

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ТОНКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ИХ ФАЗОВОГО СОСТАВА

Ю.К. Алешин<sup>1</sup>, А.Б. Васильев<sup>1</sup>, А.А. Карабутов(мл)<sup>1</sup>,  
В.А. Сафонов<sup>2</sup>, М.А. Чоба<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Московский Государственный Университет имени М.В.Ломоносова,  
физический факультет*

<sup>2</sup>*Московский Государственный Университет имени М.В.Ломоносова,  
химический факультет*

В начале 60-х годов XX века было начато активное изучение металлических сплавов, у которых отсутствовала кристаллическая структура [1,2,]. Металлы и сплавы с неупорядоченным расположением атомов называются аморфными металлическими стеклами. Формирование аморфной структуры металлов и сплавов приводит к фундаментальным изменениям магнитных, электрических, механических, сверхпроводящих и других свойств. Термодинамически устойчивым твердым состоянием вещества при низких температурах является кристаллическое состояние. Однако, в зависимости от свойств материала, кристаллизация может потребовать больше или меньше времени – молекулы должны успеть при охлаждении вещества «выстроиться». Иногда это время бывает столь большим, что кристаллическое состояние практически не реализуется. Как правило, аморфное состояние образуется при быстром охлаждении расплава. Например, расплавляя кристаллический кварц и затем быстро охлаждая расплав, получают аморфное кварцевое стекло. Однако иногда даже самое быстрое охлаждение недостаточно быстро для того, чтобы помешать образованию кристаллов. В природе аморфное состояние (например: опал, обсидиан, янтарь, смолы) встречается гораздо реже, чем кристаллическое. В аморфном состоянии могут находиться некоторые металлы и сплавы, а также полупроводники и полимеры. Структура веществ в аморфном состоянии характеризуется ближним порядком взаимодействия звеньев или сегментов макромолекул, быстро уменьшающимся по мере их удаления друг от друга.

Одним из основных преимуществ аморфных металлических сплавов является их очень высокая коррозионная стойкость [1], которая у некоторых аморфных металлических сплавов на несколько порядков выше, чем у лучших нержавеющей сталей. Во многих агрессивных средах (морской воде, кислотах) аморфные металлы вообще не подвергаются коррозии. Например, скорость коррозии аморфного сплава, в котором содержится железо, хром и никель, в растворе соляной кислоты, практически равна нулю, а скорость коррозии классического коррозионностойкого сплава железа, хрома и никеля, находящегося в поликристаллическом со-

стоянии, в такой же среде составляет более 10 мм/год. Предполагается, что основная причина высокой коррозионной стойкости аморфных сплавов заключается в отсутствии специфических дефектов кристаллической решетки – дислокаций и границ между зёрнами. Аморфные металлы обладают очень высокой твердостью и прочностью, в среднем металл в аморфном состоянии прочнее металла в кристаллическом состоянии в 5-7 раз. Так же металлические стекла обладают весьма высокой вязкостью. Для современных технологических процессов важно контролировать физическое состояние металлических поверхностных пленок, учитывая динамический характер изменения их структуры. Моделировать эти процессы достаточно сложно, так как уравнения состояния поверхности включают большое количество нелинейных членов, сильно изменяющих физические характеристики исследуемых образцов. Таким образом, приходим к практике сквозного по времени контроля за фазовым состоянием поверхности для уверенного технологического использования материала. Все вышесказанное приводит к следующей постановке задачи экспериментального изучения процессов перехода состояний поверхности металлических пленок: а) получить контролируемую по толщине и составу металлическую пленку аморфного состава на различных по составу металлических подложках; б) экспериментально освоить методически четкое определение состояния пленки металла при различных методиках отжига; в) провести экспериментальное изучение физических характеристик аморфных и поликристаллических пленок и определить величины, определяющие их фазовое состояние; г) предложить и экспериментально отработать методику определения фазового состояния пленок неразрушающими методами.

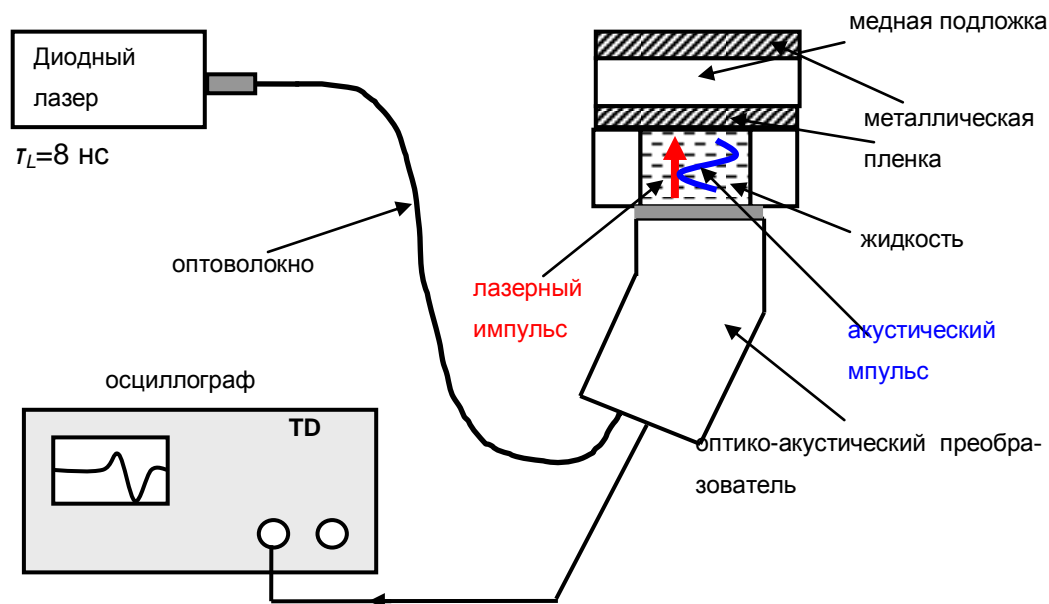


Рис. 1. Схема установки опико-акустического метода

Для электроосаждения хромовых осадков используется трехвалентный хром. Использование соединений, которые содержат ионы Cr(III), обусловлено высокой требовательностью экологов к обезвреживанию стоков гальванических производств. Заменить трехвалентным хромом использовавшийся ранее шестивалентный хром оказалось трудной задачей из-за прочности аквакомплексов Cr(III). Применение полидентальных лигандов, активно вытесняющих воду из внутренней координационной сферы аквакомплексов хрома и обеспечивающих более высокую скорость внутрисферного переноса электронов за счет протяженных  $\pi$ -связей, позволило разработать сульфатно-оксалатные растворы. При использовании кислых концентрированных по Cr(III) растворов на электроде возникают аморфные структуры.

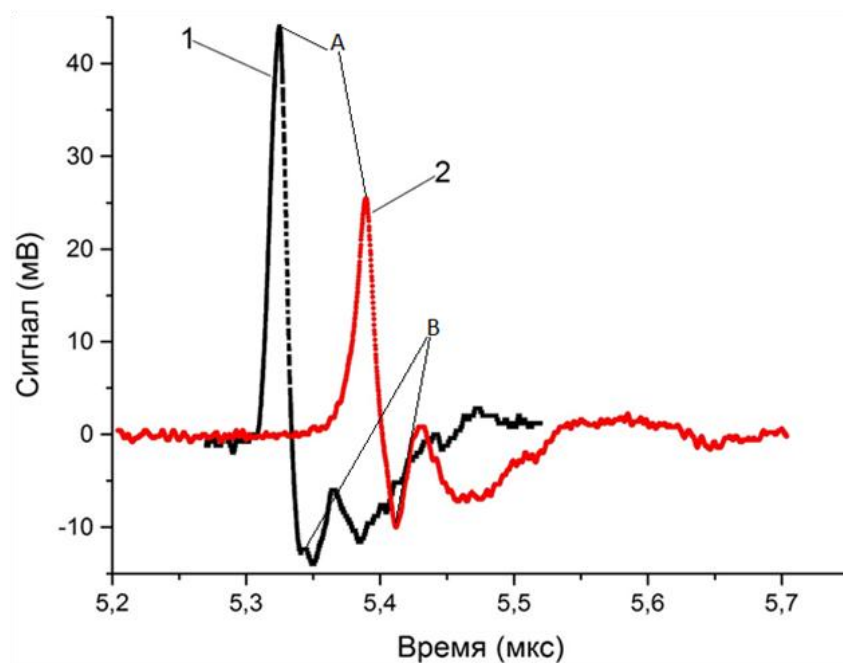


Рис. 2. Опико-акустический отклик (1) – от аморфной пленки Cr—C, (2) – от поликристаллической пленки Cr—C.

Опико-акустический метод основан на возбуждении ультразвука с помощью импульсного лазерного излучения. При использовании коротких лазерных импульсов в твердом теле могут возбуждаться частоты акустических волн в диапазоне от десятков кГц до  $10^{11}$  Гц [3], что позволяет исследовать слои толщиной до десятков нанометров. Также этот метод является не разрушающим методом исследования тонких пленок. Акустические волны достаточно слабо затухают с расстоянием, что позволяет их использовать для исследования неоднородностей на больших глубинах.

По измеренным данным, при учете постоянства толщины пленки, определены времена, за которое сигнал проходит через аморфную и поликристаллическую пленку Cr—C и скорость распространения сигнала.

1 – Аморфная пленка:  $t = 15$  нс,  $V = 4 \cdot 10^3$  м/с.

2 – Поликристаллическая пленка:  $t = 10$  нс,  $V = 6 \cdot 10^3$  м/с.

Полученные показатели времени отклика и соответственно скорости подтверждают наличие различий физических характеристик в аморфной и поликристаллической структуре вещества.

Выводы:

1. Разработана методика электрохимического нанесения и получены покрытия Cr (III) в виде тонких аморфных металлических пленок на поверхности медной подложки разной толщины. Применение трехвалентного хрома обусловлено экологическими и технологическими преимуществами.

2. Определены условия перехода для данных покрытий из аморфного состояния в поликристаллическое при нагреве. При отжиге  $500$  °С получен не полный переход в поликристаллическое состояние. При следующем значении температуры отжига  $800$  °С осуществлен полностью переход в поликристаллическое состояние.

3. Проведены эксперименты по определению скорости акустического сигнала с помощью оптоакустического метода. Получены результаты, позволяющие предложить эту методику для изучения процессов перехода состояний поверхности металлических пленок хрома на медной подложке. Это позволяет предложить данную методику для контроля за так называемым «старением» поверхностной пленки.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Золотухин И. В. Аморфные металлические сплавы. 1997.
2. Гусев В. Э., Карабутов А. А. Лазерная оптоакустика. Москва. Наука, 1991.