

Член-корреспондент АН СССР П. В. ГЕЛЬД, М. С. ПЕТРУШЕВСКИЙ, Е. С. ЛЕВИН

ОЦЕНКА ПАРАМЕТРОВ БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА В АМОРФНЫХ ГЕРМАНИДАХ ЖЕЛЕЗА И КОБАЛЬТА

Как известно, дифракционные исследования жидких металлов и сплавов с высокими температурами плавления связаны со значительными экспериментальными трудностями. В связи с этим для оценки структурных характеристик (и в первую очередь параметра ближнего порядка) можно использовать данные электронографических исследований аморфных пленок. При этом, как показано в работе (1), полученные напылением при определенных условиях тонкие пленки характеризуются устойчивой аморфной структурой и являются аналогом жидкости в отношении особенностей межатомного взаимодействия и ее структуры.

Действительно, результаты многочисленных опытов свидетельствуют о происходящей интенсивной миграции испаряемого материала по поверхности подложки и растущей пленки в процессе конденсации. Поверхностная подвижность напыляемых атомов на чистой подложке исключительно велика. Энергия активации поверхностной диффузии в периодическом или аperiodическом потенциальном поле подложки, определяющемся ее атомной структурой, равна примерно четверти энергии активации при испарении. При этом свежесконденсированные атомы образуют двумерный поверхностный слой, аналогичный во многих чертах жидкой фазе. Поскольку мала вероятность того, что атом, достигающий подложки, сразу попадает в потенциальную яму, процесс конденсации играет второстепенную роль в образовании структуры пленки. Существенное значение имеет миграция атомов и образование зародышевых центров в подвижном поверхностном слое, а также вид потенциального поля, которое определяется поверхностью подложки или ранее сконденсированным слоем. Несмотря на то, что расположение зародышевых центров в основном зависит от потенциального поля подложки, их структура, так же как и структура образующего слоя, определяются главным образом характером межчастичных связей в материале пленки. Вероятность пребывания атома в данном месте зависит от энергии взаимодействия его с окружающими атомами. В аморфной пленке должно сохраняться такое же соотношение между вероятностями отдельных атомных комбинаций, как и в жидкости, поскольку структура аморфной пленки определяется теми же межатомными связями, что и структура жидкости.

Параметр ближнего порядка (η) для бинарных растворов характеризует отклонения в распределении атомов от их хаотического расположения и может быть рассчитан с помощью уравнения, описывающего равновесное состояние раствора (1)

$$(B-1)(1+\eta)^2 x_1 x_2 - B\eta = 0, \quad B = \exp(-\Delta\varepsilon/kT), \quad (1)$$

а также с использованием экспериментальных данных по различным физико-химическим свойствам.

Одним из непосредственных методов оценки η является его определение на основании результатов дифракционных исследований (2). При этом можно показать, что

$$\eta = \frac{A_1^{\text{хаот}} - A_1^{\text{эксп}}}{x_1 x_2 z_{\text{ст}} (K_1 - K_2)^2} \quad (2)$$

$$\eta = \eta' \frac{A_1^{\text{хаот}} - A_1^{\text{эксн}}}{A_1^{\text{хаот}} - A_1^{\text{расч}}}, \quad (3)$$

где

$$\eta' = \frac{A_1^{\text{хаот}} - A_1^{\text{расч}}}{x_1 x_2 z_{\text{ст}} (K_1 - K_2)^2} \quad (4)$$

является параметром ближнего порядка для определенного варианта структуры, по модели которой рассчитывается $A_1^{\text{расч}}$; A_1 — площадь под первым максимумом кривой радиального распределения атомов; $z_{\text{ст}} \cong z$ — координационное число; K_i — эффективная рассеивающая способность атомов сорта i .

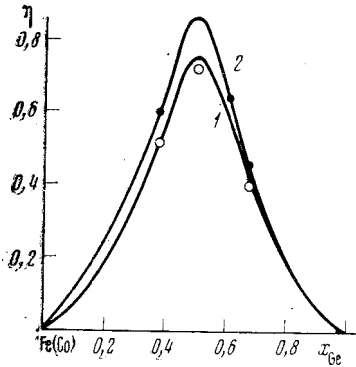


Рис. 1. Концентрационные зависимости параметров ближнего порядка в сплавах Fe—Ge (1) и Co—Ge (2) в жидком (линии) и аморфном (точки) состояниях. Кривые — результат расчетов по уравнению (1), точки — по формуле (3).

Система Fe—Ge. Наныление тонких пленок германидов железа Fe_3Ge_3 , FeGe и FeGe_2 производили в вакууме ($p \cong 10^{-5}$ тор) на коллоидные подложки методом «взрыва» (3). Соответствие химического состава пленок стехиометрическим соотношениям контролировалось с помощью электронограмм отожженных (закристаллизованных) пленок. Специальными электрографическими и электронно-микроскопическими исследованиями было установлено, что свежесконденсированные пленки находились в аморфном состоянии. Толщина их, определяемая предварительным расчетом и контролируемая на микроинтерферометре МИИ-4, была близка к 400–500 Å. Снятие электронограмм и их обработка осуществлялись обычными методами с учетом методических указаний, содержащихся в работах (3, 4).

В табл. 1 приведены значения межатомных расстояний (r_1) и площадей координационных пиков (A_1), определенных из экспериментальных за-

Таблица 1

Радиусы первой координационной сферы (r_1 , Å) и площади координационных пиков (A_1 , усл. ед.) в аморфных пленках германидов железа

Вариант структуры	Fe_3Ge_3		FeGe		FeGe_2	
	r_1	A_1	r_1	A_1	r_1	A_1
Аморфная пленка	2,44	7,1	2,5	8,5	2,56	7,6
Хаотическое распределение атомов на основе структур:						
ОЦК	2,53	8,65	2,51–2,65	8,74	2,67	8,74
ГЦК	2,53	13,0	2,51–2,65	13,15	2,67	13,15
Интерметаллическое соединение	2,34–2,66	6,87	2,48	8,4	2,54	7,3
Соседство атомов разных сортов	2,34–2,48	4,13–7,72	2,34–2,66	6,54	2,34–2,66	5,8
Квазиэвтектика Fe+Ge						
твердая	2,44–2,58	6,83	2,44–2,58	6,37	2,44–2,58	5,81
жидкая	2,60–2,70	8,66	2,60–2,70	8,75	2,60–2,70	8,96
Сложная квазиэвтектика FeGe+Fe(Ge)	2,48–2,56	6,98	—	—	2,44–2,70	8,2

Радиусы первой координационной сферы (r_1 , Å) и площади координационных пиков (A_1 , усл. ед.) в аморфных пленках германидов кобальта

Вариант структуры	Co ₃ Ge ₃		CoGe		Co ₂ Ge ₂		CoGe ₂	
	r_1	A_1	r_1	A_1	r_1	A_1	r_1	A_1
Аморфная пленка	2,44—2,52	8,0	2,56	8,2	2,45	7,6	2,6	5,6
Хаотическое распределение атомов на основе структур:								
ОЦК	2,48—2,64	8,3	2,47	8,4	2,47	8,8	2,46	8,46
ГЦК	2,48—2,64	12,4	2,47	12,5	2,47	13,2	2,46	12,7
Интерметаллическое соединение	2,26—2,54	6,8	2,38—2,47	8,2	—	—	2,46—2,48	5,28
Соседство атомов разных сортов на основе кристаллического соединения	2,38—2,54	7,6	2,38—2,54	6,5	—	—	2,38—2,54	5,84
Квазиэвтектика Co + Ge								
твердая	2,44—2,50	9,3	2,44—2,50	8,3	2,44—2,50	7,6	2,44—2,50	7,18
жидкая	2,60—2,70	8,6	2,60—2,70	9,7	2,60—2,70	8,9—10,5	2,60—2,70	9,0—10,3
Сложная квазиэвтектика CoGe + Co(Ge)	2,38—2,50	8,0	—	—	2,38—2,70	7,3	2,38—2,70	8,14

висимостей $D(r)$ и вычисленных на основании различных структурных моделей. Как показывает анализ приведенных данных, хаотическое распределение атомов не реализуется ни в одной из исследованных пленок. Наиболее полное согласие с опытом дает модель, предусматривающая сохранение в аморфных германидах структуры ближнего порядка, соответствующей кристаллическим соединениям и сложной квазиэвтектике (для Fe_3Ge_3 и $FeGe_2$). Учитывая это обстоятельство, имеем, что $\eta = \eta^{\max} = x_{Ge}/x_{Fe}$ при $0 \leq x_{Ge} \leq 0,5$ и x_{Fe}/x_{Ge} при $0,5 \leq x_{Ge} \leq 1,0$.

Результаты расчетов параметров η , выполненных с помощью уравнения (3) и значений $A_1^{\text{расч}}$, соответствующих моделям кристаллических соединений, показаны на рис. 1 точками. При этом полученные таким образом величины η относительно хорошо согласуются с результатами, установленными на основе формулы (1) при 1880° К (кривая) (5).

Система Co—Ge. Тонкие пленки германидов кобальта (толщиной 300—600 Å) изготавливались описанным выше способом. Аналогичной сохранялась и методика их электронографического изучения. Интерпретация функций $D(r)$ проводилась путем сравнения экспериментальных значений r_1 и A_1 с расчетными (см. табл. 2). И здесь лучшее согласие с экспериментом дает модель интерметаллического соединения и сложной квазиэвтектики. Расчеты же η , выполненные с помощью уравнения (3) (точки на рис. 1) вблизи эквипомного состава являются более высокими и близкими к η^{\max} по сравнению с данными, полученными на основании формулы (1) для Co-, Ge-расплавов при 1800° К (рис. 2, 2). Не исключено, что при изготовлении пленки моногерманида кобальта его структура была более близкой к кристаллической, чем к жидкой. Следует также иметь в виду, что даже небольшие ошибки в K_1 и K_2 могут привести к значительным погрешностям при оценке η .

Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова
Свердловск

Поступило
15 VII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. В. Гельд, Б. А. Баум, М. С. Петрушевский, Расплавы ферросплавного производства, М., 1973. ² Ю. Г. Полтавец, Укр. физ. журн., т. 16, № 2, 322 (1971).
³ Л. И. Татарникова, Электронография аморфных веществ, «Наука», 1972. ⁴ И. Д. Набигович, Я. И. Стецив, Я. В. Волощук, Кристаллография, т. 12, № 4, 584 (1967).
⁵ Ю. О. Есин, В. К. Завьялов и др., Изв. высш. учебн. завед., Черная металлургия, № 12, 23 (1973).