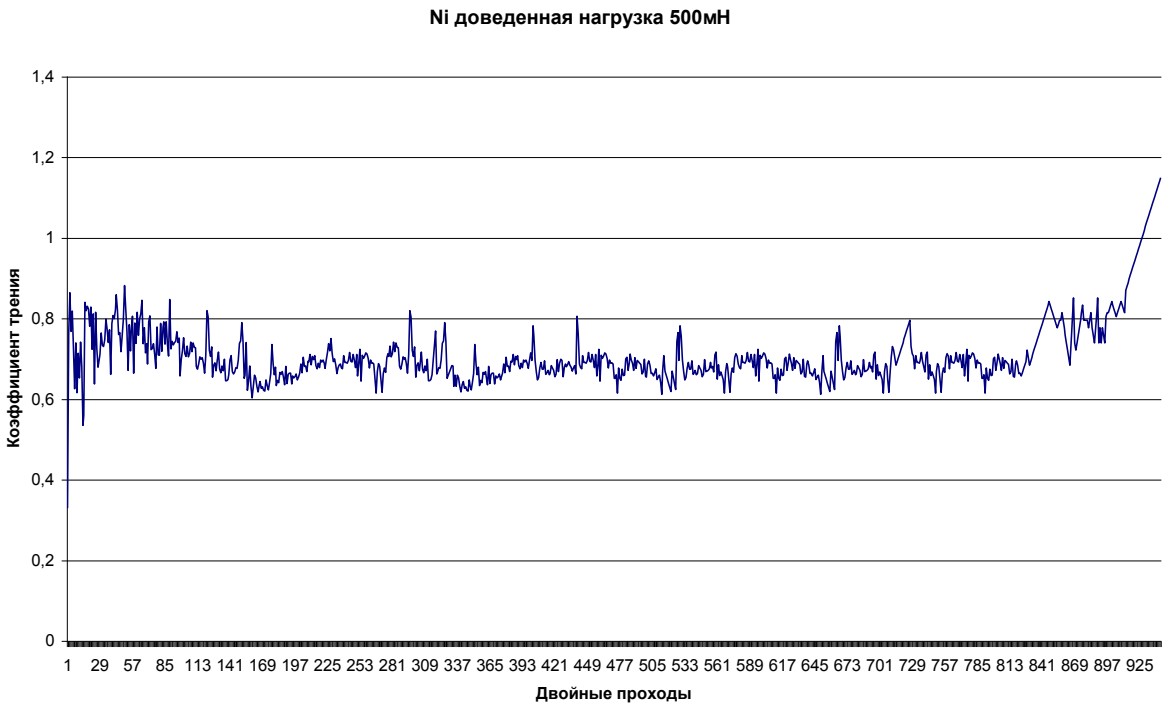
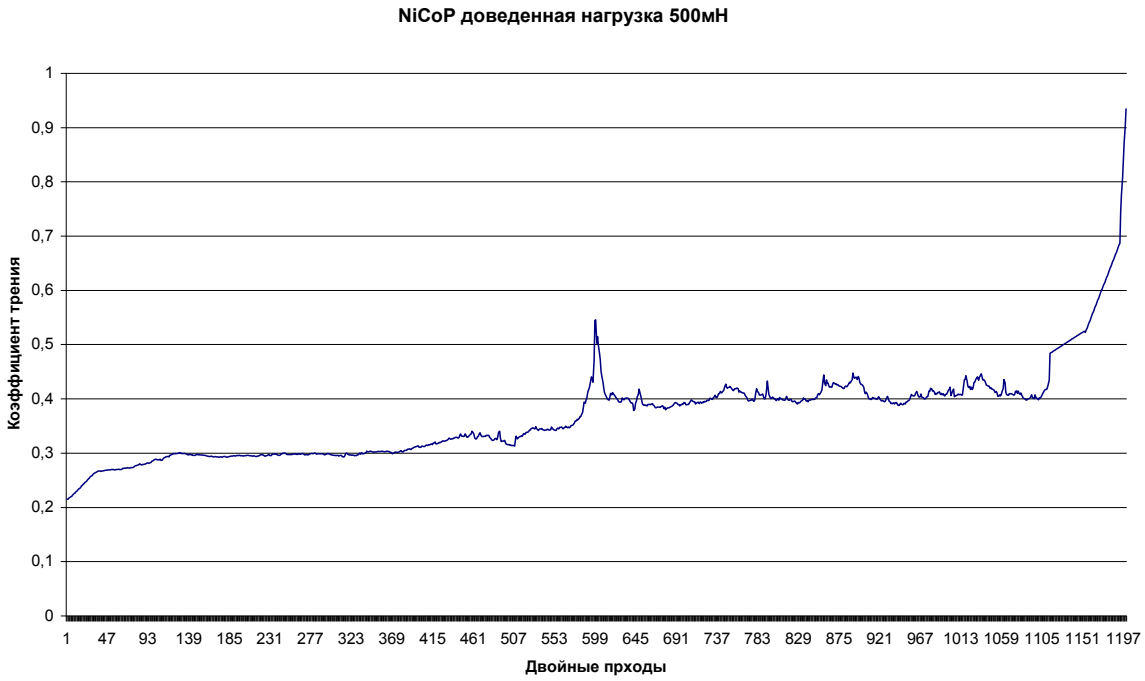


Рис. 4.7 Дорожка трения, сформированная на поверхности аморфного покрытия $Ni_{77}W_{23}$, после 3000 циклов качения стального шарика. Увеличение 250$^{\times}$.

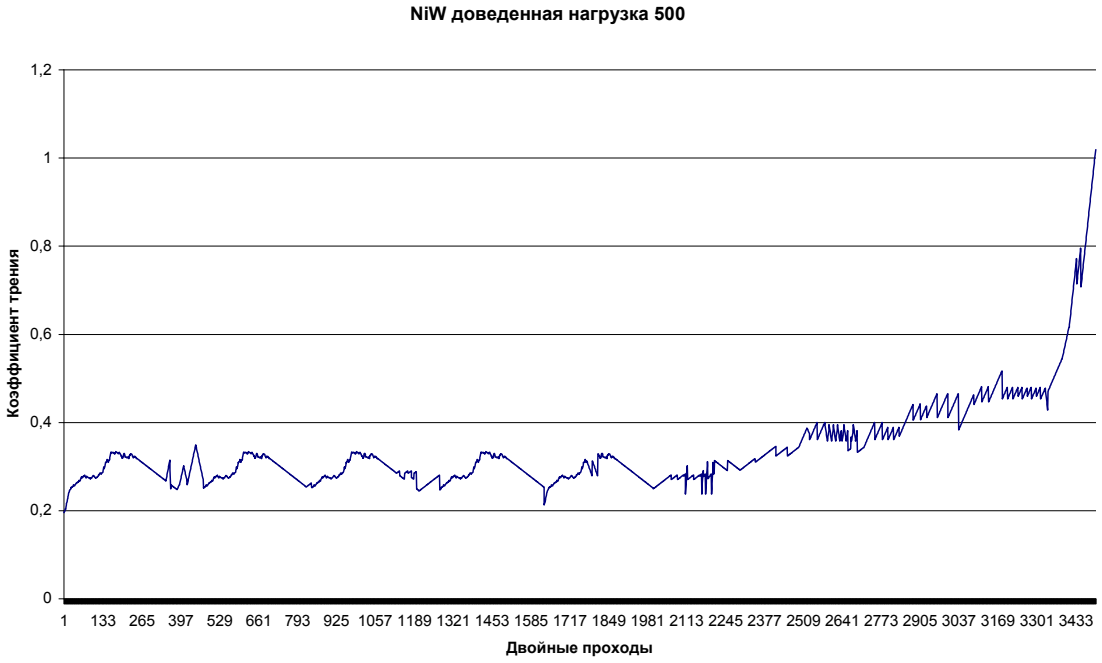
Результаты, приведенные в табл. 4.3, позволяют оценить не только величины $K_{тр.}$, но и характер износа пар трения покрытие ─ стальной шар. Наиболее высокой работоспособностью обладает покрытие из аморфного сплава $Ni_{77}W_{23}$, которое продемонстрировало равномерный износ дорожки трения в течение длительного времени испытаний. Количество двойных проходов, которое выдерживает пара трения АМС $Ni_{77}W_{23}$ ─ стальной шар, без существенного изменения величины $K_{тр.}$ достигает 3000, что 2,7-3,0 раз выше, чем у покрытий аморфного сплава $Co_{20}Ni_{64}P_{16}$ и в 3,3-3,4 раза выше, чем у покрытий кристаллического никеля. Необходимо отметить высокие антифрикционные свойства аморфных покрытий $Co_{20}Ni_{64}P_{16}$ и $Ni_{77}W_{23,}$ что связано с высокой прочностью материалов и низкими силами сцепления микрочастиц износа, имеющих немагнитную природу. Аморфные покрытия сплавов *Ni–P*, обладающие высокой хрупкостью, при испытаниях показывали повышенные локальные разрушения в зоне дорожки трения, что приводило к более интенсивному росту величины $K_{тр}$ и ускоренному разрушению, по сравнению с аморфными покрытиями $Co_{20}Ni_{64}P_{16.}$


Ni доведенная нагрузка 500мН
Коэффициент трения
1,4
1,2
1
0,8
0,6
0,4
0,2
0
1 29 57 85 113 141 169 197 225 253 281 309 337 365 393 421 449 477 505 533 561 589 617 645 673 701 729 757 785 813 841 869 897 925
Двойные проходы

а


NiCoP доведенная нагрузка 500мН
Коэффициент трения
1
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0
1 47 93 139 185 231 277 323 369 415 461 507 553 599 645 691 737 783 829 875 921 967 1013 1059 1105 1151 1197
Двойные прходы

б



В

Рис. 4.8 Зависимость $K_{тр.}$ покрытий чистого *Ni* (а) и аморфных сплавов $Co_{20}Ni_{64}P_{16}$ (б), $Ni_{77}W_{23}$ (в) от количества двойных проходов стального шарика.

Таблица 4.3

Максимальное количество двойных проходов стального шарика, ширина и глубина дорожки качения, объемный износ материала

Состав покрытия	Нагрузка, мН	Длина прохода, мм	Скорость движения, мм/с	$K_{тр.}$	Максимальное кол-во проходов	Ширина дорожки трения, мкм	Глубина дорожки трения, мкм $\times 10^{-3}$	Объемный износ мм^3/цикл $\times 10^{-8}$
Ni	500	5	5	0,7-0,8	943	37,00	85,6	1,1191
$Ni_{77}W_{23}$	500	5	5	0,3-0,4	3500	30,6	58,5	0,17055
$Ni_{64}Co_{20}P_{16}$	500	5	5	0,25-0.3	1200	33	68,1	0,6239

Механизм износа осуществляется в основном за счет срезания покрытия с микровыступов на неровностях поверхности и образования микроабразива в зоне трения из продукта изнашивания покрытия. В результате разрушения значительных участков поверхности покрытий из-за схватывания материалов пар трения образуются задиры, раковины, которые приводят к увеличению $K_{тр.}$ и ускорению процесса износа. Как видно из вышеприведенных данных наиболее интенсивно этот процесс протекает в покрытиях из чистого никеля, что связано с его низкой прочностью, высокими силами сцепления продуктов износа с по-

верхностью покрытия. При этом значительную роль играет магнитная составляющая сил сцепления микрочастиц, образующихся на никелевых ферромагнитных покрытиях.

Некоторые отличия в результатах по износостойкости, полученных при испытаниях в парах покрытие ─ магнитная лента и покрытие ─ стальной шарик, связаны с различиями в методиках испытаний. В первом случае за счет движения магнитной ленты продукты износа в основном убираются с поверхности покрытия, во втором случае ─ продукты износа остаются на поверхности дорожки трения и способствуют интенсификации процесса изнашивания.

4.1.4. Внутренние напряжения в аморфных пленках сплавов *Co–Ni–P* и *Ni–P*

Внутренние напряжения (ВН) (σ), возникающие в процессе роста осадков, оказывают значительное влияние на многочисленные физические свойства пленок, они также определяют ряд эксплутационных характеристик покрытий ─ предел прочности, хрупкость, пластичность. Природу ВН в поликристаллических электроосажденных пленках связывают с дефектами структуры, включениями различного рода чужеродных элементов, изменениями фазового состава [85]. Количество работ, посвященных исследованиям ВН и механизмов их формирования в аморфных пленках, крайне ограничены. В данном параграфе изложены результаты по исследованию внутренних напряжений 1 рода (макронапряжения) в аморфных электролитически осажденных пленках сплавов *Co–Ni–P* [84].

Зависимость внутренних напряжений от состава аморфных пленок *Co–Ni–P* представлена на рис. 4.9. (кривая 1). Для сравнения приведена также зависимость ВН от состава для поликристаллических пленок *Co–Ni* (рис. 4.9, кривая 2) [85]. Видно, что в аморфных и кристаллических пленках на основе никеля присутствуют ВН растяжения, однако, в аморфных пленках они значительно ниже. Этот результат может быть связан с более высокой локализацией структурных дефектов в некристаллических материалах, в результате чего внутренние напряжения, вызываемые этими дефектами, уравновешиваются в основном на микроуровне в объемах несколько десятков или сотен ангстрем.

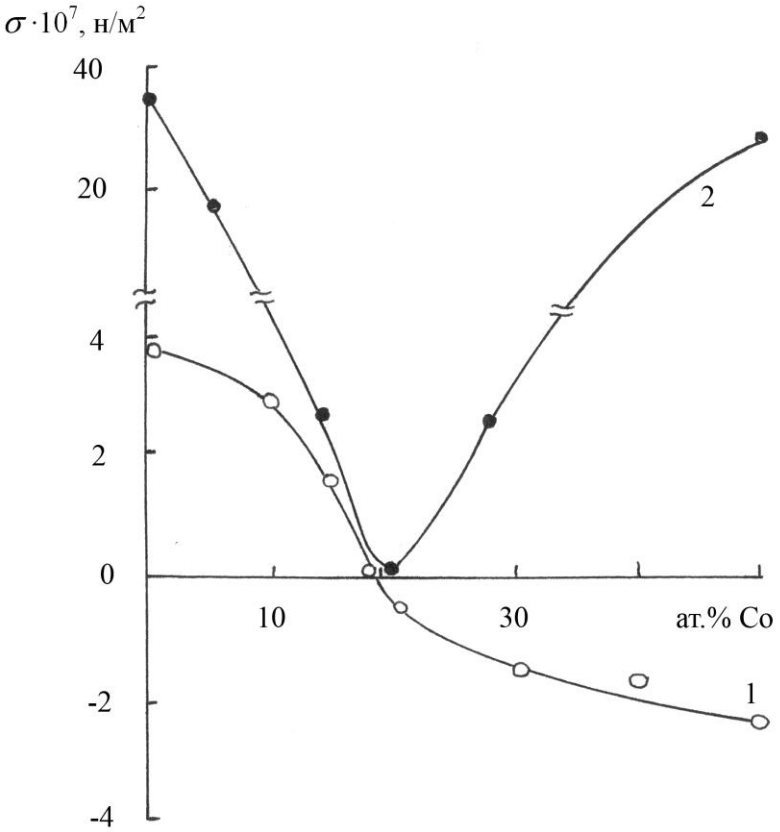


Рис. 4.9 Зависимость *σ* от концентрации кобальта в электролитически осажденных аморфных пленках сплавов *Co–Ni–P* (1) и кристаллических пленках сплавов *Co–Ni* (2).

Введение кобальта в никелевые и никель-фосфорные пленки приводит к снижению ВН. Подобный характер зависимости ВН от состава для аморфных и кристаллических пленок сохраняется в интервале от 0 до 20ат.% *Co*. Минимальным значениям σ соответствуют аморфные и кристаллические сплавы в области составов около 20ат.% *Co*. При дальнейшем повышении содержания кобальта характер зависимостей приобретает противоположный вид: в случае аморфных пленок наблюдается инверсия знака напряжений, в случае кристаллических пленок ВН остаются положительными и вновь возрастают по величине. Последний результат связывают с гетерофазностью пленок *Co–Ni* в области концентраций 60-80ат.% *Co* [85].

Для интерпретации механизма формирования внутренних напряжений в аморфных пленках на основе *Ni–P* необходимо дополнительно привлечь результаты структурных исследований, изложенные в главе 1 (рис. 1.8). Напомним, что в сплавах на основе *Ni–P* водород включается в осадок преимущественно в областях повышенной плотности вещества. Последующий выход водорода из

осадка сопровождается сжатием ячеек сетки, что, в свою очередь, приводит к появлению в пленке ВН растяжения (рис. 4.10 а).

В образцах обогащенных кобальтом микропузырьки водорода преимущественно распределяются вдоль областей пониженной плотности вещества, что приводит к формированию совершенно иного механизма ВН. В процессе десорбции водорода из каналов сетки (рис. 4.10 б) и релаксации структуры аморфного вещества в областях повышенной плотности вещества появляются напряжения растяжения и, тем самым, обусловливают формирование в пленках ВН сжатия.

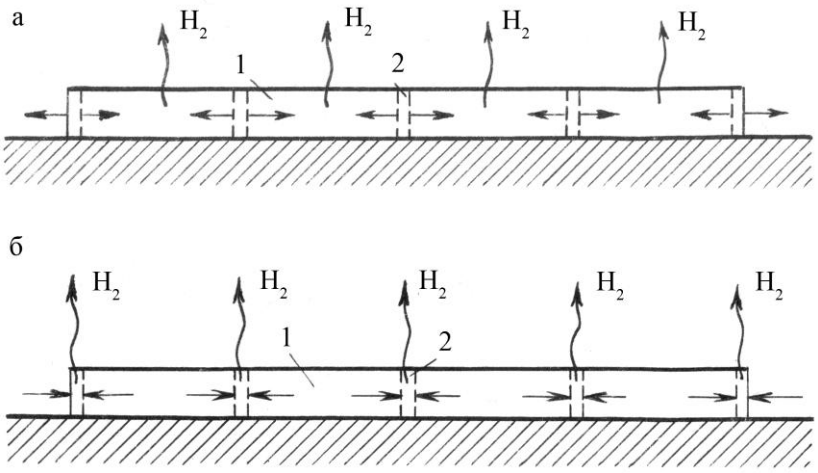


Рис.4.10 Механизм формирования внутренних напряжений растяжения (а) и сжатия (б) в аморфных электролитически осажденных пленках *Co–Ni–P*: 1, 2 — области повышенной и пониженной плотности вещества, соответственно.

4.1.5. Прочность УЗ микросварных соединений

При производстве изделий микроэлектронной техники для образования контактных соединений широкое применение получила ультразвуковая (УЗ) микросварка с помощью алюминиевых (реже золотых) проволочных выводов. Основные требования к покрытиям, используемым для УЗ микросварки, можно сформулировать следующим образом: высокая прочность сварных соединений, низкие и стабильные величины контактного сопротивления, низкая способность к образованию окисных пленок, низкие внутренние напряжения. Величины усилия на отрыв алюминиевых проводников (○30мкм), разваренных УЗ, для покрытий различного состава приведены в таблице 4.4 [199].

Полученные результаты, свидетельствуют о том, что покрытия на основе аморфных сплавов $Ni_{68}Co_{20}P_{12}$ и $Ni_{62}Co_{18}P_{20}$ обеспечивают усилия на отрыв на 45-50% выше, чем покрытия из чистого никеля. Аморфные покрытия на основе сплавов $Ni_{77}W_{23}$ по способности к УЗ разварке соответствуют покрытиям из чистого никеля. Другим важным практическим достоинством аморфных покрытий

на основе сплавов *Ni–Co–P* является то, что они сохраняют высокую способность к УЗ разварке в течение длительного срока (до года) [199]. В то время как никелевые покрытия требуют дополнительной операции обработки через каждые 1-2 месяца.

Таблица 4. 4

Усилия на отрыв Al-проводников, разваренных УЗ, на покрытиях из аморфных сплавов *Ni–Co–P, Ni–W* и чистого *Ni*

Состав покрытия	*Hv*; Гпа	Номер измерения, усилие на отрыв; Г					Усилие на отрыв; Г среднее
		1	2	3	4	5	
$Ni_{68}Co_{20}P_{12}$	6,5	10,2	10,1	9,7	9,9	10,5	10,1
$Ni_{62}Co_{18}P_{20}$	6,8	10,8	11,2	10,9	11,3	11,6	11,2
$Ni_{77}W_{23}$	14,0	9,5	9,7	9,9	9,5	9,6	9,6
Ni	3,2	7,3	8,2	7,5	7,1	7,6	7,5

Процесс УЗ микросварки заключается в механическом наклепе относительно мягких тонкопроволочных материалов (*Al, Au*) на поверхность более твердых материалов (обычно покрытия *Ni* или сплавов на его основе). Прочность УЗ сварных соединений зависит от коэффициентов взаимной диффузии свариваемых материалов, состояния поверхности покрытия, поскольку наличие загрязнений, окисных пленок нарушает целостность сварных соединений. Механизм образования сварных соединений также во многом определяется величиной твердости и шероховатости микрорельефа поверхности покрытия. С ростом твердости материала покрытия до определенной величины улучшаются условиями наклепа алюминиевых микропроводников. При этом шероховатость микрорельефа поверхности на уровне нескольких мкм, характерная для электролитически осажденных сплавов, эффективно влияет на прочность сварных соединений.

Таким образом, качество и надежность контактов УЗ сварных соединений сформированных на аморфных покрытиях сплавов *Ni–Co–P*, превосходят аналогичные соединения на покрытиях из чистого никеля и аморфного сплава $Ni_{77}W_{23}$. Данное отличие обусловлено тем, что по сравнению с никелевыми покрытиями аморфные покрытия обладают более высокой химической стойкостью (§4.4), более низкими внутренними напряжениями (рис.4.9) и оптимальным соотношением величины твердости и уровня шероховатости микрорельефа поверхности аморфных покрытий. В аморфных покрытиях $Ni_{77}W_{23}$ прочность сварных соединений несколько ниже, чем в аморфных покрытиях на основе сплавов *Ni–Co–P*, что на наш взгляд связано с затруднением процессов взаимной диффузии в системе *NiW – Al*. Поскольку, в соответствие с данными [4], АМС на основе ПМ с тугоплавкими элементами обладают высокой устойчивостью по отношению к процессам взаимной диффузии с другими металлическими материалами.

4.2. Электрические свойства аморфных пленок сплавов ПМ – *P*

4.2.1. Удельное электросопротивление аморфных пленок сплавов *Co–Ni–P*

Зависимость удельного электрического сопротивления (ρ) аморфных электролитически осажденных пленок сплавов *Co–Ni–P*, содержащих 50-70ат.% *Ni*, от концентрации фосфора приведена в табл. 6.5 [199].

Таблица 4.5

Зависимость ρ электролитически осажденных аморфных сплавов *Co–Ni–P*, содержащих 50-70ат.% *Ni*, от концентрации фосфора

Свойства/ состав	**12ат.% *P***	**16ат.% *P***	**20ат.% *P***	**25ат.% *P***
ρ; мкОм×см	117,0	119,2	122,6	126,5

Удельное электросопротивление аморфных пленок системы ПМ – М в 11-13 раз выше, по сравнению с чистым никелем, для которого ρ ~ 10мкОм×см. Наиболее влиятельным фактором, определяющим величину электросопотивления АМС, является структурное разупорядочение материала. Характерное для АМС отсутствие дальнего порядка обуславливает малую длину свободного пробега электронов, составляющую несколько ангстрем [200], в то время как для кристаллических металлов эта величина составляет около 50 периодов решетки даже при температурах близких к $T_{пл}$ [179]. С ростом концентрации атомов металлоида ρ аморфных сплавов увеличивается, что обусловлено заполнением 3*d* электронных уровней ПМ атомов, повышением степени ковалентности атомных связей и снижением концентрации свободных электронов.

4.2.2. Контактное переходное сопротивление аморфных сплавов *Co – Ni – P*

В радиоэлектронике и микроэлектронике важную роль играет контактное переходное сопротивление между поверхностями токопроводящего покрытия и контактирующего с ней элемента. Результаты испытаний, проведенных в СКБ «Немига» и испытательном центре «Электроника» НПО «Интеграл», контактного сопротивления (R_k) между поверхностями покрытий из аморфного сплава $Ni_{70}Co_{14}P_{16}$, кристаллического сплава *Ni–B* и металлизированной резины, а также влияния внешней среды и отжигов на величину контактного сопротивления представлены в табл. 4.6. и 4.7. Данные испытания проводились в рамках разработки технологии изготовления печатных плат для микрокалькуляторов.

Таблица 4.6

Зависимость R_k (кОм) покрытий $Ni_{70}Co_{14}P_{16}$, *Ni–B* от времени отжига при температуре 85^{0}С

Материал/ время(час)	0	6	12	19	25	32	42	50	58	68	82
$Ni_{70}Co_{14}P_{16}$	0,47	5,3	3,9	3,6	6,2	5,8	13,3	10,8	14,1	28,7	30,2
Ni–B	5,06	21,2	22,8	38,9	28,6	33,6	39,0	42,9	58,5	53,5	58,2

Таблица 4.7

Зависимость R_k (кОм) покрытий $Ni_{70}Co_{14}P_{16}$, *N–B* от времени выдержки (сутки) при влажности 95% и температуре 40^{0}С

Материал/ время(час)	0	6	12	20	25	32	42	50	56
$Ni_{70}Co_{14}P_{16}$	0,64	45,3	61,5	73,0	308,9	347,0	3700,0	1380,0	1100,0
Ni–B	1,51	52,9	337,5	423,1	308,1	316,6	5800,0	4000,0	4000,0

Начальные значения R_k аморфных сплавов ниже, по сравнению с поликристаллическим сплавом *Ni–B*. Это связано с более высокой устойчивостью поверхности аморфных сплавов к воздействиям внешней среды (будет рассмотрены ниже в §4.4). Результаты испытаний по влиянию отжига и выдержек во влажной среде на величину R_k, свидетельствуют о гораздо более высокой временной и температурной стабильности переходного сопротивления покрытий из аморфного сплава, по сравнению с покрытиями из поликристаллического сплава *Ni–B*. Данный результат играет важную роль при использовании аморфных сплавов ПМ – М в качестве систем металлизации различных устройств и элементов радиотехнической и электронной техники.

4.2.3. Экранирующая способность покрытий на основе аморфных сплавов ПМ – *P*

В реальных условиях эксплуатации радиоэлектронной аппаратуры надежность приема, передачи и обработки сигналов во многом зависит от степени ее помехозащищенности. Одним из основных способов снижения уровня помех является экранирование. Для обеспечения высокой эффективности экранирования в широком диапазоне частот желательно применять многослойные металлические экраны (ферромагнетик-медь-...) [201]. Однако, конструктивно составные многослойные экраны громоздки и сложны в изготовлении. В связи с этим в настоящем параграфе изложены результаты по исследованию эффективности экранирования (***Э***) однослойных и многослойных экранов на основе электролитически осажденных аморфных сплавов системы ПМ – М и разработке технологии изготовления экранов на их основе [202,203].

Эффективность экранирования различных однослойных материалов и многослойных на основе аморфных сплавов *Co–Fe–P* в зависимости от частоты внешнего электромагнитного поля приведена на рис. 4.11 (толщина всех образцов порядка 100мкм). В многослойных экранах в качестве магнитных слоев использовался сплав $Co_{72}Fe_{10}P_{18}$, в качестве разделительных немагнитных слоев — электролитическая медь. Наиболее высокими значениями ***Э*** равными 10-11 обладает многослойный экран, содержащий 2 магнитных слоя из сплава *Co–Fe–P* по 40мкм; промежуточный слой 20мкм. Однослойные экраны на основе аморфных сплавов *Co–Fe–P* характеризуются величинами ***Э*** равными 3÷5. Широко используемые в промышленности материалы – медь и пермаллой – имеют, соответственно, значения 1,2÷1,5 и 1,8÷3.

Полученные результаты можно интерпретировать следующим образом. Величина толщины поверхностного слоя (***δ***), характеризующая экранирующую способность материала, согласно [201], описывается следующим выражением:

$$\delta = [(\pi\sigma f\mu)^{1|2}]^{-1} \qquad (4.1)$$

где σ – удельная проводимость (см/м); f – частота электромагнитной волны;

μ – магнитная проницаемость.

Рассчитанные на основе (4.1) значения δ приведены в табл. 4.8. Как видно из табл. 4.8 с ростом величин σ и μ, являющихся характеристиками среды, толщина поверхностного слоя уменьшается. В связи с этим эффективность экранирования возрастает в последовательности медь, пермаллой, аморфный сплав *Co–Fe–P*. С ростом частоты, особенно в области выше 50кГц, наблюдается увеличение эффективности экранирования на всех образцах, содержащих магнитные материалы, что согласуется с формулой (4.1) и данными табл.4.8.

Таблица 4.8

Толщина поверхностного слоя (мкм) для различных материалов в зависимости от частоты внешнего электромагнитного поля

Свойства / материал	*Cu*	8IHMA	*Co–Fe–P*
δ [мкм] при 50Гц	9330	283	189
δ [мкм] при 500Гц	2950	90	65
δ [мкм] при 5 кГц	933	28,3	18,9
δ [мкм] при 50 кГц	295	9	6,5
δ [мкм] при 500 кГц	93,3	2,8	1,9

Существенное повышение эффективности экранирования в многослойных структурах связано с тем, что экранирующий эффект определяется результирующим ослаблением электромагнитной волны за счет поглощения электро-

магнитной волны в слоях металла и отражения на границах раздела, обусловленного различными значениями сопротивления и магнитной проницаемости на границах внешняя среда - металл, магнитный - немагнитный слой, металл – экранируемая область. С увеличением количества слоев более двух роль составляющей экранирования связанной с эффектами отражения возрастает.

На рис. 4.12 представлены результаты по исследованию зависимостей ***Э*** от суммарной толщины магнитных слоев в многослойных структурах на основе аморфных сплавов *Co–Fe–P* с различной толщиной промежуточных медных слоев 10; 30мкм. Количество магнитных слоев составляло 4. Для сравнения на рисунке приведены также данные, полученные на образцах из меди и пермаллоя. При суммарной толщине магнитных слоев до 250 мкм, многослойные экраны обладают в 2-3 раза большей величиной ***Э***, по сравнению с однослойными экранами. Этот результат связан с эффектом ослабления электромагнитной волны за счет отражения на границах раздела многослойной структуры. При увеличении толщины магнитных слоев до 300-350мкм и более эффективность экранирования многослойных и однослойных экранов выравнивается и составляет 80÷100. Данный результат, по-видимому, связан с преобладающей ролью эффекта поглощения электромагнитной волны в образцах указанных толщин. Полученные результаты свидетельствуют также о том, что основную роль в экранировании от внешних полей играют магнитные слои экранов.

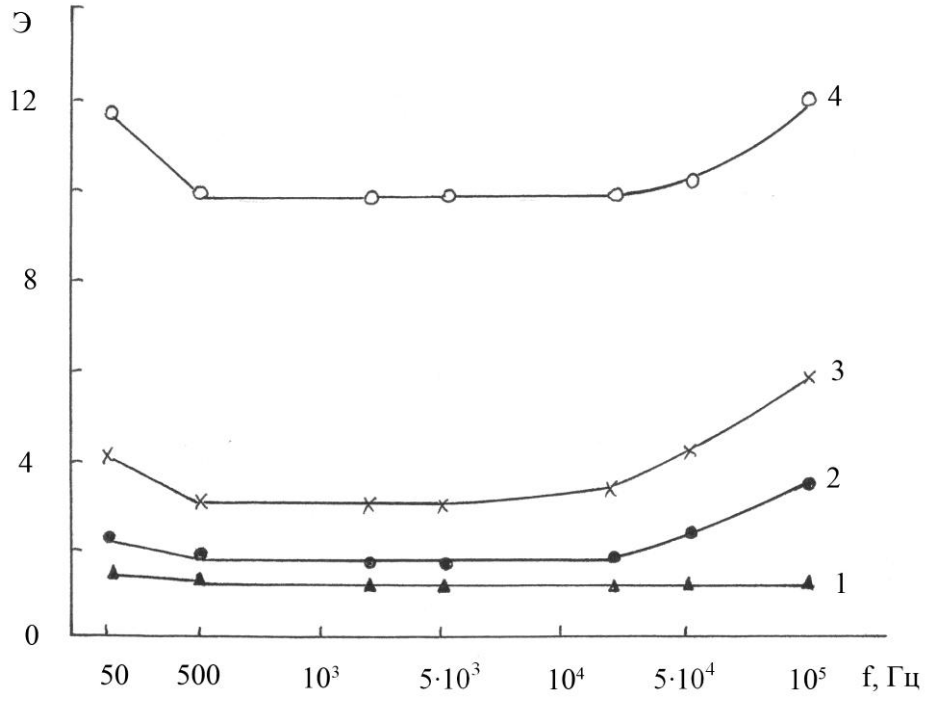


Рис. 4.11 Зависимость ***Э*** экранов, изготовленных из меди (1); 8IHMA (2); однослойных аморфных сплавов (3) *Co–Fe–P* и многослойных структур *Co–Fe–P/Cu* (4), от частоты внешнего электромагнитного поля. Толщина всех образцов порядка 100мкм.

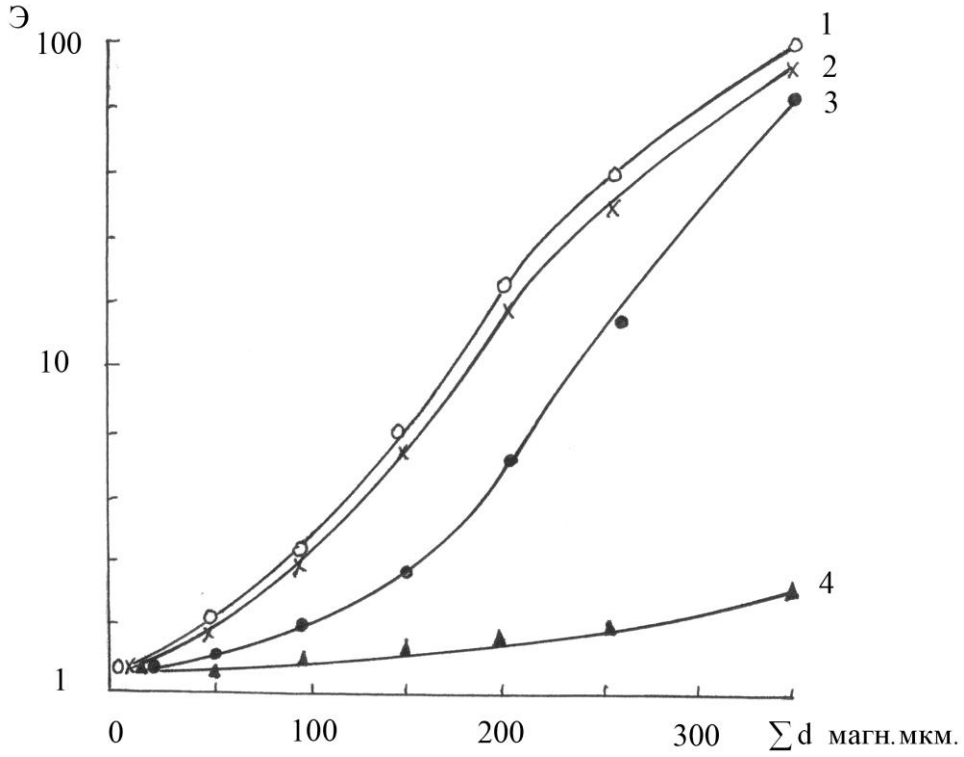


Рис. 4.12 Зависимость ***Э*** от суммарной толщины магнитных слоев в многослойных структурах *Co–Fe–P/Cu* с толщинами медных слоев 10 (3); 30 (4)мкм. Количество магнитных слоев 4. Частота 5000 Гц. Для сравнения приведены также данные, полученные на образцах из меди (1) и 8ІНМА (2).

4.3. Магнитореологические свойства суспензий на основе порошков аморфных сплавов ПМ – *P*

Принцип функционирования магнитореологических систем основан на возможности бесконтактного управления с помощью магнитного поля внутренней структурой и реологическими (вязкость, пластичность, упругость) свойствами магнитореологических суспензий (МРС) (магнитореологический эффект). В данном параграфе изложены результаты исследования реологических и магнитных свойств МРС, приготовленных на основе аморфного сплава $Fe_{86}P_{14}$ и карбонильного железа типа
P-10 [204,205].

На рис. 4.13 и 4.14 приведены зависимости намагничивания (J) и магнитной восприимчивости (χ) от величины постоянного магнитного поля для МРС аморфного сплава $Fe_{86}P_{14}$ (1) и карбонильного железа (2), соответственно. В области низких магнитных полей H < 1000Э, значения J и χ МРС на основе частиц аморфного сплава карбонильного железа отличаются незначительно. В полях H ~ 2000Э магнитные свойства (J и χ) аморфных сплавов в 1,5 раз ниже, чем у карбонильного железа, что обусловлено более высокими значениями J последнего.

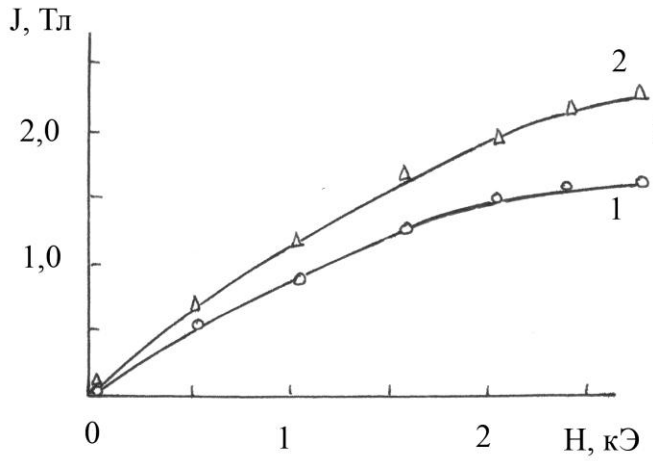


Рис. 4.13 Кривые намагничивания аморфных сплавов $Fe_{86}P_{14}$ (1) и карбонильного железа (2)

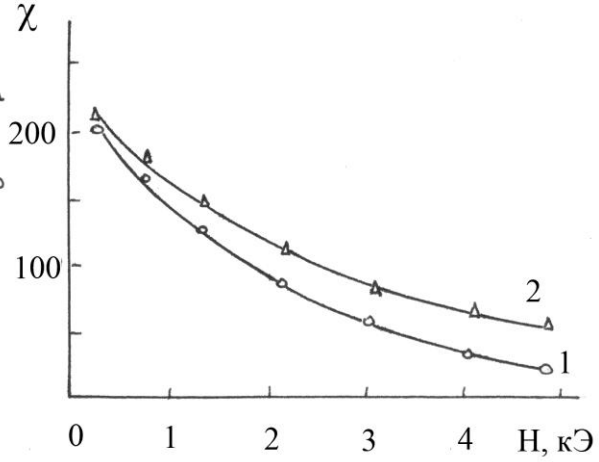


Рис. 4.14 Зависимость χ аморфных сплавов $Fe_{86}P_{14}$ (1) и карбонильного железа (2) от напряженности магнитного поля

Магнитные частицы в дисперсионной среде МРС обладают пространственными степенями свободы. Взвешенные частицы порошка $Fe_{86}P_{14}$, большинство которых имеет вытянутую форму, даже в малых полях в результате намагничивания приобретают магнитный момент и ориентируются длинной осью (совпадающей с ОЛН) вдоль направления силовых линий магнитного поля. В этом случае они обладают размагничивающим фактором, меньшим, чем сферические частицы порошка карбонильного железа, и легче намагничиваются. В полях, близких к насыщению, влияние размагничивающего фактора ослабевает и восприимчивость карбонильного железа превосходит таковую аморфных частиц.

Реологические кривые течения МРС на основе частиц аморфных порошков и карбонильного железа, не подвергнутых воздействию магнитного поля, представлены на рис. 4.15. Следствием анизотропной, нерегулярной формы аморфных частиц являются более высокие значения эффективной вязкости МРС и наличие предела текучести ($\tau_{он}$), достигающего величины 40Па. Существование небольшого начального предела текучести у МРС в некоторых случаях можно рассматривать как положительный фактор, способствующий сохранению седиментационной устойчивости даже без применения специальных мер для стабилизации суспензии.

В магнитном поле наблюдается увеличение пластичности и эффективной вязкости МРС на основе аморфных порошков. Ее предел текучести может регулироваться магнитным полем до величины 2×10^4Па и более, диапазон изменения эффективной вязкости $\eta_{эф}$ составляет несколько порядков. Реологические харак-

теристики МРС на основе аморфных порошков, полученные в магнитном поле (рис. 4.16), могут быть описаны уравнением Шведова-Бингама [206]:

$$\tau = \tau_{он} + \eta\gamma \qquad (4.2)$$

где, τ – напряжения сил вязкости, η – вязкость МРС в отсутствии поля, γ – скорость сдвига.

Прирост касательных напряжений сдвига *(*$\Delta\tau = \tau_н - \tau_о$*, где* $\tau_н$ – напряжения сдвига в магнитном поле, $\tau_о$ – напряжения сдвига без поля) в магнитных полях различной напряженности исследуемых МРС приведен на рис. 4.16 (γ = 67с$^{-1}$). Абсолютное увеличение касательных напряжений сдвига МРС на основе порошков аморфных сплавов и карбонильного железа хорошо согласуется с их магнитными характеристиками. В малых магнитных полях (до 1000Э) разница в величинах достигаемого реологического эффекта незначительна, что обусловлено идентичностью магнитных свойств частиц дисперсной магнитной фазы в этом диапазоне напряженностей. При дальнейшем возрастании поля МРС на основе карбонильного железа имеет большую χ и наблюдаемый прирост вязких напряжений для нее выше на 30-35%. Тем не менее, в диапазоне γ = 0-250с$^{-1}$ в МРС на основе аморфных порошков за счет воздействия магнитного поля достигнуто более чем 50-кратное увеличение эффективной вязкости и предела текучести, что позволяет охарактеризовать ее как весьма перспективную магнитореологическую композицию для создания высокоэффективных МРС различного функционального назначения. Кроме того, применение МРС в объектах химической промышленности, в технологии магнитореологического полирования деталей из стекла, керамики, полупроводников и цветных металлов часто сдерживается из-за недостаточной износостойкости, твердости, коррозионной устойчивости, временной и температурной стабильности используемых магнитных материалов. В этих приложениях МРС на основе аморфных порошков являются более предпочтительными, по сравнению с традиционными МРС на основе карбонильного железа.

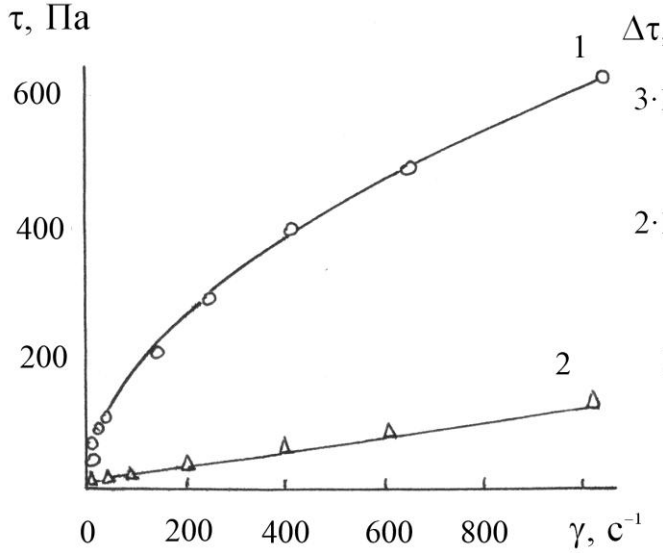


Рис. 4.15 Реологические кривые течения МРС на основе аморфного сплава $Fe_{86}P_{14}$ (1) и карбонильного железа (2).

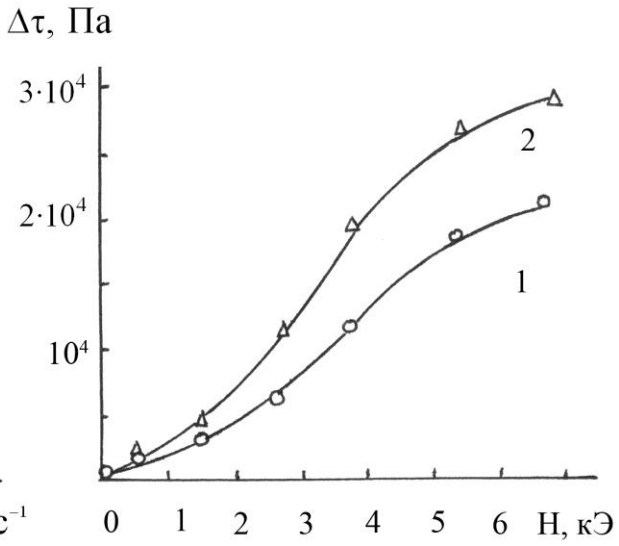


Рис.4.16 Зависимости прироста $\Delta\tau$ от величины магнитного поля для МРС на основе аморфного сплава *Fe86P14* (1) и карбонильного железа (2).

4.4. Коррозионная стойкость аморфных сплавов ПМ – *Р*

АМС, представляющие собой высоко однородные в структурном отношении твердые материалы, открывают большие перспективы по созданию новых коррозионностойких материалов. Особую роль могут иметь АМС, полученные методами электролитического и химического осаждения, поскольку для технологий нанесения защитных покрытий, покрытий для сварки и пайки важное значение приобретает возможность нанесения сплавов, как на большие площади, так и локальные участки. В отличие от аморфных сплавов системы ПМ – М аморфные сплавы системы ПМ – ПМ не обладают повышенной коррозионной стойкостью. Их коррозионная стойкость не превышает стойкости чистых кристаллических металлов. Поэтому в данном разделе основное внимание будет уделено системе ПМ – М.

Результаты испытаний на коррозионную стойкость покрытий аморфных сплавов *Ni–Co–P*, *Co–Fe–P* и чистого *Ni* методами визуального и гравиметрического контроля во влажной среде 90% и температуре 30^0С (ГОСТ 23752-79) приведены в табл. 4.9 [199]. Коррозионная стойкость выражена в процентном отношении площади пораженной поверхности образца к площади всего образца.

Таблица 4.9

Коррозионная стойкость покрытий аморфных сплавов *Ni–Co–P*, *Co–Fe–P* и чистого *Ni* в зависимости от продолжительности испытаний (сутки) при влажности 95% и температуре 30^0С

Время; сутки/состав	4	8	12	16	20	24	28	32	36
$Ni_{68}Co_{20}P_{12}$	-	-	-	-	-	1-2	4-6	8-10	14-16
$Ni_{70}Co_{14}P_{16}$	-	-	-	-	-	-	2-3	4-6	8-10
$Ni_{62}Co_{18}P_{20}$	-	-	-	-	-	-	-	2-3	4-6
$Co_{70}Fe_{10}P_{20}$	-	-	-	-	1-2	4-6	8-10	16-18	22-24
Ni	-	-	-	1-2	4-6	10-12	18-20	26-30	40-46

В исходном состоянии все покрытия обладали блестящей поверхностью. Следов коррозии на аморфных покрытиях *Ni–Co–P* не было замечено при выдержках до 24 и 28 суток, на аморфных покрытиях $Co_{70}Fe_{10}P_{20}$ – до 20-24 суток. В кристаллическом никеле этот показатель ниже и составлял 16-20 суток.

Природа высокой коррозионной стойкости аморфных сплавах связана с образованием пассивирующих пленок, обладающих высокой степенью однородности и высокой скоростью образования. Способность к образованию пассивирующих пленок возрастает с увеличением степени локализации валентных электронов. Коррозионная стойкость и степень локализации в аморфных сплавах возрастают по мере повышения концентрации атомов фосфора.

Были проведены долгосрочные испытания поверхности аморфных сплавов $Ni_{70}Co_{14}P_{16}$ в естественных комнатных условиях в течение одного года [84]. На рис. 4.17 приведены оже-спектры химического состава поверхности свежеприготовленных образцов (а) и после испытаний (б). Как видно из спектра, состав поверхности практически не изменился, отсутствуют линии оксидов, либо других соединений, что свидетельствует о высокой стойкости аморфных пленок на основе сплавов *Ni–Co–P* к воздействию внешней среды. Данный результат не находится в противоречии с изложенными выше представлениями об образовании пассивирующих пленок, поскольку толщина последних составляет несколько моноатомных слоев и с помощью метода оже-спектроскопии не фиксируются.

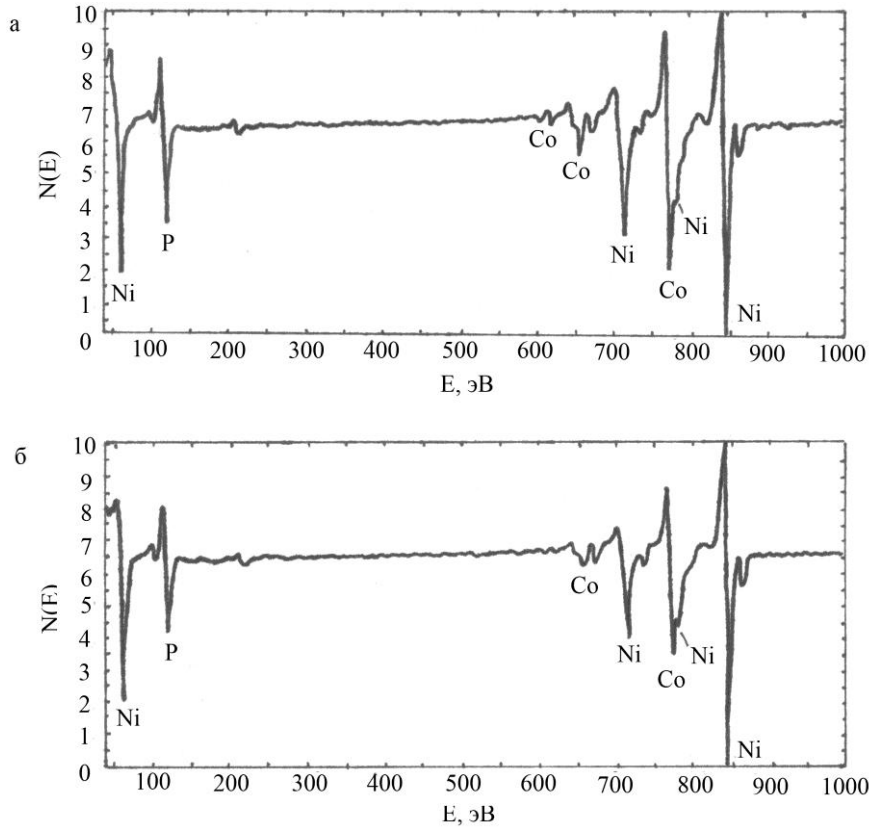


Рис. 4.17 Оже-спектры поверхностей аморфных электролитически осажденных покрытий $Ni_{70}Co_{14}P_{16}$ свежеприготовленных (а) и после выдержки в течение 1 года (б).

Коррозионные исследования аморфных сплавов с помощью метода анодных поляризационных кривых проводились в кислой, нейтральной и щелочной средах [77]. На рис. 4.18 приведены поляризационные кривые для чистого никеля и аморфных сплавов $Co_{70}Fe_{10}P_{20}$, $Ni_{70}Co_{14}P_{16}$, снятые в кислой среде 5% раствора H_2SO_4. Стационарные потенциалы для никеля и сплавов $Co_{70}Fe_{10}P_{20}$, $Ni_{70}Co_{14}P_{16}$ равны –0,23В; -0,12В; -0,11В, соответственно. Более отрицательные потенциалы для никеля и сплава $Co_{70}Fe_{10}P_{20}$ свидетельствует о более активной поверхности этих образцов в растворе кислоты. Ток пассивации для никеля I_n = 16мА/см^2, для $Co_{70}Fe_{10}P_{20}$ I_n =0,5мА/см^2, для $Ni_{70}Co_{14}P_{16}$ I_n = 0,5мА/см^2. При этом потенциалы пассивации соответственно равны $\varphi_{п\ Ni}$ = +0,4В; φ_{nCoNiP} = -0,025В; φ_{nCoFeP} = -0,05В. Сдвиг потенциала пассивности в сторону отрицательных значений свидетельствует об усилении коррозионной стойкости сплавов $Ni_{70}Co_{14}P_{16}$, $Co_{70}Fe_{10}P_{20}$ по сравнению с чистым никелем. В области полной пассивации величина тока меньше для сплава $Co_{70}Fe_{10}P_{20}$ и равна 0,2мА/см^2, для сплава $Ni_{70}Co_{14}P_{16}$ эта область неявно выражена и ток равен 0,6мА/см^2. Для сплава $Co_{70}Fe_{10}P_{20}$ область полной пассивации составляет 0,05В. Потенциалы перепассивации для сплавов $Ni_{70}Co_{14}P_{16}$, $Co_{70}Fe_{10}P_{20}$ смещены в сторону положительных значений. Таким об-

разом, в кислой среде сплавы $Ni_{70}Co_{14}P_{16}$, $Co_{70}Fe_{10}P_{20}$ обладают большей коррозионной стойкостью, чем покрытия из чистого никеля. Данный результат, по-видимому, связан с образованием пассивационных пленок на основе соединений атомов ПМ с фосфором. Кроме того, для сплава $Ni_{70}Co_{14}P_{16}$ наблюдается область пассивности до +0,15В, область активного растворения практически не выражена, что связано с образованием труднорастворимых соединений никеля, кобальта с фосфором. Для сплава $Co_{70}Fe_{10}P_{20}$ область активного растворения очень мала, за пределами которой сплав переходит в пассивное состояние. Подобное различие в поведении сплавов $Ni_{70}Co_{14}P_{16}$ и $Co_{70}Fe_{10}P_{20}$ связано с атомами железа, окислы которых достаточно хорошо растворимы в серной кислоте и только дополнительное образование фосфидов приводит к пассивации сплавов $Co_{70}Fe_{10}P_{20}$.

На рис. 4.19 приведены анодные поляризационные кривые для чистого никеля и аморфных сплавов $Co_{70}Fe_{10}P_{20}$, $Ni_{70}Co_{14}P_{16}$, снятые в нейтральной среде 5% раствора Na_2SO_4 при pH = 6. Стационарные потенциалы для никеля и сплавов $Ni_{70}Co_{14}P_{16}$, $Co_{70}Fe_{10}P_{20}$ равны +0,27В; -0,3В; -0,45В, соответственно. Для аморфных сплавов они сдвигаются в сторону более отрицательных значений, что свидетельствует о повышенной их активности в данном растворе. При медленной съемке поляризационной кривой (скорость развертки 0,5мВ/сек) у чистого никеля в интервале потенциалов от –0,5В до +1,1В анодный ток очень мал порядка 1мкА/см^2. Это свидетельствует о протекании процесса окисления на поверхности никеля с образованием электрохимически устойчивых в данной среде окисных фаз. Потенциал перепассивации равен +1,1В. Для сплава $Co_{70}Fe_{10}P_{20}$ процесс активного растворения начинается уже в катодной области без образования оксидной пленки. Возможно, в данном случае образуются менее стойкие пленки из компонентов сплава с продуктами анодного растворения, которые при достижении потенциала –0,15В растворяются. Для сплава $Ni_{70}Co_{14}P_{16}$ ток пассивации очень мал 0,3мА/см^2 и он является пассивированным в интервале от –0,2В до +0,1В. По сравнению со сплавом $Co_{70}Fe_{10}P_{20}$ потенциал перепассивации сдвинут в область положительных значений, что свидетельствует о достаточно высокой коррозионной стойкости сплава $Ni_{70}Co_{14}P_{16}$ в данной среде. Таким образом, в нейтральной среде наиболее высокой стойкостью к коррозии обладают покрытия из чистого никеля, далее следуют покрытия из сплава $Ni_{70}Co_{14}P_{16}$, менее устойчивы покрытия из сплава $Co_{70}Fe_{10}P_{20}$.

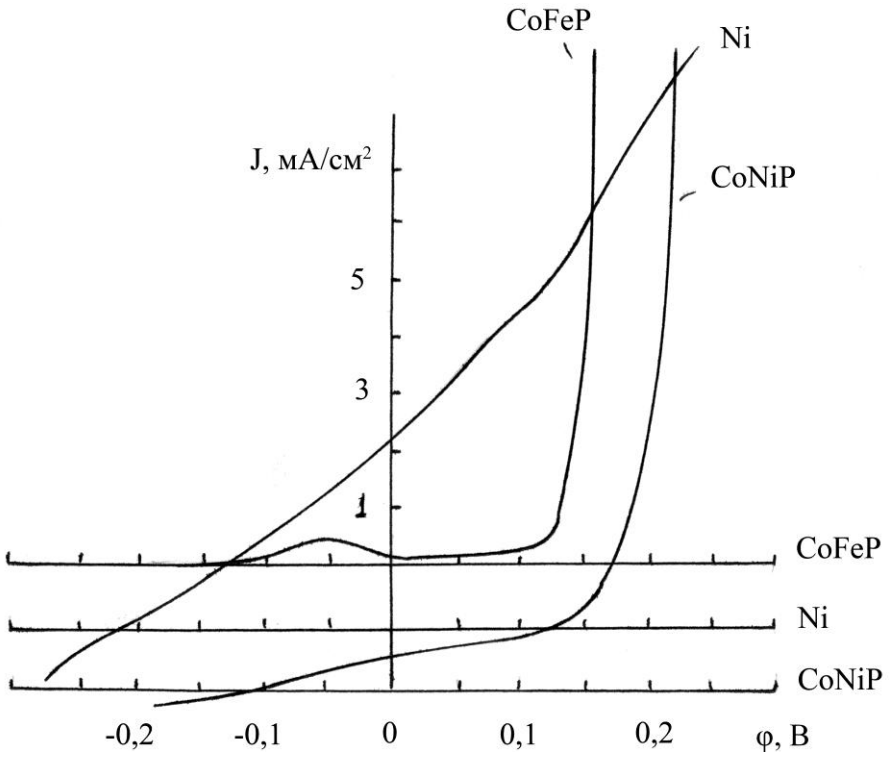


Рис. 4.18 Анодные поляризационные кривые аморфных сплавов $Co_{70}Fe_{10}P_{20}$, $Ni_{70}Co_{14}P_{16}$, и Ni, снятые в кислой среде (5% раствор H_2SO_4, pH = 1).

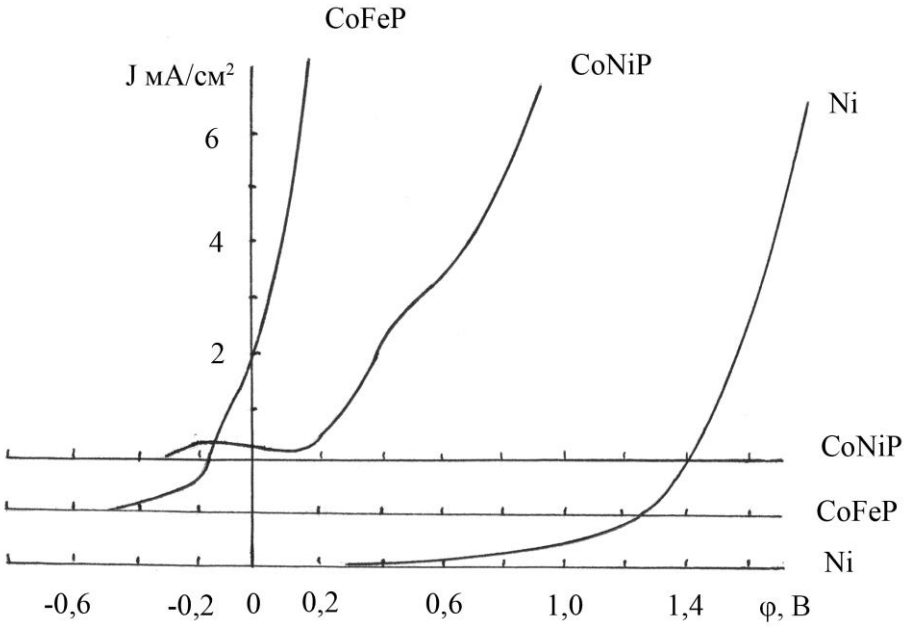


Рис. 4.19 Анодные поляризационные кривые аморфных сплавов $Co_{70}Fe_{10}P_{20}$, $Ni_{70}Co_{14}P_{16}$, и Ni, снятые в нейтральной среде (5% раствор Na_2SO_4, pH = 6)

На рис. 4.20 приведены анодные поляризационные кривые для чистого никеля и аморфных сплавов $Co_{70}Fe_{10}P_{20}$, $Ni_{70}Co_{14}P_{16}$, снятые в щелочной среде 5% раствора *NaOH* при *pH* = 12. Стационарные потенциалы для никеля и сплавов $Ni_{70}Co_{14}P_{16}$, $Co_{70}Fe_{10}P_{20}$ равны +0,47В; -0,25В; -0,5В, соответственно. Также как и в предыдущих случаях, самая активная поверхность у сплавов $Co_{70}Fe_{10}P_{20}$, что, по-видимому, связано с наличием атомов железа, как наиболее электроотрицательного элемента. Область активного растворения никеля в щелочных растворах расположена в положительной области потенциалов и явно выраженная область полной пассивации наблюдается только при потенциалах более +1,1В. При этом ток пассивации достаточно велик и превышает 20мА/см^2. В сплавах $Ni_{70}Co_{14}P_{16}$, $Co_{70}Fe_{10}P_{20}$ ток пассивации снижается до 1мА/см^2 и 1,5мА/см^2, соответственно, что свидетельствует о большей способности данных сплавов переходить в пассивное состояние. Области полной пассивации находятся в интервалах от -0,1В до +0,5В для $Ni_{70}Co_{14}P_{16}$ и от 0,0В до 0,5В для $Co_{70}Fe_{10}P_{20}$. При этом токи полной пассивации малы и составляют порядка 0,2÷0,3мА/см^2. Данные результаты свидетельствуют о значительном улучшении коррозионной стойкости этих сплавов в щелочной среде по сравнению с чистым никелем.

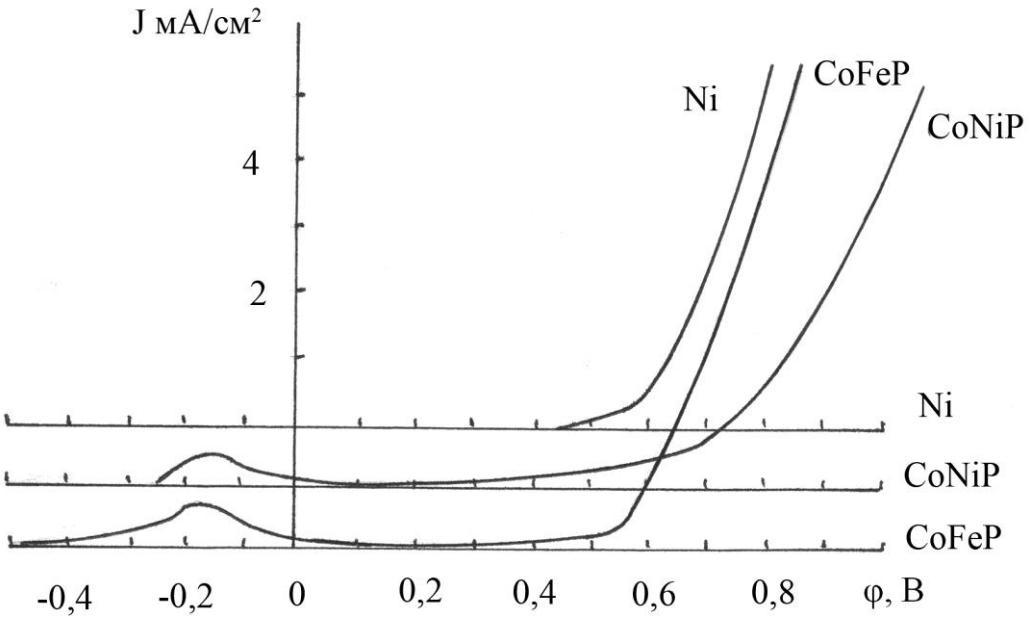


Рис. 4.20 Анодные поляризационные кривые чистого *Ni*, аморфных сплавов $Co_{70}Fe_{10}P_{20}$ и $Ni_{70}Co_{14}P_{16}$, снятые в щелочной среде (5% раствор *NaOH, pH* = 12)

4.5. Применение аморфных электролитически осажденных сплавов на основе металлов группы железа

Разработанные технологии получения, комплексные исследования и анализ физических свойств аморфных сплавов на основе металлов группы железа, а также тесное сотрудничество с рядом производственных предприятий РБ позволили нам определить основные направления практического применения этих материалов. В данном разделе изложены результаты, достигнутые нами по внедрению аморфных электролитически осажденных сплавов в производство, и обозначен ряд основных областей, перспективных для их практического применения (рис. 4.21).

Система ПМ – *P*. Аморфные электролитически осажденные сплавы системы ПМ – М могут рассматриваться в качестве перспективных материалов для следующих областей практического применения ─ магнитомягкие и магнитожесткие сплавы, износостойкие защитные покрытия, покрытия для систем металлизации, коррозионностойкие покрытия.

Магнитомягкие материалы на основе сплавов *Co–Fe–P, Co–Ni–P, Co–P–Cr* могут быть синтезированы в виде пленок, покрытий, многослойных структур, порошков и характеризуются широким спектром магнитных свойств B_s, H_c, μ_o, H_k, λ_s , что, в свою очередь, позволяет их классифицировать по следующим группам:

– магнитомягкие материалы с низкой константой магнитострикции (сплавы на основе *Co–Fe–P*, содержащие 15-18ат.% *P*, 6-10ат.% *Fe*, остальное – кобальт, и на основе *Co–Ni–P*, содержащие 15-20ат.% *P*, 25-30ат.% *Ni*, остальное кобальт). Обладают следующими характеристиками B_s = 0,5-1,0Тл, H_c = 0,2-0,5Э, $\mu_o = 10^3$-10^4, $\lambda_s \sim 0$. Перспективны для использования в магнитных головках, в качестве чувствительных элементов магнитометров и сенсорной техники;

– магнитомягкие, высокоиндукционные материалы (сплавы на основе *Co–Fe–P*, содержащие 10-14ат.% *P*, 30-70ат.% *Fe*, остальное – кобальт) обладают следующими характеристиками B_s = 1,2-1,5Тл, H_c = 0,2-1,5Э, $\mu_o = 10^2$-10^3. Перспективны для использования в качестве магнитопроводов различных устройств – импульсных трансформаторов, линейных шаговых двигателей, концентраторов магнитного поля;

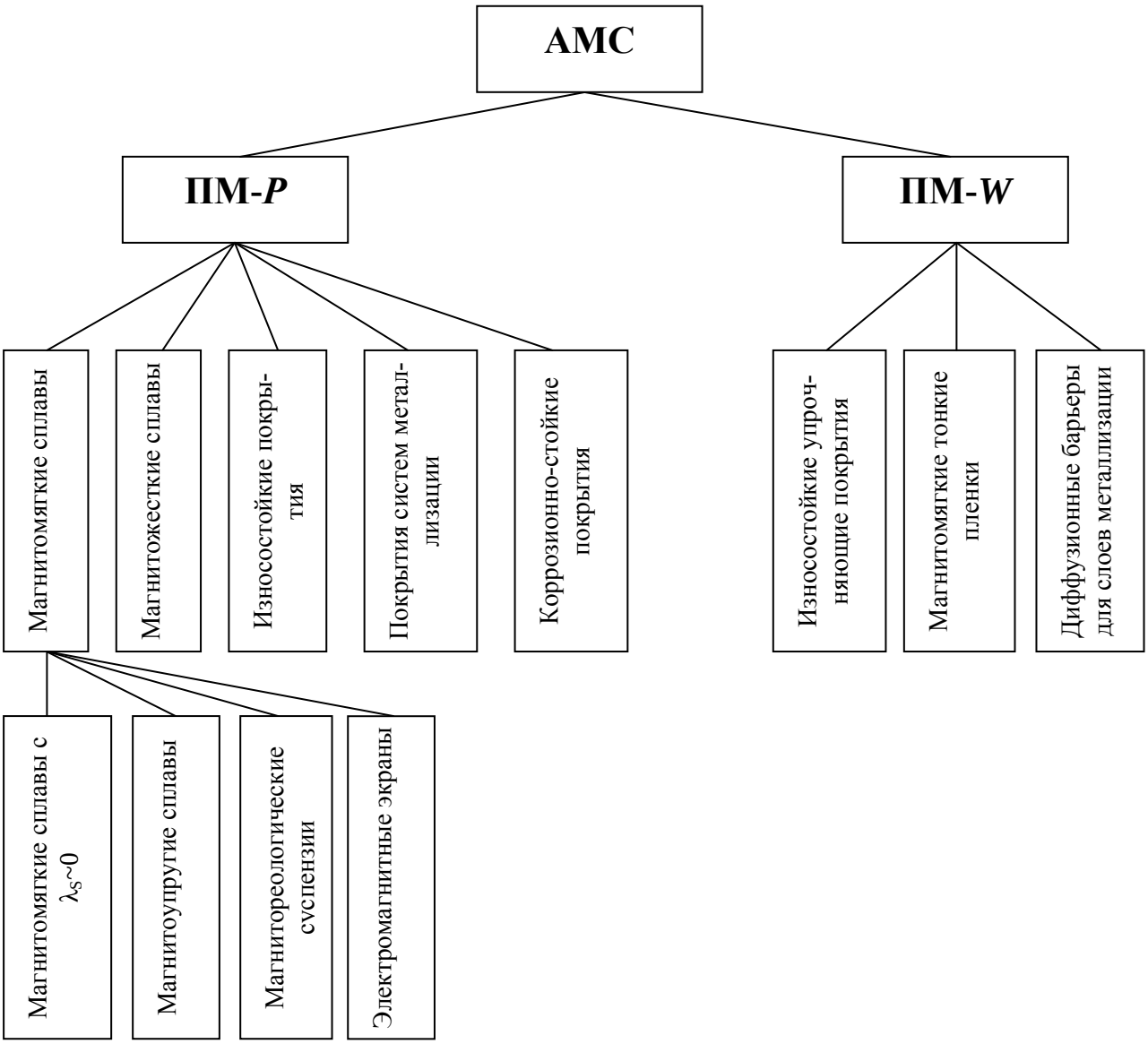


Рис. 4.21 Основные области практического применения аморфных электролитически осажденных сплавов на основе металлов группы железа.

– магнитомягкие материалы с высокой константой магнитострикции (сплавы на основе *Co–Fe–P*, содержащие 10-20ат.% *P*, 30-50ат.% *Fe*, остальное – кобальт, и на основе *Co–Ni–P*, содержащие 12-20ат.% *P*, 0-20ат.% *Ni*, остальное кобальт). Обладают следующими характеристиками B_s = 0,5-1,4Тл, H_c = 0,2-1,0Э, $\mu_o = 10^2$-10^4, $\lambda_s = (2\text{-}8)\times10^5$. Перспективны для использования в качестве чувствительных элементов датчиков напряжений, деформаций, перемещений, скорости вращения и т.д.;

– магнитореологические суспензии на основе порошков аморфных магнитомягких сплавов *Co–Fe–P* и *Fe–P*, содержащих 12-18ат.% *P*, 0-50ат.% *Co*, остальное - железо. Порошки, изготовленные на основе этих сплавов, имеют характерные размеры 1-50мкм и обладают следующими свойствами B_s = 1,0-1,4Тл, H_c = 0,5-1,0Э, $\mu_o = 10^2$-10^4, H_v = 6-7ГПа, магнитореологический эффект достигает 50-60 единиц. Магнитореологические суспензии предназначены для электрогидроавтоматики и робототехники, в частности, магнитореологических и демпфирующих устройств, электромагнитных муфт сцепления, наполнителей магнитного зазора электродинамических преобразователей;

– многослойные магнитные структуры, в том числе электромагнитные экраны, содержащие магнитомягкие слои аморфного сплава *Fe–Co–P* или *Co–Ni–P* и разделительные слои меди. Эффективность экранирования зависит от суммарной толщины магнитных слоев: при толщине магнитных слоев 20÷30мкм величина **Э** составляет не более 1,2÷1,5; при 50÷100мкм – 3-5; при 200÷250 – 10-20; при 300мкм и более – 40-100. Перспективны для защиты различных изделий электронной и радиотехнической техники от воздействия внешних электромагнитных полей (рис. 4.22).

Магнитожесткие материалы на основе сплавов *Co–Ni–P* и *Co–Fe–P*, полученные путем перевода из аморфного в кристаллическое состояние. Данные материалы могут находиться в различных структурных состояниях ─ аморфно-кристаллическом, нанокристаллическом, поликристаллическом ─ в связи с чем обладают широким спектром магнитных свойств: B_s = 0,1-1,5Тл, H_c от нескольких единиц до 800Э; $H_c\perp$ = 10-1500Э; B_r/B_s = 0,3-0,7; $B_r/B_s\perp$ = 0,3-0,7. Перспективны для применения в качестве постоянных магнитов для систем микроэлектронной и сенсорной техники, устройствах записи и хранения информации.

Износостойкие покрытия толщиной 200-500мкм на основе аморфных сплавов *Ni–Co–P*, содержащие 16-20ат.% *P*, 15-25ат.% *Co*, остальное – никель [207]. Обладают высокими прочностными и антифрикционными свойствами: H_v = 5,5-6,5ГПа, $_{изн}$. = 0,0035-0,0040 мкм/ч (обычный режим испытаний), $K_{тр}$. = 0,25-0,30, $E = 8{,}5\times10^{10}$Н/м^2, $G = 4{,}54\times10^{10}$Н/м^2. Могут быть использованы в качестве покрытий для восстановления и упрочнения поверхностей деталей, подвергнутых воздействию интенсивного абразивного износа. Применение технологии для формирования рабочих поверхностей блоков магнитных головок позволило значительно повысить следующие эксплутационные характеристики: рабочий ресурс в 3 раза, помехозащищенность в 4-5 раз, выход годной продукции на 70%.

Покрытия толщиной 3-5мкм на основе аморфных сплавов *Ni–Co–P*, содержащие 12-20ат.% *P*, 15-25ат.% *Co*, остальное – никель, для систем металлизации изделий радиоэлектронной и электронной техники. Обладают следующими свойствами: H_v = 5,5-6,5ГПа, усилие на отрыв УЗ сварных соединений 10-12Г, R_k = 0,4-0,6 кОм; коррозионная стойкость 28-32 суток, высокая способность к пайке неактивными флюсами, сохранность способности к УЗ сварке и пайке в

течение 1 года. Могут быть использованы для формирования требуемых поверхностных свойств в различных изделиях радиоэлектронной и электронной техники: токоведущие элементы, контактные площадки, печатные платы, панели управления, выводные рамки интегральных микросхем и др. Разработанная технология позволила повысить эксплутационные характеристики защитных покрытий токоведущих элементов печатных плат, по сравнению с ранее используемым никелевым покрытием. Образцы печатных плат и выводных рамок интегральных микросхем с покрытиями на основе АМС *Ni–Co–P* приведены на рис. 4.23.

Покрытия на основе аморфных сплавов *Ni–Co–P*, содержащие 18-24ат.% *P*, 10-20ат.% *Co*, остальное – никель, для металлизации порошков высокопрочных алмазов и кубического нитрида бора (рис. 4.24). Обладают следующими свойствами, по сравнению с неметаллизированными частицами: разрушающая нагрузка металлизированных зерен увеличена 1,5-1,7 раз, прочность удерживания зерна алмазного порошка в связке и работоспособность алмазных кругов повышена в 2-2,5 раза.

Коррозионностойкие покрытия на основе аморфных сплавов *Ni–Co–P*, содержащие 18-24ат.% *P*, 10-20ат.% *Co*, остальное – никель. Обладают следующими свойствами: коррозионная стойкость (влажность 95%, T = 30^0С) 28-32 суток, область пассивации в кислой среде до 0,1-0,15В, в нейтральной среде до 0,2В, в щелочной среде до 0,5В. Данные сплавы могут быть использованы в качестве защитных покрытий различных металлических деталей и изделий, находящихся в сложных условиях эксплуатации.

<u>Система ПМ – *W*.</u>

– покрытия на основе аморфных электроосажденных сплавов *Ni–W*, содержащие 22-25ат.% *W* [208]. Обладают исключительно высокими прочностными и антифрикционными свойствами: H_v = 14-15ГПа, $V_{изн.}$ = 0,001мкм/ч (обычный режим), $K_{тр.}$ = 0,25-0,35. Могут рассматриваться в качестве перспективных материалов для восстановления и упрочнения различных деталей и узлов, работающих в условиях интенсивного абразивного износа. Магнитные головки с износостойким покрытием на основе аморфного сплава *Ni-W*, изготовленные совместно с ОАО «МПО ВТ», представлены на рис. 4.25;

– аморфные пленки сплавов *Ni–W*, содержащие 22-25ат.% *W*, обладают низкими коэффициентами взаимной диффузии с атомами металлов. Могут быть использованы в качестве диффузионных барьеров между слоями металлизации (*Au, Ag, N*i и др.) в электронной и микроэлектронной технике.

а б

Рис. 4.22 Цилиндрические корпуса с нанесенным на внутреннюю поверхность многослойным экранирующим покрытием *Co–Fe–P/Cu* (а) и без покрытия (б).

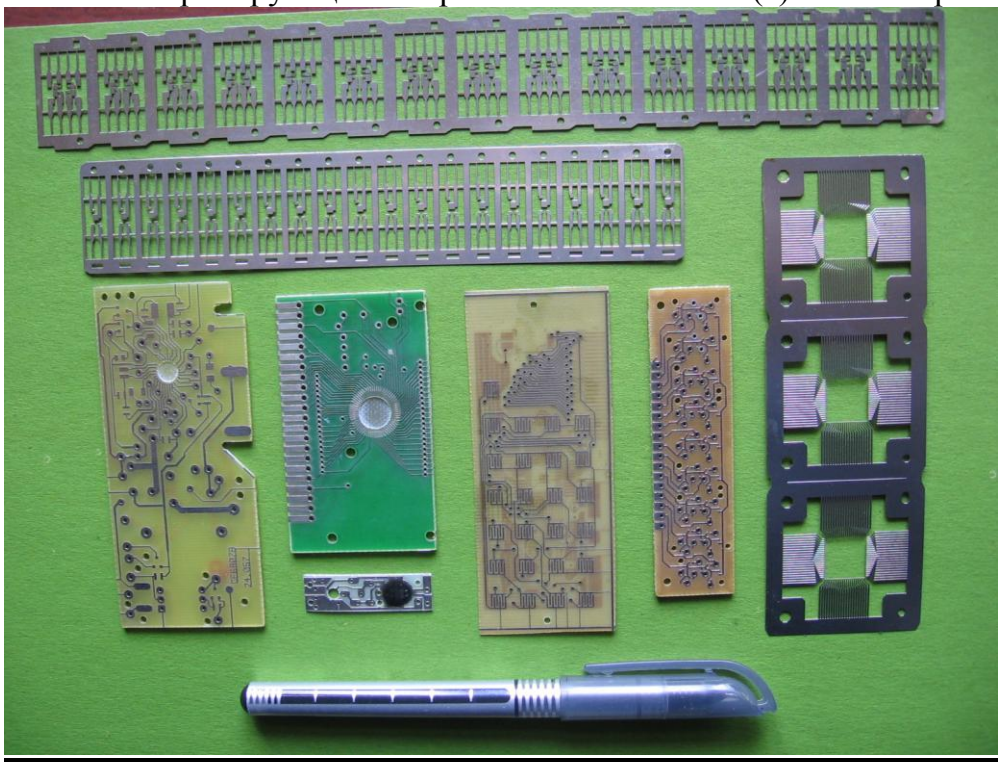


Рис. 4.23 Печатные платы и выводные рамки интегральных микросхем с нанесенным покрытием аморфного сплава *Ni–Co–P*.

Рис. 4.24 Металлизированные порошки высокопрочных алмазов (аморфный сплав *Ni–Co–P*).

Рис.4.25 Магнитные головки с износостойким покрытием на основе аморфного сплава *Ni–W*, вид со стороны рабочей поверхности (а), вид сверху (б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Автор искренне благодарен своим коллегам, сотрудникам лаборатории физики магнитных пленок и Объединенного Института физики твердого тела и полупроводников НА НБ за постоянную помощь и всестороннюю поддержку в процессе работы, доброжелательное отношение при подготовке настоящей монографии и многочисленные дискуссии по проблемам, обсуждаемым в ней.

Особая признательность моим учителям и создателям лаборатории – Ларисе Федоровне Ильюшенко и Михаилу Устиновичу Шелегу. Именно благодаря им тема исследований аморфных металлических сплавов появилась в планах лаборатории и в диссертационных работах института. Надеюсь, что данная монография будет являться не последней работой коллектива лаборатории физики магнитных пленок в области исследования структуры и физических свойств аморфных металлических сплавов.

Благодарю рецензентов – Геннадия Иосифовича Маковецкого и Виктора Ивановича Курмашева за внимание к работе и сделанные критические замечания.

Приведенные в монографии результаты были получены при выполнении Республиканских научно-исследовательских программам: «Кристалл» 1991-1995г.г., «Структура» 1996-2000г.г., «Кристаллофизика» 2001-2005г.г., Республиканских проектов и программ, финансированных Фондом фундаментальных исследований НАН Беларуси (проект Ф26-110; 1993-1994г.г.), ГНТП «Материалы» (№ГР 19971855; 1997-1998г.г.), ГПОИФИ «Наноматериалы и нанотехнологии» (№ГР 2004135; 2003-2005г.г.), ГНТП «Новые материалы и технологии» (№ГР 20043466; 2004-2005г.г.), ГКПНИ «Наноматериалы и нанотехнологии» (№ГР 20064025; 2006-2008г.г.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аморфные металлические сплавы: сб. научн. ст. / под ред. Ф.Е. Люборского. – М.: Металлургия, 1987. – 375 с.
2. Алехин, В.П. Структура и физические закономерности деформации аморфных сплавов / В.П. Алехин, В.А. Хоник. – М.: Металлургия, 1992. – 286 с.
3. Золотухин, И.В. Физические свойства аморфных металлических сплавов / И.В. Золотухин. – М.: Металлургия, 1986. – 176 с.
4. Золотухин, И.В., Стабильность и процессы релаксации в металлических стеклах / И.В. Золотухин, Ю.В. Бармин. – М.: Металлургия, 1991. – 158 с.
5. Лими, А. Микроструктура тонких пленок осажденных из паровой фазы / А. Лими, Г. Гилмер, А. Диркс // Актуальные проблемы материаловедения. М.: Мир, 1983. – С. 240 – 273.
6. Hoffman, H. Electron microscopy of evaporated and spattered *Gd–Co* and *Ho–Co* films / H. Hoffman, A. Owen, P. Schropf // Phys. Stat. Sol. (a). – 1979. – Vol. 52. – P.161 – 174.
7. Носкова, Н.Н. Субмикрокристаллические и нанокристаллические металлы и сплавы / Н.Н. Носкова, Р.Р. Мулюков. – Екатеринбург: Изд-во Урал. отд. РАН, 2003. – 278 с.
8. Митин, Б.С. Порошковая металлургия аморфных и микрокристаллических материалов / Б.С. Митин, В.А. Васильев – М.: Металлургия, 1992. – 129 с.
9. Benedictus, R. Solid state amorphization in the *Co-Ti* system / R. Benedictus, C. Traeholt, A. Bottger // Thin solid films. – 1999. – Vol. 345, № 2. – P. 319 – 329.
10. Петржик, М.И. Пути повышения стеклообразующей способности в металлических стеклах / М.И. Петржик, В.А. Молоканов // Изв. РАН, сер. Физическая. – 2001. – Т. 65, № 10. – С. 1384 – 1389.
11. Нечаев, Ю.С. О микромеханизмах аморфизации металлических материалов / Ю.С. Нечаев // Изв. РАН, сер. Физическая. – 2001. – Т. 65, № 10. – С. 1507 – 1514.
12. Jagielski, J. Amorphization of metallic system induced by low-temperature ion-beam mixing / J. Jagielski, L. Thome, T. Benkoulal // Phys. Rev. B. – 1994. – Vol. 50, № 5. – P. 2815 – 2821.
13. Cargill, G.S. Structural investigation of noncrystalline nickel – phosphorous alloys / G.S. Cargill // J. Appl. Phys. – 1970. – Vol. 41, № 1. – P. 12 – 19.
14. Дутчак, Я.И. Ренгенография жидких металлов / Я.И. Дутчак. – Львов: Высшая школа, 1977. – 261 с.
15. Logan, J. The radial distribution function of amorphous iron – phosphorus alloys / J. Logan // Phys. Stat. Sol. (a). – 1975. – Vol. 32. – P. 361 – 368.
16. Wolny, J. SANS experiments on amorphous *Fe–Ni* and *Co–Ni* based materials / J. Wolny, T. Freltoft, B. Lebech // Acta phys. Pol. – 1989. – Vol. A 76, № 1. – P. 127 - 131.
17. Lamparter, P. Structure of metallic glasses / P. Lamparter // Phys. Scr. – 1995. – V. 57. – P. 45 – 63.
18. Крысова С.К. Исследование ближнего порядка аморфного электроосажденного сплава *Ni–P* / С.К. Крысова, В.П. Набережных, В.И. Крысов, Б.И. Селяков // Металлофизика. – 1985. – Т. 7, № 2. – С. 22 – 25.
19. Глезер, А.М. К методике электронномикроскопического изучения структуры

аморфных металлических сплавов / А.М. Глезер, Б.В. Молотилов., О.Л. Утевская // Зав. Лаборатория. – 1981. – Т. 47, № 10. – С. 22 – 24.
20. Davies, L.B. An investigation of the structure of non-crystalline films of nickel, cobalt and cobalt – phosphorus by electron diffraction / L.B. Davies, P.I. Grundy // Phys. Stat. Sol. (a). – 1971. – Vol. 8, № 1. – P. 189 – 197.
21. Sadoc, J.P. Structural investigation of amorphous *Co–P* and *Ni–P* alloys by combined X-ray and neutron scattering / J.P. Sadoc, J. Dixmier // Mater. Sci. and Eng. – 1976. – Vol. 23, № 2 – 3. – P. 187 – 192.
22. Waseda, Y. High resolution electron microscopy of amorphous alloys / Y. Waseda, H. Okazaki, T. Masumoto // Sci. Rep. RITU 26 A. – 1976. – Vol. 12. – P. 45 – 52.
23. Lagarde, P. Structyral studies of amorphous *Co–P* and *Ni–P* by EXAFS / P. Lagarde, J. Rivory, G. Vlaic // J. of Non. Cryst. Solids. – 1983. – Vol. 57. – P. 275 – 287.
24. Cargill, G.S. EXAFS and transition metal-metalloid distanse distributions in amorphous alloys / G.S. Cargill // Proc. 4th Int. Conf. On rapidly quenched metals. – Sendai, 1981. – P. 389 – 392.
25. Смитлз, К.Дж. Справочник. Металлы / К.Дж. Смитлз. – М.; Металлургия, 1980. – 447 с.
26. Chi, G.S. Structural characterization of amorphous electrodeposited cobalt-phosphorus alloys / G.S. Chi, G.S. Cargill // J. Appl. Phys. – 1979. – Vol. 50, № 4.– P. 2713 – 2720.
27. Баянкин, В.Я. Электронная структура сплавов $Ni_{81}P_{19}$ в зависимости от температуры и скорости осаждения / В.Я. Баянкин, В.И. Ладьянов, В.А. Трапезников и др // ФММ. – 1996. – Т. 82, № 1. – С. 85 – 90.
28. McCally, R.L. Local atomic structure in amorphous *Fe–P* alloys / R.L. McCally, J.S. Morgan, T.J. Kistenmacher // J. Apple Phys. – 1988. – Vol. 68, № 8. – P. 4124 – 4126.
29. Немошкаленко, В.В. Исследование электронной структуры аморфных сплавов $Co_{80}B_{20}$, $Co_{70}Fe_{10}B_{20}$, $Co_{12}Fe_{73}B_{15}$ / В.В. Немошкаленко, А.П. Шпак, В.Л. Карбовских и др. // Металлофизика. – 1990. – Т. 12, № 3. – С. 24 – 28.
30. Fang Zhi-gang. Investigated of structure and properties of clasters in $Ni_{4-M}Co_MB$ (M=0-3) / Fang Zhi-gang, Shi Jian, Dai Yu-shi. // J. Anshan inst. iron and steel technol. – 2002. – Vol. 25, № 1. – P. 1 – 3.
31. Кравец, В.Г. Проявление направленности связей пар атомов никель-металлоид в электронном спектре аморфных сплавов / В.Г. Кравец, Л.В. Поперенко, И.А. Шайкевич // Физика жидкого состояния. – 1990. – № 18. – С. 105 – 110.
32. Mingrong, Ji. A study of amorphous alloy $Fe_{40}Ni_{40}P_{20}$ / Ji. Mingrong, Wu. Jiankin, Zhang. Qirui // Solid state comm. – 1986. – № 9. – P. 703 – 710.
33. Садок, Ж. Эксперименты по дифракции нейтронов и рентгеновских лучей на металлических стеклах / Ж. Садок, Х. Вагнер // Металлические стекла, вып. 2 / под ред. Г.Бека, Г.Гюнтеродта. М.: Мир, 1986. – С. 64 – 109.
34. Cowley, J. M. X-ray measurement of order in single crystal of Cu_3Au / J. M. Cowley // J.Appl. Phys. – 1950. – Vol. 21. – P. 24 – 29.
35. Золотухин, И.В. Новые направления физического материаловедения / И.В. Золотухин, Ю.Е. Калинин, О.В. Стогней. – Воронеж: Изд-во Воронежского университета, 2000. – 360 с.
36. Уонг, Дж. Исследование металлических стекол методом ТСРП / Дж. Уонг // Металлические стекла, вып.1 /под ред. Г.Бека, Г.Гюнтеродта. М.: Мир, 1983. – С. 71 – 120.

37. Гаскелл, Ф. Модели структуры аморфных металлов / Ф. Гаскелл // Металлические стекла, вып.2 / под ред. Г.Бека, Г.Гюнтеродта. М.: Мир, 1986. – С. 12 – 63.
38. Sadoc, J.P. Structural investigation of amorphous *Co–P* and *Ni–P* alloys by combined X-ray and neutron scattering / J.P. Sadoc, J. Dixmier // Mater. Sci. and Eng. – 1976. – V. 23, № 2 - 3. – P. 187 – 192.
39. Bernal, J.D. A geometrical approach to the structure of liquids / J.D. Bernal // Nature. – 1959. – Vol. 189, № 4655. – P. 141 – 147.
40. Bernal, J.D. Geometry of the structure of monatomic liquids / J.D. Bernal // Nature. – 1959. – Vol. 185, № 4706. – P. 68 – 70.
41. Bennett, C.H. Serially deposited amorphous aggregates of hard spheres / C.H. Bennett // J. Appl. Phys. – 1972. – Vol. 43, № 6. – P. 2727 – 2734.
42. Sadoc, J.F. Packing of equal and non-equal sized hard spheres / J.F. Sadoc, J. Dixmier, A. Guinier // J. Non-Cryst. Sol. – 1973. – Vol. 12, № 1. – P. 46 – 60.
43. Henderson, D. Simulation of structural anisotropy and void formation in amorphous thin films / D. Henderson, M.H. Brodsky, P. Chaudhari // J. Appl. Phys. – 1974. – Vol. 25, № 1. – P. 641 – 643.
44. Alben, R. Anisotropy of structural models for amorphous materials / R. Alben, G.S. Cargill, J. Wenzel // Phys. Rev. B: Solid State. – 1976. – Vol. 13, № 2. – P. 835 - 842.
45. Briant, C.L. / C.L. Briant, J.J. Burton // Phys. Stat. Sol (b). – 1978. – V. 85, № 1. – P. 393 – 402.
46. Бакай, А.С. Поликластерные аморфные тела / А.С. Бакай. – М.: Наука, 1987. – 193 с.
47. Бакай, А.С. Полевая эмиссионная микроскопия кластерной и субкластерной структуры объемного металлического стекла *Zr–Ti–Cu–Ni–Be* / А.С. Бакай, И.М. Михайловский, Т.И. Мазилова // Физика низких температур. – 2002. – Т. 28, № 4. – С. 400 – 405.
48. Судзуки, К. Аморфные металлы / К. Судзуки, Х. Фудзимори, К. Хасимото. – М.: Металлургия, 1987. – 328 с.
49. Полухин, В.А. Моделирование аморфных металлов / В.А. Полухин, Н.А. Ватолин. – М.: Наука, 1985. – 288 с.
50. Wang, R. Local order in amorphous transitions metall – transitions metall alloys / R. Wang // Nature. – 1979. – Vol. 278. – P. 700 – 712.
51. Хафнер, Ю. Теория структуры, стабильности и динамических свойств стекол, образованных простыми металлами / Ю. Хафнер // Металлические стекла, вып.1 / под ред. Г.Бека, Г.Гюнтеродта. М.: Мир, 1983. – С. 141 – 206.
52. Чаудхари, П. Дефекты и атомные явления переноса в металлических стеклах / П. Чаудхари, Ф. Спаепен, П. Стейнхардт // Металлические стекла, вып.2 /под ред. Г.Бека, Г.Гюнтеродта. М.: Мир, 1986. С. 151 – 198.
53. Закис, Ю.Р. Физика и химия стеклообразных систем / Ю.Р. Закис. – Рига: ЛГУ, 1980. – 323 с.
54. Egami, T. Structural defects in amorphous solids. A computer simulation study / T. Egami, K. Maeda, V. Vitek // Phil. Mag. – 1980. – Vol. 41, № 6. Part 1. – P. 883 – 901.
55. Srolovitz, D. Structural defects in amorphous solids. Statistical analysis of a computer model / D. Srolovitz, K. Maeda, V. Vitek, T. Egami // Phil. Mag. – 1981. – Vol. 44, № 4. Part 1. – P. 847 – 866.

56. Френкель, Я.И. Введение в теорию металлов / Я.И. Френкель. – Л.: Наука, 1972. – 424 с.
57. Глезер, А.М. Структура и механические свойства аморфных сплавов / А.М. Глезер, Б.В. Молотилов. – М.: Металлургия, 1992. – 206 с.
58. Бетехнин, В.И. Пористость и механические свойства аморфных сплавов / В.И. Бетехнин, А.Г. Кадомцев, О.В. Амосова // Изв. РАН, сер. физическая. – 2003. – Т. 67, № 6. – С. 818 – 822.
59. Rundqvist, S. A structural study of amorphous alloys by mossbauer spectroscopy and high resolution electron microscopy // S. Rundqvist / Acta. Chem. Scand. – 1960. – Vol. 14. – P. 1961 – 1968.
60. Reinbold, M. Microstructures of amorphous alloys at the amorphous-crystalline transition / M. Reinbold // Thin solid films. – 1984. – Vol. 116. – P. 301 – 309.
61. Дорофеев, Е.А. О микроструктуре металлического стекла / Е.А. Дорофеев // ФММ. – 1987. – Т. 63, № 2. – С. 407 – 408.
62. Ishida, Y. High resolution microscopy of amorphous alloys / Y. Ishida, H. Ishinose, H. Shimada // Proc. 4th Int. Conf. On rapidly quenched metals. Sendai, 10-12. 09. 1981. – P. 421 – 424.
63. Staundinger, A. / A. Staundinger, S. Nakahara // Thin Solid films. – 1977. – Vol. 45, № 1. – P. 125 – 130.
64. Крысова, С.К. Исследование структурных неоднородностей в аморфном сплаве никель-фосфор / С.К. Крысова, В.В. Набережных, И.Н. Мошенская // Изв. Вузов. Сер. Черная металлургия. – 1984. – № 7. – С. 92 – 94.
65. Грудин, Б.Н. Комплекс аппаратно-программных средств для исследований микроструктуры тонких пленок по электронно-микроскопическим изображениям / Б.Н. Грудин, В.С. Плотников, В.К. Фищенко // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2001. – № 11. – С. 3 – 8.
66. Плотников, В.С. Моделирование микроскопических изображений аморфных сплавов / В.С. Плотников, Б.Н. Грудин, Е.Г. Кисленок // ФММ. – 2004. – Т. 97, № 4. – С. 1 – 8.
67. Пустовалов, Е.В. Исследования микроструктуры аморфных сплавов на основе железа на начальной стадии кристаллизации/ Е.В. Пустовалов, Н.Д. Захаров, В.С. Плотников, Б.Н. Грудин // ФММ. – 2004. – Т. 97, № 6. – С. 1 – 7.
68. Юдин, В.В. Динамика анизотропии структурных суперсеток в пленках *Co–P* и *Co–Ni–P* при распаде аморфного состояния / В.В. Юдин, А.В .Матохин, В.С. Плотников // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1985. – № 12. – С. 54 – 60.
69. Ильюшенко, Л.Ф. Влияние ультразвука и термомагнитной обработки на структуру и магнитные свойства аморфных электролитических пленок сплавов *Co–P* / Л.Ф. Ильюшенко, М.У. Шелег, С.С. Грабчиков, Л.А. Цытленок // Изв. АН БССР. Сер. физ.-мат. наук. – 1984. – № 5. – С. 47 – 51.
70. Горелик, С.С. Ренгенографический и электронооптический анализ / С.С. Горелик, Л.Н. Расторгуев, Ю.А. Скаков. – М.: Металлургия, 1970. – 367 с.
71. Полукаров, Ю.М. Структура и магнитные свойства электроосажденных сплавов *Co–Ni* / Ю.М. Полукаров, З.В. Семенова, А.А. Ризенкампф // Электрохимия. – 1974. – Т. 10, № 11. – С. 1702 – 1708.
72. Nowotny, H. Z. X-ray diffraction study of the structure binary alloys *Co–P* / H. Z. Nowotny // Z. Anorg. chem. – 1947. – Vol. 254. – P. 31 – 36.

73. Поветкин, В.В. Структура и свойства электролитических сплавов. / В.В. Поветкин, И.М. Ковенский, Ю.И. Устиновщиков. – М.: Наука, 1992. – 255 с.
74. Барабаш, О.М. Структура и свойства металлов и сплавов. Справочник / О.М. Барабаш, Ю.Н. Коваль. – Киев.; Наукова думка, 1986. – С. 236.
75. Способ получения аморфных магнитомягких пленок сплавов *Co–Fe–P*: а.с. 1358656 СССР / С.С. Грабчиков, М.У. Шелег, Г.Г. Морозова; заявитель ИФТТП НАНБ – № 3932288, заявлено 17.07.85г.; опубликовано 8.08.1987г.
76. Грабчиков, С.С. Структура и магнитные свойства аморфных пленок кобальт-фосфор, полученных в условиях нестационарного электролиза / С.С. Грабчиков, О.И. Концевич // Актуальные проблемы физики твердого тела: материалы Межд. научной конф. ФТТ-2005. Минск, 2005. – Т. 1. – С. 129 – 132.
77. Исследование структуры, магнитных и механических свойств нанокристаллических и аморфных пленок на основе железа и железо-кобальтовых сплавов, полученных в условиях нестационарного электролиза: отчет о НИР (заключ.) / ОИФТТП НАНБ; рук. темы С.С. Грабчиков.–Мн., 2005г. – 40 с. – № ГР 2004135.
78. Филончук, И.В. Исследование магнитной анизотропии аморфных пленок.: дис. канд. физ. - мат. наук: 01.04.11 / И.В. Филончук. – Киев, 1985. – 122 с.
79. Палатник, Л.С. Влияние термической обработки на структуру и магнитные свойства пленок *Co– P* / Л.С. Палатник, И.Г. Шипкова, П.Г. Черемской и др. // ФММ. – 1982. – Т. 54, № 4. – С. 715 – 721.
80. Ruhle, M. Defocusing contrast of caviteis / M. Ruhle, M. Wilkens // Cryst. Lattice Defects. – 1975. – Vol. 6, № 3. – P. 129 – 140.
81. Грудин, Б.Н. Моделирование и анализ изображений в электронной и оптической микроскопии / Б.Н. Грудин, В.С. Плотников, В.К. Фищенко. – Владивосток: Дальнаука, 2001. – 222 с.
82. Шелег, М.У. Исследование микроструктуры аморфных пленок сплавов *Co–Ni–P* / М.У. Шелег, С.С. Грабчиков, М.М. Малюш Т.А. Точицкий // Изв. АН БССР. Сер. физ. - мат. наук. – 1986. – № 5. – С. 84 – 90.
83. Точицкий, Э.И. Кристаллизация и термообработка тонких пленок / Э.И. Точицкий. – Мн.: Наука и техника, 1976. – 311 с.
84. Грабчиков, С.С. Микроструктура и внутренние напряжения в аморфных электролитически осажденных пленках сплавов *Ni–Co–P* / С.С. Грабчиков, Т.А. Точицкий, М.У. Шелег и др. / Металлы. – 1994. – № 4. – С.–96 – 101.
85. Ильюшенко, Л.Ф. Электролитически осажденные магнитные пленки / Л.Ф. Ильюшенко, М.У. Шелег, А.В. Болтушкин. – Мн.: Наука и техника, 1979. – 278 с.
86. Гамбург, Ю.Д. Структура, свойства и наводораживание никеля, полученного электроосаждение из ацетатных растворов / Ю.Д. Гамбург, Т.Е. Цупак, Нгуен Фыонг Нга, О.В. Урина; Воронеж, ун-т. – Воронеж, – 12 с. – Деп. в ВИНИТИ. 1985. № 2160 – 85.
87. Ерошенкова, Г.И. Диаграммы состояния металлических систем / Г.И. Ерошенкова, А.М. Захаров, В.Г. Оленичева. – М.: ВИНИТИ, 1982. – Вып. XXVI. – С. 302.
88. Грязнова, Г.И. Физико-механические и электрофизические свойства гальванических сплавов вольфрама с никелем и кобальтом / Г.И. Грязнова, В.Л. Котов, А.Н. Кривцов // Твердые износостойкие гальванические покрытия / М.: Наука, 1980. – С. 46 – 53.

89. Палатник, Л.С. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок / Л.С. Палатник, М.Я. Фукс, В.М. Косевич. – М.: Наука, 1972. – 320 с.
90. Бокрис, Дж. Механизм электроосаждения металлов. Современные аспекты электрохимии / Дж. Бокрис, А М. Дамьянович. – М.: Мир, 1967. – С. 259 - 330.
91. Полукаров, Ю.А. Начальные стадии электрокристаллизации металлов / Ю.А. Полукаров. – ВИНИТИ. Итоги науки и техники. Электрохимия. – 1979. – Т. 15. – С. 3 - 60.
92. Полукаров, Ю.М. Физическая химия. Современные проблемы / Ю.А. Полукаров. – М.: Химия, 1986. – С. 107 – 137.
93. Грабчиков, С.С. Магнитные свойства, термическая стабильность и кристаллизация аморфных пленок сплавов металлов группы железа с фосфором: дис. канд. физ. - мат. наук: 01.04.07 / С.С. Грабчиков. – Минск, 1987. – 170 с.
94. Точицкий, Т.А. Электролитически осажденные наноструктуры / Т.А. Точицкий, В.М. Федосюк. – Мн.: Издательский центр БГУ, 2002. – 352 с.
95. Бокштейн, Б.С. Диффузия в аморфных металлических сплавах / Б.С. Бокштейн, И.В. Карпов, Л.М. Клингер // Изв. ВУЗов. Черн. Металлургия. – 1985. № 11. – С. 87 – 99.
96. Sonnberger, R. The microstructure of amorphous *Co–P* and *Ni–P* investigated with TEM and SAXS / R. Sonnberger, H. Bestgen., G. Dietz // Z. Phys. B: Condens. Matter. – 1984. – V. 56, № 4. – P. 289 – 295.
97. Szasz, A.On the formation of electrolles amorphous layers / A. Szasz, J. Koinok, L. Kertesz, S. Hegedus // J.of Non.-Cryst. Solids. – 1983. – Vol. 57, № 2. – P. 213 – 224.
98. Хансен, М. Структура двойных сплавов / М. Хансен, К. Андерко. – М.: Металлургиздат, 1962. – Т. 2. – С. 1119.
99. Васько, А.Т. Электрохимия молибдена и вольфрама / А.Т. Васько. – Киев.: Наукова думка, 1977. – 147 с.
100. Башаев, В.Ф. Особенности структуры и электрических свойств сплавов *Ni–W*, полученных закалкой из парообразного и жидкого состояния / В.Ф. Башаев, И.С. Мирошниченко, А.А. Якушин, Ф.Ф. Доценко // Металлы. – 1989. – Т. 67, Вып. 6. – С. 1157 – 1162.
101. Грабчиков, С.С. Структура и некоторые механические свойства аморфных электроосажденных сплавов *Ni-W* / С.С. Грабчиков, Л.Б. Сосновская // Металлы. – 2002. – № 5. – С. 95 – 99.
102. Шелег, М.У. Кристаллизация аморфных электролитически осажденных пленок сплавов *Co–W* / М.У. Шелег, В.М. Федосюк, С.С. Грабчиков и др. // Металлы. – 1992. – № 3. – С. 183 – 187.
103. Лариков, Л.Н.Диффузия в металлических сплавах / Л.Н. Лариков, В.И. Исайчев. – Киев: Наукова думка, 1987. – 510 с.
104. Masumoto, T. Designing the composition and heat treatment of magnetic amorphous alloys / T. Masumoto, T. Egami // Mat. Sci. and eng. – 1981. – Vol. 48, № 2. – P. 147 – 165.
105. Шелег, М.У. Влияние термической обработки на структуру и магнитные свойства аморфных пленок сплавов *Co–Fe–P* / М.У. Шелег, С.С. Грабчиков, Г.Г. Морозова, Т.В. Башун // Изв. АН БССР. Сер. физ.-мат. наук. – 1986. – № 2. – С. 50 – 56.
106. Naka, M. Formation and thermal stability of amorphous phase in transition metall – phosphorous binary alloys / M. Naka, A. Inoue, T. Masumoto // The science reports of the research institutes Tohoku university. Ser. A. – 1981. – Vol. 29, № 2. – P. 184 – 194.

107. Пушкарь, В.Н. Особенности изменения коэрцитивной силы при кристаллизации аморфных пленок / В.Н. Пушкарь, Л.М. Сандлер, Ю.Н. Трощенков и др. // Металлофизика. – 1986. – Т. 8, № 2. – С. 117 – 118.
108. Гайко, В.Л. Влияние процесса кристаллизации на микротвердость металлических стекол *Fe–Ni–B* / В.Л. Гайко, П. Дико, И. Карел др. // Металлофизика. – 1986. Т. 8, № 2. – С. 23 – 27.
109. Зеленский, В.А. О сверхпластичности аморфных сплавов на основе кобальта / В.А. Зеленский, В.С. Тихонов, А.Н. Кобылкин. и др. // Изв АН СССР. Сер. Металлы. – 1985. – № 4. – С.–156 – 158.
110. Кестер, У. Кристаллизация металлических стекол / У. Кестер, У. Герольд // Металлические стекла, вып.1 / под ред. Г.Бека, Г.Гюнтеродта. М.: Мир, 1983. – С. 325 - 371.
111. Шипкова, И.Г. Магнитные свойства, структура и стабильность аморфных пленок *Co–P*: дисс. канд. физ.-мат. наук: 01.04.07. / И.Г. Шипкова. – Харьков, 1983. – 190 с.
112. Чеканова, Л.А. Особенности кристаллизации металлических стекол Co_{1-X} *P* / Л.А. Чеканова, Р.С. Исхаков, Р.С. Хлебопрос и др. // ФТТ. – 1978. – Т. 20, № 11. – С. 3501 – 3503.
113. Gontarz, R. Magnetic and structural properties of *Co–P* amorphous layers in the crystallization region / R. Gontarz, J. Baszynski, I. Kowalewska // J. Magn. Magn. Mater. – 1984. Vol. 41. – P. 179 – 181.
114. Simpson, A.W. The magnetic and structural properties of bulk amorphoys and crystalline *Co–P* alloys / A.W. Simpson, D.R. Brambley // Phys. Stat. Sol. (b). – 1971. – Vol. 43, № 1. – P. 291 – 300.
115. Фиш, Г.И. Исследование флуктуаций обмена в тонких пленках аморфных *Co–P* сплавов резонансными методами: дис. канд. физ.-мат. наук: 01.04.11 / Г.И. Фиш. – Красноярск, 1983. – 128 с.
116. Самсонов, Г.В. Фосфиды / Г.В. Самсонов, Л.Л. Верейкина. – Киев: Изд-во АН УССР, 1961. – 128 с.
117. Цытленок, Л.А. Влияние ультразвука на структуру и магнитные свойства электролитически осажденных пленок сплавов кобальт-фосфор / Л.А. Цытленок, Л.Ф. Ильюшенко // Изв. АН БССР. Сер. физ. - мат. наук. – 1983. – № 6. – С. 57 – 62.
118. Горбунова, К.М. Физико-химические основы процесса химического кобальтирования / К.М. Горбунова, А.А. Никифорова, Г.А. Саадаков и др. – М.: Наука, 1974. – 218 с.
119. Крысов, В.И. Избыточный свободный объем и электропроводность аморфного сплава *Ni–P* / В.И. Крысов, С.К. Крысова, И.С. Максимов, Ю.В. Медведев // ФММ. – 2001. – Т. 92, № 5. – С. 55 – 58.
120. Электролит для осаждения аморфных магнитомягких пленок на основе кобальта и фосфора и способ их получения: а.с. 1832767 СССР / С.С. Грабчиков, М.У. Шелег , Г.Г. Морозова; заявитель ИФТТП НАНБ – № 4912159, заявлено 10.12.1990г., опубликовано 13.10.1992г.
121. Шелег, М.У. Кристаллизация и магнитные свойства аморфных электролитически осажденных пленок сплавов *Co–P* с добавками хрома / М.У. Шелег, С.С. Грабчиков, Г.Г. Морозова, О.И. Касютич // Металлы. – 1990. – № 3. С. 173 – 178.
122. Электролит для осаждения аморфных магнитомягких покрытий на основе

кобальта и фосфора: а.с. 1737938 СССР / М.У. Шелег, С.С. Грабчиков, Л.В. Немцевич, Т.А. Точицкий; заявитель ИФТТП НАНБ – № 4816927, заявлено 23.04.1990г., опубликовано 01.02.1992г.
123. Грабчиков, С.С. Исследование магнитных свойств и термостабильности аморфных пленок *Co–Ni–P* в зависимости от толщины / С.С. Грабчиков // Конф. мол. ученых. Вильнюс, 10-14.04.1984. – С. 37.
124. Грабчиков, С.С. Влияние структуры аморфных электролитически осажденных сплавов *Ni–W, Ni–Co–W* на процессы кристаллизации / С.С. Грабчиков, А.М. Яскович // Металлы. – 2006. – № 1. – С. 62 – 67.
125. PDF-2 Data Base/JCPDS-International Centre for Diffraction Data 2002.
126. Бушов, К. Образование, термическая стабильность и магнитные свойства аморфных сплавов на основе никеля / К. Бушов // Быстрозакаленные металлические сплавы / под. ред. С. Штиба и Г. Варлимонта. М.: Металлургия, 1989. – С. 40 – 49.
127. Avrami, M. Kinetics of phase change / M. Avrami // J. Chem. Phys. – 1939. – Vol. 7, № 12. – P. 1103 – 1112.
128. Ranganathan, S. The three activation energies with isothermal transformation:Application to metallic glasses / S. Ranganathan, M. Heimendal // J. Mat. Science. – 1981. – Vol. 16. – P. 2401 – 2404.
129. Tiwari, R. TEM of the kinetics of crystallization of Metglass 2826 / R. Tiwari, S. Ranganathan, M. Heimendahl // Z. fur Metallkunde. – 1981. – Vol. 72, № 8. – P. 563 – 568.
130. Радченкова, Т.В. Устойчивость аморфных *Co–Ni–P* пленок к радиационному воздействию / Т.В. Радченкова, С.В. Должиков, С.С. Грабчиков, М.У. Шелег // VI Всесоюзный семинар по аморфному магнетизму: материалы научного семинара. Владивосток, 1986. – С. 40.
131. Должиков, С.В. Статистический анализ релаксации аморфных сплавов *Co–Ni–P* при воздействии γ-квантов / С.В. Должиков, В.С. Плотников, С.Н. Золотарев, С.С. Грабчиков // ФММ. – 1992. – № 5. – С. 40 – 46.
132. Sheleg, M.U. Effect of irradiation on amorphous electrodeposited *Co–Ni–P* alloy films / M.U. Sheleg, L.V. Nemtsevich, S.S. Grabchikov, T.A. Tochitskii // Phys. Stat. Sol. (a).– 1991. – Vol. 189. – P. 189 – 195.
133. Паташинский, А.З. Флуктуационная теория фазовых переходов / А.З. Паташинский, В.Л. Покровский. – М.: Наука, 1982. – 381 с.
134. Исхаков, Р.С. Низкотемпературный ход намагниченности в аморфных и микрокристаллических *Co–P* сплавах / Р.С. Исхаков, Г.В. Попов, М.М. Карпенко // ФММ. 1983. – Т. 56, № 1. – С. 85 – 93.
135. Huller, K. The temperature dependence of the magnetization of *Co–P, Fe–P, Ni–P* alloys / K. Huller, G. Dietz // J. Magn. Magn. Mater. – 1985. – Vol. 50, № 3. – P. 250 – 264.
136. Yamauchi, K. The magnetic moments of amorphous metall – metalloid alloys / K. Yamauchi, T. Mizoguchi // J. Phys. Soc. Jap. – 1975. – Vol. 39, № 2. – P. 541 – 542.
137. Chen, C.M. Hysteresis curves and magnetization processes in a model for amorphous magnet with random unixial anisotropy / C.M. Chen, R. Alben // J. Apple Phys. – 1977. – Vol. 48, № 7. – P. 2987 – 2991.
138. Kronmuller, H. Analysis of the coercivity of amorphous ferromagnetic alloys / H. Kronmuller, B. Groger // J. Phys. – 1981. – Vol. 24. – P. 1285 – 1292.
139. Kronmuller, H. Theory of the coercive field in amorphous ferromagnetic alloys / H. Kronmuller / J.Magn. Magn. Mater. – 1981. – Vol. 24, № 2. – P. 159 – 167.

140. Суху, Р. Магнитные тонкие пленки / Р. Суху. – М.: Мир, 1967. – 422 с.
141. Huller, K. Magnetic anisotropy, magnetostriction and intermediate range order in *Co–P* alloys / K. Huller, M. Sydow, G. Dietz // J.Magn. Magn. Mater. – 1985. – Vol. 53. – P. 269 - 274.
142. Хандрих, К. Аморфные ферро- и антиферромагнетики / К. Хандрих, С. Кобе. – М.: Мир, 1982. – 293 с.
143. Boltushkin, A.V. Heat-Treatment effect on structure and magnetic properties of heat magnetic *Co–W* films for perpendicular magnetic recprding / A.V. Boltushkin, V.G. Shadrow, V.M. Fedosyuk, S.S. Grabchikov // Czech. J. of Phys. – 1988. – Vol. B 38. – P. 1174 – 1176.
144. Лесник, А.Г. Наведенная магнитная анизотропия / А.Г. Лесник. – Киев: Наукова думка, 1976. – 163 с.
145. Fujita, N. Uniaxial magnetic anisotropy of amorphous *Fe–B* films deposited electrochemically in a magnetic field / N. Fujita, M. Inoue, K. Arai et.al. // J. Apple Phys. – 1999. – Vol. 85, № 8. – P. 4503 – 4505.
146. Палатник, Л.С. Влияние отжига на анизотропию и магнитные свойства аморфных пленок *Co–P* / Л.С. Палатник, Л.И. Лукашенко, И.Г. Шипкова // 15 Всесоюз. конференции по магнитным явлениям: материалы конф. Пермь, 1981. – Ч. 2. – С. 32 – 33.
147. Riveiro, J.M. Induced anisotropy in amorphous *Co–P* alloys / J.M. Riveiro, G. Rivero, M.S. Sanchez // J.Magn. Magn. Mater. – 1983. – Vol. 31-34, № 3. – P. 1551 – 1552.
148. Riveiro, J.M. Magnetic annealing in electrodeposited *Co–P* amorphous alloys / J.M. Riveiro, J.M. De Frutos // J.Magn. Magn. Mater. – 1983. – Vol. 37, № 2. – P. 155 – 160.
149. Riveiro, J.M. Reorientation kinetics of induced anisotropy in electrodeposited *Co–P* amorphous alloys / J.M. Riveiro, J.M. De Frutos // J. Magn. Magn. Mater. – 1984. – Vol. 42, № 2. – P. 173 – 178.
150. Шелег, М.У.Наведенная магнитная анизотропия в электролитически осажденных аморфных сплавах / М.У. Шелег, С.С. Грабчиков, М.М. Малюш, Г.Г. Морозова // Изв. АН БССР. Сер. физ.-мат. наук. – 1988. № 2. – С. 69 – 74.
151. Шелег, М.У.Наведенная магнитная анизотропия в аморфных пленках сплавов металлов группы железа с фосфором / М.У. Шелег, С.С. Грабчиков, М.М. Малюш, Г.Г. Морозова // VI Всесоюзный семинар по аморфному магнетизму: материалы научного семинара. Владивосток, 1986. – С. 40.
152. Chambron, W. Kinetics of induced magnetic directional order in a $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ / W. Chambron, A. Chamberod // Solid state comm. – 1989. – Vol. 33, № 1. – P. 157 – 159.
153. Ильюшенко, Л.Ф. Исследование перпендикулярной магнитной анизотропии в аморфных пленках сплавов кобальт-фосфор / Л.Ф. Ильюшенко, М.У. Шелег, Л.А. Цытленок, С.С. Грабчиков // Изв. АН БССР. Сер. физ.-мат. наук. – 1985. – № 3. – С. 63 – 67.
154. Valenta, P. Self-diffusion of phosphorus in the amorphous alloys *Fe–Ni–P–B* / P. Valenta, K. Maier, H. Kronmuller, K. Freitag // Phys. Stat. Sol. (b). – 1981. – Vol. 105. – P. 537 – 542.
155. Valenta, P. Self-diffusion of iron in the amorphous alloys $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ / P. Valenta, K. Maier, H. Kronmuller, K. Freitag // Phys. Stat. Sol. (b). – 1981. – Vol. 106. – P. 129 – 133.
156. Грузин, П.Л. Диффузия никеля в аморфных сплавах / П.Л. Грузин, С.Г. Урыту // Укр. физ.журнал. – 1982. – Т. 28, № 2. – С. 255 – 258.
157. Gupta, D. Traser diffusion in amorphous $Pd_{80}Si_{20}$ and $Gd_{16}Co_{84}$ films / D. Gupta, K.

Tu, K. Asai // Thin solid films. – 1982. – Vol. 90, № 2. – P. 131 – 137.
158. Соловьев, В.Н. Диффузия в аморфных металлических сплавах.// ФММ / В.Н. Соловьев // 1982. – Т. 54, № 5. – С. 876 – 879.
159. Плотников, В.С. Анализ анизотропии крупномасштабных неоднородностей при изменении концентрации металлоида в сплавах *Co–P* / В.С. Плотников, С.В. Должиков, Б.Н. Грудин // ФММ. – 1993. – Т. 75, № 1. – С. 131 – 135.
160. Riveiro, J.M. Annealing effect in electrodeposited amorphous *Co–P* alloys / J.M. Riveiro // J. Magn. Magn. Mater. – 1982. – Vol. 27. – P. 119 – 123.
161. Puchalska, J.B. Zigzag band and bubblike domain in *Co–P* amorphous thick films / J.B. Puchalska, J.E. Sadoc // J. Appl. Phys. – 1976. – Vol. 47, № 1. – P. 333 – 338.
162. Dietz, G. The effect of annealing on domain structure in amorphous *Co–P* alloys / G. Dietz, A. Hunselef // Physica. – 1978. – Vol. 94B, № 2. – P. 223 – 224.
163. Aroca, C. Domain structure in some amorphous alloys / C. Aroca, J.M. Riveiro, G. Rivero, M.S. Sanchez // J. Magn. Magn. Mater. 1980. – Vol. 15 - 18. – P. 1379 – 1380.
164. Daniel-Szabo, J. Radial magnetic anisotropy in amorphous electrolytically prepared *Co–P* and *Fe–P* cylindrical layers / J. Daniel-Szabo, M. Konc, L. Potocky, B. Zagyi // Chech. Jour. Phys. – 1984. – Vol. B34, № 10. – P. 1075 – 1078.
165. Riveiro, J.M. Magnetic anisotropy of electrodeposited *Co–P* amorphous alloys / J.M., Riveiro, M.S. Sanchez // IEEE Trans. on Magn. – 1980. – Vol. MAG-16, № 6. – P. 1426 – 1428.
166. Палатник, Л.С. Стабилизация полосовой доменной структуры в аморфных пленках *Co–P* при отжиге / Л.С. Палатник, А.Г. Равлик, С.Т. Рощенко и др. // ФТТ. – 1982. – Т. 24, № 12. – С. 3706 – 3708.
167. Fujiwara, H. An estimation of perpendicular anisotripy of magnetic thin films originating from non-magnetic grain boundaries / H. Fujiwara // J. Phys. Soc. Japan. – 1965. – Vol. 20. – P. 2092 – 2095.
168. Палатник, Л.С. Влияние текстуры и макронапряжений на магнитные свойства пленок с перпендикулярной анизотропией / Л.С. Палатник, М.Я. Фукс, А.Г. Равлик // Физика магнитных пленок: материалы межд. симпозиума. Иркутск, 8-16.07.1968г. – С. 3 – 8.
169. Люборский, Ф.Е. Перспективы применения аморфных сплавов в магнитных устройствах / Ф.Е. Люборский // Магнетизм аморфных систем /под ред. Н.Н. Сироты. М.: Металлургия, 1981. – С. 302 – 325.
170. Riveiro, J.M. Crystallization kinetics of electrodeposited amorphous *Co–P* alloys / J.M. Riveiro, J.S. Sanchez, G. Rivero // IEEE Trans. Magn. – 1984. – MAG-20, № 5. – P. 1376 – 1378.
171. Магнитный материал для носителя записи: а.с. 1338684 СССР / М.У. Шелег, С.С. Грабчиков, Л.В. Брукштын, М.М. Малюш; заявитель ИФТТП НАНБ – № 3955206, заявлено 18.09.1985г., опубликовано 15.05.1987г.
172. Способ получения магнитного материала для устройств с вертикальной записью информации: а.с. 1410744 СССР / М.У. Шелег, С.С. Грабчиков, Л.В. Брукштын, М.М. Малюш; заявитель ИФТТП НАНБ – № 4051210, заявлено 07.04.1986г., опубликовано 15.03.1988г.
173. Композиционный пленочный материал для вертикальной магнитной записи: а.с. 1598732 СССР / М.У. Шелег, С.С. Грабчиков, Л.В. Брукштын, М.М. Малюш; заявитель ИФТТП НАНБ – № 4394981, заявлено 21.03.1988г., опубликовано 08.06.1990г.

174. Miyazaki, T. Crystallization of amorphous Fe_{100-X} P_X ($13 \leq X \leq 24$) alloys / T. Miyazaki, Y. Xingbo, M. Takahashi // J.Magn. Magn. Mater. – 1986. – Vol. 60, № 23. – P. 204 – 210.
175. Dietz, G. The irreversible relaxation of Curie temperature in amorphous *Co–P* and *Fe–P* alloys / G. Dietz, K. Huller, R. Hausman, K. Kolpin // J. Magn. Magn. Mater. – 1986. – Vol. 59. – P. 316 – 324.
176. Шелег, М.У. Температурная зависимость намагниченности насыщения аморфных сплавов *Co–Ni–P* / М.У. Шелег, С.С. Грабчиков, М.М. Малюш // ФММ. – 1990. – № 10. – С. 74 – 79.
177. Шелег, М.У. Изменение намагниченности насыщения аморфных сплавов *Co–Ni–P* в процессе структурной релаксации / М.У. Шелег, С.С. Грабчиков, М.М. Малюш // 18ая Всес.конф. по физике магнитных явлений: сборник трудов конференции. Калинин, 1988. – С. 585 – 586.
178. Исхаков, Р.С. Температурная зависимость намагниченности в аморфных *Co–P* сплавах / Р.С. Исхаков, В.А. Игнатченко, Г.В. Попов // Аморфные прецизионные сплавы / под ред. А.И. Манохина. М.: Металлургия, 1981. – С. 34 - 40.
179. Займан, Дж. Принципы теории твердого тела / Дж. Займан. – М.: Мир, 1966. – С. 230.
180. Бери, Б.С. Упругое и неупругое поведение стекол / Б.С. Бери // Металлические стекла / под ред Дж.Дж. Гилмана и Х.Дж. Лими. М.: Металлургия, 1984. – С. 128 – 150.
181. Spaepen, F.A. Microscopic mechanism for stady state inhomogeneous flow in metallic glasses / F.A. Spaepen // Acta Met. – 1977. – V. 25, № 3. – P. 407 – 415.
182. Argon, A.S. On the density of transition metall – metalloid glasses / A.S. Argon // Vfntr. Sci. Eng. – 1979. – V. 39, № 1. – P. 101 – 109.
183. Поздняков, В.А. Условия образования и развития полос сдвига в аморфных металлических сплавах / В.А. Поздняков // ФММ. – 2002. – Т. 94, № 5. – С. 26 – 33.
184. Грабчиков, С.С. Упругие свойства аморфных пленок сплавов *Co–Ni–P* / С.С. Грабчиков, А.В. Мазовко, М.У. Шелег // Физика прочности и пластичности металлов и сплавов: материалы 12ой Всесоюзной конференции. Куйбышев, 27-29.06.1989г./ Куйбышевский политехнический институт; отв. ред. А.Н. Бекренев. – С. 135.
185. Белявский, В.И. Физикохимия аморфных (стеклообразных) металлических сплавов / В.И. Белявский, В.А. Хоник // 2^{е} Всесоюзное совещание ИМЕТ АН СССР: материалы совещания. М.:Наука, 1985. – С. 97.
186. Мазовко, А.В. Модули упругости, внутреннее трение и магнитострикция железо-никель-кобальтовых и некоторых никелевых сплавов: дис. канд.-физ. мат. наук 01.04.07 / А.В. Мазовко. – Минск, 1969. – 147 с.
187. Drijver, J.V. Youngs moduls in Fe-based amorphous invar alloys / J.V. Drijver, C. Radelaar, L. Neder // Z. Naturkunde. – 1978. – V. 44. № 1. – P. 10 – 14.
188. Глезер, А.М. Композиционные прецизионные материалы / А.М. Глезер, О.Л. Утевская. – М.:Металлургия, 1982. – С. 78 – 81.
189. Choi-Yim, H. *Ni*-based metaallic glass formation in the *Ni–Nb–Sn* and *Ni–Nb–Sn*–X (X=*B, Fe, Cu*) alloy systems / H. Choi-Yim, D. Xu, W.L. Johnson // J. Appl. Phys. – 2003. – Vol. 82, № 7. – P. 1030 – 1032.
190. Chen, H.S. Correlation between elastic constants and flow behavior in metallic glasses / H.S. Chen // J. Appl. Phys. – 1978. – V. 49, № 1. – P. 462 – 463.
191. Masumoto, T. / T. Masumoto // Sci. Rep. RITU. A. Sendai. – 1977. – V. 26, № 4 – 5.

– P. 246 – 262.
192. Шелег, М.У. Исследование износостойкости материалов перспективных для изготовления магнитных головок / М.У. Шелег, С.С. Грабчиков, А.М. Яскович и др. // Обмен производственно-техническим опытом. – М.: НИИЭИР. – 1990. – № 3. С. 24 – 26.
193. Грабчиков, С.С. Износостойкие защитные покрытия для магнитных головок на основе аморфных электроосажденных сплавов никель-вольфрам / С.С. Грабчиков, А.М. Яскович, Л.Б. Сосновская // Изв. Бел. Инженерной Академии. – 2001. – № 1, Т. 11. – С. 87 – 88.
194. Грабчиков, С.С. Защитные покрытия на основе аморфных сплавов / С.С. Грабчиков, А.М. Яскович // Новые материалы и технологии: материалы 6$^{-ой}$ межд. научно – технической конференции, Минск,
06-07.04.2004г.– С. 204 – 205.
195. Рыбакова, Л.М. Износостойкие защитные покрытия / Л.М. Рыбакова, Л.И. Куксенова // Итоги науки и техники. Металловедение и термическая обработка. М.:ВИНИТИ. – 1985. – Т. 19. – С. 36 - 48.
196. Рыбакова, Л.М. Структура и износостойкость металла / Л.М. Рыбакова, Л.И. Куксенова. – М.: Машиностроение, 1982. – 218 с.
197. Физико-химические свойства оксидов: справочник / под ред. Г.В. Самсонова. – М.: Металлургия, 1978. – 156 с.
198. Мрочек, Ж.А. Плазменно-вакуумные покрытия / Ж.А. Мрочек, А.К. Вершина, С.А. Иващенко и др. – Мн.: УП Технопринт, 2004. – 369 с.
199. Разработать материалы на основе аморфных сплавов никеля для защитных покрытий печатных плат и технологический процесс их нанесения, организовать серийный выпуск печатных плат: отчет о НИР (заключ.) / ОИФТТП НАНБ; рук. темы С.С. Грабчиков. – Минск, 1998г. – 29с. – № ГР 19971855.
200. Fasol, G. Superconductivity in amorphous $La_{78}Ta_{22}$ under high pressure / G. Fasol, I.S. Schilling, C.C. Tsuci // J. Phys. P Metal. Phys. – 1978. – Vol. 8, № 11. – P. 1251 – 1262.
201. Шапиро, Д.Н. Основы теории электромагнитного экранирования / Д.Н. Шапиро. – Л.: Энергия, 1975. – 112 с.
202. Грабчиков, С.С. Магнитомягкие электроосажденные аморфные пленки на основе сплавов железа с кобальтом перспективные для использования в качестве электромагнитных экранов / С.С. Грабчиков, А.М. Яскович // материалы межд. научн. конф. Минск,. 04-06.09.2003г. – С. 262.
203. Грабчиков, С.С Электромагнитные экраны на основе многослойных электролитически осажденных сплавов / С.С. Грабчиков, А.М. Яскович // Наноструктурные материалы 2004; Беларусь-Россия: материалы III межд. научного семинара, Минск, 12-15.10.2004г. – С. 204 – 205.
204. Баранов, Г.Н. Исследование свойств магнитореологических суспензий на основе аморфных магнитных порошков / Г.Н. Баранов, С.С. Грабчиков, С. Джекобс и др. // Инж.-физ. Журнал. – 1999. – Т. 72, № 4. – С. 745 – 748.
205. Баранов, Г.Н.Магнитореологические суспензии на основе аморфных магнитных порошков / Г.Н. Баранов, С.С. Грабчиков, С. Джекобс и др. // Магнитные материалы и их применение: материалы межд. научн. конф. Минск, – 1998. – С. 157 – 158.
206. Шульман, З.П. Магнитореологический эффект / З.П. Шульман, В.И. Кордонский. – Мн.: Наука и техника, 1982. – 184 с.

207. Способ формирования рабочей поверхности блока магнитных головок: а.с. 1630536 СССР / М.У Шелег, С.С. Грабчиков, А.М. Яскович и др.; заявитель ИФТТП НАНБ – №4720965, заявлено 19.07.1989г., опубликовано 22. 11. 1990г.
208. Электролит и способ получения защитного покрытия сплавом никель-вольфрам: пат. 7927 Респ. Беларусь / С.С. Грабчиков, А.М. Яскович, Л.Б. Сосновская; заявитель ОИФТТП НАНБ – № а 20031190; заявлено; опубликовано 12.08.2005г.

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.
СОДЕРЖАНИЕ 3

ВВЕДЕНИЕ 6

Глава 1. СТРУКТУРА АМОРФНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ СПЛАВОВ ПМ – М и ПМ – ПМ 9
1.1. Структура ближнего порядка аморфных металлических сплавов систем ПМ – М и ПМ – ПМ 9
1.1.1. Структура ближнего порядка аморфных металлических сплавов системы ПМ – М 9
1.1.2. Структура ближнего порядка аморфных металлических сплавов системы ПМ – ПМ 13
1.1.3. Модели аморфных структур 15
1.1.4. Дефекты аморфной структуры 18
1.2. Микроструктура, фазовый состав и механизм формирования электролитически осажденных аморфных пленок сплавов переходной металл – фосфор и переходной металл – переходной металл 21
1.2.1. Фазовый состав пленок сплавов металлов группы железа с фосфором 22
1.2.2. Микроструктура и механизм формирования аморфных пленок сплавов металлов группы железа с фосфором 26
1.2.3. Фазовый состав и микроструктура пленок сплавов металлов группы железа с вольфрамом 46
1.2.4. Механизм формирования аморфных пленок сплавов металлов группы железа с вольфрамом 56

Глава 2. ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА СТРУКТУРУ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ АМОРФНЫХ ПЛЕНОК 59
2.1 Влияние термической обработки на структуру и фазовый состав аморфных пленок 59
2.1.1. Структурная релаксация аморфных пленок сплавов металлов группы железа с фосфором 59
2.1.2. Кристаллизация аморфных пленок сплавов металлов группы железа с фосфором 62
2.1.3. Изменения микроструктуры аморфных пленок сплавов *Co–P* и *Co–Ni – P* в процессе кристаллизации 77
2.1.4. Кристаллизация аморфных пленок сплавов металлов группы железа с вольфрамом 83
2.2. Кинетика процессов кристаллизации аморфных пленок сплавов *Co – Ni – P* 89
2.3. Влияние воздействий γ-квантов и ионов высоких энергий на структуру

и фазовый состав аморфных пленок сплавов *Co – P* и *Co – Ni – P* 92

Глава 3. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА АМОРФНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ СПЛАВОВ МЕТАЛЛОВ ГРУППЫ ЖЕЛЕЗА 102
3.1. Статические магнитные свойства аморфных пленок 104
3.1.1. Аморфные пленки сплавов металлов группы железа с фосфором 104
3.1.2. Аморфные пленки сплавов *Co–W* и *Ni–W* 111
3.2. Магнитная анизотропия в аморфных пленках системы ПМ – *P* 112
3.2.1. Наведенная магнитная анизотропия 112
3.2.2. Перпендикулярная магнитная анизотропия 118
3.3. Влияние процессов структурной релаксации на магнитные свойства аморфных пленок ПМ – *P* 122
3.4. Влияние процессов кристаллизации на магнитные свойства аморфных пленок *Co–P, Co–Ni–P, Co–Fe–P* 124
3.5. Температурные зависимости намагниченности насыщения аморфных сплавов системы ПМ – *P* 127

Глава 4. МЕХАНИЧЕСКИЕ, ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И НЕКОТОРЫЕ ДРУГИЕ СВОЙСТВА АМОРФНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИ ОСАЖДЕННЫХ СПЛАВОВ, ИХ ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ 134
4.1. Механические свойства аморфных пленок на основе сплавов металлов группы железа 134
4.1.1. Упругие свойства аморфных пленок сплавов металлов группы железа с фосфором 134
4.1.2. Прочностные свойства аморфных электроосажденных сплавов 137
4.1.2.1. Микротвердость аморфных сплавов ПМ – *P* 137
4.1.2.2. Микротвердость аморфных сплавов ПМ – *W* 140
4.1.2.3. Износостойкость аморфных сплавов ПМ – *P* и ПМ – *W* 141
4.1.2.4. Пластичность и хрупкость аморфных сплавов ПМ – *P* и ПМ – *W* 144
4.1.3. Коэффициент трения аморфных сплавов ПМ – *P* и ПМ – *W* 146
4.1.4. Внутренние напряжения в аморфных пленках сплавов *Co – Ni – P* и *Ni – P* 150
4.1.5. Прочность УЗ микросварных соединений 152
4.2. Электрические свойства аморфных пленок сплавов ПМ – *P* 154
4.2.1. Удельное электросопротивление аморфных пленок сплавов *Co – Ni – P* 154
4.2.2. Контактное переходное сопротивление аморфных сплавов *Co – Ni – P* 154
4.2.3. Экранирующая способность покрытий на основе аморфных сплавов ПМ – *P* 155
4.3. Магнитореологические свойства суспензий на основе порошков аморфных сплавов системы ПМ – *P* 158
4.4. Коррозионная стойкость аморфных сплавов системы ПМ – *P* 161

4.5. Применение аморфных электролитически осажденных сплавов на основе металлов группы железа. 167

ЗАКЛЮЧЕНИЕ 173

ЛИТЕРАТУРА 174