

первого рода. Если при этом переходе происходит скачок намагниченности  $\Delta I$  при критическом поле  $H_{cr}$ , то выполняется соотношение:

$$dH_{cr}/dT = -\Delta S_T / \Delta I \quad (4),$$

где  $\Delta S_T$  - скачок энтропии вследствие структурной трансформации кристаллической решетки.

Учитывая, что  $\Delta I = \Delta \sigma \cdot \rho$ ,  $\Delta \sigma = 100 \text{ emu/g}$ ,  $\rho = 6.5 \text{ g/cm}^3$ ,  $dH_{cr}/dT = 0.2 \cdot 10^4 \text{ Oe/K}$ , получим  $\Delta S_m = 16,3 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$ .

Уравнение Клапейрона-Клаузиуса учитывает, что вследствие магнито-структурного перехода происходят скачки как намагниченности, так и объема элементарной. Вычисления по формуле Максвелла могут давать завышенные значения  $\Delta S$ , поскольку вносится ошибка из-за скачкообразного изменения намагниченности почти вблизи  $H_{cr}$ , а также сосуществования ферро- и парамагнитной фаз в области перехода. Таким образом, реализация высоких значений магнитокалорического эффекта за счет изменения магнитной энтропии в области магнитного перехода лимитируется наличием неоднородных магнитных состояний и смеси гексагональных и ромбоэдрических кристаллических фаз в области перехода.

Список использованных источников

1. Franco V. Magnetocaloric effect: From materials research to refrigeration devices / V. Franco, J.S. Blazquez, J.J. Ipus, J.Y. Law, L.M. Moreno-Ramirez, A. Conde // Progress in Materials Science. – 2018. – Vol. 93. – P. 112–232.

2. Gschneidner K. A. The Magnetocaloric Effect, Magnetic Refrigeration and Ductile Intermetallic Compounds / K.A. Gschneidner // Acta Materialia. – 2009. – Vol. 57. – P. 18–28.

3. Материал для магнитного холодильника : пат. 19913 Респ. Беларусь, МПК F 25B 21/00, F 25B 9/00, C 09K 5/14, H 01L 37/04/ В.И. Митюк, Г.А. Говор, Н.Ю. Панкратов, С.А. Никитин// Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2016. – № 1. – С. 111–112.

4. Материал для магнитных рефрижераторов на основе монокристаллов арсенида марганца: пат. 16493 Респ. Беларусь, МПК С 30В 29/10, H 01F 1/01, С 01G 45/00 / В.И. Митюк, Г.А. Говор, В.М. Рыжковский// Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2012. – № 4. – С. 120–121.

**Тульев В. В., к.ф.-м.н., доцент,**

**Белорусский государственный технологический университет, Минск**

**Мышковец М.В.**

**Белорусский национальный технический университет, Минск**

## **РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ ПО ГРУБИНЕ В СТРУКТУРАХ Me/Ti, ПОЛУЧЕННЫХ ИОННО-АССИСТИРУЕМЫМ ОСАЖДЕНИЕМ**

Метод ионно-ассистированного осаждения покрытий в вакууме является перспективным методом модифицирования состава и свойств поверх-

ности материалов и изделий [1, 2]. Он позволяет при осаждении пленки облучать поверхность формируемой структуры ускоренными ионами. При таком нанесении покрытий происходит перемешивание атомов поверхностного слоя мишени с атомами осаждаемого покрытия, в результате чего формируется покрытие с высокой степенью адгезии к подложке [1, 2]. В процессе осаждения покрытия в поверхностных слоях подложки происходит изменение композиционного состава и структурно-фазового состояния, что приводит к изменению свойств поверхности [1, 2].

В данной работе в качестве подложки использовался титан. Осаждение покрытий осуществлялось при ускоряющем напряжении  $U = 20$  кВ и плотности ионного тока  $\sim 6\text{--}20$  мкА/см<sup>2</sup>. Интегральный поток ассистирующих ионов составлял  $(1\text{--}2) \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>. В рабочей камере в процессе осаждения поддерживался вакуум  $\sim 10^{-2}$  Па. Изучение элементного состава сформированных структур методом резерфордовского обратного рассеяния (РОР) ионов гелия. На основе метода РОР был определен композиционный состав покрытий. Распределение элементов по глубине в анализируемом приповерхностном слое строилось на основе данных РОР с использованием компьютерного моделирования [3].

Среднее зарядовое число  $Q^*$  в ионном пучке рассчитывалось по эмпирической формуле, приведенной в работе [4]. Так же по среднему зарядовому числу определялась средняя энергия  $E_i$  ассистирующих ионов, величина которой была использована в программе TRIM для расчета среднего проективного пробега  $R_p$  и страгглинга пробега  $\Delta R_p$  ионов Cr<sup>+</sup>, Cu<sup>+</sup>, Mo<sup>+</sup>, W<sup>+</sup> в титане и коэффициентов распыления титана  $S_{Ti}$  и металла  $S_{Me}$  соответствующими ионами. Рассчитанные данные представлены в табл. Спектры РОР ионов гелия от образца из образца из титана до и после ионно-ассистируемого осаждения покрытий на основе Cr, Cu, Mo, W представлены на рис. 1.

Таблица  
Рассчитанные данные  $Q^*$ ,  $E_i$ ,  $R_p \pm \Delta R_p$ ,  $S_{Ti}$ ,  $S_{Me}$  для Cr<sup>+</sup>, Cu<sup>+</sup>, Mo<sup>+</sup>, W<sup>+</sup>

	Ионы			
	Cr <sup>+</sup>	Cu <sup>+</sup>	Mo <sup>+</sup>	W <sup>+</sup>
$Q^*$	1,71	1,7	2,55	2,81
$E_i$ , кэВ	34	34	51	56
$R_p \pm \Delta R_p$ , нм	24±11	21±10	23±10	20±6
$S_{Ti}$ , ат/ион	1,7	1,9	2,4	3,1
$S_{Me}$ , ат/ион	4,3	10,5	7,9	8,9

На спектре РОР для Cr/Ti (рис. 1) наблюдается сдвиг сигнала от атомов подложки в сторону меньших номеров каналов. Это свидетельствует о появлении тонкой пленки на поверхности образца. Сдвиг сигнала соответствует толщине покрытия ~20-25 нм. Для других структур такого сдвига не наблюдается. Причиной этого является процесс распыления поверхности формируемой структуры, возникающий при облучении ассистирующими ионами. Для ионов  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Mo}^+$ ,  $\text{W}^+$  коэффициенты распыления атомов того же материала, что и сами ионы, превышает коэффициент распыления для  $\text{Cr}^+$  в 2-2,5 раза.

На всех спектрах РОР (рис. 1) наблюдается сигнал от атомов кислорода, что указывает на наличие в покрытии примеси кислорода. Источником O в осажденных покрытиях являются остаточные газы в вакуумной камере [2].

На основе спектров РОР с применением компьютерного моделирования были построены профили распределения элементов покрытия (рис. 2).

Моделирование спектров РОР показало, что на поверхности титана формируется покрытие толщиной ~25 нм, в состав осажденного покрытия входят атомы титана из подложки; атомы осажденного металла; а также атомы технологической примеси O.

Проникновение атомов осаждаемого металла и кислорода вглубь образца превышает средний проективный пробег с учетом страгглинга пробега ассистирующих ионов (табл.). Причиной проникновения этих элементов вглубь образца является радиационно-стимулированная диффузия. Причиной проникновения атомов Ti в покрытие является встречная диффузия.

Исследования показали, что при ионно-ассистируемом осаждении покрытия на основе Cr, Cu, Mo, W на титан, формируются тонкопленочные структуры толщиной ~25 нм, содержащие атомы осаждаемого металла,

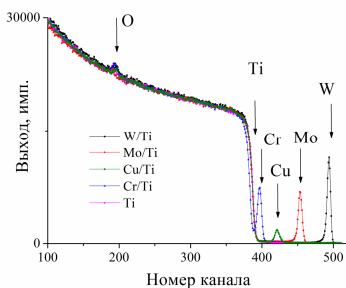


Рис. 1. Спектры РОР ионов гелия от Ti и Me/Ti структур

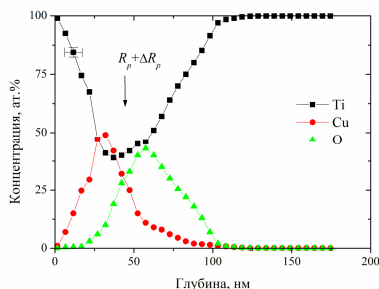


Рис. 2. Концентрационные профили распределения элементов по глубине в структуре Cu/Ti

атомы технологической примеси кислорода, атомы титана из подложки. Определено, что в состав покрытия входят атомы осаждаемого материала (2-8 ат. %), атомы кислорода (10-25 ат. %) и атомы титана из подложки. Установлено, что проникновение атомов осаждаемого металла и кислорода вглубь образца происходит вследствие радиационно-стимулированной диффузии, атомов титана в покрытие вследствие встречной диффузии. На процессы формирования покрытия влияет распыление поверхности формируемой структуры.

#### Список использованных источников

1. Тульев, В. В. Элементный состав, структура и фрикционные характеристики поверхности резины, модифицированной ионно-ассистируемым осаждением покрытий на основе Mo, W/ В.В. Тульев, А.В. Касперович // Труды БГТУ. Сер. VI, Физ.-мат. науки и информатика. – 2009. – Вып. XVII. – С. 54–56.
2. Бобрович, О. Г. Анализ композиционного состава и химических связей элементов металлосодержащих (Zr,W) покрытий / О.Г. Бобрович, В. В. Тульев // Физика. Известия высших учебных заведений. – 2011. – № 1/3. – С. 350–354.
3. Sasaki, J. Implantation of titanium, chromium, yttrium, molybdenum, silver, hafnium, tantalum, tungsten and platinum ions generated by a metal vapour vacuum ion source into 440C stainless steel / J. Sasaki [et. al.] // Surf. Coat. Technol. – 1992. – V. 51. – P. 166–175.
4. Doolittle, L. R. A semiautomatic algorithm for rutherford backscattering analysis. / L. R. Doolittle // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. – 1986, – V. B15. – P. 227–234.